

ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ СВЕКЛОВИЧНОГО ПЕКТИНА

Г. А. Нетесова, В. В. Котов, И. М. Бодякина, А. Л. Лукин

Воронежский государственный аграрный университет им. императора Петра I

Поступила в редакцию: 24.08.11 г.

Аннотация. При исследовании закономерностей вязкого течения разбавленных растворов свекловичного пектина выявлено возрастание энтальпии активации, энтропии активации и отношения числа состояний активированного комплекса к числу состояний до активации при концентрациях выше 0.40 %, связанное с началом процессов структурообразования в растворе. Показано, что основной вклад в величину свободной энергии активации вносит энтальпийный фактор.

Ключевые слова: вязкость, раствор, пектин, энтальпия, энтропия, свободная энергия вязкого течения.

Abstract. It is revealed increase enthalpy activation, entropy activation and attitude $W^{\#}/W$ at concentrations more 0.40 % by investigation diluted solution viscosity of beet pectin. It is fixed that dominating contribution in magnitude free energy activation carry in enthalpy factor.

Keywords: viscosity, solution, pectin, enthalpy, entropy, free energy viscous flow.

ВВЕДЕНИЕ

Карбоксилсодержащие полисахариды пектины используются в пищевой промышленности в качестве желеобразователей, загустителей, детоксикантов, водные растворы которых добавляются в основу получаемых продуктов. При разработке технологических режимов производства необходимыми являются сведения о коллоидно-химических свойствах смешиваемых дисперсных полимерсодержащих систем, одним из которых является вязкость. Знание значения вязкости растворов высокомолекулярных соединений, в частности пектинов, позволяет судить об особенностях структурообразования в зависимости от различных факторов - концентрации, температуры, pH и др. [1], а также определять их молекулярную массу. Сведения о вязкости растворов пектинов немногочисленны. В работе [2] исследованы кинетические особенности вязкости растворов ряда пектинов различного происхождения. Работа [3] содержит данные о влиянии различных химических и физических факторов на характеристическую вязкость подсолнечного пектина. Попытка исследования механизма вязкого течения растворов яблочного и свекловичного пектинов сделана в работе [4].

© Нетесова Г. А., Котов В. В., Бодякина И. М., Лукин А. Л., 2013

Установлено, что основной вклад в величину свободной энергии активации вносит энтальпийный фактор. Однако исследования проводились только при одной концентрации, что не позволило выявить важнейшие концентрационные зависимости вязкости растворов пектина, а следовательно, сделать выводы о возможных структурных их особенностях.

Центральный чернозёмный район обладает большой сырьевой базой для получения пектина из жома сахарной свёклы. Поэтому изучение свойств растворов свекловичного пектина с целью их практического применения представляется необходимым.

Целью работы было установление кинетических закономерностей и механизма вязкого течения разбавленных растворов свекловичного пектина.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования был пектин, выделенный из свекловичного жома кислотной экстракцией по методике, изложенной в работе [1]. Содержание свободных и этерифицированных карбоксильных групп в пектине составило соответственно 2.30 и 0.88 ммоль/г, а содержание фрагментов полигалактуроновой кислоты 61 %. Вязкость растворов пектина с концентрацией от 0.05 до 0.50 % в 1 % - ном водном растворе хлорида натрия в интервале

температур 293 - 313 К измерялась методом падающего шарика на вискозиметре Геплера, снабжённом рубашкой, через которую прокачивалась вода из ультратермостата. Предварительно по общепринятой методике [5] была определена характеристическая вязкость, а затем по её величине при 293 К в соответствии с методикой, приведённой в работе [1], рассчитана средняя молекулярная масса пектина. Она составила 11.2 кДа. Плотность растворов пектина замерялась ареометром.

Коэффициент динамической вязкости η рассчитывали по уравнению:

$$\eta = \eta_0 \cdot \frac{\tau \cdot \rho}{\tau_0 \cdot \rho_0}, \quad (1)$$

где соответственно τ и τ_0 – время истечения раствора пектина и растворителя, ρ и ρ_0 – их плотность, измеренная при температуре опыта; η_0 – коэффициент динамической вязкости растворителя, соответствующий температуре опыта. Относительное стандартное отклонение при проведении измерений не превышало 0.021.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены концентрационные зависимости коэффициента динамической вязкости растворов пектина при различных температурах. Возрастание вязкости с по-

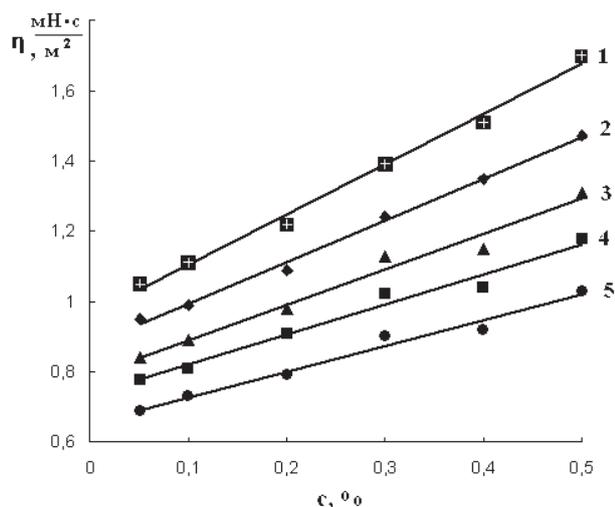


Рис. 1. Зависимость коэффициента динамической вязкости (η) растворов пектина от концентрации (с). Обозначения: 1 – 293 К, 2 – 298 К, 3 – 303 К, 4 – 308 К, 5 - 313 К

вышением концентрации соответствует закономерностям вязкого течения растворов высокополимеров [5]. Однако не очень значительный прирост вязкости при этом позволяет предположить либо проявление слабого ассоциатообразования, либо его отсутствие.

Температурные зависимости коэффициента вязкости, приведенные на рис. 2, показывают её снижение с повышением температуры (рис. 2а), что связано с усилением интенсивности теплового движения, а экспоненциальное убывание кривых соответствует известным закономерностям [6]. По линейным зависимостям логарифма коэффициента вязкости от величины, обратной температуре (рис. 2б), по уравнению Аррениуса-Андраде [6] были рассчитаны значения свободной энтальпии активации вязкого течения ΔH_{visc} :

$$\ln \eta = A + \frac{\Delta H_{\text{visc}}}{RT}, \quad (2)$$

где А - постоянная, R - универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура. Данные показаны в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость свободной энтальпии активации вязкого течения ΔH_{visc} от концентрации растворов (с) свекловичного пектина

с, %	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
ΔH_{visc} , кДж/моль	15.8	15.8	16.0	16.2	19.2	19.5

Результаты показывают, что величина ΔH_{visc} близка к энергии вязкого течения воды [6] и энергии водородных связей [7], что указывает на незначительное нарушение структуры воды макромолекулами пектина и позволяет считать, что элементарные акты разрыва водородных связей при взаимном перемещении слоёв происходит в массе растворителя. Однако следует отметить некоторое повышение энтальпии активации в растворах относительно высоких концентраций.

Представляет интерес выявить вклад энтропийного фактора в величину вязкости и установить возможности проявления процесса структурообразования в растворах пектина. Согласно теории вязкости Эйринга [6]:

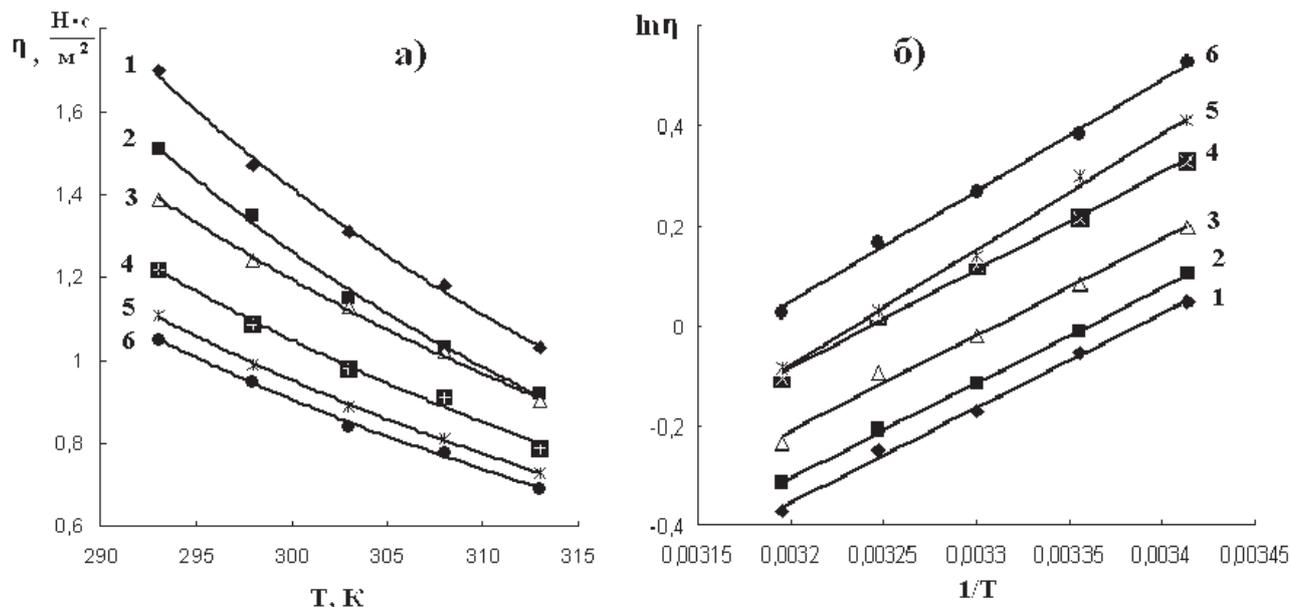


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента динамической вязкости (η) растворов пектина. Обозначения: 1- 0.05 %, 2- 0.10 %, 3 - 0.20 %, 4 - 0.30 %, 5 - 0.40 %, 6 - 0.50 %

$$\eta = \frac{\hbar \cdot N_A}{V} \exp\left(-\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta H^\ddagger}{R \cdot T}\right), \quad (3)$$

где \hbar - постоянная Планка, N_A - число Авогадро, V - мольный объём растворителя, ΔS^\ddagger и ΔH^\ddagger - соответственно изменение энтропии и энтальпии активации. С допущением того, что $\Delta H^\ddagger = \Delta H^{\ddagger}_{\text{visc}}$ [6] и с использованием известных данных [8] по уравнению (3) были рассчитаны значения энтропии активации ΔS^\ddagger , свободной энергии вязкого течения ΔG^\ddagger по уравнению:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger \quad (4)$$

и отношение числа состояний активированного комплекса W^\ddagger к числу состояний до активации W по уравнению:

$$\exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) = \frac{W^\ddagger}{W} \quad (5)$$

В таблице 2 приведены результаты расчётов.

Следует отметить, положительные значения энтропии активации связаны с тем, что для ассоциированных жидкостей одним из элементарных процессов является перемещение отдельных молекул, а для образования активированного комплекса необходим разрыв некоторого числа водородных связей [6] и поэтому энтропия активированного ком-

плекса выше, чем исходного.

Обращает на себя внимание близкие значения ΔS^\ddagger и W^\ddagger/W для всех используемых концентраций вплоть до 0.40 %, начиная с которой проходит рост этих показателей. Последнее обстоятельство, по-видимому, указывает на начало структурообразовательных процессов в растворах, когда вязкое течение требует разрыва большого числа водородных связей пектин - вода и пектин - пектин с возможно большей энергией, на что указывает также значение $\Delta H^{\ddagger}_{\text{visc}}$ (табл. 1). Характерным является то, что одной и той же концентрации ΔS^\ddagger практически не зависит от температуры. Изменение свободной энергии активации также положительно, что соответствует известным данным [6] и указывает на больший вклад в этот показатель энтальпийного фактора по сравнению с энтропийным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы закономерности вязкого течения разбавленных растворов свежковичного пектина. Выявлено возрастание энтальпии активации, энтропии активации и отношения числа состояний активированного комплекса к числу состояний до активации при концентрациях выше 0.40 %, связанное с началом процессов структурообразования в растворе.

Зависимость энтропии активации вязкого течения (ΔS^\ddagger), энтропийного фактора ($T\Delta S^\ddagger$), свободной энергии активации (ΔG^\ddagger) и отношения числа состояний активированного комплекса к числу состояний до активации (W^\ddagger/W) от концентрации (c) и от температуры (T)

$c, \%$	T, K	ΔS^\ddagger	$T\Delta S^\ddagger$	ΔG^\ddagger	W^\ddagger/W
0.05	293	21.9	6.4	9.4	14
0.10	293	21.4	6.3	9.5	13
0.10	298	21.4	6.4	9.4	13
0.10	303	21.4	6.5	9.3	13
0.10	308	21.4	6.6	9.2	13
0.10	313	21.4	6.7	9.1	13
0.20	293	21.3	6.2	9.8	13
0.30	293	20.9	6.1	10.1	12
0.40	293	30.4	8.9	10.3	39
0.50	293	30.5	8.9	10.6	39
0.50	298	30.6	9.1	10.4	40
0.50	303	30.4	9.2	10.3	39
0.50	308	30.3	9.3	10.2	38
0.50	313	30.4	9.5	10.0	39

Установлено, что энтропия активации вязкого течения растворов пектина положительна, а её значение не зависит от температуры при одной и той же концентрации.

Показано, что основной вклад в величину свободной энергии активации вносит энтальпийный фактор.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Донченко Л. В. Технология пектина и пектинопродуктов / Л. В. Донченко. — М.: ДеЛи, 2000. — 256 с.

2. Density and kinematic viscosity of pectin aqueous solution / Guilherme C. [et al.] // Journal of chemical and engineering. — 2009. — Vol. 54,

№ 2 — P. 662 - 667.

3. Guojun Li. Viscosity and gelling characteristics of sunflower pectin as affected by chemical and physical factors / Li Guojun, K. C. Chang // J. Agric. Food Chem. — 1997. — Vol. 45, № 12 — P. 4785 – 4789.

4. Гребенкин А. Д. Механизм вязкого течения разбавленных растворов пектина / А. Д. Гребенкин, А. Л. Лукин, В. В. Котов // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2006. — Т. 6, вып. 5. — С. 732 - 736.

5. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии / Ю. Г. Фролов. — М.: Химия, 1982. — 400 с.

6. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах / Т. Эрдеи-Груз. — М.: Мир,

1976. – 596 с.

7. Шапошник В. А. Кинетика электролиза / В. А. Шапошник. — Воронеж: Изд-во

ВГУ, 1989. — 176 с.

8. Краткий справочник химика. — М.: Химия, 1964. — 620 с.

Нетесова Галина Александровна — доцент кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета имени императора Петра I; e-mail: galanet@mail.ru .

Netesova Galina A. — assistant professor Department of Chemistry Voronezh State Agricultural University; e-mail: galanet@mail.ru

Котов Владимир Васильевич — профессор кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета имени императора Петра I; e-mail: chem.@agrochem.vsau.ru.

Kotov Vladimir V. — professor Department of Chemistry Voronezh State Agricultural University; e-mail: chem.@agrochem.vsau.ru.

Бодякина Ирина Михайловна — аспирант кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета имени императора Петра I; e-mail: irina.bodyakina@inbox.ru.

Bodyakina Irina M. — aspirant Department of Chemistry Voronezh State Agricultural University; e-mail: irina.bodyakina@inbox.ru.

Лукин Алексей Леонидович — профессор кафедры микробиологии и биохимии Воронежского государственного аграрного университета имени императора Петра I; e-mail: alloukine@vsau.ru.

Lukin Alexey L. — professor of Microbiology and Biochemistry Department Voronezh State Agricultural University; e-mail: alloukine@vsau.ru.