

АДСОРБЦИЯ β -КАРОТИНА ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА НА ПИЛЛЯРНЫХ МОДИФИКАЦИЯХ МОНТМОРИЛЛОНИТА

М.Ф. Бутман, Н.Л. Овчинников, Д.В. Яшин

Михаил Федорович Бутман (ORCID0000-0001-6575-6958)*, Николай Львович Овчинников (ORCID 0000-0003-1392-5996), Дмитрий Валерьевич Яшин

Кафедра технологии керамики и электрохимических производств, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: butman@isuct.ru *, ovchinnikovnl_1972@mail.ru, dimjakiki@mail.ru

В работе исследуется эффективность адсорбционной рафинации растительного масла, оцениваемой по адсорбции β -каротина, с использованием различных форм синтезированного пиллярного монтмориллонита (РММ), получаемых интеркаляцией крупно-размерных гидроксокомплексов $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{24}]^{18+}$, а также комплексов – продуктов согидролиза алюминия и церия. Пилларинг рассматривается как альтернатива кислотной активации монтмориллонита для отбеливания масла. Периодическая столбчатая структура РММ обеспечивает развитую удельную поверхность и регулярное распределение мезопор, а также наличие активных центров различной природы. С использованием метода адсорбции-десорбции азота измерены текстурные характеристики исходного монтмориллонита и его пиллярных модификаций. Особенностью текстуры Al_{30} -РММ является максимальный объем порового пространства ($0,173 \text{ см}^3/\text{г}$), а Al/Ce -РММ – максимальная величина удельной площади поверхности ($154 \text{ м}^2/\text{г}$) и минимальный средний диаметр пор ($5,6 \text{ нм}$). С использованием метода фотометрии получены кинетические кривые адсорбции β -каротина при температурах 20, 40, 60 и 90 °С при дозировке 1 г адсорбента на 20 мл масла. Установлено, что для всех температур наблюдается тенденция повышения сорбционной способности в ряду: монтмориллонит (ММ), Al_{13} -РММ, Al_{30} -РММ, Al/Ce -РММ, что коррелирует с увеличением в данном ряду величины удельной площади поверхности адсорбента. Повышение температуры от 20 до 90 °С приводит к повышению эффективности осветления до 20%. Кинетика сорбционного процесса описана кинетическими моделями псевдо-первого и псевдо-второго порядка. Из температурных зависимостей констант равновесия получены энтальпии адсорбции β -каротина, монотонно увеличивающиеся в ряду ММ, Al_{13} -РММ, Al_{30} -РММ, Al/Ce -РММ. Их величины ($5,6\text{--}22,3 \text{ кДж моль}^{-1}$) свидетельствуют о физической природе адсорбции.

Ключевые слова: адсорбционная рафинация, β -каротин, пиллярный монтмориллонит, растительное масло, гидроксокомплексы алюминия

ADSORPTION OF β -CAROTENE FROM VEGETABLE OIL ON PILLARED MODIFICATIONS OF MONTMORILLONITE

M.F. Butman, N.L. Ovchinnikov, D.V. Yashin

Mikhail F. Butman (ORCID 0000-0001-6575-6958)*, Nikolay L. Ovchinnikov (ORCID 0000-0003-1392-5996), Dmitry V. Yashin

Department of Ceramics Technology and Electrochemical Production, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: butman@isuct.ru *, ovchinnikovnl_1972@mail.ru, dimjakiki@mail.ru

This work investigates the efficiency of adsorptive refining of vegetable oil, evaluated by β -carotene adsorption, using different forms of synthesized pillared montmorillonite (PMM) obtained by intercalation of large-sized hydroxocomplexes $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{24}]^{18+}$,

as well as complexes - products of aluminium and cerium co-hydrolysis. Pillaring is considered as an alternative to acid activation of montmorillonite for oil bleaching. The periodic pillar structure of PMM provides a developed specific surface area and regular distribution of mesopores, as well as the presence of active centres of different nature. The textural characteristics of the original montmorillonite and its pillar modifications were measured using nitrogen adsorption-desorption method. The textural feature of Al_{30} -PMM is the maximum pore space volume ($0.173 \text{ cm}^3/\text{g}$), while Al/Ce -PMM has the maximum value of specific surface area ($154 \text{ m}^2/\text{g}$) and the minimum average pore diameter (5.6 nm). Kinetic curves of β -carotene adsorption at temperatures of 20, 40, 60 and 90 °C at a dosage of 1 g of adsorbent per 20 ml of oil were obtained using the photometry method. It was found that for all temperatures there is a tendency of increase of sorption capacity in the series: montmorillonite (MM), Al_{13} -PMM, Al_{30} -PMM, Al/Ce -PMM, which correlates with the increase in the value of specific surface area of the adsorbent in this series. Increasing the temperature from 20 to 90 °C leads to an increase in bleaching efficiency of up to 20 per cent. The kinetics of the sorption process is described by pseudo-first and pseudo-second order kinetic models. From the temperature dependences of the equilibrium constants, the enthalpies of β -carotene adsorption were obtained, monotonically increasing in the MM, Al_{13} -PMM, Al_{30} -PMM, Al/Ce -PMM series. Their values ($5.6\text{--}22.3 \text{ kJ mol}^{-1}$) indicate the physical nature of adsorption.

Keywords: adsorption refining, β -carotene, pillared montmorillonite, vegetable oil, aluminium hydroxocomplexes

Для цитирования:

Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Яшин Д.В. Адсорбция β -каротина из растительного масла на пилларных модификациях монтмориллонита. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 4. С. 33–40. DOI: 10.6060/ivkkt.20256804.7119.

For citation:

Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Yashin D.V. Adsorption of β -carotene from vegetable oil on pillared modifications of montmorillonite. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 4. P. 33–40. DOI: 10.6060/ivkkt.20256804.7119.

ВВЕДЕНИЕ

Адсорбционная рафинация (отбелка) растительных масел является одной из главных стадий в технологическом процессе их очистки [1, 2]. На этой стадии происходит адсорбционное выделение свободных жирных кислот, перекисных соединений и компонентов пигментного комплекса, что соответствует основному назначению отбелки, позволяющей снизить цветное число масла. Наиболее распространенным красителем растительного масла является β -каротин, пигмент желто-оранжевого цвета с эмпирической формулой $C_{40}H_{56}$ и стержневидной структурой молекул (схема) [3, 4]. Отбеливающая способность адсорбентов для пищевых растительных масел чаще всего оценивается по адсорбции β -каротина [5, 6].

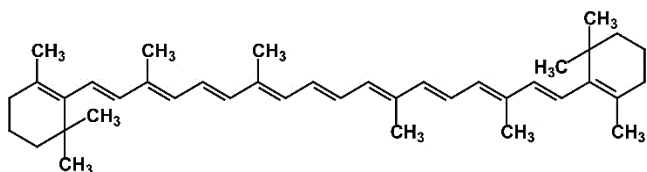


Схема. Структура молекулы β -каротина
Scheme. Structure of the β -carotene molecule

В промышленности при отбеливании растительного масла широко используются отбелные земли, состоящие, в основном, из глинистых минералов (например, бентонита). Поверхность глинистого минерала активируется кислотной обработкой [7]. Однако метод кислотной модификации вызывает коррозию технологического оборудования и уменьшает стабильность масла. Альтернативой химической активации может служить такой способ модификации глин, как пилларинг [8–10]. Основной операцией пилларинга является интеркаляция положительно заряженных крупноразмерных полигидроксокомплексов металлов в межслоевое пространство слоистых алюмосиликатов, в частности ММ. Последующий обжиг приводит к образованию нанокристаллитов (пилларов), которые создают периодическую столбчатую структуру, сшивая силикатные слои и одновременно сохраняя их большую раздвижку. Развитая удельная поверхность и регулярное распределение мезопор, а также наличие активных центров различной природы позволяют эффективно применять пилларные материалы для отбеливания растительного масла [5].

Важнейшей стадией получения пилларного ММ является синтез интеркалянтов – продуктов гидролиза металлов. Наиболее хорошо эта проблема изучена для алюминия, продуктами гидролиза которого являются ионы Кеггина $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ (общепринятое краткое обозначение – Al_{13}) [8]. Именно поэтому Al_{13} -пилларный ММ – наиболее популярный материал для отбеливания растительного масла [11-15].

В последнее десятилетие достигнут заметный прогресс в получении новых модификаций Al -пилларного монтмориллонита благодаря использованию при интеркаляции еще более крупных поликатионов, чем Al_{13} . В частности, в работе [16] в пилларинге ММ была впервые реализована идея [17] гидротермальной интенсификации гидролиза алюминия, позволяющей синтезировать в больших концентрациях устойчивые «гигантские» катионы $[\text{Al}_{30}\text{O}_8(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{18+}$ (Al_{30}) – аддукты ионов Кеггина и молекул $\text{Al}(\text{OH})_3$, служащих связующим мостиком между Al_{13} . Текстульные свойства Al_{30} -пилларного ММ и термическая устойчивость его пилларов существенно повышаются по сравнению с Al_{13} -пилларным ММ [18-23]. Кроме того, использование малых добавок церия в качестве комплексобразователя позволяет в процессе согидролиза синтезировать крупноразмерные комплексы на основе четырех и более лигандов Al_{13} [16]. Их использование как интеркалянтов при получении Al/Ce -пилларного ММ приводит к увеличению площади удельной поверхности, базального расстояния d_{001} , суммарного объема пор и фрактальной размерности порового пространства по сравнению с Al_{30} -пилларным ММ [16]. Это позволяет прогнозировать и увеличение сорбционной емкости этих материалов по отношению к β -каротину при очистке растительных масел.

Цель настоящей работы – сравнительное изучение отбеливающей способности Al_{13} -, Al_{30} - и Al/Ce -пилларного ММ в удалении пигмента β -каротина из растительного масла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ММ выделяли из природного бентонита Даш-Салахлинского месторождения [24] методом седиментации: 20 г глины распускалось в 1 л дистиллированной воды. После 24-ч выстаивания верхняя часть суспензии центрифугировалась. Выделенная фракция ММ подвергалась сушке при температуре 60 °С.

Растворы, содержащие поликатионы Al_{13} , готовили гидролизом хлорида алюминия: к 0,2 М

раствору $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) по капельно добавлялся 0,2 М раствор NaOH (Sigma Aldrich) до достижения молярного соотношения $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}] = 2,4$ при $\text{pH} = 4,3-4,7$ и комнатной температуре. Далее раствор подвергали старению в течение 24 ч при 60 °С, в результате чего происходило образование полигидроксокомплексов Al_{13} [25]. Растворы, содержащие поликатионы Al_{30} , были получены по гидротермальной методике с использованием реактора под давлением с фторопластовым вкладышем. Раствор, содержащий Al_{13} , выдерживался при 127 °С в течение 5 ч [17]. Растворы, содержащие Al/Ce полигидроксокомплексы, были приготовлены также гидротермальной обработкой (в течение 20 ч при 135 °С) смеси растворов $\text{Al}_2\text{Cl}(\text{OH})_5$ (Ningbo Distant Chemicals) и $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) при молярном соотношении $\text{Al}:\text{Ce} = 15$ [26]. Концентрация растворов по Al^{3+} в реакторе составляла 5,1 М. Во всех случаях использовалась деионизованная вода.

Интеркаляцию ММ полигидроксокомплексами Al_{13} , Al_{30} и Al/Ce проводили посредством ионного обмена в 1%-ой водной суспензии при по капельном введении интеркалирующего раствора (3 ммоль $\text{Al}^{3+}/\text{г}$ ММ) и интенсивном перемешивании на магнитной мешалке в течение 2 ч при 80 °С. После 12-ч коагуляции при комнатной температуре суспензию отмывали от ионов Cl^- , центрифугировали и подвергали сушке в сушильном шкафу при температуре 60 °С.

Пилларные материалы (обозначены как Al_{13} -PMM, Al_{30} -PMM, Al/Ce -PMM) получали прокаливанием интеркалированных образцов в печи при температуре 300 °С в течение 3 ч.

Порометрические измерения проводили методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости ASAP 2020 («Micromeritics», США); образцы перед проведением измерений были дегазированы при температуре 180 °С и остаточном давлении 5-10 Па в течение 3,5 ч. Удельную площадь поверхности и распределение пор по размерам определяли по методам BET (Brunauer-Emmett-Teller) и BJH (Barret-Joyner-Halenda), соответственно.

Эксперименты по адсорбции β -каротина из нерафинированного подсолнечного масла прямого холодного отжима на исходном монтмориллоните и его пилларных модификациях проводили следующим образом. В стеклянный термостатируемый цилиндрический сосуд емкостью 50 мл, наливали 20 мл масла с последующим добавлением заданного количества адсорбента (0,1-1,2 г) и перемешивали в

течение установленного времени (1-15 мин) при постоянной скорости магнитной мешалки 400 об/мин. Температура сорбции варьировалась в диапазоне 20-90 °С. После завершения каждого сорбционного процесса осветленное масло отделяли от адсорбента путем центрифугирования в течение 10 мин при 10000 об/мин. Концентрацию β-каротина в масле до и после адсорбции определяли по калибровочной процедуре [27] с использованием калия бихромата методом фотометрии (спектрофотометр УФ-Vis U-2001 Hitachi), измеряя оптическую плотность на длине волны, соответствующей максимуму спектра поглощения β-каротина ($\lambda_{\max} = 450$ нм). Количество адсорбированного β-каротина (q_t , мг/г) на образце за время t рассчитывали по уравнению:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}, \quad (1)$$

где C_0 и C_t (мг/л) – начальная концентрация каротина и концентрация каротина в момент времени t (мин), V – объем масла (л), m – масса навески воздушно-сухого адсорбента (г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты порометрических измерений приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, удельная площадь поверхности $S_{\text{ВЕТ}}$ последовательно возрастает в ряду ММ, Al₁₃-PMM, Al₃₀-PMM, Al/Ce-PMM. Суммарный объем пор $\sum V_{\text{пор}}$, включая объем микропор $V_{\text{мп}}$ и мезопор $V_{\text{мп}}$, достигает максимальных значений у Al₃₀-PMM. Средний диаметр пор $D_{\text{ср}}$ у пилларных модификаций монтмориллонита снижается в ряду Al₁₃-PMM, Al₃₀-PMM, Al/Ce-PMM. Таким образом, характеризуя полученные материалы как адсорбенты, следует подчеркнуть, что особенностью текстурных свойств Al₃₀-PMM является максимальный объем порового пространства, а Al/Ce-PMM – максимальная величина $S_{\text{ВЕТ}}$ и минимальная $D_{\text{ср}}$.

Таблица 1

Данные порометрических измерений
Table 1. Porometric measurement data

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	$V_{\text{мп}}$, см ³ /г	$V_{\text{мп}}$, см ³ /г	$\sum V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$D_{\text{ср}}$, нм
ММ	96	0,010	0,160	0,170	7,00
Al ₁₃ -PMM	108	0,029	0,137	0,166	8,42
Al ₃₀ -PMM	125	0,035	0,138	0,173	8,04
Al/Ce-PMM	154	0,033	0,128	0,161	5,57

Для выбора оптимальной дозы адсорбента были проведены выборочные измерения (рис. 1) для ММ и Al/Ce-PMM как адсорбентов с соответственно минимальной и максимальной удельной

площадью поверхности. В обоих случаях с учетом погрешности измерений адсорбция стабилизируется, начиная с дозы 0,8 г. Для дальнейших измерений для всех типов адсорбентов была выбрана доза 1 г.

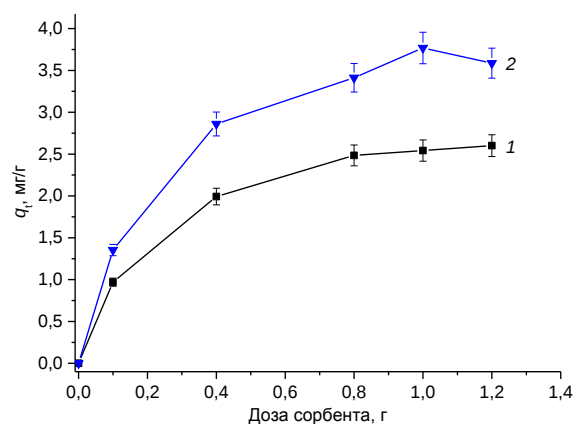


Рис. 1. Зависимость адсорбции от дозы адсорбента: 1 – ММ, 2 – Al/Ce-PMM

Fig. 1. Dependence of adsorption on the dose of adsorbent: 1 – MM, 2 – Al/Ce-PMM

На рис. 2 приведены кинетические кривые сорбции изученных адсорбентов для температур 20, 40, 60 и 90 °С. Для всех температур наблюдается тенденция повышения сорбционной способности в ряду: ММ, Al₁₃-PMM, Al₃₀-PMM, Al/Ce-PMM, что коррелирует с увеличением в данном ряду величина $S_{\text{ВЕТ}}$ (табл. 1).

Для описания кинетики сорбционного процесса нами были использованы две наиболее известные кинетические модели адсорбции твердыми сорбентами из объемной фазы: псевдо-первого порядка Лагергрена [28] и псевдо-второго порядка Хо и Маккея [29], которые в интегральном виде могут быть представлены линеаризованными уравнениями, соответственно

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t, \quad (3)$$

где q_t и q_e (мг/г) – количество удаленного адсорбтива при данном времени контакта t и при равновесии, соответственно; k_1 (мин⁻¹) и k_2 (мг/(г·мин)) – константы скорости адсорбции псевдо-первого и псевдо-второго порядка, соответственно. Рассчитанные параметры и коэффициенты регрессии (R^2) данных моделей приведены в табл. 2. Из этих результатов следует, что, исходя из более высоких коэффициентов регрессии ($R^2 \geq 0,99$), модель псевдо-второго порядка, очевидно, более применима для описания динамики адсорбции на всех изученных типах сорбентов при всех температурах эксперимента.

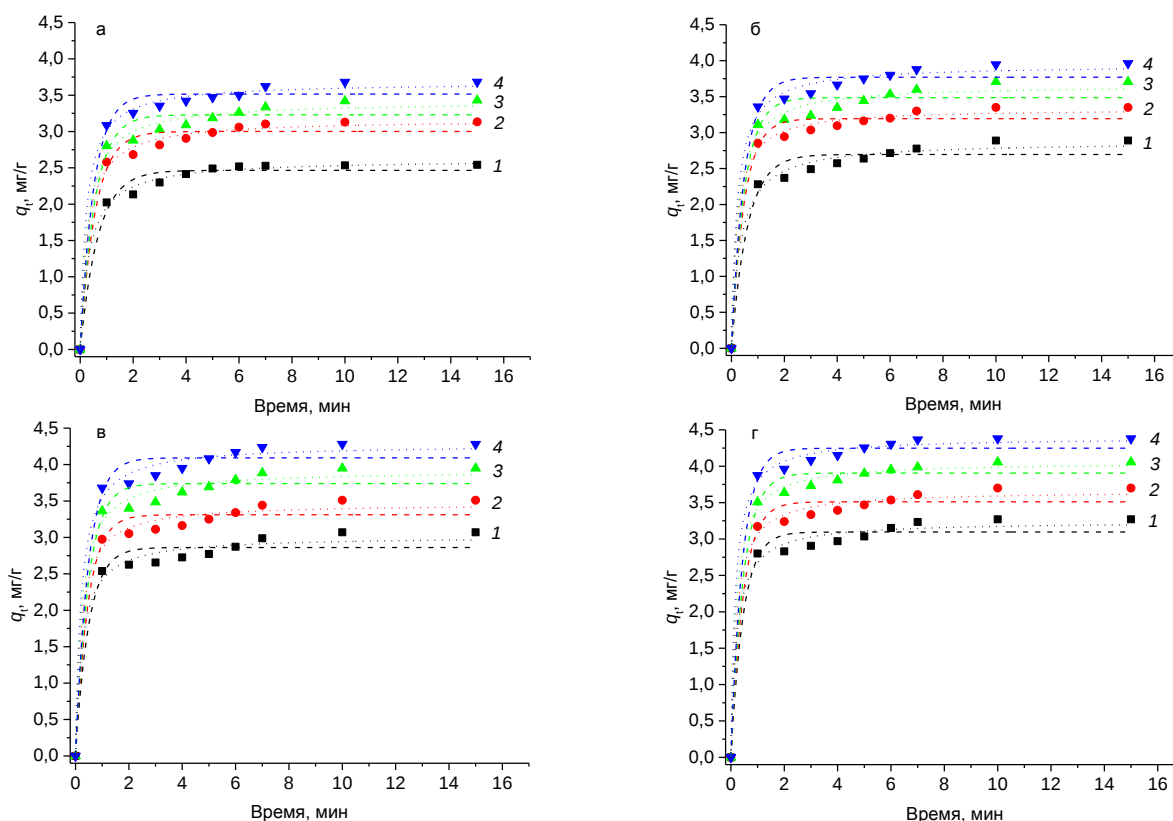


Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции (штриховая линия – модель псевдо-первого порядка, пунктирная – модель псевдо-второго порядка): а - 20 °С, б - 40 °С, в - 60 °С, г - 90 °С; 1 – ММ, 2 – Al₁₃-PMM, 3 – Al₃₀-PMM, 4 – Al/Ce-PMM
 Fig. 2. Kinetic adsorption curves (dashed line – pseudo-first order model, dotted line – pseudo-second order model): а - 20 °С, б - 40 °С, в - 60 °С, г - 90 °С; 1 – ММ, 2 – Al₁₃-PMM, 3 – Al₃₀-PMM, 4 – Al/Ce-PMM

Таблица 2

Параметры кинетических моделей адсорбции
 Table 2. Parameters of kinetic adsorption models

Образец	Температура, °С	Кинетическая модель					
		Лагергрена (псевдо-первый порядок)			Хо и Маккея (псевдо-второй порядок)		
		Q_e (мг г ⁻¹)	k_1 (мин ⁻¹)	R ²	Q_e (мг г ⁻¹)	k_2 (г мг ⁻¹ мин ⁻¹)	R ²
ММ	20	2,466	1,486	0,983	2,617	1,130	0,995
	40	2,696	1,632	0,967	2,875	1,045	0,989
	60	2,862	2,003	0,969	3,015	1,337	0,986
	90	3,096	2,163	0,975	3,241	1,460	0,990
Al ₁₃ -PMM	20	3,001	1,758	0,980	3,165	1,152	0,995
	40	3,194	2,083	0,983	3,335	1,444	0,995
	60	3,311	2,122	0,976	3,467	1,340	0,990
	90	3,511	2,180	0,982	3,662	1,386	0,993
Al ₃₀ -PMM	20	3,230	1,805	0,973	3,414	1,052	0,991
	40	3,486	2,039	0,974	3,663	1,164	0,990
	60	3,739	2,097	0,975	3,920	1,151	0,990
	90	3,906	2,147	0,988	4,060	1,321	0,997
Al/Ce-PMM	20	3,516	1,962	0,986	3,676	1,223	0,996
	40	3,770	2,060	0,982	3,941	1,187	0,994
	60	4,092	2,115	0,980	4,276	1,121	0,993
	90	4,248	2,302	0,990	4,396	1,407	0,997

Эффективность осветления растительного масла пилларными модификациями монтморилло-

нита представлена на рис. 3 как функция температуры. Эти результаты свидетельствуют о высокой

эффективности (80-95%) адсорбционного рафинирования данными адсорбентами. Повышение температуры от 20 до 90 °С приводит к повышению эффективности осветления до 20%. Поскольку наиболее высокая эффективность выявлена у Al/Ce-РММ, то, очевидно, можно сделать вывод, что наиболее важной текстурной характеристикой пилларного монтмориллонита в процессе адсорбции β-каротина является величина удельной площади поверхности.

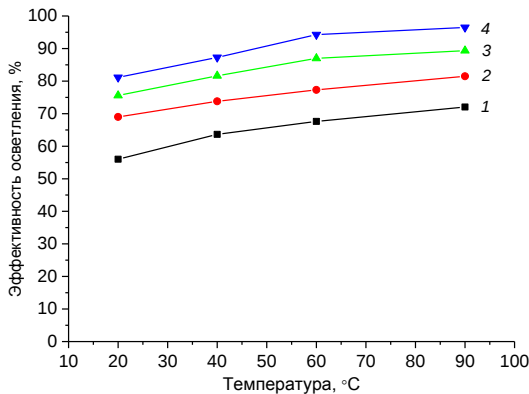


Рис. 3. Эффективность осветления масла пилларными модификациями монтмориллонита как функция температуры; 1 – ММ, 2 – Al₁₃-PMM, 3 – Al₃₀-PMM, 4 – Al/Ce-PMM

Fig. 3. Efficiency of oil bleaching by montmorillonite pillared modifications as a function of temperature; 1 – MM, 2 – Al₁₃-PMM, 3 – Al₃₀-PMM, 4 – Al/Ce-PMM

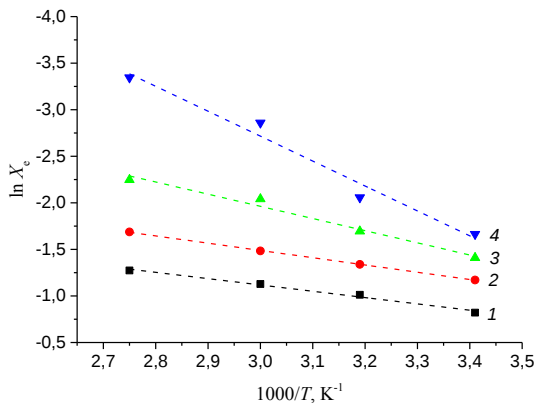


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента распределения адсорбтива; 1 – ММ, 2 – Al₁₃-PMM, 3 – Al₃₀-PMM, 4 – Al/Ce-PMM

Fig. 4. Temperature dependence of the adsorptive distribution coefficient; 1 – MM, 2 – Al₁₃-PMM, 3 – Al₃₀-PMM, 4 – Al/Ce-PMM

Таблица 3

Энтальпии адсорбции β-каротина
Table 3. Adsorption enthalpies of β-carotene

Образец	ММ	Al ₁₃ -PMM	Al ₃₀ -PMM	Al/Ce-PMM
ΔH_{ad} , кДж моль ⁻¹	5,64±0,41	6,49±0,08	10,87±1,12	22,25±2,62

В табл. 3 представлены энтальпии адсорбции ΔH_{ad} β-каротина на ММ и его пилларных модификациях, полученные из зависимостей $\ln X_e = f(1/T)$ (рис. 4), где X_e – коэффициент распределения адсорбтива, который по физико-химическому смыслу является константой гетерогенного равновесия для молекул адсорбтива в объемной фазе и на поверхности адсорбента, что позволяет использовать уравнение типа Клаузиуса-Клапейрона для определения ΔH_{ad} [30, 31]. X_e получали из отношения A_e/A_0 , где A_e – поглощение осветленного подсолнечного масла при равновесии, а A_0 – поглощение нерафинированного масла. Из таблицы видно, что ΔH_{ad} монотонно возрастает в ряду: ММ, Al₁₃-PMM, Al₃₀-PMM, Al/Ce-PMM, что коррелирует с эффективностью адсорбции данных материалов. Сами величины, заключенные в интервале 5,6-22,2 кДж моль⁻¹, свидетельствуют о физической природе адсорбции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучена эффективность адсорбционной рафинирования растительного масла, оцениваемой по адсорбции β-каротина, с использованием различных форм синтезированного пилларного монтмориллонита, получаемых интеркаляцией крупноразмерных гидроксокомплексов $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{24}]^{18+}$, а также комплексов – продуктов согидролиза алюминия и церия. Размеры интеркалируемых катионов существенно отражаются на текстурных свойствах пилларных материалов и их адсорбционной способности. Al₃₀-PMM и Al/Ce-PMM, которые исследованы впервые в процессе осветления масла, продемонстрировали более высокую эффективность (до 95%) по сравнению с Al₁₃-PMM. Для всех изученных адсорбентов кинетика сорбционного процесса хорошо описывается кинетической моделью псевдо-второго порядка. Для них характерны малые значения энтальпий адсорбции (5,6-22,3 кДж моль⁻¹), свидетельствующие о физической природе адсорбции.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (FZZW-2024-0004).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was carried out within the framework of the state assignment for the implementation of research and development (FZZW-2024-0004).

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шмидт А.А. Теоретические основы рафинации растительных масел. М.: Пищепромиздат. 1960. 399 с.
2. Арутюнян Н.С., Корнена Е.П., Нестерова Е.А. Рафинация масел и жиров. СПб.: ГИОРД. 2004. 288 с.
3. Бриттон Г. Биохимия природных пигментов. М.: Мир. 1986. 422 с.
4. Нилова Л.П., Потороко И.Ю. Каротиноиды в растительных пищевых системах. *Вестн. ЮУрГУ. Сер. Пищ. и биотехнол.* 2021. Т. 9. № 4. С. 54-69. DOI: 10.14529/food210407.
5. Christidis G.E., Kosiari S. Decolorization of Vegetable Oils: A Study of the Mechanism of Adsorption of β -Carotene by an Acid-Activated Bentonite from Cyprus. *Clays Clay Miner.* 2003. V. 51. N 3. P. 327-333. DOI: 10.1346/CCMN.2003.0510309.
6. Sabah E., Çinar M., Çelik M.S. Decolorization of vegetable oils: Adsorption mechanism of β -carotene on acid-activated sepiolite. *Food Chem.* 2007. V. 100. N 4. P. 1661-1668. DOI: 10.1016/j.foodchem.2005.12.052.
7. Makhoukhi B., Didi M.A., Villemain D., Azzouz. A. Acid activation of Bentonite for use as a vegetable oil bleaching agent. *Grasas Y Aceites.* 2010. V. 60. N 4. P. 343-349. DOI: 10.3989/gya.108408.
8. Bergaya F., Aouad A., Mandalia T. Pillared Clays and Clay Minerals. In: *Developments in Clay Science.* Elsevier. 2006. V. 1. P. 393-421. DOI: 10.1016/S1572-4352(05)01012-3.
9. Vicente M.A., Gil A., Bergaya F. Pillared Clays and Clay Minerals. In: *Developments in Clay Science.* Elsevier. 2013. V. 5. P. 523-557. DOI: 10.1016/B978-0-08-098258-8.00017.
10. Molina C.B., Casas J.A., Pizarro A.H., Rodriguez J.J. Pillared clays as green chemistry catalysts: Application to wastewater treatment. In: *Clays: Types, Properties and Uses.* Ed. by J.P. Humphrey, D.E. Boyd. NY, USA: Nova Sci. Publ., Inc. 2011. P. 435-474.
11. Lomić G.A., Kiš E.E., Dimić E.B., Romanić R.S. Investigation of activated Al-pillared clay efficiency in vegetable oil purification. *Acta Period. Technol.* 2004. V. 35. P. 31-36. DOI: 10.2298/APT0435031L.
12. Nga J., Avom J., Tonga Limbe J., Ndinteh D., Assonfack H.L., Kede C.M. Kinetics and Thermodynamics of β -Carotene Adsorption onto Acid-Activated Clays Modified by Zero Valent Iron. *J. Chem.* 2022. V. 2022. P. 6505556. DOI: 10.1155/2022/6505556.
13. Novitasari S., Sriatun S., Taslimah T. Aluminum Pillared Clay (Al-PILC) for Adsorption of Dyes in Red Fruit Oil. *J. Kim. Sains Apl.* 2021. V. 24. N 1. P. 9-14. DOI: 10.14710/jksa.24.1.9-14.
14. Caglayan M.O., Kafa S., Yigit N. Al-Pillared clay for cottonseed oil bleaching: An optimization study. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 2005. V. 82. P. 599-602. DOI: 10.1007/s11746-005-1115-0.
15. Falaras P., Lezou F., Seiragakis G., Petrakis D. Bleaching Properties of Alumina-Pillared Acid-Activated Montmorillonite. *Clays Clay Miner.* 2000. V. 48. P. 549-556. DOI: 10.1346/CCMN.2000.0480507.
16. Бутман М.Ф., Белозеров А.Г., Карасёв Н.С., Кочкина Н.Е., Ходов И.А., Овчинников Н.Л. Структурные и текстурные свойства-pillарного монтмориллонита при интеркаляции крупноразмерных Al- и Al/Ce – полигидроксокомплексов. *Российские нанотехнологии.* 2015. Т. 10. С. 29-34.
17. Allouche L., Gerardin C., Loiseau T., Férey G., Taulelle F. Al₃₀: a giant aluminum polycation. *Angew. Chem.* 2000. V. 112. N 3. P. 521-524. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3757(20000204)112:3<521::AID-ANGE521>3.0.CO;2-6.

REFERENCES

1. Shmidt A.A. Theoretical foundations of vegetable oil refining. M.: Pishchepromizdat. 1960. 399 p. (in Russian).
2. Arutyunyan N.S., Kornena E.P., Nesterova E.A. Refining of oils and fats. SPb.: GIORД. 2004. 288 p. (in Russian).
3. Britton G. Biochemistry of natural pigments. M.: Mir. 1986. 422 p. (in Russian).
4. Nilova L.P., Potoroko I.Yu. Carotenoids in plant food systems. *Vestn. YuUrGU. Ser. Pisch. Biotechnol.* 2021. V. 9. N 4. P. 54-69 (in Russian).
5. Christidis G.E., Kosiari S. Decolorization of Vegetable Oils: A Study of the Mechanism of Adsorption of β -Carotene by an Acid-Activated Bentonite from Cyprus. *Clays Clay Miner.* 2003. V. 51. N 3. P. 327-333. DOI: 10.1346/CCMN.2003.0510309.
6. Sabah E., Çinar M., Çelik M.S. Decolorization of vegetable oils: Adsorption mechanism of β -carotene on acid-activated sepiolite. *Food Chem.* 2007. V. 100. N 4. P. 1661-1668. DOI: 10.1016/j.foodchem.2005.12.052.
7. Makhoukhi B., Didi M.A., Villemain D., Azzouz. A. Acid activation of Bentonite for use as a vegetable oil bleaching agent. *Grasas Y Aceites.* 2010. V. 60. N 4. P. 343-349. DOI: 10.3989/gya.108408.
8. Bergaya F., Aouad A., Mandalia T. Pillared Clays and Clay Minerals. In: *Developments in Clay Science.* Elsevier. 2006. V. 1. P. 393-421. DOI: 10.1016/S1572-4352(05)01012-3.
9. Vicente M.A., Gil A., Bergaya F. Pillared Clays and Clay Minerals. In: *Developments in Clay Science.* Elsevier. 2013. V. 5. P. 523-557. DOI: 10.1016/B978-0-08-098258-8.00017.
10. Molina C.B., Casas J.A., Pizarro A.H., Rodriguez J.J. Pillared clays as green chemistry catalysts: Application to wastewater treatment. In: *Clays: Types, Properties and Uses.* Ed. by J.P. Humphrey, D.E. Boyd. NY, USA: Nova Sci. Publ., Inc. 2011. P. 435-474.
11. Lomić G.A., Kiš E.E., Dimić E.B., Romanić R.S. Investigation of activated Al-pillared clay efficiency in vegetable oil purification. *Acta Period. Technol.* 2004. V. 35. P. 31-36. DOI: 10.2298/APT0435031L.
12. Nga J., Avom J., Tonga Limbe J., Ndinteh D., Assonfack H.L., Kede C.M. Kinetics and Thermodynamics of β -Carotene Adsorption onto Acid-Activated Clays Modified by Zero Valent Iron. *J. Chem.* 2022. V. 2022. P. 6505556. DOI: 10.1155/2022/6505556.
13. Novitasari S., Sriatun S., Taslimah T. Aluminum Pillared Clay (Al-PILC) for Adsorption of Dyes in Red Fruit Oil. *J. Kim. Sains Apl.* 2021. V. 24. N 1. P. 9-14. DOI: 10.14710/jksa.24.1.9-14.
14. Caglayan M.O., Kafa S., Yigit N. Al-Pillared clay for cottonseed oil bleaching: An optimization study. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 2005. V. 82. P. 599-602. DOI: 10.1007/s11746-005-1115-0.
15. Falaras P., Lezou F., Seiragakis G., Petrakis D. Bleaching Properties of Alumina-Pillared Acid-Activated Montmorillonite. *Clays Clay Miner.* 2000. V. 48. P. 549-556. DOI: 10.1346/CCMN.2000.0480507.
16. Butman M.F., Belozerov A.G., Karasev N.S., Ovchinnikov N.L., Kochkina N.E., Khodov I.A. Structural and textural properties of pillared montmorillonite at intercalation of large Al- and Al/Ce-polyhydroxocomplexes. *Nanotechnol. Russia.* 2015. V. 10. N 9-10. P. 706-712. DOI: 10.1134/S1995078015050031.
17. Allouche L., Gerardin C., Loiseau T., Férey G., Taulelle F. Al₃₀: a giant aluminum polycation. *Angew. Chem.* 2000. V. 112. N 3. P. 521-524. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3757(20000204)112:3<521::AID-ANGE521>3.0.CO;2-6.

18. Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Косенко Н.Ф., Филатова Н.В., Погонин А.Е. Получение, свойства и перспективы использования Al₃₀-пилярного монтмориллонита. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 159-172. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6833j.
19. Дмитриева Е.Д., Горячева А.А., Овчинников Н.Л., Бутман М.Ф. Оценка детоксицирующей способности органо-минеральных комплексов на основе гуминовых кислот и Al₃₀-пилярного монтмориллонита по отношению к нефти в воде. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 4. С. 117-123. DOI: 10.6060/ivkkt.20236604.6753.
20. Zhu J., Wen K., Zhang P., Wang Y., Ma L., Xi Y., Zhu R., Liu H., He H. Keggin-Al₃₀ pillared montmorillonite. *Microporous Mesoporous Mater.* 2017. V. 242. P. 256-263. DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.01.039.
21. Zhu J., Wen K., Zhang P., Wang Y., Ma L., Su Y., Zhu R., Xi Y., He H. Superior thermal stability of Keggin-Al₃₀ pillared montmorillonite: A comparative study with Keggin-Al₁₃ pillared montmorillonite. *Microporous Mesoporous Mater.* 2018. V. 265. P. 104-111. DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.02.007.
22. Wen K., Zhu J., Chen H., Ma L., Liu H., Zhu R., He H. Arrangement models of Keggin-Al₃₀ and Keggin-Al₁₃ in the interlayer of montmorillonite and the impacts of pillaring on surface acidity: A comparative study on catalytic oxidation of toluene. *Langmuir*. 2018. V.35. N 2. P. 382-390. DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b03447.
23. Wen K., Wei J., He H., Zhu J., Xi Y. Keggin-Al₃₀: An intercalant for Keggin-Al₃₀ pillared montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 2019. V. 180. P. 105203. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105203.
24. Наседкин В.В. Даш-Салахлинское месторождение бентонита (становление и перспективы развития). М.: ГЕОС. 2008. С. 85.
25. Gil A., Korili S.A., Vicente M.A. Recent advances in the control and characterization of the porous structure of pillared clay catalysts. *Cat. Rev. Sci. Eng.* 2008. V. 50. N 2. P. 153-221. DOI: 10.1080/01614940802019383.
26. Valverde J.L., Cañizares P., Kou M.S., Molina C.B. Enhanced thermal stability of Al-pillared smectites modified with Ce and La. *Clays Clay Miner.* 2000. V. 48. N 4. P. 424-432. DOI: 10.1346/CCMN.2000.0480402.
27. Курдюков Е.Е., Семенова Е.Ф., Моисеева И.Я., Гаврилова Н.А., Пономарева Т.А. Количественное определение суммы каротиноидов в плодах дерезы китайской *Lycium chinense* Mill. *Химия растительного сырья*. 2020. № 3. С. 139-144. DOI: 10.14258/jcprm.2020036609.
28. Lagergren S. About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*. 1898. V. 24. P. 1-39.
29. Ho Y.S., McKay G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Can. J. Chem. Eng.* 1998. V. 76. N 4. P. 822-827. DOI: 10.1002/cjce.5450760419.
30. Mukasa-Tebandeke I.Z., Ssebuwufu P.J.M., Nyanzi S.A., Nyakairu G.W., Ntale M., Lugolobi F., Schumann A. Adsorption behavior of acid-leached clays in bleaching of oil. *Am. J. Anal. Chem.* 2015. V. 6. N 6. P. 495-512. DOI: 10.4236/ajac.2015.66049.
31. Usman M.A., Oribayo O., Adebayo A.A. Bleaching of palm oil by activated local bentonite and kaolin clay from Afashio, Edo-Nigeria. *Chem. Proc. Eng. Res.* 2013. V. 10. N 2008. P. 1-12.
18. Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Kosenko N.F., Filatova N.V., Pogonin A.E. Obtaining, properties, and prospects for use of Al₃₀-pillared montmorillonite. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 7. P. 159-172 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6833j.
19. Dmitrieva E.D., Goryacheva A.A., Ovchinnikov N.L., Butman M.F. Evaluation of detoxifying ability of organomineral complexes based on humic acids and Al₃₀-pillared montmorillonite in relation to oil in water. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 4. P. 117-123. DOI: 10.6060/ivkkt.20236604.6753.
20. Zhu J., Wen K., Zhang P., Wang Y., Ma L., Xi Y., Zhu R., Liu H., He H. Keggin-Al₃₀ pillared montmorillonite. *Microporous Mesoporous Mater.* 2017. V. 242. P. 256-263. DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.01.039.
21. Zhu J., Wen K., Zhang P., Wang Y., Ma L., Su Y., Zhu R., Xi Y., He H. Superior thermal stability of Keggin-Al₃₀ pillared montmorillonite: A comparative study with Keggin-Al₁₃ pillared montmorillonite. *Microporous Mesoporous Mater.* 2018. V. 265. P. 104-111. DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.02.007.
22. Wen K., Zhu J., Chen H., Ma L., Liu H., Zhu R., He H. Arrangement models of Keggin-Al₃₀ and Keggin-Al₁₃ in the interlayer of montmorillonite and the impacts of pillaring on surface acidity: A comparative study on catalytic oxidation of toluene. *Langmuir*. 2018. V.35. N 2. P. 382-390. DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b03447.
23. Wen K., Wei J., He H., Zhu J., Xi Y. Keggin-Al₃₀: An intercalant for Keggin-Al₃₀ pillared montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 2019. V. 180. P. 105203. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105203.
24. Nasedkin V.V. Dash-Salakhli bentonite deposit (formation and prospects of development). М.: GEOS. 2008. 85 p. (in Russian).
25. Gil A., Korili S.A., Vicente M.A. Recent advances in the control and characterization of the porous structure of pillared clay catalysts. *Cat. Rev. Sci. Eng.* 2008. V. 50. N 2. P. 153-221. DOI: 10.1080/01614940802019383.
26. Valverde J.L., Cañizares P., Kou M.S., Molina C.B. Enhanced thermal stability of Al-pillared smectites modified with Ce and La. *Clays Clay Miner.* 2000. V. 48. N 4. P. 424-432. DOI: 10.1346/CCMN.2000.0480402.
27. Kurdyukov E.E., Semenova E.F., Moiseeva I.YA., Gavrilova N.A., Ponomareva T.A. Quantitative determination of the amount of carotenoids in the fruits of Chinese wolfberry *Lycium chinense* Mill. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*. 2020. N 3. P. 139-144 (in Russian). DOI: 10.14258/jcprm.2020036609.
28. Lagergren S. About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*. 1898. V. 24. P. 1-39.
29. Ho Y.S., McKay G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Can. J. Chem. Eng.* 1998. V. 76. N 4. P. 822-827. DOI: 10.1002/cjce.5450760419.
30. Mukasa-Tebandeke I.Z., Ssebuwufu P.J.M., Nyanzi S.A., Nyakairu G.W., Ntale M., Lugolobi F., Schumann A. Adsorption behavior of acid-leached clays in bleaching of oil. *Am. J. Anal. Chem.* 2015. V. 6. N 6. P. 495-512. DOI: 10.4236/ajac.2015.66049.
31. Usman M.A., Oribayo O., Adebayo A.A. Bleaching of palm oil by activated local bentonite and kaolin clay from Afashio, Edo-Nigeria. *Chem. Proc. Eng. Res.* 2013. V. 10. N 2008. P. 1-12.

Поступила в редакцию (Received) 20.06.2024

Принята к опубликованию (Accepted) 03.12.2024