

УДК 66.081.6, 663.284

## ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛИФАТИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН ПОСЛЕ ТАРТРАТНОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ ВИНМАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

© 2024 г. Е. Л. Пасечная<sup>а</sup>, М. А. Пономарь<sup>а</sup>, А. В. Клевцова<sup>а</sup>,  
А. В. Коршунова<sup>а</sup>, В. В. Сарапулова<sup>а</sup>, Н. Д. Письменская<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup> ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, 350040, Краснодар, Россия

\*e-mail: n\_pismen@mail.ru

Цветовая идентификация антоцианидинов, ИК-спектроскопия, измерение контактных углов смачивания поверхности, определение удельной электропроводности, а также вольтамперометрия и параллельное измерение рН обессоливаемых растворов применены, чтобы проанализировать особенности фаулинга (засорения) алифатических (СJМА-3, СJМС-3) и ароматических (АМХ-Sb, СМХ-Sb) ионообменных мембран, применявшихся в тартратной стабилизации виноматериала методом электродиализа. Показано, что полифенолы образуют комплексы с металлами на поверхности и в приповерхностных слоях катионообменных мембран, которые не препятствуют переносу катионов. Фаулянты влияют на величины предельных токов и усиливают каталитическую диссоциацию воды на поверхности всех исследованных мембран, а также увеличивают электрическое сопротивление анионообменных мембран. Применение пульсирующего электрического поля вместо традиционного для электродиализа непрерывного постоянного электрического тока ослабляет негативное воздействие фаулантов на удельную электропроводность мембран. Эти данные могут быть полезны для выбора мембран и токовых режимов при осуществлении тартратной стабилизации виноматериалов методом электродиализа.

**Ключевые слова:** электродиализ, тартратная стабилизация вина, фаулинг, гомогенные ионообменные мембраны, ароматическая матрица, алифатическая матрица

**DOI:** 10.31857/S2218117224040079, **EDN:** MPLEFU

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Электродиализ (ЭД) изначально разрабатывался как технология для деминерализации воды [1]. Однако, в последнее время, благодаря совершенствованию конструкций мембранных модулей [2] и появлению новых ионообменных мембран [3, 4], эта технология нашла применения в пищевой промышленности для деминерализации молока [5], молочной сыворотки [6, 7] и извлечения из них ценных компонентов [8], снижения кислотности и деминерализации напитков, например, клюквенного сока [9, 10], тартратной стабилизации вина [11–13] и т.д. Расширение областей применения привело к удвоению количества публикаций в Scopus (ключевое слово “electrodialysis”) в последние 5 лет. Вместе с тем, возросшая актуальность ЭД породила ряд проблем. Среди них снижение сроков службы мембран, которое вызвано их фаулингом (засорением) компонентами вин, соков, молока и других перерабатываемых сред [14], а также деградацией ионообменных материалов вследствие необходимости

очистки мембран с применением кислот, щелочей и других химических реагентов [15]. Расходы на мероприятия по очистке и регенерации мембран при использовании ЭД в пищевой промышленности составляют до 40% от стоимости электродиализных процессов [16]. Вот почему конкурентоспособность и экономическая привлекательность ЭД по сравнению с другими методами очистки и разделения веществ во многом определяются степенью изученности и контроля засорения мембран.

В ранних публикациях термин “фаулинг” (fouling) применяли для обозначения всех типов засорения объема и поверхности мембран, включая органические, неорганические и биологические [17, 18]. В более поздних статьях этот термин чаще применяют, чтобы обозначить различные виды взаимодействия мембран с органическими веществами [19, 20]. В случае тартратной стабилизации методом электродиализа катионо- и анионообменные мембраны контактируют с более чем шестьюстами органическими и неорганическими компонентами

виноматериалов [21, 22]. Ион-ионные, диполь-дипольные,  $\pi$ - $\pi$  (стэкинг) взаимодействия, водородные и другие связи между компонентами вина и ионообменными материалами чрезвычайно усложняют механизмы фаулинга при электродиализной переработке виноматериалов [14, 23, 24]. В настоящее время установлено, что от последствий фаулинга в большей степени страдают анионообменные мембраны (АОМ) [25]. Антоцианидины (здесь и далее – совокупность веществ класса антоцианидинов и их гетерозиды, такие как, например, цианидин-3-О-глюкозид), проантоцианидины (процианидин, продельфидин и др.) и другие полифенолы играют ключевую роль как в засорении объема мембран, так и в образовании коллоидных структур на их поверхности [26]. Эти вещества вступают  $\pi$ - $\pi$  (стэкинг) взаимодействия с ароматической ионообменной матрицей. Поэтому считается, что мембраны, основой которых являются сополимеры полистирола и дивинилбензола, должны засоряться гораздо сильнее, чем мембраны с алифатической матрицей. В виноматериалах, рН которых, как правило, находится в пределах 3.0–3.5, антоцианидины имеют положительный заряд. Однако, попадая внутрь анионообменных мембран, они становятся электрически нейтральными или анионами [24]. Причиной этих превращений являются более высокие значения рН внутреннего раствора АОМ по сравнению с внешним раствором. Подщелачивание внутреннего раствора анионообменных мембран вызвано доннановским исключением из них протонов – продуктов диссоциации кислых солей многоосновных кислот, в частности, гидротартратов (НТ<sup>-</sup>). Причем, интенсивность доннановского исключения коионов увеличивается с ростом обменной емкости мембран [27]. Молекулярная масса и линейные размеры молекул полифенолов, которые

содержатся в виноматериалах, изменяются в широких пределах [23]. Кроме того степень их проникновения в мембрану зависит от размера ее пор [28]. Таким образом, фаулинг компонентами вина является комплексным явлением и зависит от совокупности параметров структуры и химической природы мембран. Поэтому заранее крайне трудно прогнозировать поведение даже хорошо известных мембран при тартратной стабилизации вина.

Целью данного исследования является сравнение проявлений фаулинга в алифатических и ароматических гомогенных и гетерогенных ионообменных мембранах, участвовавших в электродиализной тартратной стабилизации виноматериала. Эти знания помогут в дальнейшем прогнозировать энергозатраты на электродиализ, а также облегчат выбор коммерческих мембран для переработки вина.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Исследуемые мембраны

Мембранные пакеты электродиализной лабораторной ячейки состояли из чередующихся катионообменных (СМХ-Sb, СJМС-3) и анионообменных (АМХ-Sb, СJМА-3) мембран, производителями которых являются Astom Corporation, Япония (мембранный пакет 1) и Hefei Chemjoy Polymer Materials Co., Ltd., Китай (мембранный пакет 2). Нумерация соответствует представленной в табл. 1.

Мембраны, из которых был сформирован мембранный пакет 1, имеют ароматическую матрицу, достаточно высокую обменную емкость и, судя по значениям объемной доли межгелевого пространства,  $f_2$  (табл. 1), не содержат крупных

**Таблица 1.** Некоторые характеристики исследуемых ионообменных мембран

Мембранный пакет №	Мембрана	Фиксированная группа	Ионообменная матрица	Толщина в 0.5 М NaCl, мкм	Обменная емкость влажной мембраны, мМ/г	*** Объемная доля межгелевого пространства, $f_2$
1	АМХ-Sb	-N+ (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	*ПС+ДВБ	139 ± 2	1.35 ± 0.05	0.07 ± 0.01
	СМХ-Sb	-SO <sub>3</sub> -		174 ± 2	1.29 ± 0.03	0.07 ± 0.01
2	СJМА-3	-N+ (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	**ПВДФ	143 ± 2	0.58 ± 0.03	0.47 ± 0.04
	СJМС-3	-SO <sub>3</sub> -		183 ± 2	0.92 ± 0.03	0.22 ± 0.03

\*Полистирол, сшитый дивинилбензолом.

\*\*Поливинилденфторид, сшитый с добавлением ароматических сшивающих агентов.

\*\*\*Определена из концентрационных зависимостей электропроводности в растворах NaCl с использованием микрогетерогенной модели [29].

макропор. Напротив, мембраны пакета 2, изготовлены из алифатических материалов, но содержат небольшое количество ароматических веществ, использованных в качестве сшивающих агентов [30]. Их обменная емкость существенно ниже, чем в случае мембран из пакета 1 (табл. 1). Судя по значениям  $f_2$  мембраны содержат крупные макропоры.

AMX-Sb и CMX-Sb широко используются в процессах электродиализа, осуществляемых в пищевой промышленности [2, 7, 14]. CJMA-3 и CJMC-3 рассматриваются в качестве более дешевой и доступной альтернативы.

### *2.2. Предподготовка мембран и тартратная стабилизация модельного виноматериала с их участием*

Все представленные далее эксперименты выполнены в растворах NaCl. Их готовили из кристаллической соли ч.д.а, произведенной АО “Вектор” (Санкт-Петербург, Россия) и дистиллированной воды. Сопrotивление воды при 25°C равнялось  $300 \pm 10$  кОм·см, pH  $5.00 \pm 0.02$ .

Все мембраны были предподготовлены стандартным солевым методом [31], а затем уравновешены с 0.02 М раствором NaCl. Один из образцов каждой мембраны использовали для сравнения. Другие образцы участвовали в тартратной стабилизации модельного виноматериала. В качестве такового использовали красное сухое вино “Тристория”, произведенное в 2021 г. ООО “Новотерра” (Новороссийский район Краснодарского края, Россия). В него добавляли 0.4 г/л KCl и 2.0 г/л винной кислоты ( $H_2T$ ) для имитации компонентного состава виноматериала до осуществления тартратной стабилизации. Использовали циркуляционную гидродинамическую схему и плотность тока, равную  $1.22 \pm 0.01$  mA/cm<sup>2</sup>. Эта плотность тока задавалась непрерывно и постоянно (режим непрерывного электрического поля, НЭП) или в режиме пульсирующего электрического поля, ПЭП. В случае ПЭП импульс тока длился 1 с. Пауза, в течение которой ток отсутствовал, так же длилась 1 с. В начале электродиализа задаваемая плотность тока составляла 60% от экспериментального предельного тока, найденного по пересечению касательных к начальному участку и участку плато вольтамперной характеристики канала обессоливания. Деминерализацию модельного виноматериала осуществляли в шестикамерном проточном лабораторном электродиализаторе до снижения электропроводности модельного виноматериала на 20%. При этом суммарное содержание тартратов в модельном растворе снижалось на  $20 \pm 2\%$ . Каждый из экспериментов в условиях НЭП длился от 5 ч 40 мин (CJMA-3//CJMC-3) до 10 ч 00 мин (AMX-Sb//CMX-Sb). В случае применения ПЭП длительность ЭД увеличивалась до 10 ч 00 мин

(CJMA-3//CJMC-3) и 13 ч 00 мин (AMX-Sb//CMX-Sb). Детальное описание электродиализной установки и методики осуществления тартратной стабилизации представлено в статье [32]. Проводилось 2 серии экспериментов. После одной из них мембраны вынимали из электродиализатора и помещали на 30 мин в 0.02 М раствор NaCl. Затем измеряли вольтамперные характеристики. После другой поляризованную область мембран делили на части. Одну из них помещали в 0.5 М раствор NaCl на 1 час и затем измеряли удельную электропроводность. Остальные части образца исследовали методами ИК-спектроскопии, оптической микроскопии и др.

Исходя из структуры материалов, из которых были изготовлены мембраны (табл. 1), ожидалось, что алифатические мембраны CJMA-3 и CJMC-3 не будут вступать в  $\pi$ - $\pi$  (стэкинг) взаимодействия с полифенолами – компонентами модельного виноматериала и потому будут меньше засоряться (подвергаться фаулингу) в процессе его тартратной стабилизации методом электродиализа.

### *2.3. Визуализация фаулинга и его идентификация*

Оптические изображения мембран после электродиализа получали с использованием микроскопа SOPTOP CX40M (Yuyao, Zhejiang, P.R., Китай).

НПВО ИК-спектрометрию для исследования виноматериала и образцов мембран осуществляли с использованием спектрометра Vertex-70 (Bruker Optics, Эттлинген, Германия). Все образцы и помещенный в чашку Петри виноматериал предварительно выдерживали в течение 3 часов в сушильном шкафу при интенсивной конвекции воздуха и температуре 40°C, а затем хранили в эксикаторе.

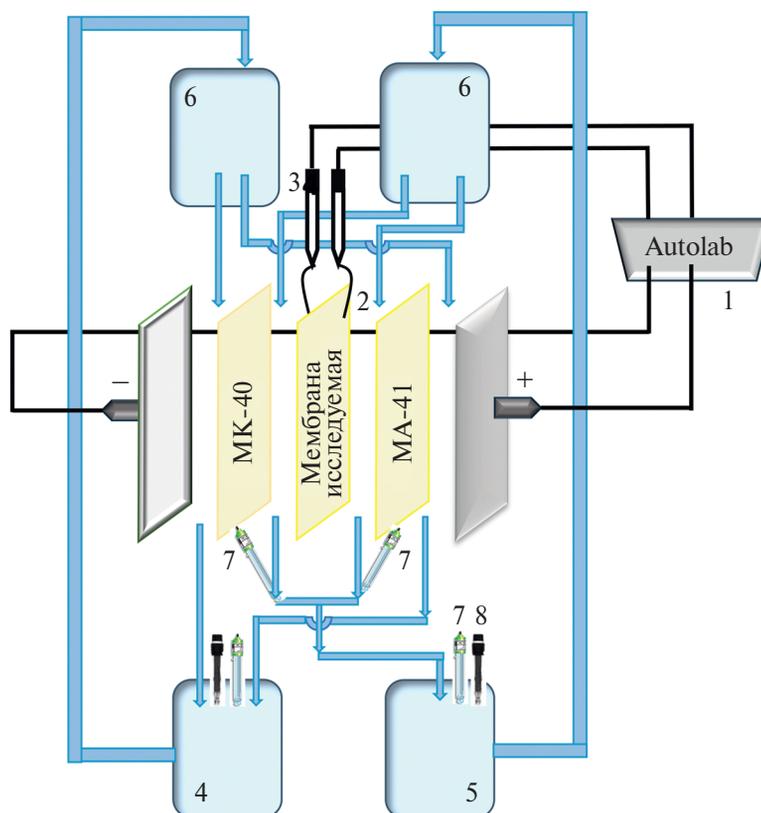
Углы смачивания поверхности предварительно уравновешенных с 0.02 М раствором NaCl мембран находили по методике, описанной в статье [28].

### *2.4. Электропроводность*

Электропроводность мембран до и после электродиализа определяли в 0.5 М растворе NaCl дифференциальным методом с применением ячейки-пинцета [33, 34]. Измерения проводили при частоте переменного тока 1 кГц измерителем иммитанса AKIP 6104 (B + K Precision Taiwan, Inc., Нью-Тайбэй, Тайвань).

### *2.5. Вольтамперные характеристики и разность pH*

Гальванодинамические вольтамперные характеристики (ВАХ) исследуемых ионообменных мембран измеряли в четырехкамерной проточной лабораторной ячейке (рис. 1). Исследуемая катионообменная мембрана (КОМ) образовывала канал обессоливания с мембраной MA-41; исследуемая



**Рис. 1.** Схема установки для получения вольт-амперных характеристик исследуемых мембран: 1 – электрохимическая станция Autolab PGStat-302 N для задания тока и измерения скачка потенциала; 2 – капилляры Луггина, соединенные с микроемкостями, в которые помещены закрытые хлорсеребряные электроды (3); 4 – емкость с 0.02 М раствором NaCl, циркулирующим в электродных камерах; 5 – емкость с 0.02 М раствором NaCl, циркулирующим в камерах обессоливания (КО) и концентрирования (КК); 6 – буферные емкости для смягчения пульсаций перистальтического многоканального насоса Heidolph Pumpdrive 5001 (не показан); 7 – комбинированные электроды для измерения pH, соединенные с pH метрами Эксперт 001; 8 – кондуктометрические погрузные ячейки, соединенные кондуктометрами Эксперт 002.

анионообменная мембрана образовывала канал обессоливания с мембраной МК-40. Через все камеры ячейки прокачивался 0.02 М раствор NaCl. Линейная скорость раствора равнялась 0.4 см/с. Ток задавали с помощью электрохимического комплекса Autolab PGSTAT-100 (Metrohm Autolab B.V., Канаалвег, Нидерланды) со скоростью 0.02 мА/см<sup>2</sup>. Этот же прибор использовали для измерения скачка потенциала между капиллярами Луггина (рис. 1). Параллельно с ВАХ регистрировали pH раствора на входе и выходе из камеры обессоливания.

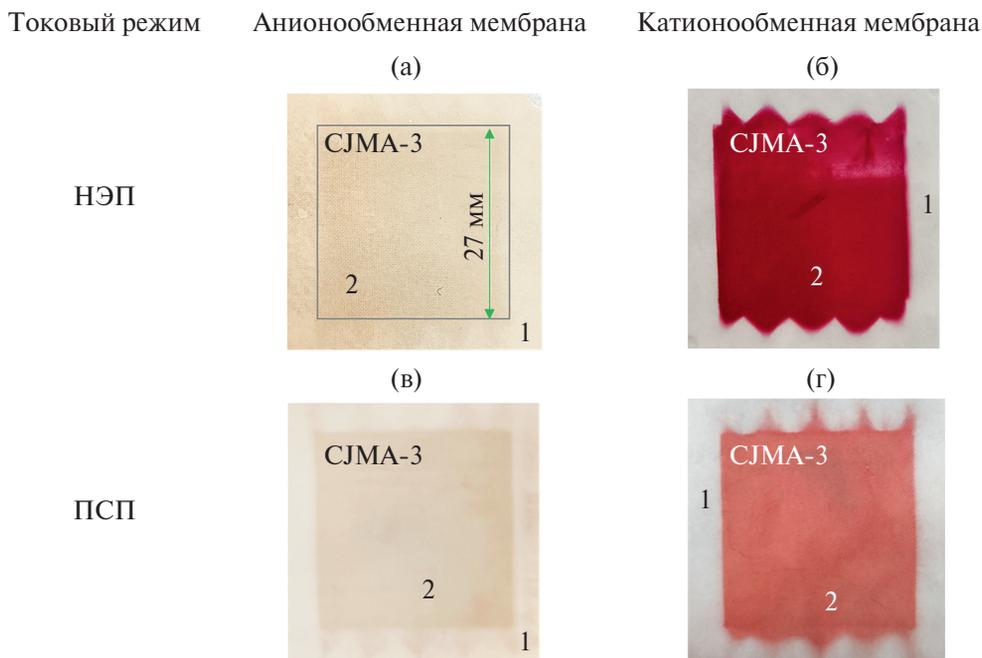
### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Фаулинг мембран компонентами вина

На рис. 2 представлены оптические изображения поверхностей алифатических мембран,

которые были обращены в камеру обессоливания, через которую прокачивался модельный виноматериал.

И в режиме НЭП, и в режиме ПЭП поляризуемые участки анионообменной мембраны СЖМА-3 оказываются лишь немногим темнее по сравнению с участком, который не контактировал с виноматериалом. Напротив, катионообменная мембрана СЖМС-3 приобретает яркую бургундскую (красно-фиолетовую) окраску после использования в режиме НЭП. Окраска СЖМС-3 становится более бледной после применения режима ПЭП. Если поместить срезы алифатических мембран в кислую среду (в каплю 0.01 М раствора HCl), то анионообменная мембрана приобретает пурпурно-розовый оттенок (рис. 3а), а катионообменная мембрана остается красно-фиолетовой (рис. 3б). Причем,



**Рис. 2.** Оптические изображения поверхностей анионообменной (а, в) и катионообменной (б, г) мембран после их участия в ЭД тартратной стабилизации модельного виноматериала в режимах НЭП и ПЭП. Цифрами обозначены участки поверхности, которые не контактировали (1) или контактировали (2) с виноматериалом. Рамка ограничивает поляризуемый участок мембран, который контактирует с компонентами виноматериала в наложенном электрическом поле.



**Рис. 3.** Оптические изображения срезов анионообменной мембраны SJMA-3 (а) и катионообменной мембраны SJMC-3 (б) после их участия в ЭД тартратной стабилизации модельного виноматериала в режиме НЭП. Верхняя сторона мембран была обращена в камеру обессоливания, через которую прокачивался модельный виноматериал.

интенсивность окрашивания среза SJMC-3 возрастает по мере приближения к поверхности, которая была направлена в камеру обессоливания, то есть контактировала с модельным виноматериалом.

Причиной наблюдаемых изменений цвета анионообменной мембраны SJMA-3 после контакта с модельным раствором виноматериала ( $\text{pH} = 3.2$ ) и раствором соляной кислоты ( $\text{pH} = 2$ ) являются антоцианидины. Эти полифенолы адсорбируются на ее поверхности и проникают внутрь. Структура этих природных красителей имеет хроменилиевый цикл, который перестраивается в зависимости от  $\text{pH}$  среды и меняет окраску [35]. В кислой среде

( $\text{pH} < 3$ ) присутствует красная пирилеиевая соль. Попадая в анионообменную мембрану, эта соль присоединяет гидроксид-анион и превращается в бесцветное псевдооснование. Оно существует при  $\text{pH}$  от 4 до 5. Как уже упоминалось во введении, рост  $\text{pH}$  в объеме АОМ по сравнению с внешним раствором обусловлен донановским исключением из нее протонов, как коионов [24, 27]. Эти протоны являются продуктами реакций протонирования-депротонирования молекул воды, фиксированных групп мембран, а также противоионов: тартратов и анионов других многоосновных карбоновых кислот, которые переносятся через мембрану в наложенном электрическом поле. После того, как срез АОМ во время исследований помещают в раствор кислоты, антоцианидины возвращаются в форму красной пирилеиевой соли.

Катионообменная мембрана SJMC-3 является переносчиком катионов, в том числе и тех ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), которые образуют синие хелатные комплексы с антоцианидинами, проантоцианидинами или более сложными соединениями на их основе [36–39]. Размеры молекул этих комплексов гораздо больше, чем отдельных антоцианидинов. Поэтому они встречаются стericкие затруднения, то есть с трудом проникают в поры катионообменной мембраны и, в основном,

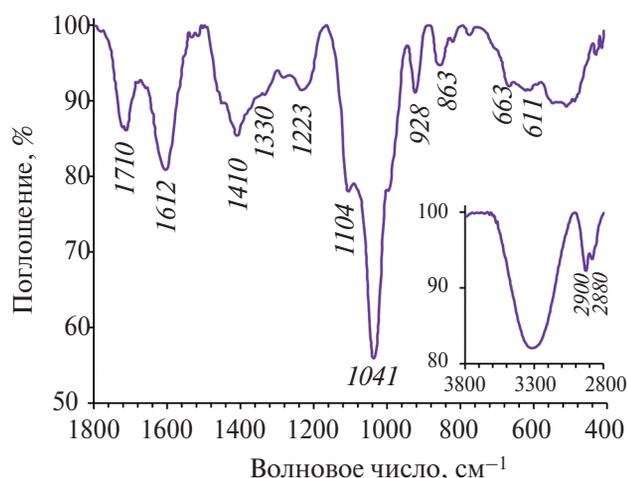


Рис. 4. ИК-спектр модельного виноматериала.

концентрируются на ее поверхности. По-видимому, ПЭП способствует разрушению комплексов полифенолов с металлами. Поэтому окраска СЖМС-3 после ЭД больше соответствует окраске антоцианидинов в кислой среде.

Поляризованные участки поверхностей ароматических мембран АМХ-Sb и СМХ-Sb визуально почти не отличаются от участков, которые не контактировали с виноматериалом. Однако это не значит, что они не засоряются компонентами вина.

ИК-спектроскопия могла бы дать более детальную информацию о фаулантах, оказывающихся на поверхности и в объеме исследуемых мембран. Препятствием для идентификации этих веществ является тот факт, что они имеют структуру (рис. 4), близкую к структуре материалов, из которых сделаны мембраны (рис. 5), а попытки извлечь фауланты из мембран и проанализировать вытяжки оказываются малоинформативными.

На рис. 4 представлен спектр исследуемого виноматериала. Двойной пик  $2880\text{--}2900\text{ см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям С-Н в ароматических структурах [40], широко представленных в составе вина веществами класса полифенолов. Пик в области  $1612\text{ см}^{-1}$ , относящийся к скелетным колебаниям бензольного кольца, а также пики  $1410$ ,  $1438\text{ см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний С-С связи в ароматических соединениях [40, 41] подтверждают наличие ароматических веществ. Совокупность пиков  $928$ ,  $996$ ,  $1104\text{ см}^{-1}$  является проявлением деформационных плоскостных колебаний С-Н связей ароматического кольца, ряд полос в интервале  $650\text{--}900\text{ см}^{-1}$  относится к деформационным внеплоскостным колебаниям тех же фрагментов [41]. Пик в районе  $1710\text{ см}^{-1}$  соответствует колебаниям С=О в карбоксильных группах; колебания в области  $1223\text{ см}^{-1}$  можно отнести к валентным колебаниям С-О связи в С-ОН

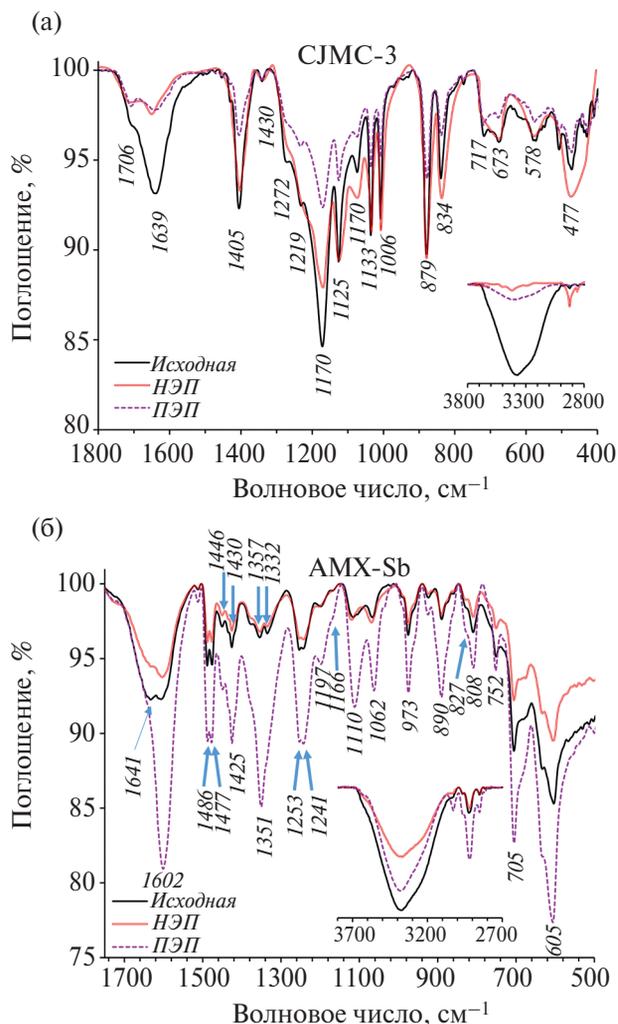


Рис. 5. ИК-спектры мембран СЖМС-3 (а) и АМХ-Sb (б) до и после ЭД тарtratной стабилизации модельного виноматериала с применением токовых режимов НЭП и ПЭП.

структурах [25, 41, 42]. Интенсивный пик  $1041\text{ см}^{-1}$  при рассмотрении спектров вин, как правило, относят к гликозидным связям, которые присутствуют как в полисахаридах (маннаны, глюкозы), так и в полифенолах [25, 26, 42].

На спектре исходной катионообменной мембраны СЖМС-3 (рис. 5а) можно выделить характерные пики, отвечающие валентным колебаниям С-Ф связи ( $1405\text{ см}^{-1}$ ), валентным колебаниям связи  $\text{-CF}_3$  ( $1272\text{ см}^{-1}$ ), валентным колебаниям С=C ( $1219\text{ см}^{-1}$ ) и колебаниям С=C-F ( $1170\text{ см}^{-1}$ ) [42–44]. Кроме того, слабо выраженные пики в области  $670\text{--}720\text{ см}^{-1}$ , как правило, относят к колебаниям С-Н и С- $\text{F}_2$  связей [41]. Эта информация подтверждает, что ПВДФ является основным материалом, который содержит исследуемая мембрана. Наличие в СЖМС-3 сульфатных фиксированных групп подтверждается серией пиков.

Связи R-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> соответствует несколько сильных полос в диапазонах 1140–1250 и 1030–1070 см<sup>-1</sup>; пик 834 см<sup>-1</sup> с большой вероятностью относится к валентным колебаниям связи S-O, а пик 578 см<sup>-1</sup> – к валентным колебаниям C-S связи [40, 41]. Пик 1639 см<sup>-1</sup> соответствует колебаниям двойной связи C=C в алифатических соединениях, используемых в качестве сшивающих агентов. В области 2845–2940 см<sup>-1</sup> имеются слабо выраженные валентные колебания C-H связи в ароматических углеводородах [38, 39], которые присутствуют в сшивающих агентах [30].

На ИК-спектрах образцов мембраны CJMC-3, участвовавших в ЭД (режимы НЭП и ПЭП), пики (2845–2940 см<sup>-1</sup>), указывающие на наличие ароматических веществ выражены более отчетливо. Кроме того, имеет место видоизменение пиков в области 1639–1706 см<sup>-1</sup>. Оно может свидетельствовать о наличии в мембране полифенолов, проявляющихся в виде колебаний C=C в бензольном кольце [25, 41, 42]. Заметим, что в том же диапазоне волн (около 1710 см<sup>-1</sup>) на винноматериале имеется явно выраженный пик, который относят к C=O карбоксильных групп. Однако, анионы карбоновых кислот исключаются из катионообменной мембраны как коионы, то есть их присутствие в CJMC-3 в значимых концентрациях является маловероятным. В случае режима НЭП наблюдается увеличение интенсивности и изменение формы пика, наблюдаемого в области 477 см<sup>-1</sup>. В работах [45, 46] по такому явно выраженному пику идентифицируют комплексы антоцианидинов с ионом Fe<sup>3+</sup>. Этот факт можно расценивать как подтверждение данных цветовой индикации о фаулинге катионообменной алифатической мембраны CJMC-3 окрашенными комплексами полифенолов с металлами.

Ароматическую структуру исходной мембраны AMX-Sb (рис. 5б) можно идентифицировать по характерной группе пиков. Это валентные колебания C-H связи в ароматических углеводородах (2845–2940 см<sup>-1</sup>) и пики, связанные со скелетными колебаниями ароматических C-C связей (1446–1600 см<sup>-1</sup>). Кроме того, валентные колебания C-S связи проявляются в виде двоянных полос в области 1475–1525 см<sup>-1</sup>. Несколько полос переменной интенсивности в диапазоне 950–1250 см<sup>-1</sup> свидетельствуют о деформационных плоскостных колебаниях C-H связей ароматических структур. Их деформационные внеплоскостные колебания обнаруживаются в виде интенсивных полос в области 650–900 см<sup>-1</sup> [40, 47]. Все эти отнесения являются характерными для полистирола, сшитого дивинилбензолом, являющегося матрицей ионообменного материала AMX-Sb. Пики 605, 705 см<sup>-1</sup> свидетельствуют о наличии ПВХ, который является инертным наполнителем [47].

Известно, что мембрана AMX-Sb в основном содержит четвертичные амины в качестве фиксированных групп. Однако, соответствующие им пики перекрываются широкой полосой в области 3100–3500 см<sup>-1</sup>, которая характеризует наличие гидроксильных групп, принадлежащих свободной и связанной воде в полимерной матрице [25]. Вместе с тем, в области 1594–1639 см<sup>-1</sup> регистрируется двоянный пик, который обычно указывает на присутствие первичных и вторичных аминов (деформационные связи N-H и NH<sub>2</sub>), кроме того, в виде двоянных пиков эти колебания проявляются в области 700–850 см<sup>-1</sup> [25]. Интервал 1332–1357 см<sup>-1</sup> относят к колебаниям ароматических аминов, а интервал 1062–1100 см<sup>-1</sup> – к колебаниям алифатических аминов [41]. Пики в области 1166–1197 см<sup>-1</sup> с высокой долей вероятности относятся к валентным колебаниям связи C-N [48]. Слабая полоса 1430 см<sup>-1</sup> в совокупности с колебаниями в районе 750–850 см<sup>-1</sup> может быть отнесена к группе NH<sub>2</sub><sup>+</sup> [40, 41].

Участие AMX-Sb в тартратной стабилизации, осуществляемой в режиме НЭП, не приводит к существенным изменениям в форме и интенсивности ИК-спектра по сравнению с исходной мембраной. Исключением является искажение двойного пика в области 1594–1639 см<sup>-1</sup>. Мы связываем его с частичным экранированием слабоосновных групп мембраны фаулантами. В случае использования при электродиализе режима ПЭП интенсивность пиков ИК спектра существенно увеличивается. Природа наблюдаемого явления пока не вполне понятна и будет прояснена в последующих исследованиях. На ИК-спектре AMX-Sb после эксплуатации в режиме ПЭП удается идентифицировать следующие изменения по сравнению с исходной мембраной. Двоянный пик в области 1594–1639 см<sup>-1</sup> замещается единичным пиком в области 1602 см<sup>-1</sup>, который соответствует колебаниями C=O связи, характерной для органических кислот (в частности, тартратов) и полифенолов [41, 42]. Кроме того, в совокупности с пиками в области 1351 см<sup>-1</sup>, а также 808 см<sup>-1</sup>, с высокой долей вероятности можно утверждать, что появляются полосы, характерные для карбоксилат-аниона [41]. Перечисленные компоненты попадают в АОМ с анионами винной и других карбоксильных кислот и, по-видимому, экранируют первичные и вторичные амины. Пик, относящийся к значению волнового числа 1038 см<sup>-1</sup>, может быть проявлением наличия веществ с гетерозидной связью (сахара, антоцианидины), которые в спектре фауланта отображены интенсивным пиком на длине волны 1041 см<sup>-1</sup> (рис. 4). Двоянный пик 1062–1110 см<sup>-1</sup>, относимый к валентным колебаниям C-O связи, в совокупности с пиком 1197 см<sup>-1</sup> интенсивность которого может быть увеличена за счет колебаний C-OH групп, может свидетельствовать о наличии

**Таблица 2.** Углы смачивания поверхности ионообменных мембран до (исходная) и после (НЭП, ПЭП) электродиализа

	Марка	Исходная	НЭП	ПЭП
	Ароматическая матрица			
анионообменная	AMX-Sb	68 ± 7	50 ± 3	52 ± 3
катионообменная	CMX-Sb	61 ± 3	46 ± 3	51 ± 4
Алифатическая матрица				
анионообменная	CJMA-3	53 ± 5	19 ± 3	32 ± 3
катионообменная	CJMC-3	52 ± 4	36 ± 3	22 ± 4

фенольных соединений (например, антоцианидинов) в объеме AMX-Sb [41, 42].

Характерные пики ИК-спектров образцов мембраны CMX-Sb (не представлены) до и после ЭД являются практически одинаковыми. Обращает на себя внимание отсутствие на этих спектрах пика в области 477 см<sup>-1</sup>, который соответствует комплексам антоцианидинов с переходными металлами [45, 46]. Это значит, что такие комплексы не образуются, или, как в случае сильно сшитых ароматических мембран CSE [49], локализируются в тонкой пленке на поверхности. Причиной такой локализации являются стерические затруднения для проникновения антоцианидинов вглубь мембран, которые не содержат макропор. Незначительная концентрация этих фаулантов делает практически невозможной их идентификацию с использованием ИК-спектроскопии.

ИК-спектры исходной мембраны CJMA-3 (не представлены) подтверждают наличие в ней ПВДФ и небольшого количества сшивающих ароматических веществ, а также четвертичных аммониевых оснований, и некоторого количества первичных и вторичных аминов. На ИК-спектрах образцов, подвергнутых электродиализу, появляются полосы, характерные для карбоксилат-аниона, а также для фенольных соединений, как и в случае мембраны AMX-Sb (рис. 5б). Разницу в ИК-спектрах образцов CJMA-3 после эксплуатации в режимах НЭП и ПЭП обнаружить не удается.

Таким образом, цветовая индикация и применение ИК-спектроскопии указывают на наличие фаулантов (в первую очередь антоцианидинов) на поверхности и в объеме всех исследованных мембран, но эти данные не обладают высокой точностью. Измерение контактных углов смачивания (табл. 2) является более чувствительным методом для идентификации фаулантов на поверхности мембран. Вместе с тем, величина контактных углов смачивания поверхности предварительно набухших в воде мембран определяется многими факторами. В их числе степень гидратации и концентрация фиксированных групп на поверхности мембран,

которая зависит от ее обменной емкости; количества и размера пор и каверн, заполненных водой; а также рельефа поверхности [28, 50]. Все исследуемые мембраны имеют волнистую поверхность (рис. 3) [28]. Несмотря на то, что ароматические мембраны характеризуются более высокой обменной емкостью (табл. 1), то есть содержат больше сильно гидратированных фиксированных групп на поверхности, их контактные углы смачивания оказываются выше, чем у исходных алифатических мембран. По-видимому, гидрофилизация поверхностей CJMA-3 и CJMC-3 обусловлена высокой долей крупных, заполненных водным раствором пор.

Контактные углы смачивания всех, без исключения, мембран после ЭД снижаются в сравнении с исходными образцами (табл. 2). Эти изменения свидетельствуют о сдвиге гидрофильно/гидрофобного баланса поверхности участвующих в ЭД мембран благодаря адсорбции сильно гидратированных полифенолов. Причем, гидрофилизация поверхности мембран CJMA-3 и CJMC-3 является более выраженной в сравнении с мембранами AMX-Sb и CMX-Sb. Наблюдаемый экспериментальный факт обусловлен следующими причинами. Алифатическая полимерная матрица мембран CJMA-3 и CJMC-3 является менее сшитой, чем ароматическая матрица мембран AMX-Sb и CMX-Sb (табл. 1). Это, а также наличие крупных макропор на границах армирующее волокно/полимерная матрица, которые выходят на поверхность [28], способствует фаулингу алифатических мембран компонентами вина. Кроме того, как было показано ранее на примере клюквенного сока [49], антоцианидины, проантоцианидины и другие полифенолы активно адсорбируются на поверхности алифатических мембран благодаря водородным связям.

В случае ароматических мембран использованный в ЭД токовый режим не влияет на значения контактных углов смачивания в пределах погрешности измерений. В случае алифатических мембран применение ПЭП вызывает увеличение

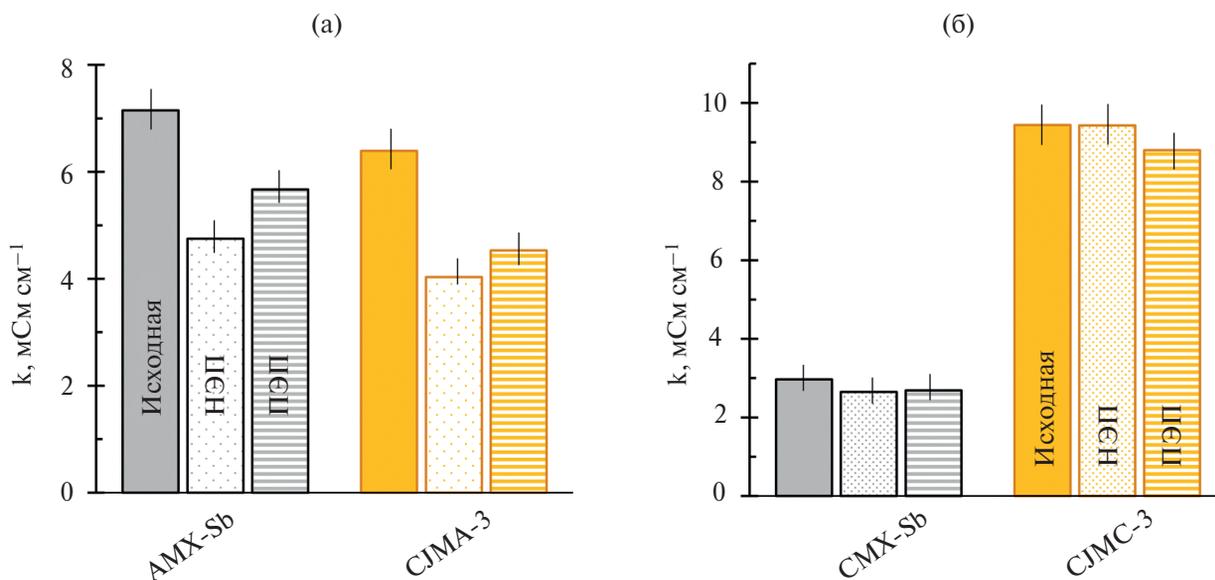
контактного угла смачивания поверхности анионообменной мембраны и снижение контактного угла смачивания катионообменной мембраны в сравнении с измеренным после ЭД в режиме НЭП (табл. 2). Это дает основания полагать, что в случае ПЭП фаулинг CJMA-3 снижается, а в случае CJMS-3 – увеличивается в сравнении с НЭП. Разница в поведении исследуемых алифатических мембран, которые в большей степени подвержены фаулингу компонентами вина, чем исследованные ароматические мембраны, по-видимому, вызвана ослаблением в режиме ПЭП явления «диссоциации кислоты», развитие которого приводит к доннановскому исключению протонов из анионообменной мембраны в допредельных токовых режимах [51]. Локальный сдвиг pH на границе АОМ/обедненный раствор в более щелочную область создает менее благоприятные условия для адсорбции фаулантов, чем в режиме НЭП.

### 3.2. Влияние фаулинга на электропроводность мембран

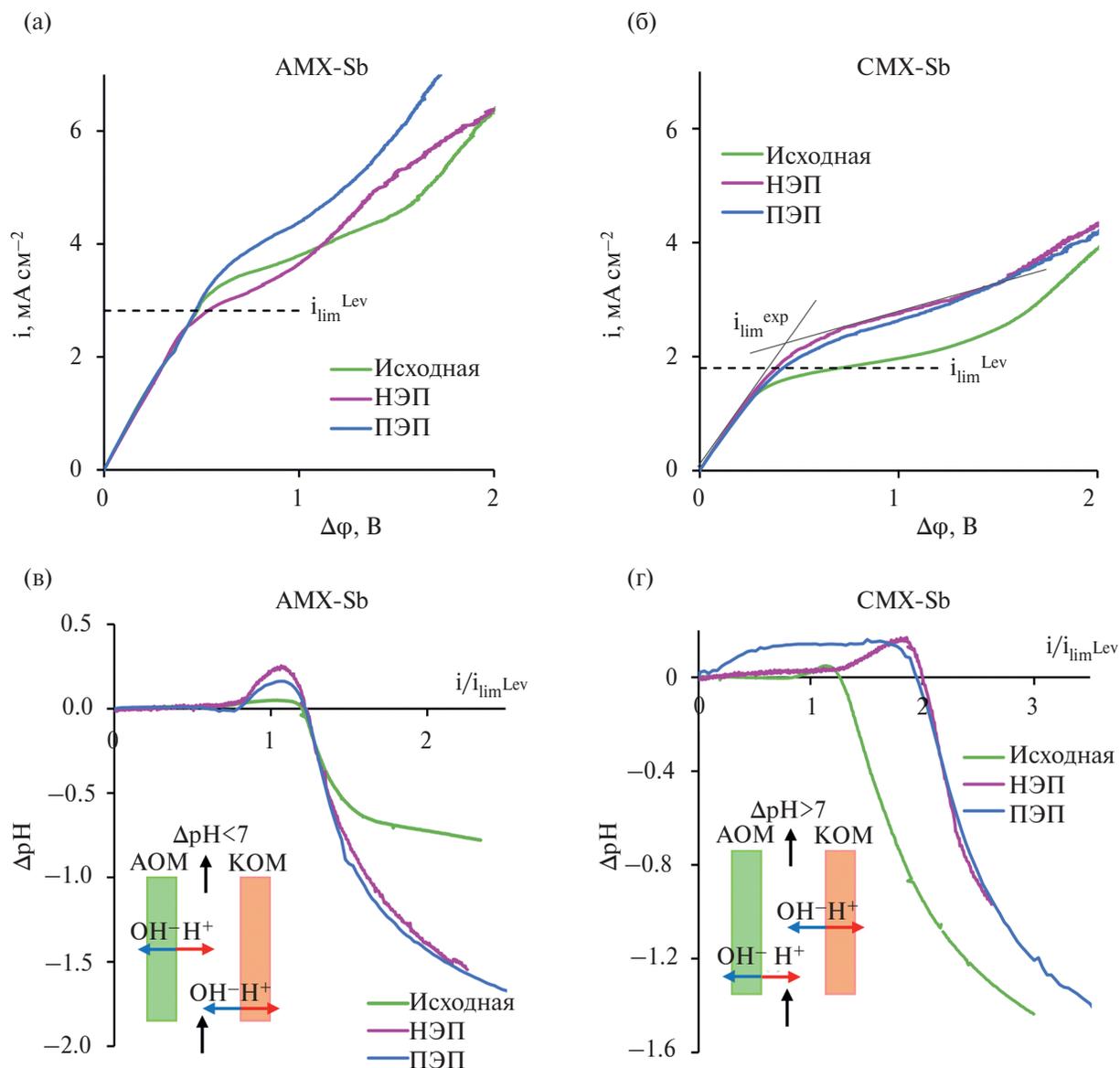
Из рис. 6 следует, что участие в ЭД практически не влияет на удельную электропроводность и ароматической, и алифатической катионообменных мембран. В то же время, она заметно уменьшается в случае анионообменных мембран по сравнению с исходными значениями. Для ароматической мембраны AMX-Sb это уменьшение достигает 34% (НЭП) и 27% (ПЭП). Удельная

электропроводность мембраны CJMA-3 уменьшается на 37% (НЭП) и 29% (ПЭП).

Вероятно, комплексы антоцианидинов на поверхности и внутри КОМ имеют сетчатую структуру, которая не препятствует переносу катионов. Наблюдаемое снижение удельной электропроводности АОМ может быть вызвано двумя факторами. Прежде всего, это экранирование фаулантами сильноосновных фиксированных групп, а также образование «связанных частиц» между слабоосновными фиксированными аминогруппами и карбоксильными группами анионов винной и других карбоновых кислот, которые переносятся через AMX-Sb и CJMA-3. «Связанные частицы» образуются благодаря тому, что, кроме электростатических взаимодействий между положительно заряженными фиксированными группами мембран (первичными и вторичными аминами) и отрицательно заряженными противоионами, имеющими карбоксильные группы, возникают водородные связи, а также имеет место обобществление протонов [52, 53]. Кроме того, внутри пор мембран антоцианидины могут формировать коллоидные частицы [14, 15]. Они вытесняют часть раствора электролита, который вносит весомый вклад в электропроводность мембран при использованных в измерениях концентрациях. Как уже упоминалось ранее, судя по значениям объемных долей межгелевого пространства (табл. 2), мембрана CJMA-3 содержит значительно больше макропор в сравнении с мембраной AMX-Sb. По-видимому, отсутствие стерических затруднений при диффузии



**Рис. 6.** Удельная электропроводность анионообменных (а) и катионообменных (б) мембран до и после ЭД тарtratной стабилизации модельного виноматериала с применением токовых режимов НЭП и ПЭП. Исследования выполнены в 0.5 М растворе NaCl.



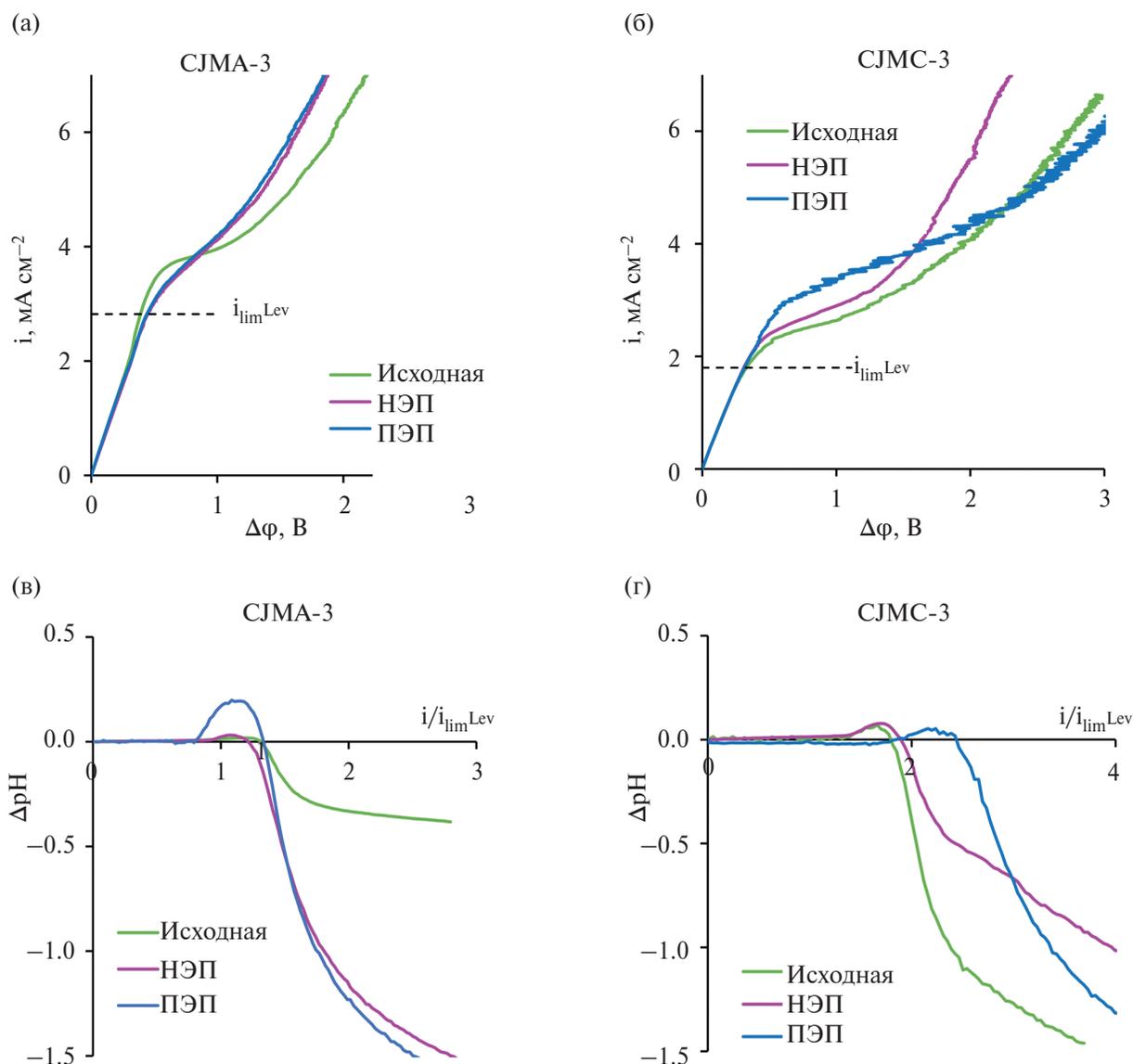
**Рис. 7.** Вольтамперные характеристики анионообменной (а) и катионообменной (б) мембран с ароматической полимерной матрицей, а также разности рН на выходе и входе в канал обессоливания (в, г), измеренные параллельно с получением ВАХ. Исследования выполнены до и после ЭД тарtratной стабилизации модельного виноматериала в 0.02 М растворе NaCl. Значения теоретического предельного тока обозначены пунктирной линией.

антоцианидинов и других крупных молекул вглубь CJMA-3 оказывает более весомое влияние на фаулинг компонентами вина, чем отсутствие π-π (стэкинг) взаимодействий между алифатической матрицей и полифенолами. Применение ПЭП, скорее всего, препятствует образованию коллоидных частиц на основе полифенолов и в объеме, и на поверхности мембран. Поэтому в случае ПЭП электротическое сопротивление AMX-Sb и CJMA-3 снижается в меньшей степени, чем в случае традиционного токового режима НЭП. Заметим, что во всех случаях фаулинг компонентами вина не приводит к катастрофическим последствиям

применительно к сопротивлению исследованных мембран.

### 3.3. Воздействие фаулинга на электрохимические характеристики мембран

Сравнительный анализ вольтамперных характеристик и разностей рН на выходе и входе канала обессоливания (рис. 7, 8) позволяет судить о воздействии фаулинга на каталитическую диссоциацию воды с участием фиксированных групп и на развитие электроконвекции у поверхностей мембран, участвовавших в ЭД. Это



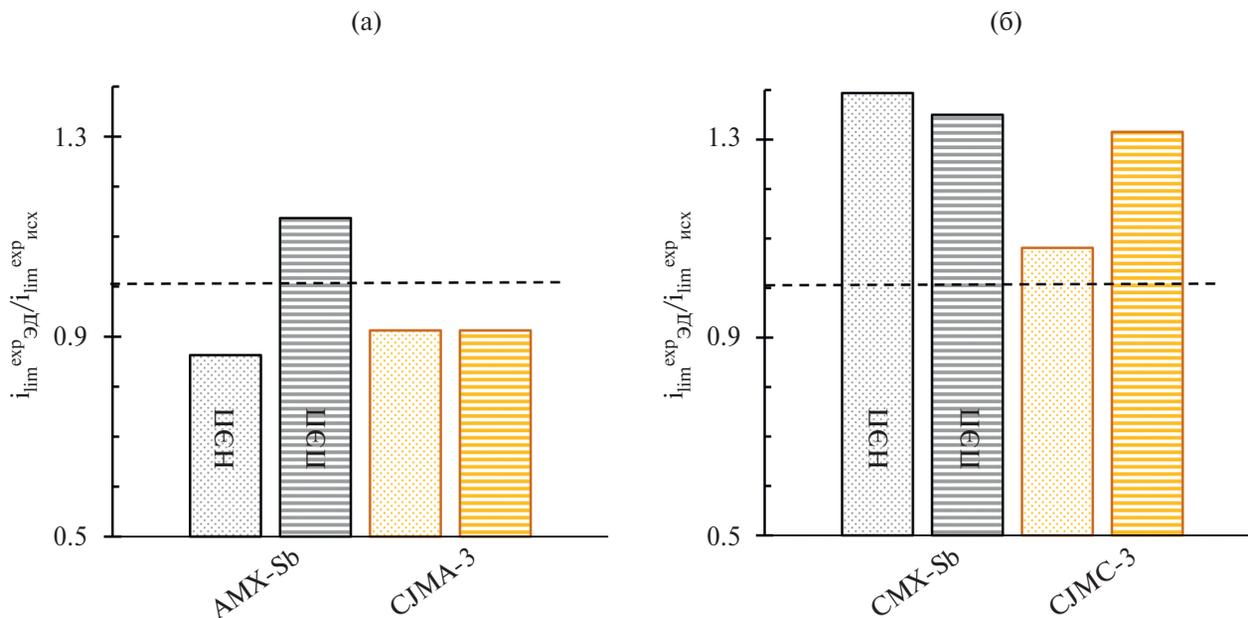
**Рис. 8.** Вольтамперные характеристики анионообменной (а) и катионообменной (б) мембран с алифатической полимерной матрицей, а также разности рН на выходе и входе в канал обессоливания (в, г), измеренные параллельно с получением ВАХ. Исследования выполнены до и после ЭД тарtratной стабилизации модельного виноматериала в 0.02 М растворе NaCl.

сравнение удобно осуществлять, принимая во внимание значения теоретического предельного электродиффузионного тока, который найден по известному уравнению Левека [54, 55]. Значения этого тока ( $i_{lim}^{Lev}$ ) для катионо- и анионообменных мембран равны  $1.8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  и  $2.8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , соответственно.

Как было указано в разделе 3.2, участие всех исследуемых мембран в ЭД не приводит к существенному увеличению их электрического сопротивления. Поэтому начальные участки ВАХ исходных и участвовавших в ЭД мембран накладываются друг на друга (рис. 7а, б и рис. 8а, б).

Разница в поведении мембран проявляется, в первую очередь, в значениях экспериментального предельного тока, который находят в точке пересечения касательных к начальному участку и участку плато ВАХ (рис. 7б). Для всех исходных мембран величины  $i_{lim}^{exp}$  превышают теоретический предельный ток. Это превышение вызвано перемешиванием приповерхностного раствора небольшими электроконвективными вихрями, развивающимися по механизму электроосмоса 1-го рода [54].

Высокая волнистость поверхности всех исследуемых мембран [28], а также их сравнительно низкая гидрофильность (табл. 2) способствуют развитию



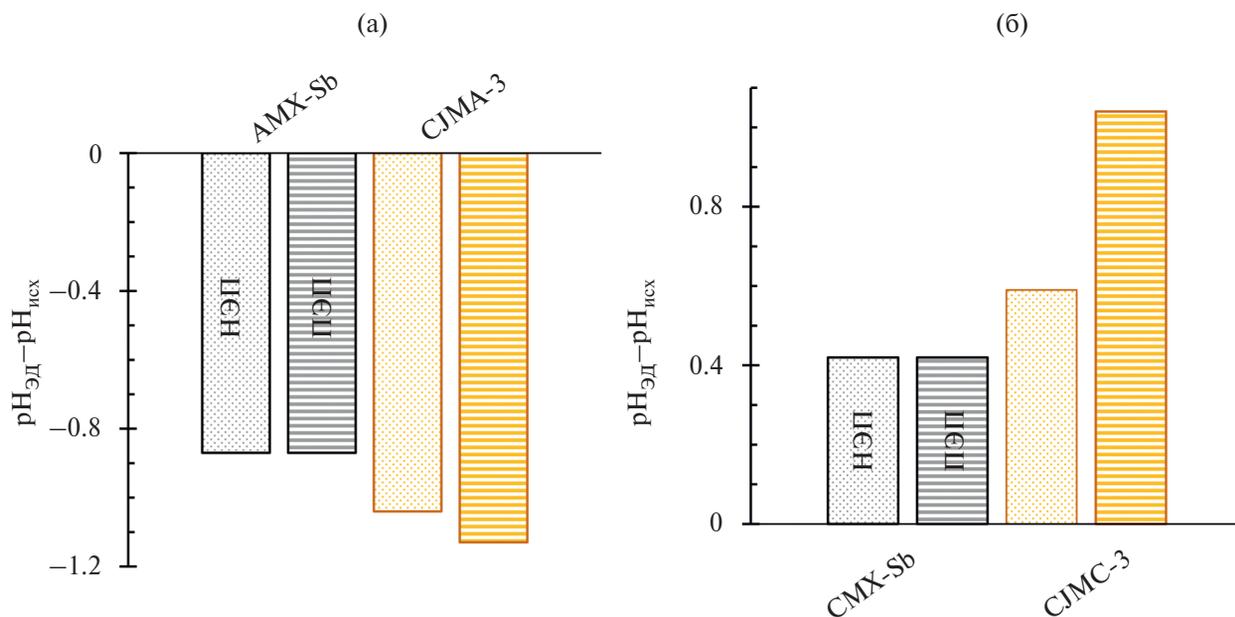
**Рис. 9.** Отношения найденных из ВАХ экспериментальных предельных токов для участвующих в ЭД и исходных анионообменных (а) и катионообменных (б) мембран.

этого явления. Участие в ЭД приводит к изменениям  $i_{lim}^{exp}$ , которые суммированы на рисунке 9. В случае анионообменных мембран (рис. 9а) значения  $i_{lim}^{exp}$  ЭД становятся ниже, чем  $i_{lim}^{exp}$  ИСХ. Исключением является только мембрана AMX-Sb, которую эксплуатировали в режиме ПЭП. Применение этого токового режима способствует увеличению значения  $i_{lim}^{exp\_ED} / i_{lim}^{exp\_ISX}$ .

Напротив, значения  $i_{lim}^{exp}$  растут после участия катионообменных мембран в ЭД. В случае CMX-Sb примененный токовый режим практически не влияет на значение  $i_{lim}^{exp}$ . В случае CJMC-3 применение ПЭП способствует увеличению экспериментально определяемого предельного тока в сравнении с режимом НЭП. Известно, что увеличение гидрофобности поверхности должно способствовать интенсификации электроконвекции [56].

Однако в рассматриваемом нами случае такая корреляция не прослеживается. По-видимому, причиной ее отсутствия является более сложная взаимосвязь между развитием электроконвекции и характеристиками фаулантов. В частности, фауланты могут по-разному влиять на величину и знак заряда поверхности. Кроме того, увеличение гидрофильности поверхности при островном расположении на ней фаулантов может стимулировать электроконвекцию [26]. По-видимому, в случае мембран AMX-Sb и CJMC-3 применение ПЭП способствует формированию именно такой островной структуры фаулантов вместо их более равномерного распределения при применении НЭП.

В случае исходных мембран зависимости разности pH на выходе и входе в канал обессоливания от заданной плотности тока (рис. 7в, г и рис. 8в, г) однозначно указывают на подкисление раствора после достижения экспериментального предельного тока на анионообменной мембране. Это значит, что исследуемые анионообменные мембраны AMX-Sb (рис. 7в) и CJMA-3 (рис. 8в) изначально содержат слабоосновные фиксированные группы, каталитическая активность которых выше, чем у сульфогрупп вспомогательных мембран МК-40 [57]. Этот результат подтверждается данными ИК-спектроскопии (рис. 5б). В случае исследуемых катионообменных мембран CMX-Sb (рис. 7г) и CJMC-3 (рис. 8г), которые содержат сульфогруппы, подкисление раствора вызвано более интенсивной диссоциацией воды на слабоосновных фиксированных группах вспомогательной мембраны МА-41. Независимо от примененного токового режима участие анионообменных мембран в ЭД приводит к еще большему подкислению обессоливаемого раствора. Этот факт подтверждает интенсификацию генерации ионов  $H^+$ ,  $OH^-$  на границе АОМ/обедненный раствор. Вместе с тем, данные ИК-спектроскопии (рис. 5б) не указывают на появление дополнительных первичных или вторичных аминов после участия этих мембран в ЭД, но свидетельствуют о наличии карбоксильных групп, которых не было в исходных образцах. Как уже упоминалось в разделе 3.1, эти группы принадлежат тартратам и анионам других карбоновых кислот, являющихся противоионами для AMX-Sb и CJMA-3. По-видимому, наблюдаемая интенсификация генерации ионов



**Рис. 10.** Разница pH на выходе из канала обессоливания в случае обессоливания 0.02 М раствора NaCl с применением участвовавших в ЭД и исходных анионообменных (а) и катионообменных (б) мембран. Данные представлены для  $i/i_{lim}^{Lev} = 2.5$ .

$H^+$ ,  $OH^-$  вызвана формированием биполярных переходов из отрицательно заряженных “связанных частиц” карбоксильная группа-аминогруппа. Механизм усиления диссоциации воды аналогичен тому, который был обнаружен нами при электродиализном обессоливания фосфат-содержащих растворов теми же анионообменными мембранами [51].

Ослабление подкисления обессоленного раствора в каналах обессоливания, образованных участвовавшей в ЭД катионообменной мембраной и вспомогательной мембраной МА-41 (рис. 7г, б и рис. 8г) является индикатором усиления генерации ионов  $H^+$ ,  $OH^-$  на границе КОМ/обедненный раствор по сравнению с исходной катионообменной мембраной. В данном случае биполярный переход на этой границе образуют отрицательно заряженные сульфатные фиксированные группы мембраны и положительно заряженные флавилиум-катионы антоцианидинов. Важно отметить, что вопреки ожиданиям, вызванная фаулингом генерация ионов  $H^+$ ,  $OH^-$  оказывается более интенсивной в случае алифатических мембран CJMA-3 и CJMC-3 по сравнению с ароматическими мембранами AMX-Sb и CMX-Sb (рис. 10). По-видимому, решающее значение для фаулинга исследуемых мембран имеют не электростатические или  $\pi$ - $\pi$  (стэкинг) взаимодействия антоцианидинов с полимерами и фиксированными группами. Этот фаулинг, в основном определяется стерическими факторами, то есть наличием в мембранах крупных пор, куда могут проникать

антоцианидины, а также их соединения с другими компонентами вина. Отметим также, что при наличии таких пор (мембраны CJMA-3 и CJMC-3) в режиме ПЭП формирование фаулантми биполярных переходов на границах мембрана/обедненный раствор идет интенсивнее (рис. 10) по сравнению с режимом НЭП.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совокупность исследований, включающих цветовую индикацию антоцианидинов и их комплексов, ИК-спектроскопию, измерения удельной электропроводности, вольтамперометрию и контроль pH обессоливаемых растворов, позволяет заключить следующее.

Низкая обменная емкость и алифатическая природа полимерной матрицы мембран CJMA-3 и CJMC-3, которые должны ослабить их электростатические и  $\pi$ - $\pi$  (стэкинг) взаимодействия с антоцианидинами, не предотвращают фаулинга (засорения) этих мембран полифенолами – компонентами виноматериалов при кратковременной (5–12 часов) осуществлении электродиализа. Отсутствие стерических затруднений приводит к проникновению антоцианидинов и их производных вглубь CJMA-3 и CJMC-3, в то время как в случае AMX-Sb и CMX-Sb, макропоры в которых отсутствуют, эти высокомолекулярные вещества, в основном, адсорбируются на поверхности.

На поверхности (CMX-Sb, CJMC-3) и в объеме (CJMC-3) катионообменных мембран

антоцианидины образуют характерно окрашенные комплексы с переходными металлами, являющимися противоионами. Причем, образование этих комплексов не влияет на удельную электропроводность катионообменных мембран. Напротив, удельная электропроводность анионообменных мембран АМХ-Sb и СЈМА-3 снижается на  $35 \pm 2\%$  и  $28 \pm 1\%$  при осуществлении тартратной стабилизации виноматериалов в режимах НЭП и ПЭП, соответственно. Причиной такого снижения, по-видимому, являются специфические взаимодействия слабоосновных фиксированных групп с тартратами и другими анионами многоосновных карбоновых кислот, являющихся противоионами для анионообменных мембран.

Фаулинг компонентами вина однозначно приводит к увеличению гидрофильности поверхности и усилению генерации  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов всеми исследованными мембранами. Причем, в интенсивных токовых режимах эта генерация оказывается более интенсивной в случае алифатических мембран СЈМА-3 и СЈМС-3 по сравнению с ароматическими мембранами АМХ-Sb и СМХ-Sb. Вместе с тем, отрицательное воздействие фаулантов на электрохимические характеристики мембран не проявляется в допредельных токовых режимах. Поэтому более дешевые алифатические мембраны СЈМА-3 и СЈМС-3 можно рассматривать в качестве альтернативы более дорогим и менее доступным для российских потребителей ароматическим мембранам АМХ-Sb и СМХ-Sb.

Применение пульсирующего электрического поля вместо традиционного для электролиза непрерывного постоянного электрического тока действует неоднозначно на электрохимические характеристики мембран. Для решения этой проблемы требуется дальнейшая оптимизация параметров ПЭП.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

ИК-спектры исследуемых мембран получены в научно-образовательном центре “Диагностика структуры и свойств наноматериалов” Центра коллективного пользования на базе ФГБОУ ВО “КубГУ”.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда, в рамках научного проекта № МФИ-20.1/78.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Al-Amshawee S., Yunus M.Y.B.M., Azoddein A.A.M., Hassell D.G., Dakhil I.H., Hasan H.A.* // Eng. J. 2020. V. 380. P. 122231.

2. *Cournoyer A., Bazinet L.* // Membranes. 2023. V. 13. № 2. P. 205.
3. *Shehzad M.A., Yasmin A., Ge X., Wu L., Xu T.* // Adv. Mater. Technol. 2023. V. 6. № 10. P. 2001171.
4. *Ran J., Wu L., He Y., Yang Z., Wang Y., Jiang Ch., Ge L., Bakangura E.* // J. Memb. Sci. 2017. V. 522. P. 267–291.
5. *Merkel A., Rudolph-Schöpping G., Suwal S., Lipnizki F., Lillevang S.K., Ahrné L.* // J. Memb. Sci. 2024. V. 694. P. 122429.
6. *Bazinet L., Montpetit D., Ippersiel D., Amiot J., Lamarche F.* // J. Colloid. Interface. Sci. 2001. V. 237. № 1. P. 62–69.
7. *Mikhaylin S., Patouillard L., Margni M., Bazinet L.* // Green Chemistry. 2018. V. 20. № 2. P. 449–456.
8. *Merkel A., Vavro M., Čopák L., Dvořák L., Ahrné L., Ruchti C.* // Membranes. 2022. V. 13. № 1. P. 29.
9. *Pelletier S., Serre É., Mikhaylin S., Bazinet L.* // Purif. Technol. 2017. V. 186. P. 106–116.
10. *Serre E., Rozoy E., Pedneault K., Lacour S., Bazinet L.* // Sep. Purif. Technol. 2016. V. 163. P. 228–237.
11. *Audinos R., Roson J.P., Jouret C.* // Connaiss. Vigne Vin. 1979. V. 13. P. 229–239.
12. *Gonçalves F., Fernandes C., Cameira dos Santos P., de Pinho M.N.* // J. Food Eng. 2003. V. 59. № 2-3. P. 229–235.
13. *Cabrita M.J., Garcia R., Catarino S.* Recent Developments in Wine Tartaric Stabilization. In: Jordão A.M., Cosme F., Eds., Nova Science Publishers: New York, 2016.
14. *Mikhaylin S., Bazinet L.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2016. V. 229. P. 34–56.
15. *Pismenskaya N., Bdiri M., Sarapulova V., Kozmai A., Fouilloux J., Baklouti L., Larchet C., Renard E., Dammak L.* // Membranes. 2021. V. 11. № 11. P. 811.
16. *Bazinet L., Geoffroy T.R.* // Membranes. 2020. V. 10. № 9. P. 221.
17. *Grossman G., Sonin A.A.* // Desalination. 1973. V. 12. № 9. P. 107–125.
18. *Grossman G., Sonin A.A.* // Desalination. 1972. V. 10. № 9. P. 157–180.
19. *Cao R., Duan F., Xu Y., Chen C., Ji W., Cao H., Li Y., Shi S.* // J. Memb. Sci. 2024. V. 690. P. 122211.
20. *Wang J., Liu M., Feng Z., Liu J., Li X., Yu Y.* // Desalination 2024. V. 576. P. 117334.
21. *El Rayess Y., Mietton-Peuchot M.* // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 2016. V. 56. № 9. P. 2005–2020.
22. *Thoukis G.* Chemistry of Wine Stabilization: A Review. American Chemical Society: Washington, 1974.
23. *Ribéreau-Gayon P., Glories Y., Maujean A., Dubourdieu D.* Handbook of Enology, Volume 2: The Chemistry of Wine - Stabilization and Treatments. John Wiley & Sons Ltd: Chichester, England, 2006.

24. *Pismenskaya N., Sarapulova V., Klevtsova A., Mikhaylin S., Bazinet L.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2020. V. 21. № 9. P. 7874.
25. *Bdiri, M., Perreault, V., Mikhaylin, S., Larchet, C., Hellal, F., Bazinet, L., Dammak, L.* // *Sep. Purif. Technol.* 2020. V. 233. P. 115995.
26. *Sarapulova V., Nevakshenova E., Nebavskaya X., Kozmai A., Aleshkina D., Pourcelly G., Nikonenko V., Pismenskaya N.* // *J. Memb. Sci.* 2018. V. 559. P. 170–182.
27. *Helfferich F.G., Dranoff J.S.* *Ion Exchange*, McGraw-Hill: New Yor, 1963.
28. *Ponomar M., Krasnyuk E., Butylskii D., Nikonenko V., Wang Y., Jiang C., Xu T., Pismenskaya N.* // *Membranes.* 2022. V. 12. № 8. P. 765.
29. *Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V.* // *J. Memb. Sci.* 1993. V. 79. № 2-3. P. 181–198.
30. *Wang Y., Peng J., Li J., Zhai M.* // *Radiation Physics and Chemistry.* 2017. V. 130. P. 252–258.
31. *Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008. V. 139. № 1–2. P. 3–28.
32. *Tsygurina K., Pasechnaya E., Chuprynina D., Melkonyan K., Rusinova T., Nikonenko V., Pismenskaya N.* // *Membranes.* 2022. V. 12. №. 12. P. 1187.
33. *Lteif R., Dammak L., Larchet C., Auclair B.* // *Eur. Polym. J.* 1999. V. 35. № 7. P. 1187–1195.
34. *Karpenko L.V., Demina O.A., Dvorkina G.A., Parshikov S.B., Larchet C., Auclair B., Berezina N.P.* // *Russian Journal of Electrochemistry.* 2001. V. 37. P. 287–293.
35. *He F., Mu L., Yan G., Liang N., Pan Q., Wang J., Reeves M.J., Duan C.* // *Molecules.* 2010. V. 15. № 12. P. 9057–9091.
36. *Хасанов В.В., Рыжова Г.Л., Мальцева Е.В.* // *Химия раст. сырья.* 2004. №. 3. С. 63–75. [*Hasanov V.V., Ryzhova G.L., Mal'tseva E.V.* // *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya.* 2004. №. 3. P. 63–75.]
37. *Mata R.* *Flavonoids: Chemistry, Biochemistry and Applications.* Andersen O.M., Markham K.R., Eds., CRC Press: Boca Raton, 2005.
38. *Dimitrić Marković J.M., Marković Z.S., Baranac J.M., Dašić M.L.* // *Chemical Monthly.* 2007. V. 138. P. 1225–1232.
39. *Shiono M., Matsugaki N., Takeda K.* // *Proc. Jpn. Acad.* 2008. V. 84. № 10. P. 452–456.
40. *Bellamy L.J.* *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*, 3rd ed. Springer: Dordrecht, The Netherlands, 1975.
41. *Тарасевич Б.Н.* *ИК-Спектры Основных Классов Органических Соединений.* Москва, 2012. [*Tarasevich B.N. Infrared Spectrum of Basic Classes of Organic Compounds.* Moscow, 2012.]
42. *Scano P.* // *LWT.* 2021. V. 147. P. 111604.
43. *Coates J.* *Interpretation of Infrared Spectra.* In *Encyclopedia of Analytical Chemistry.* John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2006.
44. *Bormashenko Y., Pogreb R., Stanevsky O., Bormashenko E.* // *Polym. Test.* 2004. V. 23. № 7. P. 791–796.
45. *Mollaamin F., Mohammadian N.T., Najafloo N., Monajjemi M.* // *SN Appl. Sci.* 2021. V. 3. P. 1–18.
46. *Celli G.B., Selig M.J., Tan C., Abbaspourrad A.* // *Food Bioproc. Tech.* 2018. V. 11. P. 991–1001.
47. *Garcia-Vasquez W., Ghalloussi R., Dammak L., Larchet C., Nikonenko V., Grande D.* // *J. Memb. Sci.* 2014. V. 452. P. 104–116.
48. *Ghosh S., Dhole K., Tripathy M.K., Kumar R., Sharma R.S.* // *J. Radioanal Nucl. Chem.* 2015. V. 304. P. 917–923.
49. *Perreault V., Sarapulova V., Tsygurina K., Pismenskaya N., Bazinet L.* // *Membranes.* 2021. V. 11. №. 2. P. 136.
50. *Ismail M.F., Islam M.A., Khorshidi B., Tehrani-Bagha A., Sadrzadeh M.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2022. V. 299. P. 102524.
51. *Pismenskaya N., Rybalkina O., Solonchenko K., Butylskii D., Nikonenko V.* // *Membranes.* 2023. V. 13. № 7. P. 647.
52. *Dressick W.J., Wahl K.J., Bassim N.D., Stroud R.M., Petrovykh D.Y.* // *Langmuir.* 2012. V. 28. № 45. P. 15831–15843.
53. *Chen D., Yu H., Pan M., Pan B.* // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 433. P. 133690.
54. *Newman J.S.* *Electrochemical Systems.* John Wiley & Sons Inc.: Hoboken, New Jersey, 2004.
55. *Nikonenko V., Nebavsky A., Mareev S., Kovalenko A., Urtenov M., Pourcelly G.* // *Applied Sciences.* 2018. V. 9. № 1. P. 25.
56. *Silkina E.F., Asmolov E.S., Vinogradova O.I.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. № 41. P. 23036–23043.
57. *Pärnamäe R., Mareev S., Nikonenko V., Melnikov S., Sheldeshov N., Zabolotskii V., Hamelers H.V.M.* // *J. Memb. Sci.* 2021. V. 617. P. 118538.

## Characteristics of Aliphatic and Aromatic Ion-Exchange Membranes After Electrodialysis Tartrate Stabilization of Wine Materials

E. L. Pasechnaya<sup>1</sup>, M. A. Ponomar<sup>1</sup>, A. V. Klevtsova<sup>1</sup>,  
A. V. Korshunova<sup>1</sup>, V. V. Sarapulova<sup>1</sup>, N. D. Pismenskaya<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Kuban State University, 350040, Krasnodar, Russia

\*e-mail: n\_pismen@mail.ru

Color indication of anthocyanins, FTIR spectroscopy, measurement of surface contact angle values, determination of specific electrical conductivity, as well as voltammetry and parallel measurement of pH of desalted solutions were used to analyze the fouling characteristics of aliphatic (CJMA-3, CJMC-3) and aromatic (AMX-Sb, CMX-Sb) ion-exchange membranes used in electrodialysis tartrate stabilization of wine material. It has been shown that polyphenols form complexes with metal ions on the surface and in the subsurface layers of cation-exchange membranes, which do not interfere with the transfer of cations. Foulants affect the magnitude of limiting currents and enhance water splitting at the surface of all studied membranes, and also reduce the electrical conductivity of anion-exchange membranes. The use of a pulsed electric field instead of a continuous direct electric current, traditional for electrodialysis, weakens the negative impact of foulants on membranes' electrical conductivity. These data can be useful for selecting membranes and current modes when carrying out electrodialysis tartrate stabilization of wine materials.

**Keywords:** electrodialysis, wine tartrate stabilization, fouling, homogeneous ion-exchange membranes, aromatic matrix, aliphatic matrix