

# Odstraňování Flufenamové kyseliny jako modelového polyfluorovaného kontaminantu z vod adsorpcí na biochar a vliv impregnace sorbentu iontovými kapalinami na účinnost odstranění

**Kamenická Barbora** <barbora.kamenicka@student.upce.cz>, **Matějček Pavel**, **Nýdrle Vít**, **Weidlich Tomáš**

Skupina chemických technologií, Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Pardubice, Česká republika

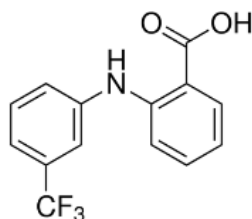
## Souhrn

Práce je zaměřena na inovativní možnosti odstraňování protizánětlivě působícího léčiva uplatňujícího se zejména v léčbě revmatických chorob – Flufenamové kyseliny. V současné době rostou emise perzistentních polyfluorovaných organických sloučenin do přírodního prostředí. Spolu s globální přítomností těchto antropogenních znečišťujících látek v přírodních i vyčištěných vodách, a i v lidských a zvířecích organismech představují tyto látky velké ekologické riziko. Omezená účinnost jejich odstranění běžně používanými technologiemi vede k hledání efektivnějších a hospodárnějších metod. Klasické metody odstraňování polyfluorovaných organických derivátů z vod zahrnují adsorpci. Jako konvenční adsorbent se nejčastěji používá aktivní uhlí, avšak vzhledem k jeho ceně byla v posledních pár letech testována řada jiných levnějších alternativních sorbentů – například uhlikaté sorbenty typu biochar (biouhlí). V této práci byla studována adsorpce Flufenamové kyseliny na uhlikatý sorbent biochar a možnost navýšení sorpční kapacity tohoto adsorbentu pomocí komerčně dostupných iontových kapalin (kvartérních amoniových solí). Vybrané iontové kapaliny váží soli polyfluorovaných kyselin iontovou výměnou za vzniku ve vodě málo rozpustných iontových párů. Provedení impregnace biouhlí jako alternativního uhlikatého sorbentu s využitím vhodných iontových kapalin umožňuje navýšení sorpční kapacity tohoto sorbentu a také snížení ekonomických nákladů na efektivní odstraňování studovaných kontaminantů z odpadních vod.

**Klíčová slova:** Flufenamová kyselina, adsorpce, biochar, iontové kapaliny

## Úvod

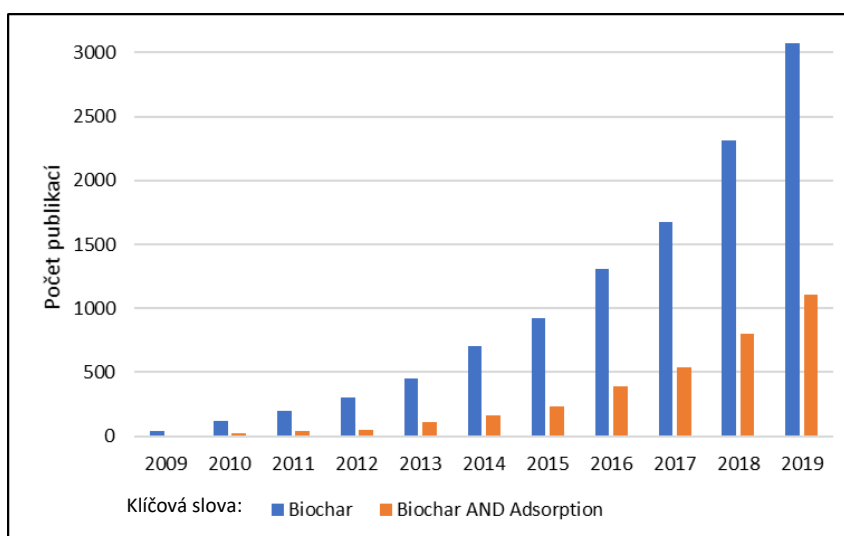
Flufenamová kyselina (FFA) patří do skupiny tzv. NSAID – nesteroidní protizánětlivé léčiva používaných zejména při bolestivých, zánětlivých, revmatických a určitých nereumatických stádiích. Podobně jako ostatní látky v této skupině, FFA je inhibitor COX a zabraňuje tvorbě prostaglandinů. Je známo, že tato kyselina se váže a snižuje aktivitu prostaglandinu F syntézy a aktivuje TRPC6. Proto se široce nepoužívá u lidí, kteří mají vysokou náchylnost ke gastrointestinálním vedlejším účinkům. Je k dispozici v některých asijských a evropských zemích, nepoužívá se v USA. Její chemická struktura je na obrázku 1 [1-3].



**Obrázek 1 Chemická struktura Flufenamové kyseliny**

V současné době rostou emise perzistentních polyfluorovaných sloučenin do přírodního prostředí. Spolu s globální přítomností těchto antropogenních znečišťujících látek v přírodních i vyčištěných vodách, a i v lidských a zvířecích organismech představují velké ekologické riziko. Omezená účinnost jejich odstranění běžně používanými technologiemi vede k hledání efektivnějších

a hospodárnějších metod [4]. Jednou z nejčastějších metod odstraňování polutantů z odpadních vod je adsorpce. Přestože je aktivní uhlí komerčně využíváno jako adsorbent k odstranění kontaminantů, jeho použití je spojeno s vysokými provozními náklady. Z těchto důvodů bylo studováno i použití levnějších adsorbentů biocharu (biouhlí), který se vyrábí pyrolýzou z ekonomicky nenáročné vstupní biomasy (čistírenský kal, zemědělský odpad) bez následné aktivace. Od roku 2009 se dle Web of Science intenzivně zvyšuje počet publikovaných prací na téma využití biocharu jako alternativního adsorbentu (viz Obr. 2) [5]. Často však biochar nedosahuje takových adsorpčních kapacit jako aktivní uhlí. Proto byla testována možnost navýšení sorpční kapacity biocharu pomocí iontové výměny – impregnace sorbentu iontovými kapalinami (ILs). Vybrané iontové kapaliny váží soli polyfluorovaných kyselin iontovou výměnou za vzniku ve vodě málo rozpustných iontových párů. Provedení impregnace biocharu jako alternativního uhlíkatého sorbentu s využitím vhodných komerčně dostupných iontových kapalin umožňuje navýšení sorpční kapacity tohoto sorbentu a také snížení ekonomických nákladů na efektivní odstraňování studovaných kontaminantů z odpadních vod [6].



**Obrázek 2 Počet publikací na Web of Science zaměřených na aplikaci biocharu a jeho využití jako alternativního adsorbentu**

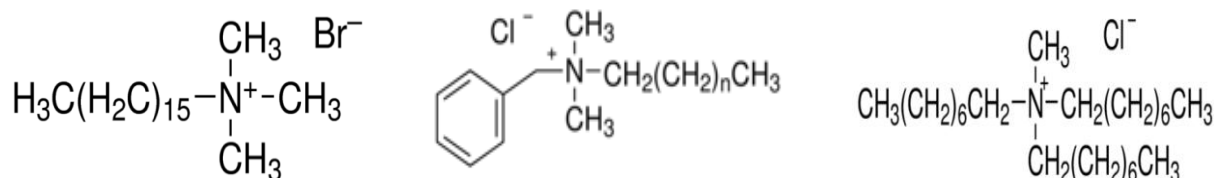
## Experimentální část

K experimentům byly použity tyto chemikálie a materiál: Flufenamová kyselina ( $M_r = 281,23$  g/mol, Sigma-Aldrich, USA), práškové aktivní uhlí (PAC, SilCarbon CW 20), biochar (UHP), cetyltrimethylamonium bromid (CetylMe3NBr, Sigma-Aldrich, USA, Obr. 3), benzalkonium chlorid (BzkoniumCl, 50% vodný roztok, Sigma-Aldrich, USA, Obr. 3), Aliquat 336 (Sigma-Aldrich, USA Obr. 3). Bylo také připraveno směsné činidlo Aliquatu 336 rozpouštěného v 50% vodném roztoku BzkoniumCl (poměr Aliquat/BzkoniumCl 4:6, označení 1802BK). Pro potřeby experimentů byl připraven 2mM zásobní roztok Flufenamové kyseliny rozpuštěním 0,56 g FFA v 1 litru 3mM vodném roztoku NaOH. Byly též připraveny modifikované sorbenty (biochar) pomocí BzkoniumCl (biochar ozn. 1510PM) a CetylMe3NBr (biochar ozn. 1911PM). Modifikace byla provedena v uzavřených míchaných nádobách, násada iontových kapalin na 20 g biocharu UHP byla 250 ml 20mM CetylMe3NBr nebo 100 ml 5% BzkoniumCl. Po 24 hodinách míchání byly směsi zfiltrány a modifikovaný biochar byl usušen na vzduchu. Adsorpční experimenty byly prováděny v 250ml kulatých baňkách opatřených elektromagnetickým mícháním. Reakční směsi byly míchány jednu hodinu, následně byly zfiltrány a ve filtrátech byla stanovena koncentrace FFA metodou diferenční pulzní voltametrie s využitím pastové uhlíkové elektrody modifikované cetyltrimethylamonium bromidem [7].

Na základě stanovených koncentrací v získaných filtrátech po adsorpci byla vypočítána účinnost odstranění FFA ( $RE_{FFA}$ , %) dle vztahu:  $RE = [1 - (c/c_0) \times 100]$ . Dále bylo vypočítáno množství naadsorbované Flufenamové kyseliny na uhlíkatém sorbentu dle vztahu:

$$a = \frac{(c_0 - cr) \cdot V}{m}$$

kde ( $c_0$ ) je počáteční koncentrace kontaminantu [mg/l]; ( $c_r$ ) je rovnovážná koncentrace kontaminantu [mg/l]; ( $V$ ) je objem roztoku kontaminantu [l]; ( $m$ ) je množství adsorbentu [g]; ( $a$ ) je naadsorbované množství kontaminantu na 1 g biocharu [mg/g].



**Obrázek 3 Chemická struktura iontových kapalin (CetylMe3NBr, BzkoniumCl, Aliquat 336)**

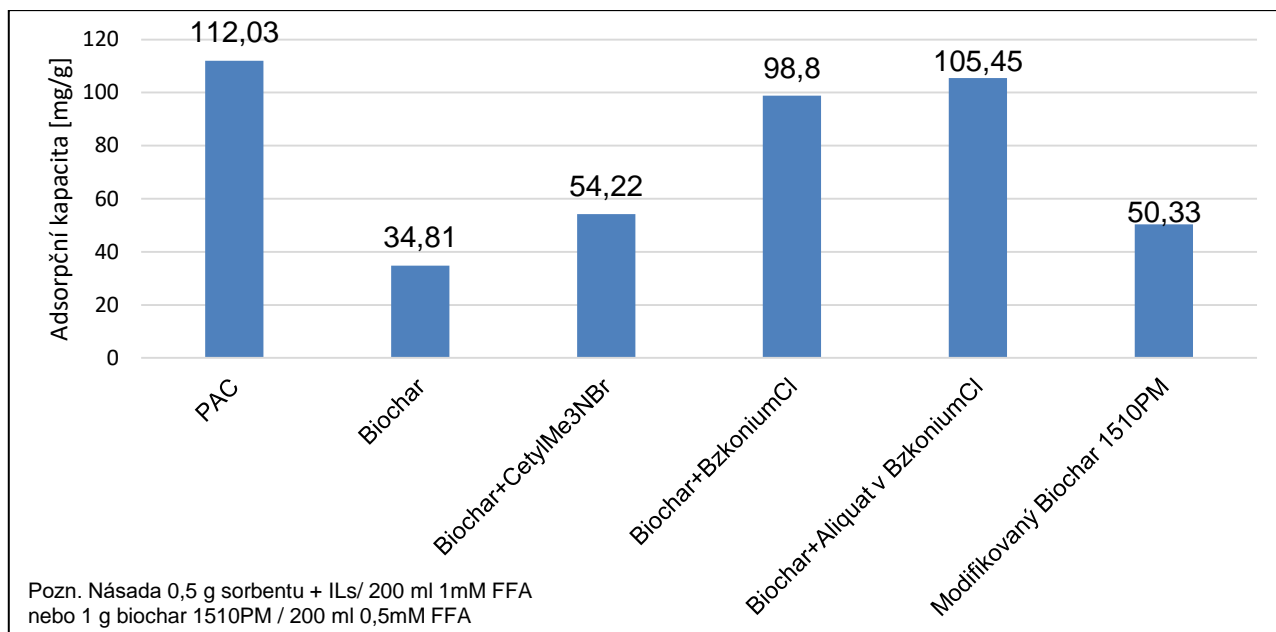
## Výsledky a diskuze

Z dosažených výsledků (viz Tab. 1 a Obr. 4) vyplývá, že účinnost odstranění FFA adsorpcí na biochar roste s přípravkem vybraných iontových kapalin. Nejúčinnější se jeví využití směsi Aliquatu 336 v benzalkonium chloridu, popřípadě využití 50% vodného roztoku BzkoniumCl. Nejméně účinná se jeví aplikace CetylMe3NBr (biochar za přídavku této iontové kapaliny vykazoval nejnižší sorpční kapacitu). To je zapříčiněno počtem dlouhých alkylových řetězců vázaných na kvartérním amoniovém dusíku – s narůstajícím počtem objemných alkylových skupin roste i účinnost odstranění FFA. Lze také konstatovat, že přídavkem vybraných iontových kapalin (Aliquat 336 rozpuštěný v 50% vodném BzkoniumCl) k adsorbentu biochar lze téměř dosáhnout adsorpční kapacity komerčního aktivního uhlí. Z výsledků testujících modifikovaný biochar BzkoniumCl a CetylMe3NBr (1510PM a 1911PM) vyplývá, že účinnější je využití impregnace *in situ* (tedy přídavek iontové kapaliny přímo k sorbentu při vsádkové adsorpci).

**Tabulka 1 Shrnutí dosažených výsledků odstraňování FFA pomocí biocharu impregnovaného iontovými kapalinami**

Násada sorbentu	RE <sub>FFA</sub> [%]	Adsorpční kapacita [mg/g]
0,5 g AC <sup>1</sup>	99,5	<b>112,03</b>
0,5 g biocharu <sup>1</sup>	39,9	34,81
1 g biochar <sup>1</sup>	61,9	44,87
0,5 g biocharu + 0,248 mmol CetylMe3NBr <sup>1</sup>	59,8	54,22
0,5 g biochar + 0,12 g Aliquat 336 <sup>1</sup>	66,6	69,36
0,5 g biochar + 0,09 g BzkoniumCl <sup>1</sup>	89,6	98,8
0,5 g biochar + 0,12 g směs Aliquat v BzkoniumCl (1802BK) <sup>1</sup>	97,5	<b>105,45</b>
1 g biochar 1510PM (BzkoniumCl) <sup>2</sup>	79,1	50,33
1 g biochar 1510PM (BzkoniumCl) + 0,11 g Aliquat 336 <sup>2</sup>	92,9	54,27
1 g biochar 1510PM (BzkoniumCl) + 0,11 g BzkoniumCl <sup>2</sup>	96,9	56,24
0,5 g biocharu + 0,5 g biochar 1911PM (CetylMe3NBr) <sup>2</sup>	63,5	35,71
0,50 g biochar + 0,50 g biochar 1510PM (BzkoniumCl) <sup>2</sup>	85,3	52,13
0,3 g AC + 0,5 g biochar 1510PM (BzkoniumCl) <sup>2</sup>	97,4	64,96

Pozn. <sup>1</sup> Násada/200 ml 1mM FFA <sup>2</sup> Násada/200 ml 0,5mM FFA



**Obrázek 4 Porovnání sorpčních kapacit biocharu a aktivního uhlí a vliv impregnace biocharu iontovými kapalinami**

## Závěr

Vzhledem k široce diskutované problematice polyfluorovaných kontaminantů ve složkách životního prostředí je zapotřebí vyvíjet nové inovativní metody, které budou efektivně odstraňovat zmíněné polutanty s ohledem na ekonomickou a ekologickou stránku procesu. Jednou z možností je aplikace alternativních práškových uhlíkatých sorbentů jako je například biochar. V této úvodní studii adsorpce Flufenamové kyseliny jako modelového polyfluorovaného kontaminantu bylo zjištěno, že adsorpce FFA na biochar nedosahuje adsorpčních kapacit konvenčního komerčně dostupného adsorbentu – práškového aktivního uhlí. Ovšem díky *in situ* impregnace levnými a komerčně dostupnými iontovými kapalinami (přídavek iontové kapaliny k adsorbentu při sorpci) lze dosáhnout stejné účinnosti odstranění FFA a taktéž i podobných sorpčních kapacit jako při použití AC. Jako nejúčinnější se jevílo využití směsi Aliquatu 336 (hydrofobní) rozpuštěného v 50% vodném benzalkonium chloridu (hydrofilní).

Z výsledků vyplývá, že využití biocharu v kombinaci s vybranými iontovými kapalinami je účinná a relativně levná metoda odstraňování polyfluorovaných polutantů z vod jako je například Flufenamová kyselina. Další navazující výzkum se bude zabývat bližší adsorpční studií (adsorpční kinetika, adsorpční izotermy) adsorpce Flufenamové kyseliny na biochar a vlivem impregnace tohoto sorbentu nejúčinnějšími iontovými kapalinami.

**Poděkování** za finanční podporu Studentské Grantové Soutěži 2020 (SGS\_2020\_001).

## Použitá literatura

- [1] *Flufenamic acid* [online]. Chemical book [cit. 2019-06-17]. Dostupné z: [https://www.chemicalbook.com/ProductMSDSDetailCB7118092\\_EN.htm](https://www.chemicalbook.com/ProductMSDSDetailCB7118092_EN.htm)
- [2] *Flufenamic acid* [online]. Pubchem [cit. 2019-06-17]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Flufenamic-acid>
- [3] *Flufenamic acid* [online]. Sigma Aldrich [cit. 2019-06-17]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/flufenamicacid2812353078911?lang=en&region=CZ>
- [4] TAVES, Donald R. Evidence that there are two forms of fluoride in human serum. *Nature*, 1968, 217.5133: 1050.

[5] JUNG, Chanil, et al. Competitive adsorption of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs on activated biochars: experimental and molecular modeling study. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 264: 1-9.

[6] KAMENICKÁ, Barbora; WEIDLICH, Tomáš. Alternative method for exhausted dye bath recycling based on removal of residual dissolved reactive anionic dyes. *Vlákna a textil, volume 25, issue: 3*, 2018.

[7] KAMENICKÁ, Barbora, et al. Applicability of voltammetric determination of diclofenac at carbon paste electrodes to the analysis of aqueous solutions purified by adsorption and/or ionic liquid-based ion exchange. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 2019, 150.3: 429-437.