

УДК 541.12

## КИНЕТИКА СОРБЦИИ АМИНОКИСЛОТ НА СУЛЬФОКАТИОНИТЕ КУ-2-8 ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2003 г. Д.Л. Котова, Т.А. Крысанова, О.И. Рожнова, В.Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет

Определены некоторые кинетические параметры процесса поглощения аминокислот сульфокатионом КУ-2-8 в области ионообменной составляющей сорбции при различных температурах. Показана связь структурных изменений воды и цвиттерлита с кинетическими особенностями сорбции аминокислот.

Фундаментальной задачей химической кинетики является построение теории реакционной способности вещества, позволяющей предсказывать механизм реакции и определять значения кинетических параметров в зависимости от различных влияющих на них факторов [1-3]. Одним из таких факторов является температура. Установление кинетических характеристик сорбции цвиттерлитов при различных температурах дает возможность определить лимитирующую стадию процесса для успешного выбора технологических условий выделения и очистки аминокислот, что обусловило особый исследовательский интерес в данной работе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение особенностей кинетики сорбции цвиттерлитов проводили для сульфокатионита КУ-2-8 гелевого типа с узкой фракцией зерен сферической формы (0,55-0,63 мм) и аминокислот: фенилаланина – Phe, тирозина – Tyr (ароматические аминокислоты) и цистеина (Cys).

Сорбцию аминокислот проводили в статических условиях при температурах 278, 283 и 293 К методом ограниченного объема при pH = 6,2, когда аминокислоты присутствовали в растворе в виде цвиттерионов.

Исследования проводили в области низких концентраций аминокислоты ( $C < 5,00$  ммоль/л), где преобладала ионообменная составляющая сорбции цвиттерлитов [4]. Контроль осуществляли спектрофотометрическим методом по уменьшению содержания аминокислоты в фазе раствора [5]. Для оценки механизма и кинетических параметров сорбции применяли метод, основанный на связи степени превращения вещества (степени заполнения емкости сорбента) (F) и времени сорбции (t) [6].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для изучения кинетических особенностей сорбции аминокислот сульфокатионом КУ-2-8 предварительно было установлено время достижения равновесия в системе сульфокатионит – вода – аминокислота, которое составило для ароматических аминокислот – 3 часа, для цистеина – 40 минут.

На рис.1-3 приведены кинетические кривые сорбции цвиттер-ионов аминокислот катионом КУ-2-8 при различных температурах. Показано, что понижение температуры приводит к некоторому увеличению длительности процесса, что может быть связано не только с большими размерами аминокислоты по сравнению с порами катионита, но и образованием кластеров (ассоциатов) аминокислоты, число которых увеличивается при понижении температуры [7,8].

Рассчитанные значения полноты обмена (степени заполнения ионита аминокислотой – X), являющейся мерой сродства иона цвиттерлита к сорбенту, составили ряд: Phe > Tyr > Cys. Повы-

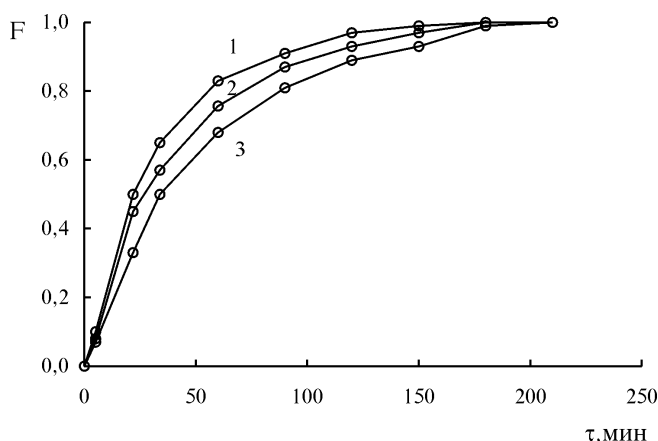
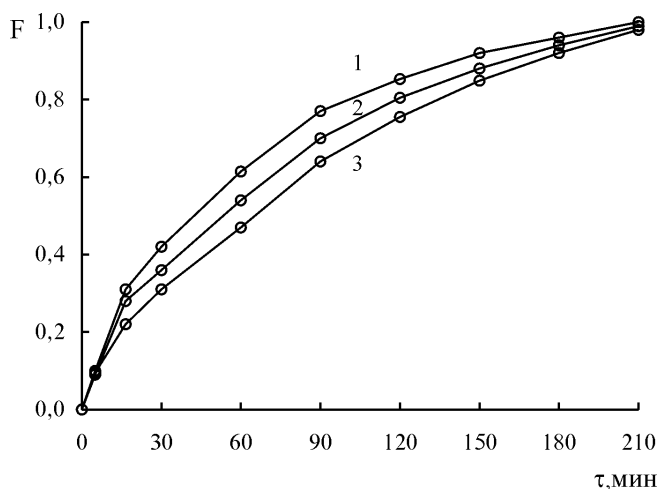
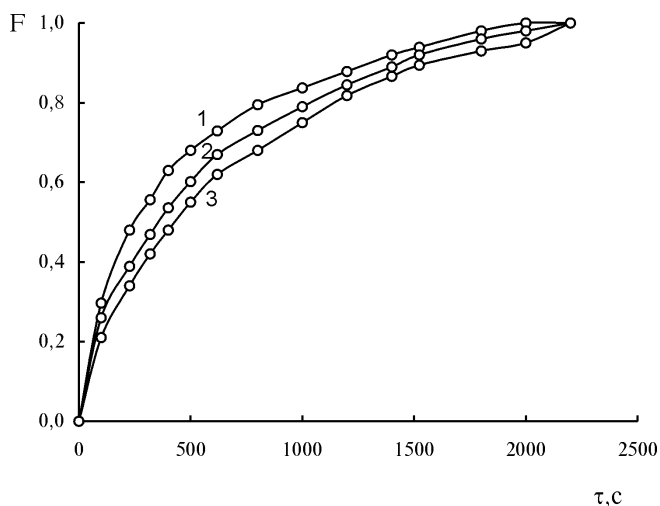


Рис. 1. Зависимость степени заполнения емкости катионита КУ-2-8 фенилаланином (Phe) при различных температурах процесса: 1-293 К; 2- 283 К; 3-278 К



**Рис. 2.** Зависимость степени заполнения емкости катионита КУ-2-8 тирозином (Tyr) при различных температурах процесса: 1-293 К; 2- 283 К; 3-278 К



**Рис. 3.** Зависимость степени заполнения емкости катионита КУ-2-8 цистеином (Cys) при различных температурах процесса: 1-293 К; 2- 283 К; 3-278 К

шенная избирательность к ароматическим аминокислотам – результат дополнительного неионного взаимодействия неполярной части цвиттерлита с сорбентом [4].

На скорость сорбции существенное влияние оказывает величина рН внешнего раствора, так как от нее зависит ионная форма, в которой преимущественно находится аминокислота. Установлено, что при температурах 278, 283 и 293 К для всех цвиттерлитов относительная скорость сорбции наибольшая, когда аминокислоты находятся в форме цвиттер-ионов.

Постоянство относительной скорости сорбции аминокислот при изменении концентрации раствора и интенсивности перемешивания, увеличение скорости обмена после возобновления контакта ионита с раствором аминокислоты (“метод прерывания”), линейный характер кинетических

кривых в координатах  $Bt - t$  до степени заполнения ионита аминокислотой, равной 0,5, свидетельствуют о том, что лимитирующей стадией процесса является диффузия в геле [9].

Для приближенного описания кинетики сорбции аминокислот оценивали величины эффективных коэффициентов диффузии  $-D_{эфф}$  (табл.1). Для расчета ( $D_{эфф}$ ) было использовано классическое уравнение внутренней диффузии для сферических частиц сорбента [1,10]:

$$F = 1 - \frac{6}{q \cdot \pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \exp\left(-\frac{D_{эфф} \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{r^2 \cdot q^2}\right),$$

где  $F$  – степень заполнения емкости ионита;  $D_{эфф}$  – эффективный коэффициент внутренней диффузии;  $t$  – время достижения степени заполнения емкости сорбента;  $r$  – радиус зерна ионита;  $q$  – изменение объема сорбента при набухании.

Этот же расчет, проведенный по эмпирическому уравнению Знаменского, связывающего степень превращения со временем, дал для гранул постоянного объема ту же точность в пределах значений степени превращения до 0,40, что приемлемо для приближенных вычислений эффективного коэффициента внутренней диффузии [11]:

$$Bt = -2F \cdot \lg(1 - F),$$

где  $B = \frac{D_{эфф} \cdot \pi^2}{r^2}$  – параметр Бойда,  $F$  – степень заполнения емкости ионита;  $D_{эфф}$  – эффективный коэффициент внутренней диффузии;  $t$  – время достижения степени заполнения емкости сорбента;  $r$  – радиус зерна ионита.

Внутридиффузионный характер поглощения ароматических аминокислот сульфокатионитом КУ-2-8 на начальном этапе сорбции ( $F < 0,40$ ) подтверждают вычисленные по уравнению Аррениуса значения энергии активации диффузии [6]. Эти величины составляют для тирозина 6,84 кДж/моль, для фенилаланина – 6,09 кДж/моль, для цистеина – 0,76 кДж/моль. Меньшая энергия активации для Cys по сравнению с ароматическими аминокислотами может быть связана с малыми размерами иона Cys и особенностями его взаимодействия с растворителем [12]. Справедливость проведенных расчетов подтверждают величины  $D_{эфф}$ , полученных ранее из уравнения трехмерной диффузии, при описании стадийного характера сорбции аминокислот катионообменниками [13].

При сравнении эффективных коэффициентов внутренней диффузии, полученных при одинаковых начальных и граничных условиях для всех исследуемых аминокислот, установлено, что данные кинетические характеристики уменьшаются при

## Зависимость эффективных коэффициентов диффузии аминокислот в зерне катионита от температуры сорбции

Температура, К	$D_{эфф}(\text{Phe}) \times 10^8$ , см <sup>2</sup> /с	$D_{эфф}(\text{Tyr}) \times 10^8$ , см <sup>2</sup> /с	$D_{эфф}(\text{Cys}) \times 10^7$ , см <sup>2</sup> /с
273	2,91	1,89	2,09
283	5,83	3,11	2,22
293	8,72	6,52	2,34

понижении температуры сорбции. Этот эффект проявляется ярче при сорбции фенилаланина. Такое изменение коэффициентов внутренней диффузии может быть обусловлено совокупным влиянием целого ряда факторов, главными из которых являются дегидратация катионита при поглощении аминокислоты и ассоциация сорбированных молекул цвиттерлита, увеличивающиеся при понижении температуры сорбции [4]. В работе [14] показан характер структурных изменений воды под влиянием аминокислоты при температурах 278, 283 и 293 К. Возможно, различие хода кинетических кривых обусловлено структурированием воды под действием аминокислоты и образованием кластеров с участием цвиттерлита [15].

Следует отметить, что даже при большей набухаемости катионита, насыщенного тирозином, по сравнению с ионитом в форме Phe [4], значения  $D_{эфф}$  ионов тирозина ниже, а энергия активации выше, чем для ионов фенилаланина, что может быть связано с возрастанием энергетических микросостояний сорбируемых ионов Tyr в ионите за счет наличия у него фенильного радикала [16].

Изучена кинетика сорбции Cys и Phe при совместном их присутствии в фазе сорбента. Установлено, что при поглощении обеих аминокислот сульфокатионитом КУ-2-8 наблюдается увеличение эффективных коэффициентов диффузии Cys ( $D_{эфф} = 4,93 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с) и уменьшение  $D_{эфф}$  фенилаланина. Различие в кинетических характеристиках сорбции Cys и Phe и их сродстве к катиониту может быть использовано для разделения этих аминокислот.

Учитывая тот факт, что поглощение аминокислот катионитом КУ-2-8 протекает с высокой избирательностью, сопровождается увеличением энтропии системы в результате образования дополнительных связей между сорбатом и сорбентом [2], можно предположить, что эти явления повлекут за собой ухудшение кинетических характеристик сорбции при понижении температуры процесса.

**ВЫВОДЫ:**

1. Определены эффективные коэффициенты внутренней диффузии исследуемых аминокислот, которые уменьшаются в ряду Cys > Phe > Tyr.

2. Обнаружено изменение кинетических характеристик сорбции аминокислот при совместном присутствии цвиттерлитов в растворе и их ухудшение при понижении температуры процесса.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Туницкий Н.Н., Каминский В.А., Тимашев С.Ф. Методы физико-химической кинетики. М: Химия, 1972. 198 с.
2. Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э. Ионный обмен. Сорбция органических ионов. Л: Наука, 1969. 336 с.
3. Martines M., Carrancio A., Casillas J.L., Aracil J. // Ind. and Eng. Chem. Res. 1995. V.34, №12. С.4486-4493.
4. Котова Д.Л., Селеменов В.Ф., Крысанова Т.А., Зяблов А.Н. // Журн. физич. химии. 1998. Т.72, №9. С.1676-1680.
5. Бернштейн Н.Я., Каминский Ю.А. Спектрофотометрический анализ в физической химии. Л.: Химия, 1986. 186 с.
6. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л: Химия, 1970. 336 с.
7. Косяков В.И., Шестаков В.А. // Журн. физич. химии. 1998. Т.72, №11. С.1951-1954.
8. Золотарев П.П., Дубинин М.М. // Докл. АН СССР. 1973. Т.210, №1. С.136-139.
9. Селезнева А.А., Бабенко Г.А., Елькин Г.Э., Самсонов Г.В. // Коллоид. журнал. 1974. Т.36, №3. С.511-514.
10. Гельферих Ф. Иониты. М.: Изд-во ин. лит. 1962. 490 с.
11. Знаменский Ю.П. // Журн. физич. химии. 1993. Т.67, № С.1924-1927.
12. Котова Д.Л., Рожнова О.И., Селеменов В.Ф., Перегудов Ю.С. // Журн. физич. химии. 2000. Т.74, №12. С.2261-2263.
13. Котова Д.Л., Крысанова Т.А., Селеменов В.Ф. // Журн. физич. химии. 1999. Т.73, №7. С.1316-1318.
14. Абросимов В.К., Сибрина Г.В. // Журн. структурн. химии. 1990. Т.31, №3. С.60-65.
15. Богослудов В.Р., Дядин Ю.А., Лаврентьев М.Ю. Теоретические модели клатратообразования. Новосибирск: Наука, 1991. 129 с.
16. Селеменов В.Ф., Котова Д.Л., Амелин А.Н., Загородний А.А. // Журн. физич. химии. 1991. Т.65, №4. С.996-1000.