

УДК.544.723.233:664.29

*Т.В. Шейко,
Л.М. Мельник, д-р техн. наук
О.С. Марценюк, д-р техн. наук
Національний університет
харчових технологій*

ОЧИЩЕННЯ ШУНГІТОМ СОКУ СТОЛОВОГО БУРЯКУ ВІД ПЕКТИНОВИХ РЕЧОВИН

Досліджена кінетика процесу адсорбції пектинових речовин із соку столового буряка природним мінералом шунгітом.

Ключові слова: пектинові речовини, сік столового буряка, процес адсорбції.

Investigational kinetics of adsorption pectin matters from beetroot juice by a natural mineral shungit.

Key words: pectin matters, juice of table beet, process of adsorption.

Столові буряки — цінна для виробництва соків сировина, яка відрізняється від інших овочів високим вмістом вітамінів, азотистих речовин, цукрів, мінеральних солей, наявністю біологічно активних сполук, в тому числі бетаїну.

Сік столового буряка покращує роботу шлунково-кишкового тракту, підсилює мітоз клітин кровотворної системи, знижує артеріальний тиск, регулює обмін речовин.

Сучасна промисловість випускає соки столового буряку як з м'якоттю так і без неї. При виробництві соку без м'якоти та концентрованого соку необхідно видаляти частину пектинових речовин, які ускладнюють процес упарювання соку, ініціюють утворення желеподібних осадів та викликають помутніння в готовому продукті.

Пектинові речовини є полімерами вуглеводної природи. Їх відносять до нитчастих лінійних колоїдів з розмірами молекул близько 70...100 нм. Вони входять до складу клітин та неклітинних утворень. Фізико-хімічні властивості пектину визначаються переважно кількістю і видом функціональних груп, які входять до його структури [2].

Відомі методи очищення овочевих соків, у тому числі і соку столового буряка за допомогою процесів: фільтрування осадження; центрифугування; оброблення ферментними препаратами; освітлення в електричному полі та інші. Нами запропонований метод очищення соку столового буряка природним адсорбентом — шунгітом.

Шунгітові породи — давні докембрійські вуглецевмісні породи, специфічні властивості яких обумовлені структурою і властивостями вуглецю та мінеральним складом.

Із літературних джерел [5] відомо, що шунгіт — це універсальний сорбент, який поглинає ряд забруднювачів, осаджує солі важких металів та має бактеріцидні властивості.

Хімічний склад шунгіту — несталий. Шунгіт містить близько 60% вуглецю та 40% породоутворюючих елементів. Густина мінералу 2,1...2,4 г/см³, міцність на стискання — 1000...1200 кг/см².

До хімічного складу шунгіту, крім вуглецю, входить ряд сполук та елементів (%): Al₂O₃ — 4,05; Fe₂O₃ — 1,01; Fe₂O — 0,32; K₂O — 1,23; CaO — 0,12; SiO₂ — 36,46; MgO — 0,56; MnO — 0,12; Na₂O — 0,36; TiO₂ — 0,24; P₂O₃ — 0,03; Ba — 0,32; B — 0,004; V — 0,015; Co — 0,00014; Cu — 0,0037.

Особливістю мінералу є те, що шунгітовий вуглець має аморфну структуру і стійкий до графітації, характеризується високою реакційною здатністю в тер-

мічних процесах, ефективними сорбційними властивостями, електропровідністю та хімічною стійкістю.

Шунгіт — єдиний відомий мінерал, який містить фулерени (нещодавно відкриту нову глобулярну форму існування вуглецю). Особливість структури фулеренів полягає в тому, що атоми вуглецю в молекулах розташовані у вершинах правильних шести- і п'ятикутників, (рис. 1), які покривають поверхню сфери і являють собою замкнуті багатогранники, що складаються з парної кількості зкоординованих атомів вуглецю [4].



Рис. 1. Молекула фулерену

Відмінністю фулеренів від частинок, що проявляють металічні властивості, є поверхнєве розміщення електронної хмари і можливість зміни форми вуглецевої структури. Розсів електромагнітних хвиль визначається коливанням електронів, які розмежовуються на π – σ і π -стани. При адсорбції на електронейтральній поверхні відбувається локалізація π -станів фулеренів і частинка втрачає свої металеві властивості, внаслідок чого в збудженій формі виникає зв'язана електронна пара. Таким чином, мінерал проявляє біполярні властивості.

Важливою властивістю є наявність у шунгіта фулеренових вуглецевих нанотрубок, діаметр циліндричних порожнин яких складає 1...6 нм, довжина — до кількох мкм. Циліндрична поверхня трубок утворена кільцями активного вуглецю і також має незаповнені пори.

Основою структури шунгіта є глобула, яка складається із графітоподібних сіток, зформованих у пакети. В пакеті зібрано 6 графітоподібних плоских сіток з кількістю атомів вуглецю 300...600 і вигнута сітка, яка складається із 400 атомів вуглецю.

В структурі сорбента чергуються упорядковані і неупорядковані зони із вуглецевих кілець — гексагонів. На відміну від графіту, шунгіт має вільний пористий простір, який зазвичай представлений тривимірним лабіринтом взаємопов'язаних розширень та звужень різного розміру та форми. При цьому виділяють мікропори до 2 нм, мезопори — 2...50 нм та макропори з розмірами більше 50 нм.

Активацію і вивільнення наноструктурних елементів шунгітового вуглецю проводять при невисоких температурах і витратах енергії, на відміну від інших природних сорбентів [3,4].

Метою даної роботи є дослідження адсорбційної спроможності шунгіта щодо пектинових речовин соку столового буряку та встановлення оптимальних технологічних параметрів цього процесу. Була спланована і проведена серія експериментів за такою методикою: свіжий сік столового буряку при температурі 50 °C та 60 °C (регламентується технологічним процесом), змішували із шунгітом (санітарно-епідеміологічний висновок Російської Федерації №10КЦ.03.571.П.000485.06.04) промислової фракції 1...2 мм, концентрацією у % мас.: 2,44, 3,23 та 4,76 мас. Суміш при постійному перемішуванні витримували протягом 10...30 хв, фільтрували та визначали вміст пектинових речовин у соку кальцій-пектатним модифікованим методом [1]. Контрольна проба витримувалась в умовах досліду без додавання адсорбенту.

Ефект очищення соку від пектинових речовин розраховували за формулою [1]:

$$E = \frac{100 \cdot (K_1 - K_2)}{K_1}, \quad (1)$$

де K_1 і K_2 — кількість пектинових речовин у соку столового буряку до та після оброблення сорбентом.

Отримані результати наведені у таблицях 1...3.

Розділ 1. Процеси та апарати ... виробничих процесів

Таблиця 1. Ефективність очищення шунгітом соку столового буряка від пектинових речовин при тривалості процесу 10 хв

Показник	Концентрація шунгіту в соку, % мас					
	2,44%		3,23%		4,76%	
	Температура, °С					
	50	60	50	60	50	60
Вміст пектинових речовин, мг/г						
Контрольна проба	2,8	2,2	2,8	2,2	2,8	2,2
Проба, оброблена шунгітом	2,6	1,9	2,5	1,9	2,4	1,8
Ефект очищення соку, %	7,1	13,6	10,7	13,6	14,3	18,2

Розглянувши дані таблиці 1, можемо сказати, що адсорбція пектинових речовин із соку столового буряка відбувається краще при концентрації 4,76 % мас. та температурі обробки соку 60 °С. Вміст пектинів знижується від 2,2 мг/г до 1,8 мг/г, ефект очищення соку складає 18,2 %, що є недостатнім.

Таблиця 2. Ефективність очищення шунгітом соку столового буряка від пектинових речовин при тривалості процесу 20 хв

Показник	Концентрація шунгіту в соку, % мас					
	2,44%		3,23%		4,76%	
	Температура, °С					
	50	60	50	60	50	60
Вміст пектинових речовин, мг/г						
Контрольна проба	2,8	3,3	2,8	3,3	2,8	3,3
Проба, оброблена шунгітом	2,1	2,4	2,1	2,2	1,9	2,1
Ефект очищення соку, %	25,0	27,3	25,0	33,3	32,1	36,4

Із наведених, у табл. 2, даних, бачимо, що збільшення тривалості оброблення соку шунгітом веде до підвищення ефекту очищення соку до 33,3% при концентрації 3,23% мас. і температурі 60°C та до 36,4% мас при обробці соку шунгітом концентрацією 4,76% мас при тій же температурі.

Таблиця 3. Ефективність очищення шунгітом соку столового буряка від пектинових речовин при тривалості процесу 30 хв

Показник	Концентрація шунгіту в соку, % мас					
	2,44%		3,23%		4,76%	
	Температура, °С					
	50	60	50	60	50	60
Вміст пектинових речовин, мг/г						
Контрольна проба	2,6	2,2	2,6	2,2	2,6	2,2
Проба, оброблена шунгітом	1,9	1,6	1,7	1,4	1,6	1,3
Ефект очищення соку, %	26,9	27,3	34,6	36,4	38,5	40,9

Дані табл. 3 свідчать, що найкраще адсорбуються пектинові речовини із соку столового буряка при концентрації адсорбенту в ньому 4,76 % мас. при тривалості обробки соку 30 хв. Вміст пектинових речовин зменшується на 38,5 % при температурі обробки соку 50°C та на 40,9 % при температурі — 60 °С, відповідно. Але відмінність у кількості адсорбованих пектинових речовин при концентраціях адсорбенту 3,23 % та 4,76 % мас., температурі оброблення 60°C та тривалості обробки 30 хв — незначна, тому з метою економії шунгіта доцільно рекомендувати до промислового впровадження оброблення соку адсорбентом концентрацією 3,23 % мас., при температурі 60 °С і тривалості обробки 30 хв (ефект

Розділ 1. Процеси та апарати ... виробничих процесів

очищення соку — 36,4 %). При збільшенні тривалості обробки соку адсорбентом, ефект очищення соку від пектинових речовин практично не зростає.

Для більш повного аналізу перебігу процесу адсорбції при встановлених нами оптимальних умовах, подана кінетична крива адсорбції (рис.2.)

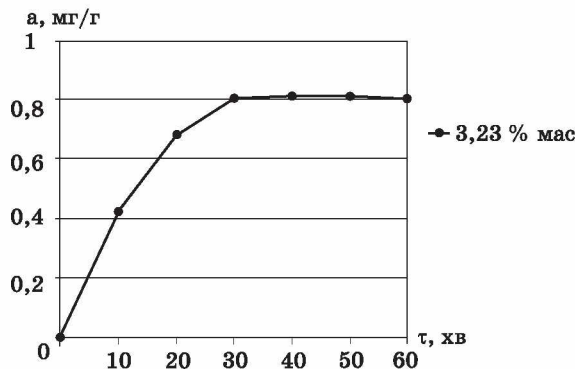


Рис. 2. Кінетична крива адсорбції шунгітом пектинових речовин із соку столового буряку

Із рис. 2 видно, що через 30 хв настає фазова рівновага, при якій вміст пектинових речовин у соку врівноважується із вмістом адсорбованих пектинів в порах адсорбенту. Отримані дані мають теоретичну і практичну цінність для розрахунку коефіцієнта дифузії, підбору оптимальних параметрів ведення процесу, обґрунтування механізму адсорбційних процесів.

Для розрахунку витрати сорбента використовують рівняння матеріального балансу процесу адсорбції:

$$V(y_n - y_k) = W(x_k - x_n) = G, \quad (2)$$

де V — кількість розчину, y_n — початковий вміст компонента, що сорбується; y_k — кінцевий вміст компонента, що сорбується; W — кількість адсорбента; x_n — початковий вміст сорбтиву, віднесений до одиниці маси сорбента; x_k — кінцевий вміст сорбтиву; G — кількість компонента, переданого з однієї фази в іншу.

Для процесу адсорбції пектинових речовин справедливий II закон Фіка:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right), \quad (3)$$

де D — коефіцієнт дифузії.

Коефіцієнт дифузії пектинових речовин розраховуємо з рівняння:

$$D = \frac{K \cdot r^2}{\pi^2 \cdot \tau_{0,5}}, \quad (4)$$

де, K — коефіцієнт, який залежить від форми гранул (0,3); r - еквівалентний радіус пористої частинки, м; $\tau_{0,5}$ — проміжок часу від початку дослідів до моменту, коли кількість адсорбованої речовини досягає 50% від рівноважної величини адсорбції.

За результатами проведених розрахунків коефіцієнт дифузії пектинових речовин при температурі 60 °C і тривалості обробки соку 30 хв склав $1,36 \cdot 10^{-10}$ м²/с.

Проаналізувавши особливості будови шунгіту, можна зробити висновок, що механізм адсорбції пектинових речовин із соку столового буряка пояснюється не лише адсорбцією в порах мінералу, а й іонообмінною адсорбцією в місцях виникнення реакційно спроможних центрів фулеренів і утворенні водневих зв'язків

Розділ 1. Процеси та апарати ... виробничих процесів

з пектиновою молекулою, так як фулерен може мати властивості металевих чи напівпровідникових частинок, внаслідок чого утворюються з'єднання з різним типом хімічного зв'язку (проявляє біполярні властивості).

Висновки:

1. Встановлено ефективність застосування природного мінералу шунгіту для адсорбції пектинових речовин із соку столового буряка.

2. Визначено оптимальні параметри адсорбційного очищення соку від пектинових речовин: концентрація адсорбенту — 3,23% мас, тривалість обробки 30 хв, температура — 60°C.

3. Побудовано кінетичну криву адсорбції пектинових речовин із соку столового буряку шунгітом, яка дала можливість розрахувати коефіцієнт дифузії пектинових речовин, що може бути використаний при проектуванні обладнання.

ЛІТЕРАТУРА

1. Герасименко О. А. Методи аналізу і контролю у виробництві цукру / О. Герасименко, Т. Хвалковский. — К. Вища школа. 1992. — 387с.

2. Кадровський А. А. Совершенствование технологии и разработка новых видов купажированных соков из свеклы: автореф. дис. на соиск. науч. степени канд. техн. наук: спец. 05.18.01/ А. А. Кадровский — Краснодар, 2008. — 24 с.

3. Ковалевський В. В. Шунгитовые породы — кристаллогенез и нанотехнологии/ В. В. Ковалевский// Минералогия, петрология и минерагенез докембрийских комплексов Карелии. Материалы юбилейной научной сессии. — Петрозаводск: КарНЦРАН. — 2007 с.35-36, с. 335-339.

4. Фуллерены/ [Л. Н. Сидоров, М. А. Юровская, А. Я. Борщевский, И. В. Трушков, И. Н. Иоффе]: учебное пособие, — М, «Экзамен», 2005. — 688 с.

5. Холодkevич С. В. Особенности структуры и температурная стойкость шунгитового углерода к графитации/ С. В. Холодkevич, В. И. Березкин, В. Ю. Давыдов// Физика твердого тела. — 1999, т 41. вып. 8, с. 1412-1415.

Надійшла до редколегії 5.10. 2009 р.