

УДК 542.61

МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОФЕИНА И КУМАРИНА В ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ С ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ И СУЛЬФАТОМ НАТРИЯ

© 2019 г. И. В. Зиновьева^а, Ю. А. Заходяева^{а, *}, А. А. Вошкин^{а, б, с}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

^бМИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

^сМосковский политехнический университет, Москва, Россия

*e-mail: yz@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 04.07.2019 г.

После доработки 16.07.2019 г.

Принята к публикации 18.07.2019 г.

Предложена экологически безопасная двухфазная водная система с полиэтиленгликолем и сульфатом натрия для экстракционного извлечения кофеина и кумарина. Получена кинетическая зависимость коэффициентов распределения кофеина и кумарина в исследуемой системе. Установлены зависимости количественных характеристик экстракции кофеина и кумарина от кислотности среды, содержания полимера и фазообразующей соли, температуры и молекулярной массы полимера. Результаты данного исследования могут быть использованы при разработке эффективных химико-технологических процессов, отвечающих требованиям зеленой химии.

Ключевые слова: жидкостная экстракция, кофеин, кумарин, двухфазные водные системы, зеленая химия, водорастворимые полимеры, полиэтиленгликоль

DOI: 10.1134/S0040357119060174

ВВЕДЕНИЕ

Кофеин – алкалоид пуринового ряда растительного происхождения, обладающий биологической активностью и имеющий большую значимость в пищевой и фармацевтической промышленности. Кофеин применяется в медицине для лечения сердечно-сосудистых заболеваний, при отравлении наркотическими и иными веществами. Мониторинг содержания кофеина в продуктах питания, напитках, фармацевтических препаратах является важной задачей контроля качества, так как при повышенном содержании он может оказывать негативное воздействие на организм человека. Кумарин – лактон *o*-оксикоричной кислоты, активно применяется в парфюмерной промышленности ввиду его специфического запаха. Производные кумарина используются в качестве антикоагулянтов в медицине. Помимо этого, он также используется в качестве пищевой добавки, подсластителя, а также при производстве пластмасс, красок и спреев.

Интенсивное развитие в настоящее время методов жидкостной экстракции в контексте решения задач извлечения, разделения и концентрирования органических и минеральных кислот [1–5], серосодержащих органических веществ [6] обу-

словило интерес многих ученых к исследованиям процессов выделения кофеина и кумарина из природных объектов различными видами экстракции: сверхкритической экстракцией [7], жидкостной экстракцией органическими растворителями, ионными жидкостями и DES [8]. В классических процессах выделения и разделения веществ используются большие количества органических растворителей, среди них бензол, толуол, хлороформ, дихлорметан и др., которые являются канцерогенными, пожароопасными и токсичными [9]. Хотя органические растворители обладают хорошо известными преимуществами, их замена более экологичными необходима из-за их негативного воздействия на здоровье человека и окружающую среду. Использование данных веществ в качестве экстрагентов в настоящее время сокращается, так как все большее внимание уделяется разработке и внедрению экстракционных систем, отвечающим требованиям зеленой химии [10].

Ранее [11, 12] были получены данные по межфазному распределению кофеина в системах на основе алифатических спиртов и алкилацетатов различного строения. В статье [13] была изучена экстракция в системе на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ) с меньшей молекулярной массой – ПЭГ 400–Na₂SO₄–H₂O.

Двухфазные водные системы являются отличной альтернативой классическим экстракционным системам, благодаря их экологической безопасности, доступности и легкости в применении. Данные системы широко используются для разделения и очистки различных биомолекул [14], органических кислот [15], солей металлов [16, 17]. Двухфазные водные системы могут быть образованы двумя разными водорастворимыми полимерами, либо полимером и неорганической солью в воде, в соответствии с конкретными термодинамическими условиями [18–20].

Настоящая работа посвящена изучению межфазного распределения кофеина и кумарина в двухфазной водной системе на основе полиэтиленгликоля и сульфата натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали полиэтиленгликоль с молекулярными массами 1000, 1500, 2000, 4000, 6000, 8000, 20000 марки Fluka с содержанием основного компонента не менее 99 мас. %, в качестве фазообразующей соли – Na_2SO_4 (квалификация “х. ч.”). Для проведения экстракционных исследований выбрали состав системы полиэтиленгликоль 1500 (15 мас. %)– Na_2SO_4 (9 мас. %)– H_2O с соотношением полимерной и солевой фаз 1 : 1 за исключением экспериментов, где изучали влияние содержания компонентов системы на экстракцию целевых веществ.

Исходные растворы кофеина (Fluka) и кумарина (Fluka) готовили растворением точных навесок, взвешенных на аналитических весах AND HR-100AZ, в дистиллированной воде. При исследовании влияния кислотности среды на экстракционное извлечение кофеина и кумарина значения pH раствора доводили H_2SO_4 или NaOH соответствующей концентрации.

Для исследования экстракционных равновесий в двухфазной водной системе использовали градуированные пробирки и делительные воронки. Все экстракционные эксперименты проводили при температуре 25°C в термостатированном шейкере Enviro-Genie (Scientific Industries, Inc.) при скорости вращения 30 об/мин. Для определения времени установления равновесия были построены кинетические зависимости распределения кофеина и кумарина в системе полиэтиленгликоль 1500– Na_2SO_4 – H_2O , представленные на рис. 1.

Эксперимент проводили в течение 3–60 мин. Экстракция обоих веществ в полимерную фазу происходит достаточно быстро. Равновесие в системе достигается через 5 мин, что обусловлено низким поверхностным натяжением гетерогенной системы и, как следствие, быстрым массопереносом. Таким образом, времени перемешива-

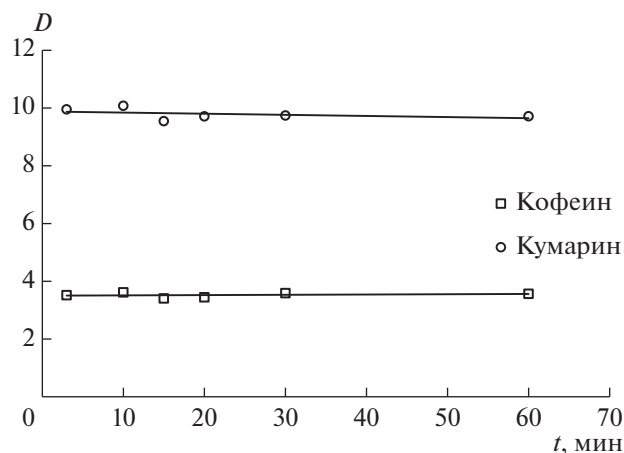


Рис. 1. Кинетическая зависимость коэффициента распределения кофеина и кумарина в системе ПЭГ 1500– Na_2SO_4 – H_2O ($C_{\text{исх}} = 1 \times 10^{-2}$ моль/л).

ния 5 мин достаточно для установления равновесия. Увеличение времени контакта фаз до 60 мин не оказывает существенного влияния на экстракционное извлечение.

Концентрацию экстрагируемых соединений в исходном растворе, в полимерной и солевой фазах после экстракции определяли методом спектрофотометрии в ультрафиолетовой области спектра ($\lambda = 270$ нм). Измерение оптической плотности проводили на приборе Cary 60 (Agilent) в кварцевых кюветах толщиной 1 мм относительно воды.

Кислотность среды контролировали pH-метром Starter 5000 (OHAUS) с комбинированным электродом, калиброванным по буферам, имеющим значения pH 1.68, 4.01, 7.00, 10.01 (при 25°C).

Представленные на рисунках экспериментальные данные являются результатом серии экспериментов и обработаны методом математической статистики.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучено влияние исходной концентрации кофеина и кумарина на межфазное распределение в двухфазной водной системе в диапазоне концентраций 0–0.01 моль/л. Наглядность данных зависимостей заключается в том, что каждая их точка показывает соответствующие концентрации в обеих фазах, и, следовательно, по ней можно определить коэффициенты распределения во всем диапазоне концентраций экстрагируемых соединений. На рис. 2 представлены экспериментальные изотермы экстракции кофеина и кумарина в системе ПЭГ 1500– Na_2SO_4 – H_2O , которые имеют прямолинейный характер зависимости. В этом случае коэффициенты распределения не зависят от концентрации извлекаемого вещества, что весь-

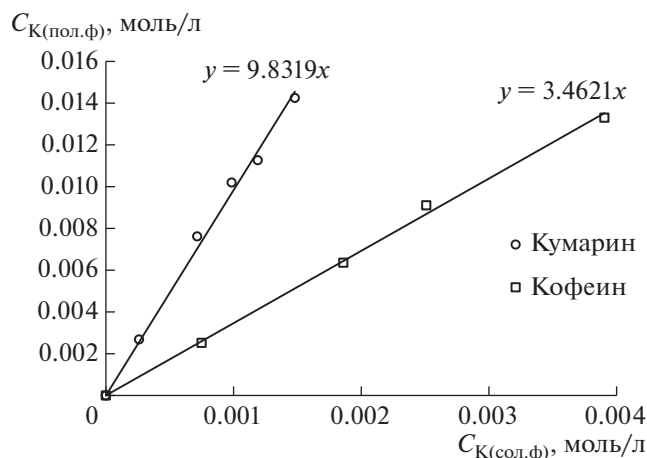


Рис. 2. Изотермы экстракции кофеина и кумарина в системе ПЭГ 1500– Na_2SO_4 – H_2O .

ма благоприятно для разработки многоступенчатых экстракционных процессов.

Экстракционное извлечение органических веществ зависит от многих факторов, таких как тип и концентрация полимера и фазообразующей соли, температура, значение pH среды. Изменение параметров системы позволяет управлять процессом экстракции целевых компонентов. Так, изучено влияние состава системы на межфазное распределение кофеина и кумарина. Были проведены исследования с постоянным содержанием полиэтиленгликоля 1500 (15 мас. %), варьируя содержание неорганической соли в системе, и наоборот, варьируя содержание ПЭГ 1500 при постоянном содержании соли (9 мас. %).

Из рисунков видно, что степень извлечения кофеина и кумарина заметно возрастает с увеличением содержания как полимера, так и соли в двухфазной водной системе. В системе состава ПЭГ 1500 (15 мас. %)– Na_2SO_4 (30 мас. %)– H_2O наблюдается количественное извлечение кумарина. Изменение содержания компонентов системы влияет на соотношение объемов фаз системы, что дает дополнительную возможность в управлении процессом экстракции органических соединений.

Кислотность среды играет важную роль в процессе экстракции как органических, так и неорганических веществ, поэтому представляло интерес исследовать экстракцию целевых компонентов в системе ПЭГ 1500– Na_2SO_4 – H_2O при 25°C при различных равновесных значениях pH солевой фазы.

Изучено влияние молекулярной массы полимера на распределение кофеина и кумарина в исследуемой системе. Были получены зависимости коэффициентов распределения исследуемых веществ от молекулярной массы ПЭГ, которая варьировалась от 1000 до 20000 (рис. 5).

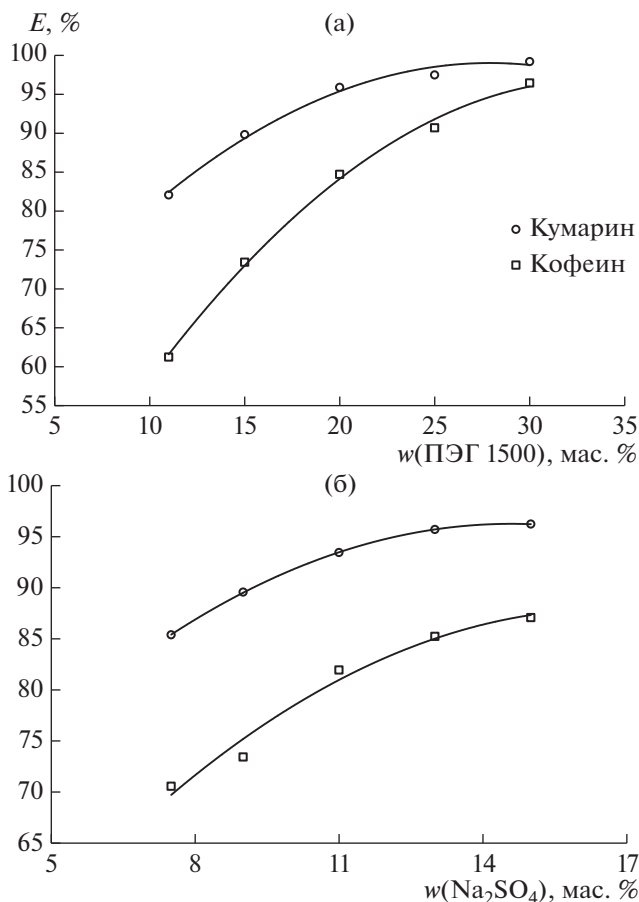


Рис. 3. Зависимость степени извлечения кофеина и кумарина от содержания ПЭГ 1500 (а) и Na_2SO_4 (б) в системе ($C_{\text{исх}} = 1 \times 10^{-2}$ моль/л).

Полученные экспериментальные данные показывают, что рост молекулярной массы полимера приводит к возрастанию коэффициентов рас-

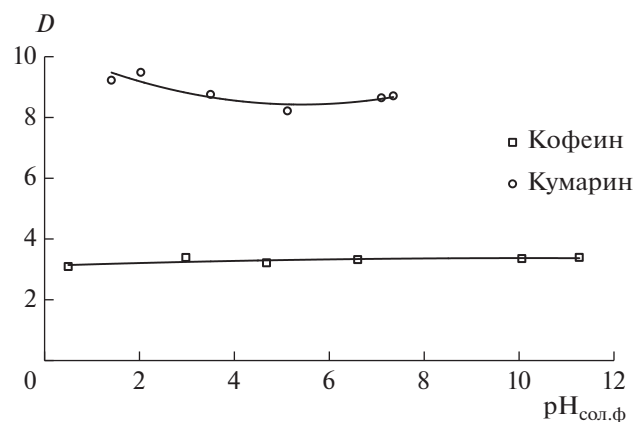


Рис. 4. Зависимость коэффициента распределения кофеина и кумарина от равновесных значений pH солевой фазы ($C_{\text{исх}} = 1 \times 10^{-2}$ моль/л).

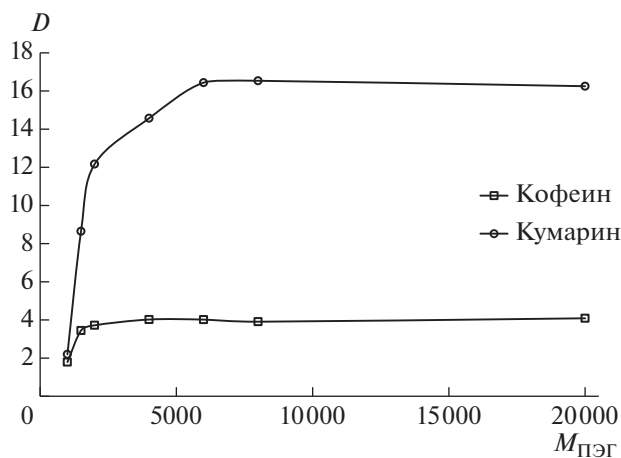


Рис. 5. Зависимость коэффициента распределения кофеина и кумарина от молекулярной массы полиэтиленгликоля ($C_{\text{исх}} = 1 \times 10^{-2}$ моль/л).

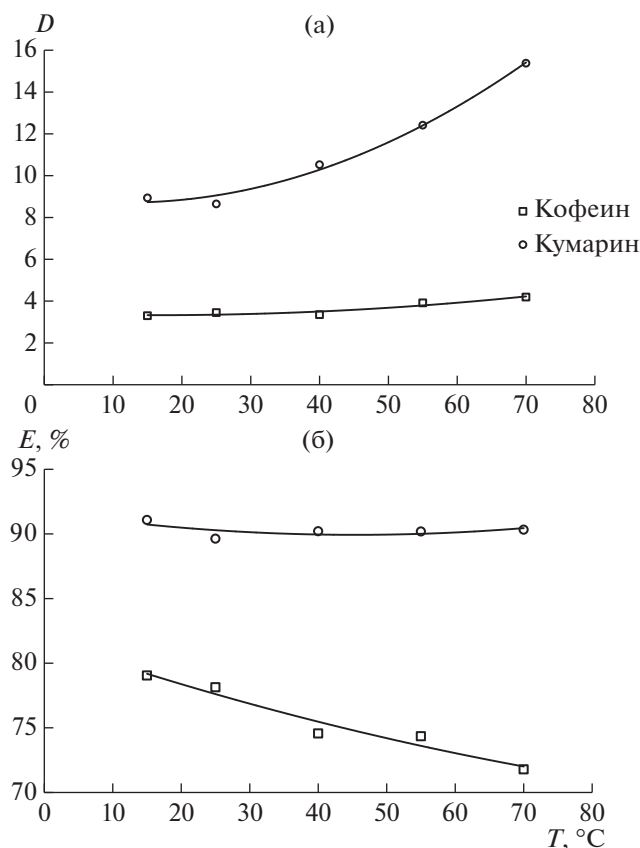


Рис. 6. Зависимость коэффициента распределения (а) и степени извлечения (б) кофеина и кумарина от температуры в системе ПЭГ 1500– Na_2SO_4 – H_2O ($C_{\text{исх}} = 1 \times 10^{-2}$ моль/л).

пределения кофеина и кумарина, что обусловлено увеличением числа экстракционных центров в полимерной фазе.

Изучено влияние температуры в диапазоне от 15 до 70°C на количественные характеристики экстракции кофеина и кумарина в системе ПЭГ 1500– Na_2SO_4 – H_2O (рис. 6).

Изменение температуры, как и содержания компонентов в двухфазной водной системе, влияет на распределение веществ посредством изменения вязкости, плотности и фазового состава системы. Коэффициент распределения кофеина не зависит от температуры, в то время как степень извлечения кофеина снижается с уменьшением данного параметра (рис. 6). По мере увеличения температуры в системе полимер начинает переходить в солевую фазу, вследствие чего уменьшается объем полимерной фазы. Наоборот, в случае кумарина наблюдается резкое увеличение коэффициента распределения при возрастании температуры за счет увеличения концентрации в полимерной фазе и уменьшения – в солевой. При этом степень извлечения остается постоянной вследствие того, что объем полимерной фазы соразмерно уменьшается относительно концентрации кумарина в полимерной фазе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной статье представлены результаты исследований экстракционного извлечения кофеина и кумарина из разбавленных растворов в двухфазных водных системах на основе полиэтиленгликоля и сульфата натрия. Установлены количественные характеристики процесса экстракции кофеина и кумарина в исследуемой системе при изменении различных параметров: состава экстракционной системы, температуры, кислотности среды. Показано, что предложенные системы позволяют извлекать из разбавленных растворов кофеин и кумарин с высокими значениями степени извлечения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-29-06070.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C	молярная концентрация, моль/л
D	коэффициент распределения
E	степень извлечения, %
M	молекулярная масса
T	температура, $^\circ\text{C}$
t	время, мин
w	массовая концентрация, мас. %
λ	длина волны, нм

ИНДЕКСЫ

исх	исходное значение
пол.ф	полимерная фаза
сол.ф	солевая фаза

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kholkin A.I., Belova V.V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A.* Solvent Extraction of Weak Acids in Binary Extractant Systems // *Sep. Sci. Technol.* 2013. V. 48. № 9. P. 1417.
2. *Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A., Belova V.V., Khol'kin A.I.* Extraction of monocarboxylic acids with binary extracting agents based on amines and quaternary ammonium bases // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2011. V. 45. № 5. P. 739.
3. *Khol'kin A.I., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A., Belova V.V.* Interphase distribution of weak acids in systems with binary extractants // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2013. V. 47. № 4. P. 453.
4. *Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A., Belova V.V., Khol'kin A.I.* Extraction of monocarboxylic acids by trioctylmethylammonium di(2-ethylhexyl)phosphate // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2012. V. 46. № 4. P. 413.
5. *Белова В.В., Куличенков С.А., Вошкин А.А., Холькин А.И., Куваева З.И., Солдагов В.С.* Экстракция минеральных кислот динонилнафталинсульфонатом триоктилметиламмония // *Ж. неорг. хим.* 2007. Т. 52. № 3. С. 513.
6. *Заходяева Ю.А., Соловьев В.О., Зиновьева И.В., Рудakov Д.Г., Тимошенко А.В., Вошкин А.А.* Межфазное распределение триофена, толуола и *o*-ксилола в экстракционной системе гексан–полимер–вода // *Теор. осн. хим. технол.* 2019. Т. 53. № 4. С. 452.
7. *Oliveira A.L., Pozza L.N.L., Santos D.N., Kamimura E.S., Vicente E., Cabral F.A.* Supercritical extraction of coumarin from guaco (*Mikania laevigata* and *Mikania glomerata*) for pharmaceutical applications // *J. Supercrit. Fluids.* 2013. V. 83. P. 65.
8. *Shishov A., Volodina N., Nechaeva D., Gagarinova S., Bulatov A.* An automated homogeneous liquid-liquid microextraction based on deep eutectic solvent for the HPLC-UV determination of caffeine in beverages // *Microchem. J.* 2019. V. 144. P. 469.
9. *Bernejo D.V., Luna P., Manic M.S., Visak V.N., Reglero G., Fornari T.* Extraction of caffeine from natural matter using a bio-renewable agrochemical solvent // *Food Bioprod. Process.* 2013. V. 91. P. 303.
10. *Chemat F., Abert-Vian M., Fabiano-Tixier A.S., Strube J., Uhlenbrock L., Gunjevic V., Cravotto G.* Green extraction of natural products. Origins, current status, and future challenges // *Trends Anal. Chem.* 2019. V. 118. P. 248.
11. *Коренман Я.И., Кривошеева О.А., Мокшина Н.Я.* Коэффициенты распределения кофеина в системах алифатический спирт–сульфат аммония–вода // *Ж. физ. хим.* 2012. Т. 86. № 11. С. 1799.
12. *Коренман Я.И., Мокшина Н.Я., Кривошеева О.А., Шорманов В.К., Махиня А.М.* Извлечение кофеина из водных сред экстрагентами гомологами и его спектрофотометрическое определение // *Ж. анал. хим.* 2012. Т. 67. № 11. С. 986.
13. *Sampaio D.A., Mafra L.I., Yamamoto C.I., de Andrade E.F., de Souza M.O., Mafra M.R., de Castilhos F.* Aqueous two-phase (polyethylene glycol + sodium sulfate) system for caffeine extraction: Equilibrium diagrams and partitioning study // *J. Chem. Thermodyn.* 2016. V. 98. P. 86.
14. *Asenjo J.A., Andrews B.A.* Aqueous two-phase systems for protein separation: A perspective // *J. Chromatogr. A.* 2011. V. 1218. P. 8826.
15. *Voshkin A.A., Zakhodyaeva Yu.A., Zinov'eva, I.V., Shkinev V.M.* Interphase distribution of aromatic acids in the polyethylene glycol–sodium sulfate–water system // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2018. V. 52. № 5. P. 890.
16. *Zakhodyaeva Yu.A., Izyumova K.V., Solov'eva M.S., Voshkin A.A.* Extraction separation of the components of leach liquors of batteries // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017. V. 51. № 5. P. 883.
17. *Заходяева Ю.А., Зиновьева И.В., Вошкин А.А.* Экстракция хлоридных комплексов железа(III) в системе полипропиленгликоль 425–NaCl–H₂O // *Теор. осн. хим. технол.* 2019. Т. 53. № 5. С. 1.
18. *Rengifo A.F.C., Ferreira G.M.D., da Silva M.C.H., da Silva L.H.M.* Phase diagrams, densities and refractive indexes of poly(ethylene oxide) + organic salts + water aqueous two-phase systems: Effect of temperature, anion and molar mass // *Fluid Phase Equilib.* 2015. V. 406. P. 70.
19. *Zhao X., Xie X., Yan Y.* Liquid–liquid equilibrium of aqueous two-phase systems containing poly(propylene glycol) and salt ((NH₄)₂SO₄, MgSO₄, KCl, and KAc): experiment and correlation // *Thermochim. Acta.* 2011. V. 516. P. 46.
20. *Zakhodyaeva Yu.A., Rudakov D.G., Solov'ev V.O., Voshkin A.A., Timoshenko A.V.* Liquid–liquid equilibrium of aqueous two-phase system composed of poly(ethylene oxide) 1500 and sodium nitrate // *J. Chem. Eng. Data.* 2019. V. 64. P. 1250.