

ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ИОНИТА НА ОСНОВЕ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Бул макалада иониттин химиялык туруктуулугу изилденген. Катионит формальдегидтен жана пектинкамтыган калдыктардан – алманын калдыкаралашмаларынан алынган. Катиониттин сууда ээрибешин, кислота, жегичтерге жана кычкылдандыргыч заттарга туруктуу экендиги көрсөтүлгөн.

Статья посвящена изучению химической устойчивости ионита, полученного сшивкой формальдегидом пектинсодержащих отходов – яблочных выжимок. Показано, что катионит нерастворим в воде, устойчив к действию кислот, щелочей и окислителей.

The article is dedicated to study to chemical stability ionit, got join by formaldehyde pectin containing departure - apple waste. It is shown that cationit indissoluble in water, firm to action of the acids, alkalis and oxidizers.

Пектиновые вещества встречаются практически во всех растительных материалах. Большое коммерческое значение, относительная легкость выделения, важная их роль в растительной физиологии обусловили получение пектиновых веществ из растений раньше многих гемицеллюлоз, к которым они формально принадлежат. Эти соединения были открыты более 200 лет тому назад, но долгое время даже в самом наименовании отдельных их представителей не было достаточной определенности. Следует, однако, иметь в виду, что общий термин “пектин” употребляется для описания соединений, неодинаковых по составу и, возможно, химическому строению. Поэтому им трудно дать точное определение.

В 1943 году Комитет американского химического общества впервые упорядочил номенклатуру пектиновых веществ. Однако и в настоящее время нельзя утверждать, что в этом вопросе не существует разногласий. Проблема осложняется еще и тем, что на различных стадиях роста из одного и того же растения могут быть выделены пектиновые вещества, сильно отличающиеся друг от друга. Все выделенные пектины при гидролизе дают различные пропорции L-арабинозы, D-галактозы, D-галактуроновой кислоты (табл. 1).

Таблица 1

Моносахаридный состав пектиновых веществ, % /I/

| Углевод | Сизаль | Корень гвоздики | Яблоки |
|----------------------------|--------|-----------------|--------|
| D-галактуроносовая кислота | 85 | 55 | 87 |
| D-галактоза | | 24 | 1,3 |
| L-арабиноза | 7,2 | 16 | 9,9 |
| L-рамноза | 3,3 | | 1,1 |
| D-ксилоза | | | 0,8 |
| Остаток | 2,2 | | 0,5 |

Пектины из более старых или спелых растений содержат большое количество D-галактуроносовой кислоты, из молодых-значительную пропорцию D-галактозы, L-арабинозы. По мере созревания фруктов количество пектиновых веществ в них уменьшается вследствие энзиматического гидролиза и разложения.

В природе пектин встречается в растворимой (растительные соки) и нерастворимой (первичная стенка зеленых частей растений, фруктов и корнеплодов) формах.

Не вызывают сомнения лишь данные о том, что пектины являются полимерами, построенными из 1→4 связанной α-D-галактуроносовой кислоты (рис.1), отчасти этерифицированной метанолом /1/. Пектиновые вещества сахарной свеклы в отличие от таковых из других источников содержат в положении C₂, C₃ значительное количество (около 6 %) ацетильных групп. Так как галактуроносовая кислота имеет конформацию C₁ (рис.2), образованный гликозид 1→4 является аксиаль – аксиальным /1/.

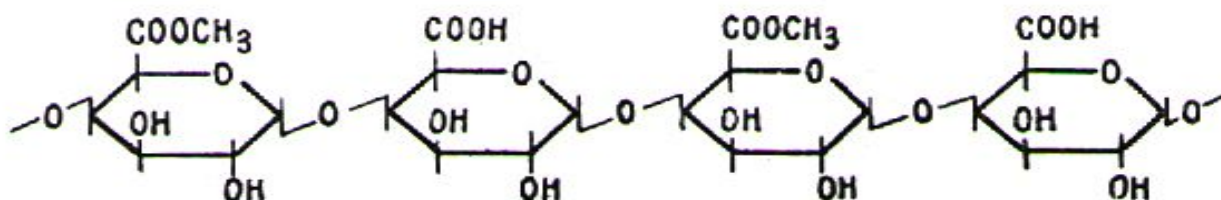


Рис.1. Частично этерифицированная цепь молекулы пектиновой кислоты

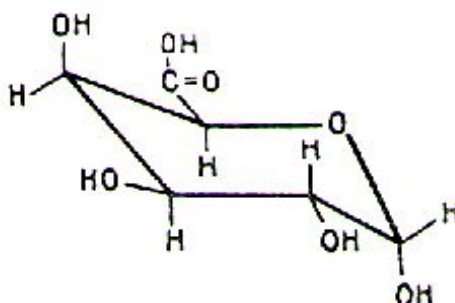


Рис.2. α-D-галактуроносовая кислота, C₁ – конформация

Консистенция овощей и плодов сильно зависит от типа и количества имеющегося пектина (табл.2), который, например, в незрелых плодах присутствует в виде протопектина, превращающегося в растворимый пектин в ходе созревания /2/.

Таблица 2

Содержание пектина в некоторых свежих плодах и растительных тканях

| Источник | Пектин, % |
|----------------------------|-------------|
| Помидоры | 0,2 – 0,5 |
| Земляника | 0,6 – 0,7 |
| Малина | 0,7 – 1,0 |
| Персики | 0,3 – 1,2 |
| Виноград | 0,2 – 1,0 |
| Яблоки | 0,5 – 1,6 |
| Груши | 1,6 – 4,5 |
| Смородина | 0,9 – 1,5 |
| Бананы | 0,7 – 1,2 |
| Абрикосы | 0,7 – 1,3 |
| Лимоны | 3,0 – 4,0 |
| Волокно хлопка | 0,7 |
| Табачный стебель | 14,24 |
| Табачный лист | 14,12 |
| Камбий сосны | 16,6 |
| Семена лимона | 6,0 |
| Корка лимона | 32,0 |
| Мякоть лимона | 25,0 |
| Репа | 10,0 |
| Сахарная свекла (пульпа) | 30,0 |
| Ананасные корки | 20,0 |
| Ананасные мембраны | 29,0 |
| Ананасные оболочки от сока | 16,0 |
| Яблоки | 4,0 – 7,0 |
| Яблочные выжимки | 15,0 – 20,0 |
| Морковь | 10,0 |

| | |
|------|------|
| Хрен | 15,0 |
|------|------|

Отходы многих предприятий пищевой промышленности (свекловичный жом, яблочные выжимки) содержат ценные полимеры, в частности, пектиновые вещества, которые могут найти широкое применение в народном хозяйстве. На их основе целесообразно получать желирующие, структурообразующие соединения, пролонгаторы, плазмозаменители, ионообменные материалы различного назначения, в том числе для выведения из организма радиоактивных и тяжелых металлов.

Производство ионообменных смол на основе природных растительных полимеров экономически более выгодно, чем производство синтетических сорбентов, так как оно обеспечивается ежегодно возобновляемой растительной сырьевой базой. К такого рода природным полимерным ионитам относятся пектиновые вещества, содержащие уже в исходной полиуроновой цепи ионогенные группы (COOH, -OH). Наличие этих групп и развитая поверхность полимера обуславливают их высокие сорбционные свойства.

Пектиновые катиониты являются нетоксичными, этим они выгодно отличаются от сополимеров стирола и дивинилбензола, при разрушении которых в процессе эксплуатации получают канцерогенные вещества. При разложении пектиновых веществ в процессе работы получают в основном D-галактуроновая кислота и ее олигомеры. Эти соединения представляют собой детоксиканты. Вследствие своей нетоксичности, благоприятных эксплуатационных характеристик пектиновые иониты могут найти широкое применение в различных отраслях промышленности как биополимеры-сорбенты /3/.

Катионит получен сшивкой пектинсодержащих отходов растительного пищевого сырья (яблочные выжимки) формальдегидом в кислой среде с обменной емкостью по 0,1 н раствору CaCl₂ – 5,7 – 5,9 мг-экв/г.

Известно, что сшивку полимеров можно отнести к основным способам придания им свойства нерастворимости, а также повышения их химической и термической стойкости.

В табл. 3 дана химическая характеристика исходного сырья.

Таблица 3

Химическая характеристика яблочных выжимок

| № п/п | Состав | Содержание на сухое вещество, % |
|-------|-------------------------------|---------------------------------|
| 1. | Содержание пектинов | 19,6 |
| 2. | Содержание целлюлозы | 60,0 |
| 3. | Дубильные и красящие вещества | 0,153 |
| 4. | Инвертный сахар | 7,49 |
| 5. | Общее содержание сахаров | 11,75 |
| 6. | Зольность | 0,217 |
| 7. | Белок (по азоту) | 0,79 |

Химическая устойчивость катионитов является одним из важных показателей при оценке их свойств. Известно, что действие щелочей, концентрированных кислот и окислителей на некоторые иониты приводит к уменьшению их обменной емкости. Определение показателя химической стойкости ионитов имеет большое практическое значение, так как дает возможность определить область применения ионитов, условия их эксплуатации и хранения.

Химическая стойкость ионитов оценивается по изменению обменной емкости ионита, по окисляемости раствора после контакта с ионитом, в отдельных случаях по уменьшению массы ионита /4/.

Нами была исследована химическая устойчивость катионита к окислителям. Химическую устойчивость катионита характеризовали по изменению полной обменной емкости после обработки 5н растворами серной кислоты и едкого натра (30 мин на кипящей водяной бане) и 10%-ным раствором H_2O_2 в течение 48 часов при комнатной температуре /5/. Полученные данные приведены в табл. 4.

Таблица 4

Изменение величин обменной емкости при контакте с растворами кислоты (5н), щелочей (5н) и перекиси водорода (10 %)

| Исходная обменная емкость по 0,1н $CaCl_2$ | Емкость после контакта с растворами | | | Сохранение емкости после обработки, % | | |
|--|-------------------------------------|------|----------|---------------------------------------|------|----------|
| | H_2SO_4 | NaOH | H_2O_2 | H_2SO_4 | NaOH | H_2O_2 |
| 5,7 | 5,19 | 5,16 | 5,47 | 91,1 | 90,6 | 96,0 |

Мы исследовали также влияние на ионит окислителей повышенной концентрации /6, 7/. Для определения устойчивости катионита к окислителям в колбочки помещали по 0,1 г катионита и заливали 10 мл окислителя заданной концентрации. После контакта при комнатной температуре в течение 7 суток катионит отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, переводили в Н-форму (окисленные перекисью водорода и персульфатом аммония) 5%-ным раствором HCl. После этого определяли COE по 0,1н раствору $CaCl_2$. Полученные данные приведены в табл.5 и на рис. 3. Как видно из табл.5, при обработке ионита окислителями повышенной концентрации, перекисью водорода от 3 до 7 М происходит значительное уменьшение обменной емкости, так COE падает на 23,5 % (см. рис.3, кр.1).

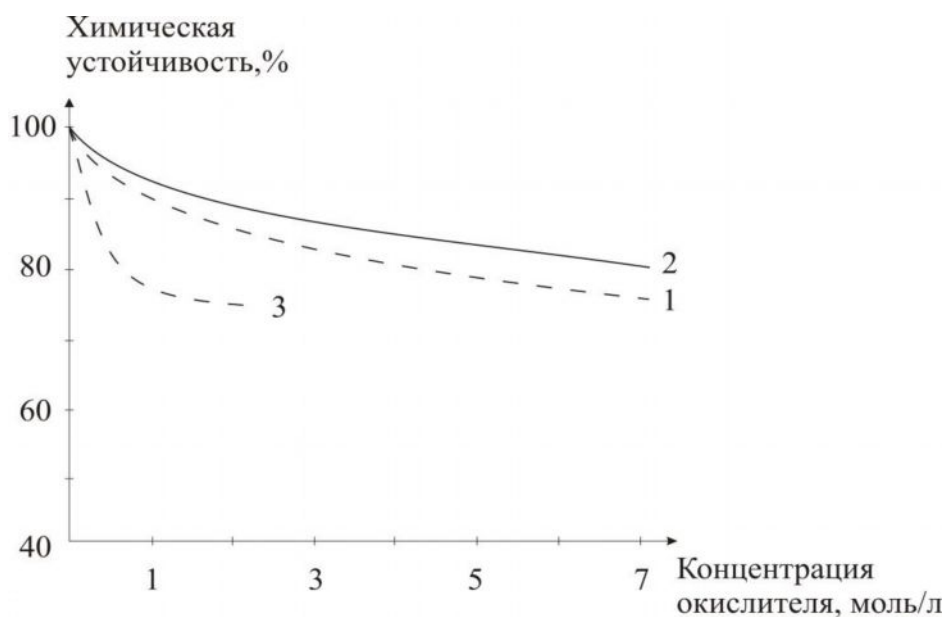


Рис.3. Влияние окислителей на изменение обменной емкости катионита

1 – H_2O_2 ; 2 – HNO_3 ; 3 – $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

При обработке азотной кислотой повышенной концентрации также происходит падение обменной емкости на 19,5 % (см. рис.3, кр.2).

Обработка персульфатом аммония также приводит к снижению обменной емкости на 17,2 % (см. рис.3, кр.3).

Длительная обработка катионита (168 часов, т.е. при экстремальных условиях) растворами H_2O_2 , HNO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ повышенной концентрации сопровождается процессом декарбоксилирования, вследствие чего катионит теряет часть ионогенных групп. Пектиновые катиониты также обнаруживают значительную потерю в весе, свидетельствующую о деструкции пектиновой макромолекулы.

Наряду с уменьшением СОЕ наблюдается возрастание влагоемкости у окисленных образцов катионита (табл. 5). Это указывает на то, что протекают деструктивные процессы по сшивке. Пространственная сетка ионита становится менее компактной, о чем также свидетельствует резкое уменьшение плотности окисленных образцов.

Таблица 5

Устойчивость катионита к обработке окислителями при комнатной температуре в течение 168 часов

Исходные данные:

Статическая обменная емкость по 0,1н CaCl₂ – 5,7 мг - экв/г, плотность – 1,275 г/мл, влагоемкость – 0,680 г H₂O катионита.

| Окислитель | Концентрация окислителя, моль/л | Обменная емкость по CaCl ₂ после обработки, мг-экв/г | Химическая устойчивость в растворе, % | Потеря в весе, % | Плотность, г/мл | Влагоемкость, г H ₂ O/г |
|---|---------------------------------|---|---------------------------------------|------------------|-----------------|------------------------------------|
| H ₂ O ₂ | 0,25 | 5,58 | 98,0 | 0,0 | 1,273 | 0,708 |
| | 0,5 | 5,41 | 95,0 | 0,0 | 1,265 | 0,710 |
| | 1,0 | 5,22 | 91,5 | 0,0 | 1,250 | 0,700 |
| | 3,0 | 4,85 | 85,1 | 1,0 | 1,150 | 0,715 |
| | 5,0 | 4,54 | 79,8 | 8,6 | 1,195 | 0,722 |
| | 7,0 | 4,36 | 76,5 | 9,1 | 1,143 | 0,691 |
| | 0,25 | 5,64 | 99,0 | 0,0 | 1,276 | 0,676 |
| HNO ₃ | 0,5 | 5,59 | 98,1 | 0,0 | 1,279 | 0,694 |
| | 1,0 | 5,29 | 92,9 | 3,5 | 1,322 | 0,705 |
| | 3,0 | 4,97 | 87,1 | 7,5 | 1,113 | 0,731 |
| | 5,0 | 4,78 | 83,8 | 9,8 | 1,149 | 0,742 |
| | 7,0 | 4,56 | 80,5 | 10,3 | 1,131 | 0,740 |
| (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ | 0,25 | 5,5 | 97,2 | 1,1 | 1,275 | 0,698 |
| | 0,5 | 4,85 | 85,1 | 5,6 | 1,218 | 0,729 |
| | 1,0 | 4,72 | 82,8 | 6,9 | 1,241 | 0,745 |

Таким образом, пектиновый сорбент устойчив к действию кислот, щелочей и окислителей. Химическая стойкость в условиях близких к рабочим составляет 91-96 %.

Список литературы

1. Pilnik V., Voragen A.G.J. – Voedingsmiddelentechnologie, 1974, 7, 26/27, p.80-83.
2. Fogarty W.M., Ward P. – Progress Ind. Microbiol., 1974, 13, p.59-119.
3. Аймухамедова Г.Б., Алиева Дж.Э., Шелухина Н.П. Свойства и применение пектиновых сорбентов. – Фрунзе: Илим, 1984. – 131 с.
4. Салдадзе К.М., Пашков А.Б., Титов В.С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. – М.: Госхимиздат, 1960. – 356 с.
5. Даванков А.Б., Зубкова Л.Б. Высокомолекулярные соединения. – М, 1960, №6. – С.884-888.

6. Липунов И.Н., Казанцев Е.И., Косарев В.М.. Известия вузов. Хим. и хим. технол., 1970, Т13, №11. – С.1607-1611.

7. Синтез и свойства ионообменных материалов / Под. ред. К.В.Чмутова. – М.: Наука, 1968. – 320 с.