

Для цитирования:

Разговоров П.Б., Нагорнов Р.С., Гришина Ю.Н., Силантьева А.Д. Изучение процесса очистки растительного масла с применением розовой глины. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 5. С. 59-64.

For citation:

Razgovorov P.B., Nagornov R.S., Grishina Yu.N., Silantieva A.D. Study of purification process of vegetable oil by pink clay. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 5. P. 59-64.

УДК 665.109:54.549

П.Б. Разговоров, Р.С. Нагорнов, Ю.Н. Гришина, А.Д. Силантьева

Павел Борисович Разговоров (✉), Роман Сергеевич Нагорнов, Юлия Николаевна Гришина, Анна Дмитриевна Силантьева

Кафедра технологии пищевых продуктов и биотехнологии, Ивановский государственный химико-технологический университет, ул. Жиделёва, 1, Иваново, Российская Федерация, 153002
E-mail: razgovorov@isuct.ru (✉), postalbox@mail.ru, julia16a@mail.ru, anya.silanteva@gmail.com

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА С ПРИМЕНЕНИЕМ РОЗОВОЙ ГЛИНЫ

Изучен фазовый состав природной розовой глины и проведены исследования по изменению ее сорбционных свойств в отношении примесных ингредиентов горчичного масла при обработке раствором щавелевой кислоты и щелочным агентом – содой. Показано, что кислотно-щелочная активация природного материала способствует созданию на его поверхности новых центров, действие которых положительно сказывается на процессе очистки маслосодержащей среды от избыточных жирных кислот, перекисных соединений и практически не влияет на степень извлечения каротиноидов.

Ключевые слова: розовая глина, активация, щавелевая кислота, сода, горчичное масло

P.B. Razgovorov, R.S. Nagornov, Yu.N. Grishina, A.D. Silantieva

Pavel B. Razgovorov (✉), Roman S. Nagornov, Yuliya N. Grishina, Anna D. Silanteva

Department of Food Technology and Biotechnology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Zhidelyova str., 1, Ivanovo, Russia, 153002
E-mail: razgovorov@isuct.ru (✉), postalbox@mail.ru, julia16a@mail.ru, anya.silanteva@gmail.com

STUDY OF PURIFICATION PROCESS OF VEGETABLE OIL BY PINK CLAY

The phase composition of natural pink clay was studied and influence of sorption properties on purification of mustard oil was investigated. The clay was activated by treatment with oxalic acid and sodium carbonate before using. The acid-base activation of natural material was shown to promote the creation of the new centers on its surface. The new materials demonstrated a positive effect on the oil purification process from fatty acids, peroxide compounds and no effect on the concentrations of carotenoids.

Key words: pink clay, activation, oxalic acid, sodium carbonate, mustard oil

ВВЕДЕНИЕ

Для выделения примесных соединений из растительных масел используют природные [1-4] и активированные алюмосиликатные материалы [5-7]. Ранее в [3] представлены сведения о возможности применения для очистки льняного масла голубой глины (ООО НПФ «МедикоМед», Москва), включающей в качестве порообразующих веществ монтмориллонит, каолинит и кварц. В настоящей работе представлена попытка применить розовую глину для обработки иной маслосодержащей среды, включающей горчичное масло с преобладанием в составе последнего глицеридов эруковой кислоты. Как известно [8-10], минералогический [8, 9] и особенно химический состав материалов, введенных в растительные масла [9, 10], оказывают существенное влияние на степень извлечения из последних свободных жирных кислот (СЖК), перекисных соединений (ПС) и компонентов пигментного комплекса. Поэтому актуальной представляется задача обнаружить зависимость между специфическим химическим составом предлагаемого алюмосиликатного материала и свойствами очищаемой среды, что вносит вклад в развитие теории гетерогенных процессов на границе «твердое тело – жидкость», связанных с сорбцией примесных ингредиентов маслосодержащих сред на предварительно активированной поверхности глинистых материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для активации порошка розовой глины использовали щавелевую кислоту (ЩК, 6%-й раствор), а также техническую соду (дополнительно к раствору, при отношении Т:Ж = 1:10). Полученную смесь выдерживали в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре 100-110°C и измельчали в агатовой ступке.

Дифрактограммы для высушенных (порошковых) материалов – природной и активированной розовой глины (ООО НПФ «МедикоМед», Москва) снимали на аппарате Bruker D8 Advance (Германия) с использованием эффективного угла рассеяния рентгеновских лучей ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) 10-70° со скоростью 1 град/мин. Расчет межплоскостных расстояний (d , Å) в соответствии с пиками на полученных снимках производили с помощью программы Eva, включенной в стандартный пакет Приложений к указанному прибору.

Методическая часть эксперимента, связанная с получением рК спектров образцов природной и активированной розовой глины, сводилась к тому, что 1 г предварительно подготовленного

материала вносили в 100 мл дистиллированной воды и по истечении 3-5 мин, при постоянном перемешивании, фиксировали начальное значение рН 1%-й суспензии на приборе «Мультитест ИПЛ-311». Добавляли 0,1 н. соляную кислоту – до тех пор, пока рН не достигало значения 2,0-2,5. Аликвоту титровали с использованием 0,1 н. гидроксида калия и определяли в соответствующих точках титрования количество ионов водорода, переходящих в фазу субстрата (в расчете на 1 г) [11]:

$$N_b(\text{pH}) = \frac{(C_{\text{HCl}} V_0 - C_{\text{KOH}} V) - [H^+ (V_0 + V)]}{m}, \quad (1)$$

где C_{HCl} – молярная концентрация HCl в исходном растворе субстрата; V_0 – объем аликвоты, мл; C_{KOH} – молярная концентрация добавляемого титранта; V – объем добавляемого титранта, мл; $[H^+]$ – концентрация ионов водорода при данном значении рН; m – масса субстрата в аликвоте, г.

После построения кривых титрования поверхности природных и активированных глин путем компьютерной обработки в программе Origin получали гистограмму, на которой величина столбцов пропорциональна концентрации (мольной доле q_i) активных центров на поверхности алюмосиликатного сорбента при определенном значении рК.

Инфракрасные (ИК) спектры для природных и активированных образцов порошкообразной розовой глины в виде таблеток с бромистым калием снимали в диапазоне волновых чисел 4000-400 cm^{-1} на приборе Avatar 360 FT-IR ESP. Элементный анализ осуществляли с использованием аппарата Analyzer Flash EA 1112 (Италия).

Для оценки сорбционной активности природных и активированные образцы розовой глины (1,0 мас.%, или 9-10 г/л) вводили в нерафинированное горчичное масло (исходная кислотность 3,25 мг KOH/г), перемешивали при комнатной температуре в течение 1-5 ч, отделяли жидкую фазу фильтрованием; определяли кислотное (к.ч.), перекисное (п.ч.) и цветное числа (ц.ч.) очищенного растительного масла и степень выделения из него каротиноидов с использованием спектрофотометра Shimadzu -UV-1800 (Япония) в диапазоне длин волн 400-500 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы для образцов природной розовой глины и таковой, активированной ЩК, представлены на рис. 1а и б. Как видно из рис. 1а, состав природной розовой глины включает, в основном, кварц (выраженные рефлексы в области $2\Theta = 26,6$ и $20,8$ град.) и монтмориллонит (рефлексы при $2\Theta = 19,8; 34,9; 42,4$ град.); примесными компонентами являются гётит – соединения

FeO(OH) и Fe₂O₃, придающий отмученному и высушенному порошку специфический розовый оттенок (2 Θ = 36,5 град.), сапонит (четкий рефлекс при 2 Θ = 39,4 град.) и каолинит (2 Θ = 12,4 град.). Можно полагать, что ингредиент сапонит оказывает положительное влияние на сорбцию жирных кислот при водородном показателе 1%-й водной дисперсии природного материала, равном 6,5.

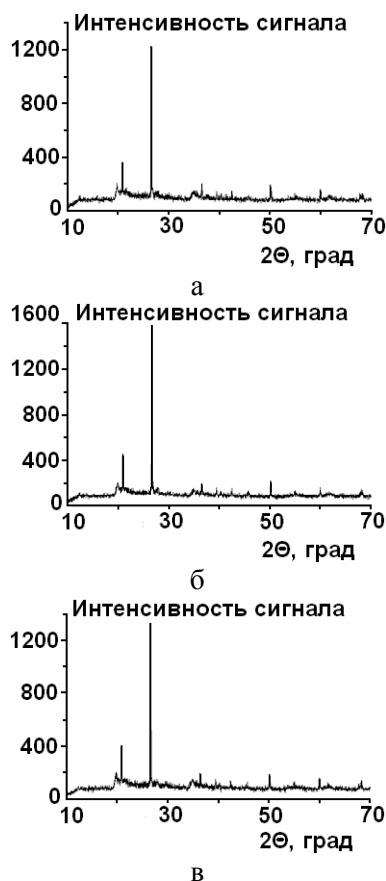


Рис. 1. Дифрактограммы для образца природной розовой глины (а), и образцов, активированных ЩК (б), а также ЩК и содой (в)

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the samples of natural (а) and activated (б, в) pink clay; б – the sample was activated by oxalic acid (6% solution); в – the sample was activated by oxalic acid (6% solution) and sodium carbonate (1:10)

Как видно из дифрактограммы, представленной на рис. 1б, и результатов расшифровки, приведенных в таблице, при обработке ЩК природного материала глины наблюдается существенное усиление сигналов, отвечающих за присутствие в составе породообразующего минерала кварца при одновременном снижении интенсивности рефлексов монтмориллонита, примесного каолинита и ослабления позиций гётита. В результате небольшого подрастворения кристаллического каркаса органической кислотой происходит вымывание в раствор катионов Fe (II, III) и ионов алюминия из остова природного сорбента. Последую-

щая щелочная активация материала приводит к дальнейшей утрате слабого положения каолинита (рис. 1в) и преобразованию рефлексов монтмориллонита за счет внесения ионов натрия с содой (таблица). Следует также отметить сохранение и даже некоторое усиление на общем фоне рефлекса примесного сапонита при кислотной и кислотно-щелочной активации природного материала (таблица).

Таблица

Расшифровка сигналов дифрактограмм для образцов природной и активированной розовой глины (ООО НПФ «МедикоМед»)

Table. The interpretation of experimental X-ray data of the samples of the natural and activated pink clay ("MedikoMed", Moscow)

Материал	2 Θ , град.	г, Å	I сигнала, имп./с	Породообразующий минерал
Природная розовая глина (ООО НПФ «МедикоМед»)	20,8;	4,26;	359; 1227; 192; 161	Кварц
	26,6;	3,34;		
	50,1;	1,82;		
	59,9	1,54		
	19,8;	4,47;	205; 147; 146; 132; 128	Монтмориллонит
	34,9;	2,57;		
	42,4;	2,13;		
54,8;	1,67;			
68,1	1,38			
	36,5	2,45	202	Гётит
	39,4	2,28	143	Сапонит
	12,4	7,14	116	Каолинит
Розовая глина, активированная ЩК (6%-й р-р)	20,9;	4,25;	379; 1376; 218; 156	Кварц
	26,6;	3,35;		
	50,1;	1,82;		
	59,9	1,54		
	19,8;	4,47;	185; 155; 135; 128; 146	Монтмориллонит
	34,9;	2,57;		
	42,4;	2,13;		
54,8;	1,67;			
68,1	1,38			
	36,5	2,46	180	Гётит
	39,5	2,28	177	Сапонит
	12,4	7,11	105	Каолинит
Розовая глина, активированная ЩК и содой (1:10)	20,8;	4,25;	408; 1327; 189; 164	Кварц (SiO ₂)
	26,6;	3,34;		
	50,1;	1,82;		
	59,94	1,54		
	19,8;	4,48;	199; 159; 133; 121; 127	Монтмориллонит
	34,9;	2,57;		
	42,4;	2,13;		
54,9;	1,67;			
68,1	1,38			
	36,59	2,46	199	Гётит
	39,5	2,28	150	Сапонит
	12,4	7,11	103	Каолинит

О состоянии поверхности природных и активированных образцов на базе розовой глины судили на основании анализа данных рК спектро-

метрии и инфракрасной спектроскопии. Наличие для природного образца достаточно интенсивных линий в области рК 8,7-9,3 указывает на присутствие в нем алюмоокислородных и магний-кислородных октаэдрических структур (сапонит, каолинит). Их вершинные ОН-группы играют роль основных брэнстедовских центров. Для рК спектра, представленного на рис. 2б, характерно появление новых линий в области 2,2-2,6, а также 5,0-5,2 (гидратная вода) и, напротив, снижение мольной доли активных центров при 8,0-9,2 (алюмоокислородные октаэдры каолинита). Возрастание доли кислотных центров происходит в результате взаимодействия со ЩК основных протонакцепторных центров Бренстеда на поверхности алюмосиликата; контакт с электронной оболочкой карбонильного кислорода СООН-групп не вызывает сомнения. Можно предполагать и небольшое расклинивающее воздействие растворов кислоты на порошок. Подтверждением являются данные по весьма слабому увеличению межплоскостных расстояний в слоях породообразующих веществ (в первую очередь, гётита), а также результаты элементного анализа получаемых органо-минеральных образцов. Согласно последним, содержание атомарного углерода в образце, обработанном 6%-м раствором ЩК (Т:Ж = 1:1), возрастает более чем вдвое и составляет 1,1 мас.%, что, в принципе, не противоречит данным теоретических расчетов. В ИК спектре для образца, активированного ЩК (рис. 3, кр. 2), наблюдается заметное снижение интенсивности полос в диапазоне волновых чисел $3700-3620\text{ см}^{-1}$, отвечающих синфазным валентным колебаниям поверхностных ОН-групп. Кроме того, на рис. 3, кр. 2 просматривается уширение полосы вблизи 1644 см^{-1} , связанной с колебаниями «привитой» к поверхности карбоксильной группы. Сдвиг пика в длинноволновую область (3423 см^{-1}) следует интерпретировать с позиции некоторого уменьшения содержания катионов Mg^{2+} и Fe^{2+} в структуре монтмориллонита и других примесных веществ, как следствие воздействия 6%-го раствора ЩК на остов минеральных веществ. Эти данные согласуются с результатами анализа дифрактограмм, по которым при обработке природного образца 6%-м раствором ЩК более чем на 10% возрастает интенсивность сигнала при $2\Theta = 26,6$ град. (межплоскостное расстояние $3,34\text{ \AA}$, отвечает породообразующему минералу кварцу).

Появление на рис. 3, кр. 3 полосы в области 1560 см^{-1} указывает на высокую степень ионизации группы С=О карбоксила, вызванную введением ионов натрия с содой при кислотно-щелочной активации природного образца. В результате этого

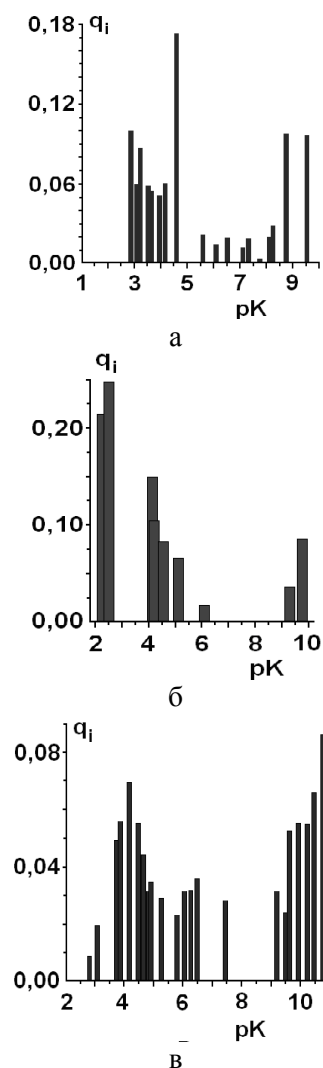


Рис. 2. рК Спектры для образцов природной (а) и активированной (б, в) розовой глины (ООО НПФ «МедикоМед», Москва): б – образец обработан ЩК (6% р-р, Т:Ж = 1:1); в – образец последовательно обработан ЩК (6%-й р-р) и содой
Fig. 2. рК spectra of natural (а) and activated (б, в) pink clay sample: б – the sample was activated by oxalic acid (6% solution, 1: 1); в – the sample was activated by oxalic acid (6% solution) and sodium carbonate

процесса наблюдается рост общего содержания активных центров в области рК 2-4 на фоне заметного увеличения концентрации таковых в диапазоне 9,5-11,0 (рис. 2в). Полосу же вблизи 1430 см^{-1} можно трактовать двояко. Очевидно, возрастает роль карбонатной составляющей в активированной системе (содержание углерода, согласно данным элементного анализа, повышается до 2,13 мас.%). С другой стороны, по наличию указанной полосы можно судить о возмущении гидроксильной группы Si-OH в тетраэдрических позициях для породообразующего кварца и других примесных минералов. Также, по данным ИК спектроскопии, в образованной структуре изменяется доля полимерной гидратной воды.

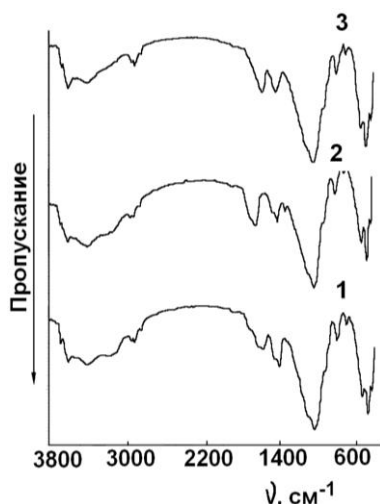


Рис. 3. Инфракрасные спектры для образцов природной розовой глины (1) и таковой после обработки ЩК (2) и кислотно-щелочной активации ЩК и содой (3) при температуре 20 °С
Fig. 3. IR spectra of natural pink clay (1) and after treatment with oxalic acid (2) and acid-base activation (3) at room temperature

Результаты по выделению СЖК из горчичного масла в присутствии порошковой розовой глины, активированной ЩК и подвергнутой кислотно-щелочной активации, представлены на рис. 4а (кр. 2, 3 соответственно). Из рис. 4а вытекает, что эффективная сорбция СЖК протекает уже в течение 1-2 ч. Сопоставление с данными сорбции на природной розовой глине (рис. 4а, кр. 1) показывает, что кислотная активация материала (6%-й р-р ЩК, Т:Ж = 1:1) за счет эффекта повышения пористости, приводит к некоторому усилению (\approx на 15%) сорбционных свойств в отношении примесных СЖК в нерафинированном горчичном масле. При последовательном осуществлении кислотно-основной обработки природного образца, где в качестве щелочного агента выступает техническая сода (рис. 4а, кр. 3), степень очистки нерафинированного горчичного масла от СЖК повышается уже более чем на 20%. В пользу применения указанного способа подготовки сорбента свидетельствуют также данные рис. 4б: адсорбция примесных перекисных соединений горчичного масла достигает $\approx 0,30$ ммоль активного кислорода в пересчете на грамм сорбента. В то же время из анализа кривых 1-3 на рис. 4в видно, что активация природного материала практически не сказывается на степени извлечения из маслосодер-

жащей среды каротиноидов, которая поддерживается на уровне ≈ 20 мг/г сорбента. При расходе 10 г/л как природного, так и активированного указанными способами сорбента цветное число очищенного горчичного масла, отвечающее за общую концентрацию компонентов пигментного комплекса, снижается лишь на 3-5 ед. в пересчете на свободный йод.

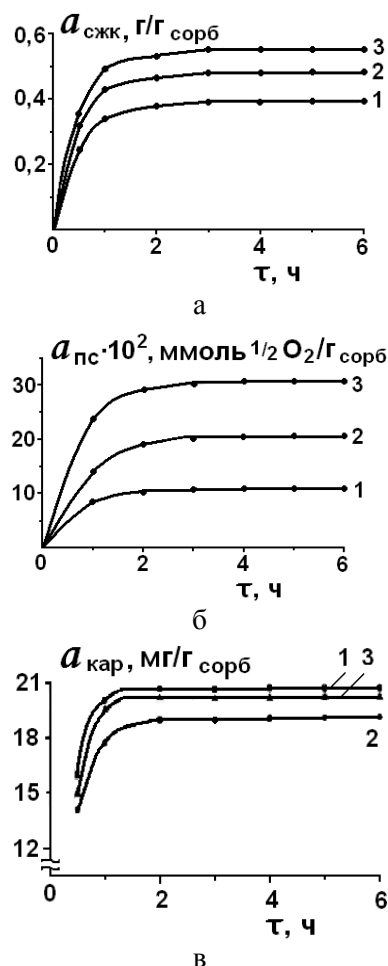


Рис. 4. Адсорбция свободных жирных кислот (а), перекисных соединений (б) и каротиноидов (в) горчичного масла на образцах природной (1) и активированной (2, 3) розовой глины. 2 – образец активирован ЩК (6%-й р-р); 3 – образец активирован по схеме «раствор ЩК – сода»

Fig. 4. Adsorption of free fatty acids (а), peroxide compounds (б) and carotenoids (в) from mustard oil on natural (1) and activated (2, 3) pink clay. 2 – the sample was activated by oxalic acid (6% solution); 3 – the sample was activated on the scheme «oxalic acid – sodium carbonate»

ЛИТЕРАТУРА

1. Разговоров П.Б., Ситанов С.В., Козлов В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. Вып. 1. С. 34-37.
2. Разговоров П.Б., Ситанов С.В., Прокофьев В.Ю., Смирнов К.В. // Химия растит. сырья. 2007. № 4. С. 111-116.
3. Разговоров П.Б., Нагорнов Р.С., Разговорова М.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 12. С. 72-75.

REFERENCES

1. Razgovorov P.B., Sitanov S.V., Kozlov V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2002. V. 45. N 1. P. 34-37 (in Russian).
2. Razgovorov P.B., Sitanov S.V., Prokofiev V.Yu., Smirnov K.V. // Khimiya rastitelnogo syriya. 2007. V. 4. N 6. P. 111-116 (in Russian).

4. **Разговоров П.Б., Ситанов С.В., Смирнов К.В., Макаров С.В., Разговорова И.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 2. С. 49-53.
5. **Разговоров П.Б., Прокофьев В.Ю., Разговорова М.П.** // Химия растительного сырья. 2013. № 2. С. 207-212.
6. **Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Захаров О.Н., Ильин А.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 7. С. 65-69.
7. **Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Смирнов К.В., Ильин А.П., Шушкина Е.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 6. С. 56-59.
8. **Нагорнов Р.С., Разговоров П.Б., Смирнова Е.А., Разговорова М.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 8. С. 63-66.
9. **Разговоров П.Б.** Научные основы создания композиционных материалов из технических и природных силикатов. Дис. ... д.т.н. Иваново: ИГХТУ. 2008. 357 с.
10. **Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б.** // Химия растит. сырья. 2010. № 2. С. 159-164.
11. **Рязанов М.А., Дудкин Б.Н.** // Коллоид. журн. 2003. Т. 65. № 6. С. 831.
3. **Razgovorov P.B., Nagornov R.S., Razgovorova M.P.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 12. P. 72-75 (in Russian).
4. **Razgovorov P.B., Sitanov S.V., Smirnov K.V., Makarov S.V., Razgovorova I.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 2. P. 49-53 (in Russian).
5. **Razgovorov P.B., Prokofiev V.Yu., Razgovorova M.P.** // Khimiya rastitelnogo syriya. 2013. N 2. P. 207-212 (in Russian).
6. **Prokofiev V.Yu., Razgovorov P.B., Zakharov O.N., Il'in A.P.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 7. P. 65-69 (in Russian).
7. **Prokofiev V.Yu., Razgovorov P.B., Smirnov K.V., Il'in A.P., Shushkina E.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 6. P. 56-59 (in Russian).
8. **Nagornov R.S., Razgovorov P.B., Smirnova E.A., Razgovorova M.P.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2015. V. 58. N 8. P. 63-66 (in Russian).
9. **Razgovorov P.B.** Scientific bases of creation of the composite materials from technical and natural silicates. Dissertation for doctor degree on technical sciences. Ivanovo. ISUCT. 2008. 357 p. (in Russian).
10. **Prokofiev V.Yu., Razgovorov P.B.** // Khimiya rastitelnogo syriya. 2010. N 2. P. 159-164 (in Russian).
11. **Ryazanov M.A., Dudkin B.N.** // Kolloid. Zhurn. 2003. V. 65. N 6. P. 831.

*Поступила в редакцию 25.02.2016
Принята к опубликованию 04.05.2016*

*Received 25.02.2016
Accepted 04.05.2016*