

АДСОРБЦИЯ БЕЛКА НА МЕМБРАНАХ ИЗ ВТОРИЧНОГО ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, НАПОЛНЕННЫХ ДРЕВЕСНЫМ УГЛЕМ

© В.М.Седелкин, Т.О.Рябухова, Н.А.Окишева, М.Г.Поздеева

Энгельсский технологический институт (филиал)
Саратовского государственного технического университета

Поступило в Редакцию 14 февраля 2006 г.

Получены ультрафильтрационные мембраны из диацетата целлюлозы для разделения белково-углеводного сырья и изучены их адсорбционные и эксплуатационные (пористость, проницаемость и селективность) свойства.

Одним из основных способов повышения пищевой и биологической ценности молочных продуктов является включение в их рецептуру дополнительного количества белка и дефицитных аминокислот (например, лизина и треонина). Для этой цели широко используются компоненты, получаемые из вторичного молочного сырья, – сыворотки.

Молочная сыворотка является естественным побочным продуктом при производстве сыров, творога, молочно-белковых концентратов и относится к вторичным молочным продуктам. Данные о химическом составе молочной сыворотки приведены в таблице.

Молочная сыворотка содержит частицы жира и белка (во взвешенном состоянии), а также лактозу и минеральные вещества.

В настоящее время для переработки молочных продуктов широко используют мембранный метод – ультрафильтрацию [1]. Ультрафильтрация основана на задерживании мембраной растворенных частиц, когда размер частиц превышает размер пор в поверхностном слое мембраны. Задерживание растворенных частиц при ультрафильтрации может иметь место также вследствие адсорбции частиц поверхностью мембраны. Таким образом, процессу ультрафильтрации сыворотки сопутствует процесс адсорбции компонентов сыворотки мембранами. Промышленные мембраны УАМ-500, используемые для ультрафильтрации молочной сыворотки, имеют невысокую механическую прочность и практически не обладают адсорбционными свойствами. Кроме того, в рецептуру их формовочного раствора добавляют такие пластификаторы, как формамид, перхлорат магния, контакт которых с пищевыми продуктами нежелателен.

В настоящей работе рассмотрена адсорбция белков ультрафильтрационными мембранами на основе диацетата целлюлозы, ДАЦ (или во всяком случае ацетата целлюлозы со степенью замещения γ не более 240), модифицированными древесным углем (уголь

добавляли в формовочные растворы для повышения адсорбционной способности и улучшения механических свойств мембран).

Были получены ультрафильтрационные мембраны из ДАЦ методом полива с использованием наполнителя – древесного угля двух фракций: мелкой (85 мкм) и крупной (160 мкм) (получены путем просеивания через капроновые сита с соответствующими размерами ячеек). Средняя степень полимеризации ДАЦ составляла 220–250.

Макромолекулы полимера, используемые для получения мембран, должны быть достаточно жесткими или образовывать жесткие надмолекулярные структуры. Это, во-первых, облегчает получение рыхлой матрицы при формировании асимметричных мембран, а во-вторых, затрудняет расстекловывание полимера при эксплуатации мембран, препятствуя их деформации под влиянием давления. Этому требованию в полной мере соответствуют эфиры целлюлозы. Кроме того, важным фактором является инертность полимера к компонентам разделяемой системы.

Таким образом, достаточно обоснованно можно предположить, что вторичный ацетат целлюлозы – перспективный материал для создания ультрафильтрационных мембран.

Мембраны изготовили из 5, 7 и 10%-ных исходных растворов ДАЦ в ацетоне. Рассчитанное количество древесного угля помещали в ацетоновый раствор полимера и тщательно перемешивали. Для исследования адсорбции белка на мембранах использовали кровезаменяющий препарат – 10%-ный раствор альбумина, стабилизированный NaCl. Адсорбцию изучали интерферометрическим методом [2]. Экспериментальная изотерма избыточной адсорбции альбумина на мембранах, модифицированных углем, представлена на рис. 1.

Адсорбция альбумина на мембранах, модифицированных NaHCO_3 , была изучена ранее [3]. Характер полученной изотермы адсорбции свидетельствует о том, что взаимодействие адсорбат–адсорбат про-

Состав молочной сыворотки

Сыворотка	Состав, %				
	сухие вещества	молочный жир	белок	лактоза	минеральные вещества
Подсырная	6.5	0.20	0.70	4.50	0.50
Творожная	6.0	0.20	0.80	4.20	0.60

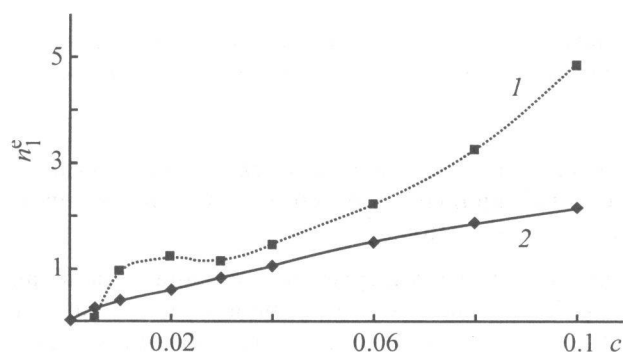


Рис. 1. Изотермы адсорбции альбумина.

n_1^e – избыточная адсорбция, c – исходная концентрация альбумина (мас%).

Мембраны модифицированы: 1 – NaHCO_3 ($n_1^e \cdot 10^{-5}$), 2 – древесным углем ($n_1^e \cdot 10^{-3}$).

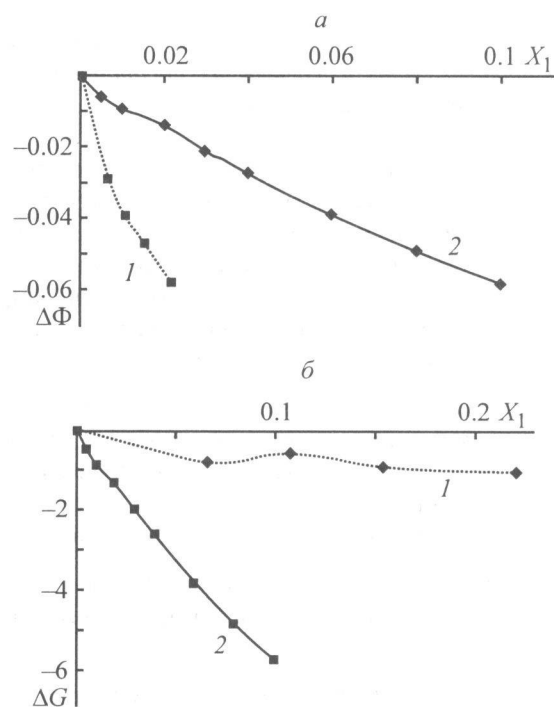
является сильнее, чем адсорбат–адсорбент, так как изотерма выпукла по отношению к оси концентраций.

Полученные результаты были обработаны методом Гиббса: рассчитаны изменения химического потенциала сорбента $\Delta\Phi$ и энергии Гиббса ΔG в зависимости от концентрации белка [4] (рис. 2).

При сопоставлении экспериментальных результатов можно сделать вывод, что адсорбционные свойства мембран, модифицированных углем, по отношению к альбумину в 100 раз выше, чем у мембран, модифицированных NaHCO_3 . Следовательно, полученные мембраны можно рекомендовать для разделения белковых смесей.

Определены также пористость мембран (распределение пор по размерам не рассматривали) и их эксплуатационные свойства: проницаемость, селективность – в зависимости от их пористости. Пористость определяли методом электронной микроскопии на микроскопе Hitachi HU-12A, разрешение 50 Å.

На рис. 3, а, б представлена зависимость пористости мембран от концентрации наполнителя для мембран, модифицированных наполнителем мелкой (85 мкм) и крупной (160 мкм) фракций. В исследуемые растворы разных концентраций добавляли древесный уголь (0.25, 0.5, 0.75, 1 г) и пересчитывали содержание в массовые проценты (c , мас%).

Рис. 2. Зависимость химического потенциала сорбента $\Delta\Phi$ ($\text{кДж}\cdot\text{кг}^{-1}$) (а) и энергии Гиббса ΔG ($\text{кДж}\cdot\text{кг}^{-1}$) (б) от концентрации раствора альбумина (мол.доля, %).

а) Мембраны модифицированы: 1 – NaHCO_3 ($x_1 \cdot 10^{-2}\%$), 2 – древесным углем.

б) Мембраны модифицированы: 1 – NaHCO_3 ($x_1 \cdot 10^{-3}\%$, $\Delta G \cdot 10$), 2 – древесным углем.

Рис. 3 показывает, что пористость зависит от концентрации исходного раствора. Мембраны из 5%-ного исходного раствора обладают большей пористостью: у модифицированных крупной фракцией древесного угля максимальное значение ее равно 18.42, мелкой фракцией – 15.33%. Пористость зависит также от концентрации наполнителя (чем выше концентрация, тем больше пористость) и от размеров частиц наполнителя: мембраны с частицами крупной фракции (160 мкм) имеют большую пористость, чем с частицами мелкой фракции (85 мкм).

Скорость фильтрации определяли на лабораторном модуле. Давление фильтрации 0.3–0.5 МПа. На рис. 4, а–в приведена зависимость проницаемости мембран от их пористости.

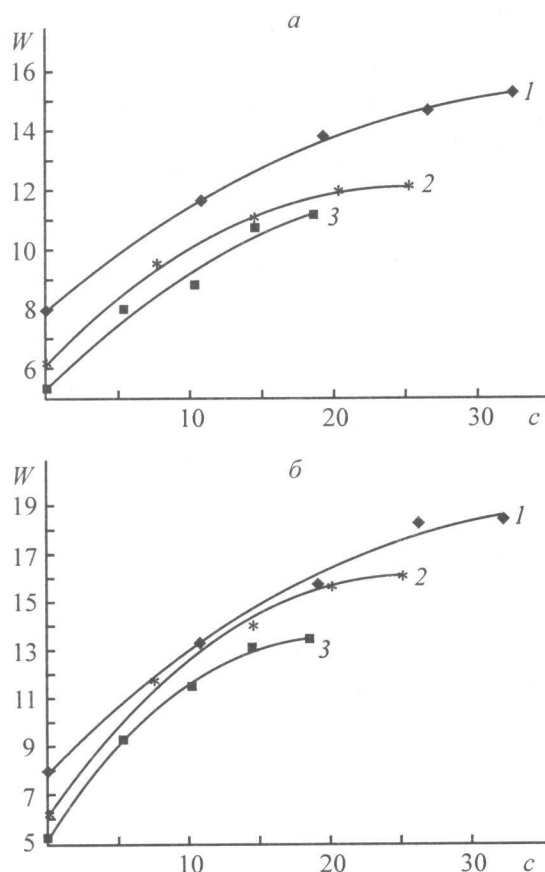


Рис. 3. Зависимость пористости мембран W (%) от концентрации наполнителя c (мас%) для мембран, модифицированных наполнителем мелкой фракции (85 $\mu\text{м}$) (а) и крупной фракции (160 $\mu\text{м}$) (б).

1 – 5%-ный исходный раствор ДАЦ в ацетоне (0–32.4 мас%), 2 – 7%-ный (0–25.3 мас%), 3 – 10%-ный (0–18.6 мас%).

Проницаемость мембран на основе 7%-ного исходного раствора ДАЦ с наполнителем мелкой фракции и 10%-го с наполнителем и мелкой и крупной фракций равна нулю (как по воде, так и по сыворотке).

Экспериментальные данные (рис. 4) показывают, что проницаемость зависит от пористости мембран. Чем больше пористость, тем выше проницаемость, следовательно, получены мембраны с большим количеством сквозных пор. Проницаемость зависит также и от концентрации исходного раствора полимера в ацетоне (наилучшей проницаемостью обладают мембраны на основе 5%-ного исходного раствора). Проницаемость по воде выше, чем по сыворотке.

Селективность мембран по белку определяли методом Кьельдаля [5]. Полученные результаты представлены в виде графика зависимости селективности от концентрации наполнителя на рис. 5. С увеличением проницаемости селективность мембран понижается. Наибольшей селективностью обладают мембраны из 5%-ных растворов с наполнителем крупной фрак-

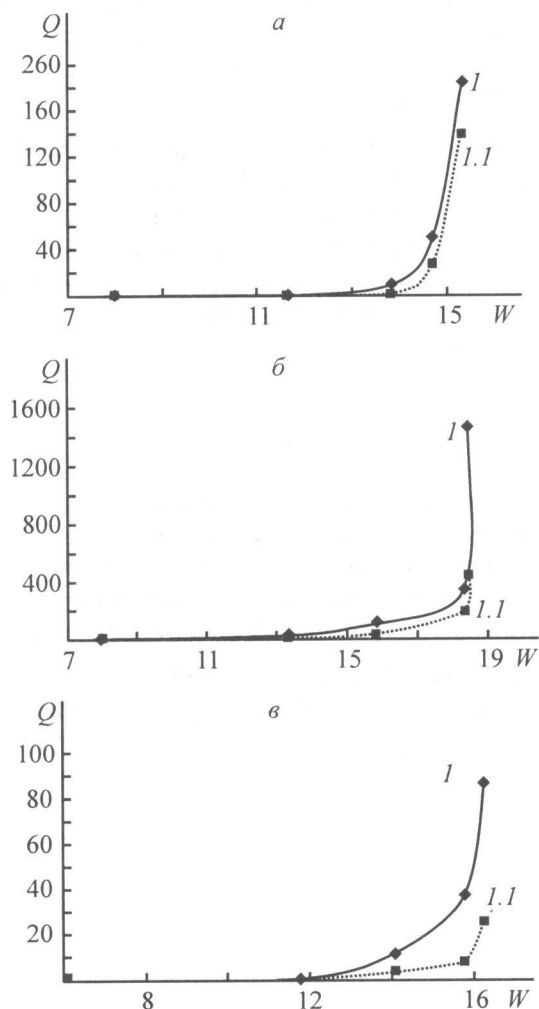


Рис. 4. Зависимость проницаемости мембран Q ($\text{л}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$) от их пористости W (%) для 5%-ного (а, б) и 7%-ного (в) исходных растворов ДАЦ в ацетоне.

Наполнитель: а – мелкой фракции (85 $\mu\text{м}$); б, в – крупной фракции (160 $\mu\text{м}$).

Проницаемость: I – по воде, I.1 – по сыворотке.

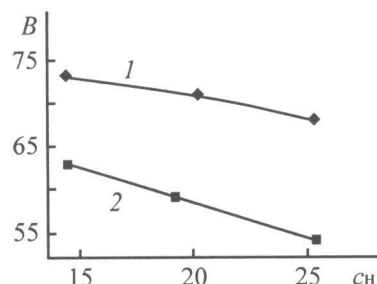


Рис. 5. Зависимость селективности B (%) от концентрации наполнителя c_H (мас%).

Наполнитель крупной фракции (160 $\mu\text{м}$), исходная концентрация наполнителя 14.5–25.3%.

Исходный раствор ДАЦ в ацетоне: 1 – 5%-ный, 2 – 7%-ный. Исходная концентрация наполнителя 14.5–25.3% и пористостью 15%. Однако с увеличением концентрации исходного раствора селективность уменьшается. Таким образом, полученные ре-

зультаты (рис. 5, кривые 1, 2) показывают, что мембраны на основе 5%-ных растворов обладают оптимальными свойствами по всем показателям (пористость, проницаемость, селективность).

Для исследуемых мембран проницаемость изменяется от 0.17 до 24.45 л·м⁻²·мин⁻¹ по воде и от 0.07 до 7.2 л·м⁻²·мин⁻¹ по сыворотке. Для промышленных мембран УАМ-500 проницаемость составляет 21.3 и 0.32 л·м⁻²·мин⁻¹ по воде и сыворотке соответственно. Селективность изменяется от 50 до 75% (для промышленных мембран УАМ-500 селективность 62%).

Выводы

1. Использование растворов ацетата целлюлозы с древесным углем в качестве наполнителя позволяет значительно повысить адсорбционные параметры мембран: они по отношению к альбумину в 100 раз выше, чем у мембран, модифицированных NaHCO₃.
2. Наполнитель (древесный уголь) выполняет в растворе роль механической примеси, на границе с ко-

торой при испарении растворителя образуются поры, о чем свидетельствует увеличение проницаемости (получены мембраны с большим количеством сквозных пор); общая пористость изменяется в интервале 13–18%. Как следствие их проницаемость по сравнению с промышленными образцами увеличивается по воде на 3, а по сыворотке на 7 л·м⁻²·мин⁻¹.

Список литературы

- [1] Фетисов А.М., Чагаровский А.П. Мембранные молекулярно-ситовые методы переработки молока. М.: Агропромиздат, 1991. 272 с.
- [2] Киселев А.В., Шикалова И.В. // Адсорбция жирных спиртов и фенолов из водных растворов на сажах. 1956. Т. 30. Вып. 1. С. 94–108.
- [3] Седелкин В.М., Суркова А.Н., Денисова Г.П., Рамазаева Л.Ф. // ЖПХ. 2005. Т. 78. № 8. С. 1292–1295.
- [4] Гиббс Дж. Термодинамические работы. М.;Л.: Химия, 1950. 492 с.
- [5] Коренман Я. И. Практикум по аналитической химии: Учеб. 2-е изд., перераб. и доп. Воронеж: ВГУ, 1989. 320 с.