



УДК 547.91

Изотерма сорбции сапонина *Quillaja Saponaria Molina* на полимерном сверхшитом сорбенте MN-200

Мироненко Н.В.¹, Смусева С.О.¹, Селеменев В.Ф.¹, Бородкина Т.А.²

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж
²Россошанский филиал АНОО (ВОВЭПИ), Россошь, Воронежская область

Поступила в редакцию 3.05.2017 г.

Изучена сорбция сапонина из водного раствора на сверхшитом полимерном сорбенте MN-200. Проведен анализ изотермы сапонина с применением адсорбционных теорий Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ. Рассчитаны равновесные параметры сорбции: максимальная емкость монослоя, константы, характеризующие взаимодействия типа сорбат-сорбент, а также типа сорбат-сорбат. Установлено, что адсорбция сапонина на указанном сорбенте описывается моделью БЭТ.

Ключевые слова: сапонин, модели, межмолекулярные взаимодействия, изотерма сорбции/

Sorption isotherm of saponin *Quillaja Saponaria Molina* on polymer super-crosslinked sorbent MN-200

Mironenko N.V.¹, Smuseva S.O.¹, Selemenov V.F.¹, Borodkina T.A.²

*Voronezh state University, Voronezh
 Rossoshansk branch of ANOO (VO-VEPI), Rossosh*

Traditionally extracted from plant material fraction of natural glycosides triterpene saponins extraction method contain a mixture close to the structure of the saponins, and used solvents and process conditions may cause the destruction of their structure. Unique physical properties and well-developed porous structure of the polymer MN-200 allow you to optimize technological processes of obtaining and separation of natural compounds class of terpenes.

The aim of this work was to study equilibrium sorption of triterpene saponin *Quillaja Saponaria Molina* on polymer sorbent MN-200, and the analysis of the isotherm with the use of classical models.

The object of the study was a sample of the saponin *Quillaja Saponaria Molina* production Belgium. Styrosorb MN-200 belongs to the group of organic polymer sorbents – supersewn polymer materials based on styrene and divinylbenzene with a high surface area and macroporous structure. Sorption equilibrium in the system saponin - sorbent MN-200 was studied at a temperature of 295 ± 2 K under static conditions by the method of variable concentrations.

The obtained isotherm sorption of saponin according to the classification of Giles meets 4L-type. The linear dependence of the sorption parameter and the formation of a plateau on isotherme in the region of low concentrations correspond to the formation of a monolayer of saponin on the surface of the sorbent. The formation of this inflection is caused primarily by interaction of free saponin molecules with the matrix of the sorbent.

The increase in sorption parameter once in solution, the concentration of saponin will exceed the critical concentration of micelle formation (CCM) by the association of glycoside molecules coming to the surface section of phases, existing in the adsorption layer of the associates.

For the quantitative description of sorption in the interval of concentrations used linearizable equations of the theories of Langmuir, Freundlich and BET.

The high value of the correlation coefficient, as well as the comparability of the values of the constants K_L and K_S with the literature data allows the use of a BET equation to describe multi-molecular sorption of saponin on the surface of the sorbent MN-200.

Keywords: Saponin, models, intermolecular interactions, sorption isotherms

Введение

Сорбенты на основе сверхсшитого полистирола MN-200 с успехом применяются для разделения ряда классов органических соединений. Возможность использования любых жидких сред позволяет решать широкий спектр задач сорбционного выделения и концентрирования. Традиционно выделяемые из растительного материала фракции природных гликозидов-тритерпеновых сапонинов экстракционным способом [1-3] содержат смесь близких по структуре сапонинов, а применяемые при этом растворители и условия проведения процесса могут вызвать разрушение их структуры. Уникальные физические свойства и развитая пористая структура полимера MN-200 позволяют оптимизировать технологические процессы получения и разделения природных соединений класса терпенов.

Данная работа посвящена описанию равновесной сорбции тритерпенового сапонины *Quillaja Saponaria Molina* на сверхсшитом полимерном сорбенте MN-200 с применением моделей Ленгмюра, Фрейдлиха, БЭТ.

Эксперимент

Объектом исследования являлся образец сапонины *Quillaja Saponaria Molina* производства Бельгия (фирма Acgus), структурная формула которого приведена на рис. 1. Основные характеристики образца [4-5] приведены в таблице 1.

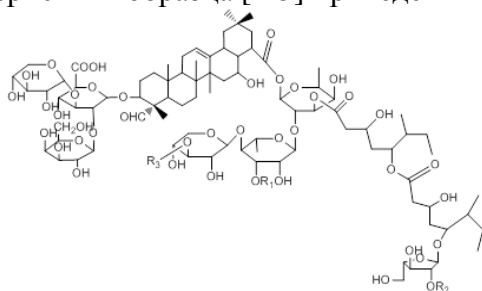


Рис. 1. Структурная формула индивидуального сапонины *Quillaja Saponaria Molina* (R_1 - $C_9H_{12}O_9$, R_2 - $C_6H_{12}O_5$, R_3 - $C_5H_{10}O_5$ (апиоза)).

Таблица 1. Характеристики тритерпенового сапонины *Quillaja Saponaria Molina*

Молекулярная масса, г/моль	2100
pH	5.8-7.0
pK (глюкуроновая кислота)	3.18
Растворимость, мг/см ³ H ₂ O	50
Критическая концентрация мицеллообразования (диапазон), мг/см ³	0.6-0.8

В состав углеводной цепочки сапонины входит глюкуроновая кислота, карбоксильная группа которой может находиться в растворе в зависимости от pH среды в молекулярной и диссоциированной форме (рис. 2).

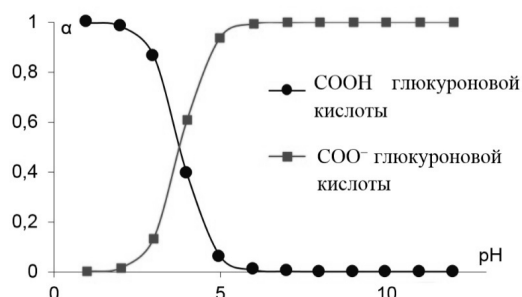


Рис. 2. Диаграмма состояния сапонины.

Стиросорб MN-200 (рис. 3) относится к группе органических полимерных сорбентов –сверхсшитых полимерных материалов на основе стирола и дивинилбензола с высоко развитой поверхностью (от 900 до 1200 м²/г) и макропористой структурой.

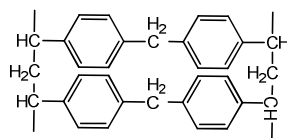


Рис. 3. Структурная формула сорбента MN-200

Основные характеристики сорбента MN-200 представлены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики полимерного сорбента MN-200 [6]

Удельная поверхность, м ² /г	800-1000
Удельный объем, см ³ /г	1-1.1
d микропоры, Å	15
d мезо и макропоры, Å	850-950
Влажность, %	30-36

В эксперименте использовали гранулы диаметром 0.5-1 мм. Сорбционное равновесие в системе сапонин- сорбент MN-200 изучали при температуре 295±2 К в статических условиях методом переменных концентраций. Навеску сорбента массой 1.0 ± 0.0002 г в воздушно-сухом состоянии заливали в конической колбе с притертой крышкой 100 мл раствора сапонина с концентрациями 0.1-40 мг/см³. Содержимое колб выдерживали при перемешивании в течение 2 часов до установления равновесия в системе. Время, необходимое для установления равновесия, определяли в предварительных кинетических экспериментах [7]. На анализ отбирали по 10.00 см³ раствора через 2 часа от момента начала опыта при постоянной температуре 25°С. Отобранные аликвоты анализировали на содержание сапонина спектрофотометрически по методике [8].

Обсуждение результатов

По экспериментальным данным построена изотерма сорбции сапонина (рис. 4), которая по классификации Джайлса соответствует 4L-типу. Полученная изотерма сорбции сапонина в интервале концентраций 0-5 ммоль/дм³ имеет выпуклый вид на начальном участке. Линейная зависимость величины сорбционного параметра и образование плато на изотерме в области малых концентраций отвечают формированию монослоя сапонина на поверхности сорбента.

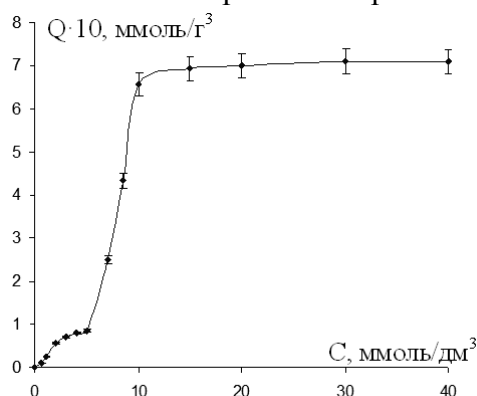


Рис. 4. Изотерма сорбции сапонина на полимерном сорбенте MN-200 при 295 К.

Наличие этого участка является важным при выборе динамических условий сорбции. Образование данного перегиба обусловлено преимущественно взаимодействием свободных молекул сапонины с матрицей сорбента. При этом основу сорбционных процессов составляют слабые Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия (дисперсионные силы) и водородные связи. Возможность реализации дисперсионных взаимодействий с участием гидрофобной части молекулы сапонины – агликона (олеаноловой, квиллайевой кислот) была неоднократно показана в работах [9-10]. Можно полагать, что структура данного сорбента, в частности максимальная степень сшивки, делает данный тип связи одним из доминирующих в сорбционном поглощении.

Увеличение сорбционного параметра после того, как в растворе концентрация сапонины превысит критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ), осуществляется путем ассоциации молекул гликозида, поступающих к поверхности раздела фаз, с уже существующими в адсорбционном слое ассоциатами. Крутой рост изотермы сорбции при $C_{\text{рано}}=10$ ммоль/дм³ обусловлен трехмерной ассоциацией в системе. Учитывая, что интенсивность дисперсионных сил, обуславливающих сорбцию, убывает пропорционально третьей степени расстояния молекулы от поверхности сорбента, можно заключить, что за пределами мономолекулярного слоя условия ассоциации молекул сапонины в адсорбционной фазе не отличаются от условий ассоциации в растворе. Принимая во внимание сходство условий возникновения ассоциатов в обеих фазах, можно полагать, что размеры и форма ассоциатов на поверхности сорбента в значительной мере воспроизводят структуру мицелл в равновесном растворе [11-12].

На рис. 5. представлено изменение коэффициента распределения, рассчитанного с учетом общего содержания воды в сорбенте.

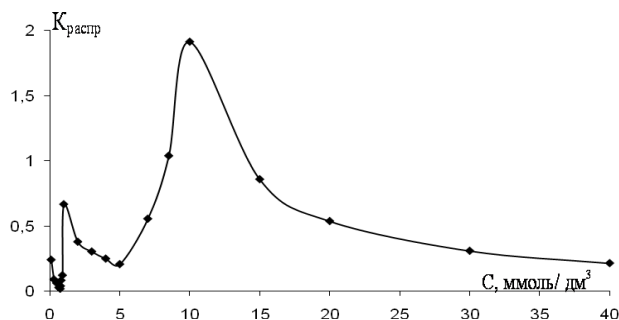


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения от концентрации раствора сапонины.

В исследуемом диапазоне концентраций коэффициент распределения имеет значения ниже единицы, что свидетельствует о концентрировании вещества во внешнем растворе по сравнению с внутренним раствором; величины $K_{\text{распр}}$ падают по мере выхода изотермы на плато в результате уменьшения концентрирования в сорбенте при росте концентрации внешнего раствора. Первый максимум на кривой соответствует начальному участку изотермы сорбции, на котором накопление вещества в сорбенте наиболее интенсивно. Второй максимум при $C=10$ ммоль/дм³ соответствует возникновению полимолекулярного слоя адсорбированного вещества.

Для количественного описания сорбции в данном интервале концентраций использовали уравнения теорий Ленгмюра, Фрейндлиха и БЭТ.

Модель изотермы Ленгмюра основана на том, что локализация вещества, вызванная силами межмолекулярного взаимодействия, происходит на активных центрах, присутствующих на поверхности сорбента. Модель Фрейндлиха используется для описания сорбции на гетерогенной поверхности, при этом сорбционные центры

энергетически неравноценны. В основу теории полимолекулярной адсорбции БЭТ положено представление об образовании на поверхности сорбента «последовательных комплексов» адсорбционных центров с одной, двумя и т.д. молекулами сорбата.

Таблица 3. Модели, применяемые для описания изотермы сорбции сапонина

Модель	Уравнение	Линейная форма
Ленгмюра	$Q = \frac{Q_{\infty} K_L c_p}{(1 + K_L c_p)}$	$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{\infty} K_L c_p} + \frac{1}{Q_{\infty}}$
Фрейндлиха	$Q = K_F c_p^{1/n}$	$\ln Q = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_p$
БЭТ	$Q = \frac{Q_{\infty} K_L c_p}{(1 - K_S c_p)(1 - K_S c_p + K_L c_p)}$	$\frac{c_p}{Q(1 - K_S c_p)} = \left(\frac{K_L - K_S}{Q_{\infty} K_L} \right) c_p + \frac{1}{Q_{\infty} K_L}$

где Q - количество сорбируемого сапонина, ммоль/г; Q_{∞} - предельное количество сорбированного сапонина ммоль/г; c_p - равновесная концентрация сапонина, ммоль/дм³; K_L - константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность сорбции, дм³/ммоль; n - константа изотермы Фрейндлиха, показывающая интенсивность сорбции; K_F - константа изотермы Фрейндлиха, соответствующая сорбционной емкости (дм³)^{1/n}(ммоль)^{1-1/n}/г; K_S - константа сорбционного равновесия для полимолекулярного слоя, дм³/ммоль.

Для определения значений констант, входящих в уравнения изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха и БЭТ, использовали линейризованные уравнения данных моделей (табл. 3). Сорбционную емкость монослоя по уравнению Ленгмюра определяли, используя уравнение (1) как тангенс угол наклона линейризованного уравнения, K_L - по участку на оси ординат, отсекаемому линейризованной прямой по уравнению (2):

$$Q_{\infty} = \frac{1}{k} \quad (1)$$

$$K_L = \frac{k}{b} \quad (2)$$

Сорбционную емкость по уравнению БЭТ определяли по уравнениям (3-4):

$$Q_{\infty} = \frac{1}{b \cdot K_L} \quad (3)$$

$$K_L = \frac{k}{b} + K_S \quad (4)$$

Параметр K_S подбирали, исходя из максимальной величины достоверности аппроксимации прямой в координатах $c_p - c_p / Q(1 - K_S c_p)$.

Полученные значения параметров, входящих в уравнения моделей, а также коэффициенты корреляции приведены в таблице 4.

Таблица 4. Значения сорбционных параметров, рассчитанных с использованием уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ

модель Ленгмюра			
K_L , дм ³ /ммоль	Q_{∞} , ммоль/г	R^2	
3.69	0.07	0.75	
модель Фрейндлиха			
K_F , (дм ³) ^{1/n} (ммоль) ^{1-1/n} /г	N	R^2	
0.06	1.66	0.88	
модель БЭТ			
K_L , дм ³ /ммоль	Q_{∞} , ммоль/г	K_S , дм ³ /ммоль	R^2
89	1.12	1.26	0.96

Высокое значение коэффициента корреляции, а также сопоставимость величин констант K_L и K_S с литературными данными [13-14], позволяет применять уравнение БЭТ для описания полимолекулярной сорбции сапонина на поверхности сорбента MN-200. Резкое нарастание слоев сорбата $C=5-40$ ммоль/дм³ в фазе сорбента сопровождается усилением сорбат-сорбатных взаимодействий. Бидесмозидное строение молекулы гликозида (наличие двух углеводных остатков) позволяет модифицировать поверхность сорбента, делая ее энергетически более однородной и гидрофильной. Ассоциация как процесс структуризации и «упорядочивания» молекул сапонина реализуется в фазе сорбента в результате перегруппировок с дальнейшим изменением размера и формы мицелл.

Заключение

Уникальные физические свойства и развитая пористая структура полимера MN-200 позволяют значительно оптимизировать технологические процессы получения и разделения природных соединений класса терпенов.

Известно, что структура адсорбционного слоя ПАВ на твердых сорбентах является функцией химической природы сорбата и сорбента и косвенно выражается в форме изотермы сорбции. Изотерма необменной сорбции сапонина в интервале концентраций 0-1 ммоль/дм³ имеет выпуклый вид на начальном участке, далее следует точка перегиба с минимумом и ее дальнейшее возрастание.

Высокое значение коэффициента корреляции, а также сопоставимость величин констант K_L и K_S с литературными данными, позволяет применять уравнение БЭТ для описания полимолекулярной сорбции сапонина на поверхности сорбента MN-200.

Список литературы

1. Jiang Yu., Massiot G., Lavaud C., Teulon J.-M. et al. // *Phytochemistry*. 1991. Vol. 30. No 7. pp. 2357-2360.
2. Лучанская Н.Н., Кондратенко Е.С., Горовиц Т.Т. // *Химия природных соединений*. 1971. № 2. С. 151-153.
3. Бухаров В.Т., Щербак С.П. // *Химия природных соединений*. 1969. № 6. С. 469-473.
4. Мироненко Н.В., Брежнева Т.А., Пояркова Т.Н., Селеменов В.Ф. // *Хим.-фарм. журн.* 2010. Т. 44. № 3. С. 48.
5. Mitra S., Dunga S. R. // *Journal Agricultural and Food Chemistry*. 1997. № 45. P. 1587.
6. Филиппов О.А., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. // *Журн. аналитической химии*. 2003. Т. 58. №5. С. 454-479.
7. Селеменов В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов В.Ю., Чикин Г.А. Практикум по ионному обмену. Воронеж: Изд-во Воронеж.ун-та. 1999. 173 с.
8. Мироненко Н.В., Брежнева Т.А., Селеменов В.Ф., Столповская А.А. // *Вестник Воронеж.гос. ун-та. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2015. № 1. С. 16-21.
9. Мироненко Н.В., Брежнева Т.А., Шкутина И.В., Селеменов В.Ф. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2015. Т. 15. № 1. С. 74-84.
10. Мироненко Н.В., Брежнева Т.А., Селеменов В.Ф. // *Журнал физической химии*. 2013. Т. 87. № 3. С. 387-390.
11. Клименко Н.А., Подлеснюк В.В., Градил И.И. и др. // *Коллоидный журнал*. 1991. Т. 53. № 4. С.748.
12. Когановский А.М., Левченко Т.М., Кириченко В.А. Адсорбция растворенных веществ. Киев: Наукова думка. 1977. 223 с.
13. Котова Д.Л., ФамТхи Гам, Крысанова Т.А., Васильева С.Ю. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. № 4. С.572-577.
14. Аскурава А.С., Синяева Л.А., Беланова Н.А., Карпов С.И. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2016. Т. 16. № 2. С.226-233.

References

1. Jiang Yu., Massiot G., Lavaud C., Teulon J.-M. et al., *Phytochemistry*, 1991, Vol. 30, No 7, pp. 2357-2360.
2. Luchanskaja N.N., Kondratenko E.S., Gorovic T.T., *Chemistry of Natural Compounds*. 1971, No 2, pp. 151-153.
3. Buharov V.T., Shherbak S.P., *Chemistry of Natural Compounds*, 1969, No 6, pp. 469-473.
4. Mironenko N.V., Brezhneva T.A., Pojarkova T.N., Selemenev V.F., *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2010, Vol. 44, No 3, P. 48.
5. Mitra S., Dunga S.R., *Journal Agricultural and Food Chemistry*, 1997, No 45, p. 1587.
6. Filippov O.A., Tihomirova T.I., Cizin G.I., Zolotov Ju.A., *Journal of Analytical Chemistry*, 2003, Vol. 58, No 5, pp. 454-479.
7. Selemenev V.F., Slavinskaja G.V., Hohlov V.Ju., Chikin G.A. *Praktikum po ionnomu obmenu*. Voronezh: Izd-vo Voronezh.un-ta, 1999., 173 p.
8. Mironenko N.V., Brezhneva T.A., Selemenev V.F., Stolpovskaja A.A., *Vestnik Voronezh.gos. un-ta. Serija: Himija. Biologija. Farmacija*, 2015, No 1, pp. 16-21.
9. Mironenko N.V., Brezhneva T.A., Shkutina I.V., Selemenev V.F., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2015, Vol. 15, No 1, pp. 74-84.
10. Mironenko N.V., Brezhneva T.A., Selemenev V.F., *Journal of Physical Chemistry*, 2013, Vol. 87, No 3, pp. 387-390.
11. Klimenko N.A., Podlesnjuk V.V., Gradil I.I. et al., *Colloid Journal*, 1991, Vol. 53, No 4, pp. 748.
12. Koganovskij A.M., Levchenko T.M., Kirichenko V.A. *Adsorbicija rastvorenyh veshhestv*. Kiev: Naukova dumka, 1977, 223 p.
13. Kotova D.L., FamThi Gam, Krysanova T.A., Vasil'eva S.Ju., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No.4, pp. 572-577.
14. Askurava A.S., Sinjaeva L.A., Belanova N.A., Karpov S.I. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2016, Vol. 16, No 2, pp. 226-233.

Мироненко Наталья Владимировна – к.х.н., ассистент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, т.(473)2208-932

Смусева Светлана Олеговна – студентка химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Селеменев Владимир Федорович – д.х.н., проф., зав. каф. аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Бородкина Татьяна Александровна – к.б.н., директор Россошанского филиала АНОО (ВОВЭПИ), Россошь, Воронежская область

Mironenko Natalia V. – the assistant of the department of Analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: natashamir@yandex.ru

Smuseva Svetlana O. – the student of chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh

Selemenev Vladimir F. – the professor, head of the department of Analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Borodkina Tatyana A. - Candidate of Biological Sciences, Director of Rossoshansk branch of ANOO (VO-VEPI), Rossosh, Voronezh region