

УДК 665.347.8

ББК 35.782

У-17

*Убаськина Юлия Александровна, кандидат химических наук, научный сотрудник ФГУП «ИРЕА» (г. Москва); e-mail: juliabasjo@gmail.com;*

*Коростелева Юлия Александровна, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ООО Научно-технологический центр «Силикатные материалы и технологии» (ООО НТЦ «СМИТ») (г. Ульяновск); e-mail: jkorostelyova@yandex.ru*

## **АДСОРБЦИЯ ПИГМЕНТОВ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА НА ПОВЕРХНОСТИ ДИАТОМИТА** (рецензирована)

*Данная работа посвящена адсорбции пигментов подсолнечного масла на поверхности протонированного диатомита. Установлено, что степень извлечения  $\beta$ -каротина из масла протонированным диатомитом зависит, в основном, от количества адсорбента, а степень извлечения хлорофилла А зависит от величины положительного заряда поверхности протонированного диатомита, который увеличивается при добавлении 1 масс. % гидроксида алюминия.*

**Ключевые слова:** адсорбция, пигменты, подсолнечное масло, диатомит, отбеливание.

*Ubaskina Yulia Alexandrovna, Candidate of Chemistry, a researcher of FSUE "IREA" (Moscow); e-mail: juliabasjo@gmail.com;*

*Korosteleva Yulia Alexandrovna, Candidate of Chemistry, a leading researcher of LLC Scientific and Technological Center "Silicate Materials and Technologies" (LLC STC "SMIT") (Ulyanovsk); e-mail: [jkorostelyova@yandex.ru](mailto:jkorostelyova@yandex.ru).*

## **ADSORPTION OF SUNFLOWER OIL PIGMENTS ON THE DIATOMITE SURFACE** (Reviewed)

*The article is devoted to the adsorption of sunflower oil pigments on the surface of protonated diatomite. It is found that the degree of extraction of  $\beta$ -carotene from the oil by protonated diatomite depends mainly on the amount of adsorbent, and the degree of extraction of chlorophyll A depends on the magnitude of the positive charge of the surface of the protonated diatomite, which increases with the addition of 1 mass % of aluminum hydroxide.*

**Keywords:** adsorption, pigments, sunflower oil, diatomite, bleaching.

### *Введение*

Отбеливание – одна из стадий рафинации подсолнечного масла. Отбеливание подсолнечного масла также называется адсорбционной очисткой масла, так как при этом происходит адсорбция пигментов из масла на поверхности адсорбента – отбеливающих земель. В качестве адсорбента в масложировой промышленности применяют модифицированные глинистые породы – бентониты, содержащие до 60-70 масс. % монтмориллонита, минерала с высокими адсорбционными свойствами. Необходимо отметить, что отбеливающие земли в настоящее время импортируются в РФ из-за рубежа. Ранее в работах [1-3] обсуждалась возможность замены отбеливающих земель на основе бентонита на отбеливающие земли на основе диатомита – опал-кристобалитовой породы, в которой содержится до 35 масс. % глинистой фракции и, в среднем, около 70 масс. %

аморфного кремнезема, с удельной поверхностью, в среднем, около  $32 \text{ м}^2/\text{г}$  [4]. Вместе с тем, отдельные моменты адсорбции пигментов, содержащихся в подсолнечном масле, на поверхности диатомита недостаточно хорошо изучены.

В связи с этим, целью данной работы стало исследование адсорбции пигментов подсолнечного масла на поверхности диатомита для изучения возможности замены импортных отбеливающих земель на основе бентонита на отечественные отбеливающие земли на основе диатомита.

#### *Материалы и методики*

В качестве объекта исследования использовали карьерный диатомит Инзенского месторождения Ульяновской области. Величину адсорбции метилового оранжевого из раствора на поверхности диатомита определяли по методике, приведенной в стандарте [5]. Для получения образца протонированного диатомита высушенный и измельченный в тангенциальной мельнице карьерный диатомит перемешивали в смесителе в течение 20 мин с 3,3 н. раствором серной кислоты, взятого в массовом соотношении «диатомит:раствор серной кислоты» как 9:1. Для получения образца адсорбента с гидроксидом алюминия к полученному протонированному диатомиту добавляли 1 масс. % гидроксида алюминия и перемешивали в смесителе в течение 20 мин.

Технологические свойства адсорбентов исследовали на образцах подвергнутого кислотной гидратации подсолнечного масла Лабинского маслоэкстракционного завода. Для моделирования процесса отбеливания подсолнечного масла, в круглодонную колбу помещали 300 г масла, присоединяли ее к ротационному испарителю и при  $t = 90-100^\circ\text{C}$  под вакуумом ( $P = -0,095 \text{ МПа}$ ) осуществляли деаэрацию масла в течение 15 мин при перемешивании со скоростью 60 об/мин. Далее сбрасывали вакуум и в колбу вводили расчетное количество адсорбента в виде масляной суспензии. Отбеливание масла проводили на ротационном испарителе под вакуумом в течение 30 мин. По окончании процесса нагрев прекращали и, не отсоединяя от прибора, под вакуумом, проводили охлаждение суспензии до комнатной температуры. После этого осуществляли отделение масла от адсорбента фильтрацией через бумажный фильтр «синяя лента» под вакуумом. Массовую долю пигментов в отбеленном масле определяли спектрометрически на тинтометре Lovibond PFX995 по методикам:  $\beta$ -каротин – BS684, раздел 2.20; хлорофилл А – AOCs Cc 13d-55. Для получения модельных образцов подсолнечного масла с различным содержанием мыла к образцу подсолнечного масла добавляли олеиновую кислоту в количестве, обеспечивающем значение показателя «Кислотное число в масле» равным 9-10 мг КОН/г. Нейтрализацию свободных жирных кислот в полученном образце масла проводили 2,68 н. раствором гидроксида калия. Нейтрализованное масло декантировали с осадка соапстока и отфильтровывали при температуре нейтрализации ( $60-70^\circ\text{C}$ ). Массовая доля мыла в нейтрализованном масле составляла 1,5-2,0 %. Полученное масло добавляли в расчетном количестве к подсолнечному маслу после кислотной гидратации для получения модельных образцов масел с различным содержанием мыла. Массовую долю мыла в масле определяли по методике, приведенной в стандарте [6].

Для характеристики исследуемых корреляционных зависимостей рассчитывали коэффициент Пирсона и определяли уровень значимости, используя программу Microsoft Excel и таблицы критических значений коэффициента корреляции Пирсона ( $r$ ) для различных уровней значимости и различного числа степеней свободы (размеров выборки) [7]. При регрессионном анализе полученных зависимостей для определения функции регрессии, ее коэффициента детерминации  $R^2$  и стандартного отклонения  $s$  использовали программу Advanced Grapher 2.2.

### *Результаты и их обсуждение*

Ранее в работе [4] было показано, что при pH 1-5 поверхность диатомита заряжена положительно, вследствие протонирования поверхности кремнезема диатомита в кислой среде, что согласуется с данными работ [8, 9]. Протонирование поверхности кремнезема диатомита в кислой среде можно осуществить буферными растворами и растворами сильных кислот. Было обнаружено, что в результате адсорбции протонов из раствора сильной (соляной) кислоты поверхностная плотность заряда на поверхности диатомита становится достаточно высокой и коррелирует с поверхностной плотностью заряда, определенной в работе [4] ( $r = 0,98 \pm 0,02$ ,  $p < 0,001$ ,  $n = 12$ ).

Адсорбцию анионов органических соединений на протонированной поверхности диатомита исследовали, используя анионный синтетический органический краситель из группы азокрасителей – метиловый оранжевый. Было найдено, что при увеличении pH водных растворов, установленных буферами, адсорбция метилового оранжевого на поверхности диатомита уменьшается ( $r = -0,96 \pm 0,008$ ,  $p < 0,001$ ,  $n = 8$ ), при этом величина адсорбции незначительна, что согласуется с данными работы [4]. В данном случае, незначительная величина адсорбции анионного органического соединения может объясняться снижением положительного заряда поверхности кремнезема диатомита из-за наличия в диатомите глинистой фракции, поверхность которой заряжена отрицательно в диапазоне pH от 2 до 12, как это отмечают авторы обзора [10].

Было установлено, что адсорбция метилового оранжевого на диатомите в растворах сильных кислот, так же, как и адсорбция метилового оранжевого в буферных растворах, уменьшается при повышении pH раствора ( $r = -0,98 \pm 0,004$ ,  $p < 0,001$ ,  $n = 8$ ). Было найдено, что значения величин адсорбции метилового оранжевого в растворах, где водородный показатель установлен сильной кислотой, даже немного ниже соответствующих значений величин адсорбции метилового оранжевого в растворах, где pH установлен буферами, хотя и коррелируют с ними ( $r = 0,996 \pm 0,003$ ,  $p < 0,001$ ,  $n = 40$ ). Неожиданно более низкая величина адсорбции метилового оранжевого в растворах, pH которых устанавливается сильной кислотой, может объясняться конкуренцией возникающих при диссоциации в растворе анионов сильной кислоты с органическими анионами на положительно заряженной поверхности диатомита, что согласуется с данными, полученными в работе [11]. Из-за адсорбции анионов сильной кислоты положительный заряд протонированной поверхности кремнезема диатомита снижается, вследствие чего вероятно происходит уменьшение величины адсорбции на нем анионных органических соединений из раствора.

Таким образом, можно сделать вывод, что на поверхности протонированного диатомита при pH 1-5 преимущественно адсорбируются анионы, в том числе, органических соединений.

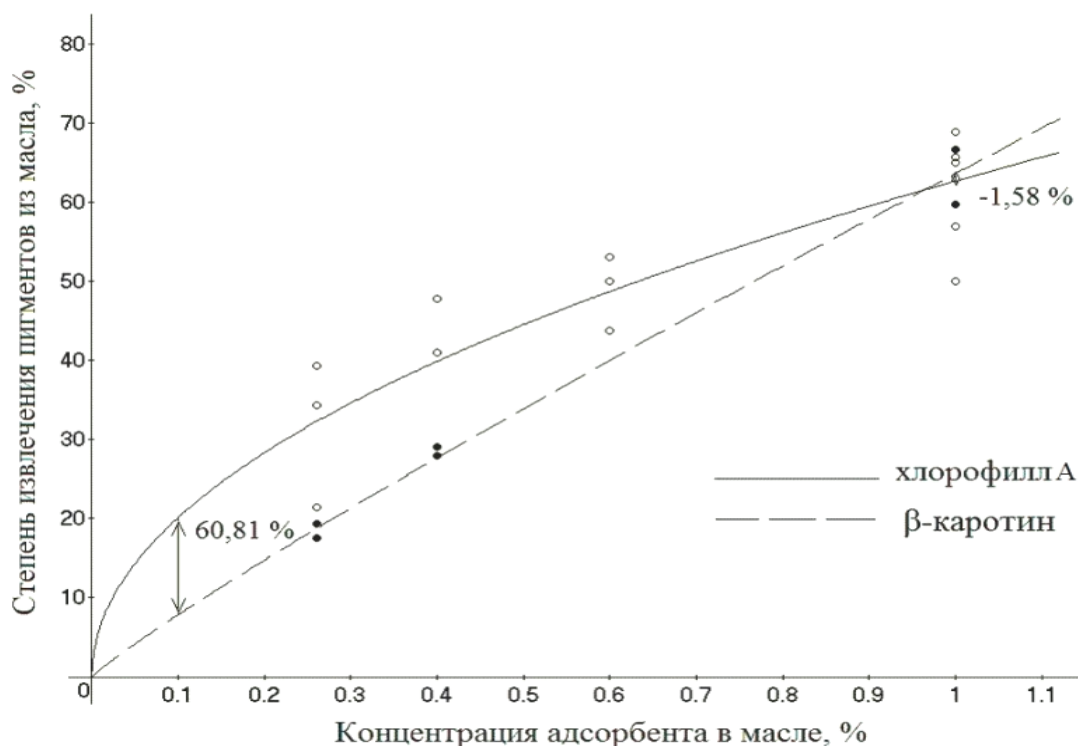
Было выдвинуто предположение, что эта же закономерность будет наблюдаться при адсорбции пигментов подсолнечного масла на поверхности протонированного диатомита.

При отбеливании подсолнечного масла происходит удаление жирорастворимых пигментов –  $\beta$ -каротина, хлорофилла А. Отбеливание масла производится не только для его осветления, но и с целью стабилизации его свойств. Бета-каротин может вступать в реакции полимеризации и окисления, что приводит к изменению физико-химических свойств растительных масел при хранении [12]. То же самое можно отметить и про хлорофилл А. В обзоре [13] указано, что существует тесная связь между прогорканием масел и содержанием в них хлорофилла, который может играть роль фотосенсибилизатора при нахождении масел

на свету. По химическому строению хлорофиллы представляют собой магниевые комплексы различных тетрапирролов, а  $\beta$ -каротин – непредельный углеводород из группы каротиноидов, представляет собой неполярное соединение. Учитывая, что хлорофилл А является веществом с высокой электронной плотностью в хлориновом кольце [14], было выдвинуто предположение, что он будет сорбироваться преимущественно на протонированной поверхности диатомита, а степень извлечения  $\beta$ -каротина, как неполярного соединения, должна зависеть только от количества адсорбента.

Было обнаружено, что с увеличением концентрации протонированного диатомита в масле ( $C_{\text{адс}}$ , %), степень извлечения хлорофилла А из масла ( $W_{\text{хл}}$ , %), ожидаемо возрастает ( $r = 0,98 \pm 0,02$ ,  $p < 0,001$ ,  $n = 26$ , зависимость описывается степенным уравнением регрессии  $W_{\text{хл}} = 62,6 \times C_{\text{адс}}^{0,49}$ ,  $R^2 = 0,75$ ,  $s = 6,19$ ) (рис. 1).

С увеличением концентрации протонированного диатомита в масле ( $C_{\text{адс}}$ , %), степень извлечения  $\beta$ -каротина из масла ( $W_{\text{кр}}$ , %) также возрастает ( $r = 0,84 \pm 0,07$ ,  $p < 0,001$ ,  $n = 14$ , зависимость описывается степенным уравнением регрессии  $W_{\text{кр}} = 63,6 \times C_{\text{адс}}^{0,91}$ ,  $R^2 = 0,99$ ,  $s = 2,4$ ) (рис. 1). На рис. 1 видно, что с увеличением концентрации адсорбента в масле от 0,1 до 1 масс. %, разница между степенью извлечения хлорофилла А и  $\beta$ -каротина при одинаковых значениях концентрации протонированного диатомита в масле уменьшается (с 60,81% до -1,58%). Из этого следует, что выдвинутое ранее предположение о том, что степень извлечения  $\beta$ -каротина зависит, в основном, от количества адсорбента, подтверждается. Как неполярное соединение,  $\beta$ -каротин сорбируется в порах и межчастичном пространстве поверхности диатомита.



**Рис. 1.** Изменение степени извлечения хлорофилла А и  $\beta$ -каротина от концентрации протонированного диатомита в масле

Для того чтобы повысить степень извлечения хлорофилла А из масла, к протонированному диатомиту был добавлен 1 масс. % гидроксида алюминия, поверхность которого заряжена положительно ниже изоэлектрической точки (ИЭТ гидроксида

алюминия – 7; 9,2 [15], 8.1-9.7 [16]). Добавление гидроксида алюминия к протонированному диатомиту увеличивает общую площадь поверхности положительно заряженного адсорбента, при этом степень извлечения хлорофилла А из масла должна повыситься. Было обнаружено, что применение протонированного диатомита с добавлением 1 масс. % гидроксида алюминия при концентрации адсорбента в масле 1 масс. % приводит к увеличению степени извлечения хлорофилла А из масла до  $91,15 \pm 1,77\%$  (по сравнению с  $62,35 \pm 5,09\%$  без добавления 1 масс. % гидроксида алюминия при аналогичной концентрации адсорбента в масле).

Уменьшение положительного заряда поверхности адсорбента должно, наоборот, приводить к снижению степени извлечения хлорофилла А. Уменьшение положительного заряда поверхности адсорбента было достигнуто повышением массовой доли мыла в масле. Было установлено, что при увеличении массовой доли мыла в масле, степень извлечения хлорофилла А протонированным диатомитом, содержащим 1 масс. % гидроксида алюминия, уменьшается ( $r = -0,966 \pm 0,005$ ,  $p < 0,001$ ,  $n = 12$ ). Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что при снижении положительного заряда поверхности адсорбента степень извлечения хлорофилла А из масла уменьшается.

На основании обобщения и анализа полученных экспериментальных данных, можно сделать вывод, что протонированный диатомит с добавлением 1 масс. % гидроксида алюминия целесообразно использовать для эффективного отбеливания подсолнечного масла. Это будет содействовать замене дорогостоящих импортных бентонитовых отбеливающих земель на отбеливающие земли на основе дешевого отечественного сырья – диатомита.

#### *Заключение*

Результаты проведенных исследований показывают, что с увеличением концентрации протонированного диатомита в подсолнечном масле возрастает степень извлечения пигментов из масла – хлорофилла А ( $r = 0,98 \pm 0,02$ ,  $p < 0,001$ ) и  $\beta$ -каротина ( $r = 0,84 \pm 0,07$ ,  $p < 0,001$ ). С увеличением концентрации адсорбента в масле от 0,1 до 1 масс. %, разница между степенью извлечения хлорофилла А и  $\beta$ -каротина при одинаковых значениях концентрации протонированного диатомита в масле уменьшается (с 60,81% до – 1,58%), что свидетельствует о том, что степень извлечения  $\beta$ -каротина из подсолнечного масла зависит, в основном, от количества адсорбента. Применение протонированного диатомита с добавлением 1 масс. % гидроксида алюминия при концентрации адсорбента в масле 1 масс. % приводит к увеличению степени извлечения хлорофилла А из масла до  $91,15 \pm 1,77\%$  (по сравнению с  $62,35 \pm 5,09\%$  без добавления 1 масс. % гидроксида алюминия при аналогичной концентрации адсорбента в масле). При снижении положительного заряда поверхности протонированного диатомита, содержащего 1 масс. % гидроксида алюминия, степень извлечения хлорофилла А из масла уменьшается ( $r = -0,966 \pm 0,005$ ,  $p < 0,001$ ). На основании обобщения и анализа полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что протонированный диатомит с добавлением 1 масс. % гидроксида алюминия целесообразно использовать для эффективного отбеливания подсолнечного масла. Это будет содействовать замене дорогостоящих импортных бентонитовых отбеливающих земель на отбеливающие земли на основе дешевого отечественного сырья – диатомита.

#### *Литература:*

1. Пономарев В.В. Технология адсорбентов для очистки растительных масел на основе диатомита и бентонита Ростовской области: дис. ... канд. техн. наук. Новочеркасск, 2010. 146 с.
2. Стрыженок А.А. Совершенствование технологии адсорбционной рафинации

растительных масел: дис. ... канд. техн. наук. Краснодар, 2015. 144 с.

3. Применение отбеливающих земель на основе диатомита для отбелики растительных масел / Бутина Е.А. [и др.] // Масла и жиры. 2012. №2. С. 17-19.

4. Убаськина Ю.А., Коростелева Ю.А. Адсорбция катионов и анионов органических соединений на поверхности диатомита // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2016. №10. С. 172-178.

5. ГОСТ 30036.2-93. Каолин обогащенный. Метод определения показателя адсорбции. М.: Изд-во стандартов, 1994. 7 с.

6. ГОСТ 5480-59. Масла растительные и натуральные жирные кислоты. Метод определения мыла. М.: Изд-во стандартов, 2001. 6 с.

7. Fisher R.A., Frank Y. Statistical Tables for Biological, Agricultural and Medical Research, 6th ed. Edinburgh: Oliver and Boyd, 1963. 146 p.

8. Khraisheh M.A. M., Allen S.J., Ahmad M.N. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth // Journal of Environmental Management. 2003. V. 69, №3. P. 229-238.

9. Лисин С.А. Модифицирование биогенного кремнезема и пути его использования: дис. ... канд. хим. наук. Ульяновск, 2004. С. 98-99.

10. Duc M., Gaboriaud F., Thomas F. Sensitivity of the acid–base properties of clays to the methods of preparation and measurement: 1. Literature review // Journal of colloid and interface science. 2005. V. 289, №1. P. 145.

11. Хохлова Т.Д. Адсорбция красителей на оксиде алюминия, модифицированном олеиновой кислотой // Вестник Московского университета. Сер. 2: Химия. 2006. Т. 47, №5. С. 337.

12. Техника и технологии производства и переработки растительных масел: учебное пособие / Нагорнов С.А. [и др.]. Тамбов: ТГТУ, 2010. 95 с.

13. Эмануэль Н.М., Лясковская Ю.Н. Торможение процессов окисления жиров. М.: Пищепромиздат, 1961. 360 с.

14. Хит О. Фотосинтез: физиологические аспекты. М.: Мир, 1972. 316 с.

15. Семушин В.В., Печенюк С.И., Архипов И.В. Кислотно-основные свойства поверхности гидрогелей оксигидроксида алюминия // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. 2006. №4. С. 1-5.

16. Электрокинетические свойства нанодисперсий оксида алюминия в растворах NaCl / Волкова А.В. [и др.] // Коллоидный журнал. 2013. Т. 75, №1. С. 54-64.

#### **Literature:**

1. Ponomarev V.V. Technology of adsorbents for cleaning vegetable oils based on diatomite and bentonite in the Rostov region: dis. ... Cand. of Tech. Sciences. Novocherkassk, 2010. 146 p.

2. Stryzhenok A.A. Perfection of technology of adsorption refining of vegetable oils: dis. ... Cand. of Tech. Sciences. Krasnodar, 2015. 144 p.

3. The use of bleaching earths based on diatomite for bleaching vegetable oils / Butina E.A. [and others] // Oils and fats. 2012. № 2. P. 17-19.

4. Ubaskina Y.A., Korosteleva Y.A. Adsorption of cations and anions of organic compounds on the surface of diatomite // Bulletin of Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. 2016. No. 10. P. 172-178.

5. GOST 30036.2-93. Enriched kaolin. Method for determining the adsorption index. M.: Publishing house of standards, 1994. 7 p.

6. GOST 5480-59. *Vegetable oils and natural fatty acids. Method for the determination of soap*. M.: Publishing house of standards, 2001. 6 p.
7. Fisher, R.A., Frank Y. *Statistical Tables for Biological, Agricultural and Medical Research*, 6th ed. Edinburgh: Oliver and Boyd, 1963. 146 p.
8. Khraisheh M.A. M., Allen S.J., Ahmad M.N. *The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth* // *Journal of Environmental Management*. 2003. V. 69, No. 3. P. 229-238.
9. Lisin S.A. *Modification of biogenic silica and its use: dis. ... Cand. of Chem. Sciences*. Ulyanovsk, 2004. P. 98-99.
10. Duc M., Gaboriaud F., Thomas F. *Sensitivity of the acid-base properties of clays to the methods of preparation and measurement: 1. Literature review* // *Journal of colloid and interface science*. 2005. V. 289, No. 1. P. 145.
11. Khokhlova T.D. *Adsorption of dyes on alumina modified with oleic acid* // *Bulletin of Moscow University. Ser. 2: Chemistry*. 2006. V. 47, No. 5. P. 337.
12. *Technology and methods of production and processing of vegetable oils: a textbook / Nagornov S.A. [and oth.]*. Tambov: TSTU, 2010. 95 p.
13. Emanuel N.M., Lyaskovskaya Y.N. *Inhibition of fat oxidation*. M.: Pishchepromizdat, 1961. 360 p.
14. Khit O. *Photosynthesis: physiological aspects*. M.: Mir, 1972. 316 p.
15. Semushin V.V., Pechenyuk S.I., Arkhipov I.V. *Acid-base properties of the surface of hydrogels of aluminum oxyhydroxide* // *Proceedings of Chelyabinsk Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences*. 2006. № 4. P. 1-5.
16. *Electro kinetic properties of nanodispersions of aluminum oxide in NaCl solutions / Volkova A.V. [and others]* // *Colloid Journal*. 2013. Vol. 75, No. 1. P. 54-64.