

УДК 622.791

DOI 10.17513/use.38196

## ДОБАВЛЕНИЕ БЕЛКА ЖЕЛАТИНА К БЕНТОНИТОВОЙ ДИСПЕРСИИ КАК СПОСОБ РЕГУЛЯЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИРОДНОГО АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ В ПРОЦЕССЕ ЕГО ОБОГАЩЕНИЯ

Сумина А.В., Бортников С.В., Горенкова Г.А., Беспалова М.А.

ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет имени Н.Ф. Катанова», Абакан,  
e-mail: alenasumina@list.ru

На примере процесса обогащения бентонитовой глины месторождения «10-й Хутор» (Республика Хакасия) изучено влияние белка желатина на технологические характеристики алумосиликатного природного сырья. Исследовался бентонит двух видов – природная щелочноземельная форма и активированная кальцинированной содой натриевая форма бентонитовой глины. Показано, что добавление к бентонитовой дисперсии водного раствора желатина приводит к изменению технологических параметров модельных систем. В частности, изменяются значения коллоидальности и дисперсности исследуемых образцов. Доказано, что при добавлении раствора белка к глиняной дисперсии происходит поглощение полипептида бентонитом, что отражается на способности полученного материала образовывать активный коллоидный комплекс в водной среде (коллоидальность). В случае щелочноземельной формы наблюдается увеличение коллоидальности до 52%, по сравнению с 36% у исходного сырья; в случае активированной формы коллоидальность составила 76%. Фракционный состав частиц бентонитовых дисперсий также меняется в зависимости от способа приготовления модельной системы. Добавление желатина к бентонитовой глине приводит к изменению в содержании частиц как среди крупноразмерных, так и среди мелкоразмерных фракций. В системе с щелочноземельным бентонитом обнаружено увеличение доли крупных частиц за счет сокращения доли исходных частиц со средним размером, а также появление более мелкой фракции по сравнению с исходной глиной. Присутствие белка в составе глиняной дисперсии активированного бентонита сделало модельную систему более однородной относительно размеров образующих ее частиц. 89% от составляющих дисперсию частиц составляют частицы с размерами от 2 до 20 мкм. Описываемая технология обработки природного минерального сырья с добавлением белка желатина к глиняной дисперсии может быть предложена как альтернативный вариант процесса обогащения бентонита для регулирования его технологических характеристик.

**Ключевые слова:** бентонитовая глина, обогащение, фракционный состав, коллоидальность, диспергирование, желатин, флокуляция

*Исследование выполнено за счет гранта Министерства образования и науки Республики Хакасия (Соглашение № 90 от 12.12.2022). Авторы благодарят ООО «Бентонит Хакасии» за предоставленные для изучения образцы.*

## THE ADDITION OF GELATIN PROTEIN TO BENTONITE DISPERSION AS A WAY TO REGULATE THE TECHNOLOGICAL CHARACTERISTICS OF NATURAL ALUMINOSILICATE RAW MATERIALS IN THE PROCESS OF ITS ENRICHMENT

Sumina A.V., Bortnikov S.V., Gorenkova G.A., Bepalova M.A.

Khakass State University named after N.F. Katanov, Abakan, e-mail: alenasumina@list.ru

The influence of gelatin protein on the technological characteristics of aluminosilicate natural raw materials has been studied using the example of the bentonite clay enrichment process of the 10th Khutor deposit (Republic of Khakassia). Bentonite of two types was studied – the natural alkaline earth form and the sodium form of bentonite clay activated by soda ash. It is shown that the addition of an aqueous gelatin solution to the bentonite dispersion leads to a change in the technological parameters of the model systems. In particular, the values of colloidal and dispersion of the studied samples change. It is proved that when a protein solution is added to the clay dispersion, the polypeptide is absorbed by bentonite, which affects the ability of the resulting material to form an active colloidal complex in an aqueous medium (colloidal). In the case of the alkaline earth form, an increase in colloidal was observed to 52%, compared with 36% for the feedstock; in the case of the activated form, colloidal was 76%. The fractional composition of bentonite dispersion particles also varies depending on the method of preparation of the model system. The addition of gelatin to bentonite clay leads to a change in the content of particles among both large-sized and small-sized fractions. In a system with alkaline earth bentonite, an increase in the proportion of large particles was found due to a reduction in the proportion of initial particles with an average size, as well as the appearance of a smaller fraction compared to the initial clay. The presence of protein in the clay dispersion of activated bentonite made the model system more homogeneous relative to the size of the particles forming it. 89% of the particles that make up the dispersion are particles with sizes from 2 to 20 microns. The described technology of processing natural mineral raw materials with the addition of gelatin protein to clay dispersion can be proposed as an alternative to the bentonite enrichment process to regulate its technological characteristics.

**Keywords:** bentonite clay, enrichment, gelatin, fractional composition, colloidal, dispersion, flocculation

*The research was supported by a grant from the Ministry of Education and Science of the Republic of Khakassia (Agreement No. 90 dated December 12, 2022). The authors thank Bentonite Khakassia LLC for providing samples for study.*

Получение и изучение материалов, построенных при сочетании органических и минеральных составляющих, представляет значительный практический интерес как для обеспечения различных технологических процессов новыми продуктами с необходимым набором свойств, так и для совершенствования существующих технологий переработки и использования природного сырья. Особое место при проектировании новых материалов на основе минерального и органического сырья занимает использование органической массы из биоорганических высокомолекулярных соединений и минеральной основы природных алюмосиликатов, в том числе, различных видов глин.

Природные полимеры (биополимеры) – это органические вещества, которые по химической структуре можно разделить на полисахариды, сложные полиэферы и белки. Биополимеры на основе последних, в числе которых белок животного происхождения желатин, имеют ряд преимуществ: относительно небольшой размер молекул, нетоксичность, продолжительная по времени стабильность и способность к биологическому разложению. Желатин – сложный полипептид, который получают в результате частичного гидролиза коллагена, присутствующего в костях и коже животных. Основные области применения данного вещества – фармацевтика, косметическая и пищевая промышленность. Проводятся исследования по применению желатина посредством смешивания с другими белками или полисахаридами, добавления сшивающих веществ, пластификаторов и микро- и наночастиц, в частности наноглин [1].

Наноглины – это разновидность слоистых силикатов, из которых наиболее популярным и распространенным является бентонит. Он широко используется при очистке воды, осветлении растворов, очистке сточных вод, в фармацевтических и терапевтических препаратах, в качестве носителя для катализаторов и фунгицидов, рафинирования и отбеливания глицеридных масел, гранулирования кормов для животных, армирования полимерных материалов и др. Этот тип наноглин обладает высокой ионообменной способностью и отрицательным поверхностным зарядом, состоит из стопки силикатных листов, распределенных отдельными слоями, разделенных пустотами, в которых присутствуют обменные катионы. Наночастицы имеют ультратонкий размер фазы, обычно в диапазоне 1–100 нм, и сильные межфазные взаимодействия меж-

ду диспергированными слоями глины и полимерными матрицами [2].

В литературе приводятся научные данные по практическому использованию как отдельных компонентов, так составов на основе бентонита, растительных и животных белков при производстве вин. Например, было показано, что обработка бентонитом приводила к снижению интенсивности цвета, у молодого вина с 11,2 до 27,4%, у вина 18-месячной выдержки – с 8,1 до 21,6%, 42-месячной выдержки – с 5,8 до 12,5%. Также было получено, что бентонит уменьшает участие красного и синего цветов и увеличивает долю интенсивности желтого цвета при выдержке вин в течение более длительного периода времени. Обработка желатином оказала менее значительное влияние на интенсивность цвета: так, у молодого вина этот показатель снизился с 7,3 до 8,6%, у вина 18-месячной выдержки – с 8,4 до 11,8%, 42-месячной выдержки – 16,1% [3].

Другими авторами была изучена способность активированного бентонита, яичного альбумина, желатина, хитина и хитозана удалять из красного вина охратоксин А (ОТА). Было получено, что хитин удаляет 18% ОТА, при этом не оказывая существенного влияния на параметры качества вина. При самой высокой дозировке желатина и комплексной обработке было получено удаление ОТА до 39–40%, у бентонита, яичного альбумина и хитина были получены более низкие значения (до 16%) [4].

Процесс адсорбции белка на поверхностях бентонита зависит от различных факторов, включая состав, концентрацию бентонита и белков, температуру, pH и др. [1–3]. При этом данных в отечественной научной литературе по изучению данного вопроса приводится крайне мало.

Цель исследования заключалась в изыскании способов регулирования технологических характеристик бентонитовой глины с применением желатина в качестве модификатора при обогащении природного сырья.

#### Материалы и методы исследования

В качестве материала для исследования были использованы образцы бентонитовой глины, добытые на месторождении «10-й Хутор» в Республике Хакасия. В результате анализа было установлено, что минеральный состав этого бентонита представлен следующими компонентами (в объемных процентах): монтмориллонит – 70–72%; гидрослюда – 1–2%; каолинит – 7–8%; кварц – 7–8%; щелочной полевой шпат – 6–7%; слюда –

4–5%; кальцит – 1–2%. Соотношение суммы ионов калия ( $K^+$ ) и натрия ( $Na^+$ ) к сумме ионов кальция ( $Ca^{2+}$ ) и магния ( $Mg^{2+}$ ) составляет 0,17 [4]. Подготовка образцов и количественные измерения проводились в соответствии с ГОСТ 28177-89 [5].

Для создания модельных систем глину массой 3 г смешивали с 50 мл 1% белка, смесь выдерживали в течение 1 ч, затем фильтровали, сушили при температуре 35°C до достижения постоянной массы. Сухое сырье измельчали и пропускали через сито с размером ячеек № 0,5.

Чтобы определить, какие изменения происходят в процессе активации дисперсий бентонита, измеряли концентрацию белка в модельных системах, изучали фракционный состав полученных образцов, а также способность материалов образовывать активный коллоидный комплекс в водной среде.

Концентрацию белка определяли в растворе до и после контакта с глиной колориметрическим методом по биуретовой реакции.

Определение коллоидальности проводили методом, основанным на измерении се седиментационного объема, образующегося в глинистой суспензии во времени. Для этого навеску глины массой 0,5 г помещали в мерную пробирку, приливали воду до общего объема 15 мл и взбалтывали до получения однородной суспензии. Затем добавляли 0,1 г окиси магния и снова взбалтывали в течение 1 мин. По истечении 24 ч измеряли объем образовавшегося осадка. Коллоидальность ( $K$ ) в процентах вычисляли по формуле

$$K = (V \cdot 100) / 15,$$

где  $V$  – объем осадка глины в пробирке, мл; 15 – общий объем глины и воды в пробирке, мл.

Фракционный состав (размер частиц по классам: 2–5, 5–20, 20–50 и 50–100 мкм) бентонитовых дисперсий определяли методом

дифракции лазерного излучения на лазерном анализаторе микрочастиц «Ласка ТД». Повторность всех измерений трехкратная. Достоверность различий вариантов оценивали по  $t$ -критерию Стьюдента при  $p \leq 0,05$ . Статистическая обработка результатов была выполнена с помощью программы Microsoft Excel.

### Результаты исследования и их обсуждение

В работе исследовалось взаимодействие образцов бентонитовой глины с белком животного происхождения – желатином (изоэлектрическая точка при pH 4,7). В табл. 1 приведено описание исследуемых модельных систем. Исходное сырье использовалось двух видов – природная щелочноземельная форма (модельная система 1) и активированный по известной технологии кальцинированной содой натриевый бентонит (модельная система 2) [6]. В результате эксперимента было обнаружено, что добавление к бентонитовой дисперсии водного раствора желатина (модельные системы 3 и 4) приводит к изменению технологических параметров модельных систем. В частности, изменяются значения коллоидальности и дисперсности исследуемых образцов (табл. 2, 3, рис. 1, 2).

Из табл. 2 видно, что при добавлении раствора белка к глиняной дисперсии происходит поглощение полипептида бентонитом. При этом в случае контакта желатина с активированной (натриевой) формой глины масса поглощенного белка существенно выше по сравнению с исходным щелочноземельным бентонитом – 0,17 и 0,06 г / 1 г глины соответственно. Практически трехкратное увеличение содержания белка в глине, связано, по-видимому, как с химической природой самого белка, так и с особенностями состава и строения минеральной основы бентонита.

Таблица 1

Исследуемые модельные системы





Модельная система	Обозначение	Описание
Система 1		Исходная карьерная бентонитовая глина (пробоподготовка по ГОСТ 28177-89 [5])
Система 2		Активированный карбонатом натрия бентонит (Система 1 + $Na_2CO_3$ )
Система 3		Бентонит, обработанный раствором желатина (Система 1 + 1% раствор желатина)
Система 4		Активированный бентонит, обработанный раствором желатина (Система 2 + 1% раствор желатина)

Таблица 2

Физико-химические характеристики модельных систем

Модельная система	Коллоидальность, %	Масса белка, г / 1 г глины
Система 1	36	–
Система 2	92	–
Система 3	52	0,06
Система 4	76	0,17

Таблица 3

Фракционный состав модельных систем

Фракция частиц, мкм		Содержание частиц в модельных системах, %			
min	max	1	2	3	4
0	0,50	0,00	0,01	4,59	1,01
0,50	1,00	0,12	0,48	5,71	3,12
1,00	2,00	2,93	9,22	1,61	0,29
2,00	5,00	36,36	58,41	2,20	13,67
5,00	20,00	60,20	31,80	44,26	74,70
20,00	50,00	0,40	0,08	37,64	6,21
50,00	100,00	0,00	0,01	4,00	1,01

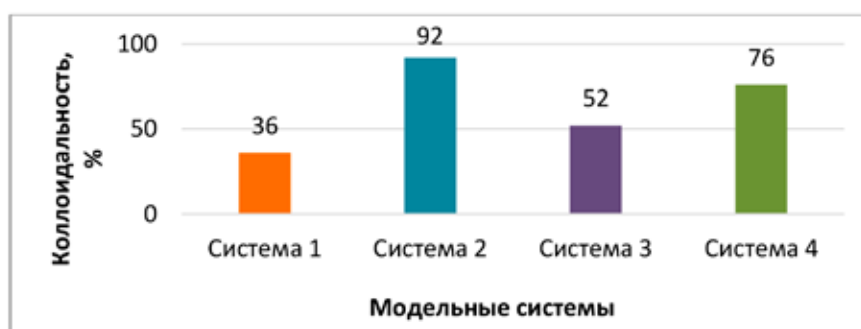


Рис. 1. Коллоидальность модельных систем

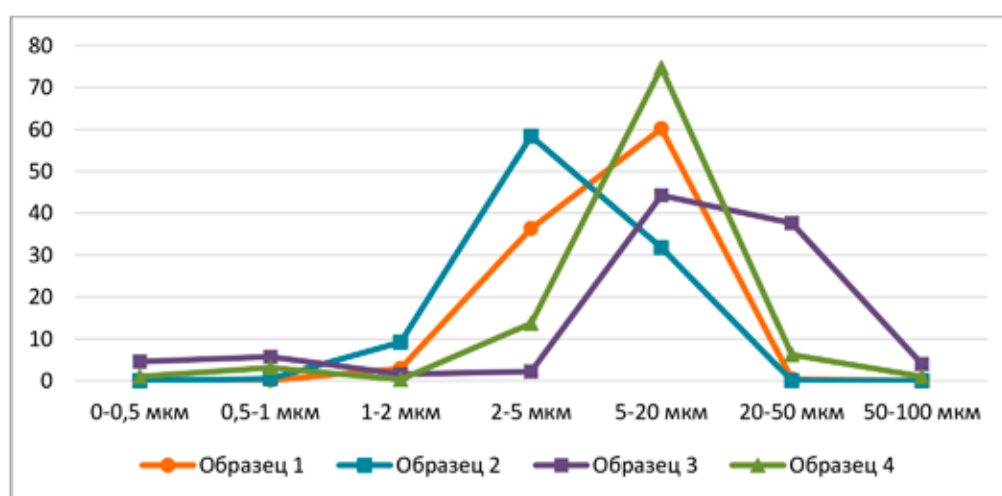


Рис. 2. Фракционный состав модельных систем

Желатин, используемый в настоящей работе с изoeлектрической точкой 4,7 – это белок богатый кислотными группами в радикалах аминокислотных остатков (аспарагиновая и глутаминовая кислоты), в нейтральной среде имеет суммарный отрицательный заряд. В щелочной среде, которая образуется при активации бентонита карбонатом натрия за счет депротонирования аммонийного азота аминокрупп, отрицательный заряд белковых молекул существенно увеличивается. В то же время активированная (натриевая) форма бентонита за счет лучшей гидратации катионов натрия в составе минерала имеет более широкие межслоевые пространства, что создает оптимальные условия для адсорбции белка.

Одной из основных технологических характеристик бентонитового сырья является способность образовывать активный коллоидный комплекс в водной среде – коллоидальность. Данный показатель зависит от разных причин, в том числе от присутствия в системе различных добавок. Так коллоидальность исходного образца (модельная система 1), обменный комплекс которого представлен в основном катионами кальция и магния, в условиях эксперимента составила 36%. После активации бентонита, суть которой заключается в насыщении обменного комплекса минерала катионами натрия, значение коллоидальности увеличивается до 92%. Это связано с тем, что свойство катиона натрия лучше связывать воду, чем это делают катионы щелочноземельных металлов, способствует более эффективному поглощению и удерживанию воды в межслоевых пространствах минерала.

Добавление желатина к бентонитовой дисперсии изменяет значение коллоидальности (рис. 1). При этом в случае щелочноземельной формы (модельная система 3) наблюдается увеличение коллоидальности до 52%, по сравнению с 36% у исходного сырья. В случае активированной (натриевой) формы (модельная система 4) коллоидальность составила 76%.

Увеличение коллоидальности глиняной дисперсии при добавлении белка может быть связано с явлением флокуляции – образования рыхлых хлопьевидных агрегатов из мелких частиц дисперсной фазы, где связующим элементом (флокулянт) являются молекулы желатина. Одним из возможных механизмов флокуляции является формирование мостиков из белка между отдельными частицами глины вследствие закрепления макромолекул желатина на поверхности

разных частиц [7]. Для флокуляции частиц по мостичному механизму важное значение имеет и природа органического полимера. Так, белок, представляющий собой полиамфолит, в водной среде сам становится объектом гидратации диполями воды, увеличивая общую влагоемкость исследуемой органо-минеральной системы. Даже в случае контакта белка с активированной глиной коллоидальность системы остается на достаточно высоком уровне – 76%, что свидетельствует о том, что желатин не снижает способности глины образовывать устойчивый гель с водой, а в некоторых случаях даже способствует этому. На сцепление частиц дисперсной фазы оказывает влияние и пространственная форма биополимера в растворе. Свернутая конформация препятствует адсорбционному закреплению полимерных цепей на поверхности частиц дисперсной фазы, тогда как развернутая пространственная форма способствует флокуляции [8]. Данные процессы, протекающие на поверхности глиняных частиц, оказывают влияние на физико-химические свойства исследуемых систем. Так, различия в поведении модельных систем белка с исходным (модельная система 3) и активированным (модельная система 4) бентонитовым сырьем можно объяснить изменением заряда белковой молекулы и ее пространственной конфигурации в растворе.

Модельные системы были исследованы на предмет определения размеров составляющих их частиц, полученные результаты приведены в табл. 3.

Можно видеть, что фракционный состав частиц меняется в зависимости от способа приготовления модельной системы. В исследуемом образце исходного бентонита в щелочноземельной форме основная доля приходится на частицы с размерами от 2 до 5 и от 5 до 20 мкм, что совокупно составляет практически 97%. В процессе активации бентонита кальцинированной содой размер частиц глиняной дисперсии уменьшается. Доля мелких частиц с размерами от 2 до 5 мкм увеличивается с 36 до 58% за счет снижения количества более крупных частиц из фракции от 5 до 20 мкм с 60 до 32%. На содержание частиц более мелких фракций – от 2 мкм и меньше активация бентонита кальцинированной содой в условиях эксперимента существенного влияния не обнаружила. Присутствие в минеральной массе бентонита белка отражается на изменении фракционного состава частиц модельных систем (рис. 2).

В случае добавления желатина к щелочноземельной форме бентонитовой глины (модельная система 3) наблюдается изменение в содержании частиц как среди крупноразмерных, так и среди мелкоразмерных фракций. Количество частиц из фракции размером от 2 до 5 мкм сокращается с 36 до 2%; за счет нее существенно возрастает доля крупных частиц от 20 до 50 мкм и выше с 0,4 до 38%, что может являться следствием протекающих процессов флокуляции. Следует отметить появление в данной системе и частиц очень мелких фракций – от 1 мкм и менее с общим содержанием более 10%, что может быть связано с ролью белка и как поверхностно-активного вещества, способствующего диспергированию и стабилизации образующихся частиц глины.

Присутствие белка в составе глиняной дисперсии активированного бентонита сделало модельную систему 4 более однородной относительно размеров образующих ее частиц. Основные фракции в системе представлены частицами с размерами от 5 до 20 мкм – 75% и от 2 до 5 мкм – 14%. Это можно объяснить действием белка как флокулянта и как пептизатора в зависимости от кислотно-основных характеристик исследуемых систем.

Описываемая технология обработки природного минерального сырья с добавле-

нием белка желатина к глиняной дисперсии может быть предложена как альтернативный вариант процесса обогащения бентонита для регулирования его технологических характеристик.

#### Список литературы

1. Ruiz-Martínez I.G., Rodrigue D., Arenas-Ocampo M.L., Camacho-Díaz B.H., Avila-Reyes S.V., Solorza-Feria J. Production and characterization of gelatin biomaterials based on agave microfibrils and bentonite as reinforcements // *Foods*. 2022. Т. 11, № 11. С. 1573.
2. Dıblan S., Özkan M. Effects of various clarification treatments on anthocyanins, color, phenolics and antioxidant activity of red grape juice // *Food Chemistry*. 2021. Т. 352. С. 129321.
3. Ren M., Liu S., Li R., You Y., Huang W., Zhan J Clarifying effect of different fining agents on mulberry wine // *International Journal of Food Science & Technology*. 2020. Т. 55. № 4. С. 1578–1585.
4. Doulia D.S., Anagnos E.K., Liapis K.S., Klimentzou D.A. Effect of clarification process on the removal of pesticide residues in white wine // *Food Control*. 2017. Т. 72. С. 134–144.
5. Гуска Р.В., Голубков В.А., Ворожцов Е.П. Обогащение природной бентонитовой глины однозарядными катионами // *Международный журнал гуманитарных и естественных наук*. 2020. № 1–1. С. 201–204.
6. Бортников С.В., Горенкова Г.А. Изучение активации щелочноземельного бентонита карбонатом натрия // *Вестник Хакасского государственного университета им. Н.Ф. Катанова*. 2012. № 1. С. 14–17.
7. Айрапетян С.С., Банян Л.С., Пирумян Г.П. Исследование процессов седиментации бентонитовой суспензии неорганическими коагулянтами // *Вода: химия и экология*. 2015. № 6. С. 74–79.
8. Аверкина Е.В., Шакирова Э.В., Бутакова Л.А. Влияние реагентов-флокулянтов на параметры глинистых суспензий // *Науки о Земле и недропользование*. 2020. Т. 43, № 2. С. 230–241. DOI: 10.21285/2686-9993-2020-43-2-230-241.