

文章编号: 1673-1689(2007)01-0001-04

Freundlich 方程在不同吸附剂的 油脂脱色体系中的应用

刘元法, 裘爱泳, 王兴国
(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214036)

摘要: 油脂脱色体系属于稀溶液吸附体系, 该体系中的吸附等温式最常用的是 Langmuir 方程和 Freundlich 方程, 其中 Freundlich 方程更适合植物油脂脱色体系。作者对植物油脂脱色工艺中常用的 3 种吸附剂进行了研究, 结果表明: 在低浓度区时 3 种吸附剂都符合 Freundlich 吸附等温方程, $K_{凹凸} > K_{膨} > K_{活}$, $N_{凹凸} > N_{膨} > N_{活}$ 。凹凸棒石的 K 值和 N 值均为最大, 大孔径范围的孔道和较多的表面酸性点使凹凸棒石不仅具有较强的吸附能力, 而且具有较高的吸附强度。

关键词: Freundlich 方程; 油脂脱色; 吸附等温线

中图分类号: TQ 021.1

文献标识码: A

Applications of Freundlich Equation for Different Adsorbents in Oil Bleaching Process

LIU Yuan-fa, QIU Ai-yong, WANG Xing-guo

(School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: Edible oil bleaching system is classified as the dilute solution adsorption system. Langmuir equation and Freundlich equation are often used to describe adsorption system, and Freundlich equation is regarded as the suitable equation for edible oil bleaching system. The results indicated that, active bentonite, carbon adsorbent and attapulgite adsorbent oil bleaching process allow Freundlich equation in lower concentration region. The equation constants in following order: $K_{attapulgite} > K_{bentonite} > K_{carbon}$, $N_{attapulgite} > N_{bentonite} > N_{carbon}$. Wide range of micro aperture distribution and more surface acid site make attapulgite adsorbent exhibited high adsorbent ability.

Key words: Freundlich equation; oil bleaching; adsorption isotherms

固液吸附体系具体分为自稀溶液中的吸附体系、电解质溶液中的吸附体系、大分子溶液中的吸附体系、表面活性剂界面吸附体系和混合溶液吸附体系几种。油脂脱色体系即属于典型的稀溶液吸附体系^[1]。自稀溶液中吸附的等温式最常用的是

Langmuir 方程和 Freundlich 方程, 前者为在假设吸附为单层分子吸附前提下的理论公式, 后者是纯经验公式^[2]。两个吸附等温方程表达式:

收稿日期: 2006-03-21.

基金项目: 国家自然科学基金项目(20376028).

作者简介: 刘元法(1974-), 男, 山东潍坊人, 讲师, 粮食、油脂与植物蛋白工程博士研究生. Email: yuanfa.liu@gmail.com

L 公式: $X_e/(X/m) = 1/ab + X_e/a$, 其中 a, b 为常数;

F 公式: $\lg(X/m) = K + N \lg X_e$, 其中 K 和 N 为常数, 分别由截距和斜率求得。

许多学者对 Langmuir 和 Freundlich 方程在植物油脂脱色过程中的应用进行了大量的研究。1939 年, Hassler^[3] 最先将 F 等温方程用于吸附脱色过程。该研究中以 Lovibond 色泽方法, 采用 Freundlich 等温线描述了 Fullers 土和活性炭吸附棉籽油色素的工业化过程, 为以后的研究奠定了基础。1949 年, Lawrence E^[4] 和 Hinners^[5] 分别以棉籽油和大豆油为对象, 采用 Freundlich 方程对棉籽油脱色热力学进行了研究。随后, Walter^[6] 采用 Freundlich 方程对不同吸附剂吸附精炼后色泽不佳的棉籽油中固定化红色素进行了研究。Boki^[7] 以多种中和油(菜籽油、大豆油、小麦油、红花籽油、玉米油、棉籽油和葵花子油)为对象, 采用 Langmuir 和 Freundlich 方程对海泡石和标准白土对 β -胡萝卜素的吸附热力学进行研究, 结果表明 Freundlich 方程更符合该体系的吸附等温线^[8]。

Freundlich 方程是基于单分子层吸附的 Langmuir 方程而提出的经验公式, 其描述的吸附过程仍为无限吸附量的吸附模式, 但实际上对任何一种吸附剂来说都是不可能的。一般情况下, 油脂脱色体系在低平衡浓度区能够较好地复合 Freundlich 方程, 但在高浓度区则出现了更为复杂的吸附情况, Freundlich 方程也难予解释高浓度区出现的现象。因此, 曲线的梯度在低浓度时最好, 随吸附质浓度增加, 梯度变差。许多研究都遇到了这个问题, 这与吸附剂孔结构特点有很大关系。Freundlich 方程以可逆吸附为假设, 而吸附脱色过程本身也是可逆的, 因此其描述油脂吸附脱色过程比 Langmuir 方程更实用。除上述研究外, Achife^[9]、Mingyu^[10] 等对 Freundlich 方程应用于植物油脂脱色进行了研究。但对于不同的吸附剂来说, 其孔道结构、吸附机理等都不同, 吸附过程也不同。所报道文献中对活性炭、凹凸棒石吸附剂热力学研究较少, 为了对此类吸附剂的吸附行为进行更深入的了解, 作者选用油脂脱色过程常用的活性炭、凹凸棒石吸附剂和膨润土进行了研究。

1 实验原料

中和大豆油: 东海粮油工业(张家港)有限公司产品。凹凸棒石吸附剂: 食品级油脂脱色专用, 肝胎欧佰特粘土材料有限公司产品; 膨润土: 浙江省

安吉县同兴膨润土厂产品; 活性炭: 江苏省溧阳市永益活性炭厂产品。三者的比表面积、孔径分布和酸性位点参数见表 1。执行标准 SY/T 6154-1995, 检测仪器为 ST-2000 型孔隙结构仪。

表 1 凹凸棒石、膨润土和活性炭吸附剂参数

Tab. 1 Parameters of attapulgite, active bentonite and carbon adsorbent

吸附剂名称	BET 比表面积/ (m^2/g)	孔径分布/ nm	表面酸性点/ ($\mu mol/g$)
凹凸棒石	183.0	1.5~10.0	B-酸 25.65 L-酸 3.64
膨润土	265.2	0.7~4.0	B-酸 25.32 L-酸 0.75
活性炭	1256.7	0.7~1.6	—

2 方法与原理

2.1 吸收波长的确定

油脂的颜色是多种不同色素混合的结果, 评价脱色效率的颜色指标要能够反映油中每种色素的相对比例。1949 年, Hinners 等^[5] 用不同脱色土对大豆油进行脱色, 发现 Lovibond 色泽不能充分体现色素的浓度, 不能充分体现吸附剂的吸附能力。1978 年, Guffinger 和 Letan^[11] 对磷脂和色素与吸附剂结合进行了研究, 同样由于色素评价方法问题使研究效果欠佳。Hasslen 和 Hagberg^[3] 在研究植物油脂脱色热力学曲线时认为, 油中颜色和油中杂质浓度成正比。

研究发现, 油中所存在的吸收光的物质主要在蓝紫部分有吸收, 研究者也逐渐以某波长下的吸光度反映油脂色泽, Boki^[7] 采用 457 nm, Achife^[9] 采用 400 nm, 作者基于 Beer-Lambert 原理^[12], 确定于 475 nm 测定吸光度作为油脂色泽评价。

2.2 油脂脱色 Freundlich 方程

对于油脂脱色体系来说, X/m 为单位质量的吸附剂所吸附色素的量, 也就是平衡时被吸附的色素物质的值; X_e 是色素物质的平衡浓度, 也就是平衡时剩余色素物质的相对量。在油脂脱色研究中可以表示为:

$$X/m = (A_0 - A_t)/(m \times A_0) \quad (1)$$

$$X_e = A_t/A_0 \quad (2)$$

式中 A_0 为未脱色植物油吸光度, A_t 为 t 时间时平衡吸光度。则 Freundlich 方程表示为:

$$\lg[(A_0 - A_t)/(m \times A_0)] = K + N \lg(A_t/A_0)$$

在实际应用中, 虽然 F 模型是经验公式, 推导公式中的常数 K 和 N 与原方程中含义相同。参数

K 值可间接反映吸附剂的吸附表面积,体现了吸附剂活性或脱色的总能力,而 N 是吸附剂本身的吸附特性,代表吸附的强度的系数^[13],这也成为研究吸附剂吸附总体状况的途径。

2.3 脱色方法

准确称取大豆油于四颈烧瓶中,在真空 60 ℃ 条件下脱气 5 min,后在 5 min 内升温至(110 ± 1) ℃,按照大豆油质量的 1.5% 精确加入吸附剂,固定搅拌器搅拌速度,吸附平衡后取样,并于取样瓶中充入氮气,迅速冷却至 60 ℃ 以下,过滤,于 475 nm 测定吸光度。

3 结果与讨论

3.1 吸附平衡时间的确定

对于孔性固体,特别是微孔固体欲达到吸附平衡常需一定的时间。在油脂吸附脱色过程中,色素和其它组分选择性吸附于吸附剂表面,而甘三酯分子则从表面脱离。随着吸附的进行,吸附剂表面色素浓度与油相中色素浓度达到平衡,交换吸附不再发生。因此,油相中色素类分子从体相吸附到吸附剂的表面层并达到平衡需要一定的时间。

色素类分子从紧挨着表面层的油相层吸附到表面的速度是足够快的,故表面层与次表面层很快达到平衡,并服从 Gibbs 吸附等温式。但次表面层中色素类物质的减少必须依靠再下面的液层中分子的扩散来补充,而这个扩散速度则是吸附的主要速度控制步骤。吸附温度和时间及搅拌速度都必须进行选择来促进吸附达到进一步平衡,否则都会产生负面效果。根据油脂在 475 nm 处的吸光度变化(见图 1),可以确定脱色时间为 40 min。

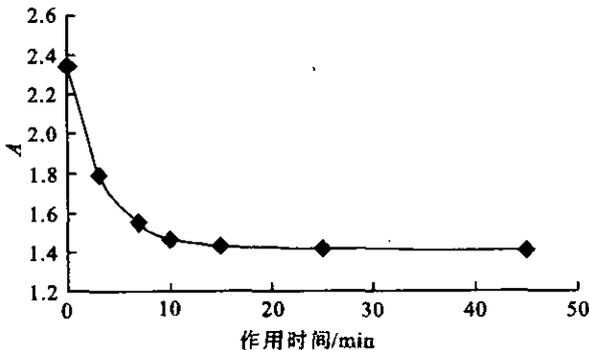


图 1 油脂吸光度随时间的变化

Fig.1 Changes of oil absorbency at different adsorption time

3.2 3 种吸附剂的油脂脱色吸附等温线

Giles 等^[14]研究大量稀溶液吸附以后,将等温线大致分为 4 类 18 种,分类的依据是等温线其实部

分的斜率和随后的变化情况。等温线吸附质在吸附剂表面和溶液中的分配情况,可以反映不同吸附剂的吸附类型,尤其对于孔的吸附。

图 2 为 3 种不同吸附剂吸附色素类物质的吸附等温线比较。由图 2 可见,等温线图形相差很大,说明吸附等温线的线性对吸附剂表面的结构变化十分敏感,也表征着 3 种吸附剂的表面结构是有较大的差别的。3 种吸附剂等温线都属于常见的 L 型吸附等温线,溶剂在吸附剂表面没有强烈的竞争吸附能力,溶剂体系与吸附质间竞争优势明显。活性炭和凹凸棒石的吸附热力学曲线都符合倒 U 型等温线,而膨润土则出现了没有极限吸附量的等温线型,出现了多层吸附的特征。

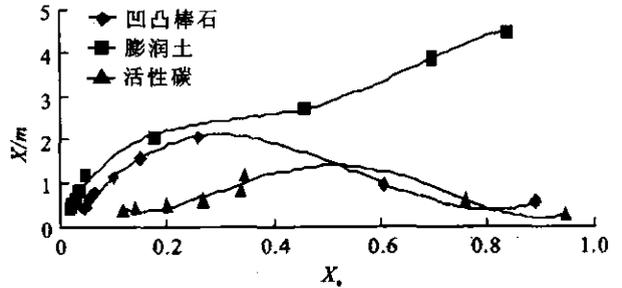


图 2 凹凸棒石、膨润土和活性炭吸附等温线

Fig.2 Adsorption isotherms of attapulgite, active bentonite, carbon adsorbent

3.3 3 种吸附剂的 Freundlich 吸附等温线

3 种吸附剂的 Freundlich 吸附等温线见图 3,由此求得凹凸棒石、膨润土和活性炭油脂脱色吸附体系 Freundlich 吸附等温方程,结果见表 1。

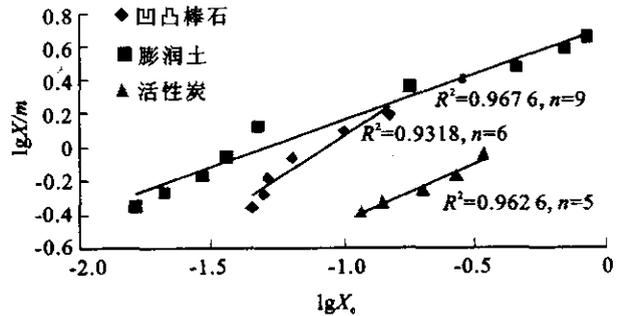


图 3 凹凸棒石、膨润土与活性炭的 Freundlich 等温线

Fig.3 Freundlich adsorption isotherms of attapulgite, active bentonite and carbon adsorbent

由方程参数 K 和 N 所代表的含义可知:在所有的情况下,都要求吸附剂和脱色条件具有高 K 值,在不降低 K 值的情况下, N 值越大越好。 K 值和 N 值不仅与吸附质浓度有关,同时与温度、吸附剂性质、吸附质、溶剂性质和液体粘度有关,对于不同体系两者变化也十分复杂。

表2 不同吸附剂油脂脱色 Freundlich 方程与参数表
Tab. 2 Freundlich equation and its parameters of the three adsorbents

吸附剂类型	回归方程	Freundlich 方程参数	
		N	K
凹凸棒石	$y = 1.0049x + 1.0677$	1.0049	1.0677
膨润土	$y = 0.5452x + 0.7041$	0.5452	0.7041
活性炭	$y = 0.7049x + 0.2621$	0.7049	0.2621

由表2可知： $K_{凹} > K_{膨} > K_{活}$ ， $N_{凹} > N_{膨} > N_{活}$ 。凹凸棒石的K值和N值均为最大，凹凸棒石的N值最大。比表面积、孔道分布与数量和活性点是决定吸附剂吸附能力的决定性因素，对于3个吸附剂来说，比表面积：活性炭 >> 膨润土 > 凹凸棒石；表面酸性点：凹凸棒石 > 膨润土 > 活性炭；孔径分布：凹凸棒石 1.5 ~ 10 nm，膨润土 0.7 ~ 4.0 nm，活性炭 0.7 ~ 1.6 nm。

在油脂脱色吸附过程中，孔道和表面酸性点吸附发挥了重要作用。根据 polanyi 的理论，吸附物质填充吸附剂孔隙时最先是在最小孔中发生，然后是更大的一些孔。在低浓度处时，吸附物质填充在小孔内，当小孔饱和时，吸附物质继续在大孔中吸附。而对于油脂中色素吸附来说，吸附体系中存在着分

参考文献(Reference)：

- [1] 朱瑶, 赵振国. 界面化学基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996.
- [2] Mead J A. A comparison of the Langmuir, Freundlich and Temkin equations to describe phosphate adsorption properties of soils [J]. *Australian Journal of Soil Research*, 1981, 19(3): 333-342.
- [3] Hassler J W, Hagberg R A. Contact counter current bleaching of vegetable oils [J]. *Oil and Soap*, 1939, 16: 188-191.
- [4] Lawrence E, Donald F, James M. Factors influencing Vegetable Oil Bleaching by Adsorption [J]. *JAACS*, 1949 (3): 120-124.
- [5] Hinners H F, Mc Carthy, Bass R E. The evaluation of bleaching earths: the adsorption capacity of some bleaching earths of various pH for chlorophyll in soybean oil [J]. *Oil and Soap*, 1946, 23: 22-25.
- [6] Walter A, Pons J R. Bleaching of off-colored cottonseed oils [J]. *JAACS*, 1961, 38: 104-106.
- [7] Keito Boki, Moriaki Kubo, Naohito Kawasaki. Adsorption isotherms of pigments of from alkali-refined vegetable oils with clay minerals [J]. *JAACS*, 1992, 69(4): 372-378.
- [8] Proctor A, Toro-Vazquez J F. The freundlich isotherm in studying adsorption in oil processing [J]. *JAACS*, 1996, 73(2): 1627-1633.
- [9] ACHIFE E C, IBEMESI J A. The applicability of freundlich and langmuir adsorption isotherms for the bleaching of rubber and melon seed oils [J]. *JAACS*, 1989, 66(2): 247-252.
- [10] Mingyu J, Proctor A. The effect of added solvents on soy lutein adsorption by silicic acid [J]. *JAACS*, 1993, 70: 575-578.
- [11] Gutfinger T, Letan A. Pretreatment of soybean oil for physical refining: evaluation of phospholipids and pigments [J]. *JAACS*, 1978, 55: 856-859.
- [12] Nicholas J, Modern Molecular Photochemistry [M]. Benjamin Cummings Publisher Company, 1978.
- [13] Podaniappan S, Proctor A. Evaluation of soy oil lutein isotherms obtained with selected adsorbents in Hexan Miscellas [J]. *JAACS*, 1991, 68: 79-82.
- [15] Giles G H, McEwan Z H, Nakhwa S N. Studies in adsorption XI. A. system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption [J]. *J Chem Soc*, 1960, 82: 3973-3993.

子大小分布广的物质(游离脂肪酸、磷脂、甘三酯、金属离子等),同时又存在着目标吸附质—叶绿素和β-胡萝卜素等色素物质,其中叶绿素并非以其原有结构存在,而是以脱镁叶绿酸的形式存在,属于大分子环状有机酸,β-胡萝卜素是较好的供电体,也是一个较好的受电体,会与吸附剂表面B-酸和L-酸结合,同时由于其自身结构特点,β-胡萝卜素亦能与吸附剂形成氢键结构。在油脂复杂吸附体系中,凹凸棒石K值和N值都大于膨润土和活性炭,大孔径范围的孔道和较多的酸性点使其具有很强的吸附能力的同时,具有了高的吸附强度。

4 结论

凹凸棒石、膨润土和活性炭油脂脱色吸附体系吸附等温线属于L型吸附等温线,溶剂在吸附剂表面没有强烈的竞争吸附能力,溶剂体系与吸附质间竞争优势明显。活性炭和凹凸棒石的吸附热力学曲线都符合倒U型等温线,而膨润土则没有出现极限吸附量的等温线型,出现了多层吸附的特征。

在该体系中,大孔径范围的孔道和较多的表面酸性点使凹凸棒石在具有很强的吸附能力的同时,具有了高的吸附强度。