

Anna SZYMONIK, Joanna LACH

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
Instytut Inżynierii Środowiska
ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa
e-mail: szymonikanna1504@gmail.com, jlach@is.pcz.czest.pl

Adsorpcja wybranych farmaceutyków na modyfikowanym wysokotemperaturowo węglu aktywnym WG-12

Adsorption of Selected Pharmaceuticals in High-temperature Modification of Activated Carbon WG-12

The adsorption of salicylic acid, naproxen sodium and ibuprofen sodium on WG-12 carbon modified in high temperatures with the addition of water vapour and carbon dioxide was examined. The studies have shown that the modified carbons much better adsorb the above-mentioned chemicals as compared to the unmodified carbon. The parameter significantly affecting the efficiency of adsorption is the duration of the modification process. Carbons modified with water vapour and carbon dioxide for 2 and 3 h, much better adsorb salicylic acid, ibuprofen sodium and naproxen sodium as compared to the carbon modified for 1 h. The difference in the size of the adsorption of ibuprofen sodium, salicylic acid, and naproxen sodium on carbons modified with dioxide and water vapour was insignificant.

Keywords: activated carbons, pharmaceuticals, adsorption, high-temperature modifications

Wstęp

W związku z rozwojem przemysłu farmaceutycznego i wzrostem sprzedaży leków doszło do zanieczyszczenia wód powierzchniowych tymi związkami. Skala tego zjawiska nasila się z każdym rokiem. Większość oczyszczalni ścieków nie eliminuje całkowicie tych mikrozanieczyszczeń. Farmaceutyki wraz ze ściekami oczyszczonymi przedostają się do rzek i jezior. Leki stosowane w weterynarii wydalane wraz z obornikiem ze splywami powierzchniowymi przedostają się do akwenów lub wiążą się z jonami metali występującymi w glebie i wraz z nimi wędrują do wód gruntowych. Najczęściej oznaczane farmaceutyki w środowisku wodnym należą do grup: niesteroidowych leków przeciwzapalnych (diklofenak, naproksen, ibuprofen, kwas acetylosalicylowy), regulatorów gospodarki lipidowej (kwas klofibrowy, bezafibrat, gemfibrozil), antybiotyków (fluorochinolony, makrolidy, sulfonamidy) oraz hormonów płciowych (estrogen, estradiol) [1, 2].

Pierwszy raz farmaceutyki w wodach powierzchniowych zostały wykryte w USA w 1976 roku. Wykrytym lekiem był kwas klofibrowy. Obecnie problem farmaceutyków w wodach powierzchniowych dotyka prawie każdego państwa Unii Europejskiej, szczególnie nasilony jest w miastach wysoko zurbanizowanych, np. w Madrycie. W wodach rzecznych w regionie Madrytu wykryto następujące niesteroidowe leki przeciwzapalne: ibuprofen w stężeniu $4,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, diklofenak - $3,4 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, naproksen - $3,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, ketoprofen - $1,56 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ [3]. W Wielkiej Brytanii stężenia niesteroidowych leków przeciwzapalnych w wodach powierzchniowych przedstawiają się następująco: diklofenak - $0,424 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, ibuprofen - $3,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ [1]. W wodach powierzchniowych Francji oznaczono następujące niesteroidowe leki przeciwbólowe: ketoprofen - $0,9 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, diklofenak - $0,85 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, naproksen - $0,4 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ [4]. W Polsce stwierdzono obecność kwasu acetylosalicylowego w Wiśle w stężeniu $0,4 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, w Odrze - $0,73 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, diklofenaku w Wiśle - $0,14 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, w Warcie - $0,38 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, naproksenu w Wiśle - $0,3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, w Warcie - $0,13 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, w Odrze - $0,14 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ [5].

Adsorpcja na węglach aktywnych może być skuteczną metodą usuwania z wód powierzchniowych zanieczyszczeń organicznych, do których należą farmaceutyki. Szerokie zastosowanie węgla aktywnych wynika z ich wysokiej pojemności adsorpcyjnej w odniesieniu do bardzo wielu zanieczyszczeń, odporności chemicznej i termicznej oraz ich właściwości katalitycznych. Najistotniejszymi właściwościami węgla aktywnych decydującymi o ich zastosowaniu są porowata struktura i chemiczna budowa ich powierzchni. Parametry adsorbentu mające wpływ na stopień jego adsorpcji to: rozpuszczalność, wielkość cząsteczki, pKa, ładunek, polarność, współczynnik podziału n-oktanol/woda itp. Istotne są również właściwości roztworu, z którego zachodzi proces adsorpcji: pH, temperatura, skład, a szczególnie obecność związków konkurencyjnych [6-8].

W celu zwiększenia pojemności adsorpcyjnych w stosunku do określonych zanieczyszczeń prowadzi się modyfikację węgla aktywnych. Proces ten można prowadzić za pomocą roztworów oraz gazów. Substancjami często używanymi do utleniania w fazie ciekłej są: kwas azotowy(V), nadtlenuk wodoru, mieszanina kwasu azotowego(V) i kwasu siarkowego(VI). Modyfikując węgle w fazie ciekłej, zwiększa się ilość wprowadzonego tlenu w większym stopniu niż w przypadku modyfikacji gazowej. Powierzchnia węgla produkowanych metodą parowo-gazową jest pokryta warstwą tlenków w około 10%, utlenianie prowadzi do zwiększenia ilości powierzchniowych ugrupowań tlenowych (do kilkudziesięciu procent). Istnieje związek pomiędzy temperaturą utleniania a właściwościami kwasowo-zasadowymi powierzchni węgla, czyli obecnością na powierzchni węgla ugrupowań o charakterze kwasowym i zasadowym. W temperaturze utleniania do 400°C zwiększają się właściwości kwasowe węgla - sorpcja kwasów jest mała, sorpcja zasad maksymalna. Sorpcja kwasów osiąga maksimum przy temperaturze utleniania do ok. 850°C . W trakcie modyfikacji wysokotemperaturowej może nastąpić doaktywowanie węgla aktywnych i zwiększenie ich powierzchni właściwej [9-11].

Celem niniejszej pracy była ocena wpływu wysokotemperaturowej modyfikacji węgla aktywnego WG-12 z udziałem pary wodnej i ditlenku węgla na wielkość

adsorpcji wybranych farmaceutyków: kwasu salicylowego, ibuprofenu sodu i naproksenu sodu.

1. Metodyka badań

Badania adsorpcji kwasu salicylowego, ibuprofenu sodu i naproksenu sodu prowadzono na węglu aktywnym WG-12 produkowanym w Polsce przez firmę Gryfskand z Gryfina (tab. 1). Węgiel aktywny WG-12 modyfikowano w piecu obrotowym (PO) w temperaturze 800°C w atmosferze pary wodnej lub ditlenku węgla. Czas reakcji wynosił 1, 2, 3 h. Podczas modyfikacji 1 dm³ węgla aktywnego przepływ pary wodnej wynosił 0,3 m³/h, a ditlenku węgla 0,5 m³/h [9]. Właściwości modyfikowanych węgla aktywnych przedstawiono w tabelach 2 i 3.

Tabela 1. Wybrane parametry wyjściowego węgla aktywnego WG-12, użytego do badań [9]

Table 1. Selected parameters of the initial activated WG-12 carbon used for testing [9]

Lp.	Wskaźnik	Węgiel aktywny WG-12
1	Masa nasypowa, g/dm ³	415
2	Powierzchnia właściwa, m ² /g	1005
3	Nasiąkliwość wodna, cm ³ /g	0,82
4	Wytrzymałość mechaniczna, %	98
5	Liczba metylenowa (LM)	30
6	Adsorpcja jodu (LI)	1050
7	Współczynnik jednorodności uziarnienia d ₆₀ /d ₁₀	1,20
8	Struktura porowata, cm ³ /g	
	V _{mikro}	0,5303
	V _{mezo}	0,048
	V _{makro}	0,4173

Tabela 2. Wybrane parametry fizykochemiczne modyfikowanych węgla aktywnych WG-12 [9]

Table 2. Selected physical and chemical parameters of the modified activated WG-12 carbons [9]

Lp.	Wskaźnik	Warunki modyfikacji					
		WG-12, 800°C, CO ₂			WG-12, 800°C, H ₂ O		
		1 h	2 h	3 h	1 h	2 h	3 h
1	Masa nasypowa, g/dm ³	422	413	412	419	412	409
2	Powierzchnia właściwa, m ² /g	1239	–	–	1199	–	–
3	Adsorpcja jodu (LI)	1233	1264	1242	1246	1279	1252
4	Struktura porowata, cm ³ /g						
	V _{mikro}	0,5531	–	–	0,5475	–	–
	V _{mezo}	0,051	–	–	0,0468	–	–
	V _{makro}	0,3703	–	–	0,3214	–	–

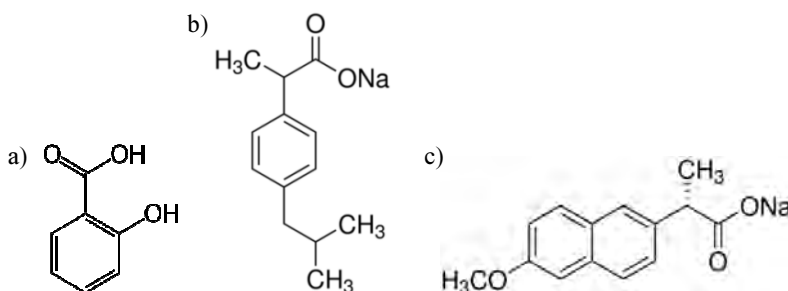
Tabela 3. Powierzchniowe grupy funkcyjne wybranych modyfikowanych węgla aktywnych [9]
Table 3. Surface functional groups of the selected modified activated carbons [9]

Węgiel aktywny	Powierzchniowe grupy funkcyjne, mmol/g					
	Karboksyłowe	Laktonowe	Fenolowe	Karbonyłowe	ΣB Suma zasadowych	ΣA Suma kwasowych
WG-12	0,182	0,209	0,110	0,085	0,467	0,586
WG-12/800°/1 h/CO ₂	0,109	0,151	0,302	0,000	0,546	0,562
WG-12/800°/1 h/H ₂ O	0,103	0,100	0,346	0,000	0,534	0,549

Wszystkie pomiary były prowadzone z jednoskładnikowych roztworów modelowych zawierających kwas salicylowy, ibuprofen sodu lub naproksen sodu o objętości 125 ml, do których dodawano 0,5 g węgla aktywnego. Stężenia początkowe badanych związków chemicznych wynosiły: 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 i 4,0 mmol/dm³. Czas wytrząsania wynosił 10 h, a czas statycznego kontaktu 14 h. Czas ten pozwolił na uzyskanie równowagi adsorpcji i wyznaczono go na podstawie badań wstępnych. Po tym czasie stężenia końcowe były oznaczane spektrofotometrycznie przy odpowiedniej długości fali: dla kwasu salicylowego - 297 nm, ibuprofenu sodu - 230 nm, naproksenu sodu - 271 nm. Pomiary prowadzono z roztworów o pH = 6. W tabeli 4 przedstawiono podstawowe właściwości fizykochemiczne badanych związków chemicznych, a na rysunku 1 ich budowę strukturalną.

Tabela 4. Właściwości fizykochemiczne badanych związków chemicznych
Table 4. Physical and chemical properties of the studied chemical compounds

Parametr	Kwas salicylowy C ₇ H ₆ O ₃	Ibuprofen sodu C ₁₃ H ₁₇ Na	Naproksen sodu C ₁₄ H ₁₃ NaO ₃
Masa molowa, g/mol	138,12	228,26	252,24
Rozpuszczalność, g/dm ³	1,8 (20°C) 70 (100°C)	<100 (20°C)	76 (20°C)
pH dla roztworu o stężeniu 1,5 mmol/dm ³	3,2	6,8	7,2



Rys. 1. Wzory strukturalne: a) kwasu salicylowego, b) ibuprofenu sodu, c) naproksenu sodu
Fig. 1. The structural formulas: a) salicylic acid, b) ibuprofen sodium, c) naproxen sodium

Kwas salicylowy jest kwasem organicznym, którego pKa wynosi 2,97, przy pH roztworu wynoszącym 6 kwas jest zdysocjowany prawie w 100%. Ibuprofen sodu i naproksen sodu są solami słabych kwasów i silnych zasad (pKa ibuprofenu wynosi 4,91, a naproksenu 4,15) i jako silne elektrolity są dobrze rozpuszczalne w wodzie. Po rozpuszczeniu sole te są prawie całkowicie zdysocjowane [10-12].

Stężenie niezjonizowanych cząsteczek C_{nij} w roztworze (tab. 5) obliczono zgodnie z równaniem Hendersona i Hasselbalcha:

$$C_{nij} = \frac{C}{1 + \frac{K}{[H]^+}}$$

Stopień dysocjacji obliczono przy użyciu wzoru:

$$\alpha = 100 \left(1 - \frac{C_{nij}}{C} \right)$$

gdzie: K - stała dysocjacji, C - stężenie roztworu, mmol/dm³.

Tabela 5. Stopień jonizacji kwasu salicylowego, ibuprofenu i naproksenu przy stężeniu C = 1 mmol/dm³

Table 5. The degree of ionization of salicylic acid, ibuprofen and naproxen at the concentration of C = 1 mmol/dm³

Związek	Stopień jonizacji, %							
	pH = 1	pH = 2	pH = 3	pH = 4	pH = 5	pH = 6	pH = 7	pH = 8
Kwas salicylowy	1,058	9,67	51,69	91,46	99,07	99,9	100	100
Ibuprofen	0,013	0,13	1,22	10,95	55,16	92,48	99,19	99,9
Naproksen	0,071	0,7	6,6	41,45	87,6	98,6	99,86	99,9

Stałe izoterm adsorpcji Freundlicha i Langmuira obliczono ze wzorów:

$$Q = K_F \cdot C_e^n$$

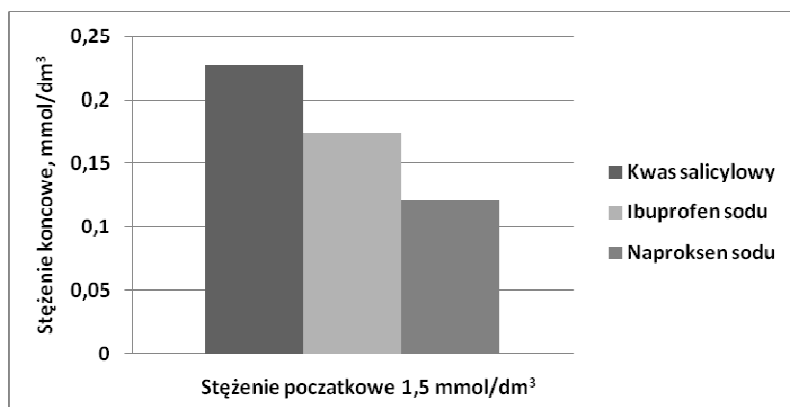
$$Q = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$$

gdzie: Q - pojemność adsorpcyjna, K_F i n - stałe równań Freundlicha, C_e - stężenie równowagowe, Q_m, K_L - stałe równania Langmuira.

2. Wyniki badań

Przeprowadzono proces adsorpcji kwasu salicylowego, ibuprofenu sodu i naproksenu sodu na wyjściowym i modyfikowanym węglu aktywnym WG-12 z roztworów o pH = 6.

Na rysunku 2 porównano wielkość adsorpcji badanych związków chemicznych na niemodyfikowanym węglu aktywnym WG-12.



Rys. 2. Stężenie końcowe kwasu salicylowego, ibuprofenu sodu, naproksenu sodu po procesie adsorpcji na węglu aktywnym WG-12

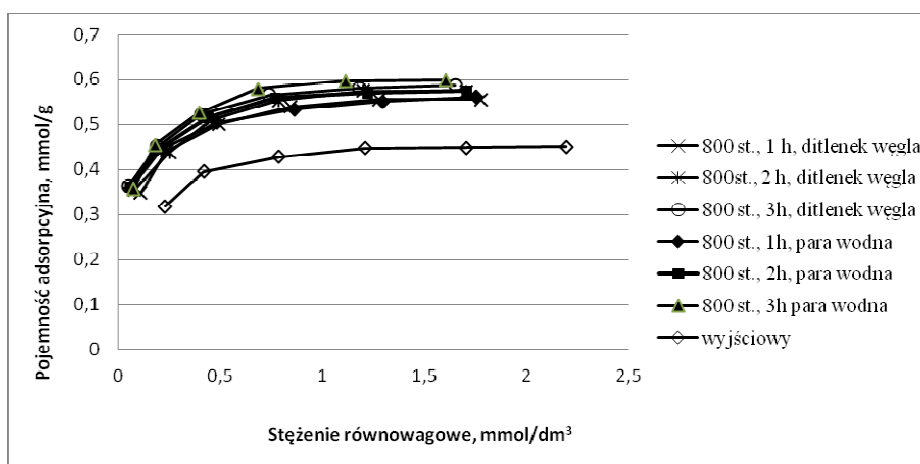
Fig. 2. The final concentration of salicylic acid, ibuprofen sodium, naproxen sodium after the process of WG-12 activated carbon adsorption

Najlepiej adsorbowany był naproksen sodu, a najslabiej kwas salicylowy. Efektywniejsza adsorpcja ibuprofenu sodu i naproksenu sodu może być związana z tym, że te związki chemiczne charakteryzują się wyższą wartością współczynnika n-oktanol/woda, którego wartość dla naproksenu sodu wynosi 3,18, ibuprofenu sodu 3,5, a kwasu salicylowego 2,26. Im wyższa wartość współczynnika n-oktanol/woda, tym silniej dany związek chemiczny jest adsorbowany na węglach aktywnych [12]. Kwas salicylowy jest również najmniejszym (najlżejszym) związkiem (tab. 4), co jest niekorzystne w trakcie adsorpcji. Najlepiej adsorbowany związek - naproksen sodu - ma największą masę molową.

Izotermy adsorpcji kwasu salicylowego na modyfikowanych węglach aktywnych przedstawiono na rysunku 3, a współczynniki izoterm Freundlicha i Langmuira w tabeli 6.

Na wszystkich modyfikowanych węglach aktywnych kwas salicylowy był lepiej usuwany niż na węglu wyjściowym. Nie zaobserwowano wyraźnych różnic między węglami modyfikowanymi w różnym czasie. Najwyższe rezultaty adsorpcji otrzymano dla węgli modyfikowanych najdłużej (3 h) bez względu na użyty czynnik (para wodna, ditlenek węgla). Efektywność adsorpcji kwasu salicylowego dla stężenia początkowego wynoszącego 4 mmol/dm³ na wyjściowym węglu

WG-12 wynosiła ok. 45%, a na modyfikowanych ditlenkiem węgla lub parą wodną dochodziła do ok. 60%. Na podstawie uzyskanych wyników obliczono współczynniki izoterm Langmuira i Freundlicha. Obydwa równania z dość wysokimi wartościami współczynnika korelacji opisują uzyskane wyniki ($R^2 > 0,833$), choć nieco lepsze dopasowanie izotermy do wyników badań otrzymano dla równania Langmuira ($R^2 > 0,876$). Wyznaczone wartości współczynników (szczególnie K_F i Q_m , świadczące o wielkości adsorpcji) potwierdzają skuteczniejsze działanie węgla modyfikowanych niż wyjściowego WG-12. Kwas salicylowy przy pH roztworu wynoszącym 6 jest prawie całkowicie zdysocjowany (tab. 5) i adsorpcja zachodzi częściowo na drodze mechanizmów jonowymiennych, a częściowo na drodze *quasi*-cząsteczkowej. Zastosowany sposób modyfikacji spowodował zwiększenie ilości grup zasadowych (odpowiedzialnych za adsorpcję anionów) i zmniejszenie grup kwasowych na powierzchni węgla aktywnego. Taka zmiana w budowie powierzchni węgla modyfikowanych jest charakterystyczna dla tak wysokich temperatur modyfikacji. Węgla modyfikowane charakteryzowały się również większą powierzchnią właściwą, co obok zmian w chemicznej budowie powierzchni mogło mieć wpływ na większą adsorpcję kwasu salicylowego w porównaniu do węgla niemodyfikowanych (tab. 1 i 2) [9, 13, 14].



Rys. 3. Adsorpcja kwasu salicylowego na wyjściowym i modyfikowanym węglu aktywnym WG-12

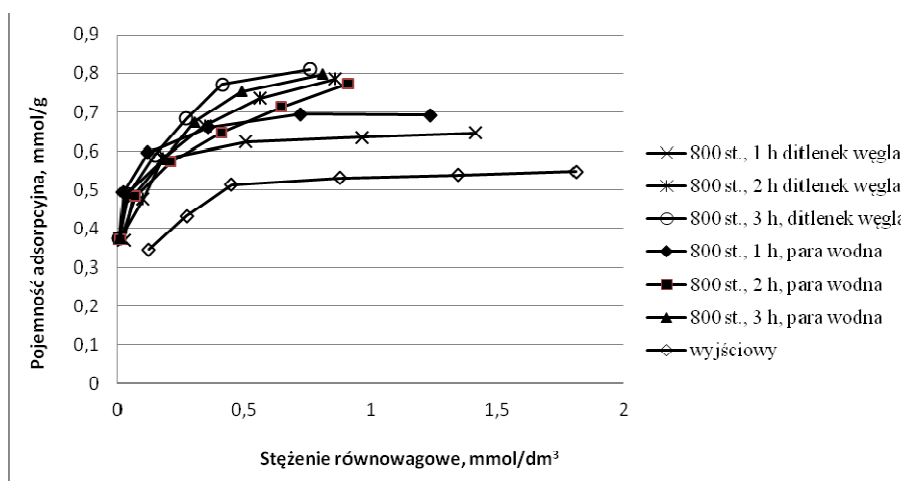
Fig. 3. Adsorption of salicylic acid on initial and modified activated WG-12 carbon

Kolejnym etapem badań była ocena adsorpcji naproksenu sodu na tych samych węglach aktywnych co w przypadku kwasu salicylowego. Izoterm adsorpcji naproksenu sodu na modyfikowanych węglach aktywnych przedstawiono na rysunku 4, a współczynniki izoterm Freundlicha i Langmuira w tabeli 7.

Tabela 6. Współczynniki równań izoterm Freundlicha i Langmuira adsorpcji kwasu salicylowego na węglach modyfikowanych ditlenkiem węgla i parą wodną

Table 6. Coefficients of Freundlich and Langmuir isotherms for adsorption of salicylic acid on the WG0 carbon modified in the air, CO₂ or water vapour

Węgiel aktywny	Stałe izoterm Freundlicha			Stałe izoterm Langmuira		
	1/n	K _F mmol/g	R ²	Q _m mmol/g	K _L dm ³ /mmol	R ²
WG-12/800°/1 h/CO ₂	0,178	0,533	0,975	0,484	68,9	0,876
WG-12/800°/2 h/CO ₂	0,214	0,557	0,935	0,559	22,62	0,987
WG-12/800°/3 h/CO ₂	0,195	0,579	0,889	0,588	27,40	0,970
WG-12/800°/1 h/H ₂ O	0,164	0,543	0,969	0,501	79,96	0,936
WG-12/800°/2 h/H ₂ O	0,206	0,564	0,833	0,602	18,04	0,887
WG-12/800°/3 h/H ₂ O	0,238	0,598	0,856	0,657	13,00	0,968
WG-12 wyjściowy	0,188	0,421	0,935	0,442	18,55	0,948



Rys. 4. Adsorpcja naproksenu sodu na wyjściowym i modyfikowanym węglu aktywnym WG-12

Fig. 4. Adsorption of naproxen sodium on initial and modified activated WG-12 carbon

Efektywność adsorpcji naproksenu sodu (dla stężenia początkowego wynoszącego 4 mmol/dm³) na węglu WG-12 wyjściowym wynosiła około 55%. Podobnie jak kwas salicylowy, naproksen sodu był efektywniej adsorbowany na wszystkich modyfikowanych węglach aktywnych w analizowany sposób. Największe skuteczności adsorpcji uzyskano dla węgli modyfikowanych w czasie 3 h zarówno parą wodną, jak i ditlenkiem węgla (dla stężenia początkowego 4 mmol/dm³ wynosiły odpowiednio 78 i 81%). Tylko nieco niższe efektywności uzyskano dla węgli modyfikowanych w czasie 2 h (parą wodną 77%, a ditlenkiem węgla 78,5%). Spośród modyfikowanych węgli najslabiej adsorbowały te, których modyfikacja trwała najkrócej (1 h). Skuteczność adsorpcji dla stężenia początkowego wynoszą-

cego 4 mmol/dm³ na tych węglach wynosiła 65% (modyfikacja ditlenkiem węgla) i ok. 70% (modyfikacja parą wodną). Nie zaobserwowano znaczących różnic w efektywności adsorpcji na węglach modyfikowanych parą wodną i ditlenkiem węgla (rys. 3). Należy podkreślić, że efektywności adsorpcji dla niższych stężeń były znacznie wyższe.

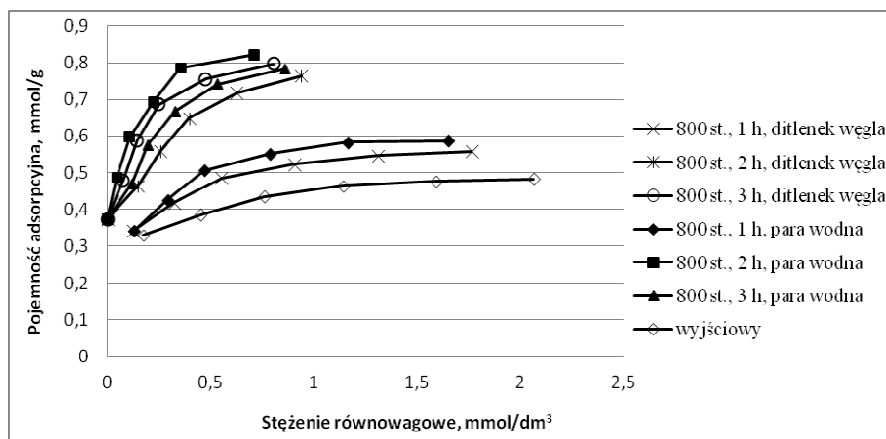
Wartości współczynników izotermy Freundlicha i Langmuira opisujące adsorpcję naproksenu sodu zamieszczono w tabeli 7. Z większym współczynnikiem korelacji uzyskane wyniki opisuje izoterma Freundlicha ($R^2 > 0,924$) niż izoterma Langmuira ($R^2 > 0,745$).

Tabela 7. Współczynniki równań izoterm Freundlicha i Langmuira adsorpcji naproksenu sodu na węglach modyfikowanych ditlenkiem węgla i parą wodną

Table 7. Coefficients of Freundlich and Langmuir isotherms for adsorption of naproxen sodium on the WG0 carbon modified in the air, CO₂ or water vapour

Węgiel aktywny	Stałe izoterm Freundlicha			Stałe izoterm Langmuira		
	1/n	K _F mmol/g	R ²	Q _m mmol/g	K _L dm ³ /mmol	R ²
WG-12/800°/1 h/CO ₂	0,132	0,652	0,924	0,641	57,740	0,993
WG-12/800°/2 h/CO ₂	0,149	0,746	0,942	0,625	228,428	0,745
WG-12/800°/3 h/CO ₂	0,147	0,809	0,987	0,654	305,60	0,803
WG-12/800°/1 h/H ₂ O	0,112	0,711	0,944	0,654	218,428	0,959
WG-12/800°/2 h/H ₂ O	0,148	0,740	0,974	0,634	157,7	0,815
WG-12/800°/3 h/H ₂ O	0,160	0,775	0,966	0,641	173,44	0,779
WG-12 wyjściowy	0,171	0,518	0,940	0,571	12,507	0,996

Przeanalizowano również wpływ wysokotemperaturowej modyfikacji węgla WG-12 na adsorpcję ibuprofenu sodu. Izotermy adsorpcji przedstawiono na rysunku 5, a współczynniki izoterm adsorpcji w tabeli 8.



Rys. 5. Adsorpcja ibuprofenu sodu na wyjściowym i modyfikowanym węglu aktywnym WG-12

Fig. 5. Adsorption of ibuprofen sodium on initial and modified activated WG-12 carbon

Podobnie jak w przypadku kwasu salicylowego i naproksenu sodu, adsorpcja ibuprofenu sodu na węglach modyfikowanych była wyższa niż na węglu wyjściowym. Efektywność adsorpcji ibuprofenu sodu na węglu wyjściowym, przy stężeniu początkowym $C_0 = 4 \text{ mmol/dm}^3$, wynosiła ok. 48%, a na węglach modyfikowanych parą wodną i ditlenkiem węgla w czasie 1 h odpowiednio 58 i 56%. Dłuższe czasy modyfikacji pozwoliły na uzyskanie adsorbentów o jeszcze lepszych właściwościach adsorpcyjnych w stosunku do ibuprofenu sodu. Efektywność adsorpcji na węglu aktywnym modyfikowanym parą wodną w czasie 2 h wynosiła ok. 82%, a w czasie 3 h - 78%, ditlenkiem węgla w czasie 2 h ok. 76%, a w czasie 3 h ok. 80%. Efektywność adsorpcji na węglach modyfikowanych parą wodną jest zbliżona do efektywności adsorpcji na węglach modyfikowanych ditlenkiem węgla (rys. 4).

Tabela 8. Współczynniki równań izoterm Freundlicha i Langmuira adsorpcji ibuprofenu sodu na węglach modyfikowanych ditlenkiem węgla i parą wodną

Table 8. Coefficients of Freundlich and Langmuir isotherms for adsorption of ibuprofen sodium on the WG0 carbon modified in the air, CO₂ or water vapour

Węgiel aktywny	Stałe izoterm Freundlicha			Stałe izoterm Langmuira		
	1/n	K _F mmol/g	R ²	Q _m mmol/g	K _L dm ³ /mmol	R ²
WG-12/800°/1 h/CO ₂	0,143	0,521	0,986	0,586	9,913	0,997
WG-12/800°/2 h/CO ₂	0,314	0,782	0,999	0,869	6,053	0,986
WG-12/800°/3 h/CO ₂	0,215	0,826	0,996	0,798	18,984	0,955
WG-12/800°/1 h/H ₂ O	0,190	0,549	0,934	0,650	6,549	0,994
WG-12/800°/2 h/H ₂ O	0,289	0,785	0,732	0,808	8,597	0,771
WG-12/800°/3 h/H ₂ O	0,289	0,815	0,999	0,847	8,939	0,977
WG-12 wyjściowy	0,151	0,441	0,949	0,525	6,222	0,995

Naproksen sodu i ibuprofen sodu to sole słabych kwasów i mocnej zasady (pKa naproksenu wynosi 4,15, a ibuprofenu 4,91) i przy pH roztworu wynoszącym 6 są zdysocjowane w ponad 90% (tab. 5). Uzyskane wyniki adsorpcji soli sodowych na węglach niemodyfikowanych wykazały, że adsorpcja soli zachodzi najprawdopodobniej na drodze wymiany jonowej i sorpcji *quasi*-cząsteczkowej. Wymiana anionów w roztworze soli przebiega znacznie intensywniej i kończy się szybciej niż w roztworze odpowiedniego kwasu [13]. Węgłe niemodyfikowane w porównaniu do węgli modyfikowanych charakteryzują się mniejszą całkowitą liczbą powierzchniowych ugrupowań zasadowych, co tłumaczy niższą adsorpcję anionów. Na lepszą adsorpcję anionów kwasu salicylowego, ibuprofenu sodu i naproksenu sodu mogło mieć wpływ również zwiększenie powierzchni właściwej (o ok. 20%) w porównaniu do węgla niemodyfikowanego oraz zwiększenie ilości grup zasadowych (o ok. 15%) (tab. 1 i 2). Jednocześnie w wyniku modyfikacji nastąpiło niewielkie obniżenie ilości grup kwasowych (maksymalnie o 6%), które działają odpychająco w przypadku adsorpcji anionów badanych związków [13, 15-17]. Uzyskane rezultaty są więc najprawdopodobniej wypadkową wzrostu ilości grup o charakterze zasadowym, powierzchni właściwej badanych modyfikowanych węgli aktywnych oraz spadkiem ilości grup o charakterze kwasowym.

Podsumowanie

W pracy przeanalizowano wpływ wysokotemperaturowej (800°C) modyfikacji węgla aktywnego WG-12 ditlenkiem węgla i parą wodną na adsorpcję farmaceutyków występujących w roztworach w formie anionów. Wysokotemperaturowa modyfikacja węgla aktywnych prowadzi do zmian właściwości kwasowo-zasadowych na powierzchni węgla aktywnych - w tym przypadku zwiększenia ilości zasadowych i obniżenia powierzchniowych kwasowych grup tlenowych. Kwas salicylowy i naproksen sodu były najlepiej adsorbowane na węglach aktywnych modyfikowanych ditlenkiem węgla i parą wodną w czasie 3 h (kwas salicylowy był efektywniej adsorbowany na węglach modyfikowanych o około 15%, a naproksen o około 26% dla $C_0 = 4 \text{ mmol/dm}^3$). Ibuprofen sodu był najskuteczniej adsorbowany na węglu aktywnym modyfikowanym parą wodną w czasie 2 h (o 34%) oraz ditlenkiem węgla w czasie 3 h (o 30%). Na węglach aktywnych modyfikowanych w czasie 1 h adsorpcja analizowanych farmaceutyków była niższa niż na modyfikowanych 2 i 3 h, ale wyraźnie wyższa niż na węglu wyjściowym. Kluczowym czynnikiem decydującym o wielkości adsorpcji był czas modyfikacji, a nie gaz użyty do utleniania węgla aktywnych (ditlenek węgla i para wodna). Wszystkie modyfikowane węgle aktywne znacznie lepiej adsorbowały kwas salicylowy, naproksen sodu i ibuprofen sodu w porównaniu do węgla niemodyfikowanych.

Spośród badanych adsorbatów (modyfikowanych i niemodyfikowanych) najskuteczniej adsorbowany był naproksen sodu, charakteryzujący się najwyższą masą molową, a najslabiej kwas salicylowy, którego masa molowa jest najniższa.

Trudno jednoznacznie ocenić wpływ chemicznego charakteru powierzchni na adsorpcję badanych związków, ponieważ w trakcie modyfikacji rosła ilość grup zasadowych i powierzchni właściwej, a nastąpił spadek ilości grup kwasowych. Prawdopodobnie uzyskane wyniki są wypadkową wzrostu wielkości powierzchni właściwej i ilości grup o charakterze zasadowym oraz obniżenia ilości grup o charakterze kwasowym.

Podziękowania

Pracę wykonano w ramach BS/MN-401-305/14.

Literatura

- [1] Nikolaou A., Meric S., Fatta D., Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments, *Anal. Bioanal. Chem.* 2007, 387, 1225-1234.
- [2] Kümmerer K., Hempel M., Sumpter J. (eds.), *Pharmaceuticals in the environment: Moving from a problem to a solution*, Green and Sustainable Pharmacy 2010, 11-23.
- [3] Valcárcela Y., González Alonso S., Analysis of the presence of cardiovascular and analgesic/anti-inflammatory/antipyretic pharmaceuticals in river- and drinking-water of the Madrid Region in Spain, *Chemosphere* 2011, 82, 1062-1071.
- [4] Vystavna Y., Huneau F., Grynenko V., Vergeles Y., Celle-Jeanton H., Pharmaceuticals in rivers of two regions with contrasted socio-economic conditions: Occurrence, accumulation, and comparison for Ukraine and France, *Water Air Soil Pollut.* 2012, 223, 2111-2124.

- [5] 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.
- [6] Grzywaczewska D., Węgle aktywne i sorbenty węglowe w ochronie dróg oddechowych, [w:] *Węgle aktywne w ochronie środowiska i przemyśle*, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2006, 297-305.
- [7] Ksycińska-Rębiś E., Okoniewska E., Lach J., Wpływ modyfikacji węgla aktywnego na jego zdolności sorpcyjne w stosunku do fenolu, [w:] *Węgle aktywne w ochronie środowiska i przemyśle*, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2006, 160-168.
- [8] Szymonik A., Lach J., Wpływ zmian pH i temperatury na proces adsorpcji kwasu salicylowego na przemysłowych węglach aktywnych, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2013, 16, 331-340.
- [9] Lach J., Wpływ sposobu modyfikacji węgla aktywnych na adsorpcję metali ciężkich, seria Monografie Nr 197, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2011.
- [10] Choma J., Repelewicz M., Fizykochemiczne właściwości niemodyfikowanych i chemicznie modyfikowanych węgla aktywnych na przykładzie węgla aktywnego WG-12, [w:] *Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle*, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2006, 169-180.
- [11] Yusof A., Rahman M.M., Wood A.K.H., Adsorption of some toxic elements from water samples on modified activated carbon, activated carbon and red soil using neutron activation analysis, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2007, 271, 191-197.
- [12] Sotelo J.L., Ovejero G., Rodríguez A., Álvarez S., Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon, *Chemical Engineering Journal* 2014, 240, 443-453.
- [13] Janowska H., Świątkowski A., Larostin L., Adsorpcja jonów na węglu aktywnym, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1991.
- [14] Otero M., Grande C.A., Rodrigues A.E., Adsorption of salicylic acid onto polymeric adsorbents and activated charcoal, *Reactive & Functional Polymers* 2004, 60, 203-213.
- [15] Mestrea A.S., Piresa J., Nogueira J.M.F., Activated carbons for the adsorption of ibuprofen, *Carbon* 2007, 45, 1979-1988.
- [16] Onal Y., Akmil-Basar C., Sarıcı-Ozdemir C., Elucidation of the naproxen sodium adsorption onto activated carbon prepared from waste apricot: Kinetic, equilibrium and thermodynamic characterization, *Journal of Hazardous Materials* 2007, 148, 727-734.
- [17] Paul S.C., Githinji L.J.M., Ramble O., Ankumah R.O., Sorption behavior of ibuprofen and naproxen in simulated domestic wastewater, *Water Air Soil Pollut.* 2014, 225, 1821.

Streszczenie

Przeprowadzono badania adsorpcji kwasu salicylowego, naproksenu sodu i ibuprofenu sodu na węglu WG-12 modyfikowanym wysokotemperaturowo z dodatkiem pary wodnej i ditlenku węgla. Badania wykazały, że węgle modyfikowane znacznie lepiej adsorbują ww. związki chemiczne w porównaniu do węgla niemodyfikowanego. Parametrem mającym istotny wpływ na efektywność adsorpcji jest czas trwania procesu modyfikacji. Węgle modyfikowane parą wodną i ditlenkiem węgla w czasie 2 i 3 h znacznie lepiej adsorbowały kwas salicylowy, ibuprofen sodu i naproksen sodu w porównaniu do węgla modyfikowanych w czasie 1 h. Różnica wielkości adsorpcji ibuprofenu sodu, kwasu salicylowego i naproksenu sodu na węglach modyfikowanych ditlenkiem i parą wodną nie była znacząca.

Słowa kluczowe: węgle aktywne, farmaceutyki, adsorpcja, modyfikacje wysokotemperaturowe