



УДК 544.526

## Эволюция электрохимических характеристик мембраны AMX-Sb после контакта её поверхности с красным вином

Сарапулова В.В.<sup>1</sup>, Небавская К.А.<sup>1</sup>, Невакшенова Е.Е.<sup>1</sup>, Козмай А.Э.<sup>1</sup>,  
Письменская Н.Д.<sup>1</sup>, Ларше К.<sup>2</sup>, Систа Ф.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Кубанский государственный университет, Краснодар

<sup>2</sup>Институт Химии и Материалов, НЦНИ-Университет Париж-Восток, Франция

<sup>3</sup>Европейский Институт Мембран НЦНИ-Университет Монпелье, Франция

Поступила в редакцию 16.02.2016 г.

Цель данной работы заключается в исследовании взаимосвязи между свойствами поверхности анионообменной мембраны и ее электрохимическими характеристиками после непродолжительного контакта с красным вином. Объектом исследования является гомогенная анионообменная мембрана AMX-Sb (Astom, Япония), которую часто используют для электродиализной переработки жидких сред пищевой промышленности. Методами вольтамперометрии, импедансной спектроскопии, а также измерения углов смачивания и оптического контроля поверхности показано, что в результате контакта мембраны с красным вином формируется два слоя антоцианов и их производных. Один слой находится внутри мембраны и граничит со вторым слоем, адсорбированным на ее поверхности. В результате электрическое сопротивление мембраны растет, ее поверхность становится более гидрофильной и теряет способность к генерации  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов. При длительной проработке в электрическом поле при прокачивании 0,02 М раствора NaCl эти слои частично разрушаются.

**Ключевые слова:** электродиализ, анионообменные мембраны, фаулинг, вино, импедансная спектроскопия, вольтамперометрия, краевые углы смачивания

## Evolution of electrochemical characteristics of AMX-Sb membrane after contact of its surface

Sarapulova V.V.<sup>1</sup>, Nebavskaya K.A.<sup>1</sup>, Nevakshenova E.E.<sup>1</sup>, Kozmay A.E.<sup>1</sup>,  
Pismenskaya N.D.<sup>1</sup>, Larchet K.<sup>2</sup>, Sistas Ph.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Kuban State University, Krasnodar

<sup>2</sup>Institute of chemistry and materials since, CNRS - University Paris-Est- Créteil, France

<sup>3</sup>European Institute of Membranes, CNRS - University of Montpellier, France

The purpose of this work was to study the evolution of electrochemical characteristics of AMX-Sb membrane after contact of its surface with red wine. The electrochemical and surface properties of AMX-Sb membranes before and after their contact with red wine were studied using electrochemical impedance method, voltammetry, optical control of the surface and determination of hydrophobicity with sessile drop technique. The general result was that short exposure of a studied membrane to wine caused the suppression of generation of  $H^+$  and  $OH^-$  ions on its surface, decrease in its electrical resistance and effective capacitance, and also the decline in its hydrophobicity. The conclusion is that the possible cause of these changes is the adsorption of polyphenolic constituents of wine, anthocyanins, and their derivatives, forming the layers at interface boundary from both membrane and solution sides.

**Keywords:** electrodialysis, anion exchange membranes, fouling, wine, impedance spectroscopy, voltammetry, contact angles

## Введение

Одним из этапов получения устойчиво прозрачных вин является удаление из виноматериалов избытка виннокислых солей калия и кальция (тарtratная стабилизация). Традиционными методами тарtratной стабилизации являются [1] резкое или длительное охлаждение вина, ингибирование процесса кристаллизации виннокислых солей путем внесения метавинной кислоты, а также метод «оклейки» (коагуляции с последующей седиментацией или фильтрацией), когда в виноматериалы вносят маннопротеины, карбоксиметилцеллюлозу и другие вещества.

Использование мембранных технологий в пищевой промышленности представляются более перспективным [2-4], так как не требует внесения в жидкие пищевые среды дополнительных химических веществ. Эти технологии уже доказали свою эффективность в молочной промышленности и в процессах коррекции pH вина и фруктовых соков, а также осветления и концентрирования последних [5, 6]. Сдерживающим фактором для широкого применения мембранных технологий является отравление – фаулинг – мембран (membrane fouling): отложение осадков малорастворимых веществ, а также физическая или химическая сорбция поверхностью и (или) объемом мембран, как правило, органических веществ, которые зачастую сопровождаются снижением эффективности мембранных процессов. В случае ультрафильтрации и обратного осмоса фаулинг приводит к значительному росту гидравлического сопротивления мембран и, следовательно, уменьшению производительности мембранных модулей [7]. Наиболее изученными являются механизмы фаулинга микро- и ультрафильтрационных мембран [8-11] с участием протеинов, полисахаридов и полифенолов. В случае протеинов имеют место гидрофобные взаимодействия с материалом мембраны, а также интермолекулярные взаимодействия между молекулами самого протеина [12]. Фаулинг полисахаридами приводит к менее значительному, чем в случае протеинов, увеличению гидравлического сопротивления мембран. Его причиной является связывание гидрофильных молекул полисахаридов с поверхностью мембраны [13, 14]. Фаулинг полифенолами может протекать по ситовому механизму вследствие блокирования пор ультрафильтрационных мембран коллоидными частицами, а также в результате  $\pi$ - $\pi$  (стэкинг) и (или) электростатических взаимодействий [15]. Наиболее сильная адсорбция наблюдается не для индивидуальных полифенолов, а для ассоциатов полифенолов и полисахаридов [10].

В силу того, что на поверхности ионообменных мембран и стенках их пор всегда имеются заряженные фиксированные группы, электростатические взаимодействия зачастую оказывают решающую роль в процессах фаулинга этих материалов. В работах [16, 17] показано, что при длительной переработке жидких сред пищевой промышленности катионо- (КОМ) и анионообменные (АОМ) мембраны, которые имеют одинаковую ионообменную матрицу, деградируют по-разному. Обменная емкость, влагосодержание, электропроводность и толщина КОМ уменьшаются, в то время как в случае АОМ наблюдается рост толщины и влагосодержания при некотором снижении обменной емкости и электропроводности. Эти различия объясняются формированием наночастиц гидрофильных органических веществ в порах АОМ и очень незначительным проявлением этого эффекта в случае КОМ. Кроме того, обнаружен рост [16, 17] (КОМ) и снижение (АОМ) гидрофобности поверхности после длительной эксплуатации мембран.

Сложность исследования процессов фаулинга ионообменных мембран обусловлена большим многообразием органических веществ, содержащихся в перерабатываемых жидких средах. Например, в состав красного вина входит до 600 компонентов. В работе [18] высказано предположение, что наиболее вероятной причиной

снижения производительности электродиализных аппаратов и увеличения затрат на электродиализ являются полифенолы: антоцианы и их соединения с танинами и (или) полисахаридами. Однако причины наблюдаемого явления подробно не рассматривались.

Целью данной работы является исследование взаимосвязи между свойствами поверхности анионообменной мембраны и ее электрохимическими характеристиками после непродолжительного контакта с красным вином.

## Эксперимент

Объектом исследования являлась гомогенная анионообменная мембрана AMX-Sb (Astom, Япония), полученная пастовым методом. Эту мембрану достаточно часто используют для электродиализной переработки жидких сред пищевой промышленности [19]. AMX-Sb содержит инертный наполнитель: гранулы поливинилхлорида, средний диаметр которых достигает 60 нм, а также ионообменный материал, матрица которого – это сополимер стирола и дивинилбензола, а фиксированные группы – это, в основном, четвертичные аммониевые основания [17].

В экспериментах использованы: дистиллированная вода (электропроводность  $0.5 \text{ мкСм см}^{-1}$ ;  $\text{pH}=5.5$ ;  $25^\circ\text{C}$ ) твердый NaCl квалификации ч.д.а. (производитель ОАО Вектон), а также красное сухое вино Pays d'Herault (Domaine d'Onairac).

Перед проведением исследований все образцы мембран прошли стандартную солевую подготовку [20] и были уравновешены с  $0.02 \text{ M NaCl}$ . Один из этих образцов использовали для сравнения. Другие образцы (они обозначены индексом  $w$ ) помещали в проточную двухкамерную ячейку. Через одну из ее камер циркулировала дистиллированная вода, а через другую – вино. Время такого контакта в часах обозначено подстрочным индексом.

Углы смачивания поверхности набухших мембран через разные промежутки времени их контакта с вином определяли методом покоящейся капли по методике, описанной в [21, 22]. Тестовой жидкостью являлась дистиллированная вода. В данной работе представлены углы смачивания, зарегистрированные через 20 секунд с момента касания тестовой капли.

Визуализацию поверхности и срезов мембран AMX-Sb и AMX-Sb<sub>w</sub> осуществляли с помощью оптического микроскопа Axio Observer Z1 (Производитель Carl Zeiss).

Перед измерением электрохимических и массообменных характеристик образцы AMX-Sb<sub>w</sub> предварительно помещали на 24 часа в  $0.02 \text{ M}$  раствор NaCl. Исследования проводили при температуре  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  в проточной электрохимической ячейке с использованием электрохимического комплекса Autolab PGStat-100. Установка, а также методика получения и обработки данных подробно описаны в [21, 22]. Межмембранное расстояние,  $h$ , равнялось  $6.5 \text{ мм}$ ; скорость протока  $0.02 \text{ M}$  раствора NaCl составляла  $V=0.4 \text{ см/с}$ ; площадь поляризуемого участка -  $2 \times 2 \text{ см}^2$ . Мембрана AMX-Sb<sub>w</sub> была обращена в канал обессоливания, КО, поверхностью, контактировавшей с вином.

Предельные токи рассчитывали по уравнению Левека, полученному в рамках конвективно-диффузионной модели [23]:

$$i_{\text{lim}}^{\text{theor}} = 1,47 \frac{FDC}{h(T_i - t_i)} \left( \frac{h^2 V}{LD} \right)^{1/3} \quad (1)$$

где  $L$  – длина пути обессоливания;  $C$  – молярная концентрация электролита на входе в КО;  $T_i$  и  $t_i$  – число переноса противоиона соли в мембране и электромиграционное число переноса этого иона в растворе, соответственно;  $D$  – коэффициент диффузии электролита. При сравнении различных мембранных систем вместо суммарного скачка потенциала  $\Delta\varphi$  использовали приведённый скачок потенциала  $\Delta\varphi'$  [24]:

$$\Delta\varphi' = \Delta\varphi - iR_{ef} \quad (2)$$

где эффективное сопротивление мембранной системы  $R_{ef}$  (Ом см<sup>2</sup>) включает в себя омическое сопротивление пространства (мембрана+раствор) между измерительными электродами, а также диффузионное сопротивление межфазных границ, обедненного и обогащенного диффузионных слоев (ДС) [21, 22]. Величину  $R_{ef}$  находили экстраполяцией начального участка вольтамперной характеристики, ВАХ, представленной в координатах  $i - \varphi/\Delta i$ , к  $i \rightarrow 0$ .

Время получения каждого спектра электрохимического импеданса, СЭИ, составляло около 2 часов: вначале мембрану 20 минут выдерживали при заданном постоянном токе, затем уравнивали при каждой заданной частоте, начиная с низких частот. СЭИ получали, переходя от меньших токов к большим. Интервалы между измерениями ( $i=0$ ) составляли 40 минут. Полный импеданс мембраны и граничащих с нею диффузионных слоев раствора определяли вычитанием значений СЭИ, измеренных без мембраны и с ней при одинаковых частотах [25].

Типичный СЭИ для полного диапазона частот (от  $3 \cdot 10^{-3}$  до  $130 \cdot 10^3$  Гц), представленный в координатах Найквиста, приведен на рис. 1. Он включает в себя три составляющих. Первая составляющая появляется на высоких частотах и представляет собой немного искривленный полукруг. Его форма определяется в основном [26] электрическими емкостями и омическими сопротивлениями слоев исследуемой мембранной системы (ДС/мембрана/ДС). Диаметр полукруга равен  $R^\Omega$  - омическому сопротивлению мембраны и прилегающих диффузионных слоев под действием постоянного тока. Максимальное для данной области спектра значение мнимой составляющей импеданса,  $Z_{max}$ , и соответствующую этому значению частоту,  $f_{max}$  используют, для расчета эффективной геометрической емкости по формуле [26]:

$$C = \frac{1}{4\pi f_{max} Z_{max}} \quad (3)$$

Эта геометрическая емкость включает в себя емкости двойных электрических слоев, ДЭС, на границах мембрана/раствор, а также емкость, причиной появления которой является асимметрия обедненного и обогащенного ДС, возникающая при протекании постоянного электрического тока. Емкость ДЭС является доминирующей в использованном частотном диапазоне.

Среднечастотная часть СЭИ, называемая импедансом Геришера, возникает в случае появления в системе дополнительных переносчиков заряда в результате протекания химической реакции, в данном случае - реакции диссоциации воды на границе мембрана/раствор. Ширина этой арки равна эффективному сопротивлению реакционного слоя,  $R^G$ . Частота максимума импеданса  $f$  Геришера,  $f_{max}^G$ , использована для расчета эффективной константы реакции диссоциации воды на границе мембрана/раствор [27]:

$$\chi = \frac{2\pi f_{max}^G}{\sqrt{3}} \quad (4)$$

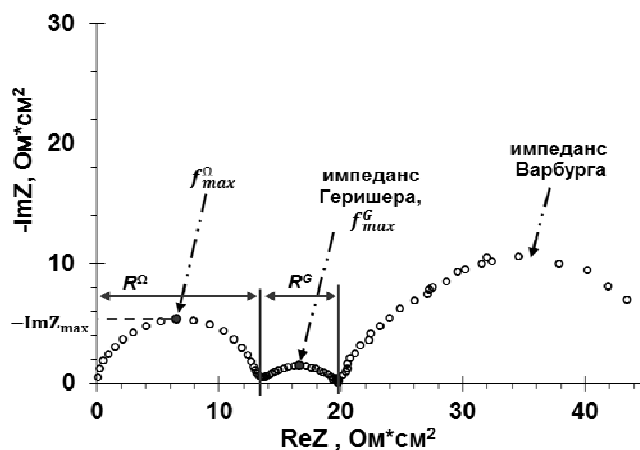


Рис. 1. Типичный спектр импеданса монополярной ионообменной мембраны и прилежащих к ней пограничных диффузионных слоев, полученный в сверхпредельных токовых режимах

Низкочастотная часть СЭИ (импеданс Варбурга для диффузионного слоя конечной длины) характеризует процессы диффузионного и электроконвективного переноса ионов в прилегающих к мембране диффузионных слоях.

### Обсуждение результатов

Степень гидрофобности и окраска поверхности. На рис. 2 представлена зависимость углов смачивания поверхности мембраны AMX-Sb от времени ее контакта с вином.

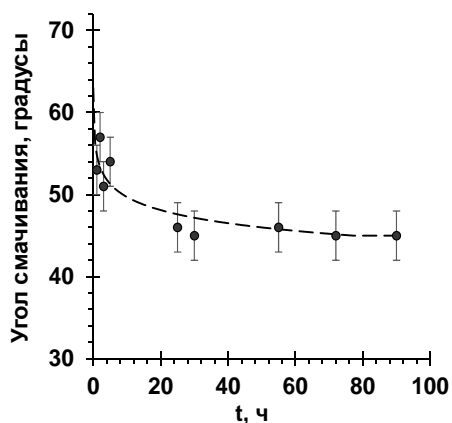


Рис. 2. Зависимость угла смачивания поверхности мембраны AMX-Sb<sub>w</sub> от времени ее контакта с вином

Из рис.2 следует, что поверхность исходного образца AMX-Sb является достаточно гидрофобной (угол смачивания  $\theta=62\pm 3$  град). В течение первых 10 часов контакта с вином угол смачивания этой поверхности снижается на 15 градусов и далее практически не изменяется. Причиной наблюдаемой гидрофилизации поверхности AMX-Sb<sub>w</sub> является адсорбция ею антоцианов и их ассоциатов с танинами и полисахаридами, которые содержат большое количество сильно гидратированных гидроксильных групп [28]. Присутствие этих веществ подтверждается данными оптической микроскопии: поверхность AMX-Sb<sub>w</sub> в вине (pH=3.2) приобретает красно-

коричневую окраску. Сначала адсорбция окрашенных веществ носит островной характер, а затем адсорбируемый слой заполняет всю поверхность; в результате интенсивность окраски поверхности усиливается. При переносе образца в 0.02М раствор NaCl (рН=5.5) контактировавшая с вином поверхность AMX-Sb<sub>w</sub> перестает отличаться от цвета исходной мембраны AMX-Sb. Эти цветовые переходы позволяют идентифицировать адсорбированные вещества. Известно [29, 30], что изменение цветов обусловлено высокой чувствительностью хроменилиевого цикла антоцианов к рН: в кислой среде (рН≈3) антоцианы существуют в виде красных пирилиевых солей; при повышении рН сначала идет присоединение гидроксид-иона с образованием бесцветного псевдооснования, а затем имеет место отщепление воды с образованием синей хиноидной формы, которая при рН~7-8 отщепляет протон с образованием пурпурного фенолята хиноидной формы. Конкретные значения рН, при которых осуществляются цветовые переходы, и оттенки цветов зависят от числа и природы заместителей. Например, комплексы антоцианов с танинами и полисахаридами в кислой среде имеют красно-коричневую окраску, но становятся бесцветными в нейтральной среде [28], что и наблюдается в эксперименте.

Электрохимические характеристики исследованных мембран. На рис. 3 и 4 приведено сравнение электрохимических и массообменных характеристик исходной мембраны AMX-Sb и мембран AMX-Sb<sub>w</sub>, находившихся в контакте с вином. Из этих данных следует, что по мере увеличения времени контакта мембраны с вином наклон участка «плато» ВАХ растет, а длина этого участка, уменьшается (рис.3а); раствор на выходе из канала обессоливания становится более щелочным (рис.3б) по сравнению с исходной мембраной. Подщелачивание обессоливаемого раствора является индикатором ослабления генерации H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> ионов на поверхности мембран AMX-Sb<sub>w</sub>. Действительно, при интенсивных токовых режимах генерация H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> ионов имеет место на поверхности обеих мембран, образующих канал обессоливания: ионы гидроксила поступают в прокачиваемый раствор с поверхности КОМ, а протоны – с поверхности АОМ. Чем меньше ионов H<sup>+</sup> генерируется на поверхности АОМ, тем выше значение ΔрН. Прямые измерения чисел переноса противоионов (рис.4а) показывают, что в случае мембраны AMX-Sb<sub>w10</sub> T<sub>OH-</sub> уменьшаются почти в 2 раза, и соответственно значения T<sub>Cl-</sub> растут по сравнению с мембраной AMX-Sb. Снижение генерации H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> ионов на поверхности мембраны AMX-Sb<sub>w10</sub> (рис.3б, 4а), которое приводит к уменьшению значений T<sub>OH-</sub>, сопровождается увеличением на 12-15 % коэффициента переноса ионов Cl<sup>-</sup> (рис.4б), и этот рост имеет место во всем исследованном диапазоне концентраций NaCl.

Сравнение спектров электрохимического импеданса мембран AMX-Sb (рис.5а) и AMX-Sb<sub>w10</sub> (рис.5б) позволяет проанализировать причины изменения электрохимических и массообменных характеристик после контакта ионообменной поверхности с вином. Форма этих СЭИ в значительной мере отличаются. Рассмотрим вначале высокочастотную область. В случае мембраны AMX-Sb СЭИ в исследованном диапазоне частот (10Гц-130кГц) имеют форму полукруга (рис.5а). Их можно интерпретировать, используя RC элемент (рис. 6а), в котором сопротивление R определяется омическим сопротивлением мембраны, ее межфазных границ и прилегающих к мембране пограничных диффузионных слоев (ДС) конечной длины, а эффективная емкость C, в основном, контролируется емкостью двойного электрического слоя на межфазных границах.

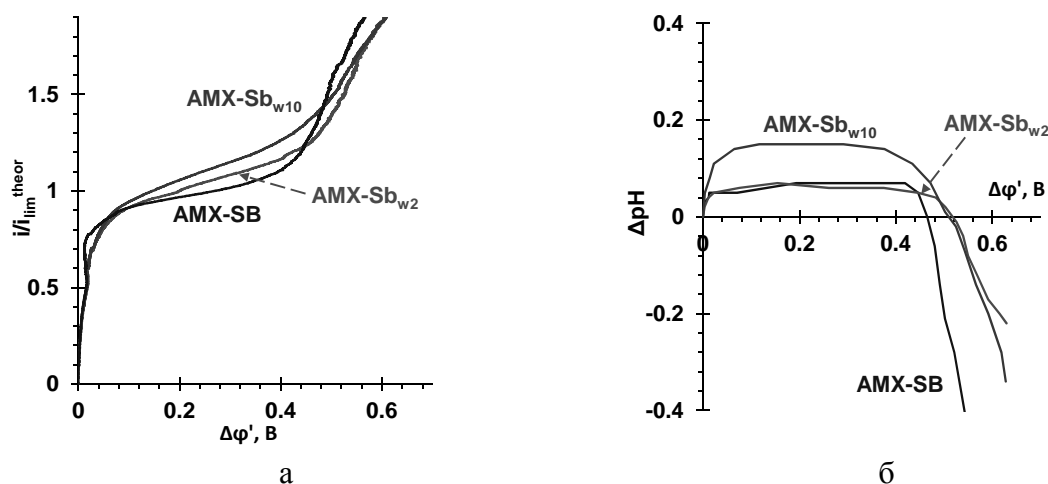


Рис. 3. Вольтамперные характеристики исходной (AMX-Sb) и контактировавших с вином (AMX-Sb<sub>w2</sub>, AMX-Sb<sub>w10</sub>) мембран (а), а также зависимости разности рН на входе и выходе канала обессоливания, образованного этими мембранами и мембраной МК-40. Подстрочные индексы 2 и 10 указывают на время контакта мембраны с вином (<sub>w</sub>) в часах

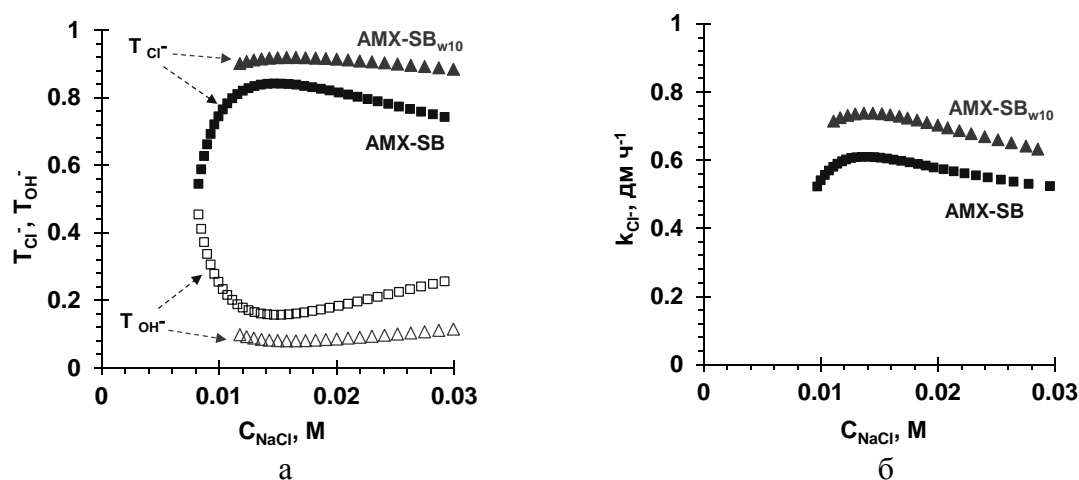


Рис. 4. Концентрационные зависимости чисел переноса противоионов (а) и коэффициента массопереноса иона  $\text{Cl}^-$  (б) через исходную мембрану AMX-Sb и мембрану AMX-Sb<sub>w10</sub>, контактировавшую с вином в течение 10 часов. Данные получены при  $\Delta\phi'=0,6$  В ( $\Delta\phi=1,5$  В)

Отличие этой эквивалентной схемы от описанных во многих работах [26, 30, 31], заключается в том, что в нее не входит сопротивление раствора, находящегося между ДС и измерительными электродами: эта составляющая исключена из СЭИ на стадии обработки экспериментальных данных. Спектр мембраны AMX-Sb<sub>w10</sub> в аналогичной области частот имеет специфическую форму (рис.5б, 7), указывающую на появление на обращенной в канал обессоливания поверхности дополнительного слоя, который обладает собственным сопротивлением и эффективной емкостью.

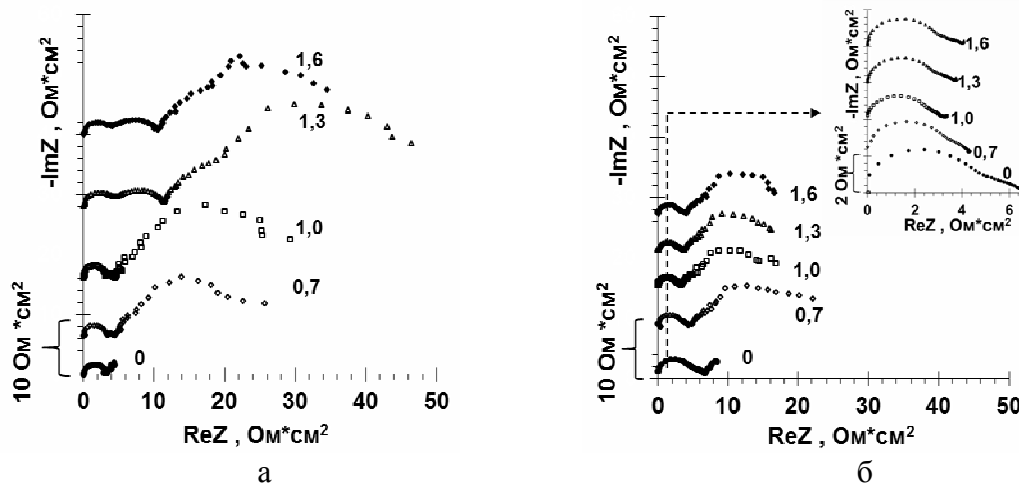


Рис. 5. Спектры импеданса мембран AMX-Sb (а) и AMX-Sb<sub>w10</sub> (б). Цифрами у кривых обозначены значения  $i/i_{lim}^{theor}$ , при которых они получены.

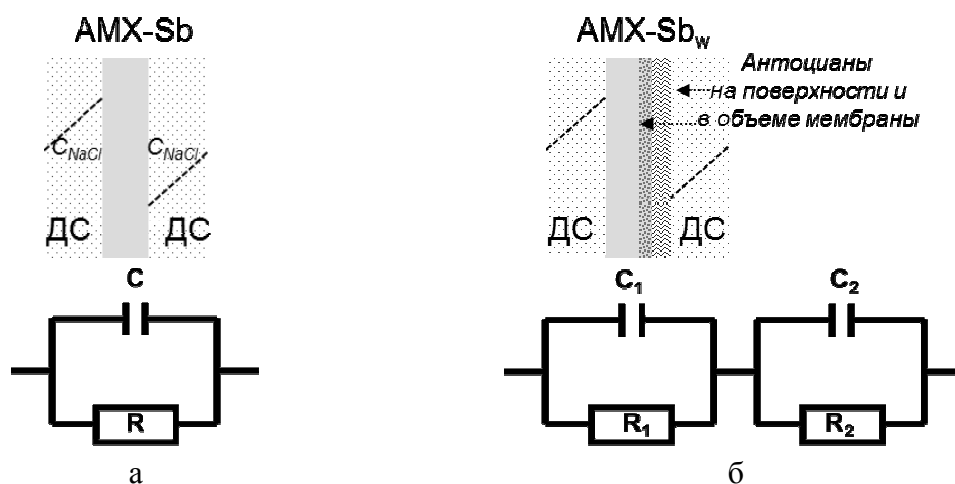


Рис. 6. Эквивалентные схемы протекания переменного тока через исходную (а) и контактировавшую с вином (б) мембраны и прилегающие к ним диффузионные слои. Пояснения в тексте.

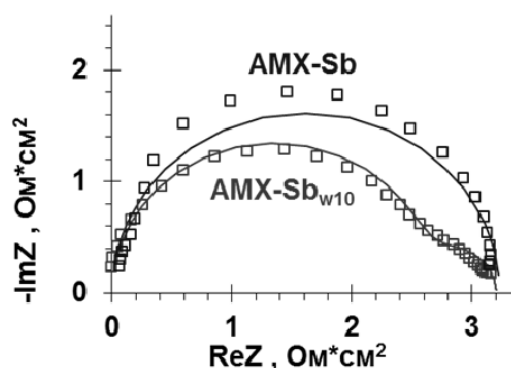


Рис.7. Высоочастотные участки СЭИ мембран AMX-Sb и AMX-Sb<sub>w10</sub>, полученные при  $i/i_{lim}^{theor}=1,0$ : эксперимент (точки); аппроксимация с использованием эквивалентных схем (сплошная линия).



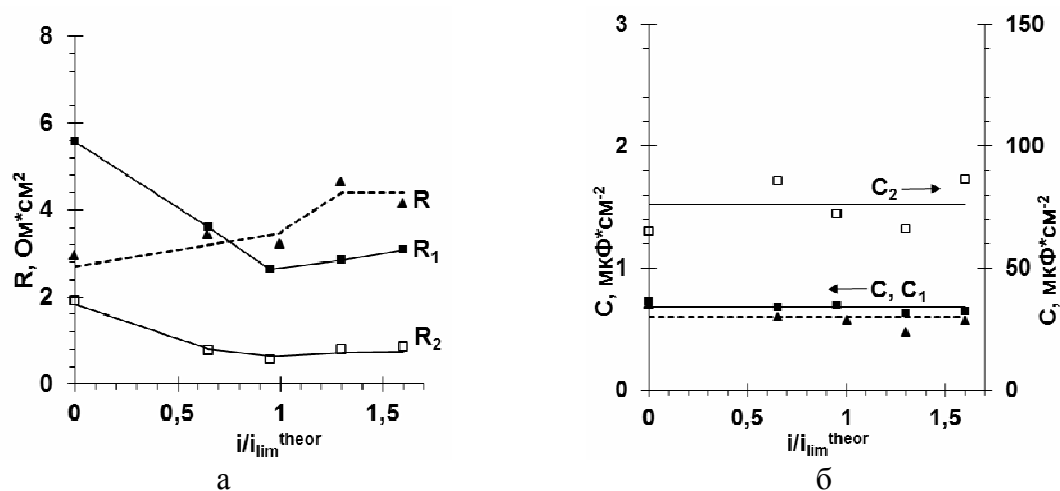


Рис. 8. Зависимость сопротивлений (а) и эффективных емкостей (б) исходной ( $R$ ,  $C$ ) и контактировавшей с вином мембраны  $\text{AMX-Sb}_{w10}$  ( $R_1, C_1$  и  $R_2, C_2$ ) от плотности тока, нормированной на предельный ток, рассчитанный по уравнению (1)

Схематичное изображение такой мембранной системы и ее эквивалентной схемы представлено на рис. 6. Эта схема состоит из двух последовательно расположенных  $RC$  элементов, первый из которых относится к мембране, ее межфазной границе и диффузионным слоям (обозначен индексом 1), а второй (обозначен индексом 2) характеризует слой антоцианов и ассоциированных с ними веществ, образовавшийся во время контакта  $\text{AMX-Sb}_{w10}$  с вином. Пример аппроксимации экспериментальных данных эквивалентными схемами представлен на рис. 7. Найденные с использованием эквивалентных схем значения омических сопротивлений и эффективных емкостей суммированы на рис. 8. Из полученных данных (рис.8) следует, что в отсутствие постоянного электрического тока ( $i/i_{lim}^{theor}=0$ ) значение  $R$  (мембрана  $\text{AMX-Sb}$ ) совпадает с измеренным в отдельном эксперименте с использованием ячейки-пинцета [31] и равняется  $2.6 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ . Медленное увеличение омического сопротивления с ростом тока ( $0 < i/i_{lim}^{theor} < 1$ ) сменяется быстрым нарастанием  $R$  в сверхпредельных токовых режимах. Однако, при значительном превышении  $i_{lim}^{theor}$  этот рост замедляется. Такой ход зависимости определяется изменениями сопротивления пограничных диффузионных слоев, в первую очередь, обедненного ДС [33]. В области  $0 < i/i_{lim}^{theor} < 1$  влияние роста постоянного тока на  $R$  незначительно, так как прирост сопротивления обедненного диффузионного слоя, вызванный формированием концентрационных профилей (схематично указаны пунктирной линией на рис. б) близок к снижению сопротивления обогащенного слоя. При плотностях тока, близких к  $i_{lim}^{theor}$ , сопротивление обедненного ДС резко растет вследствие возникающего дефицита носителей заряда у поверхности мембраны. В сверхпредельных токовых режимах этими носителями в растворе становятся  $\text{H}^+$  ионы, генерированные на поверхности  $\text{AMX-Sb}$ . Действительно, замедление роста омического сопротивления, найденного с использованием эквивалентной схемы (рис. 8а), совпадает с началом интенсивного подкисления раствора на выходе из КО (рис.3б) и появлением на СЭИ мембраны  $\text{AMX-Sb}$  импеданса Гершера (рис.5а). Оба эти факта подтверждают начало интенсивной генерации  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  ионов на границе  $\text{AMX-Sb}$ /раствор. Следует заметить, что перенос генерированных  $\text{OH}^-$  ионов через исследуемую мембрану может способствовать снижению ее сопротивления [34]. Однако, по нашим оценкам, вклад этой составляющей в уменьшение значения  $R$  не превышает 10-15%.

Эффективная емкость,  $C=0.47$  мкФ см<sup>-2</sup>, характеризующая заряд двойных электрических слоев мембраны AMX-Sb, находится в хорошем согласии со значением, найденным в работе [35] для близкой по характеристикам мембраны AMX. Величина этой емкости практически не меняется с ростом плотности тока, что указывает на постоянство заряда поверхности AMX-Sb в процессе проведения эксперимента. С учетом известных фактов о возможности электрохимической деструкции четвертичных аммониевых оснований вплоть до их отрыва от ионообменной матрицы в сверхпредельных токовых режимах [36, 37], неизменность  $C$  (рис. 8б) свидетельствует об отсутствии этого явления в период проведения эксперимента. Вклад геометрической емкости ДС в исследованном диапазоне частот не проявляется [26].

Ход зависимостей  $R_1$ ,  $R_2$  (мембрана AMX-Sb<sub>w10</sub>) от плотности постоянного тока (рис.8а) заметно отличается от наблюдаемого для мембраны AMX-Sb. При  $i=0$   $R_1$  оказывается в 2 раза выше значения, найденного для исходной мембраны. В интервале  $0 < i/i_{lim}^{theor} \leq 1$  величина  $R_1$  быстро уменьшается. При  $i=i_{lim}^{theor}$  значение  $R_1$  приближается к полученному для исходной мембраны, но при дальнейшем увеличении плотности тока постепенно растет. Величина  $R_2$  при  $i=0$  оказывается сопоставимой с  $R$  для исходной мембраны, заметно (почти в 4 раза) уменьшается при наложении электрического тока, но после достижения предельного состояния остается практически неизменной. Что касается эффективных емкостей (рис. 8б), то так же, как и в случае исходной мембраны, эти величины не зависят от плотности тока. Причем значение  $C_1$  для AMX-Sb<sub>w10</sub> лишь незначительно увеличивается, в то же время  $C_2$  оказывается на два порядка выше по сравнению с исходной мембраной. Последний факт подтверждает наличие в адсорбированном на поверхности мембраны AMX-Sb<sub>w10</sub> веществ большого количества полярных групп, появление которых приводит к наблюдаемой (рис.2) гидрофилизации поверхности. Снижение омического сопротивления  $R_2$ , скорее всего, обусловлено уменьшением толщины этого слоя с увеличением времени проработки мембраны под током. По-видимому, в наложенном электрическом поле антоцианы, которые содержат положительно заряженные хромофорные группы (флавилиум-катионы) и удерживаются в образовавшемся слое только за счет водородных связей и Ван-дер-Ваальсовых сил, устремляются к отрицательно заряженному катоду. Определяющим фактором для уменьшения толщины слоя является не столько сила тока, сколько время пребывания мембраны в электрическом поле. С увеличением времени на поверхности мембраны остаются только те из компонентов вина, которые адсорбированы на межфазной границе. Одним из вероятных механизмов абсорбции антоцианов и их производных является межплоскостное  $\pi$ - $\pi$  (стэкинг)-взаимодействие между ароматическими радикалами этих полифенолов со стирол-дивенилбензольной матрицей ионообменного материала [29]. Аналогичный механизм рассматривался в работе [38] как причина дополнительной сшивки ионообменной матрицы при изучении транспорта фенилаланина через мембрану МА-41. Не исключены также электростатические взаимодействия отрицательно заряженных хиноидных групп антоцианов, находящихся в приповерхностном слое внутри мембраны, с флавилиум-катионами этих веществ, находящихся у поверхности мембраны со стороны раствора. На присутствие антоцианов и их соединений в приповерхностном слое AMX-Sb<sub>w10</sub> указывают приобретение этим слоем пурпурной окраски, а также более высокие значения  $R_1$  по сравнению с  $R$  при  $i=0$ . Изменение электрического заряда антоцианов, сорбированных объемом мембраны, вызвано увеличением рН внутреннего раствора по сравнению с внешним раствором. Причиной этого увеличения является доннановское исключение из гелевой фазы AMX-Sb<sub>w10</sub> протонов, которые образуются в результате реакций протонирования-депротонирования компонентов вина – тартратов [32]. Отрицательно заряженные

группы в составе антоцианов взаимодействуют с положительно заряженными фиксированными группами приповерхностного слоя мембран; в результате обменная емкость этого слоя уменьшается, приводя к росту его сопротивления. Таким образом, сопротивление  $R_1$  эквивалентной схемы включает в себя не только сопротивление мембраны и пограничных ДС, но и сопротивление приповерхностного слоя, отравленного антоцианами (схематично этот слой указан на рисунке 6б). Учитывая, что сопротивления ДС должно расти с увеличением плотности тока, вид зависимости  $R_1 - i/i_{lim}^{theor}$  (рис. 8а) можно объяснить уменьшением сопротивления этого приповерхностного слоя с увеличением  $i$  или времени проработки мембраны под током. Причины наблюдаемого эффекта требуют дополнительного изучения. Однако сам по себе этот факт дает надежду на возможность частичной регенерации отравленных антоцианами мембран путем их проработки в электрическом поле.

Следует заметить, что часть адсорбированных поверхностью и попавших в приповерхностный слой мембраны антоцианов остается там после достаточно длительной (более 20 часов) проработки АМХ-Sb<sub>w10</sub> под током. Об этом свидетельствуют ненулевые значения  $R_2$  (рис.6б) и высокие значения  $C_2$  при  $i/i_{lim}^{theor} = 1,6$  (рис.6б). В результате взаимодействия этих веществ с фиксированными группами поверхность мембраны АМХ-Sb<sub>w10</sub> теряет способность к генерации  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов. Гидроксильные группы антоцианов и их ассоциатов с полисахарами не вступают в реакции протонирования-депротонирования, а потому не обладают каталитической активностью по отношению к реакции диссоциации воды. Дополнительным подтверждением заметного ослабления этой реакции является практически полное отсутствие импеданса Гершера на СЭИ контактировавшей с вином мембраны (рис.5б), в то время как в случае мембраны АМХ-Sb этот импеданс появляется при  $i \geq i_{lim}^{theor}$  и развивается с увеличением задаваемого тока в диапазоне частот (10-1000 Гц). Найденные по формуле (4) значения эффективной константы диссоциации воды  $\chi$  составляют от  $700 \text{ с}^{-1}$  ( $i/i_{lim}^{theor} = 1.0$ ) до  $1000 \text{ с}^{-1}$  ( $i/i_{lim}^{theor} = 1.6$ ), в то время как для мембраны АМХ-Sb<sub>w10</sub> они стремятся к нулю. Снижение генерации  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов сопровождается ростом электроконвекции, которая приводит к увеличению коэффициента массопереноса через контактировавшую с вином мембрану по сравнению с исходной (рис. 4б). Индикатором развития электроконвекции является сокращение размеров импеданса Варбурга (рис.5б), регистрируемого на частотах  $f < 10$  Гц, по сравнению с мембраной АМХ-Sb. Наши предшествующие исследования показали, что электроконвекция, как правило, усиливается при гидрофобизации поверхности [6, 21]. В рассматриваемом случае, напротив, этот эффект наблюдается у более гидрофильной поверхности. Причиной такого поведения может быть островной характер распределения антоцианов и их производных по поверхности проработанной под током мембраны АМХ-Sb<sub>w10</sub>. Об электрической неоднородности ее поверхности свидетельствует увеличение наклона участка «плато» ВАХ (рис.3а) по сравнению с мембраной АМХ-Sb. Причиной такой неоднородности может быть заметная волнистость поверхности этой гомогенной мембраны [39].

## Заключение

Таким образом, непродолжительный (до 10 часов) контакт анионообменной монополярной мембраны АМХ-Sb с вином (*w*) ведет к формированию двух слоев антоцианов и их производных. Один слой находится внутри мембраны и граничит со вторым слоем, адсорбированным на ее поверхности. Доннановское исключение продуктов протолиза компонентов вина приводит к повышению рН внутреннего

раствора мембраны AMX-Sb<sub>w</sub> по сравнению с внешним раствором. В результате большой чувствительности антоцианов к рН среды слой на поверхности мембраны AMX-Sb<sub>w</sub> имеет положительный заряд, в то время как внутри мембраны он может менять знак заряда на противоположный. Взаимодействие этих слоев друг с другом и с фиксированными группами мембраны влечет за собой заметный рост омического сопротивления контактировавшей с вином мембраны. Это сопротивление уменьшается в результате длительной проработки AMX-Sb<sub>w</sub> под током. Причиной является частичное разрушение обоих слоев антоцианов. Оставшиеся внутри мембраны и на ее поверхности антоцианы и их производные обеспечивают заметное ослабление генерации H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> ионов, которое сопровождается развитием электроконвекции в сверхпредельных токовых режимах. Электроконвекция развивается, не смотря на заметную гидрофилизацию поверхности AMX-Sb<sub>w</sub> по сравнению с AMX-Sb. Причиной наблюдаемого эффекта, по-видимому, является островной характер распределения антоциан-содержащих веществ по волнистой поверхности исследованной мембраны.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, проекты № 15-58-16019, 15-08-04522.*

### Список литературы

1. Jackson R.S. Wine science: principles and applications, 4 ed. London, Academic Press, 2014, pp. 535-676.
2. Lazanta C., Gomez J. // *Trends Food Sci. Tech.* 2012. Vol. 28, pp. 52-59.
3. Исламов М.Н., Исламов Т.А., Халалмагомедов М.А., Кишковский З.Н. // *Виноделие и виноградарство*. 2007. № 5. С. 26-27.
4. Исламов М.Н. // *Научные труды Дагестанского государственного технологического университета*. 2015. № 8. С.113-117.
5. Girard B., Fukumoto L.R. // *Crit. Rev. Biotechnol.* 2000. Vol. 20, pp. 109-179.
6. Mikhaylin S., Nikonenko V., Pismenskaya N., Pourcelly G. et al. // *Desalination*. 2016. in print, DOI: 10.1016/j.desal.2015.09.011
7. Belleville M.P., Brillouet J.M., Tarodo de la Fuente B., Saulnier L. et al. // *Vitic. Enol. Sci.* 1992. Vol. 46, pp. 100-107.
8. Vernhet A., Moutounet M. // *J. Membr. Sci.* 2002. Vol. 201, pp. 103-122.
9. Czekaj P., Lopez F., Güell C. // *J. Food Eng.* 2001. Vol. 49, pp. 25-36.
10. Urkiaga A., de las Fuentes L., Acilu M., Uriarte J. // *Desalination*. 2002. Vol. 148, pp. 115-120.
11. Иванова Е.А. // *Пищевая и перерабатывающая промышленность. Реферативный журнал*. 2001. № 3. С. 984.
12. Koehler J.A., Ulbricht M., Belfort G. // *Langmuir*. 2000. Vol. 16, pp. 10419-10427.
13. Susanto H., Franzka S., Ulbricht M. // *J. Membr. Sci.* 2007. Vol. 296, pp. 147-155.
14. Ulbricht M., Ansorge W., Danielzik I., Koenig M. et al. // *Sep. Pur. Tech.* 2009. Vol. 68, pp. 335-342.
15. Susanto H., Ulbricht M. // *Langmuir*. 2007. Vol. 23, pp. 7818-7830.
16. Ghalloussi R., Garcia-Vasquez W., Chaabane L., Dammak L. et al. // *J. Membr. Sci.* 2013. Vol. 436, pp. 68-78.
17. Garcia-Vasquez W., Dammak L., Larchet C., Nikonenko V. et al. // *J. Membr. Sci.* 2013. Vol. 446, pp. 255-265.
18. Audinos R. // *J. Membr. Sci.* 1989. Vol. 41, pp. 115-126.
19. Langevin M-E., Bazinet L. // *J. Membr. Sci.* 2011. Vol. 369, pp. 359-366.
20. ГОСТ 17553-72. Мембраны ионообменные. Методы подготовки к испытанию. М. Издательство стандартов, 1972. 4 с.
21. Belashova E.D., Melnik N.A., Pismenskaya N.D., Shevtsova K.A. et al. // *Electrochim. Acta*. 2012. Vol. 59, pp. 412-423.
22. Письменская Н.Д., Никоненко В.В., Белова Е.И., Лопаткова Г.Ю. и др. // *Электрохимия*. 2007. Т. 43. № 3. С. 325-345.
23. Newman J.S. *Electrochemical Systems*. New York, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1973, 309 p.
24. Rösler H.-W., Maletzki F., Staude E. // *J. Membr. Sci.* 1992. Vol. 72, pp. 171-179.

25. Sístat P., Kozmai A., Pismenskaya N., Larchet C. et al. // *Electrochim. Acta*. 2008. Vol. 53. pp. 6380-6390.
26. Barsukov Y., Macdonald J.R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. 2nd Ed. New York, Wiley, 2005, 616 p.
27. Kniaginicheva E., Pismenskaya N., Melnikov S., Belashova E. et al. // *J. Membr. Sci.* 2015. Vol. 496. pp. 78-83.
28. Ribéreau-Gayon P., Glories Y. *Handbook of Enology. The Chemistry of Wine. Stabilization and Treatments*, 2 nd. Edition. John Wiley & Sons, 2005, Vol. 2, 441 p.
29. Дейнека В.И., Макаревич С.Л., Дейнека Л.А., Доронин А.Г. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. № 4. С. 614-620.
30. Abdu S., Martí-Calatayud M.-C., Wong J.E., García-Gabaldón M. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. Vol. 6. pp. 1843-1854.
31. Lee H.-J., Hong M.-K., Han S.-D., Shim J. et al. // *J. Membr. Sci.* 2008. Vol. 325. pp. 719-726.
32. Sarapulova V., Nevakshenova E., Pismenskaya N., Dammak L. et al. // *J. Membr. Sci.* 2015. Vol. 479. pp. 28-38.
33. Мареев С.А., Козмай А.Э., Письменная Н.Д., Никоненко В.В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2011. Т. 13. № 2. С. 172-177.
34. Pismenskaya N., Nikonenko V., Auclair B., Pourcelly G. // *J. Membr. Sci.* 2001. Vol. 189, pp. 129-140.
35. Długołęcki P., Ogonowski P., Metz S.J., Saakes M. et al. // *J. Membr. Sci.* 2010. Vol. 349. pp. 369-379.
36. Choi J.-H., Moon S.-H. // *J. Colloid Interface Sci.* 2003. Vol. 265. No 1. pp. 93-100.
37. Васильева В.И., Жильцова А.В., Малыхин М.Д., Заболоцкий В.И. и др. // *Электрохимия*. 2014. Т. 50. No 2. pp. 134-143. DOI: 10.7868/S0424857014020078
38. Васильева В.И., Воробьева Е.А. // *Ж. физической химии*. 2012. Т. 86. №. 11. С. 1852-1858.
39. Güler E., Baak W., Saakes M., Nijmeijer K. // *J. Membr. Sci.* 2014. Vol. 455. pp. 254-270.

## References

1. Jackson R.S. *Wine science: principles and applications*, 4 ed. London, Academic Press, 2014, pp. 535-676.
2. Lazanta C., Gomez J., *Trends Food Sci. Tech.*, 2012, Vol. 28, No 1, pp. 52-59.
3. Islamov M.N., Islamov T.A., Halalmagomedov M.A., Kishkovskii Z.N., *Vinodelie i Vinogradorstvo*, 2007, No 5, pp. 26-27.
4. Islamov M.N., *Nauchnye trudy Kubanskogo Gosudarstvennogo Tehnologicheskogo Universiteta*. 2015, No 8, pp. 113-117.
5. Girard B., Fukumoto L.R., *Crit. Rev. Biotechnol.*, 2000, Vol. 20, pp. 109-179.
6. Mikhaylin S., Nikonenko V., Pismenskaya N., Pourcelly G. et al., *Desalination*, 2016, in print, DOI: 10.1016/j.desal.2015.09.011
7. Belleville M.P., Brillouet J.M., Tarodo de la Fuente B., Saulnier L. et al., *Vitic. Enol. Sci.*, 1992, Vol. 46, pp. 100-107.
8. Vernhet A., Moutounet M., *J. Membr. Sci.*, 2002, Vol. 201, pp. 103-122.
9. Czekaj P., Lopez F., Güell C., *J. Food Eng.*, 2001, Vol. 49, pp. 25-36.
10. Urkiaga A., de las Fuentes L., Acilu M., Uriarte J., *Desalination*, 2002, Vol. 148, pp. 115-120.
11. Ivanova E.A., *Pishchevaia i pererabatyvajuschaia promyshlennost. Referativnui jurnal*, 2001, No 3, p. 984.
12. Koehler J.A., Ulbricht M., Belfort G., *Langmuir*, 2000, Vol. 16, pp. 10419-10427.
13. Susanto H., Franzka S., Ulbricht M., *J. Membr. Sci.*, 2007, Vol. 296, pp. 147-155.
14. Ulbricht M., Ansorge W., Danielzik I., Koenig M. et al., *Sep. Pur. Tech.*, 2009, Vol. 68, pp. 335-342.
15. Susanto H., Ulbricht M., *Langmuir*, 2007, Vol. 23, pp. 7818-7830.
16. Ghalloussi R., Garcia-Vasquez W., Chaabane L., Dammak L. et al., *J. Membr. Sci.*, 2013, Vol. 436, pp. 68-78.
17. Garcia-Vasquez W., Dammak L., Larchet C., Nikonenko V. et al., *J. Membr. Sci.*, 2013, Vol. 446, pp. 255-265.
18. Audinos R., *J. Membr. Sci.*, 1989, Vol. 41, pp. 115-126.
19. Langevin M-E., Bazinet L., *J. Membr. Sci.*, 2011, Vol. 369, pp. 359-366.

20. GOST 17553-72. Membrany ionoobmennye. Metody podgotovki k ispytaniyumu. M., Izdatel'stvo standartov, 1972, 4 p.
21. Belashova E.D., Melnik N.A., Pismenskaya N.D., Shevtsova K.A. et al., *Electrochim. Acta*, 2012, Vol. 59, pp. 412-423.
19. Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Belova E.I., Lopatkova G.Yu. et al., *Russian Journal of Electrochemistry*, 2007, Vol. 43, No 3, pp. 307-327.
23. Newman J.S. *Electrochemical Systems*. New York, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1973, 309 p.
24. Rösler H.-W., Maletzki F., Staude E., *J. Membr. Sci.*, 1992, Vol. 72, pp. 171-179.
25. Sístat P., Kozmai A., Pismenskaya N., Larchet C. et al., *Electrochim. Acta*, 2008, Vol. 53, pp. 6380-6390.
26. Barsukov Y., Macdonald J.R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. 2nd Ed. New York, Wiley, 2005, 616 p.
27. Kniaginicheva E., Pismenskaya N., Melnikov S., Belashova E. et al., *J. Membr. Sci.*, 2015, Vol. 496, pp. 78-83.
28. Ribéreau-Gayon P., Glories Y. *Handbook of Enology. The Chemistry of Wine. Stabilization and Treatments*, 2 nd. Edition. John Wiley & Sons, 2005, Vol. 2, 441 p.
29. Deyneka V.I., Makarevich S.L., Deyneka L.A., Doronin A.G. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 4, pp. 614-620.
30. Abdu S., Martí-Calatayud M.-C., Wong J.E., García-Gabaldón M. et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 2014, Vol 6, pp. 1843-1854.
31. Lee H.-J., Hong M.-K., Han S.-D., Shim J., Moon S.-H., *J. Membr. Sci.*, 2008, Vol. 325, pp. 719-726.
32. Sarapulova V., Nevakshenova E., Pismenskaya N., Dammak L. et al., *J. Membr. Sci.*, 2015, Vol. 479, pp. 28-38.
33. Mareev S.A., Kozmay A.E., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., *Condensed matter and interphases*, 2011, Vol. 13, No 2, pp. 172-177.
34. Pismenskaya N., Nikonenko V., Auclair B., Pourcelly G., *J. Membr. Sci.*, 2001, Vol. 189, pp. 129-140.
35. Długołęcki P., Ogonowski P., Metz S.J., Saakes M. et al., *J. Membr. Sci.*, 2010, Vol. 349, pp. 369-379.
36. Choi J.-H., Moon S.-H., *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, Vol. 265, No 1, pp. 93-100.
37. Vasil'eva V.I., Zhil'tsova A.V., Malykhin M.D., Zabolotsskii V.I. et al., *Russ. J. Electrochem.*, 2014, Vol. 50, No 2, pp. 120-128. DOI: 10.1134/S1023193514020062
38. Vasil'eva V.I., Vorob'eva E.A., *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2012, Vol. 86, No 11, pp. 1726-1731. DOI: 10.1134/S0036024412110271
39. Güler E., Baak W., Saakes M., Nijmeijer K., *J. Membr. Sci.*, 2014, Vol. 455, pp. 254-270.

**Сарапулова Вероника Владимировна** – аспирант, лаборант кафедры физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар, тел.: (861) 2199573

**Небавская Ксения Андреевна** – аспирант, ассистент кафедры физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар

**Невакшенова Екатерина Евгеньевна** – к.х.н., преподаватель кафедры физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар

**Козмай Антон Эдуардович** – к.х.н., старший преподаватель кафедры физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар

**Письменская Наталья Дмитриевна** – д.х.н., профессор кафедры физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар

**Ларше Кристиан** – д.х.н., профессор лаборатории «Комплексные полимерные системы», Институт Химии и Материалов, НЦНИ-Университет Париж-Восток, Франция

**Систа Филипп** – д.х.н., доцент Европейского Института Мембран, НЦНИ-Университет Монпелье, Франция

**Sarapulova Veronika V.** – PhD student, laboratory assistant of physical chemistry department, Kuban State University; Krasnodar, e-mail: [vsarapulova@gmail.com](mailto:vsarapulova@gmail.com)

**Nebavskaya Ksenia A.** – PhD student, assistant lecturer of physical chemistry department, Kuban State University; Krasnodar, e-mail: [littlegreenchemist@yandex.ru](mailto:littlegreenchemist@yandex.ru)

**Nevakshenova Ekaterina E.** – PhD (chemistry sciences), lecturer of physical chemistry department, Kuban State University; Krasnodar, e-mail: [nevakshenova-ekaterina@yandex.ru](mailto:nevakshenova-ekaterina@yandex.ru)

**Kozmai Anton E.** - PhD (chemistry sciences), senior lecturer of physical chemistry department, Kuban State University, Krasnodar, e-mail: [kozmay@yandex.ru](mailto:kozmay@yandex.ru)

**Pismenskaya Natalia D.** – grand PhD (chemistry sciences), professor of physical chemistry department, Kuban State University; Krasnodar, e-mail: [n\\_pismen@mail.ru](mailto:n_pismen@mail.ru)

**Larchet Christian** - grand PhD (chemistry sciences), professor of Laboratory "Complex polymer systems", Institute of Chemistry and Materials, CNRS - Paris Est University, France, e-mail: [larchet@icmpe.cnrs.fr](mailto:larchet@icmpe.cnrs.fr)

**Sistat Philippe** – PhD, Maître de Conférences of European Membrane Institute, CNRS-Montpellier university, France, Montpellier, e-mail: [philippe.sistat@iemm.univ-montp2.fr](mailto:philippe.sistat@iemm.univ-montp2.fr)