



УДК 543.544.6

## Кинетика сорбции алифатических аминокислот из водных растворов на клиноптилолите

Котова Д.Л.<sup>1</sup>, Крысанова Т.А.<sup>1</sup>, Васильева С.Ю.<sup>1</sup>,  
Бекетов Б.Н.<sup>2</sup>, Воркушин А.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж  
<sup>2</sup> Тюменский государственный медицинский университет, Тюмень

Поступила в редакцию 22.05.2015 г.

Кинетика сорбции цвиттерионов алифатических аминокислот глицина, валина и  $\alpha$ -аланина на клиноптилолите описана на основе формально-кинетического анализа, позволяющего учесть вклад диффузии и химической стадии. Установлен двухстадийный характер процесса сорбции. На начальном этапе процесс лимитирует химическая стадия, следующий этап контролируется внутридиффузионным транспортом. Вычислены значения кинетических параметров процесса. Более раннее диффузионное ограничение и меньшее значение величины эффективного коэффициента диффузии определено для  $\alpha$ -аланина.

**Ключевые слова:** аминокислоты, сорбция, кинетика, клиноптилолит

## The kinetics of sorption of aliphatic amino acids from aqueous solutions on clinoptilolite

Kotova D.L.<sup>1</sup>, Krysanova T.A.<sup>1</sup>, Vasilyeva S.Yu.<sup>1</sup>,  
Beketov B.N.<sup>2</sup>, Vorkuchin A.I.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Voronezh state University, Voronezh  
<sup>2</sup> Tyumen state medical University, Tyumen

The kinetics of sorption of aliphatic amino acids glycine, valine and  $\alpha$ -alanine clinoptilolite is described on the basis of formal kinetic analysis, allowing to take into account the contribution of diffusion and chemical stage. Installed two-stage nature of the sorption process. At the initial stage of the process limits the chemical stage, the next stage is controlled nutritional transport. The calculated values of the kinetic parameters of the process. Earlier, the diffusion limit and a lower value of the effective diffusion coefficient determined for  $\alpha$ -alanine.

**Keywords:** amino acids, sorption, kinetics, clinoptilolite

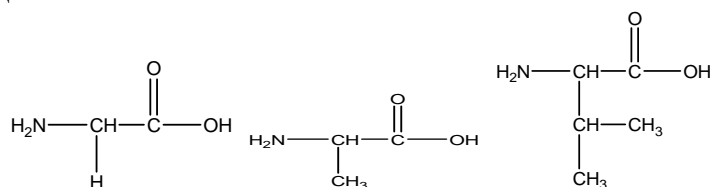
### Введение

Для решения задач, связанных с разработкой процессов разделения и концентрирования биологически-активных веществ, в частности природных карбоновых и аминокислот, в настоящее время особое внимание уделяется применению неорганических сорбентов [1-3]. Клиноптилолит является одним из представителей минералов из группы алюмосиликатов щелочных и щелочноземельных элементов с тетраэдрическим каркасом, включающим полости,

заняты катионами и молекулами воды, для которых хорошо изучены равновесие и кинетика сорбции минеральных ионов [4-6]. При моделировании систем сорбционного выделения и разделения аминокислот, учитывая многостадийный характер процесса сорбции, необходимо знание механизма и кинетических параметров отдельных стадий процесса. Описание кинетики сорбции аминокислот на клиноптилолите на основе формально-кинетического анализа [7,8] позволяет учесть вклад диффузии и химической реакции и определить кинетические параметры процесса, что стало целью данной работы.

## Эксперимент

В работе использовали аминокислоты – глицин (Gly), валин (Val) и  $\alpha$ -аланин ( $\alpha$ -Ala) (фирмы «Reanal» классификации «ч.д.а.». Структурные формулы аминокислот приведены ниже:



Глицин (Gly)  $\alpha$ -аланин ( $\alpha$ -Ala) Валин (Val)

Кинетику сорбции аминокислот исследовали на клиноптилолите Люльинского месторождения. Кристаллохимическая формула клиноптилолита имеет вид  $\text{Me}_x^+[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{y-x}]^{x-} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ , где Me – внекаркасные катионы ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ).

Сорбцию аминокислот в виде цвиттерионов глицина ( $\text{Gly}^\pm$ ), валина ( $\text{Val}^\pm$ ) и  $\alpha$ -аланина ( $\alpha$ -Ala $^\pm$ ) из водного раствора концентрацией 30 ммоль/дм<sup>3</sup> на клиноптилолите (размер фракции  $0.02 < d < 0.06$  мм) проводили в статических условиях методом ограниченного объема при температуре  $295 \pm 2$  К, соблюдая основные требования. Раствор хорошо перемешивался, и произведение концентрации раствора на его объем более чем в 10 раз превышало произведение объемной емкости сорбента на его объем. Концентрацию аминокислот в исследуемом растворе определяли методом фотоколориметрии, основанном на образовании окрашенных хелатных комплексов алифатических аминокислот с катионами меди [9]. Ошибка в определении аминокислот не превышала 3 %.

Для оценки механизма и кинетических параметров процесса сорбции аминокислот применяли формально-кинетический подход, основанный на связи относительной скорости сорбции ( $\alpha$ ) и времени ( $\tau$ ) [7,8,10]. Выбор функции  $g(\alpha)$ , описывающий механизм сорбции, осуществляли способом, описанном в [7].

## Обсуждение результатов

Кинетические кривые установления сорбционного равновесия в системе клиноптилолит – водный раствор аминокислоты ( $\text{Gly}^\pm$ ,  $\text{Val}^\pm$  и  $\alpha$ -Ala $^\pm$ ) характеризуются максимальной относительной скоростью в начальный момент времени, а затем скорость процесса монотонно снижается (рис.1).

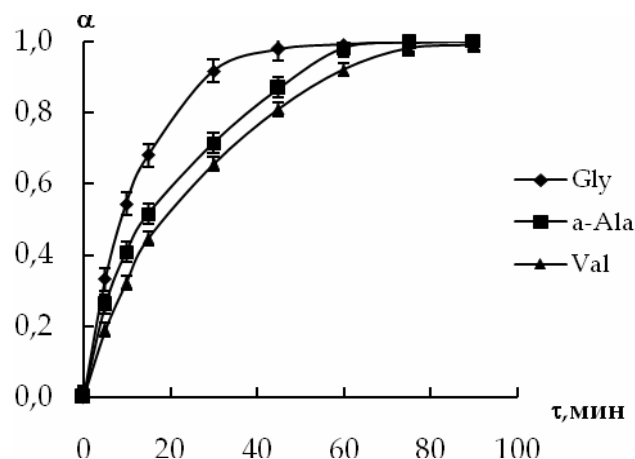


Рис.1. Кинетические кривые сорбции алифатических аминокислот на клиноптилолитовом туфе

Вид кинетических кривых, представленный в координатах  $-\lg\alpha-\tau$ , позволил предположить двухстадийный характер протекания процесса (рис.2). Выбор модели кинетики сорбции аминокислот на клиноптилолите осуществляли с учетом равновесной закономерности сорбции [11]. При обработке кинетических кривых использовали упрощенные модели, учитывающие, что скорость процесса может контролироваться диффузией либо химической стадией. Применение формально-кинетического подхода при выборе модели, описывающей экспериментальные кинетические данные сорбции глицина, валина и  $\alpha$ -аланина на клиноптилолите на основе закономерности  $g(\alpha)=f(\tau)$ , позволило определить механизм сорбции на отдельных стадиях процесса и кинетические характеристики [7].

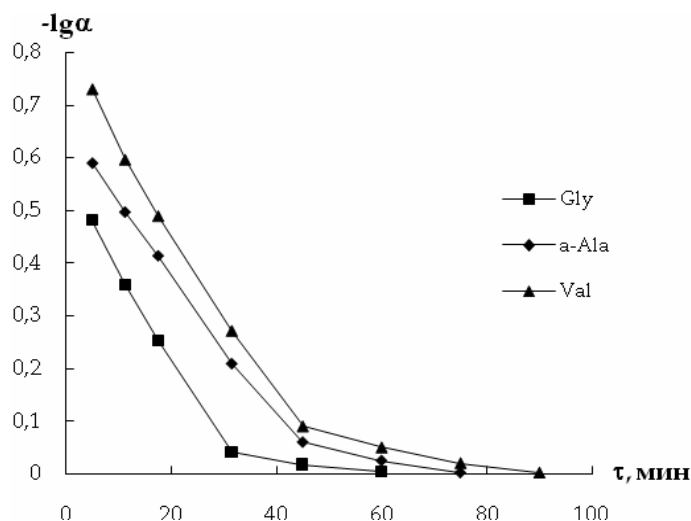


Рис.2. Кинетические кривые сорбции алифатических аминокислот на клиноптилолитовом туфе, представленные в координатах  $-\lg\alpha-\tau$

Вид функции  $g(\alpha)$  зависит от механизма процесса и, как правило, заранее неизвестен. Для каждой установленной стадии, соответствующей определенному интервалу  $\alpha$ , выбирали такую функцию  $g(\alpha)$ , соответствующую определенной кинетической модели, которая представляет идеализированное протекание процесса.

В таблице 1 представлены теоретически обоснованные механизмы процесса сорбции с соответствующими видами функции  $g(\alpha)$  [7,10].

Таблица 1. Возможные механизмы процесса сорбции алифатических аминокислот на клиноптилолитовом туфе

Механизм	Вид функции $g(\alpha)$
Трёхмерная диффузия	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
Диффузия по Гинстлингу-Броунштейну	$[1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}]$
Диффузия по Журавлёву-Темпельману	$[1/(1-\alpha)^{1/3}]^2$
Реакция на границе раздела фаз	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
Зародышеобразование по Авраами-Ерофееву	$-\lg(1-\alpha)^{1/n}$
Зародышеобразование по Прауту-Томпкинсу	$\lg 1/(1-\alpha)$

Из совокупности уравнений было выбрано такое, которое в заданной области степени завершения процесса давало минимальное значение дисперсии, то есть описывало процесс в системе на данном этапе с максимальной вероятностью. Кинетические параметры сорбции оценивали, используя зависимость  $g(\alpha)$  от  $t$ . Значения кинетических характеристик процесса сорбции при различных значениях  $\alpha$  и дисперсия в области линейности функции  $g(\alpha)$  представлены в таблице 2.

Таблица 2. Кинетические параметры процесса сорбции алифатических аминокислот на клиноптилолитовом туфе

Аминокислота	Интервал $\alpha$	Вид функции $g(\alpha)$	$\bar{D} \cdot 10^{11}$ , м <sup>2</sup> /с	$k \cdot 10^2$ , с <sup>-1</sup>	Дисперсия Д $\cdot 10^3$
Gly	0.10–0.69	$-\lg(1-\alpha)^{1/3}$	–	3.53	1.64
	0.69–0.99	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	0.033	–	1.13
$\alpha$ -Ala	0.11–0.63	$-\lg(1-\alpha)^{1/3}$	–	2.25	0.60
	0.63–0.99	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	0.019	–	2.91
Val	0.11–0.71	$-\lg(1-\alpha)^{1/3}$	–	2.04	1.43
	0.71–0.99	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	0.029	–	0.89

Выявлено, что сорбцию аминокислот на начальном этапе процесса лимитирует химическая стадия, т.е. влияние транспортных характеристик клиноптилолита относительно мало. В интервале  $\alpha$  от 0.10 до 0.70 процесс описывается уравнением Авраами-Ерофеева:  $g(\alpha) = -\lg(1-\alpha)^{1/n}$ . Значение  $n$ , равное 3, позволяет говорить о замедленности кинетической стадии процесса [7]. Согласно полученным данным [11], в этом интервале  $\alpha$  сорбция аминокислот протекает по механизму ионного обмена с внекаркасными катионами, т.е. носит локальный характер на доступных сорбционных центрах клиноптилолита. Количество сорбированной аминокислоты на данном этапе эквивалентно количеству перешедших в равновесный раствор катионов  $K^+$ ,  $Na^+$  и  $Ca^{2+}$ . Установлено, что увеличение числа неполярных групп в структуре аминокислоты отражается в снижении константы скорости процесса сорбции (табл.2).

На втором этапе в области  $\alpha=0.70-0.99$  процесс контролируется внутридиффузионным транспортом и описывается уравнением  $g(\alpha)=[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$ .

Возникающие транспортные ограничения могут быть обусловлены образованием ассоциатов аминокислот и размещением их в порах сорбента. Используя уравнение трехмерной диффузии, были рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии. При сорбции  $\alpha$ -аланина характерно более раннее проявление диффузионного ограничения и меньшее значение эффективного коэффициента диффузии, что, вероятно, связано с большей сорбционной емкостью клиноптилолита по отношению к  $\alpha$ -аланину по сравнению с глицином и валином.

### Заключение

На основании исследования кинетических закономерностей сорбции алифатических аминокислот глицина, валина и  $\alpha$ -аланина на клиноптилолите можно сделать вывод, что данный процесс протекает стадийно, и каждая стадия описывается своей кинетической моделью.

*Результаты получены в рамках выполнения работ по Постановлению Правительства РФ №218 договор N 02.G25.31.0007 при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.*

### Список литературы

1. Lambert J. // Orig. Life Evol Biosph. 2008. Vol. 38. pp. 211-242.
2. Власова Н.Н., Головкова Л.П. // Коллоидный журнал. 2004. Т.66, № 6. С.733-738.
3. Cristine E.A. et al. // Astrobiology. 2011. Vol. 11. No 5. pp. 409-418.
4. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1962. 185 с.
5. Нагорный О.В. Кристаллизация, структурно-химическое модифицирование и адсорбционные свойства цеолитов. Пермь, 1999. 180 с.
6. Беркович С.Е., Никашина В.А. // Неорганические материалы. 1990. Т.25. В.5. С.1035-1037.
7. Розовский А.Я. Кинетика топочимических реакций. М.: Химия, 1974. 220 с.
8. Котова Д.Л., Крысанова Т.А., Селеменев В.Ф. // Журнал физической химии. 1999. Т. 73. № 7. С. 1316-1318.
9. Рошель Е.Р. и др. // Химико-фармацевтический журнал. 1980. № 1. С. 110-114.
10. Третьяков Ю.Д. Твёрдофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
11. Черенкова Ю.А., Котова Д.Л., Крысанова Т.А. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. Вып. 5. С.867-872.

### Reference

1. Lambert J., *Orig Life Evol Biosph.*, 2008, Vol. 38, pp. 211-242.
2. Vlasova N.N., Golovkova L.P., *Kolloidnij zhurnal*, 2004, Vol. 66, No 6, pp. 733-738.
3. Cristine E.A. et al., *Astrobiology*, 2011, Vol. 11, No 5, pp. 409-418.
4. Timofeev D.P. *Kinetika adsorbzii*. M.: izd-vo Akademii nauk SSSR, 1962. 185 p.
5. Nagornij O.V. *Kristallisazia, srstrukturno-chimicheskoe modifizirovanie i adsorbzionnie svoistva zeolitov*. Perm, 1999. 180 p.
6. Berkovich S.E., Nikaschina V.A., *Neorganicheskie materialy*, 1990, Vol. 25, No 5, pp. 1035-1037.
7. Rosovskij A.Ya. *Kinetika topochimicheskikh reakzij*. Moskva: Himia, 1974. 220 p.

8. Kotova D.L., Krysanova T.A., Selemenev V.F., *Jurnal phusicheskoi himii*, 1999, Vol. 73, No 7, pp. 1316-1318.

9. Roschel E.R. et al., *Chimiko-farmazevticheskij jurnal*, 1980, No 1, pp. 110-114.

10. Tretjakov Yu.D. *Tverdofaznie reakzii*. Moskva: Himia, 1978. 360 p.

11. Cherenkova Yu.A., Kotova D.L., Krysanova T.A. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2007, Vol. 7, No 5, pp. 867-872.

---

**Котова Диана Липатьевна** - д.х.н., профессор кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

**Крысанова Татьяна Анатольевна** - к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

**Васильева Светлана Юрьевна** - аспирант кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

**Бекетов Борис Никандрович** - д.м.н., профессор кафедры фармацевтической технологии и фармакогнозии Тюменского государственного медицинского университета, Тюмень

**Воркушин Александр Игоревич** - к.м.н., доцент кафедры лор-болезней Тюменского государственного медицинского университета, Тюмень

**Kotova Diana L.** – Doctor of chemical science, professor of department of analytical chemistry of Voronezh State University, Voronezh

**Krysanova Tatiana A.** – Ph.D (Chemistry), associate professor, Department of Analytic Chemistry of Voronezh State University, Voronezh, e-mail: takrys@yandex.ru

**Vasileva Svetlana U.** – the post-graduate student of Department of Analytic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

**Beketov Boris N.** – Doctor of medical science, professor of Department of pharmaceutical technology and farmacognosia of Tyumen State Medical University, Tyumen

**Vorkuchin Alexander I.** – Ph.D (Medical), associate professor, Department of ENT diseases - clinical of Tyumen State Medical University, Tyumen