

Т. В. Шейко, аспірант

T. Sheiko

Л. М. Мельник, д. т. н., проф.

L. Melnyk

О. С. Марценюк, д. т. н., проф.

O. Marcenyuk

**Кінетика адсорбції пектинових речовин монтморилонітом і
глауконітом із соку столового буряка**

**Кинетика адсорбции пектиновых веществ монтмориллонитом и
глауконитом из сока столовой свеклы**

**Kinetics of adsorption pectin matters by a montmorilonit and glauconite from
juice of table beet**

Досліджена кінетика адсорбції пектинових речовин із соку столового буряка природними мінералами українських родовищ: монтморилонітом, глауконітом. Обґрунтовано механізм адсорбційних процесів, що відбуваються при цьому та визначено коефіцієнт дифузії пектинових речовин.

Ключові слова: Пектинові речовини, сік столового буряка, природні мінерали, процес адсорбції.

Исследована кинетика адсорбции пектиновых веществ из сока столовой свеклы природными минералами украинских месторождений: монтмориллонитом, глауконитом. Обоснован механизм адсорбционных процессов та определен коэффициент диффузии пектиновых веществ.

Ключевые слова: Пектиновые вещества, сок столовой свеклы, природные минералы, процесс адсорбции.

Investigational kinetics of adsorption pectin matters from juice of table beet by the natural minerals of the Ukrainian deposits: montmorilonit and glauconite. Mechanism of adsorption processes is grounded, which take place and coefficient of diffusion of pectin matters is got.

Key words: Pectin matters, juice of table beet, natural minerals, process of

adsorption.

Овочеві соки є життєво необхідними продуктами і відіграють важливу роль у харчуванні населення, захищаючи організм людини від багатьох захворювань.

Завдяки високому вмісту корисних для організму людини

© Т. В. Шейко, Л. М. Мельник, О. С. Марценюк, 2009

компонентів столовий буряк є продуктом профілактичної дії, що позитивно впливає на діяльність серцево – судинної системи, сприяє зміцненню стінок судин, нормалізації кров'яного тиску, зниженню рівня холестерину в крові; покращує жировий обмін, роботу печінки та кишечника. Буряковий сік, як лікувально – профілактичний засіб, рекомендують людям похилого віку, ефективний він і при застудних захворюваннях. Існує думка, що сік буряка має протиракову дію [2].

Столовий буряк використовують при виробництві соків як з м'якоттю, так і без неї. При виробництві бурякового соку без м'якоти частину пектинових речовин необхідно вилучати, оскільки вони можуть викликати помутніння в готовому продукті. Окрім того, при концентруванні бурякового соку, пектинові речовини видаляють для покращення умов його упарювання.

Із літературних джерел [2] відомо, що пектинові речовини – це вуглевмісні біополімери, які мають переважно нитчасту структуру довжиною близько $1 \cdot 10^{-7}$ м і відносяться до лінійних колоїдів. У водних розчинах пектинова молекула приймає форму спіралі, в якій дальній конформаційний порядок імобілізований водневими зв'язками.

Конформація молекул полімера, як гнучкого ланцюга, змінюється в результаті внутрішньомолекулярного, теплового руху або дії інших сил.

У розчинах карбоксильні групи пектинової молекули

розташовані одна під другою. Під дією температури і рН середовища дисоціація вільних карбоксильних груп посилюється, виникають однойменно заряджені сили відштовхування, які випрямляють спіральну молекулу, збільшуючи її лінійні розміри і в'язкість розчину. При температурі зоні 75...80°C і тривалості понад 20 хв відбувається часткова деструкція основного ланцюга полімеру, внаслідок чого зменшується молекулярна маса протопектину і збільшується вміст галактуронової кислоти в розчині.

Серед існуючих способів очищення соків від пектинових речовин перспективним, на наш погляд, є спосіб адсорбційного очищення бурякового соку природними мінералами, такими як монтморилоніт та глауконіт.

Монтморилоніт – це глинистий мінерал, що має хімічну формулу: $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg})[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ та хімічний склад (%): SiO_2 – 50,5...58,6; Al_2O_3 – 24,3...29,7; Fe_2O_3 – 5,4...7,9; CaO – 0,68...1,18; MgO – 0,51...0,91; SO_2 – 0,01...0,09; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ – 0,44...0,85 [5]. Родовища монтморилоніту знаходяться в Криму, Закарпатській та Черкаській областях, зокрема Дашуківське родовище Лисянського району. Це мінерал білого чи рожево-сірого кольору місцями з червонуватим відтінком, щільний, жирний на дотик, має твердість 1...1,5, і характерний „глинистий” запах у зволоженому стані. З водою утворює пластичні маси. Входить у склад бентонітових глин, характерною рисою яких є набухання в присутності води. Головною особливістю монтморилоніту є його здатність до адсорбції різних іонів.

Монтморилоніт відносять до групи шаруватих силікатів із структурою 2:1. А саме, октаедричний шар цього мінералу включений між двома тетраедричними кремнекисневими шарами, в яких можливі ізоморфні заміщення, що сприяють

виникненню незкомпенсованих зарядів, які найчастіше з'являються в місцях розриву зв'язків (на гранях і ребрах частинок). Їх компенсація здійснюється за допомогою обмінних іонів, що проникають в міжпакетний простір [4].

Монтморилоніт доцільно віднести до мікропористих сорбентів із змінним розміром пор. В процесі адсорбції полярних речовин ґратки монтморилоніта, залежно від роду обмінних катіонів, електронної і геометричної структури адсорбату розширюються. В міжпакетному просторі розміщуються один або кілька молекулярних шарів адсорбуючої речовини. Крім первинної мікропористості, обумовленої кристалічною будовою, цей мінерал має вторинні (перехідні) пори, які утворюються зазорами між контактуючими частинками. Поверхня вторинних пор і їх загальний об'єм набагато менші за поверхню і об'єм первинних пор [4].

Глауконіт – це глинистий мінерал, що має хімічну формулу: $K(Fe^{3+}Al^{3+}Fe^{2+}Mg^{2+})_2(OH)_2[Al^{3+}Si^{4+}O_{10}^{2-}] \cdot nH_2O$ і відноситься до класу гідрослюд. Його хімічний склад (%): SiO_2 – 48,76; TiO_2 – 0,12; Al_2O_3 – 10,94; Fe_2O_3 – 17,09; FeO – 2,16; MgO – 4,00; CaO – 0,46; Na_2O – 0,06; K_2O – 8,08; H_2O – 8,26; твердість – 2...3, питома густина – 2,2...2,8 г/см³, обмінна ємність – 60 мг-екв/100 г. Великі поклади глауконіту розташовані у Західно-Волинському регіоні та на Донбасі, розробляється Карачаївське родовище Хмельницької області. Вміст глауконіту в породі цих родовищ 40...65 %.

Глауконіт характеризується гетерогенністю катіонного складу октаедричних сіток 2:1 шару. Такий шар складається з октаедричної сітки, серцевини, зверху і знизу обгорнутих тетраедричними сітками. Октаедрична сітка утворена октаедрами, зв'язаними боковими ребрами. В кожному октаедрі чотири вершини, дві з них представлені атомами кисню, тоді як

дві інші - зайняті OH^- групами. Адсорбовані іони не змінюють кристалічної структури глауконіту і іонообмінні реакції проходять на поверхні мінералу [3].

Для дослідження кінетики адсорбції пектинових речовин монтморилонітом і глауконітом із соку столового буряка була розроблена методика проведення експериментів, яка полягала в наступному: проінспектовані, очищені від шкірки червоні сорти столового буряка (без білих прожилок) подрібнювали. Отриманий готовий сік доводили до температури 20, 40, 50, 60°C та змішували із попередньо термоактивованим при $t=190^\circ\text{C}$ протягом 3 годин [4] монтморилонітом та глауконітом фракції 1,0...2,0 мм концентрацією 9,09%, 4,76%, 3,23%, 2,44% мас. Суміші витримували протягом 60 хв при постійному перемішуванні, фільтрували та визначали у фільтраті вміст пектинових речовин за допомогою модифікованого кальцій-пектатного методу [1]. В якості контролю використовували пробу соку, витриману в умовах досліду без оброблення адсорбентом.

Отримані результати подані у таблиці та на рис. 1. і рис. 2

Вміст пектинових речовин у соку, обробленому монтморилонітом і глауконітом в кількості 9,09%, 4,76%, 3,23% та 2,44% мас., при температурі $t=20,40,50,60^\circ\text{C}$, тривалості 60 хв.

Контрольна проба та зразок, оброблений адсорбентами	Концентрація адсорбенту в соку, % масових															
	9,09%				4,76%				3,23%				2,44%			
	Температура, ° C															
	20	40	50	60	20	40	50	60	20	40	50	60	20	40	50	60
	Вміст пектинових речовин, мг/г															
Контроль	3,04	1,8	1,8	1,8	3,04	1,8	1,8	1,8	3,04	1,8	1,8	1,8	3,04	1,8	1,8	1,8
Монтморилоніт	1,4	1,2	1,2	1,2	1,74	1,22	1,25	1,25	1,94	1,32	1,35	1,35	2,42	1,4	1,4	1,4
Різниця	1,64	0,6	0,6	0,6	1,3	0,58	0,55	0,55	1,10	0,48	0,45	0,45	0,62	0,4	0,4	0,4
Контроль	2,46	1,6	2,15	2,15	2,46	1,6	2,15	2,15	2,46	1,6	2,15	2,15	2,46	1,6	2,15	2,15
Глауконіт	2,1	1,2	1,6	1,6	2,15	1,24	1,60	1,61	2,18	1,3	1,65	1,65	2,46	1,31	1,7	1,7
Різниця	0,36	0,4	0,55	0,55	0,31	0,36	0,55	0,54	0,28	0,3	0,50	0,50	0,3	0,29	0,45	0,45

Із таблиці видно, що при температурі 20°C пектинові речовини найефективніше адсорбуються монтморилонітом при його концентрації в соку 9,09% та 4,76% мас. При цьому вміст небажаної, при зберіганні соку, домішки зменшується із 3,04 до 1,4 мг/г та із 3,04 до 1,74 мг/г, відповідно. При концентрації 3,23% та 2,44% вміст пектинових речовин змінюється дещо менше із 3,04 до 1,94 мг/г, 3,04 до 2,42 мг/г соку.

Враховуючи незначну відмінність у кількості адсорбованих пектинів при концентраціях 9,09% та 4,76%, з метою економії адсорбента доцільно рекомендувати до промислового впровадження обробку бурякового соку монтморилонітом концентрацією 4,76% мас. при температурі 20°C і тривалості 60 хв.

При обробці бурякового соку глауконітом пектинові речовини найефективніше адсорбуються при температурі 50°C. Їх вміст зменшується із 2, 15 до 1,6 мг/г соку при концентрації 9,09%; із 2,15 до 1,6 мг/г соку при концентрації 4,76%; із 2,15 до 1,65; та з 2, 15 до 1,79 мг/г соку при концентрації 3,23% та 2,44% мас., відповідно.

Аналізуючи отримані дані бачимо, що різниця між кількістю адсорбованих пектинів у зразках невелика, а витрати адсорбента різняться суттєво, тому слід рекомендувати до промислового впровадження концентрацію глауконіту 2,44% мас., температуру обробки соку 50°C і тривалість 60 хв.

Для аналізу адсорбційної спроможності монтморилоніту та глауконіту при оптимальних умовах обробки соку побудували кінетичні криві адсорбції, представлені на рис. 1 і рис. 2.

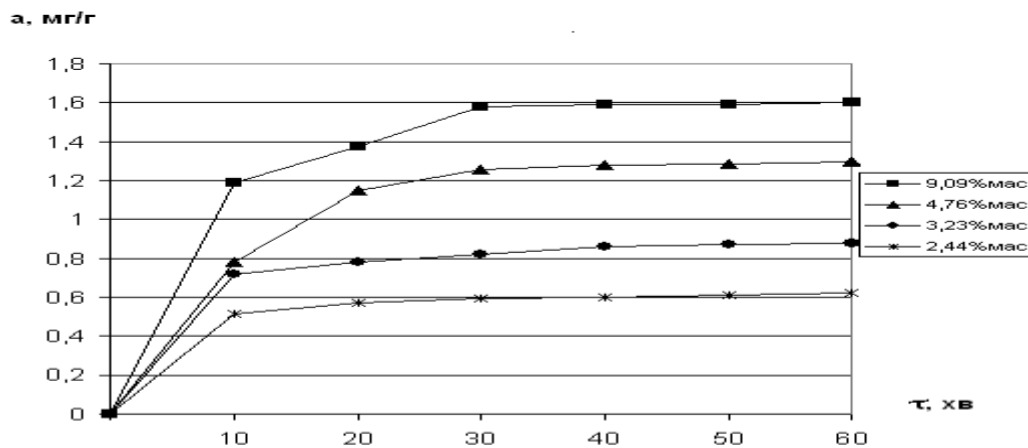


Рис. 1 Криві адсорбції пектинових речовин з бурякового соку монтморилонітом при $t=20^{\circ}\text{C}$, $\tau=60$ хв.

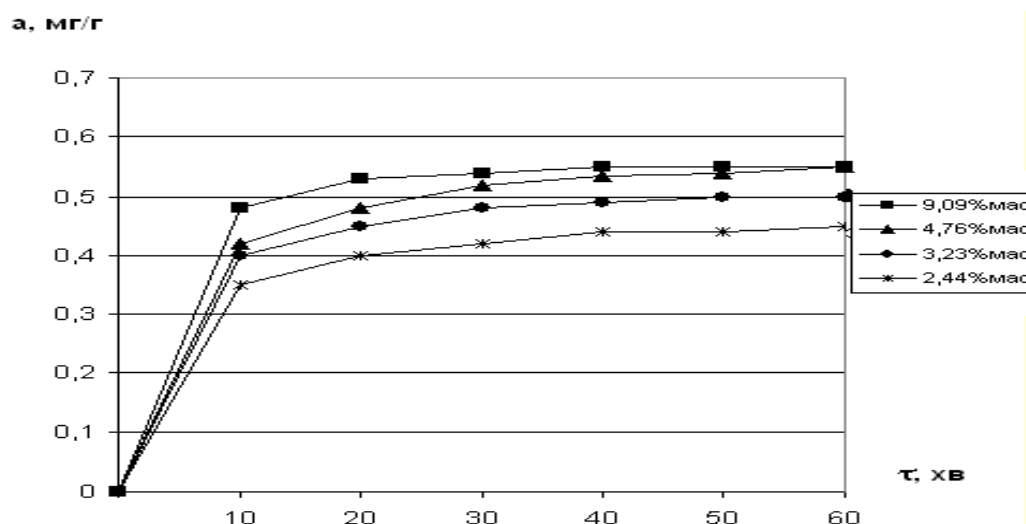


Рис. 2 Криві адсорбції пектинових речовин з бурякового соку глауконітом при $t=50^{\circ}\text{C}$, $\tau=60$ хв.

Процес адсорбції пектинових речовин відбувається у часі, тобто кінетика визначається, в основному, механізмом дифузії – підводом адсорбтива до місця адсорбції. Внаслідок інтенсивного перемішування підведення компонентів до адсорбенту відбувається швидко, тому процес лімітується внутрішньою дифузією.

Адсорбція пектинових речовин відбувається нестационарно. Для неї справедливий II закон Фіка [4]:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right), \quad (1)$$

Коефіцієнт дифузії пектинових речовин - D , розраховуємо з

рівняння:

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

де, K - коефіцієнт, який залежить від форми гранул; 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.

Еквівалентний радіус розраховуємо з формули $r = \frac{d_e}{2}$, звідки:

$$d_e = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot m}{\pi \cdot n \cdot \rho_q}}, \quad (3)$$

де, m - маса зразку мінералу, кг, ($m=1$ г); n - кількість частинок у пробі, шт.; ρ_q - густина мінералу, кг/м³.

Еквівалентний радіус для частинок монтморилоніту складе:

$$d_e = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot 0,001}{3,14 \cdot 22 \cdot 2500}} = 3,26 \cdot 10^{-3} \text{ м}, \quad r = \frac{3,26 \cdot 10^{-3}}{2} = 1,63 \cdot 10^{-3} \text{ м},$$

Еквівалентний радіус для частинок глауконіту:

$$d_e = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot 0,001}{3,14 \cdot 67 \cdot 2600}} = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}, \quad r = \frac{2,2 \cdot 10^{-3}}{2} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ м},$$

Приймаємо $K=0,3$, [4], тоді коефіцієнт дифузії при концентрації монтморилоніту 4,76% мас., тривалості обробки 30 хв складе:

$$D = \frac{0,3 \cdot (1,63 \cdot 10^{-3})^2}{3,14^2 \cdot 540} = 1,49 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с};$$

Обчислюємо коефіцієнт дифузії при концентрації глауконіту 2,44% мас., тривалості обробки 40 хв:

$$D = \frac{0,3 \cdot (1,1 \cdot 10^{-3})^2}{3,14^2 \cdot 480} = 7,81 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с};$$

Адсорбційна спроможність глинистих мінералів визначається двома факторами: іонообмінною адсорбцією у міжшаровому просторі мінералів та адсорбцією на ребрах зовнішньої поверхні кристалів мінералу, що зумовлена утворенням водневих зв'язків

між поверхнею адсорбенту і адсорбату.

Неоднорідність поверхні монтморилоніту, в першу чергу, пов'язана з наявністю адсорбційних центрів різної природи – обмінних катіонів, атомів кисню і гідроксильних груп на базальних гранях частинок, координаційно ненасичених іонів Mg^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} , а також обмінних катіонів і гідроксильних груп на бокових гранях і ребрах кристалів. Механізм адсорбції пояснюється утворенням водневих зв'язків пектинової молекули з активними позитивно зарядженими комплексами монтморилонітових частинок.

Глауконіт виявляє іонообмінну адсорбцію, яка зосереджена на поверхні мінералу, за рахунок обмінних катіонів, а також завдяки атомам кисню і гідроксильним групам, розташованих на базальних гранях частинок і ребрах кристалів. Адсорбція пектинових речовин глауконітом відбувається за рахунок водневих зв'язків, утворених на поверхні мінералу.

Висновки. 1. Встановлено, що для адсорбції пектинових речовин, які знаходяться у соку столового буряка, застосування природних мінералів таких, як монтморилоніт та глауконіт, є ефективним.

2. Досліджено вплив концентрації і температури адсорбенту на ступінь очищення соку столового буряка від пектинових речовин. Експериментально встановлені оптимальні параметри ведення процесу: вміст монтморилоніту – 4,76% мас., температура обробки - 20°C, тривалість – 60 хв, для глауконіту – вміст – 2,44% мас., температура - 50°C, тривалість – 60 хв.

3. Монтморилоніт поглинає пектинові речовини краще, ніж глауконіт.

4. Побудовано кінетичні криві адсорбції пектинових речовин із соку столового буряка. Визначено загальний коефіцієнт внутрішньої дифузії пектинових речовин у порах монтморилоніту ($D=1,49 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$), в порах глауконіту ($D=7,81 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$).

Отримані дані можуть бути використані при проектуванні адсорберів.

ЛІТЕРАТУРА:

1. *Герасименко О. А.* Методи аналізу і контролю у виробництві цукру / О. Герасименко, Т. Хвалховский. – К. Вища школа. 1992. - 387с.

2. *Мартынов С.М.* Пектины и радиация/С. М. Мартынов// Пищевая промышленность. – 1991. - №2 - с.14-15.

3. *Проблемы* определения реальной структуры глауконитов и родственных филлосиликатов/ Отв. ред. Д. К. Архипенко – Новосибирск. ВО „Наука”. 1993. – 200 с.

4. *Тарасевич Ю. И.* Адсорбция на глинистых минералах/ Ю. И. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко - К. Наукова думка. 1975. – 351 с.

5. *Черкасское* месторождение бентонитовых и палыгорскитовых глин/ (Овчаренко Ф. Д., Островская А. В., Кириленко Н. Т., Довгий М. Г.). – К, Наукова думка. 1966. – 246 с.