

第九届中国凹土高层论坛论文集

# 凹土之光

July, 2014

2014年第3期

总第13期



江苏省盱眙县人民政府 江苏省科技厅 中国科学院南京分院 主办

盱眙县凹土产业战略发展委员会

中科院盱眙凹土应用技术研发与产业化中心 江苏省盱眙凹土行业协会 承办

盱眙中材凹土公司 江苏玖川科技公司 盱眙博图凹土公司 协办  
盱眙欧佰特粘土材料公司 盱眙国盛矿工业有限公司

# 热活化凹凸棒石/壳聚糖复合物的制备及其对棕榈油脱色性能研究

田光燕<sup>a,b</sup>, 牟斌<sup>a</sup>, 康玉茹<sup>a</sup>, 王文波<sup>a</sup>, 王爱勤<sup>a,b\*</sup>

(<sup>a</sup>中科院兰州化学物理研究所盱眙凹凸土应用技术研发中心, 盱眙 211700; <sup>b</sup>中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 本文以壳聚糖 (CTS) 和凹凸棒石 (APT) 黏土为原料, 通过原位负载和热活化处理制备出表面负载炭的凹凸棒石基复合吸附剂, 并用于棕榈油脱色。利用 FTIR、XRD、TGA、TEM、BET 等手段表征了复合吸附剂的结构, 研究了煅烧温度对复合吸附剂结构及其脱色性能的影响。结果表明, 热活化凹凸棒石/壳聚糖 (APT/CTS) 复合物的比表面积、孔结构以及形貌等随煅烧温度变化而变化, 在温度为 280°C 时有炭形成, 有效增大了吸附孔径及活性位点的数目。经复合吸附剂脱色后, 棕榈油的色值、过氧化物值以及磷脂的量显著降低。

**关键词:** 凹凸棒石; 壳聚糖; 热活化; 棕榈油; 脱色

## Preparation of thermal activated chitosan/attapulgite composites and its bleaching properties for palm oil

Guangyan Tian<sup>a,b</sup>, Bin Mu<sup>a</sup>, Yuru Kang<sup>a</sup>, Wenbo Wang<sup>a</sup>, Ai Qin Wang<sup>a\*</sup>

(<sup>a</sup>R&D Center of Xuyi Attapulgite Applied Technology, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Xuyi 211700; <sup>b</sup>University of the Chinese Academy of Science, Beijing 100049)

### Abstract

The attapulgite-based composite adsorbents with moderate loading of carbon was prepared by the *in-situ* adherence of chitosan (CTS) onto attapulgite (APT) and thermal activation using CTS and APT as raw materials, and used for the bleaching of palm oil. The effects of activation temperature on the structure and bleaching properties of the composite adsorbent were investigated by FTIR, XRD, TGA, TEM and BET techniques. It could be found that, after being thermally treated, the adsorbed chitosan was transformed into carbon species. The introduction of carbon species could enlarge the pore size of the composites and increase the new active adsorptive sites. The Red value and the content of peroxide and phospholipid were greatly reduced after being decolorized by the as-prepared composite adsorbents.

**Keywords:** attapulgite; chitosan; thermal activation, palm oil, decoloration

### 引言

棕榈油是全球第二大食用植物油, 也是非常重要的精细化工原料, 在烹饪、食品制造业、

---

\*通讯联系人: 王爱勤, 研究员, 电话: 0517-80910901, E-mail: aqwang@licp.cas.cn

日用化工、医药、轻工、纺织等领域发挥着极为重要的作用<sup>[1]</sup>。但棕榈原油中常存在各种类型的色素、过氧化物和磷脂等<sup>[2]</sup>，这些物质的存在不仅影响油品的外观和安全性，而且会加速油脂的腐败和变质。所以，对棕榈原油进行精炼处理对棕榈油产品的开发利用至关重要。

棕榈油的典型精炼工艺是物理精炼，主要工艺流程为：毛油—脱胶—中和—脱色—脱臭—分提。其中，脱色是最为重要的精炼工序，也是决定棕榈油精炼成本和产品品质的关键因素<sup>[3]</sup>。脱色工艺是除去毛棕榈油内混有的类胡萝卜素及叶绿素等油溶性色素及其他杂质。目前，吸附脱色法是棕榈油脱色的最有效方法，常用的吸附剂是酸活化蒙脱石（俗称活性白土），其对叶绿素及其它胶溶性杂质(如磷脂、蛋白质、粘液物等)具有较好的选择吸附能力，可脱除溶于油中或以胶态粒子分散于油中的色素及其他杂质。然而，活性白土在脱色过程中易发生副反应，导致脱色后油脂的酸价回升明显，氢过氧化物和次级氧化产物含量升高，造成油品品质的下降；而且活性白土吸油率较高，过滤后的白土中通常残留 25%~40%的油脂，使中性油损失率增加，降低油品的经济价值。

凹凸棒石（APT）是一种天然纳米棒状的硅酸盐黏土矿物，具有丰富的孔道结构和较大的比表面积，在很多领域中获得了广泛应用<sup>[4]</sup>。近年来，凹凸棒石脱色剂由于具有滞油率低、脱色性能好和过滤速率快等优点，已经在大豆油脱色方面占据了 70%的市场份额<sup>[5,6]</sup>，但在棕榈油脱色方面仍处于起步阶段。主要原因是棕榈油相比其它油品成分更复杂，黏度也较高，导致其脱色困难，利用传统的大豆油脱色剂生产工艺很难得到理想的棕榈油脱色剂产品。凹凸棒石的脱色性能通常受比表面积、孔径分布、表面电荷和极性等多方面制约，因而对凹凸棒石进行适度改性是制备理想脱色剂的有效途径。

壳聚糖（CTS）为天然高分子，由于结构中存在羟基、氨基等官能团，可与 APT 的表面羟基通过氢键或静电作用，形成 APT/CTS 复合物<sup>[7]</sup>，从而改善表面性质。若经过适度热活化处理，则有望在凹凸棒石表面形成不同微观形态的炭类物质，使材料兼具脱色白土和活性炭的双重性能。为此，本研究将天然高分子 CTS 与 APT 复合，再经过不同温度热活化处理，得到不同程度热活化的 APT/CTS 复合物，系统研究了复合物的结构并考察了其对棕榈油的脱色性能。

## 1. 实验部分

### 1.1. 材料和仪器

凹凸棒石黏土（化学组成为：48.38 % SiO<sub>2</sub>, 8.55 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8.03 % MgO, 6.63 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.47 % CaO, 0.22 % NaO, 1.24 % K<sub>2</sub>O）产自江苏盱眙黄泥山矿点。CTS（分子量 30 万，脱乙酰度 90 %）由浙江玉环县海洋生物化学有限公司提供。毛棕榈油由东马油脂有限公司提供（中国广东）。

所用其它化学试剂均为分析纯。

红外光谱仪 (Thermo NicoletNEXUS TM 分光光度计); X-ray 粉末衍射仪 (X'Pert PRO 衍射仪); 热分析仪 (Diamond TG-DTA 6300 热分析仪); BET 测试仪 (Micromeritics, Norcross, GA, USA); 透射电子显微镜 (JEOL, Tokyo, Japan)。

## 1.2. 热活化 APT/CTS 复合物的制备

### 1.2.1. APT/CTS 复合物的制备

室温下, 将 60 g APT 与 4% 的硫酸以固液比 1: 4 混合, 在 800 rpm 速度下搅拌 30 min, 然后加入 3% (质量分数) 的 CTS。搅拌 4 h 后, 悬浮液过 200 目网筛, 离心分离, 将固体在 105 °C 下干燥至恒重, 粉碎过 200 目筛, 备用。

### 1.2.2. 热活化 APT/CTS 复合物的制备

将 APT/CTS 复合物置于马弗炉中, 分别在 120、280、360、450 和 550 °C 条件下处理 2 h, 样品按热活化温度分别标记为: APT/CTS-120, APT/CTS-280, APT/CTS-360, APT/CTS-450, APT/CTS-550。作为对比, 酸化凹凸棒石也按相同程序进行处理, 样品标记为 APT-280。

## 1.3. 精炼实验

### 1.3.1. 脱色

脱色实验于真空旋转蒸发仪中进行, 固液比为 3 wt.%, 搅拌速度为 80 rpm, 真空度为 7 mbar, 温度为 105°C。脱色 45 min 后, 于真空条件下冷却至 40-50°C, 过滤, 收集脱色油, 备用。

### 1.3.2. 脱胶

将 0.05% 的磷酸加入到脱色剂与毛棕榈油的混合体系中, 脱胶实验于旋蒸仪中进行, 固液比为 3 wt%, 搅拌速度为 80 rpm, 真空度为 7 mbar, 温度为 105°C。45 min 后, 混合物于真空条件下冷却至 40-50°C, 过滤, 收集脱胶脱色油 (DBPO), 备用。

### 1.3.3. 脱臭

将收集的 DBPO 置于旋蒸体系中, 搅拌速度为 80 rpm, 真空度为 0.4 mbar, 温度为 240 °C。反应 45min 后, 混合物于真空条件下冷却至 40-50°C, 过滤, 收集脱胶脱色脱臭油 (RBDPO), 备用。

## 1.4. 脱色性能测试

用罗维朋比色仪 (PFX-I series spectrophotometer, The Tinometer Ltd, Amesbury, SP4 7SZ, UK) 进行油脂色值测定, 实验中选用 5 1/4" 比色池; 根据 ISO 3960: 2007 方法对油脂中过氧化物 (PV) 进行测定。根据 AOCS Official Method Ca 12-55 方法对油脂中磷脂进行测定。

## 2. 结果与讨论

## 2.1. FTIR 分析

由图 1 可知, APT 经 CTS 改性以后, 在  $2850\text{ cm}^{-1}$  和  $2925\text{ cm}^{-1}$  处出现了 C-H 伸缩振动吸收峰<sup>[8]</sup>, 说明 CTS 已成功负载到 APT 上。经过高于  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  热处理后, C-H 伸缩振动吸收峰消失, 说明 CTS 的骨架结构被破坏。随着增加煅烧温度, APT 在  $3551$  和  $3415\text{ cm}^{-1}$  处(八面体边缘的水分子)<sup>[9]</sup>和  $1653\text{ cm}^{-1}$  处(吸附水和孔道内沸石水)吸收峰的强度逐渐变弱甚至消失<sup>[10]</sup>, 说明各种类型水分子在热处理过程中被去除, 释放部分利于吸附的活性位点。随着温度的升高, 在  $1197$ 、 $1088$ 、 $1028$  和  $980\text{ cm}^{-1}$ <sup>[11,12]</sup>处的吸收峰也逐渐减弱, 说明四面体的结构已经发生了破坏<sup>[13]</sup>。因此, 在达到活化目的且不损坏 APT 结构的前提下, 选择适宜的活化温度非常重要。

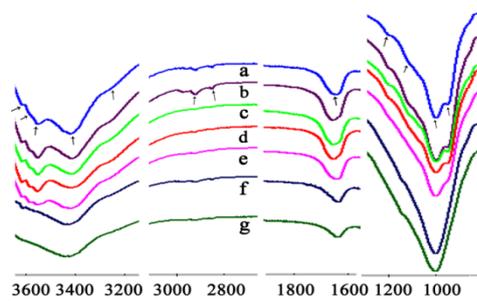


图1. APT-280 (a)、APT/CTS (b)、APT/CTS -120(c)、APT/CTS -280 (d)、APT/CTS -360 (e)、APT/CTS -450 (f) 和APT/CTS -550(g)的红外光谱图

## 2.2. XRD 分析

由图 2 可知, APT 黏土中含有少量的石英和白云石等杂质。经 CTS 复合改性后, APT 在  $2\theta=8.38^{\circ}$  处(110)晶面特征衍射峰的强度和位置并没有发生变化, 说明 CTS 分子仅吸附在 APT 的表面, 并未影响 APT 的晶体结构。然而, 经  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  热处理后, APT 特征衍射峰的强度均减弱, (110)晶面衍射峰也位移至  $2\theta=8.83^{\circ}$  处, 说明过高的热处理温度可使 APT 晶体结构部分变形折叠或塌陷, 与 Boudriche<sup>[10]</sup> 和 Gonzalez<sup>[14]</sup>得到的结果相一致。

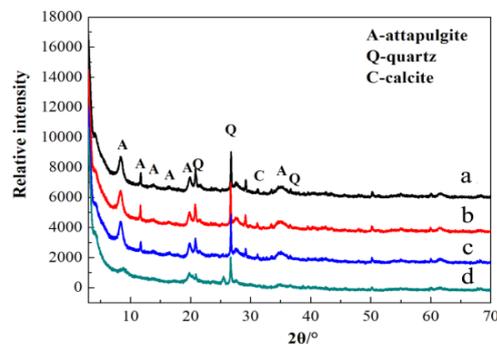


图2. APT-280 (a)、APT/CTS (b)、APT/CTS-280 (c)和APT/CTS-550 (d)的XRD谱图

### 2.3. TEM 分析

由图 3 可知, APT 具有明显的棒状晶体结构, 但这些棒彼此之间有轻微的聚集现象, 存在较多的棒晶束或聚集体。棒晶的长度较小, 说明为短晶凹凸棒石黏土矿。从结构上讲, 短晶凹凸棒石结构上存在缺陷, 引起本身吉布斯自由能的增加, 从而有利于吸附。由图 3b 可知, 经 280℃ 热处理后, APT 的棒晶表面出现了炭包覆的核壳结构, 同时从数码照片中也可以看出, 经热处理后样品颜色变灰, 说明有炭生成。

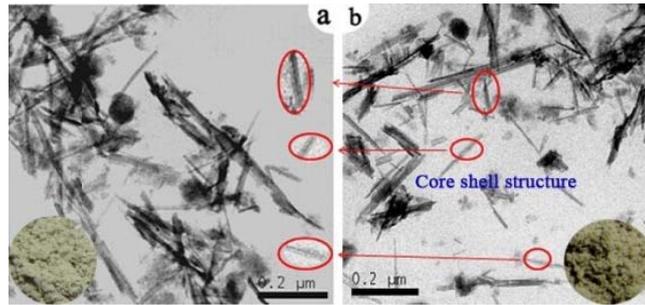


图 3. APT-280 (a)和 APT/CTS-280 (b)的 TEM 图; 插图 of 热处理前后样品的数码照片

### 2.4. TG 分析

由图 4 可知, 当温度低于 100 °C 时, 失水速率较快, 这部分失重主要是表面吸附水的脱离。在 100–280 °C 温度范围内, 少量吸附水、沸石水和少量的结合水将会移除<sup>[15]</sup>。在 280–590 °C 温度范围内, 残余的结合水将会从孔道中移除<sup>[16]</sup>。APT/CTS 复合物的失重主要由失水和有机物的分解造成。APT-280 和 APT/CTS 复合物的失重率分别为 4.50 %和 5.01 %, 所以有 0.50 % 的炭形成。

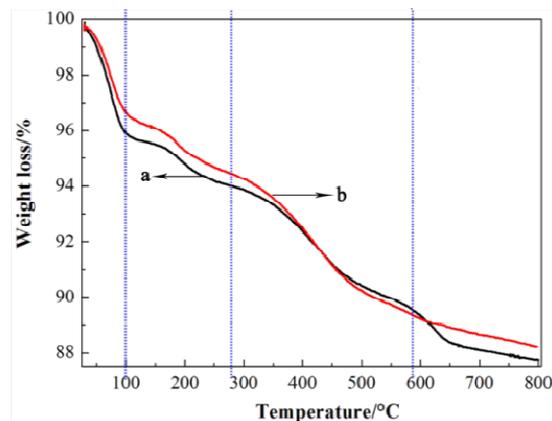


图 4. APT-280 (a)和 APT/CTS-280 (b)的 TG 曲线

### 2.5. BET 孔结构参数分析

由表 1 可知, 经 CTS 改性后, APT 的比表面积有所降低, 这与在热活化过程中炭的形成有关。微孔体积随着温度的升高而减小, 在 550 °C 时几乎消失, 但是孔径随温度的升高而增

大。微孔体积的减小和消失与 APT 结构的破坏直接相关，而孔体积增大与水分子的失去和炭颗粒的形成有关。

表 1. APT 吸附剂的孔结构参数

| 样品名称         | $S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | $S_{\text{micro}}/\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | $S_{\text{ext.}}/\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | $V_{\text{micro}}/\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $V_{\text{total}}/\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | PZ/nm |
|--------------|---|---|--|--|--|-------|
| APT-280      | 203.71                                    | 62.51                                       | 141.21                                     | 0.027  | 0.28   | 5.62  |
| APT/CTS-120  | 197.94                                    | 50.91                                       | 147.03                                     | 0.022  | 0.28   | 5.68  |
| APT/CTS -280 | 171.35                                    | 29.27                                       | 142.08                                     | 0.012  | 0.31   | 7.32  |
| APT/CTS -360 | 168.49                                    | 30.43                                       | 138.06                                     | 0.012  | 0.31   | 7.45  |
| APT/CTS -450 | 143.61                                    | 29.10                                       | 114.51                                     | 0.012  | 0.31   | 8.66  |
| APT/CTS -550 | 141.63                                    | 10.32                                       | 136.57                                     | 0.0032                                       | 0.31   | 8.64  |

## 2.6. 煅烧温度对精炼效果的影响

由图 5 可知，热活化 APT/CTS 复合物的脱色力随着煅烧温度的升高先增大后减小，最佳煅烧温度为 280 °C。由热重可知，炭从 150 °C 开始形成，所以 120 °C 煅烧只是除去表面的部分吸附水。理论上，煅烧温度越高形成的炭越多，但是太多的炭会占据表面的活性位点或堵塞部分开放孔道。另一方面，随着温度的升高，水分子的离去所释放的活性位点的量也会越多，但是温度太高会引起 APT 结构的破坏。

虽然比表面积有所降低，但是 APT/CTS-280 的脱色力最好，因为其合适的孔径，根据 Srasra<sup>[17]</sup>的研究结果，相对比表面积，孔径分布对油脂中色素分子的去除影响更大，且合适的孔径更利于色素分子的去除。

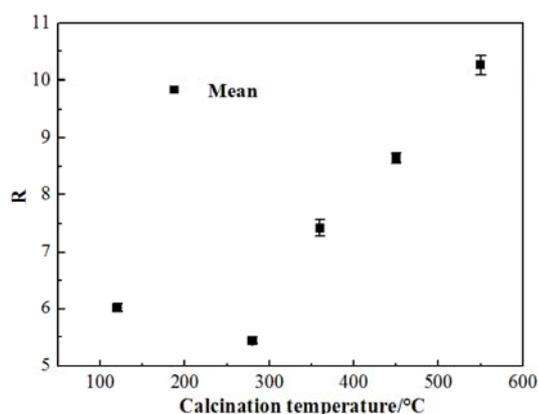


图 5. 热处理温度对 APT/CTS-280 脱色性能的影响

由表 2 可知，APT/CTS-280 复合物不仅脱色力好于 Taiko 公司的脱色土和酸化土，脱磷率和脱过氧化物的效率也高于后二者，尤其是对磷脂的脱除率。经磷酸脱胶后，油脂中的磷脂有了明显的降低。脱臭后，油品的颜色和透明度有大幅改善，且过氧化物有了明显的降低。

表 2. 油脂在精炼过程中的理化性能测试

|       |                          | APT-280 | SD/%  | C/APT-280 | SD/%   | Taiko | SD/%  |
|-------|--------------------------|---------|-------|-----------|--------|-------|-------|
| 脱色油   | R                        | 8.47    | 16.33 | 5.43      | 5.16   | 7.97  | 5.77  |
|       | PV/mmol kg <sup>-1</sup> | 4.30    | 10.5  | 3.48      | 17.69  | 4.22  | 13.03 |
|       | PP/mg g <sup>-1</sup>    | 0.080   | 0.25  | 0.054     | 0.20   | 0.086 | 0.25  |
| DBPO  | R                        | 7.6     | 22.58 | 4.8       | 15.16  | 6.53  | 5.16  |
|       | PV/mmol kg <sup>-1</sup> | 4.23    | 12.45 | 3.19      | 6.91   | 3.96  | 7.08  |
|       | PP/mg g <sup>-1</sup>    | 0.060   | 0.17  | 0.046     | 0.15   | 0.072 | 0.12  |
| RBDPO | R                        | 3.5     | 13.66 | 2.1       | 10.33  | 2.7   | 11.69 |
|       | PV/mmol kg <sup>-1</sup> | 1.12    | 12.43 | 0.49      | 12.20  | 1.07  | 7.15  |
|       | PP/mg g <sup>-1</sup>    | 0.045   | 0.15  | 0.043     | 0.0081 | 0.07  | 0.30  |

备注：毛棕榈油的红值为 12.9

### 2.7. 脱色土的理化性能测试

近年来，食品安全已成为各界热议的话题，但是，人们被传统观念所迷惑，认为油脂颜色越浅越好，致使市场上流通着一些过度脱色的油脂，而要对油脂深度脱色难免会引入各类化学添加剂，这些化学添加剂大部分是对人体有害的，为维护食品安全，制备绿色无污染的脱色剂引起广泛重视。由表 3 可知，所制备的脱色剂源于天然硅酸盐黏土矿和可再生、无毒的天然高分子，在各项指标上符合安全标准，可作为“绿色”脱色剂，在食用油脱色领域显示出广阔应用前景。

表 3. 复合脱色剂理化性能评估

| 理化性质                                    | APT-280 | APT/CTS-280 |
|---|---------|-------------|
| 颜色                                      | 白色      | 灰色          |
| 松散密度 (g/ml)                             | 0.42    | 0.33        |
| 自由酸 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /%) | 0       | 0.040       |
| pH                                      | 5.41    | 5.39        |

### 3. 结论

将 APT 与 CTS 通过静电作用原位复合，再经适度热活化处理，制备出具有优异性能和绿色优势的复合棕榈油脱色剂。热活化温度对复合吸附剂性能影响最为显著，在温度较低时 CTS 不能炭化，但在温度较高时，APT 的晶体结构塌陷，导致吸附位点损失，脱色性能也会下降。

在温度为 280℃时脱色剂表现出最佳的脱色、脱磷脂和降低过氧化值性能。该复合吸附剂成本低、脱色效率高，制备工艺简单，可用于开发脱胶脱色一体化脱色剂。

### 参考文献

- [1] Yusoff M.M., Tan C.P., Man Y.B.C., et al. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2013, **90**: 91-101.
- [2] Gibon V., Greyt W.D., Kellens M. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2007, **109**: 315-335.
- [3] Rohani B.M.Z. 2006 [D]. Malaysia.
- [4] Deng Y.H., Wang L., Hu X.B., et al. *Chem. Eng. J.*, 2012, **181-182**:300-306.
- [5] Shen C.P., Tang Q.G., Liang J.S., et al. *Non-Metallic Mines*, 2008, **31**: 45-61.
- [6] Tian G.Y., Kang Y.R., Mu B., et al. *Adsorpt. Sci. Technol.*, 2014, **32**: 37-48.
- [7] Peng Y.G., Chen D.J., Ji J.L., et al. *Appl. Clay Sci.*, 2013, **74**: 81-86.
- [8] Cui H., Qian Y., Li Q., et al. *Appl. Clay Sci.*, 2013, **72**: 84-90.
- [9] Cheng H.F., Yang J., Frost R.L., et al. *Spectrochim Acta Part A*, 2011, **83**: 518-524.
- [10] Boudriche L., Calvet R., Hamdib B., et al. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2011, **392**: 45-54.
- [11] Hussin F., Aroua M.K., Daud W.M.A.W. *Chem. Eng. J.*, 2011, **170**: 90-106.
- [12] Rhouta B., Zatile E., Bouna L., et al. Comprehensive physicochemical study of dioctahedral palygorskite-rich clay from Marrakech High Atlas (Morocco)//Kavner A, McCammon C, Rieder M, et al. *Physics and Chemistry of Minerals*. Morocco: Springer-Verlag, 2013: 411~424.
- [13] Valentín J.L., López-Manchado M.A., Rodríguez A., et al. *Appl. Clay Sci.*, 2007, **36**: 245-255.
- [14] Gonzalez F., Pesquera C., Blanco C., et al. *Appl. Clay Sci.*, 1990, **5**: 23-36.
- [15] Khomari J., Lemieux A. *Thermochim Acta*, 1989, **138**: 97-105.
- [16] Dong F., Wang J.H., Wang Y.S., et al. *J. Mater.Chem.*, 2012, **22**: 11093-11100.
- [17] Sabah E., Çinar M., Çelik M.S. *Food Chem.*, 2007, **100**: 1661-1668.