

МАТЕМАТИЧНИЙ ОПИС ПРОЦЕСУ АДСОРБЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ АНТОЦΙΑНІВ З ЕКСТРАКТІВ ЧЕРВОНОКАЧАННОЇ КАПУСТИ

Досліджено кінетику адсорбції антоціанів з підкислених хлоридною кислотою водних екстрактів червонокочанної капусти на бентоніті за різних умов проведення експерименту (зміни концентрації антоціанів, витрати бентоніту, рН і температури екстрактів антоціанів) та проведено математичне моделювання процесу адсорбції антоціанів за допомогою кінетичних рівнянь формальної кінетики, а також псевдопершого і псевдодругого порядку. Встановлено, що експериментальні кінетичні криві адсорбції антоціанів найкраще описуються кінетичною моделлю псевдодругого порядку.

Ключові слова: адсорбція, кінетика, антоціани, бентоніт.

Вступ

Антоціани належать до нетоксичних водорозчинних сполук класу флавоноїдів, забезпечуючи рожевий, червоний, синій, фіолетовий колір ягід, плодів, листя, коріння, пелюсток квітів [1]. Дослідження властивостей антоціанів показали [2; 3], що їх доцільно використовувати як барвники продуктів харчування замість канцерогенних синтетичних барвників, а також для профілактики захворювань і лікування хвороб, тому що це дуже сильні антиоксиданти, які мають антиканцерогенні, вазопротекторні, протизапальні, протипухлинні, фунгіцидні, антимікробні властивості, проявляють захисну дію щодо зорового апарату людини. У зв'язку з цим дослідження, спрямовані на добування антоціанів для забезпечення цими сполуками харчової та фармацевтичної промисловості, є актуальними.

Традиційно для вилучення антоціанів з водних або спиртових екстрактів використовують гідрофобні полімерні адсорбенти [4–7], іонообмінні смоли [8; 9], а також обернено-фазові адсорбенти [10], але такі адсорбенти мають досить велику вартість. Альтернативою цим адсорбентам можуть бути глини [11–13], але, на жаль, відомості про математичний опис адсорбційного процесу вилучення антоціанів глинами обмежені [13], проте ці дані потрібні для свідомого та ефективного керування адсорбційним процесом та застосування глини для вилучення антоціанів.

Мета роботи: отримати кінетичні криві адсорбції антоціанів червонокочанної капусти на бентоніті за різних умов проведення експерименту та здійснити математичне моделювання

процесу адсорбції за допомогою кінетичних рівнянь формальної кінетики, а також псевдопершого і псевдодругого порядку.

Матеріали та методи

Джерелом антоціанів обрано червонокочанну капусту, яка в Україні є доступною та дешевою сировиною. Відомо [14], що в червонокочанній капусті є 7 антоціанів, серед яких найбільша кількість ціанідин-3(сінапол) диглюкозиду-5-глюкозиду.

Екстракт антоціанів готували настоюванням подрібненого листа червонокочанної капусти в 0,1 М водному розчині хлоридної кислоти (модуль 1:2) протягом 24 год при 293 К у темряві. Потім екстракт фільтрували за допомогою паперового фільтра для відділення рослинної сировини і визначали вміст антоціанів, використовуючи метод рН-диференціальної спектрофотометрії [15].

Для адсорбційного вилучення антоціанів червонокочанної капусти використовували дашуківський бентоніт (ТУ У 14.2-00223941-006:2010), який належить до листового лужноземельного силікату і має такий хімічний склад (%): SiO_2 – 49,6; Al_2O_3 – 13,5; Fe_2O_3 – 7,2 [16]. Перед адсорбційними дослідженнями бентоніт, розтертий у порцеляновій ступці, змішували з дистильованою водою при 293 К. Отриману суспензію бентоніту витримували протягом 2 год, далі відділяли верхній шар суспензії від осаду декантацією. Осад висушували при 368 К і використовували для адсорбційного вилучення антоціанів.

Адсорбцію антоціанів проводили в статичних умовах, перемішуючи екстракти антоціанів з бентонітом на приладі для струшування

з частотою коливань 150 кол./хв. Умови проведення адсорбційних досліджень: а) при витраті бентоніту від 10 до 25 г/л концентрація антоціанів дорівнювала 65 мг/л, рН = 2, температура 293 К; б) при концентрації антоціанів від 65 до 130 мг/л витрата адсорбенту дорівнювала 20 г/л, рН = 2, температура 293 К; в) при рН від 2 до 4 концентрація антоціанів 65 мг/л, витрата адсорбенту 20 г/л, температура 293 К; г) при температурі від 293 до 323 К концентрація антоціанів 65 мг/л, витрата адсорбенту 20 г/л, рН = 2.

Ступінь адсорбційного вилучення (α) і питому адсорбцію (A) антоціанів розраховували за рівняннями:

$$\alpha = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100,$$

$$A = \frac{C_0 - C_t}{m} \cdot V,$$

де C_0 – початкова концентрація антоціанів в екстракті; C_t – концентрація антоціанів в екстракті в момент часу t ; m – маса бентоніту; V – об'єм екстракту антоціанів.

Результати та обговорення

Дослідження показали (рис. 1, 2), що при зміні умов проведення процесу адсорбції антоціанів червонокочанної капусти, а саме при зміні витрати бентоніту, концентрації антоціанів, рН

і температури екстрактів, найбільша швидкість вилучення антоціанів спостерігається протягом першої години. Подальше збільшення часу адсорбції до ~1,5 год суттєво не впливає на швидкість адсорбції антоціанів, а після ~2 год швидкість адсорбції антоціанів досягає асимптотичної кривої, що відповідає динамічній рівновазі між процесами адсорбції і десорбції антоціанів на поверхні бентоніту.

З рис. 1, 2 видно, що найбільш ефективно антоціани червонокочанної капусти вилучаються з екстрактів з концентрацією антоціанів 65 мг/л при витраті бентоніту 20–25 г/л, при рН = 2 і температурі 293 К протягом 1 год.

Встановлено (рис. 1, 2), що збільшення величини рН екстрактів від 2 до 4 зменшує адсорбційне вилучення антоціанів червонокочанної капусти на бентоніті. Треба враховувати, що значення рН екстракту антоціанів є одним з ключових факторів при адсорбційному вилученні цих речовин, тому що при зміні значення рН антоціани можуть перебувати в екстракті в різних формах (катион флавіліуму, хінодоїдальна основа, псевдооснова, халкон) [17]. Перебування антоціанів у сильно кислому середовищі у формі катіона флавіліуму сприяє їх адсорбційному вилученню на бентоніті.

З рис. 1, 2 видно, що збільшення температури екстрактів від 293 до 323 К зменшує адсорбційне вилучення антоціанів. Температура

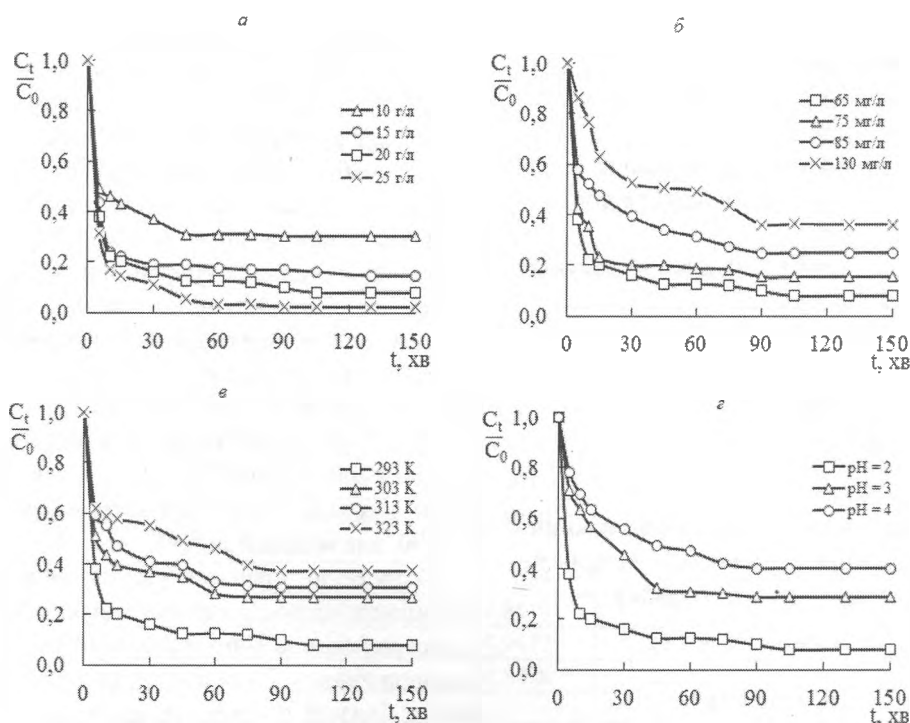


Рис. 1. Кінетичні криві адсорбції антоціанів червонокочанної капусти на бентоніті: а – різні витрати адсорбенту; б – різні концентрації антоціанів в екстракті; в – різні рН екстрактів антоціанів; г – різні температури адсорбції

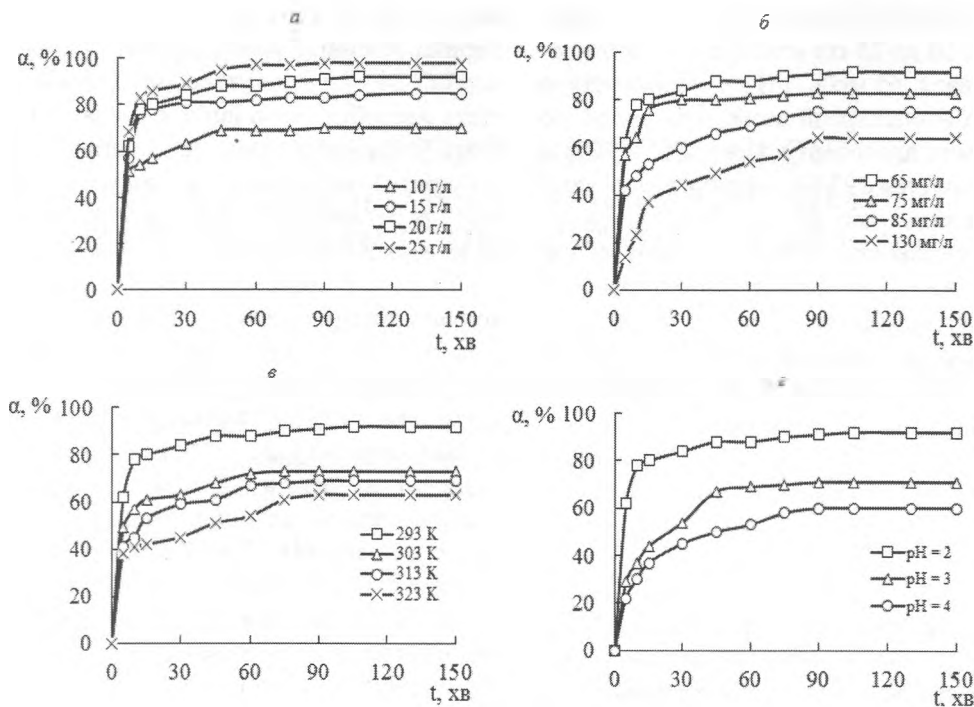


Рис. 2. Вплив часу (*t*) на ступінь адсорбційного вилучення (*α*) антоціанів червонокачанної капусти на бентоніті: *а* – різна витрата адсорбенту; *б* – різні концентрації антоціанів в екстракті; *в* – різні рН екстрактів антоціанів; *г* – різні температури адсорбції

може впливати на адсорбцію антоціанів різними способами: збільшувати швидкість міграції адсорбтиву до поверхні адсорбенту за рахунок зниження в'язкості розчину, руйнувати адсорбтив та інше. Для з'ясування причин зменшення адсорбційного вилучення антоціанів червонокачанної капусти на бентоніті при збільшенні температури потрібно провести додаткові дослідження.

У роботі експериментальні кінетичні криві адсорбції антоціанів проаналізовано за допомогою кінетичних рівнянь:

1) формальної кінетики [18], використовуючи рівняння першого порядку

$$\ln C_t = \ln C_o - k_1' t$$

і рівняння другого порядку

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_o} + k_2' t;$$

2) моделей, що враховують внесок хімічної реакції в адсорбційний процес [19], використовуючи рівняння псевдопершого порядку

$$\ln(A_p - A_t) = \ln A_p - k_1 t$$

і рівняння псевдодругого порядку

$$\frac{t}{A_t} = \frac{1}{V_0} + \frac{t}{A_p},$$

де – константа швидкості адсорбції першого порядку; k_2' – константа швидкості адсорбції другого порядку; A_p – рівноважна адсорбція; A_t – адсорбція в момент часу t ; k_1 – константа швидкості адсорбції псевдопершого порядку; k_2 – константа швидкості адсорбції псевдодругого порядку; V_o – початкова швидкість адсорбції ($V_o = k_2 A_p^2$).

Аналіз експериментальних кінетичних кривих адсорбції антоціанів червонокачанної капусти на бентоніті за допомогою рівнянь формальної кінетики показав (табл. 1), що жодна з експериментальних кінетичних кривих у лінійній формі рівняння першого порядку адекватно не описується кінетичним рівнянням першого порядку. За допомогою кінетичного рівняння другого порядку можна описати в лінійній формі лише три кінетичні криві, для яких коефіцієнт детермінації більший за 0,95, і три кінетичні криві, для яких коефіцієнт детермінації більший за 0,90, але менший за 0,95.

Теоретичні значення рівноважної адсорбції антоціанів червонокачанної капусти на бентоніті, розраховані за допомогою кінетичних рівнянь псевдопершого і псевдодругого порядку, найбільш близькі до експериментально знайдених значень рівноважної адсорбції для моделі псевдодругого порядку (табл. 2). Для цієї ж моделі всі експериментальні кінетичні криві

в лінійній формі мають коефіцієнт детермінації більший за 0,99. Це дає змогу зробити висновок, що експериментальні кінетичні криві адсорбції антоціанів червонокочанної капусти на бентоніті адекватно описуються кінетичним рівнянням псевдодругого порядку.

Таблиця 1. Константи в кінетичних рівняннях формальної кінетики

Параметр	Модель першого порядку		Модель другого порядку	
	$k_1 \cdot 10^3, \text{хв}^{-1}$	R^2	$k_2 \cdot 10^3, \frac{\text{л}}{\text{мг} \cdot \text{хв}}$	R^2
С, мг/л				
65	0,2	0,7121	1,6	0,9035
75	0,1	0,6070	0,6	0,7867
85	0,1	0,8255	0,3	0,9529
130	0,1	0,8885	0,2	0,9125
q, г/л				
10	0,9	0,6025	0,6	0,8303
15	0,2	0,5109	0,5	0,6883
20	0,2	0,7121	1,6	0,9035
25	0,3	0,8522	7,0	0,9686
Т, К				
293	0,2	0,7121	1,6	0,9035
303	0,1	0,6708	0,4	0,8413
313	0,1	0,7573	0,4	0,8739
323	0,1	0,7782	0,2	0,8402
рН				
2	0,2	0,7121	1,6	0,9035
3	0,1	0,8587	0,8	0,9783
4	0,1	0,8750	0,5	0,9161

Таблиця 2. Константи в кінетичних рівняннях псевдопершого і псевдодругого порядку

Параметр	$A_p^{эксп}, \frac{мг}{г}$	Модель псевдопершого порядку			Модель псевдодругого порядку			
		$A_p^{теор}, \frac{мг}{г}$	$k_1 \cdot 10, хв^{-1}$	R ²	$A_p^{теор}, \frac{мг}{г}$	$\frac{k_2 \cdot 10,}{г \cdot хв}$	$V_0, \frac{мг}{г \cdot хв}$	R ²
С, мг/л								
65	2,99	0,70	0,3	0,9055	3,05	1,1	1,02	0,9997
75	3,17	0,72	0,3	0,7865	3,24	1,1	1,15	0,9997
85	3,20	1,68	0,3	0,9832	3,36	0,4	0,45	0,9989
130	4,15	3,00	0,2	0,9199	4,77	0,1	0,23	0,9935
q, г/л								
10	4,54	2,36	0,8	0,9114	4,64	0,8	1,69	0,9997
15	3,70	0,58	0,2	0,8116	3,74	1,2	1,62	0,9998
20	2,99	0,70	0,3	0,9055	3,05	1,1	1,02	0,9997
25	2,82	0,96	0,6	0,9630	2,88	1,5	1,23	0,9999
Т, К								
293	2,99	0,70	0,3	0,9055	3,05	1,1	1,02	0,9997
303	2,38	0,96	0,4	0,8530	2,45	1,1	0,64	0,9992
313	2,25	1,33	0,5	0,9477	2,35	0,8	0,43	0,9991
323	2,04	1,10	0,3	0,8498	2,17	0,5	0,24	0,9947
рН								
2	2,99	0,70	0,3	0,9055	3,05	1,1	1,02	0,9997
3	1,98	1,63	0,5	0,9730	2,13	0,5	0,23	0,9979
4	1,43	1,10	0,4	0,9587	1,56	0,6	0,14	0,9985

Висновки

Таким чином, у результаті проведених досліджень отримано експериментальні кінетичні криві адсорбції антоціанів червонокочанної капусти на бентоніті за різних умов проведення експерименту. Проаналізовано можливість

математичного опису процесу адсорбції антоціанів за допомогою кінетичних рівнянь формальної кінетики, псевдопершого і псевдодругого порядку. Показано, що кінетичне рівняння псевдодругого порядку найкраще описує експериментальні кінетичні криві адсорбції антоціанів червонокочанної капусти на бентоніті.

Список літератури

1. Функции и свойства антоцианов растительного сырья / А. М. Макаревич, А. Г. Шутова, Е. В. Спиридович, В. Н. Решетников // Труды БГУ. – 2010. – Т. 4, № 2. – С. 1–11.
2. Francis F. J. Food colorants: Anthocyanins Food colorants: Anthocyanins / F. J. Francis, C. Markakis Pericles // Critical Reviews in Food Science and Nutrition. – 1989. – Vol. 28, № 4. – P. 273–314.
3. Биологическая активность полифенолов растительного происхождения. Перспектива использования антоцианов в медицинской практике / Д. И. Писарев, О. О. Новиков, О. А. Селютин, Н. А. Писарева // Научные ведомости. Серия: Медицина. Фармация. – 2012. – № 10 (129), вып. 18/2. – С. 17–24.
4. Recovery of anthocyanins from grape pomace extracts (Vitis Vinifera L. Cv. Cabernet Mitos) using a polymeric adsorber resin / D. Kammerer, J. G. Kljusuric, R. Carle, A. Schieber // Eur. Food Technol. – 2005. – Vol. 220. – P. 431–437.
5. Recovery of anthocyanins from pulp wash of pigmented oranges by concentration on resins / A. Di Mauro, E. Arena, B. Fallicio [et al.] // J. Agric. Food Chem. – 2002. – Vol. 50. – P. 5968–5974.
6. Quantification and purification of mulberry anthocyanins with macroporous resins / X. Liu, G. Xiao, W. Chen [et al.] // J. Biomed. Biotechnol. – 2004. – Vol. 5. – P. 326–331.
7. Shailendra K. D. Plum anthocyanins and its stability against different temperatures / K. Dwivedi Shailendra, V. K. Joshi, V. Mishra // J. of Agriculture and Environmental Management. – 2014. – Vol. 3(6). – P. 274–280.
8. Study of the Sorption Behavior of Hibiscus Sabdariffa Anthocyanins on a macroporous resin / Cheikh Beye, Lat Souk Tounkara, Jacqueline Destain [et al.] // J. of Food Process Engineering. – 2013. – Vol. 36. – P. 579–590.
9. Adsorption/desorption characteristics and separation of anthocyanins and polyphenols from blueberries using macroporous adsorbent resins / Timothy J. Buran, Amandeep K. Sandhu, Zheng Li [et al.] // J. of Food Engineering. – 2014. – Vol. 128. – P. 167–173.
10. Solid-phase extraction and high-performance liquid chromatographic separation of pigments of red wines / Kiss G. A. Csiktusnádi, E. Forgács, T. Cserhádi [et al.] // J. Chromatogr. A. – 2000. – Vol. 889. – P. 51–57.
11. Lopes T. J. Recovery of anthocyanins from red cabbage using sandy porous medium enriched with clay / Toni J. Lopes, Mara G. N. Quadri, Marinho B. Quadri // Applied Clay Science. – 2007. – Vol. 37, № 1–2. – P. 97–106.
12. Антоцианы и алкалоиды: особенности сорбции природными глинистыми минералами / В. И. Дейнека, В. А. Хлебников, А. Н. Чулков [и др.] // Химия растительного сырья. – 2007. – № 2. – С. 63–66.
13. Дейнека В. И. Моделирование сорбционных процессов на гетерогенных поверхностях / В. И. Дейнека, А. И. Чулков, Л. А. Дейнека // Научные ведомости. Серия: Естественные науки. – 2010. – № 3 (74), вып. 10. – С. 97–106.
14. Youxi Y. Transcriptional regulation of anthocyanin biosynthesis in red cabbage / Y. Youxi, Li-Wei Chiu, Li Li // Planta. – 2009. – Vol. 230. – P. 1141–1153.
15. Jungmin I. Determination of Total Monomeric Anthocyanin Pigment Content of Fruit Juices, Beverages, Natural Colorants, and Wines by the pH Differential Method: Collaborative Study / L. Jungmin // J. of AOAC International. – 2005. – Vol. 88, № 5. – P. 1269–1278.
16. Протолітичні властивості природних модифікованих сорбентів / Т. Л. Ракитська, А. С. Труба, Т. О. Юсе [та ін.] // Вісник Одеського національного університету. Серія: Хімія. – 2012. – Т. 17, вип. 2 (42). – С. 12–17.
17. Спектральные характеристики антоциановых соединений плодов рябины черноплодной / Т. А. Брежнева, Е. Е. Логвинова, А. И. Сливкин, В. Н. Тарабрина // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2013. – № 2. – С. 169–172.
18. Кинетика сорбции катионных красителей гидролизным лигнином / А. Ф. Никифоров, О. В. Локай, В. Г. Верхованский, В. В. Пушкарев // Химия и технология воды. – 1984. – Т. 6, № 5. – С. 304–307.
19. Ho Y. S. A Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents / Y. S. Ho, G. McCay // Trans IChemE. – 1998. – Vol. 76, Part B. – P. 332–340.

L. Soldatkina, V. Novotna

MATHEMATICAL DESCRIPTION OF ADSORPTION REMOVAL OF ANTHOCYANINS FROM RED CABBAGE EXTRACTS

Mathematical modelling is very important for obtaining extensive knowledge regarding the adsorption processes of anthocyanin removal from aqueous plant extracts. This paper investigates kinetics of adsorption of anthocyanins from acid aqueous extracts of Red Cabbage on cheap and affordable bentonite. Mathematical modelling of adsorption was carried out on the basis of the obtained kinetic data. The effect of adsorption was studied through varying experimental parameters such as initial concentration of anthocyanins, the mass of bentonite, pH, and temperature of extracts.

The adsorption studies have demonstrated that anthocyanins of Red Cabbage were most effectively removed from extracts on bentonite if the concentration of anthocyanins was 65 mg/L, bentonite mass ranged 20–25 g/L at pH = 2 and 293 K for 1 hour. Increasing of pH of the extracts and increase of the temperature reduced adsorption removal of Red Cabbage anthocyanins on bentonite.

Mathematical modelling of the anthocyanin adsorption was carried out by using four kinetic equations of three kinetic models: formal kinetics, of the pseudo-first and pseudo-second order. It was found out that the equation of the pseudo-second order best describes the experimental kinetic curves of anthocyanin adsorption from Red Cabbage extracts on bentonite. Thus theoretical values of the equilibrium adsorption of anthocyanins from Red Cabbage extracts on bentonite are closest to the experimentally obtained values of equilibrium adsorption with using the model of pseudo-second order. For the same model, all the experimental kinetic curves had a linear determination coefficient above 0.99.

Keywords: adsorption, kinetics, anthocyanins, bentonite.

Матеріал надійшов 11.01.2016

УДК 544.723.212

T. Tatarchuk, N. Paliychuk

ADSORPTION OF METHYLENE BLUE ONTO CoFe_2O_4 SPINEL FERRITE NANOPARTICLES

The influence of the synthesis method (chemical co-precipitation, sol-gel method) on the structure and morphology of the CoFe_2O_4 nanoparticles was considered and characterized by X-ray powder diffraction (XRD), Fourier infrared spectroscopy (FT-IR), and scanning electron microscopy (SEM). Crystallite sizes of CoFe_2O_4 synthesized by sol-gel and co-precipitation methods range from 9 to 42 nm. The adsorption property of spinel ferrites in relation to organic dye methylene blue was described. The influence of initial dye concentration at the adsorption capacity of magnetic spinel nanosorbents was considered. The adsorption of these dyes is well described by kinetic models of Langmuir. The adsorption isotherms show that the adsorption efficiency of CoFe_2O_4 nanoparticles, synthesized by co-precipitation method at 800 °C, is the highest because it has a larger degree of structure inversion.

Keywords: adsorption, spinel, ferrite, CoFe_2O_4 , adsorbent, methylene blue, dye, adsorption isotherms.

Introduction

Spinel ferrites are intensively studied for their good magnetic property and stable chemical property. They shows typical ferromagnetic property at room temperature and it is wildy use as magnetic carrier in

adsorbent to realize magnetic separation. Applications of ferrites of nanometer size have prompted the development of several widely used methods, including sol-gel techniques, reverse micelles, co-precipitation, citrate precursor techniques and other, for the fabrication of spinel ferrite nanoparticles [1–16].