

ПРИРОДНІ МІНЕРАЛЬНІ СОРБЕНТИ В ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЯХ

Розглянуто шляхи і перспективи використання природних алюмосилікатів у харчових технологіях. Дана характеристика структурним та фізико-хімічним властивостям шаруватих і каркасних алюмосилікатів. Зроблено висновок про технологічну та економічну доцільність використання природних алюмосилікатів як адсорбентів на стадіях освітлення соків, виноматеріалів, сиропів, дезодорації олії, а також у технологіях водопідготовки та водоочищення. Досліджено фізико-хімічні властивості особливого виду алюмосилікатів – базальтових туфів і показана можливість їх використання як поліфункціональних сорбентів.

Ключові слова: алюмосилікати, адсорбція, мінеральні адсорбенти, бентонітові глини, базальтовий туф, сапоніти, цеоліти.

Вступ

Аналіз сучасних світових тенденцій щодо інтенсифікації харчових технологій та підвищення якості й безпечності харчових продуктів засвідчує зростаюче використання природних алюмосилікатів як сорбентів на різних стадіях виробництва. Поклади найбільш вживаних мінеральних сорбентів (цеоліти, бентонітові глини, глауконіти, сапоніти) в надрах України складають сотні мільйонів тонн [1]. Більшість мінеральних сорбентів володіють ефективними адсорбційними і фільтраційними властивостями. Деякі з них наприклад цеоліти мають високу селективність, хімічну та термічну стійкість, що вигідно відрізняє їх від органічних іонообмінних смол. Крім цього, природні мінеральні сорбенти значно дешевші порівняно із синтетичними, вони піддаються регенерації, а відпрацьовані сорбенти можуть знайти застосування в інших галузях.

Адсорбція на поверхні твердих тіл є основою багатьох фізико-хімічних процесів, які використовуються у харчових технологіях [2]. Традиційно, найбільш технологічно використовуваним адсорбентом у виробництві харчових продуктів є активоване вугілля. Однак адсорбційна обробка активованим вугіллям, наприклад виноградного соку [3], змінює низку важливих фізико-хімічних показників виноматеріалів. При цьому зменшується вміст титрованих і летких кислот, знижується концентрація ароматичних речовин та Феруму, але підвищується рН вина і зростає вміст кальцію. Зазначені проблемні фактори усуваються при використанні природних мінеральних сорбентів.

Відомо [4], що природні мінеральні сорбенти мають досить велику питому поверхню,

яка досягає до 300 м²/г. Разом з мікропорами (ефективний радіус дорівнює 1,8–1,9 нм), в них розвинена система пор перехідних розмірів (ефективний радіус – 100–200 нм). Розмірна градація пористості природних мінеральних сорбентів (мікрони й частки мікронів) забезпечує можливість адсорбції як дрібних, так і крупних органічних молекул та колоїдних утворень. Крім цього, природні мінеральні сорбенти є високотехнологічними в плані хімічного, термічного і хіміко-термічного модифікування [5], що дозволяє не тільки змінювати їх властивості в широких межах, але й створювати композиційні адсорбційні матеріали з наперед заданими властивостями. Використання згаданих вітчизняних природних мінералів економічно доцільне. Природні адсорбенти в десятки разів дешевші за синтетичні, тому навіть одноразове їх використання рентабельне. Найбільш широке промислове застосування мають дві групи природних мінеральних сорбентів – бентонітові глини і цеоліти [6].

Природні бентоніти – один з видів природних дисперсних сорбентів, які після хімічного модифікування застосовують у багатьох виробничих процесах, зокрема в харчових технологіях [7]. Бентоніти – природні алюмосилікати, які складаються в основному із смектитових мінералів. У групу смектитів об'єднують кілька мінералів: монтморилоніт, палигорськіт, глауконіт, сапоніт, гідрослюду та інші, менш поширені.

У табл. 1 подано усереднений хімічний склад та основні фізико-хімічні властивості базових мінералів бентонітових глин Черкаського родовища [8].

Таблиця 1

Хімічний склад (% мас.) і поверхневі властивості основних мінералів бентонітових глин

Компоненти і властивості	Палигорськіт	Глауконіт	Гідрослюда	Сапоніт	Монтморилоніт
SiO ₂	52,9	48,8	54,1	46,3	51,9
Al ₂ O ₃	10,5	8,5	13,4	12,5	18,6
Fe ₂ O ₃	7,9	18,9	8,3	17,0	7,2
TiO ₂	-	0,7	0,5	1,9	0,5
MgO	7,2	3,8	8,5	14,8	1,5
CaO	0,3	2,0	0,8	2,4	1,7
Na ₂ O	0,4	0,3	0,4	3,6	0,1
K ₂ O	0,4	6,1	6,3	0,7	0,1
S*, м ² /г	302	120	170	106	410
d, г/см ³	2,7	3,1	3,2	2,8	2,8
A, мг-екв/100 г	23,5	29,0	27,2	57,0	67,3

S* – питома поверхня мінералів, визначена за адсорбцією водяної пари; A – іонообмінна ємність.

Аналіз даних табл. 1 показує, що найбільш розвинену питому поверхню і, відповідно, вищі значення сорбційної та іонообмінної ємності мають монтморилоніт і палигорськіт. При цьому простежується також певна кореляція між вмістом SiO₂ у мінералах та їх поверхневими властивостями. Це підтверджує зроблений авторами [9] висновок про те, що адсорбційні та каталітичні властивості природних алюмосилікатів, в основному, формуються за рахунок активних центрів, до складу яких входять поверхневі атоми Силіцію.

Монтморилоніт належить до типу глин, кристалічна ґратка яких може розширюватися на 0,3–1,2 нм. Цим пояснюється його здатність до набухання (1 г мінералу поглинає 10 г води), що спричиняє втрати соку-напівфабрикату та збільшення об'єму густих осадів при адсорбційному освітленні соку.

Палигорськіт являє собою групу шарувато-стрічкових мінералів, які мають тривимірну структуру, що усуває їх здатність до набухання. Палигорськіт характеризується високою поглинальною здатністю, яка зумовлена цеолітними каналами розмірами 0,37x0,64 і 0,56x1,10 нм. Структуруючись, канали утворюють вторинні пори різної форми, які досягають у довжину 200–400 нм із середнім діаметром 0,27 нм.

Про адсорбційні властивості глин та їх використання для освітлення вин повідомлялось ще в 60-ті роки минулого сторіччя [10]. Наразі ряд провідних зарубіжних фірм та вітчизняні виробники випускають промислові препарати бентонітів для виноробної промисловості. За результатами досліджень

Молдавського НДІ харчової промисловості [11], максимально допустима доза бентоніту для адсорбційної обробки вин становить 2 г/л, для соків – 5 г/л.

У сільському господарстві бентонітові глини застосовуються для поліпшення структури ґрунтів, при виготовленні добрив та як кормові добавки для тварин [12]. Розширюється і зростає роль використання бентонітових глин у галузі охорони навколишнього середовища. Так [13], активована бентонітова глина Черкаського родовища була використана для дезактивації зовнішніх і внутрішніх поверхонь будівель, що були радіоактивно забруднені в результаті аварії на Чорнобильській АЕС. Бентонітові глини можуть також застосовуватись при консервації токсичних промислових відходів шляхом створення навколо них адсорбційно-буферних зон.

У надрах України виявлено більше 100 родовищ бентонітових глин з сумарним запасом біля 200 млн. тонн. Родовища лужноземельних бентонітів промислово розробляють у Черкаській (Дашуківське), Закарпатській (Горбське), Хмельницькій (Пижевське і Жабинське) областях та в Кримській АО (Курцівське) [14]. Окрім зазначених сфер, бентонітові глини знаходять застосування як каталізатори в хімічній і нафтопереробній галузях, пластифікатори – при виробництві вогнетривких матеріалів [15]. Суттєвою перевагою бентонітових сорбентів є їх екологічність, оскільки вони не містять токсичних елементів і не викликають вторинного додаткового забруднення довкілля.

Широко використовуються бентонітові глини у медицині та фармації [16]. Як

біоактивні наповнювачі вони входять до складу таблеток, мазей, спреїв, зубних паст. Французька компанія „Beaufour Ipsen Int.” уже більше 40 років випускає лікарський препарат „Смекта” на основі бентонітової глини. В Україні зареєстрований функціональний харчовий продукт „Смектаktiv”, який рекомендовано для ентеродетоксикації організму після отруєння. Базовим компонентом цього препарату є бентонітова глина Кудринського родовища [17]. У 1997 р. Інститутом харчування РАМН, на основі бентонітової глини, був розроблений і зареєстрований препарат „Литовит” як біологічно-активна добавка до їжі. Сьогодні препарати серії „Литовит”, як біологічні харчові добавки, сертифіковані в ряді країн, в тому числі і в Україні (санітарно-гігієнічний сертифікат № 5.08.07/4489 від 2000 р.). Усереднений хімічний склад бентонітових глин у перерахунку на оксиди наведений у табл. 2.

Таблиця 2
Хімічний склад бентонітових глин (мас. частка, %)

SiO ₂	59,9
Al ₂ O ₃	14,8
Fe ₂ O ₃	7,0
MgO	2,3
CaO	1,7
TiO ₂	0,8
Na ₂ O	0,4
K ₂ O	0,2
SO ₃	0,2
MnO	0,1
P ₂ O ₅	0,1
НІД	8,4

Дослідження фізико-хімічних показників зразків бентонітових глин, які використовуються у харчовій промисловості, подано в праці [18]. Встановлено, що натрієві бентоніти, які характеризуються високим поверхневим зарядом, доцільно використовувати для адсорбційної обробки виноматеріалів з підвищеним вмістом білкових речовин (білі столові вина), а кальцієві бентоніти – для червоних та міцних виноматеріалів. Показано, що деякі із технологічних показників глин виходять за межі нормативних документів. Зокрема, показнику лужності відповідали тільки 14 % від досліджуваних зразків.

Велике практичне значення процеси адсорбції мають у виробництві цукру. Якість білого кристалічного цукру, зокрема його хімічна чистота та забарвленість, залежать від

того, наскільки якісно проведені операції сорбційного очищення цукрових соків і сиропів.

Дослідження процесів адсорбції речовин із цукрових розчинів та підбір ефективних сорбентів актуальне, оскільки забарвленість цукру, який виробляється в Україні, досить висока і не відповідає нормам Міжнародних стандартів якості. Ця проблема ще більше загострилася після вступу України до СОТ. За вимогами до споживчого цукру, які діють у країнах ЄС, кристалічний цукор першої категорії (екстра) повинен мати кольоровість не більше 22,5 одиниць ICUMSA, масову частку золи не більше 0,011 %; цукор другої категорії – кольоровість не більше 45 одиниць ICUMSA, масову частку золи не більше 0,027 % [19].

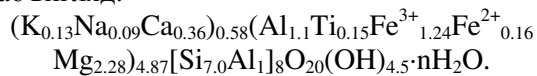
Дослідження [20], проведені в Національному університеті харчових технологій, показали, що серед глауконіту, палигорськіту і карбонату кальцію найкращі адсорбційні властивості щодо барвних речовин цукрового виробництва має палигорськіт. За рівних умов гранична адсорбція барвних речовин становить, мг/г: для палигорськіту – 0,15, для глауконіту – 0,08 і для карбонату кальцію – 0,07. Вища адсорбційна здатність палигорськіту, на думку авторів, визначається наявністю цеолітних каналів у структурі мінералу. На відміну від палигорськіту, глауконіт має тільки зовнішню адсорбційну поверхню, а його пористість зумовлена лише щілинами між контактуючими частинками мінералу.

Незалежно від виду сорбенту, підвищення температури понад 60 °С зменшує ступінь видалення барвних речовин, що свідчить про фізичний характер адсорбції, який описується рівняннями ізотерми Ленгмюра. У даному випадку адсорбційна рівновага в системах „мінеральний сорбент – барвна речовина” встановлюється через 20 хв контакту. Були визначені оптимальні кількості мінеральних сорбентів, які дорівнюють 3,0–3,5 % до маси цукрового сиропу. Ефективність видалення барвних речовин із напівпродуктів цукрового виробництва зменшується в ряду: палигорськіт > глауконіт модифікований > карбонат кальцію > глауконіт природний [20].

Проблемним питанням харчових виробництв є якість технологічної води [21]. Аналіз сучасних тенденцій показує, що один з найбільш простих та економічних способів поліпшення якості й безпечності води, яка використовується у харчовій промисловості, –

це використання природних мінеральних сорбентів у процесах водопідготовки. Одним із таких сорбентів є природний мінерал Черкаського родовища – палигорськіт (ДОСТ 30233-95). Під час дослідження адсорбційної активності палигорськіту в процесі очищення води [20], експериментально було доведено, що цей мінерал не вносить в очищувану воду жодних токсичних речовин, патогенних бактерій та вірусів, не надає воді сторонніх запахів і присмаків. Палигорськіт з успіхом може бути використаний для очищення відпрацьованої води. Так, на заводах шампанських вин після використання питної води в пляшкомиїних машинах утворюється значна кількість слабо забруднених стічних вод, які зливають у міські каналізаційні мережі. У результаті адсорбційного очищення промивних стічних вод палигорськітом [22] було встановлено, що загальна твердість очищеної води знизилася з 6,7 до 4,3 мг-екв./дм³, а кількість сухого залишку зменшилася на 5 %. Мікробіологічний аналіз очищеної палигорськітом стічної води показав, що загальна кількість мікроорганізмів зменшилася майже у 2 рази і не перевищувала 50 од./см³. На підставі отриманих результатів для очищення мийних вод автори пропонують оптимальну концентрацію палигорськіту, яка дорівнює 2 % мас.

Хмельницька область – єдиний в Європі регіон, де розвідані родовища сапонітових глин складають цілу геологічну провінцію [23]. Потужність продуктивного шару 10–40 м, потужність розкривних порід 5–20 м. За результатами хімічного і рентгенографічного аналізів, кристалохімічна формула сапоніту має вигляд:



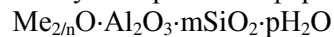
В УкрНДІ землеробства вивчені підтверджена висока ефективність сапоніту як сорбента- меліоранта [24] при вирощуванні екологічно чистої сільсько-господарської продукції на піщаних дерново-підзолистих ґрунтах. У польових дослідах було встановлено, що врожай кукурудзи, вівса та озимої пшениці підвищувався на 12–45 %. Позитивний ефект дії сапоніту стійко зберігається протягом п'яти років, тоді як внесення такої ж норми гною зберігає свою дію всього один сезон. Сапоніт знаходить застосування як природна мінеральна добавка до корму сільсько-господарських тварин і птиці. Так, досліди в умовах промислової

відгодівлі свиней комбікормами з добавкою природного сапоніту (15 г сапоніту на 1 кормову одиницю) показали додатковий приріст живої маси тварин на 76 г (29,3 %). Кримським УкрНДІ птахівництва встановлено, що заміна 4–6 % комбікорму сапонітом збільшує живу масу курчат бройлерів на 5 %, підвищує збереженість птиці і знижує витрати корму. Проведені дослідження засвідчили відсутність будь-якого токсичного впливу сапоніту на тварин і птахів, а біоактивні мікро- і ультрамікроелементи, що містяться у мінералі, добре засвоюються організмами, сприяють підвищенню рівня гемоглобіну в крові, активують процеси засвоєння фосфору та азоту й поліпшують споживчу якість м'яса.

На території Закарпаття знаходяться одні з найбільших у світі родовища цеолітів із вмістом кліноптилоліту 75–80 %. Практичний і науковий інтерес до закарпатських цеолітів зумовлений такими його властивостями [25]:

- кристалічною будовою з однорідною (регулярною) мікропористою структурою;
- мікропористістю структури, яка може змінюватися у межах від 0,3 до 0,9 нм залежно від хімічного складу цеоліту;
- порівняно високою термостабільністю (до 700–800 °С) і значною кислотостійкістю;
- широкими можливостями модифікації фізико-хімічних властивостей.

Цеоліти є алюмосилікатами з тетраедричним структурним каркасом, що включає порожнини, зайняті великими катіонами і молекулами води, які характеризуються достатньою свободою руху. Цей фактор і зумовлює високу іонообмінну активність цеолітів. Узагальнений хімічний склад цеолітових мінералів може бути виражений формулою



де n – валентність металу; m – відношення SiO₂/Al₂O₃; p – кількість молів води.

Вивчення властивостей цеолітів показало, що в межах одного типу кристалічних алюмосилікатів їх термостабільність і кислотостійкість зростає зі збільшенням співвідношення Si/Al.

З кількох десятків відомих цеолітових мінералів тільки шість вирізняються великими запасами і необхідними для практичного використання властивостями. Це кліноптилоліт, морденіт, еріоніт, шабазит, анальцим, філіпсит [26], хімічні формули яких та деякі фізико-хімічні характеристики наведені у табл. 3.

Цеолітові мінерали промислового значення

Мінерал	Хімічна формула	Si/Al	Другорядні катіони	Поруваність, %	Іонообмінна ємність, мг-екв/г
Клиноптилоліт	$\text{Na}_6(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	4,75	Ca, Mg, K	34	2,54
Морденіт	$\text{Na}_{18}(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	4,58	Ca, Mg, K	28	2,29
Еріоніт	$(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_{4,5}(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	3,30	Mg, NH_4	35	3,12
Шабазит	$\text{Ca}_2(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	3,50	Mg, Sr, Ba	47	3,81
Анальцим	$\text{Na}_{16}(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	2,30	K	18	4,54
Філіпсит	$(\text{K}, \text{Na})_{10}(\text{AlO}_2)_{10}(\text{SiO}_2)_{22} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,75	Ca, Ba, Sr, Mg	31	3,87

Показано [27], що шляхом хіміко-термічного модифікування можна, в широких межах, змінювати характер молекулярно-ситової структури цеолітових мінералів і створювати на їх основі сорбенти для поглинання високомолекулярних речовин, які є відходами харчових виробництв.

Усереднений хімічний склад клиноптилоліту Сокирницького родовища, в перерахунок на оксиди, наведений у табл. 4.

Таблиця 4
Хімічний склад клиноптилоліту (% , мас.)

SiO ₂	70,21
Al ₂ O ₃	12,27
CaO+MgO	10,60
K ₂ O	3,05
Na ₂ O	1,77
Fe ₂ O ₃	1,20
FeO	0,55
TiO ₂	0,14
SO ₃	0,10
MnO	0,07
P ₂ O ₅	0,03

Окрім макрокомпонентів, клиноптилоліт за результатами рентгенофлуорисцентного аналізу, містить мікроелементи (г/т): Mn – 242; Zr – 235; Ba – 232; Rb – 110; Ce – 52; Zn – 45; Y – 22; Nb – 22; Ga – 20.

Базальтові туфи – група мінералів вулканічного походження, які знаходяться у літифікованому стані. Виділяють вапняні і кремнієві туфи. Туфи завдяки своїм унікальним властивостям [28] зумовили зацікавленість до їх застосування в різних галузях людської діяльності. У залежності від мінерального складу та відповідної їх обробки застосовують у будівництві, в промисловості будівельних матеріалів, у сільському госпо-

дарстві як добавки до кормів та добрива. Туфи, як сорбенти, використовуються для очищення стічних вод і вилучення радіонуклідів [29] з відходів атомної промисловості.

До складу цеолітовмісних базальтових туфів родовища „Полицьке-2” Володимирецького району Рівненської області входять: цеоліти (клиноптилоліт, морденіт) 35–40 %, монтморилоніт 30–40 %, польові шпати 10–15 %, кремнезем – 5 %, гематит 3–5 %. Туфи даного родовища являють собою висококремністі мінерали (Si/Al = 5,2–5,3) із підвищеним вмістом Феруму, що забезпечує їм червоно-бурий колір.

Результати, проведеного нами, хімічного аналізу базальтового туфу цього родовища, подані в табл. 5.

Таблиця 5
Хімічний склад базальтових туфів родовища „Полицьке-2” (% , мас.)

SiO ₂	60,5
Al ₂ O ₃	8,5
Fe ₂ O ₃	12,3
MgO	2,9
CaO	2,3
TiO ₂	2,2
Na ₂ O	3,0
K ₂ O	4,8
SO ₃	0,1
MnO	0,1
P ₂ O ₅	0,2
НІД	1,0

Мікрозондовим аналізом (метод ISP-MS) у базальтових туфах виявлено такі мікроелементи в кількостях (г/т): Ba – 276,8; V – 197,0; Rb – 109,7; Sr – 93,6; Zn – 47,0; Ce – 32,2; Ni – 28,0; Co – 23,2; Ga – 23,0; La – 22,1;

Y – 20,4; Nd – 18,4; Cu – 15,0 і ще 19 елементів, вміст яких менше 10 г/т. За результатами атомно-абсорбційного аналізу [30] у базальтових туфах відсутні токсичні сполуки таких елементів, як Гідрардіум, Кадмій, Арсен, Плюмбум і Хром. Загальний гамма-фон природного туфу не перевищує 10 мікрорентгенів на годину.

Питома густина базальтового туфу 1950 – 2080 кг/м³: насипна маса подрібненого туфу (d=1 – 2 мм) 1080 кг/м³, твердість за шкалою Моса 3,0, що не потребує значних енергозатрат при його механічному подрібненні й розмелювання.

Відомо, що термічна обробка природних мінералів суттєво впливає на їх структуру та фазовий склад, що в кінцевому результаті відображається на їх адсорбційних та каталітичних властивостях [31]. Враховуючи вищесказане, нами було досліджено вплив температури прожарювання на втрату маси і питому поверхню зразків базальтового туфу (табл. 7).

Таблиця 6

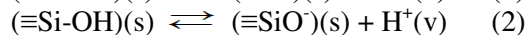
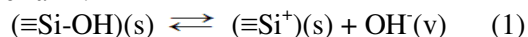
Вплив температури попереднього прожарювання гранул базальтового туфу на питому поверхню та коефіцієнт втрати маси гранул базальтового туфу

Температура, °С	Питома поверхня, м ² /г	Коефіцієнт втрати маси, %
105	7,25	2,12
250	7,81	2,48
400	7,65	2,62
500	7,58	3,05
750	4,54	3,45
850	3,47	3,58
1000	1,82	3,62

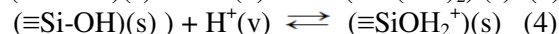
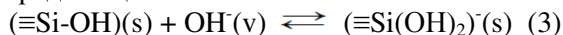
Як видно з отриманих даних (табл. 6), з підвищенням температури в інтервалі 105–1000 °С коефіцієнт втрати маси зростає. При цьому його величина змінюється в межах від 2,12 до 3,62 %. Така незначна втрата маси, найімовірніше, зумовлена виділенням гігроскопічної та кристалізаційної води. Отже, можна констатувати, що досліджуваний базальтовий туф, – досить стійкий, у термічному відношенні мінерал який практично не містить хімічних сполук, здатних розкладатися в інтервалі температур 105–1000 °С.

Деяке підвищення питомої поверхні, в інтервалі температур 105–500 °С (табл. 6), імовірно, зумовлене виділенням кристалізаційної води і збільшенням мікропористості гранул базальтового туфу. Зниження питомої поверхні при t>500 °С може бути пов'язане з процесами агломерації. Спеціальними дослідженнями встановлено, що при температурах вище 750 °С спостерігається спікання дисперсного туфу, яке при температурах 1050–1100 °С супроводжується його розтопленням.

Відомо [32], що фактором, який визначає сорбційні та іонообмінні властивості природних алюмосилікатів, є ступінь дисоціації поверхневих гідроксильних груп оксидів. Дисоціація може відбуватися за двома схемами:



Заряджені активні центри на поверхні алюмосилікатів можуть також утворюватися в результаті сорбції іонів Н⁺ та ОН⁻ із водного середовища:



Потенціометричні дослідження водних суспензій базальтового туфу виявили [33], що термічна обробка дисперсних зразків туфу призводить до підвищення величини додатного суспензійного ефекту. Цей експериментальний факт свідчить про формування на поверхні туфу негативно заряджених адсорбційних центрів, яке може бути пов'язане з дисоціацією поверхневих ОН-груп базальтового туфу за схемою (2), а також з адсорбцією іонів ОН⁻ на поверхні дисперсної фази згідно зі схемою (3).

Термообробка природних алюмосилікатів [34] в „м'яких” умовах (200 – 500 °С) активує їх сорбційні та каталітичні властивості. Активуючий вплив термічної обробки за цих умов пов'язують, як правило, з процесами поетапного виділення конституційної води і з підвищенням питомої поверхні. Наявність поверхневих і структурних гідроксильних груп є характерною ознакою для природних алюмосилікатів. Гідроксильний шар руйнується за десорбційним механізмом, у результаті чого вивільняються „старі” та утворюються нові активні центри. Під час контакту з водним середовищем зразків, які піддавалися попередній термічній обробці, в результаті гідролізу на їх поверхні зростає концентрація структурних комплексів =Al–ОН та =Fe–ОН, атоми гідрогену яких здатні

заміщуватися катіонами за механізмом іонного обміну.

З метою вибору ефективних сорбентів для харчових технологій їх тестують на модельних адсорбційних системах за участю органічних барвників з молярною масою 400–500 г/моль. Так, у [35] на підставі результатів дослідження адсорбції чотирьох барвників (кислотний бордо, кислотний ясно-червоний, кислотний яскраво-червоний кислотний і червоний 2С) визначено умови нових схем адсорбційного очищення дифузійного соку в цукровому виробництві. Враховуючи результати цих праць, нами були проведені експерименти по визначенню адсорбційної активності природного і хімічно модифікованого базальтового туфу по відношенню до синтетичних органічних барвників. Досліди проводили в статичному режимі адсорбції, за кімнатної температури і при співвідношенні адсорбент – розчин барвника 1:100.

Результати дослідження адсорбційних властивостей зразків базальтового туфу подано на рис. 1.

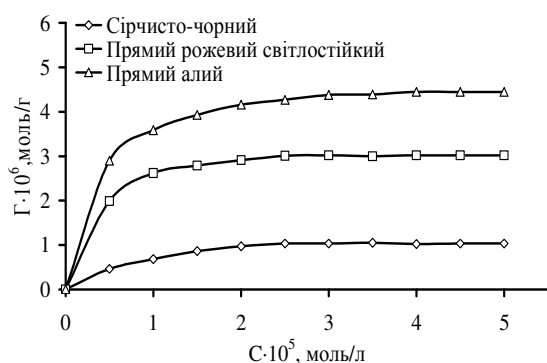


Рис. 1. Ізотерми адсорбції барвників на природній формі базальтового туфу ($\tau = 12$ год)

Аналіз одержаних результатів (рис.1, табл.7.) показує, що величина адсорбції досліджуваних барвників залежить як від природи барвника, так і від способу попередньої обробки базальтового туфу. При цьому виявляється характерна закономірність – незалежно від способу обробки базальтового туфу криві $\Gamma = f(C_0)$ мають вигляд кривих із насиченням (рис. 1). Дана обставина вказує на те, що адсорбція досліджуваних барвників має мономолекулярний характер.

З одержаних ізотерм адсорбції нами були визначені значення граничних величин адсорбції (Γ_∞), які наведені в табл. 7.

Другою характерною особливістю адсорбції досліджуваних барвників є той

експериментально встановлений факт, що незалежно від способу кислотної обробки мінералу, величини адсорбції зменшуються в ряду: прямий червоний > прямий рожевий світлостійкий > сірчисто-чорний.

Водночас, якщо розглядати адсорбцію кожного окремо взятого барвника, то виявляється така закономірність: обробка туфу в розчинах хлоридної та нітратної кислот дещо зменшує величину адсорбції, а обробка в розчинах сульфатної та фосфатної кислот призводить до збільшення величини адсорбції. Виявлені закономірності адсорбції можна пояснити, взявши до уваги результати дослідження хімічного складу зразків базальтового туфу після кислотної обробки. Як було встановлено [36], обробка базальтового туфу в розчині фосфатної кислоти характеризується найменшим вимиванням Ca, Mg, Al і Fe із досліджуваних зразків, що зумовлене утворенням нерозчинних сполук. На нашу думку, підвищена адсорбційна ємність базальтового туфу, модифікованого фосфатною кислотою, може бути пов'язана з утворенням нерозчинних фосфатів вище вказаних металів.

Таблиця 7
Гранична адсорбція барвників на зразках базальтового туфу

Спосіб обробки	Гранична адсорбція барвника, ммоль/г		
	Прямий червоний	Прямий рожевий	Сірчисто чорний
2 М H ₂ SO ₄	4,6	3,2	1,2
2М HCl	4,5	3,1	0,8
2М HNO ₃	4,4	3,2	0,8
2 М H ₃ PO ₄	5,2	3,7	1,3
Природна форма мінералу	4,5	3,2	1,0

Деяке зменшення величини адсорбції для зразків, які були модифіковані хлоридною та нітратною кислотами, найімовірніше, може бути зумовлене вимиванням із поверхні базальтового туфу адсорбційно активних компонентів, наприклад оксидів алюмінію та феруму.

Одержані результати свідчать про те, що кислотне модифікування є специфічною

обробкою по відношенню до базальтового туфу, яка дозволяє управляти його адсорбційними властивостями. Такі кислоти, як фосфатна та сульфатна, активують адсорбційну здатність базальтового туфу, а обробка в розчинах хлоридної та нітратної кислот, навпаки, призводить до зменшення величини адсорбції досліджуваних барвників.

Отже, базальтовий туф, як особливий вид природної алюмосилікатної сировини, може слугувати потенційним матеріалом для створення поліфункціональних сорбентів з прогнозованими властивостями, що знайдуть застосування у харчовій промисловості.

Список літератури

1. Проскурко А.И. Минеральные ресурсы Украины – Л. : Вища школа, 1989. – 238 с.
2. Домарецький В. А., Остапчук М.В., Українець А.І. Технологія харчових продуктів: підручник. – К. : НУХТ, 2003. – 572 с.
3. Білько М.В., Добоній І.В. Дослідження впливу активованого вугілля на якість виноматеріалів для ароматизованих напоїв // Харчова промисловість.–2010.–№9.– С.55–57.
4. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – К. : Наук. думка, 1981. – 302 с.
5. Арипов Е.А. Природные минеральные сорбенты, их активирование и модифицирование. – Ташкент: Фан, 1970. – 254 с.
6. Природные сорбенты СССР / У.Г. Дистанов, А.С. Михайлов, Т.П. Конюхова и др. – М.: Недра, 1990. – 208 с.
7. Bentonitovyie glinyi Chexoslovakii i Ukrainy. – К.: Наук. думка, 1965. – 203 с.
8. Овчаренко Ф. Д., Кириченко Н. Г., Островская А. Д. Черкасское месторождение бентонитовых и палыгорскитовых глин. – К. : Наук. думка, 1996. – 124 с.
9. Пайкина Л.А., Клюкина Н.Г., Гаврикова А.Е. Излучение химических свойств поверхности некоторых природных кремнеземов // Журн. приклад. химии. – 1970. – Т. 34. – №12. – С. 2507–2509.
10. Гваселиани В.П. Осветление вина бентонитовыми глинами. – М.: Пищевая промышленность, 1964. – 120 с.
11. Кордиваренко Н.А. Природные синеральные сорбенты Молдавии. – Кишинева: Штиинца, 1989. –186 с.
12. Садретдинов А.К. Bentoniti v kormlenii sviney // Зоотехния. – 2004. – № 4. – С. 7 – 9.
13. Колябіна І.Л., Субботін А.Г., Деревська К.І. Мінеральні сорбенти для захисного шару приповерхневих сховищ радіоактивних відходів. – К. : Логос, 2011. – 208 с.
14. Андреева О. Бентонітові глини України: запаси, потреби, використання // Вісн. КНУ ім. Т. Шевченка : Геологія, 2006. – №36. – С.39–43.
15. Петров В.П. Сырьевая база кремнистых пород СССР и их использование в народном хозяйстве. – М.: Недра, 1987. – 198 с.
16. Сало Д.П., Овчаренко Ф.Д., Круглицкий Н.Н. Высокодисперсные минералы в фармации и медицине. – К.: Наук. думка, 1969. – 227 с.
17. Аблаева Л.А. Новые направления использования бентонитовых глин Крыма. – Симферополь : Доля, 2001. – 80 с.
18. Чурсина О.А. Физико-химическая и технологическая оценка бентонитов, используемых в виноделии // Винограводство и виноделие. Сб. науч. трудов. – 2010. – Т.40. – С. 95–98.
19. Димань Т.М., Мазур Т. Г. Безпека продовольчої сировини і харчових продуктів. – К.: Академія, 2011. – 520 с.
20. Лукіянич О.П., Купчик М.П., Манк В.В. Використання природних сорбентів для кальцинації очищеного соку // Цукор України. – 2001. – №1/2. – С.28–30
21. Запольський А. К. Екологізація харчових виробництв. – К. : Вища школа, 2005. – 428 с.
22. Ткачук Н., Мельник Л., Марценюк О., Суходол В. Очищення мийної води палигорскітом // Харчова і переробна промисловість. – 2008. – №7. – С.21–24.
23. Грицьк В. Е. Новая бентонитовая (сапонитовая) провинция Украины и перспективы ее освоения // Месторождения природных адсорбентов и перспективы их использования в народном хозяйстве Украинской ССР, Киев, 1987.– С. 38–41.
24. Кулик М.Ф., Засуха Т.В., Луцюк М.Б. Сапоніт і аеросил у тваринництві та медицині. – Вінниця : Рогальська, 2012. – 362 с.
25. Овчаренко Ф.Д., Щербатюк Н.С. Тарасевич Ю.И, Супричов В.А. Сорбційні властивості Закарпатського кліноптилоліту // Доп. АН УРСР. – 1974. Серія Б. – №11. – С.1026–1029.
26. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Т., Володин В.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. – М.: Наука, 1987. – 176 с.

27. Мальований М.С., Одноріг З.С., Гузькова І.О. Модифікація природних цеолітів та перспективи їх використання // Хім. пром.-ть України – 1999. – №5. – С.10–12.
28. Голяр Н.Г. Туфи: використання в галузях економіки. – Рівне, 2002. – 30 с.
29. Гоба В.Е., Ставицкий С.С., Петренко Т.П., Ставицкий В.В. Эффективность различных сорбирующих материалов для извлечения радионуклидов из загрязненной воды // Хим. и технол. воды. – 2005. – Т. 25, №6. – С.574–584.
30. Волощук А.Г., Волощук К.О., Пастушенко Є.П., Юрійчук М.В. Шляхи використання базальтових туфів. Дослідження сорбційних властивостей. // Хімічна промисловість України. 2008. – №5(88). – С.19–23.
31. Цимбалюк В.В., Волощук А.Г., Кобаса І.М. Вплив хіміко-термічного модифікування на фізико-хімічні властивості базальтового туфу // Наук. вісник Чернівецького університету: Хімія. – 2009. – Вип. 453. – С. 63–68.
32. Чуйко А.А., Горлов Ю.И., Лобанов В.В. Химия поверхности кремнезема. – К.: Наук. думка, 1992. – 304 с.
33. Цимбалюк В.В., Волощук А.Г., Кобаса І.М. Вплив термічної обробки на сорбційні властивості базальтового туфу // Укр. хім. журн. – 2009. – Т.75, №12. – С.85–90.
34. Химия поверхности кремнезема. Строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции.– К.: Наук. думка, 1990. – 310 с.
35. Ліпієць А.А., Малишев В.О. Використання природних цеолітів типу кліноптололіт для декальцинації очищеного соку перед випарною установкою // Наук. праці нац. ун-ту харч. технологій. – 2009. – № 28. – С.41–43.
36. Ракитская Т.А., Киосе Т.А, Волощук А.Г. Влияние кислотного модифицирования базальтового туфа на каталитическую активность закрепленных ацидокомплексов палладия (II) и меди (II) кислородом воздуха // Журн. приклад. химии. – 2009. – Т.82. – №2. – С.210–215.

Summary

Woloschuk A., Kobasa I. Bogdanyuk M., Petrova H.

NATURAL MINERAL SORBENTS IN FOOD TECHNOLOGY

The ways and perspectives of utilization of natural aluminosilicates in food technologies was examined. The characteristic of structural and physico-chemical properties of layered and framework aluminosilicates was done. It was drawn a conclusion about economic and technological expediency of utilization of natural aluminosilicates in the capacity of adsorbents on such stages: lighting juices, wines, syrups, deodorization oil, as well as in water treatment and water purification technologies. The physico-chemical properties of a special type aluminosilicates - basaltic tuffs and the possibility of their use as multifunctional sorbents.

Keywords: aluminosilicates, adsorption, mineral adsorbents, clay, basalt tuff, saponite, zeolites.