

УДК 54.057:544.723.212

ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ НЕРАФИНИРОВАННЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

© *Е.А. Власова**, *Е.В. Найдено*, *С.А. Якимов*

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Шереметевский, 7, Иваново, 153000 (Россия), e-mail: vea@isuct.ru*

В настоящей работе впервые получено высокопористое TiO_2 -модифицированное каркасное соединение на основе титансодержащей металлоорганической каркасной структуры методом реактивного магнетронного распыления с размером частиц 50 нм. Полученный наноматериал охарактеризован с использованием физико-химических методов: атомной силовой микроскопии, рентгенофазового и термогравиметрического анализов, ИК спектроскопии. Показано, что TiO_2 -модифицированное титансодержащее каркасное соединение имеет четко упорядоченную структуру и состоит из достаточно однородных наночастиц. Установлено, что полученный наноматериал обладает высокой термической стабильностью. Изучена сорбционная активность модифицированного каркасного соединения в отношении нерафинированных растительных масел – подсолнечного и льняного. Установлено, что полученный сорбент улучшает физико-химические свойства нерафинированных растительных масел за счет связывания образующихся при окислении масла свободных жирных кислот и перекисных соединений. Установлено, что TiO_2 -модифицированное титансодержащее каркасное соединение проявляет большую сорбционную активность по сравнению с немодифицированным титансодержащим каркасным соединением и традиционными промышленными и природными адсорбентами. Показано, что TiO_2 -модифицированное титансодержащее каркасное соединение сохраняет работоспособность не менее пяти циклов без каких-либо изменений в своей структуре. Предложен механизм сорбции свободных жирных кислот и перекисных соединений металлоорганическим каркасным соединением.

Ключевые слова: TiO_2 -модифицированное титансодержащее каркасное соединение, магнетронное распыление, растительное масло, сорбция, кислотное число, перекисное число, степень извлечения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки России в рамках базовой части государственного задания.

Введение

Растительные масла – необходимая составная часть сбалансированного рациона питания человека. На их долю приходится значительная часть энергетической ценности пищи. Вместе с ними организм получает ряд физиологически важных веществ: фосфатиды, незаменимые полиненасыщенные жирные кислоты, витамины, стерины. Потребление растительных жиров крайне важно для человеческого организма [1].

В настоящее время одной из актуальных задач отечественной масложировой промышленности является повышение качества растительных масел. Из-за наличия примесей и сопутствующих веществ (красящих, воскообразных, свободных жирных кислот (СЖК), перекисных соединений (ПС) и др.) масла в натуральном состоянии часто не отвечают требованиям, предъявляемым к пищевым продуктам [1, 2]. В качестве

адсорбентов для очистки растительных масел широко применяются алюмосиликаты, цеолиты, глинистые материалы [3, 4]. Однако их недостатком являются низкие удельная площадь поверхности и размер пор. Получившие в последние годы широкую известность металлоорганические каркасные соединения (МОКС) обладают высококоразвитой поверхностью, большим размером пор и,

Власова Елена Александровна – научный сотрудник кафедры «Технология пищевых продуктов и биотехнология», кандидат химических наук, доцент, e-mail: vea1980@mail.ru

Найдено Екатерина Викторовна – доцент кафедры «Технология пищевых продуктов и биотехнология», кандидат химических наук, e-mail: katyakxn@mail.ru

Якимов Сергей Анатольевич – магистрант, e-mail: sergey_nim@mail.ru

* Автор, с которым следует вести переписку.

как следствие, высокой сорбирующей способностью по отношению ко многим соединениям [5–9]. В последние годы активно ведется разработка модифицированных МОКС, целью которой является улучшение физических свойств МОКС, в частности получение более высокой пористости. Модифицирование МОКС заключается во введении в его структуру дополнительных металлов и их соединений или дополнительных лигандов [10, 11]. Все известные способы получения модифицированных (биметаллических) каркасных структур сводятся либо к введению дополнительного металла или его соединения на стадии синтеза монометаллических каркасных соединений, либо нанесению дополнительного металла в жидкой или газовой среде на монометаллическое каркасное соединение [10–14]. Однако эти способы имеют целый ряд недостатков: они являются небезопасными для окружающей среды, поскольку производство имеет химические выбросы, а также имеют высокую температуру ведения процесса, большой расход наносимого на каркасное соединение металла, низкую пористость продукта, необходимость утилизации химических отходов.

Необходимо отметить, что металлоорганические каркасные соединения практически нетоксичны, большинство из них относится к четвертому классу опасности [15–18].

В настоящей работе впервые получено путем реактивного магнетронного распыления модифицированное каркасное соединение на основе титансодержащей металлоорганической каркасной структуры (TiO_2 -модифицированный Ti-МОКС), а также изучена возможность использования его в качестве сорбента для очистки нерафинированных растительных масел (подсолнечного и льняного) от СЖК и ПС. Данный способ получения модифицированного каркасного соединения имеет ряд главных преимуществ перед другими методами модификации каркасных соединений: экономичность за счет применения сверхмалых количеств атомов наносимых металлов или соединений металлов (1 г/м^3) и значительного снижения температуры ведения процесса; обеспечение получения за счет глубокого обезгаживания чистого продукта с равномерным распределением слоя металла или соединения металла, с очень высокой пористостью, регулируемой толщиной нанесенного слоя металла или соединения металла; а также, что немаловажно, экологичность и безопасность получения продукта за счет полного исключения образования химических отходов. Одновременно достигается сохранение на поверхности продукта активных центров, которые появились в результате плазмохимического воздействия, благодаря обработке металлсодержащего каркасного соединения в зоне магнетронного напыления без выхода в атмосферу.

Экспериментальная часть

В работе использовали терефталевую кислоту (Sigma Aldrich 98%), титана (IV) буюксид (Sigma Aldrich 97%), диметилформамид (ос.ч.), этанол (96%), диэтиловый эфир (ч.д.а.), гидроксид калия (х.ч.), фенолфталеин, хлороформ (х.ч.), ледяная уксусная кислота (х.ч.), йодистый калий (х.ч.), тиосульфат натрия (х.ч.), титан марки ВТ1-00 (содержание Ti 99,5%), подсолнечное нерафинированное «Кубанское Любимое» ГОСТ Р 52 465-2005, льняное нерафинированное масло «Linen oil» ТУ 9141-002-55854031-03.

Рентгеноструктурный анализ продукта проводился на приборе DRON 3М. ИК спектр регистрировался при комнатной температуре с помощью спектрометра Avatar 360. Структура полученного наноматериала – TiO_2 -модифицированного Ti-МОКС исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа (AFM: JEOS JSM6700F). Термогравиметрический анализ проводился с помощью дериватографа NETZSCH STA 449 F3. Наличие TiO_2 -модифицированного Ti-МОКС в маслах после экстракции СЖК и ПС определялось с помощью атомно-абсорбционного спектрометра AACBUCK210VGP.

Синтез Ti-МОКС. Ti-МОКС синтезирован гидротермальным методом [19]. Ti-МОКС имеет диаметр пор 1,2 нм, объем пор $0,9 \text{ см}^3/\text{г}$ [20].

Получение TiO_2 -модифицированного титансодержащего каркасного соединения. Емкость с порошком – титансодержащим каркасным соединением, установленная на вращающемся столике в вакуумной камере установки магнетронного распыления, вакуумируют до давления 2×10^{-5} мм рт.ст. с обработкой в низкотемпературной плазме аргона при давлении 1 Па. После обезгаживания до давления 2×10^{-5} мм рт. ст. на титансодержащее каркасное соединение напыляют двуокись титана. Для этого емкость с титансодержащим каркасным соединением помещают на расстоянии 200 мм от стандартного магнетрона постоянного тока с диаметром мишени 130 мм и толщиной 10 мм, выполненной из титана марки ВТ1-00 (содержание Ti 99,5%). Путем подачи напряжения на электроды зажигают разряд и осуществляют реактивное магнетронное распыление титана в присутствии избытка кислорода. Двуокись титана конденсируют на порошке титансодержащего каркасного соединения. Для более равномерного нанесения двуокиси титана титансодер-

жащее каркасное соединение в емкости перемешивают с помощью ножа в ходе напыления. Распыляют в течение 65 мин при токе разряда 2,75 А и температуре распыления 40 °С. Затем продукт прокаливают в муфельной печи при температуре 480 °С в течение 2 ч. Полученный наноматериал имеет диаметр пор 7,3 нм, объем пор 1.6 см³/г.

Обработка масел TiO₂-модифицированным титансодержащим каркасным соединением. Все эксперименты были проведены при 25 °С в воздушной атмосфере, смесь масла (15 г) и TiO₂-модифицированного Ti-МОКС (0,03–0,15 мас.%) непрерывно перемешивалась в стеклянной колбе. Пробы раствора, взятые в различные моменты времени, отфильтровывали и титровали растворами гидроксида калия (0,1 н) и тиосульфата натрия (0,01 н).

Определение кислотного числа. Кислотное число (КЧ, мг КОН/г масла) рассчитывалось по уравнению [21]:

$$\text{КЧ} = 5,611 \times V \times K/m, \quad (1)$$

где V – количество 0,1 н раствора щелочи, израсходованное при титровании, мл; K – поправка к титру для пересчета на точный 0,1 н раствор щелочи; 5,611 – количество мг КОН, содержащегося в мл 0,1 н раствора щелочи; m – навеска анализируемого масла, г.

Определение перекисного числа. Перекисное число (ПЧ, мкмоль активного кислорода/кг масла) в процентах йода определялось по формуле [21]:

$$\text{ПЧ} = (V_1 - V_0) \times C \times 1000/m, \quad (2)$$

где V₁, V₀ – объемы раствора тиосульфата натрия, израсходованные на титрование свободного йода в опыте с навеской сорбента и в холостом опыте без навески сорбента соответственно, мл; C – концентрация раствора тиосульфата натрия, N; 1000 – коэффициент перерасчета на кг жира; m – навеска анализируемого масла, г.

Определение степени извлечения примесных ингредиентов из растительных масел. Степень извлечения примесных ингредиентов из растительных масел (СИ, %) рассчитывалась по следующей формуле:

$$\text{СИ} = (\text{КЧ}_1 - \text{КЧ}_2) / \text{КЧ}_1 \times 100, \quad (3)$$

$$\text{СИ} = (\text{ПЧ}_1 - \text{ПЧ}_2) / \text{ПЧ}_1 \times 100, \quad (4)$$

где КЧ₁, КЧ₂ – значения кислотных чисел, полученных по результатам титрования масла до его обработки сорбентом и после контакта с сорбентом соответственно, мг КОН/г масла; ПЧ₁, ПЧ₂ – значения перекисных чисел, полученных по результатам титрования масла до его обработки сорбентом и после контакта с сорбентом соответственно, мкмоль активного кислорода/кг масла.

Регенерация TiO₂-модифицированного титансодержащего каркасного соединения. Регенерация отработанного TiO₂-модифицированного титансодержащего каркасного соединения проводилась путем промывки его этанолом в течение 4 ч в аппарате «Сокслет» для удаления сорбировавшихся СЖК и ПС. Затем TiO₂-модифицированное титансодержащее каркасное соединение высушивалось в вакууме при 150 °С в течение 3 ч.

Обсуждение результатов

TiO₂-модифицированный Ti-МОКС охарактеризован с использованием широкого круга физико-химических методов. Согласно данным ИК спектроскопии в полученном TiO₂-модифицированном Ti-МОКС наблюдается расщепление полос валентных колебаний связей С=О в области 1500–1700 см⁻¹. В целом ИК спектр полученного наноматериала по своему характеру и положению основных полос поглощения схож с ИК спектрами других МОКС, полученных на основе терефталевой кислоты [22, 23].

Данные рентгенофазового анализа также подтверждают образование высокоорганизованного модифицированного металлоорганического каркасного соединения. На рисунке 1 показана дифрактограмма полученного наноматериала.

Следует отметить, что в области малых углов (до 10°) существует самый интенсивный пик, указывающий на наличие дегидратированной формы наноматериала, имеющего в своей структуре большие поры.

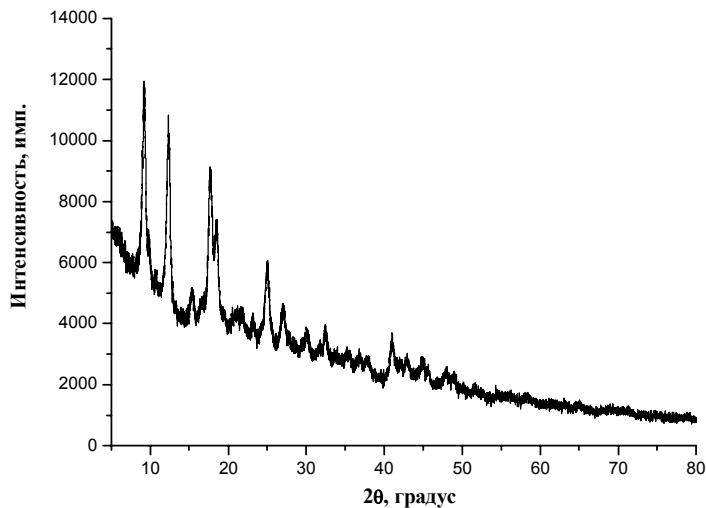


Рис. 1. Дифрактограмма TiO_2 -модифицированного Ti-МОКС

Морфология TiO_2 -модифицированного Ti-МОКС исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа. Микрофотография полученного материала представлена на рисунке 2.

Видно, что TiO_2 -модифицированный Ti-МОКС имеет четко упорядоченную структуру и состоит из достаточно однородных наночастиц, размер которых составляет ≈ 50 нм. Это согласуется с рассчитанными из рентгенофазного анализа значениями размеров кристаллов, которые составили ≈ 50 нм.

С помощью термогравиметрического анализа установлено, что TiO_2 -модифицированный Ti-МОКС обладает высокой термической стабильностью, его термодеструкция начинается при ≈ 525 °С.

Далее изучено влияние добавок TiO_2 -модифицированного Ti-МОКС на основные физико-химические показатели (кислотное (КЧ) и перекисное (ПЧ) числа) нерафинированных растительных масел – подсолнечного и льняного.

Результаты по влиянию добавок TiO_2 -модифицированного Ti-МОКС на КЧ и ПЧ обоих анализируемых в работе растительных масел представлены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что с течением времени (увеличением длительности контактирования сорбента с маслом) и с ростом концентрации TiO_2 -модифицированного Ti-МОКС значения кислотного и перекисного чисел растительных масел уменьшаются, т.е. сорбция примесных ингредиентов (СЖК и ПС) протекает более полно.

Результаты по влиянию TiO_2 -модифицированного Ti-МОКС на степень извлечения СЖК и ПС из анализируемых растительных масел представлены в таблице 2 (в сравнении с немодифицированным Ti-МОКС).

Таблица 1. Изменение основных физико-химических показателей растительных нерафинированных масел в присутствии TiO_2 -модифицированного Ti-МОКС

Показатель	TiO_2 -модифицированный Ti-МОКС, мас.%	Масло подсолнечное				Масло льняное			
		Время сорбции, ч							
		0,5	1	2	3	0,5	1	2	3
КЧ, мг КОН/г жира	0	0,26	0,26	0,26	0,26	1,3	1,3	1,3	1,3
	0,03	0,2	0,17	0,13	0,12	1,24	1,18	1,02	0,97
	0,06	0,19	0,15	0,11	0,09	1,17	1,07	0,95	0,87
	0,09	0,16	0,12	0,09	0,08	1,12	1,03	0,89	0,82
	0,12	0,14	0,1	0,07	0,06	1,08	0,95	0,83	0,77
	0,15	0,13	0,09	0,07	0,06	1,0	0,9	0,76	0,69
ПЧ, мкмоль $\frac{1}{2} \text{O}_2/\text{кг}$	0	2,1	2,1	2,1	2,1	4,25	4,25	4,25	4,25
	0,03	1,98	1,88	1,59	1,34	3,66	3,2	2,49	2,1
	0,06	1,96	1,85	1,5	1,31	3,18	2,5	1,52	1,32
	0,09	1,83	1,67	1,34	1,17	3,0	2,23	1,31	1,22
	0,12	1,79	1,57	1,26	1,06	2,9	2,01	1,13	0,96
	0,15	1,67	1,48	1,13	0,96	2,6	1,76	1,03	0,9

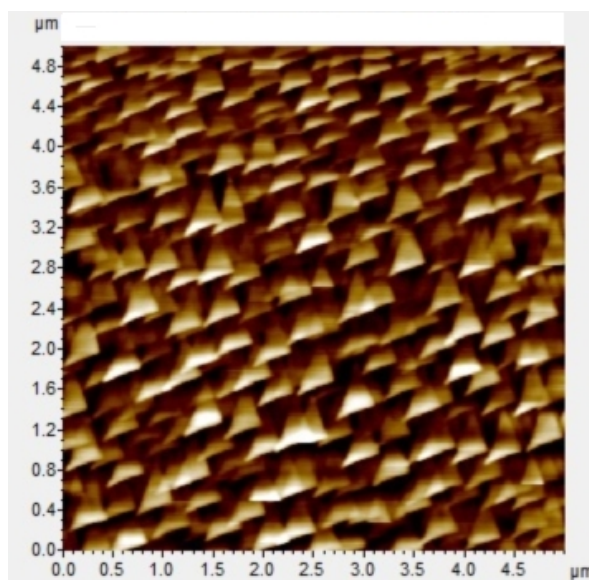


Рис. 2. Микрофотография TiO₂-модифицированного Ti-МОКС

Таблица 2. Влияние сорбентов (0,15 мас.%) на степень извлечения примесных ингредиентов из нерафинированных растительных масел

Масло	Степень извлечения α*, %			
	Подсолнечное		Льняное	
	СЖК	ПС	СЖК	ПС
TiO ₂ -модифицированный Ti-МОКС	76,9	54,5	46,9	98,8
Ti-МОКС [17]	64,8	45,7	39,1	93,4

*Время сорбции 3 ч.

Из таблицы 2 видно, что TiO₂-модифицированный Ti-МОКС проявляет более высокую сорбционную активность в отношении СЖК и ПС по сравнению с немодифицированным Ti-МОКС. Степень сорбции TiO₂-модифицированным Ti-МОКС загрязняющих масло веществ существенно выше по сравнению с таковой и при использовании традиционных промышленных адсорбентов (F-160, Suprime Pro-Activ, БМ-500), а также природных на основе кислотоактивированных диатомита и бентонита [24–26]. Такая же степень очистки подсолнечного масла, как в данной работе (при одинаковой температуре), при использовании промышленных адсорбентов достигается только через 4 суток контактирования сорбента с маслом при концентрации сорбента 0,5 мас.% [24].

Методом атомно-абсорбционной спектроскопии показано, что TiO₂-модифицированный Ti-МОКС отсутствует в маслах после экстракции СЖК и ПС.

Важным вопросом является возможность регенерации сорбента. От способности сохранять свою сорбционную активность несколько циклов зависит стоимость сорбента, что очень важно для промышленного применения. В настоящей работе после каждого эксперимента по взаимодействию масла и МОКС сорбент промывали трижды этанолом, сушили и использовали в новом эксперименте. Влияние количества циклов регенерации на работоспособность сорбента показано на рисунке 3.

Как видно из рисунка 3, сорбционная активность TiO₂-модифицированного Ti-МОКС не изменяется даже после четвертого цикла, а остается на постоянном (высоком) уровне. После пятого цикла сорбционная активность TiO₂-модифицированного Ti-МОКС снизилась на 10%, но по-прежнему остается на высоком уровне. Данные ИК спектроскопии и рентгеноструктурного анализа исходного TiO₂-модифицированного Ti-МОКС и пятикратно используемого показали, что никаких изменений в структуре наноматериала не происходит.

Таким образом, TiO₂-модифицированный Ti-МОКС сохраняет высокую сорбционную активность даже после пятикратного использования без каких-либо изменений в своей структуре.

Опираясь на работы [4, 27–29], посвященные изучению процесса сорбции СЖК и ПС природными адсорбентами, предлагаем механизм сорбции СЖК и ПС металлоорганической титансодержащей каркасной структурой (рис. 4). Свободные жирные кислоты, присутствующие в растительных маслах в концентрации до 0,1 моль/л (иногда и выше), могут адсорбироваться, во-первых, путем нейтрализации гидроксильных групп основными протоноакцепторными центрами на поверхности сорбента по механизму Брен-

стеда (рис. 4а). Во-вторых, СЖК могут адсорбироваться за счет взаимодействия координационно-ненасыщенных льюисовских центров у МОКС с COOH -группами (рис. 4б). Перекисные соединения, обладающая свободной парой электронов во внешней сфере, взаимодействуют с электроноакцепторными поверхностными центрами по механизму Льюиса (рис. 4с, d).

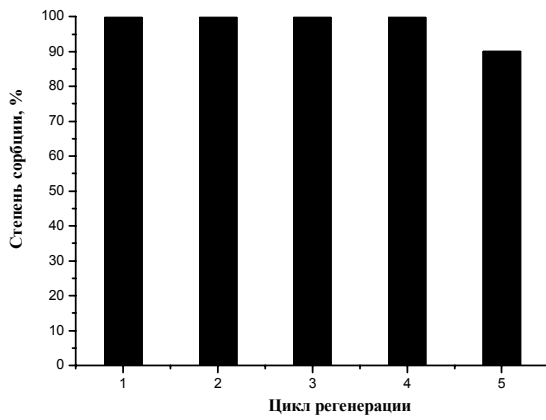


Рис. 3. Влияние количества циклов регенерации TiO_2 -модифицированного Ti -МОКС на степень сорбции примесных ингредиентов из подсолнечного масла. $m(\text{масло}) = 23 \text{ г}$, $m(\text{TiO}_2\text{-модифицированный Ti-МОКС}) = 0,55 \text{ г}$, 298 К

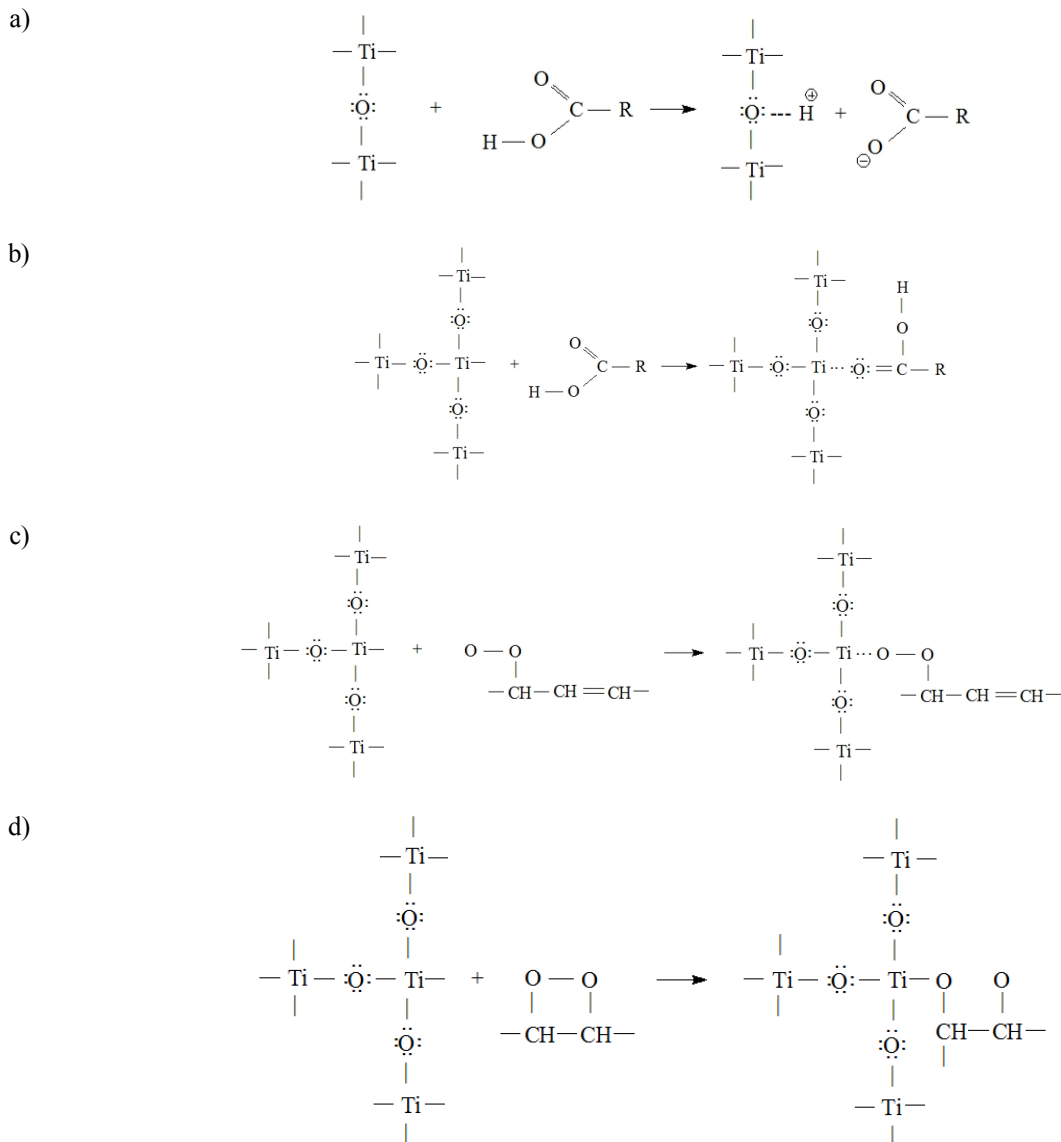


Рис. 4. Механизм адсорбции СЖК (а, б) и ПС (с, d) TiO_2 -модифицированной титансодержащей каркасной структурой

Выводы

На основании вышеизложенных данных можно сделать заключение о том, что TiO_2 -модифицированный Ti-МОКС улучшает физико-химические свойства нерафинированных растительных масел за счет связывания образующихся при окислении масла СЖК и ПС, позволяя тем самым получить более качественное масло. Установлено, что TiO_2 -модифицированный Ti-МОКС проявляет большую сорбционную активность по сравнению с немодифицированным Ti-МОКС и традиционными природными адсорбентами. Результаты работы свидетельствуют о перспективности использования модифицированного металлоорганического каркасного соединения в масложировой промышленности в качестве эффективного и легко регенерируемого сорбента для очистки растительных масел от СЖК и ПС. Предложен механизм адсорбции СЖК и ПС металлоорганической каркасной структурой.

Список литературы

1. О'Брайен Р. Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение / пер. с англ. 2-е изд. СПб., 2007. 751 с.
2. Gunstone F.D. Production and trade of vegetable oils // *Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and Uses*. London, 2011. Pp. 1–17.
3. Bulut E., Yilmaz E. Comparison of the frying stability of sunflower and refined olive pomace oils with/without adsorbent treatment // *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2010. Vol. 87, N10. Pp. 1145–1153.
4. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б. Физико-химические процессы, протекающие при введении каолиновых глин в растительные масла // *Химия растительного сырья*. 2010. №2. С. 159–164.
5. MacGillivray L.R., Lukehart C.M. *Metal-Organic Framework Materials*. Wiley, Weinheim, 2014. 592 p.
6. Kepert C.J. *Metal Organic Frameworks Materials // Porous Materials*. Weinheim, 2011. Pp. 1–67.
7. Maes M., Alaerts L., Vermoortele F., Denayer J.F.M., De Vos D.E. Separation of C5-hydrocarbons on microporous materials: Complementary performance of MOFs and zeolites // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132, N7. Pp. 2284–2292.
8. Nuzhdin A.L., Kovalenko K.A., Fedin V.P., Bukhtiyarova G.A. Performance of metal-organic framework MIL-101 in the liquid phase adsorption of heterocyclic nitrogen compounds // *Coordination Polymers and Metal Organic Frameworks: Properties, Types and Applications*. New York. 2012. Pp. 291–295.
9. Liu X., Wang J., Li, Q., Jiang S., Zhang T., Ji S. Synthesis of rare earth metal-organic frameworks (Ln-MOFs) and their properties of adsorption desulfurization // *J. Rare Earths*. 2014. Vol. 32, N2. Pp. 189–194.
10. Evans D.J., Sumbly C.J., Doonan C.J. Post-synthetic metalation of metal-organic-frameworks // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43. Pp. 5933–5951.
11. Doonan C.J., Morris W., Furukawa H., Yaghi O.M. Isorecticular Metalation of Metal-Organic Frameworks // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131, N27. Pp. 9492–9493.
12. Juan-Alcaniz J., Ferrando-Soria J., Luz I., Serra-Crespo P., Scupien E., Santos V.P., Pardo E., Xamena F.X., Kapteijn F., Gascon J. // *J. Catal.* 2013. Vol. 307. Pp. 295–304.
13. Arnanz A., Pintado-Sierra M., Corma A., Iglesias M., Sanchez F. // *Adv. Synth. Catal.* 2012. Vol. 354, N7. Pp. 1347–1355.
14. Mondloch J. E., Bury W., Fairen-Jimenez D., Kwon S., DeMarco E.J., Weston M.H., Sarjeant A.A., Nguyen S.T., Stair P.C., Snurr R.Q., Farha O.K., Hupp J.T. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135, N28. Pp. 10294–10297.
15. Horcajada P., Chalati T., Serre C., Gillet B., Sebrie C., Baati T., Eubank J.F., Heurtaux D., Clayette P., Kreuz C., Chang J.-S., Hwang Y.K., Marsaud V., Bories P.-N., Cynober L., Gil S., Férey G., Couvreur P., Gref R. Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging // *Nat. Mat.* 2010. Vol. 9, N2. Pp. 172–178.
16. Baati T., Njim L., Neffati F., Kerkeni A., Bouttemi M., Gref R., Najjar M.F., Zakhama A., Couvreur P., Serre C., Horcajada P. In depth analysis of the *in vivo* toxicity of nanoparticles of porous iron(III) metal-organic frameworks // *Chem. Sci.* 2013. Vol. 4. Pp. 1597–1607.
17. Horcajada P., Serre C., McKinlay A.C., Morris R.E. Biomedical applications of metal-organic frameworks // *Metal-organic frameworks. Applications from catalysis to gas storage*. Weinheim, 2011. Pp. 251–264.
18. Ren F., Yang B., Cai J., Jiang Y., Xu J., Wang S. Toxic effect of zinc nanoscale metal-organic frameworks on rat pheochromocytoma (PC12) cells *in vitro* // *J. Haz. Mat.* 2014. Vol. 271. Pp. 283–291.
19. Власова Е.А., Якимов С.А., Найдено, Е.В. Применение металлоорганических каркасных соединений для очистки рафинированных растительных масел // *Химия растительного сырья*. 2014. №4. С. 253–258.
20. Vlasova E.A., Yakimov S.A., Naidenko E.V., Kudrik E.V., Makarov S.V. Application of metal-organic frameworks for purification of vegetable oils // *Food Chem.* 2016. Vol. 190. Pp. 103–109.
21. Арутюнян Н.С., Корнена Е.П., Нестерова Е.А. Рафинация масел и жиров: теоретические основы, практика, технология, оборудование. СПб., 2004. 288 с.
22. Liu J., Zang F., Zou X., Yu G., Zhao N., Fan S., Zhu G. Environmentally friendly synthesis of highly hydrophobic and stable MIL-53 MOF nanomaterials // *Chem. Commun.* 2013. N49. Pp. 7430–7432.
23. Патент 2532554 (РФ). Способ получения титансодержащего металлоорганического каркасного соединения / Е.В. Кудрик, А.С. Макарова, С.В. Макаров, Д.С. Сальников, О.И. Койфман. 2014.
24. Пономарев В.В. Технология адсорбентов для очистки растительных масел на основе диатомита и бентонита Ростовской области : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новочеркасск, 2011. 17 с.
25. Акимбаева А.М., Ергожин Е.Е. Оценка структурных и сорбционных характеристик активированного бентонита // *Коллоидный журнал*. 2007. Т. 69, №4. С. 437–443.

26. Бельчинская Л.И., Бондаренко А.В., Губкина М.П., Петухова Г.А., Селеменов В.Ф. Влияние термического модифицирования на адсорбционные свойства природных силикатов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6, №1. С. 80–88.
27. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Захаров О.Н., Ильин А.П. Модифицированные алюмосиликатные сорбенты для очистки растительного масла // Химия и химическая технология. 2008. Т. 51, №7. С. 65–69.
28. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Смирнов К.В. и др. Очистка льняного масла на модифицированной белой глине // Изв. вузов. Сер.: Химия и хим. технология. 2007. Т. 50, №6. С. 56–59.
29. Maskan M., Bagci H. Effect of different adsorbents on purification of used sunflower seed oil utilized for frying // Eur. Food Res. Technol. 2003. Vol. 217, N3. Pp. 215–218.

Поступило в редакцию 15 сентября 2015 г.

После переработки 29 октября 2015 г.

Vlasova E.A.* , Naidenko E.V., Iakimov S.A. APPLICATION OF HIGHLY POROUS NANOMATERIALS FOR PURIFICATION OF UNREFINED VEGETABLE OILS

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskii ave., 7, Ivanovo, 153000 (Russia),
e-mail: vea@isuct.ru

Reported here is the preparation of highly porous and stable new nanomaterial based on titanium-containing metal-organic framework compound - TiO₂-modified titanium-containing metal-organic framework by magnetron sputtering strategy. The resulting nanomaterial was characterized using XRD, FT-IR, TGA, and AFM techniques. It is shown that TiO₂-modified titanium-containing metal-organic framework has a well-ordered structure and consists of homogeneous nanoparticles 50 nm in size. It is established that as-prepared nanomaterial has high thermal stability. The sorption activity of TiO₂-modified titanium-containing metal-organic framework for unrefined vegetable oils was studied. It is established that new sorbent improves the physicochemical properties of unrefined vegetable oils due to the binding of free fatty acids and peroxide compounds formed by oil oxidation. TiO₂-modified titanium-containing metal-organic framework is more effective adsorbent as compared to non-modified titanium-containing metal-organic framework and traditional industrial and natural adsorbents. It is shown that the used sorbent can be easily recycled at least five times, via solvent washing. An adsorption mechanism of free fatty acids and peroxides is proposed.

Keywords: TiO₂-modified titanium-containing metal-organic framework, magnetron sputtering, vegetable oil, sorption, acid value, peroxide value, degree of extraction.

References

- O' Braien R. *Zhiry i masla. Proizvodstvo, sostav i svoistva, primenenie*. [Fats and oils. Production, composition and properties and application]. St. Petersburg, 2007, 751 p. (in Russ.).
- Gunstone F.D. *Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and Uses*, London, 2011. Pp. 1–17.
- Bulut E., Yilmaz E. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2010, vol. 87, no. 10, pp. 1145–1153.
- Prokofev V.Iu., Razgovorov P.B. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2010, no. 2, pp. 159–164. (in Russ.).
- MacGillivray L.R., Lukehart C.M. *Metal-Organic Framework Materials*. Wiley, Weinheim, 2014. 592 p.
- Keper C.J. *Porous Materials*, Weinheim, 2011, pp. 1–67.
- Maes M., Alaerts L., Vermoortele F., Denayer J.F.M., De Vos D.E. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, vol. 132, no. 7, pp. 2284–2292.
- Nuzhdin A.L., Kovalenko K.A., Fedin V.P., Bukhtiyarova G.A. *Coordination Polymers and Metal Organic Frameworks: Properties, Types and Applications*, New York. 2012, pp. 291–295.
- Liu X., Wang J., Li, Q., Jiang S., Zhang T., Ji S. *J. Rare Earths.*, 2014, vol. 32, no. 2, pp. 189–194.
- Evans D.J., Sumbly C.J., Doonan C.J. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, vol. 43, pp. 5933–5951.
- Doonan C.J., Morris W., Furukawa H., Yaghi O.M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, vol. 131, no. 27, pp. 9492–9493.
- Juan-Alcaniz J., Ferrando-Soria J., Luz I., Serra-Crespo P., Scupien E., Santos V.P., Pardo E., Xamena F.X., Kaptejn F., Gascon J. *J. Catal.*, 2013, vol. 307, pp. 295–304.
- Arnanz A., Pintado-Sierra M., Corra A., Iglesias M., Sanchez F. *Adv. Synth. Catal.*, 2012, vol. 354, no. 7, pp. 1347–1355.
- Mondloch J.E., Bury W., Fairen-Jimenez D., Kwon S., DeMarco E.J., Weston M.H., Sarjeant A.A., Nguyen S.T., Stair P.C., Snurr R.Q., Farha O.K., Hupp J.T. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, vol. 135, no. 28, pp. 10294–10297.
- Horcajada P., Chalati T., Serre C., Gillet B., Sebrie C., Baati T., Eubank J.F., Heurtaux D., Clayette P., Kreuz C., Chang J.-S., Hwang Y.K., Marsaud V., Bories P.-N., Cynober L., Gil S., Férey G., Couvreur P., Gref R. *Nat. Mat.*, 2010, vol. 9, no. 2, pp. 172–178.
- Baati T., Njim L., Neffati F., Kerkeni A., Bouttemi M., Gref R., Najjar M.F., Zakhama A., Couvreur P., Serre C., Horcajada P. *Chem. Sci.*, 2013, vol. 4, pp. 1597–1607.
- Horcajada P., Serre C., McKinlay A.C., Morris R.E. *Metal-organic frameworks. Applications from catalysis to gas storage*, Weinheim, 2011, pp. 251–264.
- Ren F., Yang B., Cai J., Jiang Y., Xu J., Wang S. *J. Haz. Mat.*, 2014, vol. 271, pp. 283–291.
- Vlasova E.A., Iakimov S.A., Naidenko E.V. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2014, no. 4, pp. 253–258. (in Russ.).
- Vlasova E.A., Yakimov S.A., Naidenko E.V., Kudrik E.V., Makarov S.V. *Food Chem.*, 2016, vol. 190, pp. 103–109.
- Arutiunian N.S., Kornena E.P., Nesterova E.A. *Rafinatsiia masel i zhiron: teoreticheskie osnovy, praktika, tekhnologiia, oborudovanie*. [Refining oils and fats: the theoretical basis, practice, technology and equipment]. St. Petersburg, 2004, 288 p. (in Russ.).
- Liu J., Zang F., Zou X., Yu G., Zhao N., Fan S., Zhu G. *Chem. Commun.*, 2013, no. 49, pp. 7430–7432.
- Patent 2532554 (RU). 2014. (in Russ.).
- Ponomarev V.V. *Tekhnologiia adsorbentov dlia ochistki rastitel'nykh masel na osnove diatomita i bentonita Rostovskoi oblasti: avtoref. dis. ... kand. khim. nauk*. [Technology adsorbents for refining of vegetable oils on the basis of diatomite and bentonite Rostov region: author's Candidate of Chemical Science Thesis]. Novocherkassk, 2011, 17 p. (in Russ.).
- Akimbaeva A.M., Ergozhin E.E. *Kolloidnyi zhurnal*, 2007, vol. 69, no. 4, pp. 437–443. (in Russ.).
- Bel'chinskaja L.I., Bondarenko A.V., Gubkina M.P., Petukhova G.A., Selemenev V.F. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2006, vol. 6, no. 1, pp. 80–88. (in Russ.).
- Prokofev V.Iu., Razgovorov P.B., Zakharov O.N., Il'in A.P. *Khimiia i khimicheskaiia tekhnologiia*, 2008, vol. 51, no. 7, pp. 65–69. (in Russ.).
- Prokofev V.Iu., Razgovorov P.B., Smirnov K.V. et al. *Izv. vuzov. Ser.: Khimiia i khim. Tekhnologiia*, 2007, vol. 50, no. 6, pp. 56–59. (in Russ.).
- Maskan M., Bagci H. *Eur. Food Res. Technol.*, 2003, vol. 217, no. 3, pp. 215–218.

Received September 15, 2015

Revised October 29, 2015

* Corresponding author.

