

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544

РАВНОВЕСНЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЦИИ ТРИПТОФАНА ВОЛОКНОМ ФИБАН А-1

© 2023 г. Е. В. Азарова^а, И. В. Воронюк^{а, *}, Т. В. Елисеева^а

^аФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Воронежский государственный университет”,
Университетская площадь, 1, Воронеж, 394018 Россия

*e-mail: i.voronyuk@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 17.06.2023 г.

Принята к публикации 30.06.2023 г.

В работе исследована возможность применения волокнистого высокоосновного материала ФИБАН А-1 (“Институт физико-органической химии Национальной академии наук Белоруссии”, Беларусь) как сорбента триптофана из водных растворов. Проведен анализ емкостных характеристик анионообменников в форме гранул и волокон с четвертичными аммониевыми основаниями в качестве функциональных групп относительно выбранной аминокислоты. Определено влияние рН среды на поглощение аминокислоты пропионовой кислотой волокном А-1. Методом ИК-спектроскопии подтвержден факт закрепления аминокислоты из растворов с рН ~ 5.0–5.5 за счет перезарядки цвиттер-иона ОН-группами сорбента. Установлены особенности равновесия и кинетики сорбции триптофана в растворах со значением рН, близким к изоэлектрической точке. На основе анализа изотерм сорбции аминокислоты при разных температурах установлен мономолекулярный механизм процесса поглощения сорбтива, а также его эндотермический характер. Кинетические характеристики сорбции триптофана свидетельствуют о существенном вкладе стадии внешней диффузии в скорость исследуемого процесса.

Ключевые слова: аминокислота, равновесие, кинетика, сорбция, ионообменное волокно, ионообменник

DOI: 10.31857/S0044185623700602, **EDN:** PRBJJA

ВВЕДЕНИЕ

Сорбционные технологии извлечения, выделения, очистки и концентрирования веществ широко используются в различных областях промышленности. Для интенсификации и оптимизации таких технологий одним из ключевых факторов является выбор подходящего сорбента и условий его использования. Применение ионообменных материалов для извлечения и концентрирования аминокислот отмечено в большом числе исследований [1–10]. Ввиду особенностей строения аминокислот в зависимости от рН среды можно использовать как катионо-, так и анионообменники [3–9]. При этом механизм поглощения таких органических соединений многообразен и зависит не только от типа ионообменника, но и от функциональных групп и ионной формы сорбтива [7–9]. Большинство подобных исследований проводятся с использованием сорбентов в виде гранул. Так как гидратированные молекулы аминокислот больше по размеру, чем минеральные ионы, исследователи часто сталкиваются с внутридиффузионными ограничениями при сорбции

таких веществ, что значительно снижает эффективность применения ионообменников. Альтернативой гранульным сорбентам могут быть ионообменники в виде волокон. Эффективность использования сорбентов в такой форме отмечена при сорбции некоторых неорганических веществ [11–14].

Целью настоящей работы было установление особенностей сорбции гетероциклической аминокислоты, на примере триптофана, из водных растворов анионообменным волокном ФИБАН А-1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе представлены исследования системы водный раствор триптофана – высокоосновный анионообменник. Триптофан – 2-амино-3-(3-индолил)пропионовая кислота – представляет собой гетероциклическую аминокислоту, рН которой в изоэлектрической точке составляет 5.89, константы ионизации функциональных групп: $pK_a(\alpha\text{-COOH}) = 2.36$ и $pK_b(\alpha\text{-NH}_2) = 9.42$ [15].

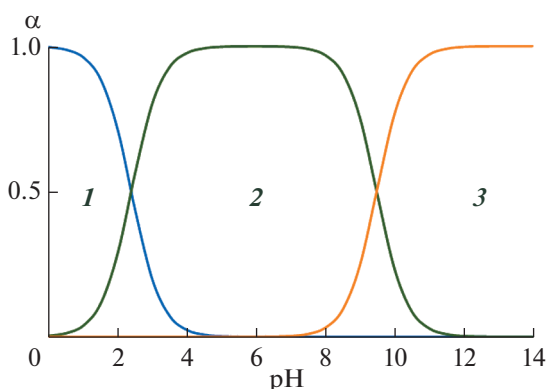


Рис. 1. Диаграмма распределения ионных форм триптофана в зависимости от pH: 1 – однозарядный катион; 2 – цвиттер-ион; 3 – однозарядный анион.

Основные исследования проводились при pH раствора ~5.2–5.4, что, согласно диаграмме распределения ионных форм триптофана (рис. 1), говорит о присутствии в растворе аминокислоты преимущественно в виде цвиттер-иона. Концентрацию сорбтива в растворе определяли спектрофотометрически при длине волны 277 нм на приборе спектрофотометр СФ-2000 (ОКБ “Спектр”, Россия). В качестве сорбентов выбраны представители высокоосновных анионообменников разной формы: гранульный Purolite A-520E и волокнистый ФИБАН А-1 (“Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси”, Беларусь), их некоторые физико-химические характеристики представлены в табл. 1 [16, 17].

Сорбцию аминокислоты из водных растворов высокоосновными анионообменниками исследовали в статических условиях с контролем скорости перемешивания и температуры, используя орбитальный шейкер-инкубатор BioSan ES-20/60. Изучение кинетики поглощения сорбтива волокном ФИБАН А-1 проводили методом ограничен-

ного объема при соотношении массы сорбента к массе раствора 1 : 400. Равновесные характеристики определены путем анализа изотерм сорбции, полученных методом переменных концентраций.

Оценка структурных изменений в матрице сорбента после поглощения аминокислоты проводилась на основе сравнения инфракрасных спектров сорбента в ОН-форме и сорбента после поглощения триптофана. Спектры получены на приборе Brucker VERTEX-70 в интервале волновых чисел 4000–400 см⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования особенностей сорбции аминокислот гранульными анионообменниками, в частности триптофана, широко представлены в ряде работ [7–10]. В настоящей работе проведено сравнение емкостных характеристик сорбентов с функциональными группами в виде четвертичных аммониевых оснований в форме гранул (Purolite 520E) и в форме волокон (ФИБАН А-1). Определение сорбционной способности выбранных анионообменников проводилось в одинаковых условиях, концентрация триптофана в водном растворе составляла 2×10^{-3} моль/дм³, скорость перемешивания раствора – 250 об./мин, температура – 298 ± 2 К. При сопоставимых емкостях по минеральным ионам емкости сорбентов по триптофану отличаются для гранульного 520E и волокнистого А-1 материалов и составляют 0.18 и 0.63 ммоль/г, соответственно. Таким образом, при прочих равных внешних условиях анионообменники в форме волокон имеют большее сродство к крупным органическим молекулам, чем гранульные. Далее в работе оценены равновесные и кинетические характеристики сорбции триптофана волокном ФИБАН А-1 в статических условиях.

Таблица 1. Физико-химические характеристики сорбентов, используемых в работе

Анионообменник	ФИБАН А-1	Purolite A-520E
Матрица	Полипропиленовое волокно с привитым сополимером стирола и дивинилбензола	Полистирол, сшитый дивинилбензолом макропористого типа
Полная обменная емкость, минимум ммоль/г	2.7	2.5 (Cl-форма)
Влагосодержание, %	63.5	49–56
Ионная форма	Cl-форма	Cl-форма
Рабочий интервал температур, °С	0–100	0–100
Функциональные группы	Четвертичное аммониевое основание	Четвертичное аммониевое основание
Рабочий диапазон pH	0–14	

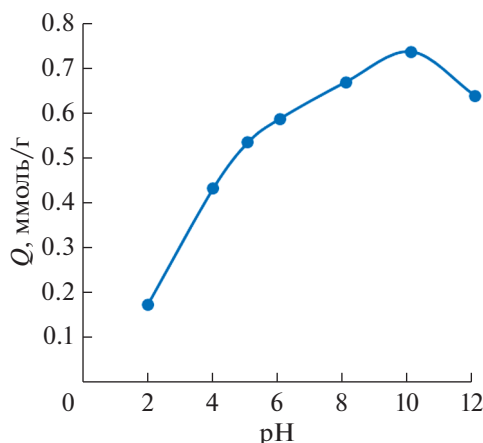


Рис. 2. Зависимость емкости анионообменника ФИБАН А-1 по триптофану от pH раствора ($C_0 = 2 \times 10^{-3}$ моль/дм³).

Установлено влияние pH среды на поглощение триптофана исследуемым сорбентом (рис. 2). Результаты показывают наличие максимума сорбционной емкости волокна относительно аминокислоты в области pH 8–10. Данное явление закономерно как для гранульных, так и волокнистых анионообменников и определяется природой сорбтива и сорбента. В сильноокислой среде триптофан, согласно диаграмме распределения ионных форм (рис. 1), находится в форме катиона, что препятствует поглощению аминокислоты по механизму ионного обмена исследуемым типом ионообменника. Наиболее вероятно закрепление молекулы аминокислоты по ионообменному механизму либо в форме цвиттер-иона, либо форме аниона. Первый механизм возможен только в случае, если анионообменник находится OH-форме, при этом может протекать закрепление сорбтива в матрице сорбента за счет его перезарядки из цвиттер-иона в форму аниона [8]. В щелочных средах триптофан присутствует преимущественно в виде аниона, поэтому наблюдается рост емкости исследуемого волокна в об-

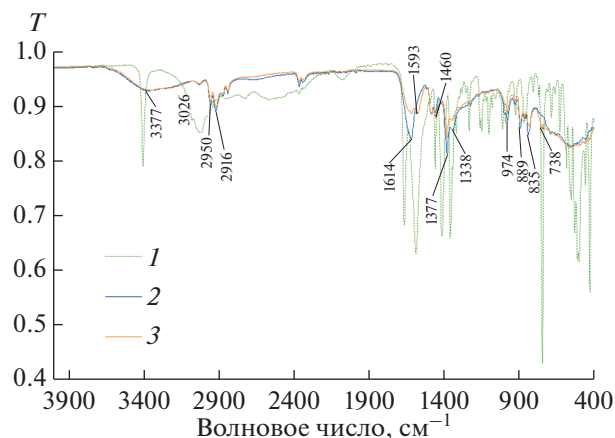
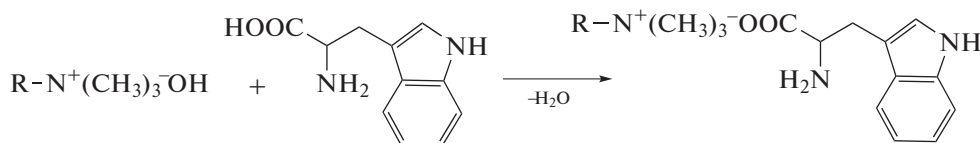


Рис. 3. ИК-спектры триптофана (1), волокна А-1 в гидроксильной форме (2) и волокна А-1 после сорбции триптофана (3).

ласти pH 5–10. При pH > 10 возможна конкурентная сорбция OH[−] ионов, что снижает емкостные характеристики А-1 относительно аминокислоты.

Для подтверждения поглощения триптофана волокном А-1 в нейтральных средах проведен структурно-групповой анализ сорбента до и после сорбции методом инфракрасной спектроскопии (рис. 3).

Участие функциональных групп сорбента в процессе поглощения триптофана по ионообменному механизму подтверждается уменьшением интенсивности полос поглощения в области 2916, 1614, 1377 и 974 см^{−1}, характеризующих колебания связи C–O–H и O–H групп, связанных с четвертичным азотом [18, 19]. Присутствие молекул сорбата в матрице волокна подтверждается наличием пика 1593 см^{−1}, что соответствует колебаниям связи N–H у ароматических кислот и подтверждает наличие аминокислоты в фазе сорбента. Таким образом, схему закрепления триптофана на волокне ФИБАН А-1 в OH-форме в нейтральных и слабощелочных средах можно представить в виде:



Далее проводили исследование равновесной сорбции выбранной аминокислоты в статических условиях методом переменных концентраций при температурах 298 и 313 ± 2 К и скорости перемешивания раствора 250 об./мин. Диапазон концентраций варьировался от 1 × 10^{−3} до 2,5 × 10^{−2} моль/дм³ и был ограничен растворимостью сорбтива в воде

[15]. Полученные изотермы сорбции триптофана исследуемым волокном представлены на рис. 4.

Установлено, что сорбция аминокислоты при температуре 298 ± 2 К характеризуется формированием мономолекулярного слоя на поверхности сорбента. В области концентраций, близких к пределу растворимости, отмечен рост емкости,

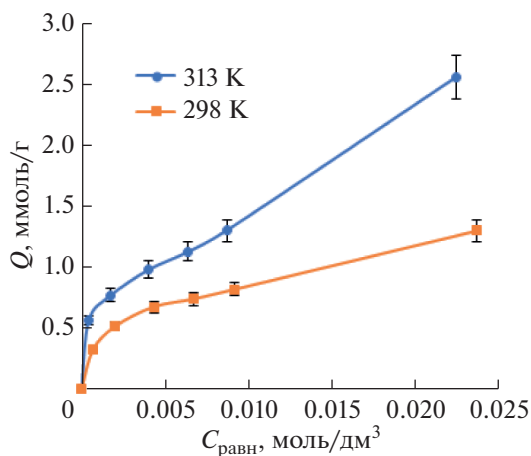


Рис. 4. Изотермы сорбции триптофана анионообменником ФИБАН А-1 при разной температуре.

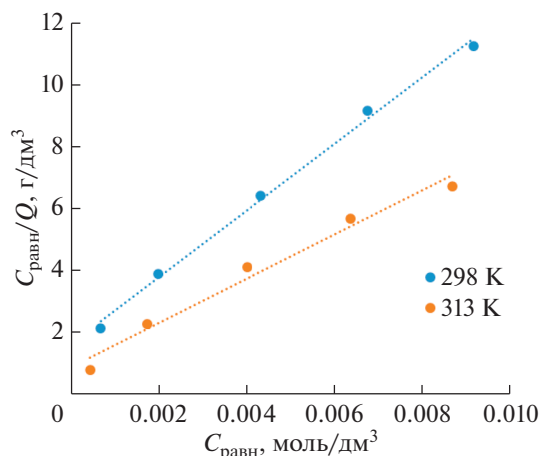


Рис. 5. Изотермы сорбции триптофана волокном А-1 при разных температурах в координатах линеаризованного уравнения Ленгмюра.

что, возможно, связано с формированием полимолекулярных слоев на поверхности сорбента. Более очевидна возможность полимолекулярной сорбции при температуре 313 ± 2 К. Отмечено, что увеличение температуры приводит к росту емкости во всем диапазоне исследуемых концентраций, что свидетельствует об эндотермическом характере поглощения триптофана.

Оценка полученных равновесных характеристик сорбции аминокислоты проведена с применением формального подхода, основанного на использовании уравнения мономолекулярной адсорбции Ленгмюра [20]:

$$Q = Q_{\max} \frac{bC_{\text{равн}}}{1 + bC_{\text{равн}}}, \quad (1)$$

где $C_{\text{равн}}$ — равновесная концентрация сорбтива в растворе, моль/дм³; Q — величина сорбции при равновесной концентрации $C_{\text{равн}}$, ммоль/г; $Q_{\max}$ — величина предельной сорбции, соответствующая заполнению мономолекулярного слоя, ммоль/г.

Для расчета равновесных параметров сорбции проводили линеаризацию изотерм сорбции триптофана в координатах линеаризованного уравнения Ленгмюра (2):

$$\frac{C_{\text{равн}}}{Q} = \frac{1}{Q_{\max}} C_{\text{равн}} + \frac{1}{bQ_{\max}}. \quad (2)$$

Полученные зависимости представлены на рис. 5.

Коэффициенты корреляции и равновесные параметры сорбции представлены в табл. 2. Расчет энергии сорбционного процесса проводили по формуле:

$$-\Delta G = RT \ln b. \quad (3)$$

Расчет энтальпии процесса поглощения сорбтива проводили по уравнению Вант–Гоффа:

$$\Delta H = \frac{RT_1T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{b_{T_2}}{b_{T_1}}. \quad (4)$$

Зная значения энергии и энтальпии сорбции, рассчитывали величину энтропии по уравнению (5):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (5)$$

Полученные значения $Q_{\max}$ хорошо коррелируют с данными, полученными в ходе эксперимента. Рассчитанные равновесные характеристики подтверждают самопроизвольность процесса, больший вклад в выигрыш энергии вносит энтропийный фактор.

Помимо определения равновесных характеристик сорбции триптофана волокном А-1 в работе исследованы и некоторые особенности кинетики его поглощения (рис. 6а–6в). Согласно кинетическим кривым, представленным в координатах $F-t$, где $F = Q/Q_{\max}$ — степень завершенности сорбционного процесса, время достижения равновесного состояния в системе анионообменник —

Таблица 2. Равновесные параметры сорбции триптофана волокном А-1, полученные путем линеаризации изотерм сорбции в координатах уравнения Ленгмюра

T , К	R^2	$Q_{\max}$, ммоль/г	b	$-\Delta G$, кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/(моль · К)
298	0.996	0.93	653	16	11	0.09
313	0.977	1.41	812	17		0.09

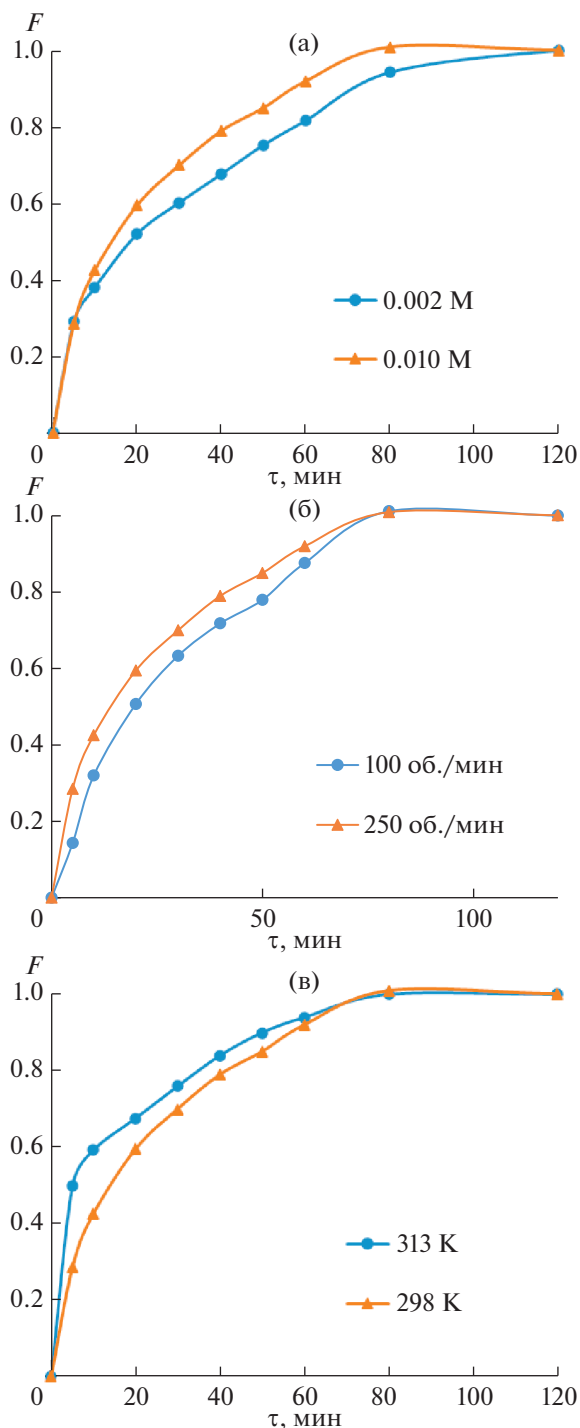


Рис. 6. Кинетические кривые сорбции триптофана анионообменником ФИБАН А-1: (а) при разной концентрации раствора триптофана (298 ± 2 K, 250 об./мин); (б) при разной скорости перемешивания (298 ± 2 K, 0.01 M); (в) при разной температуре раствора (250 об./мин, 0.01 M).

раствор аминокислоты составляет от 80 до 120 мин в зависимости от условий эксперимента.

Установлено, что на скорость достижения равновесия в системе раствор триптофана – волокно влияют скорость перемешивания раствора, концентрация раствора сорбтива и температура. Зависимость угла наклона кинетической кривой сорбции аминокислоты и времени достижения равновесия от рассматриваемых в работе параметров свидетельствует о существенном влиянии внешнEDIFFУЗИОННЫХ ограничений при поглощении сорбтива [21, 22].

Таким образом, волокнистый ионообменник ФИБАН А-1 может быть использован для извлечения триптофана, при этом геометрическая форма сорбента определяет его лучшие емкостные характеристики, а также высокую скорость установления сорбционного равновесия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе установлена возможность применения волокнистых анионообменных материалов для извлечения из водных растворов триптофана как представителя гетероциклических аминокислот. Вследствие особенностей геометрической формы сорбента функциональные группы находятся преимущественно на его поверхности, что приводит к большему сродству к аминокислотам по сравнению с гранулярными аналогами.

Поглощение триптофана анионообменником в ОН-форме в нейтральных и слабокислых средах возможно за счет перезарядки цвиттер-иона сорбтива, в щелочных средах сорбция идет за счет ионного обмена между функциональной группой сорбента и анионом аминокислоты. Закрепление триптофана в виде аниона при pH раствора ~ 5.2 – 5.4 подтверждается анализом ИК-спектров аминокислоты и волокна до и после поглощения сорбтива.

Сорбция триптофана характеризуется формированием мономолекулярного слоя, что подтверждено высокими коэффициентами корреляции его изотерм сорбции, представленных в линейных координатах уравнения Ленгмюра. При поглощении аминокислоты на энергию сорбционного процесса существенно оказывает влияние энтальпийный фактор, а поглощение сопровождается эндотермическим эффектом.

Преимущественное расположение функциональных групп на поверхности сорбента приводит также к высокой скорости поглощения триптофана волокном ФИБАН А-1. При этом интенсификация сорбционного процесса может осуществляться за счет увеличения скорости перемешивания, концентрации сорбтива и температуры раствора. Такие закономерности характерны при наличии внешнEDIFFУЗИОННЫХ огра-

ничений при сорбции веществ ионообменными материалами.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-01480, <https://rscf.ru/project/22-29-01480>.

Авторы выражают благодарность А.П. Поликарпову и А.А. Шункевичу (“Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси”, Беларусь) за предоставленные образцы волокна Фибан А-1.

Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <https://ckp.vsu.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ионообменные методы очистки веществ / Под ред. Чикина Г.А., Мягкого О.Н. Воронеж: ВГУ, 1984. 372 с.
2. Демин А.А., Чернова И.А., Шатаева Л.К. Ионообменная сорбция биологически активных веществ. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2008. 154 с.
3. Гапеев А.А., Бондарева Л.П., Астапов А.В., Корниенко Т.С. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 4. С. 436–441. <https://doi.org/10.7868/S0044185616040112>
4. Котова Д.Л., Крысанова Т.А., Домарева Н.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. № 2. С. 323–327.
5. Харина А.Ю., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф. // Журн. физической химии. 2021. Т. 95. № 10. С. 1571–1577. <https://doi.org/10.31857/S0044453721100125>
6. Куваева З.И., Каранкевич Е.Г. // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. 2021. Т. 57. № 3. С. 278–285. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-3-278-285>
7. Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю., Лисицына С.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22. № 1. С. 34–40. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9018>
8. Хохлов В.Ю. Диссертация ... доктора химических наук: 02.00.04 – физическая химия. Воронеж, 2008. 315 с.
9. Хохлова О.Н., Каширцева Е.Р., Хохлов В.Ю., Трунаева Е.С. // Журн. физической химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 581–587. <https://doi.org/10.31857/S0044453721040130>
10. Селеменев В.Ф., Беланова Н.А., Назарова А.А. и др. // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2022. № 4. С. 36–43.
11. Перегудов Ю.С., Бондарева Л.П., Обидов Б.А., Нифталиев С.И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 6. С. 588–594. <https://doi.org/10.31857/S0044185621060164>
12. Перегудов Ю.С., Плотникова С.Е., Горбунова Е.М. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. № 3. С. 347–359. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3468>
13. Дроздобужская С.В., Широкая А.А., Соловьев С.А. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2019. Т. 62. № 11. С. 117–125. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196211.5982>
14. Буцких Е.А., Воронюк И.В., Елисеева Т.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2023. Т. 59. № 2. С. 133–138.
15. PubChem National center for biotechnology information Tryptophan: [сайт]. – URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Tryptophan> (дата обращения 24.01.2023).
16. Purolite® – Пьюролайт А520Е <https://www.purolite.com/product/ru/a520e> (дата обращения 24.01.2023).
17. Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси. ФИБАН А-1. Свойства. URL: <http://ifoch.by/research/fiban/A1.html> (дата обращения 21.01.2022).
18. Углянская В.А., Чикин Г.А., Селеменев В.Ф. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. 208 с.
19. Казыцина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: “Высшая школа”. 1971. 264 с.
20. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Ред. Парфит Г., Рочестер К. М.: Мир. 1986. 488 с.
21. Гельферих Ф. Иониты. М.: ИЛ, 1962. 490 с.
22. Самсонов Г.В., Тростянская Е.В., Елькин Г.Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Наука, 1969. 336 с.