

Anna SZYMONIK¹ i Joanna LACH¹

WPLYW ZMIAN pH I TEMPERATURY NA ADSORPCJĘ KWASU ACETYLOSALICYLOWEGO NA PRZEMYSŁOWYCH WĘGLACH AKTYWNYCH

THE EFFECT OF pH AND TEMPERATURE ON ADSORPTION OF ACETYLSALICYLIC ACID FOR INDUSTRIAL ACTIVATED CARBONS

Abstrakt: Obecność kwasu acetylosalicylowego stwierdzono m.in. w Wiśle ($0,4 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), w Odrze ($0,73 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), w Wełtawie ($0,31 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). Kwas acetylosalicylowy zidentyfikowano również w wodach pitnych (Francja - $19 \text{ng}/\text{dm}^3$, Niemcy - $10 \text{ng}/\text{dm}^3$). Przeprowadzono badania wpływu pH i temperatury nad sorpcją kwasu acetylosalicylowego z roztworów wodnych na przemysłowych węglach aktywnych: WG-12, ROW-08, F-300. Badania prowadzono w zakresie pH od 2 do 10 i w temperaturze 20 i 30°C. Najefektywniej adsorpcja przebiegała na węglu aktywnym ROW-08. Najwięcej cząstek jest adsorbowanych przy niskich wartościach pH ($\text{pH} = 2$) i w niższej temperaturze (20°C). Wraz ze wzrostem pH i temperatury wielkość adsorpcji maleje.

Słowa kluczowe: kwas acetylosalicylowy, zanieczyszczenia, wody powierzchniowe, węgle aktywne, adsorpcja

Wstęp

Kwas acetylosalicylowy należący do grupy niesteroidowych leków przeciwzapalnych jest słabym kwasem organicznym, pochodną kwasu salicylowego. Jest nieodwracalnym inhibitorem enzymu cyklooksigenazy - izoenzymu COX-1, biorącego udział w syntezie prostanoidów - mediatorów reakcji zapalnej. Wykazuje działanie przeciwbólowe, przeciwgorączkowe, przeciwzapalne oraz przeciwzakrzepowe i jest stosowany jako lek wspomagający w chorobie niedokrwiennej serca. Należy do leków z grupy OTC, czyli dostępnych bez recepty [1]. Dane firmy IMS Health wskazują, że w Polsce od wielu lat najczęściej sprzedaje się leków dostępnych bez recepty, stosowanych m.in. w zwalczaniu bólu, zwalczaniu objawów przeziębienia i grypy, a kwas acetylosalicylowy, znany pod handlową nazwą jako: Polopiryna, Aspirin, Acard, jest jednym z najczęściej kupowanych leków [2].

Kwas acetylosalicylowy i jego metabolit - kwas salicylowy - zostały zidentyfikowane w ściekach surowych i oczyszczonych w wodach powierzchniowych na terenie Polski, Niemiec, Szwajcarii, Holandii, Hiszpanii i Stanów Zjednoczonych [3, 4]. Stężenie kwasu acetylosalicylowego w ściekach surowych oczyszczalni w Niemczech dochodziło do $1,5 \text{mg}/\text{dm}^3$, a w ściekach oczyszczonych $0,036 \text{mg}/\text{dm}^3$ [5, 6]. W oczyszczalniach ścieków na terenie Walii stężenie kwasu acetylosalicylowego w ściekach surowych wynosiło średnio $0,664 \text{mg}/\text{dm}^3$, a w ściekach oczyszczonych $0,027 \text{mg}/\text{dm}^3$ [7]. Usuwanie kwasu acetylosalicylowego na drodze adsorpcji na osadzie czynnym przebiega maksymalnie z 81% efektywnością [5].

Niecałkowita eliminacja kwasu acetylosalicylowego jest przyczyną przedostawania się tego leku do wód powierzchniowych. W Niemczech w wodach powierzchniowych

¹ Instytut Inżynierii Środowiska, Politechnika Częstochowska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, email: szymonikanna1504@gmail.com, jlach@is.pcz.czest.pl

^{*}Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'14, Jarnottówek, 15-17.10.2014

utrzymuje się na poziomie 340 ng/dm^3 , w rzece Taff w Walii występuje w stężeniach $10\text{-}13 \text{ ng/dm}^3$, w rzece Wełtawa w Czechach oznaczono kwas acetylosalicylowy w stężeniu 310 ng/dm^3 . W Polsce kwas acetylosalicylowy zidentyfikowano w rzekach: Wisła - pobór w Warszawie w stężeniu 400 ng/dm^3 i Odra - pobór we Wrocławiu w stężeniu 730 ng/dm^3 [5, 7, 8].

Poszukuje się wciąż nowych metod oczyszczania ścieków, które skuteczniej wyeliminują zanieczyszczenie wód spowodowane farmaceutykami, szczególnie na etapie ich uzdatniania. Jedną z takich metod jest adsorpcja na węglach aktywnych. Węgle aktywne są uniwersalnymi sorbentami dla większości związków organicznych. Charakteryzują się występowaniem polidispersyjnej struktury mikroporowatej, zgodnie z którym atomy węgla tworzą płaszczyzny zbudowane z pierścieni aromatycznych o pewnym stopniu uporządkowania [9, 10]. Wielkość adsorpcji zależy od wielkości powierzchni właściwej i porowatości. Ilość zaadsorbowanego związku chemicznego zależy głównie od: właściwości chemicznych adsorbowanej molekuly, wielkości powierzchni właściwej adsorbentu, rozmiaru jego porów, chemicznej budowy powierzchni [9, 11]. Adsorpcja związków organicznych jest wynikiem oddziaływań dyspersyjnych (siły van der Waalsa), oddziaływań elektrostatycznych między jonowymi adsorbatami a powierzchnią węgla aktywnych lub/i reakcji chemicznych. Na efektywność adsorpcji ma również wpływ wartość współczynnika podziału n-oktanol/woda. Związki chemiczne o niskim współczynniku n-oktanol/woda są hydrofilowe i polarne, a więc słabiej adsorbowane na węglach aktywnych [12]. Na wielkość adsorpcji tych związków decydujący wpływ mają powierzchniowe tlenowe grupy funkcyjne obecne na powierzchni węgla aktywnych [13].

Celem badań była ocena pojemności adsorpcyjnych trzech technicznych węgli aktywnych ROW-08 Supra, WG-12 i F-300 stosowanych w stacjach uzdatniania wody oraz wpływu pH roztworu i temperatury na skuteczność procesu adsorpcji kwasu acetylosalicylowego.

Metodyka badań

Badania adsorpcji kwasu acetylosalicylowego przeprowadzono na trzech węglach aktywnych: formowanym ROW 08 i WG-12 oraz ziarnowym F-300. Charakterystykę techniczną wybranych przemysłowych węgli aktywnych zamieszczono w tabeli 1, a w tabeli 2 podano podstawowe właściwości fizykochemiczne kwasu acetylosalicylowego.

Przed przystąpieniem do badań odpopielano węgle aktywne za pomocą 10% HCl, a następnie wypłukano je wodą destylowaną i suszono do stałej masy w temperaturze 105°C . Pojemność adsorpcyjną kwasu acetylosalicylowego wyznaczono na badanych węglach aktywnych przy wartościach pH roztworów modelowych wynoszących: 2, 4, 6, 8, 10 oraz przy stężeniach początkowych: 0,25, 0,5, 1,0, 1,5, 2,5, 4 mmol/dm^3 . Wszystkie pomiary prowadzone były z modelowych roztworów jednoskładnikowych o objętości 250 cm^3 , do których dodawano 1 g węgla aktywnego. Czas wytrząsania wynosił 10 godzin, a czas statycznego kontaktu 14 godzin. Po tym czasie oznaczono stężenie końcowe roztworów metodą ogólnego węgla organicznego (OWO) na analizatorze Analyser Multi N/C 2100.

Określoną wartość pH uzyskiwano przez dodanie do roztworu 0,1 molowego NaOH lub 0,1 molowego HCl.

Właściwości fizykochemiczne przemysłowych węgli aktywnych [14]

Tabela 1

Physicochemical properties of industrial activated carbons [14]

Table 1

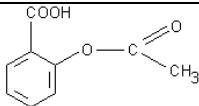
Wskaźnik	WG-12	ROW-08	F-300
Powierzchnia właściwa [m ² /g]	1005	805	800
Gęstość nasypowa [g/dm ³]	420	381	542
Nasiąkliwość wodna [cm ³ /g]	0,82	0,97	0,61
Wytrzymałość mechaniczna [%]	98	98	93
pH wyciągu wodnego	10,1	8,6	6,8
Liczba metylenowa [LM]	30	30	28
Adsorpcja jodu [mg/g]	1050	1098	1060
Współczynnik jednorodności uziarnienia d_{60}/d_{10}	1,20	1,49	2,0
Objętość kapilar [cm ³ /g] o uziarnieniu:			
<1,5 nm	0,4213	0,3271	0,3075
1,5-15 nm	0,1049	0,2907	0,2298
15-150 nm	0,0648	0,1612	0,2328
150-1500 nm	0,2731	0,3812	0,2839
1500-7500 nm	0,1478	0,0306	0,0326

Tabela 2

Podstawowe właściwości kwasu acetylosalicylowego [15]

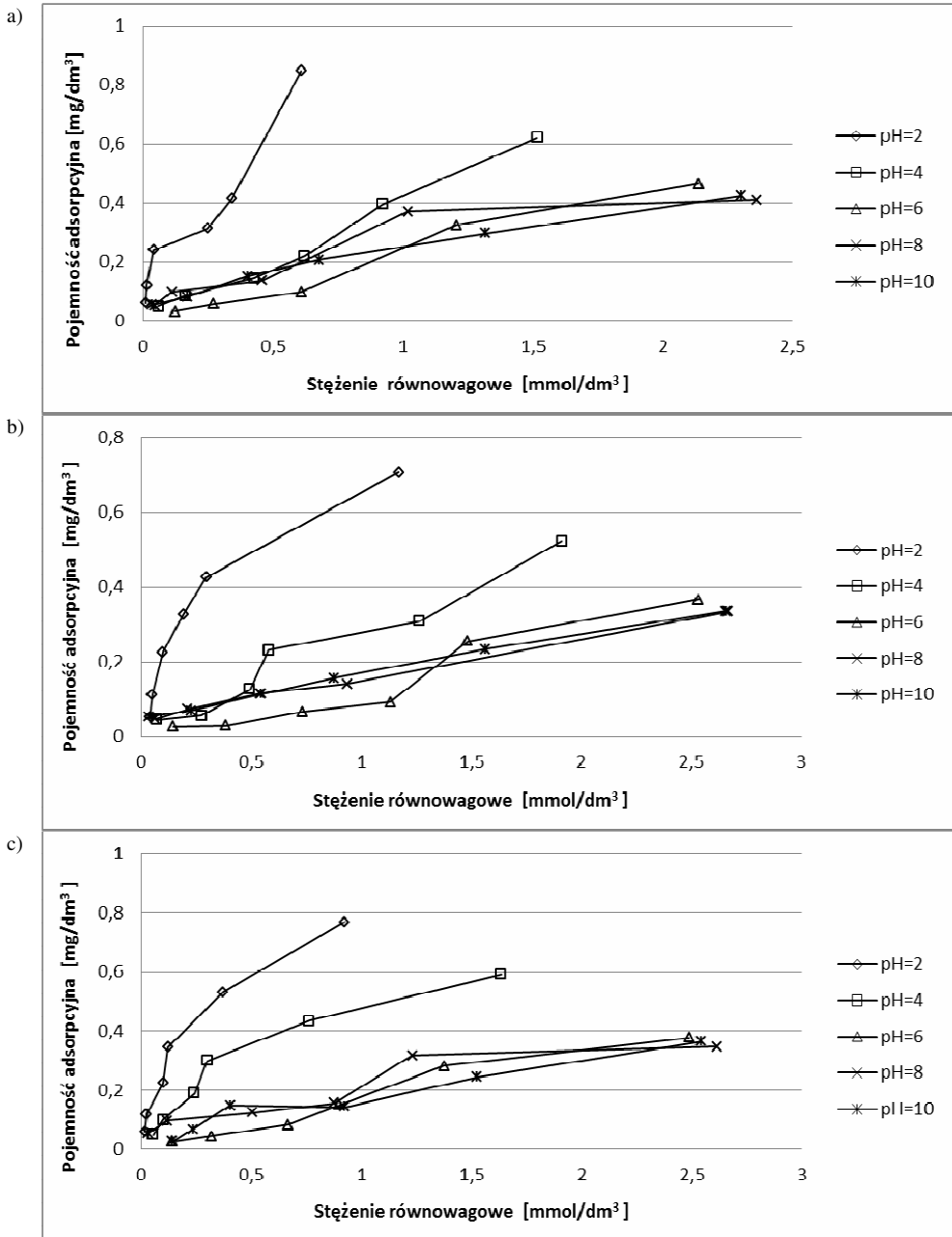
Table 2

Basic properties of acetylsalicylic acid [15]

Wzór sumaryczny	C ₉ H ₈ O ₄
Wzór strukturalny	
Masa molowa	180,16 g/mol
pH	3,5 (dla stężenia 2,5 g/dm ³ w 20°C)
Kwasowość pKa	3,5
Rozpuszczalność w wodzie	3,3 g/dm ³
Współczynnik podziału n-oktanol/woda	1,19

Wyniki badań i dyskusja

Wartość pH roztworów decyduje o stopniu dysocjacji cząsteczek kwasu acetylosalicylowego oraz grup funkcyjnych na powierzchni węgla aktywnych. Wyniki adsorpcji kwasu acetylosalicylowego zamieszczone na rysunku 1 świadczą o istotnym wpływie tego parametru na wyniki adsorpcji bez względu na użyty w badaniach węgiel aktywny. Kwas acetylosalicylowy (słaby kwas organiczny) przy niskich pH roztworu występuje w formie niezjonizowanej.



Rys. 1. Wpływ pH roztworu na adsorpcję kwasu acetylosalicylowego na węglach aktywnych: a) ROW-08, b) WG-12, c) F-300

Fig. 1. The influence pH of adsorption acetylsalicylic acid for activated carbons: a) ROW-08, b) WG-12, c) F-300

Adsorpcja wanderwalsowska jonów organicznych jest możliwa wtedy, gdy w roztworze o określonym pH dochodzi do całkowitej jonizacji elektrolitów. Jony nie wypierają silnie zaadsorbowanych cząsteczek niezjonizowanych. W roztworze wodnym kwas acetylosalicylowy ulega hydrolizie do reszty kwasu salicylowego i reaktywnej grupy acetylowej, która następnie przechodzi w mało reaktywną resztę kwasu octowego [16]. Po dysocjacji grupy $-\text{COOH}$ kwasu salicylowego adsorpcja zachodzi w zależności od pH, niezależnie od tego, czy w roztworze są obecne cząsteczki zjonizowane. Ma miejsce jonizacja grupy $-\text{OH}$ i utworzenie jonów dwuwartościowych. Gdy w roztworze nie ma niezjonizowanych cząsteczek, to wtedy zachodzi adsorpcja jonów aromatycznych. Kwas octowy jest adsorbowany zgodnie z mechanizmem wymiany jonowej.

W roztworach niezjonizowanych cząsteczki wody są zatrzymywane na powierzchni grup tlenowych. W roztworach zjonizowanych dochodzi do całkowitej dysocjacji cząsteczek. W takim przypadku za wielkość sorpcji odpowiadają powierzchniowe grupy tlenowe [17]. W tabeli 3 przedstawiono ilość powierzchniowych grup funkcyjnych węgla aktywnych oznaczonych metodą Boehma.

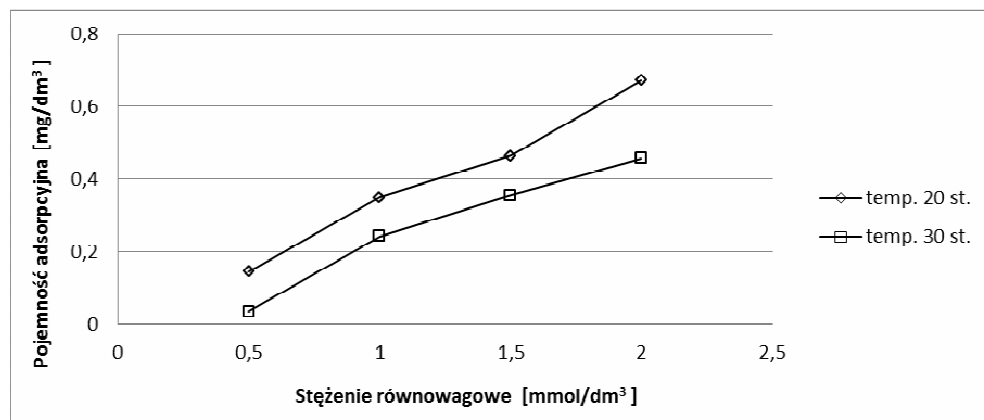
Tabela 3

Ilość powierzchniowych grup funkcyjnych na wyjściowych węglach aktywnych oznaczona metodą Boehma [14]

Table 3

Amount of surface functional groups on the starting activated carbons determined by Bohem method [14]

Węgiel aktywny	Grupy funkcyjne [mmol/g]					
	karboksylowe	laktonowe	fenolowe	karbonylowe	Σ zasadowe	Σ kwasowe
WG-12	0,182	0,209	0,110	0,085	0,467	0,501
ROW-08	0,163	0,12	0,309	0,021	0,434	0,592
F-300	0,138	0,048	0,326	0,060	0,544	0,512



Rys. 2. Wpływ temperatury na adsorpcję kwasu acetylosalicylowego na węglu aktywnym ROW-08

Fig. 2. Influence temperature of adsorption of acetylsalicylic acid for activated carbons ROW-08

Adsorpcja kwasu acetylosalicylowego najefektywniej zachodzi na węglu ROW-08 w porównaniu do WG-12 i F-300, ale różnice nie są duże. Ze względu na wielkość adsorpcji węgle aktywne można uszeregować następująco: ROW-08>F-300>WG-12. Takie

uszeregowanie węgla aktywnych dotyczy zarówno adsorpcji cząstek zjonizowanych (pH 6, 8 i 10), jak i niezjonizowanych kwasu acetylosalicylowego (pH = 2). Nie odzwierciedla ono również uszeregowania węgla ze względu na wielkość powierzchni właściwej ani ilości zasadowych grup funkcyjnych na powierzchni węgla aktywnych. Węgiel aktywny ROW-08, najlepiej adsorbujący kwas acetylosalicylowy, charakteryzuje się największą ilością mezoporów oraz sumaryczną ilością grup zasadowych i kwasowych.

Zbadano również wpływ temperatury na adsorpcję kwasu acetylosalicylowego na węglu aktywnym ROW-08 (rys. 2). Badania prowadzono w temperaturach 20 i 30°C.

Na rysunku 2 przedstawiono wyniki adsorpcji kwasu acetylosalicylowego w temperaturach 20 i 30°C. Wraz ze wzrostem temperatury efektywność sorpcji maleje, co może być wynikiem spadku interakcji pomiędzy substancją rozpuszczoną a miejscami aktywnymi sorbentu [18].

Wnioski

Badania wykazały, że kwas acetylosalicylowy ulega adsorpcji na węglach aktywnych. Najwyższą pojemnością adsorpcyjną charakteryzuje się węgiel aktywny ROW-08. Spośród badanych adsorbentów cechuje się on najbardziej mezoporowatą strukturą oraz największą sumaryczną ilością ugrupowań funkcyjnych. Słabiej adsorpcja zachodzi na węglu F-300, a najniższą efektywnością adsorpcji kwasu acetylosalicylowego charakteryzuje się węgiel WG-12, niemniej różnice adsorpcji na poszczególnych węglach nie są duże. Stwierdzono, że istotny wpływ na proces adsorpcji ma wartość pH roztworu. Adsorpcja przebiegała najefektywniej z roztworów o najniższym badanym pH wynoszącym 2, czyli wówczas, gdy kwas acetylosalicylowy występował w przeważającej części w formie niezdysoncjowanej. Wraz ze wzrostem pH roztworu następuje wzrost stopnia jonizacji kwasu acetylosalicylowego, czego wynikiem jest spadek adsorpcji badanego związku. Kolejnym czynnikiem wpływającym na adsorpcję kwasu acetylosalicylowego jest temperatura. Proces adsorpcji efektywniej przebiega przy temperaturze 20°C niż w temperaturze 30°C.

Podziękowania

Praca finansowana w ramach projektu badawczego BS/MN-401-305/14.

Literatura

- [1] Janiec W. *Kompendium farmakologii*. Warszawa: Wydawnictwo Lekarskie PZWL; 2005.
- [2] <http://www.rynekzdrowia.pl/Farmacja/IMS-Health-o-aptecznym-rynku-lekow-w-1-kwartale-2013-r,129867,6.htm>.
- [3] Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, Ferro-García MA, Prados-Joya G, Ocampo-Pérez R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*. 2013;93:1268-1287. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.07.059.
- [4] Santos LHM, Gros M, Rodriguez-Mozaz S, Delerue-Matos C, Pena A. Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: Identification of ecologically relevant pharmaceutical. *Sci Total Environ*. 2013;461-462:302-316. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.077.
- [5] Monteiro SC, Boxall A. Occurrence and fate of human pharmaceuticals in the environment. *Rev Environ Contamin Toxicol*. 2010;202:54-143. DOI: 10.1007/978-1-4419-1157-5_2.
- [6] Verlicchi P, Aukidy MA, Zambello E. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment - A review. *Sci Total Environ*. 2012;429:123-155. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.04.028.

- [7] Kasprzyk-Hordern B, Dinsdale RM, Guwy AJ. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Res.* 2009;43:363-380. DOI: 10.1016/j.watres.2008.10.047.
- [8] Baranowska I, Kowalski B. A rapid UHPLC method for the simultaneous determination of drugs from different therapeutic groups in surface water and wastewater. *Bull Environ Contam Toxicol.* 2012;89:8-14. DOI: 10.1007/s00128-012-0634-7.
- [9] Buczek B, Czepirski L. Adsorbenty węglowe - surowce, otrzymywanie, zastosowanie. *Gospod Surowc Mineral.* 2001;17:29-61.
- [10] Ania CO, Pelayo JG, Bandosz TJ. Reactive adsorption of penicillin on activated carbons. *Adsorption.* 2011;17:421-429. DOI: 10.1007/s10450-010-9271-9.
- [11] Ma Y, Gao N, Chu W. Removal of phenol by powdered activated carbon adsorption. *Front Environ Sci Eng.* 2013;7:158-165. DOI: 10.1007/s11783-012-0479-7.
- [12] Kovalova L, Knappe DR, Lehnberg K, Kazner Ch. Removal of highly polar micropollutants from wastewater by powdered activated carbon. *Environ Sci Pollut Res.* 2012;20(6):3607-15. DOI: 10.1007/s11356-012-1432-9.
- [13] Ren B. Kinetics and thermodynamics of the phosphine adsorption on the modified activated carbon. *Front Chem Sci Eng.* 2011;5:203-208. DOI: 10.1007/s11705-010-0571-0.
- [14] Lach J. Adsorpcja z roztworów wodnych różnych form chromu. *Inż Ochr Środ.* 2013;16:397-403.
- [15] http://www.amara.pl/uploads/catalogerfiles/kwas-acetylosalicylowy/Kwas_acetylosalicylowy.pdf.
- [16] Czyż M, Watała C. Aspiryna - cudowne panaceum? Molekularne mechanizmy działania kwasu acetylosalicylowego w organizmie. *Postępy Hig Med Dośw.* (online). 2005;59:105-115. http://www.phmd.pl/abstracted.php?level=4&id_issue=1130.
- [17] Smolin SK, Shvidenko OG, Zabneva OV. Removal of aromatic compounds from water on biologically activated carbon. *J Water Chem Technol.* 2009;31:367-372. DOI: 10.3103/S1063455X09060046.
- [18] Cuerda-Correa EM, Domínguez-Vargas JR, Olivares-Marín JF. On the use of carbon blacks as potential low-cost adsorbents for the removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from river water. *J Hazard Mater.* 2010;177:1046-1053. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.01.026.

THE EFFECT OF pH AND TEMPERATURE ON ADSORPTION OF ACETYLSALICYLIC ACID FOR INDUSTRIAL ACTIVATED CARBONS

Institute of Environmental Engineering, Czestochowa University of Technology

Abstract: The presence of acetylsalicylic acid was confirmed among others in River the Wisła ($0.4 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), in the Odra River ($0.73 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), in River the Vltava ($0.31 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). The following acetylsalicylic acid was also found in drinking water (France - $19 \text{ ng}/\text{dm}^3$, Germany - $10 \text{ ng}/\text{dm}^3$). The article presents the results of the study on sorption of acetylsalicylic acid from water solutions on the selected industrial activated carbons: WG-12, ROW-08 and F-300. Studies carried out in the pH range from 2 to 10 and in 20, 30°C temperature degree. The efficiency of sorption on selected activated carbons depends on pH and temperature of the solution subjected to sorption. The most effective adsorption proceeded on activated carbon ROW-08. The highest number of particles was adsorbed at low values of pH (pH = 2) and at low temperature (20°C). With the increase in pH and temperature of the solution the efficiency of adsorption decreases.

Keywords: acetylsalicylic acid, pollution, surface water, activated carbons, adsorption

