

Uticaj bakarnih i aluminijumovih jona i njihovih smeša na izdvajanje pektina iz soka šećerne repe

Tatjana A. Kuljanin¹, Nevena M. Mišljenović¹, Gordana B. Koprivica¹, Lidija R. Jevrić¹, Jasna P. Grbić²

¹Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, Srbija

²Univerzitet u Novom Sadu, Naučni institut za prehrambene tehnologije, Novi Sad, Srbija

Izvod

Odstranjivanje nepoželjnih makromolekularnih jedinjenja pri čišćenju soka šećerne repe i kod hemijske obrade melase, predstavlja problem u industriji šećera. Klasičnim postupkom, najčešće upotrebom CaO odnosno Ca(OH)₂, ne može se odstraniti ni polovina nesarharoznih materija sadržanih u soku šećerne repe pošto je afinitet vezivanja kalcijuma sa nepoželjnim makromolekulima jako mali. Proučavana je mogućnost primene jedinjenja Al₂(SO₄)₃ kao i smeše Al₂(SO₄)₃ i CuSO₄ zbog izuzetne efikasnosti vezivanja Al³⁺ i Cu²⁺ sa makromolekuloma soka šećerne repe. Ovi joni hemijskim putem izazivaju proces razelektrisanja i taloženja pektina. Efikasnost procesa praćena je merenjem zeta potencijala model rastvora pektinskih preparata. Eksperimentalno je potvrđen Gouy–Chapman–Stern-ov model dvojnog električnog sloja kod pektina šećerne repe. Utvrđeno je da zeta potencijal menja znak u intervalu koncentracija Al₂(SO₄)₃ od 141,5 do 182 mg/g pektina, što je znatno manje od količine CaO upotrebljenog u klasičnom postupku čišćenja soka šećerne repe (oko 9 g/g pektina soka šećerne repe).

Ključne reči: pektini, šećerna repa, CuSO₄, Al₂(SO₄)₃, zeta potencijal.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Čišćenje sirovog soka u preradi šećerne repe je važna operacija kojom se odstranjuju nesarharozne materije radi dobijanja što kvalitetnijeg finalnog proizvoda – konzumnog belog šećera. Najveći broj postrojenja kod nas, projektovan je za hemijsku obradu korišćenjem CaO u obliku Ca(OH)₂. Ovim postupkom, ne može se odstraniti ni polovina nesarharoznih materija sadržanih u soku šećerne repe. Veći deo nesarharoznih materija (oko 60%) čine makromolekularna jedinjenja, pre svega pektini i proteini. Koagulaciona moć i afinitet vezivanja kalcijuma sa makromolekulima soka šećerne repe je jako mali. Potrebne su velike količine ovog koagulantna u svakodnevnoj proizvodnji šećera (oko 15 g_{CaO}/100 g_{SM soka}). Kalcijum zbog svog izraženog apsorpcionog svojstva može prouzrokovati neželjeni proces alkalizacije zemljišta u neposrednom okruženju fabrike šećera [1].

Za većinu koloida u prirodi karakteristično je negativno naelektrisanje na površini čestice. Kod makromolekula šećerne repe, pre svega pektina ovo naelektrisanje je nastalo disocijacijom funkcionalnih grupa i adsorpcijom jona iz okolnog rastvora [2–4].

Ponašanje naelektrisanih koloidnih čestica, bazira se na postojanju dva osnovna sloja koja okružuju česticu – nepokretni (Stern-ov) i difuzioni sloj koji zajedno nose naziv dvojni električni sloj. U elektrokinetičkim poja-

NAUČNI RAD

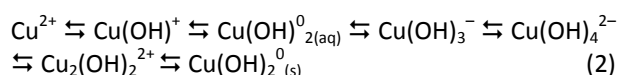
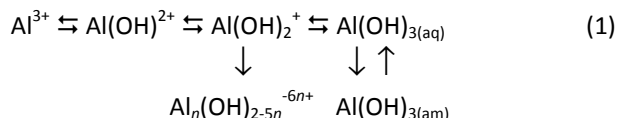
UDK 664.1:664.126:54

Hem. Ind. 67 (1) 69–76 (2013)

doi: 10.2298/HEMIND120213043K

vama učestvuju isključivo joni iz difuzionog sloja. U ovom radu je usvojen Gouy–Chapman–Stern-ov (GCS) model dvojnog električnog sloja [3,5]. Potencijal na površini na kojoj je još uvek moguće hidrodinamičko kretanje jona (slika 1, ravan smicanja) lako je merljiva veličina i označava se kao elektrokinetički ili zeta potencijal, ζ [6,7].

Dovođenjem zeta potencijala blizu nulte vrednosti ostvaruju se uslovi za efikasnu koagulaciju i taloženje [3–6]. Dodavanjem katjona većeg naelektrisanja dolazi do razelektrisanja makromolekula. Najefikasnije su soli koje daju katjonske produkte hidrolize [8–10]. Al³⁺ je često korišćen u obliku hidrolizujuće soli Al₂(SO₄)₃ za prečišćavanje svežih i otpadnih voda [10–12]. Uprošćene šeme hidrolize Al³⁺ i Cu²⁺ sa promenom pH vrednosti, mogu se prikazati na sledeći način [13,14]:



Sa porastom pH vrednosti i koncentracije jona Cu²⁺ i Al³⁺, stvaraju se različiti oblici hidrolize uključujući nehidrolizovane metalne jone: prvi produkti hidrolize (MeOH⁺), dimerni oblici, Me₂(OH)₂²⁺, kao i polimerni produkti hidrolize [10,14].

Afinitet vezivanja dvovalentnih metalnih jona, proučavan je na pektinima i derivatima pektina limuna i šećerne repe. Utvrđen je sledeći redosled afiniteta vezi-

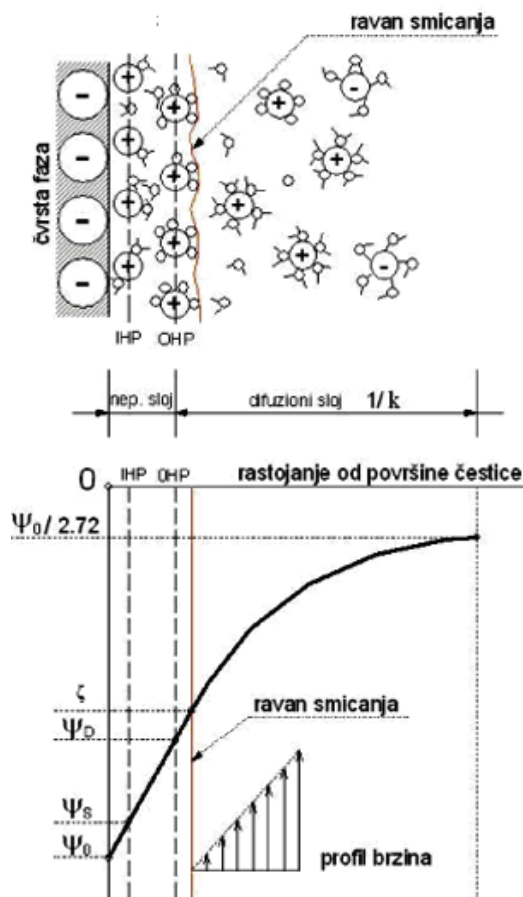
Prepiska: T.A. Kuljanin, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija.

E-pošta: kuljanin@uns.ac.rs

Rad primljen: 13. februar, 2012

Rad prihvaćen: 26. april, 2012

vanja metalnih jona: $\text{Cu}^{2+} \approx \text{Pb}^{2+} \gg \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} \sim \text{Ni}^{2+} \geq \text{Ca}^{2+}$ [15].



Slika 1. Gouy–Chapman–Stern-ov (GCS) model dvojnog električnog sloja sa označenom pozicijom ravni smicanja i zeta potencijalom ζ [5].

Figure. 1. Gouy–Chapman–Stern's (GCS) model of the double electrical layer with marked position of the shear plane and the zeta potential, ζ [5].

Cu^{2+} imaju mnogo veću efikasnost vezivanja u poređenju sa Ca^{2+} . Međutim, primena Cu^{2+} je ograničena sa ekološkog stanovišta (kod poljoprivrednog zemljišta, granična vrednost je $50 \text{ mg}_{\text{Cu}}/\text{kg}_{\text{SM}}$) [16]. Istraživanja su pokazala da su soli CaCl_2 , CuSO_4 i AlCl_3 efikasnije u izdvajanju pektina od uobičajeno korišćenog CaO u industriji šećera [17].

Ispitivanjem upotrebe Al^{3+} za uklanjanje huminskih materija iz vode, utvrđeno je da zeta potencijal menja znak pri koncentraciji $\text{Al}^{3+} \sim 3 \text{ mg}_{\text{Al}}/\text{mg}_{\text{SM}}$ na pH 7 [10]. Istraživanjem upotrebe $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ u toku hemijske obrade melase, nađene su optimalne količine Al^{3+} ($0.2 < c < 0.4 \text{ mol/l}$) za postizanje nulte vrednosti zeta potencijala [8]. Eksperimentalno je potvrđen GCS model dvojnog električnog sloja kod pektina šećerne repe u prisustvu jona Cu^{2+} [6]. Promena zeta potencijala pektinskih makromolekula proporcionalna je količini Cu^{2+} dodatih u

obliku CuSO_4 . Pri koncentraciji jona Cu^{2+} većoj od $100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ dolazi do promene predznaka zeta potencijala.

Iako ekološki neprihvatljivi, rezultati ispitivanja sa Cu^{2+} dati su zbog izuzetne adsorpcione moći ovih jona [6]. Aluminijumove soli su povoljnije, ne samo iz ekonomskih razloga, nego i zbog očuvanja životne sredine.

Poznato je da na adsorpciju metalnih jona a samim tim i na efekat koagulacije, ima uticaj i prisustvo drugih jona iste ili različite valence. Kompeticija različitih jona, proučavana je, pre svega, na huminskim materijama i u zemljištu [18].

Cilj ovog rada je ispitivanje mogućnosti primene jedinjenja $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ čistog ili sa dodatkom male količine CuSO_4 za prečišćavanje soka šećerne repe. Izvršeno je poređenje delovanja Al^{3+} sa delovanjem Cu^{2+} i Ca^{2+} na efikasnost uklanjanja pektina. Nakon pretpostavke da će mala količina Cu^{2+} uticati na poboljšanje koagulacionih karakteristika Al^{3+} , proučavano je i zajedničko dejstvo ovih jona u smešama različitih proporcija.

EKSPERIMENTALNI DEO

Materijal

Za utvrđivanje uticaja različitih količina koagulanata CuSO_4 i $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (čistih ili u vidu smeša) na zeta potencijal koloidnih čestica, korišćeni su model rastvori preparata pektina. Pektinski preparati su izolovani iz presovanih rezanaca (suva masa: 72,5%) dobijenih pri industrijskoj preradi šećerne repe fabrike šećera iz Žablja. Soli CuSO_4 i $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ korišćene su u kristalo-hidratnom obliku ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) u vidu vodenih rastvora. Proizvođač navedenih soli je Zorka Pharma, Šabac (čistoća obe soli je iznosila 99,0 mas.%). Prilikom upotrebe Al -soli, za korekciju pH vrednosti korišćen je Na_2CO_3 .

Metoda izolovanja pektinskih preparata

Dve vrste pektinskih preparata su izolovane ekstrakcijom u kiselim uslovima u skladu sa standardizovanom laboratorijskom procedurom [19]. Vrednosti pH, temperature i vreme trajanja ekstrakcije iznosili su za preparat P_1 : pH 1,0; $t = 75 \text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = 1,0 \text{ h}$, dok je za preparat P_2 : pH 3,5; $t = 95 \text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = 1,5 \text{ h}$. Ekstrakcija svakog preparata je ponovljena tri puta. Zbog razlike u ekstrakcionim uslovima, dobijeni pektinski preparati su bili različitog sastava i stepena esterifikacije. Ekstrakcija pektinskog preparata P_1 , opisana je u literaturi [6]. Postupak izolovanja je sledeći: izvršeno je šestostruko ispiranje sveže isečenih rezanaca šećerne repe destilovanim vodom zakišljenom sa HCl do pH 5,5. Ekstrakcija je izvedena diskontinualno pomoću vodenog rastvora HCl u ekstraktoru zapremine 2 dm^3 . Odnos rezanaca i ekstrakcionog rastvora HCl, iznosio je 1:10. Višestepenom precipitacijom sa 70% etanolom, iz ekstrakta je odvojena visoko molekularna frakcija koloida. Istaloženi

koloidi su ostavljeni preko noći da sedimentiraju a dobijena pogača je isprana sa 70% etanolom. Pektinski preparati su nakon taloženja i čišćenja, sušeni u vakuum sušnici 12 sati na temperaturi od 70 °C [6,19].

Metoda određivanja sadržaja galakturonske kiseline i stepena metil esterifikacije

Za kvantitativno određivanje čistoće pektinskih preparata preko sadržaja galakturonske kiseline, primenjena je titraciona metoda. Princip ove metode je volumetrijsko određivanje ekvivalenta ukupnih karboksilnih grupa galakturonske kiseline. Ekvivalent slobodnih karboksilnih grupa određen je potenciometrijskom titracijom rastvora pektinskog preparata sa 0,01 M NaOH modifikovanom metodom Deuel-a [19]. Estarski vezane karboksilne grupe određivane su dodavanjem 0,1 M NaOH u rastvor pektinskog preparata uz mešanje (po metodi Shultz-a). Nakon stajanja i dodavanja HCl, izvršena je potenciometrijska titracija rastvorom 0,01 M NaOH. Iz utroška baze, izračunat je sadržaj estarski vezanih grupa.

Sadržaj galakturonske kiseline, Gal.A, tj. čistoća pektinskog preparata, izračunata je preko jednačine (1) [19]:

$$\text{Gal.A} = \frac{100m_g}{g} \left[\frac{g_{\text{gal.kis.}}}{100 g_{\text{s.M.}}} \right] \quad (1)$$

Masa čiste galakturonske kiseline, m_g , izražena preko ekvivalenta slobodnih (X) i ekvivalenta metil-esterifikovanih karboksilnih grupa (Y), data je jednačinom (2) gde su: 176 i 190 – molske mase anhidrovane slobodne galakturonske odnosno metil-esterifikovane galakturonske kiseline (g/mol):

$$m_g = 176X + 190Y \text{ [g]} \quad (2)$$

Stepen metil-esterifikacije (DM) uzorka pektina, izračunat je preko izraza:

$$\text{DM} = 100 \frac{Y}{X+Y} \text{ [%]} \quad (3)$$

Određivanje kapaciteta vezivanja katjona

Kapacitet vezivanja katjona sa makromolekulima pektina, CBC_t , izračunat je iz uprošćenog izraza (4). Ovde se usvaja da u vezivanju katjona učestvuju samo slobodne karboksilne grupe galakturonskih kiselina [20]:

$$\text{CBC}_t = \frac{\text{Gal.A} \left(1 - \frac{\text{DM}}{100} \right)}{176} \left[\frac{\text{mmol}}{g_{\text{SM}}} \right] \quad (4)$$

gde je vrednost 176 molska masa anhidrovane galakturonske kiseline (g/mol).

Kod određivanja sastava pektinskih preparata, merenja su ponovljena dva puta. Ukoliko je razlika između dva rezultata istog eksperimenta iznosila više od 5%, merenja su ponovljena više puta. Rezultati su prikazani u tabeli 1.

Priprema model-rastvora pektinskih preparata

Ispitivanja su izvedena sa preparatima pektina u model rastvorima. Korišćeni su 0,1 mas.% vodeni rastvori pektinskih preparata, označeni sa P₁ i P₂. Ova koncentracija je izabrana tako da odgovara srednjoj vrednosti koncentracije pektina u soku šećerne repe [3,6]. Radni rastvori koji su dobijeni rastvaranjem 1 g pektinskog preparata u 250 cm³ destilovane vode, ostavljeni su preko noći da nabubre. Nakon toga, dopunjeni su destilovanom vodom do 1 dm³, a za svako merenje je odvajano po 50 cm³. Pri svakom merenju, pipetom je ubacivana odgovarajuća količina koagulanata u cm³ (čisti rastvori Al₂(SO₄)₃, CuSO₄ ili njihove smeše) da bi se dobile tražene koncentracije koagulanata (mg/dm³).

Plan eksperimenta

Rastvori CuSO₄ i Al₂(SO₄)₃, dobijeni su rastvaranjem 1 g ovih soli u 200 cm³ destilovane vode. Pored čistih rastvora, u toku merenja zeta potencijala, korišćene su i smeše rastvora u sledećim masenim odnosima Al₂(SO₄)₃ i CuSO₄ (računato na čistu so): 1:4; 2:3; 3:2 i 4:1. Iz ovih rastvora, pipetom je uzimana odgovarajuća zapremina (cm³) i dodavana u 50 cm³ 0,1 mas.% rastvora pektinskih preparata, da bi se dobile odgovarajuće koncentracije koagulanata. Ove koncentracije su iznosile: 30, 60, 90, 120, 150, 180 i 210 mg/dm³.

Sva merenja su obavljena na pH 7. Pri toj pH vrednosti, soli imaju ograničenu rastvorljivost (minimalna rastvorljivost Al-soli u vodi je na pH 6,3 dok je za Cu-soli, pH 6,8). Izoelektrična tačka vodenog rastvora Al₂(SO₄)₃ je na pH 8 što znači da će na neutralnoj pH vrednosti dominirati katjonski oblici hidrolize [10]. Zbog nepotpune hidrolize Al₂(SO₄)₃, mora se dodati ekvivalentna količina baze (u našem slučaju, Na₂CO₃) da bi rastvor postigao pH 7 [21]. U ovom radu, Na₂CO₃ je do-

Tabela 1. Sastav i kapacitet vezivanja katjona kod pektinskih preparata
Table 1. Composition and cation binding capacity of pectin preparations

Pektinski preparat	Suva materija SM, g/100 g	Ekvivalent slobodnih COOH grupa, X×10 ⁵	Ekvivalent esterifikovanih COOH grupa, Y×10 ⁵	Sadržaj galakt. kiseline, Gal.A, g/100 g	Stepen esterifikacije, DM, %	Kapacitet vezivanja katjona, CBC _t , μmol/g
P ₁	82,25	10,60	27,55	66,31	72,21	1,045
P ₂	80,35	24,58	16,05	72,24	39,50	2,480

dat u ekvimasenom odnosu (1:1,07) računato na čistu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Postupak primene koagulanata

Nakon dodavanja predviđene količine koagulanata (I–VI, tabela 2) u uzorke preparata, podešena je pH vrednost i rastvor je intenzivno mešan u toku 30 min pomoću magnetne mešalice (brzina mešanja je iznosila 500 obrt/min). Nakon odležavanja rastvora u trajanju od 5 min, izmeren je zeta potencijal bistrog dela rastvora. Merenja su obavljena na sobnoj temperaturi sa 7 različitih koncentracija koagulanata.

Metoda merenja zeta potencijala

Zeta potencijal je određivan elektroforetskom metodom pomoću komercijalnog aparata ZETA-METER ZM 77 [22]. Postupak rada je jednostavan: ćelije za elektroforezu se napune rastvorom, zatim priključe na elektrode za jednosmernu struju i podese željeni napon. Izmeri se vreme za koje čestica pređe jednu standardnu mikrometarsku podelu na stereoskopskom mikroskopu. Iz srednje vrednosti tog vremena za 20 čestica na osnovu dijagrama (baziranog na jednačini Helmholtz–Smoluchowski za elektroforetsku pokretljivost koloidnih čestica), očitava se vrednost zeta potencijala koloidnih čestica u rastvoru [3]. Sva merenja su ponovljena tri puta a rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja. Eksperimenti su izvedeni pri uvećanju 6× na stereoskopskom mikroskopu sa podešenim naponom od 150 V. Neposredno pre merenja zeta potencijala, izmerene su temperature rastvora. Zeta potencijal očitava se dijagrama, pomnožen je sa korekcionim faktorom za datu temperaturu [22].

REZULTATI I DISKUSIJA

Sastav i kapacitet vezivanja katjona pektinskih preparata prikazan u jednačini (4) dat je u tabeli 1. Osnovni parametri pektinskog preparata određeni su po metodi AOAC [19].

U skladu sa opisanim ekstrakcionim uslovima, dobijeni preparati se razlikuju po stepenu metilesterifikacije. Upoređenjem vrednosti ekvivalenata slobodnih –COOH grupa (X) za P_1 i P_2 , lako se zapaža da P_1 ima

skoro 2,5 puta manje slobodnih –COOH grupa. Kapacitet vezivanja katjona (CBC_t) proporcionalan je ekvivalentu slobodnih –COOH grupa od kojih zavisi naelektrisanje površine pektinskih čestica (tabela 1).

Fenomen neutralizacije naelektrisanja pri čemu dolazi do izmene predznaka zeta potencijala nije dovoljno razjašnjen sa fizičko–hemijom aspekta [4,9]. Prema Chapman–Stern–Graham modelu, nepokretni Sternov sloj se sastoji od unutrašnje Helmholtzove površine (IHP) i spoljašnje Helmholtzove površine (OHP) čiji su potencijali označeni sa ψ_{IHP} i ψ_{OHP} (slika 1). Vrednost $\psi_0/2.72$ na slici 1 predstavlja postignuto stacionarno stanje površinskog potencijala ψ_0 na nekom rastojanju od površine čestice.

Prema usvojenom modelu, specifična adsorpcija se odvija u unutrašnjem Helmholtzovom sloju. Cu^{2+} sa većim prečnikom ($r_{\text{Cu}^{2+}} = 0,080$ nm, $r_{\text{Al}^{3+}} = 0,057$ nm) koji imaju manji stepen hidratacije od Al^{3+} , prvenstveno se adsorbuju u IHP ravni nepokretnog Sternovog sloja neutrališući negativno površinsko naelektrisanje pektinskih čestica [23]. Nakon toga, adsorbuju se Al^{3+} dok anjoni (SO_4^{2-} i OH^-) formiraju sekundarni sloj usled elektrostatičkog privlačenja sa jonima Cu^{2+} i Al^{3+} iz Sternovog sloja.

U toku specifične adsorpcije javljaju se dve vrste sila (elektrostatičko privlačenje i Londonove disperzione sile), pa naelektrisanje Al^{3+} i Cu^{2+} može postati veće po apsolutnoj vrednosti od naelektrisanja površine pektina. To dovodi do izmene znaka naelektrisanja odnosno zeta potencijala površine pektina.

U neposrednoj blizini OHP ravni koja prolazi kroz centre Al^{3+} i Cu^{2+} privučenih samo elektrostatičkim silama, nalazi se površina smicanja (slika 1). Prema ovom modelu, promena elektrokinetičkog potencijala između Helmholtzovih površina je linearna i zavisi od koncentracije i stepena hidratacije Cu^{2+} i Al^{3+} . Posmatrano samo u difuznom sloju, ta promena ima eksponencijalni pad u skladu sa Boltzmann-ovom distribucijom.

U ovom radu, izneta je pretpostavka da se sa povećanjem koncentracije Al^{3+} i Cu^{2+} , povećava udeo specifične adsorpcije ovih jona u odnosu na udeo elektrostatičkih Kulonovih sila. Kao posledica, dolazi do pomeranja površine smicanja u pravcu difuznog sloja tj. do

Tabela 2. Količine čistih koagulanata (I i VI) i njihovih smeša (II–V) za postizanje nulte vrednosti zeta potencijala
Table 2. Amounts of pure coagulation (I and VI) and their preparation (II–V) to achieve a zero value zeta potential

Koagulant	Preparat P ₁		Preparat P ₂	
	mg/dm ³	mg/g _p	mg/dm ³	mg/g _p
I	100% CuSO ₄	100	82	114,0
II	20% Al ₂ (SO ₄) ₃ + 80% CuSO ₄	106	104	145,0
III	40% Al ₂ (SO ₄) ₃ + 60% CuSO ₄	163	158	219,0
IV	60% Al ₂ (SO ₄) ₃ + 40% CuSO ₄	164	162	225,0
V	80% Al ₂ (SO ₄) ₃ + 20% CuSO ₄	140	120	167,0
VI	100% Al ₂ (SO ₄) ₃	120	102	141,5

njegovog sabijanja ($1/k$ na slici 1) i povećanja udela nepokretnog Sternovog sloja. Nakon postizanja nulte vrednosti naelektrisanja (izoelektrična tačka), daljim dodavanjem koagulanata zeta potencijal menja predznak. Tom prilikom prvo iščezava difuzioni deo dvojnog električnog sloja, da bi se potom ponovo stvorio sa naelektrisanjem suprotnog predznaka. Treba naglasiti da je u ovim proučavanjima usvojen nepromenjeni potencijal čvrste faze, ψ_0 . Međutim, ovo ne mora biti tačno pošto prisustvo pozitivnih jona koji se jako adsorbuju (specifična adsorpcija) teži da potencijal ψ_0 učini pozitivnijim [24]. Uz upotrebu relativno malih količina koagulanata (najčešće hidrolizujućih soli), zeta potencijal bi se mogao koristiti za kontrolu neutralizacije naelektrisanja makromolekula soka šećerne repe. Predoziranje koagulanata (iznad nultog zeta potencijala) dovodi do izmene predznaka naelektrisanja što prouzrokuje restabilizaciju koloidnog rastvora i nemogućnost koagulacije [10].

Na slikama 2 i 3 prikazani su uticaji Al^{3+} i Cu^{2+} kao i njihovih smeša na promenu zeta potencijala površine pektinskih makromolekula.

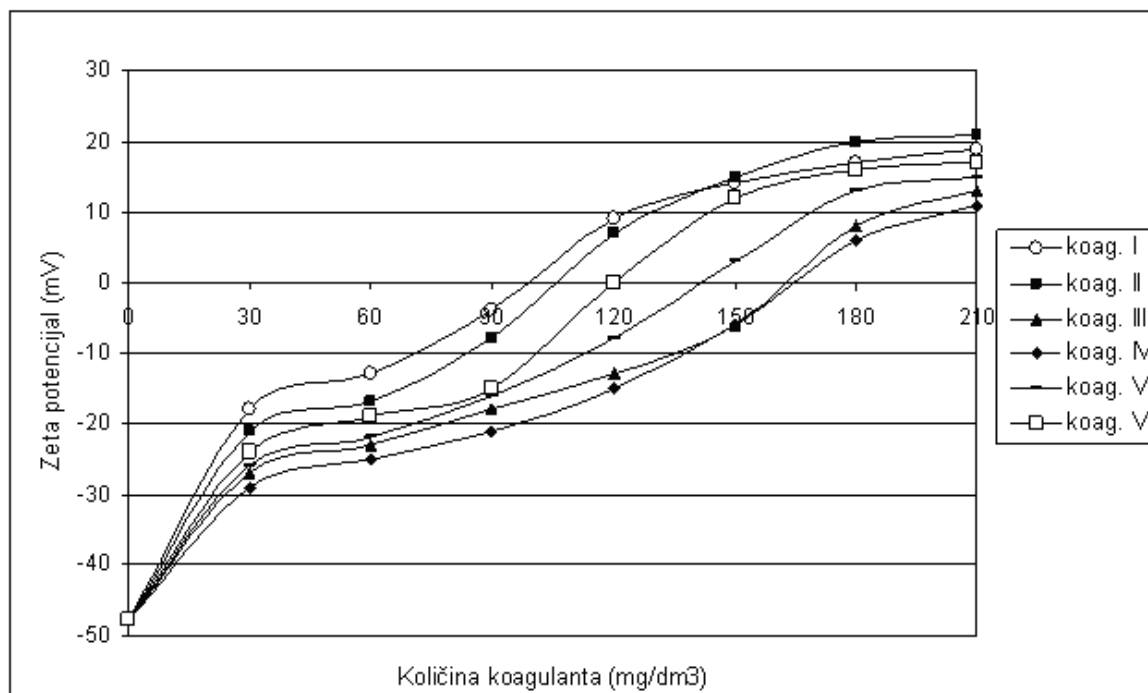
Promena predznaka zeta potencijala od negativne ka pozitivnoj vrednosti u ispitivanom intervalu koncentracija $Al_2(SO_4)_3$ i $CuSO_4$ pokazuje da pored jonske izmene i sniženja površinskog potencijala ψ_0 , dolazi i do specifične adsorpcije Al^{3+} i Cu^{2+} u unutrašnjem Helmholtzovom sloju. Ukupno naelektrisanje koje nose Al^{3+} i Cu^{2+} (kao i H^+ iz rastvora) postaje veće po apsolutnoj vrednosti od negativnog naelektrisanja na površini pek-

tinskih čestica usled prisustva disociranih karboksilnih grupa.

Negativna vrednost zeta potencijala smanjuje se proporcionalno dodatoj količini koagulanata. To ukazuje na mogućnost da se kontrolisanim doziranjem koagulanata $Al_2(SO_4)_3$ i $CuSO_4$, vrednosti zeta potencijala mogu održavati na oko 0 mV što je osnovni preduslov za početak procesa koagulacije. Granične koncentracije koagulanata (mg/dm^3 ; mg/g_p) kada zeta potencijal dostiže 0 mV, date su u tabeli 2.

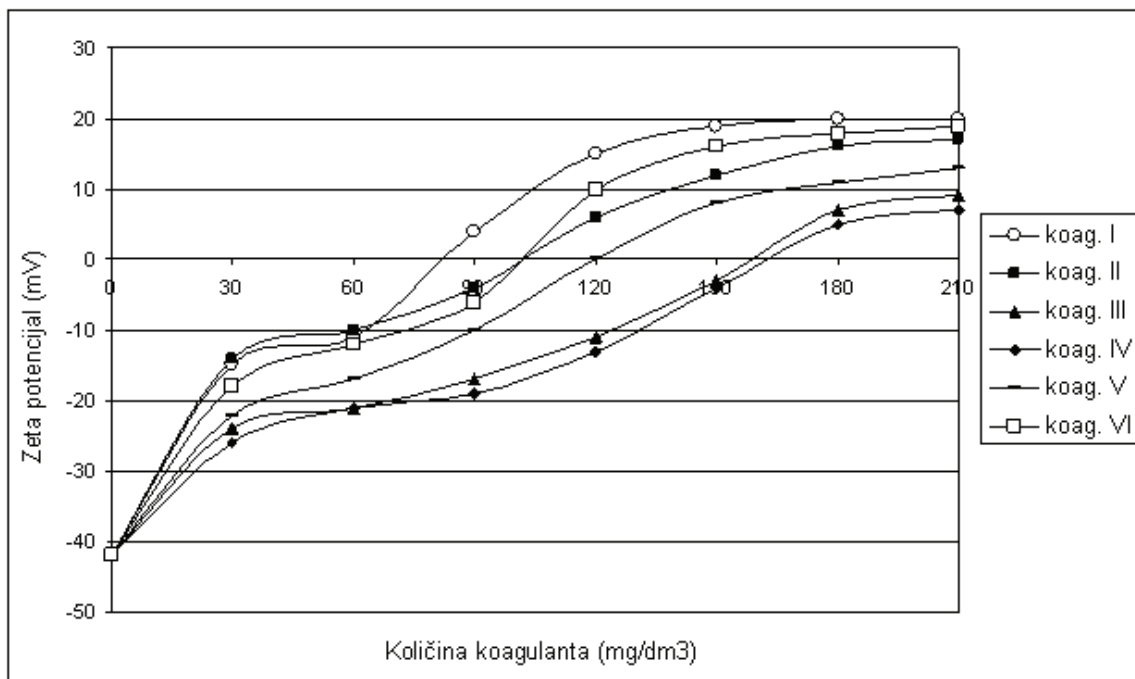
Za oba ispitivana preparata potrebne su manje količine Cu^{2+} u poređenju sa Al^{3+} da bi vrednost zeta potencijala dostigla nulu. To se može objasniti izrazitim afinitetom vezivanja Cu^{2+} pošto ovaj jon zauzima prvo mesto u ranije iznetom redosledu selektivnosti vezivanja jona. Prema poznatom Schulze–Hardy-jevom pravilu, joni veće valence kao što su Al^{3+} , trebalo bi pri mnogo manjoj količini da snize zeta potencijal na nulu. Rezultati (tabela 2) pokazuju da je za postizanje nulte vrednosti zeta potencijala potrebna najmanja količina koagulanata I (100% $CuSO_4$) u iznosu od $100 mg/dm^3$ ili $151,5 mg/g_p$ (preparat P_1) dok je za preparat P_2 , ta vrednost još manja i iznosi $82 mg/dm^3$ ili $114 mg/g_p$. Preparat P_2 pokazuje nešto bolja koagulaciona svojstva jer ima veći kapacitet vezivanja katjona (tabela 1).

U poređenju sa rezultatima uklanjanja huminskih materija iz vode gde je utvrđeno da zeta potencijal menja znak pri koncentraciji $3 g_{Al}/g_{SM}$ na pH 7, ovde su količine $Al_2(SO_4)_3$ za postizanje nultog zeta potencijala znatno manje ($182 mg/g_p$ za P_1 i $141,5 mg/g_p$ za P_2).



Slika 2. Uticaj količine koagulanata (I–VI) na promenu zeta potencijala rastvora pektinskog preparata P_1 .

Figure. 2. The effect of coagulants content (I–VI) on the change of zeta potential of the pectin solution preparation P_1 .



Slika 3. Uticaj količine koagulanata (I–VI) na promenu zeta potencijala rastvora pektinskog preparata P₂.

Figure 3. The effect of coagulants amount (I–VI) on the change of zeta potential of pectin solution preparation P₂.

U fazi čišćenja soka šećerne repe upotrebi se oko 2,2 mas.% CaO (računato na sok). Ekstrakcioni sok šećerne repe sadrži oko 14 mas% suve materije, odnosno 15 g_{CaO}/100g_{SM soka}. Računato na pektine (oko 60% SM soka), ova količina je oko 9 g_{CaO}/g_p. U poređenju sa količinama Al₂(SO₄)₃ (182 mg/g_p i 141,5 /g_p, tabela 2), ova vrednost je znatno veća.

Proučavanjem smeša koagulanata, najbolje osobine u smislu razelektrisanja površine pektina pokazuje, kao što je i očekivano, smeša sa najvećim udelom Cu²⁺ (tabela 2, koagulant II u iznosu od 161,0 odnosno 145,0 mg/g_p). Koagulaciona svojstva ove smeše se vrlo malo razlikuju od čistog koagulant CuSO₄. To još jednom potvrđuje da odlučujuću ulogu u izmeni predznaka naelektrisanja ima prvo mesto Cu²⁺ na skali afiniteta vezivanja. Smanjena jačina vezivanja katjona u slučaju smeša sa manjim udelom Cu²⁺, može se objasniti međusobnom kompeticijom Cu²⁺ i Al³⁺ za adsorpciono mesto (COO⁻ grupe) na površini makromolekula pektina. Najnepovoljnije su se pokazale smeše sa približno jednakim udelima Cu²⁺ i Al³⁺ (tabela 2, koagulant III i IV). Ovdje najverovatnije dolazi do izražaja pojava, u literaturi poznata kao „antagonizam jona“ gde sposobnost koagulacije smeše soli postaje najčešće manja od koagulacione sposobnosti pojedinih komponenata. Prisustvo više soli sa različitim osobinama dovodi do promene njihovih koagulacionih svojstava [2].

Anjoni većeg naelektrisanja kao što su sulfati imaju značajan uticaj na destabilizaciju rastvora jer imaju veliku tendenciju da koordiniraju sa metalnim jonima [25].

Zbog mogućih nepoželjnih efekata CuSO₄ u obradi hrane, preporučuje se upotreba Al₂(SO₄)₃ u obradi soka šećerne repe. Al₂(SO₄)₃ bi se mogao upotrebiti kao delimična ili potpuna zamena tradicionalnog koagulant (CaO). Aluminijumove soli su povoljnije ne samo iz ekonomskih razloga nego i zbog očuvanja životne sredine.

ZAKLJUČAK

Radi dobijanja što kvalitetnijeg finalnog proizvoda – konzumnog belog šećera, ispitivana je mogućnost primene alternativnih koagulanata u fazi čišćenja soka šećerne repe. Ispitivane su soli Al₂(SO₄)₃ i CuSO₄ koje daju pozitivno naelektrisane produkte hidrolize.

Eksperimentalno je potvrđen Gouy–Chapman–Sternov model dvojnog električnog sloja kod pektina šećerne repe.

Preporučuje se delimična ili potpuna zamena tradicionalnog koagulant CaO sa hidrolizovanom soli Al₂(SO₄)₃. Aluminijumove soli su povoljnije ne samo iz ekonomskih razloga nego i zbog očuvanja životne sredine.

Uz upotrebu relativno malih količina koagulant Al₂(SO₄)₃ (u intervalu 142–182 mg/g_p), zeta potencijal bi se mogao koristiti za kontrolu neutralizacije naelektrisanja makromolekula soka šećerne repe. Međutim, pozdanija poređenja između predloženog koagulant i tradicionalnog koagulant CaO zahtevaju dodatna ispitivanja u industrijskim uslovima obrade soka šećerne repe.

Zahvalnica

Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete i nauke Republike Srbije koje je funansiralo ova istraživanja u okviru projekta: TR -31055

LITERATURA

- [1] H. Haapala, N. Goltsova, V. Pitulko, M. Lodenius, The effects of simultaneous large acid and alkaline airborne pollutants on forest soil, *Environ. Pollut.* **94** (1996) 159–168.
- [2] Lj. Đaković, Koloidna hemija, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1990.
- [3] T.A. Kuljanin, Bistrenje soka šećerne repe primenom alternativnih koagulanata i flokulanata, doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2008, str. 80–83.
- [4] G.J.M. Koper, An Introduction to Interfacial Engineering, VSSD, Delft, 2007.
- [5] M. Alkan, Ö. Demirbas, M. Doğan, Electrokinetic properties of sepiolite suspensions in different electrolyte media, *J. Colloid Interf. Sci.* **281** (2005) 240–248.
- [6] T.A. Kuljanin, Lj.B. Lević, N.M. Mišljenović, G.B. Koprivica, Electric double layer and electrokinetic potential of pectic macromolecules in sugar Beet, *APTEFF* **39** (2008) 21–27.
- [7] M. Alkan, O. Demirbas, M. Dogan, Electrokinetic properties of kaolinite in mono- and multivalent electrolyte solutions, *Micropor. Mesopor. Mat.* **83** (2005) 51–59.
- [8] Lj. Lević, J. Gyura, M. Đurić, T. Kuljanin, Optimization of pH value and aluminium sulphate quantity in the chemical treatment of molasses, *Eur. Food Res. Technol.* **220** (2005) 70–73.
- [9] C. Schneider, M. Hanisch, B. Wedel, A. Jusufi, M. Ballauff, Experimental study of electrostatically stabilized colloidal particles: Colloidal stability and charge reversal, *J. Colloid Interf. Sci.* **358** (2011) 62–67.
- [10] J. Duan, J. Gregory, Coagulation by hydrolysing metal salts, *Adv. Colloid Interface Sci.* **100–102** (2003) 475–502.
- [11] J. Duan, J. Wang, N. Graham, F. Wilson, Coagulation of humic acid by aluminium sulphate in saline water conditions, *Desalination* **150** (2002) 1–14.
- [12] E. Karlović, Tehnologije uklanjanja prirodnih organskih materija iz vode: u: B. Dalmacija, J. Ivančev-Tumbas (redaktori), Prirodne organske materije u vodi, Institut za hemiju, PMF, Novi Sad, 2002, str. 100–113.
- [13] M.M. Clark, R.M. Srivastava, R. David, Mixing and aluminium precipitation. *Envir. Sci. Tech. Lib.* **27** (1993) 2181–2189.
- [14] J. Larson, R. J. Pugh, Coagulation of quartz particles in aqueous solutions of copper (II), *J. Colloid Interface Sci.* **208** (1998) 393–404.
- [15] V.M. Dronnet, C.M.G. Renard, M.A.V. Axelos, J.F. Thibault, Characterisation and selectivity of divalent metal ions binding by citrus and sugar-beet pectins, *Carbohydr. Polymers* **30** (1996) 253–263.
- [16] B. Nsouli, T. Darwish, J.-P. Tholas, K. Zahraman, M. Roumie, Ni, Cu, Zn and Pb background values determination in representative Lebanese soil using the thick target PIXE technique, *Nucl. Instrum. Methods, Sect. B.* **219–220** (2004) 181–186.
- [17] Lj. Lević, M. Tekić, M. Djurić, T. Kuljanin, CaCl₂, CuSO₄ and AlCl₃ & NaHCO₃ as possible pectin precipitants in sugar juice clarification, *Int. J. Food Sci. Tech.* **42** (2007) 609–614.
- [18] P. Zhou, H. Yan, B. Gu, Competitive complexation of metal ions with humic substances, *Chemosphere* **58** (2005) 1327–1337.
- [19] AOAC – Methods of Analysis of Official Analytical Chemists,) Washington DC, 2000.
- [20] Z. Reddad, C. Gerente, Y. Andres, M.-C. Ralet, J.-F. Thibault, P. Le Cloriec, Ni (II) and Cu (II) binding properties of native and modified sugar beet pulp, *Carbohydr. Polym.* **49** (2002) 23–31.
- [21] M.J. Solomensteva, S. Barany, J. Gregory, Surface properties and aggregation of basic aluminium sulphate hydrolysis products, 1. Electrokinetic potential and hydration of BAS hydrolysis product particles, *Colloids Surfaces, A* **230** (2004) 117–129.
- [22] M.T. Riddick Zeta-Meter Manual, Third ed., New York, 1975.
- [23] K.S. Kleinschek, V.R. Ribitsch, Electrokinetic properties of processed cellulose fibers, *Colloids Surfaces, A* **140** (1998) 127–138.
- [24] S. Gleston, Udžbenik fizičke hemije, Beograd, 1967, str. 735–737.
- [25] R.D. Letterman, M. Tabatabaie, R.S. Ames, The effect of bicarbonate ion concentration on flocculation with Al sulfate, *J. Am. Water Works Assoc.* **71** (1979) 467–472.

SUMMARY

THE EFFECT OF COPPER IONS, ALUMINIUM IONS AND THEIR MIXTURES ON SEPARATION OF PECTIN FROM THE SUGAR BEET JUICE

Tatjana A. Kuljanin¹, Nevena M. Mišljenović¹, Gordana B. Koprivica¹, Lidija R. Jevrić¹, Jasna P. Grbić²

¹*University of Novi Sad, Faculty of Technology, Novi Sad, Serbia*

²*University of Novi Sad, Institute for Food Technology, Novi Sad, Serbia*

(Scientific paper)

In sugar industry there is a problem of the presence of undesirable macromolecules compounds such as pectin in sugar beet juice. The affinity of calcium ions commonly used in the sugar industry for the removal of pectin from the sugar beet juice is relatively small. Coagulation and precipitation of pectin can be performed by process of discharging that is chemically induced. Compounds with di- and trivalent cations such as pure CuSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ or their mixtures can be applied for clarification of pectin colloidal systems. According to data from the order of pectin selectivity to divalent metal ions, Cu^{2+} ions are the first order of ion binding. Also, aluminum sulfate is commonly used in the waste water treatment. Two model solutions of pectin whose concentration corresponds to the concentration of these macromolecules in sugar beet juice (0.1% w/w) are investigated. Using a method of measuring zeta potential, it was proven for both investigated pectin that fewer quantities of Cu^{2+} compared to the values of Al^{3+} are needed to reach zero zeta potential. In all the investigated coagulants and their mixtures, zeta potential has changed the sign. In experiments with mixtures has been shown that pure salts showed better coagulation properties. The reduced strength of binding of cations in the case of most of the applied mixture of Cu^{2+} and Al^{3+} , can be explained by the mutual competition of these ions for the adsorption site (COO^- groups) on the surface of macromolecules. Mixture with approximately equal shares of ions Cu^{2+} and Al^{3+} had the most unfavorable coagulation ability (ion antagonism). Mechanism of discharge as well as the model of double electric layer surrounding pectin macromolecules in the presence of mixtures of Cu^{2+} and Al^{3+} are suggested. However, due to possible undesirable effects of CuSO_4 on food processing, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ is proposed instead of traditional coagulant CaO , not only because of lower consumptions of coagulants but owing to protection of the environment.

Keywords: Pectin • Sugar beet • CuSO_4 • $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ • Zeta potential