

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO
Teknillinen tiedekunta
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Teknillisen kemian laboratorio
Kandidaatintyö

ANTIBIOOTTIEN POISTO VEDESTÄ ADSORPTIOLLA

Removal of antibiotics from water by adsorption

Sanna Ojanen

24.4.2008

SYMBOLILUETTELO

a	Freundlichin yhtälön vakio, -
a_{LF}	Langmuirin–Freundlichin yhtälön vakio, -
a_{RP}	Redlichin–Petterssonin yhtälön vakio, -
A_{col}	kolonnin poikkipinta-ala, m^2
A_{int}	partikkelien kokonaispinta-ala, m^2
A_p	partikkelin pinta-ala, m^2
b	Langmuirin yhtälön parametri, -
c^0	1 mol m^{-3}
c_i	i :n konsentraatio nestefaasissa, mol m^{-3}
$c_{i,e}$	i :n tasapaino konsentraatio nestefaasissa, mol m^{-3}
$c_{i,n}$	i :n neutraalin muodon konsentraatio, mol m^{-3}
$c_{i,p}$	i :n konsentraatio nestefaasissa huokosissa, mol m^{-3}
$c_{i,s}$	i :n konsentraatio nestefaasissa partikkelin ja nesteen rajapinnalla, mol m^{-3}
d_p	partikkelin halkaisija, m
D_f	diffusiviteetti nestefaasissa, $m \text{ s}^{-1}$
D_L	aksiaalisen dispersio vakio, $m \text{ s}^{-1}$
D_S	diffuusiokerroin partikkelin sisällä, $m \text{ s}^{-1}$
D_p	diffuusiokerroin huokosissa, $m \text{ s}^{-1}$
f_i	i :n aktiivisuuskerroin, -
k	Freundlichin yhtälön vakio, mol kg^{-1}
k_{ad}	adsorption nopeusvakio, mol s^{-1}
k_{de}	desorption nopeusvakio mol s^{-1}
k_f	aineensiirtokerroin nestefaasissa, $m \text{ s}^{-1}$
k_s	aineensiirtokerroin kiintoainefaasissa, $m \text{ s}^{-1}$
K_{LF}	Langmuirin–Freundlichin yhtälön vakio, -
K_{RP}	Redlichin–Petterssonin yhtälön vakio, -
K_S	kokonaisaineensiirtokerroin kiintoainefaasissa, $m \text{ s}^{-1}$
m	lineaarisen adsorptioisotermin parametri, -
m_{ad}	adsorbentin massa, kg
N	adsorptiopaikkojen määrä, -
q_i	i :n konsentraatio kiintoainefaasissa, mol m^{-3}
$q_{i,e}$	i :n tasapainokonsentraatio kiintoainefaasissa, mol m^{-3}
$q_{i,m}$	i :n maksimikonsentraatio kiintoainefaasissa, mol m^{-3}
\bar{q}_i	i :n keskimääräinen konsentraatio kiintoainefaasissa, mol m^{-3}
r	etäisyys partikkelin säteen suunnassa, m
r_{ad}	adsorptionopeus, mol s^{-1}
r_{de}	desorptionopeus, mol s^{-1}
R	yleinen kaasuvakio, $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Re	Reynoldsin luku, -
S_0	partikkelin suhteellinen pinta-ala, m^{-1}
Sc	Schmidtin luku, -
Sh	Sherwoodin luku, -
t	aika, s
t^*	stoikiometrinen läpäisy aika, s
T	lämpötila, K
u	virtausnopeus, $m \text{ s}^{-1}$
V_p	partikkelin tilavuus, m^3

x_i	i :n mooliosuus, -
z	korkeus, m
Z	kolonnin korkeus, m

β_{LF}	Langmuirin–Freundlichin yhtälön vakio, -
β_{RP}	Redlichin–Petterssonin yhtälön vakio, -
ε_b	kiintoainekerroksen huokoisuus, -
ε_p	partikkelin huokoisuus, -
μ	viskositeetti, Pa s
μ_i	i :n kemiallinen potentiaali
μ_i^0	i :n kemiallisen potentiaalin standardiarvo
ρ	tiheys, kg m ⁻³
θ	pinnan peittoaste, -
ΔH^0	adsorptioentalpia, J mol ⁻¹

SISÄLLYS

1 Johdanto.....	2
2 Antibiootit.....	2
2.1 Antibioottiluokat.....	4
2.2 Antibioottien pääsy vesistöihin	7
3 Adsorptio	10
3.1 Adsorption termodynamiikka	10
3.2 Adsorptiokinetiikka	15
3.3 Adsorptioon vaikuttavat tekijät	18
4 Adsorbentit	20
4.1 Aktiivihiili	21
4.2 Polymeerihartsit.....	24
4.3 Zeoliitit	26
4.4 Piidioksidi.....	27
4.5 Alumiinioksidi	28
4.6 Kitosaani	28
4.7 Hiilinanoputket	29
5 Antibioottien adsorptiomekanismija.....	30
5.1 Vetyxidosten muodostuminen ja hydrofobiset vuorovaikutukset.....	31
5.2 Ioninvaihto	32
5.3 Kompleksinmuodostus ja ligandinvaihtoreaktiot	32
6 Adsorptioprosessit vedenpuhdistuksessa.....	34
7 Adsorptiokolonnin mallinnus	36
7.1 Kolonnin dynamiikkaa	36
7.2 Adsorptiokolonnin mallinnusesimerkki	42
8 Johtopäätökset	50
Lähteet	52

1 Johdanto

Antibiootit ovat yleisesti käytettyjä lääkeaineita, joilla hoidetaan bakteeri-infektioita. Laajan käytön seurauksena antibiootteja kulkeutuu vesistöihin, joissa ne voivat häiritä ekosysteemiä. Uhkana on myös antibiooteille vastustuskykyisten bakteerikantojen kehittyminen. Biologinen jätevedenkäsittely ei riitä poistamaan antibiootteja jätevedestä. Sen sijaan adsorptiota voidaan hyödyntää antibioottien erotukseen.

Adsorptio on vedenkäsittelyssä yleisesti käytössä oleva menetelmä, joka soveltuu myös antibioottien poistoon. Adsorptiota on nimittäin käytetty antibioottien valmistuksessa etenkin vaikeasti uutettavien polaaristen amfoteeristen antibioottimolekyylien erottamiseen fermentoinnin jälkeen. Vedenkäsittelyssä adsorptioprosessit eroavat kuitenkin lääkeainevalmistuksessa käytettävistä prosesseista paljon jo suurten virtausmäärien takia. Tarve antibioottien poistoon vedestä on havaittu vasta viime vuosina, ja aiheeseen liittyviä julkaisuja on toistaiseksi melko vähän.

Tämän työn tarkoituksena on esitellä antibioottien adsorptiomekanismeja, vedenkäsittelyssä käytettäviä adsorptioprosesseja ja adsorbentteja, jotka soveltuvat antibioottien erottamiseen vedestä. Lisäksi työssä tarkastellaan yleisesti adsorption kinetiikkaa ja termodynamiikkaa sekä mallinnetaan panoskokeiden tulosten perusteella jatkuvatoimisen adsorptiokolonnin toimintaa.

2 Antibiootit

Antibiootit ovat mikro-organismien, esimerkiksi bakteerien, sienien, levien tai korallien tuottamia kemiallisia yhdisteitä, jotka hidastavat bakteerien tai muiden mikrobien kasvua jo pieninä pitoisuuksina. Antibiootteja käytetään sekä ihmisten että eläinten lääkintään ja karjaeläinten kasvua nopeuttamaan. Tieteellisessä kirjallisuudessa on esitetty yli 10 000 antibioottia, joista noin 6 100:lle on esitetty molekyyli rakenne, ja kaupallisia antibiootteja on noin 200 [1].

Antibioottien rakenteet vaihtelevat hyvin yksinkertaisista monimutkaisiin. Moolimassat ovat yleisesti 300–800 g/mol, mutta myös tätä suurempia moolimassoja esiintyy, aina yli 13 000 g/mol:aan saakka [1]. Pienten antibioottimolekyylien, joiden moolimassa noin 300 g/mol, tehollinen halkaisija on noin 1 nm [2].

Koska antibioottien molekyyliarakenteet ja niissä esiintyvät funktionaaliset ryhmät vaihtelevat paljon, myös antibioottien kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet vaihtelevat. Tällä on myös suuri merkitys antibioottien adsorptiossa. Adsorption kannalta merkittävimpiä ovat ionisoituvat funktionaaliset ryhmät [3]. Suurin osa antibiooteista on hyvin vesiliukoisia, joten ne eivät kerry elimistöön vaan ylimäärä poistuu erityksen mukana. Antibioottien polaarisuudesta kertovat niiden alhaiset oktanoli–vesi -jakautumiskertoimet (K_{ow}). Useille antibiooteille $\log K_{ow}$ -arvo on alle 1 [4].

Antibioottien toimintamekanismit voivat perustua soluseinän biosynteesin, proteiinien, RNA:n tai DNA:n synteesin inhibointiin tai solukalvojen vahingoittamiseen. Soluseinän biosynteesi tapahtuu vain bakteereilla, ei nisäkässoluilla. Esimerkiksi β -laktaamien toiminta perustuu tähän. DNA:ta vaurioittavat antibiootit, esim. adriamysiini, ovat haitallisia myös nisäkkäille. Adriamysiiniä käytetään kuitenkin syöpälääkkeenä, sillä sen on todettu olevan selektiivinen syöpäsoluja vastaan. [1]

Antibioottien maailmanlaajuisesti kulutukseksi on arvioitu 100 000–200 000 tonnia vuodessa [5]. Lääkeaineiden kulutusmäärät ilmoitetaan usein kulutettuina vuorokausiannoksina (Defined Daily Dose, DDD) tuhatta asukasta kohti päivässä tai vuodessa [6, 7]. Jos vuorokausiannos tunnetaan, voidaan maanlaajuinen kokonaiskulutus vuodessa laskea Vienon [6] mukaan yhtälöllä (1).

$$\begin{aligned} \text{Kulutus (kg)} &= \text{DDD (g)} \times \text{DDD}/1000 \text{ asukasta} \\ &\times \text{väkiluku}/1000000 \times 366 \end{aligned} \quad (1)$$

Euroopan maiden välisiä eroja antibioottien kulutusmäärissä on verrattu ESAC-tutkimuksessa. Vuorokausiannosten määrä tuhatta asukasta kohden vaihtelee

välillä 10:stä 30:een. Etelä-Euroopassa antibioottien kulutusmäärät ovat suurempia kuin pohjoisessa. Avohoidossa käytettävien antibioottien määrä vaihtelee eniten. [7]

Antibioottien käyttö karjan kasvunnopeuttajina on vähentynyt huomattavasti viime vuosina kiristyneen lainsäädännön myötä. Suomen rehuteollisuus luopui antimikrobisten kasvunestäjien lisäämisestä rehuun vapaaehtoisesti jo 1990-luvulla [8]. Eelan julkaiseman, FINRES-Vet-resistenssiohjelman liittyvän raportin mukaan Suomessa käytettiin vuonna 2004 eläinten lääkintään 13 300 kg mikrobilääkkeitä (aktiivista lääkeainetta). β -laktaamien osuus oli suurin, 66 %. [8]

2.1 Antibioottiluokat

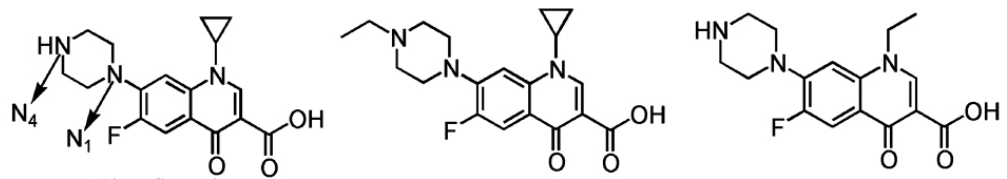
Antibiootit voidaan luokitella joko niiden kemiallisen rakenteen tai toimintamekanismin mukaan. Kummassakin tapauksessa luokittelu on vaikeaa. Molekyyliarakenteet vaihtelevat paljon, ja ne voivat olla hyvin monimutkaisia. Antibioottien toimintamekanismeja ei tunneta täydellisesti ja usein sama antibiootti voi vaikuttaa useammalla eri mekanismilla. [1]

Käytössä on yli 10 antibioottiryhmää, joita ovat esimerkiksi aminoglykosidit, ionoforit, β -laktaamit, makrolidit, polypeptidit, kinolonit, sulfonamidit, tetrasykliinit, streptogramiinit. Näistä kuusi on tärkeitä sekä ihmisten että eläinten lääkinnässä: aminoglykosidit, β -laktaamit, makrolidit, kinolonit, sulfonamidit ja tetrasykliinit [9].

Aminoglykosidit sisältävät kaksi tai useampia sokereita tai aminosokereita, jotka ovat yleensä liittyneenä sykli- tai aminosykliolirenkaaseen [9, 10] ja deoksistreptamiini- tai streptamiini-ryhmän [1]. Ne ovat hyvin polaarisia [9]. Happamalla pH-alueella aminoryhmät voivat protonoitua, jolloin molekyyli saa positiivisen varauksen, joka kiihdyttää adsorptiota negatiivisille pinnoille [9]. Ensimmäiset aminoglykosidit olivat streptomysiini ja streptomysiinisulfaatti. Aminoglykosidien käyttöä rajoittaa niiden toksisuus. [1]

Kaikkien β -laktaamien rakenteessa on β -laktaamirengas [1]. Niissä on myös karboksyylihapporyhmä, ja ne ovat siksi hyvin polaarisia [9]. β -laktaamien alaluokkia ovat penisilliinit, kefalosporiinit, karbapeneenit, monobaktaamit, nokardisiinit ja klavulaanihakot [1].

Fluorokinoloneilla on kaksi pK_a -arvoa, joista toinen on tyypillisesti 6–7 ja toinen 8–9, eli ne ovat varsin lähellä toisiaan [11]. Fluorokinolonit voivatkin esiintyä positiivisesti tai negatiivisesti varattuna tai kahtaisionina normaalilla jäteveden pH-alueella. Eri muotoja voi esiintyä myös samanaikaisesti. Fluorokinoloneilla ja kinoloneilla on taipumusta muodostaa komplekseja eri kationien kanssa [11]. Happamissa liuoksissa fluorokinolonit muodostavat suoloja, mikä voi vaikuttaa niiden liukoisuuteen [11]. pH vaikuttaa merkittävästi fluorokinolonien adsorptioon. Kuvassa 1 on esitetty kolme yleistä fluorokinolonia. Vasemmalla on siprofloksaksiini, keskellä enrofloksaksiini ja oikealla norfloksaksiini.

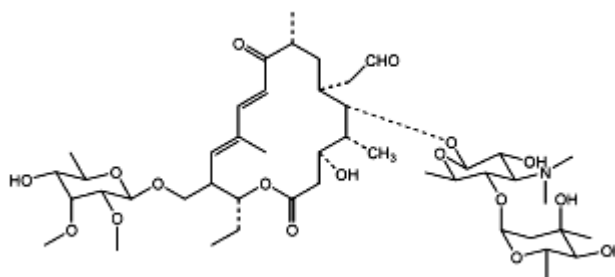


Kuva 1. Fluorokinoliantibiottien molekyylikaavoja: siprofloksaksiini, enrofloksaksiini ja norfloksaksiini [12].

Peptidiantibiotit, kuten proteiinit ja peptidihormonit, ovat koostuneet aminohapoista, jotka ovat liittyneet peptidisidoksin. Peptidiantibiooteissa esiintyvät aminohapot ovat kuitenkin erilaisia kuin proteiineissa ja peptidihormoneissa tyypillisesti esiintyvät. Lisäksi peptidiantibiooteilla on usein rengasrakenne [10]. Peptidiantibioottien moolimassa on 500–1 500 g/mol, mikä on paljon pienempi kuin peptidihormoneilla tai proteiineilla (proteiinien keskimääräinen moolimassa on 40 000 g/mol [13]). Poikkeuksiakin kuitenkin on: esimerkiksi elintarviketeollisuudessa säilöntäaineena käytettävän, lantibiootteihin (peptidiantibioottien alaryhmä) lukeutuvan nisiinin moolimassa on noin 35 000 g/mol [13].

Glykopeptideillä on syklinen peptidirakenne ja bifenyylijohdannaisia sisältäviä aminohapporyhmiä [1]. Nekin ovat siis aromaattisia ja voivat aminohappoluonteensa vuoksi esiintyä eri muodoissa eri pH-alueilla.

Makrolidit ovat makrosyklisiä laktoneja. [1] Tyypillisesti laktonirengasrakenteessa on 12, 14 tai 16 atomia, mutta myös hyvin suuria rengasrakenteita (yli 40 atomia) on olemassa. Renkaan koko vaikuttaa antibiootin aktiivisuuteen, ja erikokoisia makrolideja käytetään eri tarkoituksiin: pieniä 10–16-renkaisia bakteereita vastaan, 16–40-renkaisia hiivoja ja sieniä vastaan ja suurempia virusten ja syöpäsolujen tuhoamiseen. Makrolideilla on useita funktionaalisia ryhmiä. Useimmissa makrolideissa on amiiniryhmiä, jotka tekevät molekyylin emäksiseksi [10]. pK_a -arvot vaihtelevat välillä 7,1:stä 9,2:een [14]. Kuvassa 2 on esitetty molekyylikaava tylosiinille, jonka laktonirenkaassa on 16 atomia.

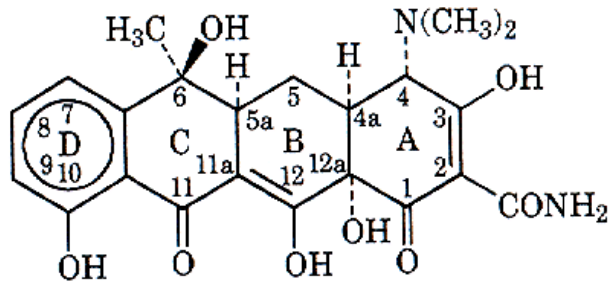


Kuva 2. Makrolideihin kuuluvan tylosiinin molekyylikaava [14].

Ansamakrolideissa on aromaattisia bentseeni- tai naftaleeni-tyyppisiä ryhmiä, jotka ovat silloittuneet alifaattisten ketjujen avulla. Yksi aromaattisten ja alifaattisten osien liitoskohdista on aina amidisidos. Molekyylin ydin on joko naftokinoni tai bentsokinoni. [1]

Polyeetterit koostuvat useista syklisistä eetteri- ja ketaalirakenteista (tetrahydrofuraani ja tetrahydropyraani) sekä karboksyylihapporyhmästä. [1] Polyeetterit ovat toimintamekanisminsa mukaan ionoforeja, eli ne pystyvät kuljettamaan ioneja solukalvon läpi [13].

Tetrasykliinin rakenteessa on neljä 6-rengasta lineaarisesti järjestäytyneenä [10]. Rakenteessa on biologisen aktiivisuuden kannalta tärkeä konjugoitunut järjestelmä ketoni- ja enoli-ryhmiä [10]. Tetrasykliinin molekyylikaava on esitetty kuvassa 3. Tetrasykliinimolekyylissä on kolme ionisoituvaa ryhmää: trikarbonyyli, dimetyyliamiini ja fenolinen β -disetoni (pKa-arvot vesiliuoksessa 3,3, 7,8 ja 9,6) [15]. Muut tetrasykliinantibiootit ovat tetrasykliinin johdannaisia. Kaikilla niillä on sama perusrakenne ja samat funktionaaliset ryhmät, vain substituutit vaihtelevat [13]. Muiden tetrasykliinien pKa-arvot ovat hyvin lähellä tetrasykliinin arvoja [3]. Tetrasykliinien stabiilisuus vaihtelee, mutta sorptio-ominaisuudet ovat hyvin samanlaiset eri tetrasykliinien kesken [3].



Kuva 3. Tetrasykliinin molekyylikaava [13].

2.2 Antibioottien pääsy vesistöihin

Jopa 90 % lääkkeenä käytetystä antibiootista voi poistua elimistöstä suoraan tai hajoamistuotteina erityksen mukana [16]. Myös hajoamistuotteissa on usein jäljellä osa lääkeaineen aktiivisuudesta [6]. Kunnallisten jätevesien ja maatalouden valumavesien mukana lääkeaineet kulkeutuvat vesistöihin. Antibioottien runsaan käytön seurauksena ympäristöön pääsevät määrät voivat olla suhteellisen suuria.

Huangin *et al.* tutkimuksessa [9] mitatut antibiootikonsentraatiot käsittelemättömässä jätevedessä olivat 3–27 000 ng/L. Yhdysvalloissa yleisimpiä vedessä esiintyviä antibiootteja ovat sulfonamidit, fluorokinolit ja makrolidit. Sulfametoksatsoli, siprofloksasiini ja atsitromysiini ovat yleisimpiä

kotitalousjätevedessä ja sulfametatsiini ja tylosiini maatalouden valumavesissä. [9]

Koska antibiootit vaikuttavat mikrobien kasvuun voimakkaasti, ne tuhoavat ja muokkaavat luontaisia mikrobikantoja ja häiritsevät siten koko ekosysteemiä. Antibioottien on todettu vaikuttavan esimerkiksi typpikiertoon. Antibioottien laaja esiintyminen voi johtaa nopeasti vastustuskykyisten mikrobikantojen kehittymiseen. Erityisen suuri riski vastustuskykyisten mikrobikantojen kehittymiseen on sellaisilla antibiooteilla, joita käytetään laajalti sekä ihmisten että eläinten lääkitsemiseen. Antibiootit voivat päästä vesistöistä myös kastelu- ja juomaveteen. Juomavesistä mitatut lääkeainepitoisuudet ovat tyypillisesti alle 10 ng/L [6]. Kroonisesta altistumisesta pienille antibioottipitoisuuksille aiheutuvia terveysvaikutuksia ei tunneta hyvin.

Muihin ksenobiootteihin kuten PCB- ja PAH-yhdisteisiin verrattuna antibiootit ovat hyvin poolisia ja vesiliukoisia ja kulkeutuvat siksi paremmin vesistöissä [17]. Monilla antibiooteilla on voimakas taipumus adsorboitua sedimentteihin [6]. Hitaasti hajoavat ja heikosti maa-ainekseen adsorboituvat antibiootit voivat kulkeutua kauempaa, ja niiden esiintyminen vesistöissä on siksi todennäköisintä. Toisaalta Huang *et al.* [9] ovat esittäneet, että hajoamattomat antibiootit, joilla on taipumus tarttua kiintoaineeseen, voivat kulkeutua merkittävässä määrin lähellä sijaitseviin vesistöihin kolloidisen materiaalin mukana. Esimerkkinä tällaisista antibiooteista ovat tetrasykliinit [9].

Antibiootit eivät ole pysyviä yhdisteitä ympäristössä. Valumavesien mukana kulkeutuvat antibiootit suodattuvat maaperän läpi ja voivat hajota biologisesti. Pintavesissä antibiootit laimenevat ja voivat hajota fotolyttisesti. Antibioottien laaja esiintyminen vesistöissä viittaa jatkuvaan päästölähteeseen.

Suomessa antibiootteja ja muita lääkeaineita päästetään yleisesti hyvästä jätevedenpuhdistusjärjestelmästä huolimatta vesistöihin merkittäviä määriä. Esimerkiksi fluorokinoloneja on jätevedenpuhdistuslaitosten ulosvirtauksesta mitattu pitoisuuksia, joiden suuruusluokka on µg/L. Antibioottien määrä puhdistetussa vedessä vaihtelee kausiluontoisesti virtausmäärän mukana. Keväisin

lumen sulaessa ja sateisina kausina vesistöistä on mitattu tavallista suurempia antibioottipitoisuuksia, sillä silloin jätevedenpuhdistuksen viipymäaika lyhenee. [18]

Jätevedenpuhdistuslaitokset on suunniteltu pääasiassa orgaanisen aineksen, ravinteiden ja kiintoaineiden poistoon jätevedestä. Pieninä pitoisuuksina esiintyviä epäpuhtauksia kuten lääkkeitä ei ole huomioitu perinteisten jätevedenpuhdistusprosessien suunnittelussa. Ne voivat kuitenkin osittain poistua jätevedenpuhdistusprosessissa hajoamalla tai sorptiolla biomassaan.

Aineen kiinnittyminen biomassaan voi perustua joko absorptioon tai adsorptioon. Antibioottien ionisesta luonteesta adsorptio on niille ominaisempi kiinnittymistapa. Esimerkiksi fluorokinoloneilla adsorptio perustuu positiivisesti varautuneiden aminoryhmien ja mikrobien negatiivisesti varautuneiden soluseinämien välisiin sähköstaattisiin vuorovaikutuksiin [6].

Antibiootit eivät ole kovin herkästi biohajoavia. Talvikuukausien aikana jäteveden lämpötilan ollessa alhainen biohajoaminen on erityisen hidasta [6]. Jossakin määrin biohajoavia ovat β -laktaamit, aminoglykosidit ja osa makrolideista, kun taas sulfonamidien, tetrasykliinien ja kinolonien biohajoaminen ei ole merkittävää [9].

Jätevedestä poistuneet antibiootit jäävät pääasiallisesti hajoamattomina lietteeseen. Fluorokinolonien hajoamista lietteenkäsittelyssä on tutkittu ja niiden on todettu kestävän anaerobisessa prosessissa hajoamattomina. Käsitelty liete käytetään usein maanparannukseen, jolloin antibiootit voivat kulkeutua sen mukana maaperään. [18]

Joillakin jätevedenpuhdistamoilla vesi johdetaan aktiivilieteprosessin ja laskeutuksen jälkeen vielä jatkokäsittelyyn. Jatkokäsittelymenetelmiä ovat muun muassa kemiallinen hapetus (esimerkiksi otsonointi) ja desinfektio. Jatkokäsittely on todettu tehostavan antibioottien poistumista. [6]

Otsonoinnissa antibioottimolekyylit hapettuvat. Joidenkin antibioottien, esimerkiksi siprofloksasiinin, biokemiallisesti aktiiviset ryhmät eivät kuitenkaan ensisijaisesti hapetu otsonoinnissa, jolloin antibiootti voi säilyä aktiivisena. Ongelmana on myös mahdollisesti haitallisten hapetustuotteiden muodostuminen. [6]

Desinfektioon voidaan käyttää klooriyhdisteitä tai UV-valoa. Antibiootit voivat hapettua kloorauksessa, mutta hapettuminen ei ole yhtä tehokasta kuin otsonoinnissa [6]. UV-valo hajottaa antibiootteja, mutta desinfektioon käytettävä määrä ei ole riittävä kaikille antibiooteille [6]. Fotolyyttiselle hajoamiselle herkkiä ovat erityisesti kinolonit ja tetrasykliinit [9].

3 Adsorptio

Adsorptio on pintakemiallinen ilmiö, jossa molekyylit tarttuvat rajapintaan. Adsorptio voi tapahtua millä tahansa faasien välisellä rajapinnalla, mutta yleensä se käsitetään tapahtuvaksi kiintoaineen ja kaasun tai kiintoaineen ja nesteen välisellä rajapinnalla. Poistettaessa antibiootteja vesiliuoksesta adsorptiolla kyseessä on adsorptio neste–kiintoaine-rajapinnalla. Kiinnittyviä molekyylejä kutsutaan adsorbaateiksi ja molekyylit vastaanottavaa materiaalia adsorbentiksi.

Adsorptio voi olla ilmiönä fysikaalinen (fysisorptio) tai kemiallinen (kemisorptio). Kemisorptiossa adsorbaatin ja adsorbentin välille muodostuu kemiallisia sidoksia, kun taas fysisorptiossa adsorbaatin kiinnittyminen perustuu pääasiallisesti heikkoihin van der Waalsin voimiin. Kemisorption tapauksessa adsorptio tapahtuu aina vain yhteen kerrokseen. Sen sijaan fysisorptiossa adsorbentin pinnalle tarttuneen kerroksen ja vapaiden adsorbaattimolekyylien välinen vuorovaikutus voi johtaa monikerrosadsorptioon.

3.1 Adsorption termodynamiikka

Tasapainotilanteessa adsorbaatin i kemiallinen potentiaali μ_i on yhtä suuri nestefaasissa ja kiintoainefaasissa. Kemiallinen potentiaali määritellään yhtälöllä

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(f_i \frac{c_i}{c^0} \right) \quad (2)$$

μ_i^0	i :n kemiallisen potentiaalin standardiarvo
R	yleinen kaasuvakio
T	lämpötila
c_i	i :n konsentraatio, mol m ⁻³
c^0	1 mol m ⁻³
f_i	i :n aktiivisuuskerroin.

Kemiallisen potentiaalin yhtälössä esiintyy aktiivisuutta kuvaava kerroin. Käytännössä aktiivisuuskertoimia ei tunneta, joten potentiaaliyhtälöt on ratkaistava iteratiivisesti. Laskennan yksinkertaistamiseksi adsorption termodynamiikkaa kuvataan yleisesti adsorptioisotermeillä, jotka onnistuvat yleensä kuvaamaan adsorptiosysteemiä riittävän hyvin. Adsorptioisotermien oletuksena on yhteen kerrokseen tapahtuva fysisorptio, poikkeuksena kuitenkin monikerrosadsorptiota kuvaava BET-isotermi. Tunnetuimmat adsorptioisotermit ovat Langmuirin ja Freundlichin isotermit.

Langmuirin isotermin oletukset ovat seuraavat [19]:

1. Adsorbentin pinta on yhtenäinen, ja adsorptio voi tapahtua vain tietyille paikoille, joita on N kappaletta.
2. Adsorboituneiden molekyylien välillä ei ole vuorovaikutusta.
3. Adsorptio tapahtuu vain yhteen kerrokseen.

Tasapainotilassa adsorptionopeus ja desorptionopeus ovat yhtä suuria. Desorptionopeus riippuu ainoastaan miehitettyjen adsorptiopaikkojen lukumäärästä.

$$r_{de} = k_{de} \theta N \quad (3)$$

θ	pinnan peittoaste
k_{de}	desorption nopeusvakio.

Adsorptioninopeus riippuu vapaiden adsorptiopaikkojen lukumäärästä ja adsorbaatin i konsentraatiosta, joka on tasapainotilassa vakio $c_{i,e}$.

$$r_{ad} = k_{ad}(1 - \theta)Nc_{i,e}, \quad (4)$$

k_{ad} adsorption nopeusvakio.

Tasapainotilassa pätee siis

$$r_{de} = k_{de}\theta N = r_{ad} = k_{ad}(1 - \theta)Nc_{i,e}. \quad (5)$$

Peittoasteelle voidaan johtaa yhtälö

$$\theta = \frac{bc_{i,e}}{1 + bc_{i,e}} \quad (6)$$

b vakio k_{ad}/k_{de} .

Langmuirin yhtälön oletuksista seuraa, että peittoaste on adsorboituneen määrän q_i suhde maksimimäärään $q_{i,m}$, joka voi adsorboitua yhteen kerrokseen. Adsorboitunut määrä ilmaistaan massana adsorbentin massaa m_{ad} kohden. Usein Langmuirin yhtälö esitetään muodossa

$$q_{i,e} = \frac{bq_m c_{i,e}}{1 + bc_{i,e}}. \quad (7)$$

Edellä esitetty yhtälön johto on kaasujen adsorptiolle kiintoaineen pinnalle. Yksikerrosadsorptio-oletuksen vuoksi Langmuirin yhtälön käyttö neste-kiinteä-adsorptiossa on rajoittunut pieniin konsentraatioihin [20]. Vedenpuhdistuksessa esiintyvät antibioottikonsentraatiot ovat niin pieniä, että Langmuirin yhtälöä voidaan hyvin soveltaa.

Antibiootteja poistettaessa vesiliuoksessa on useita komponentteja, jotka voivat adsorboitua. Kilpailevat adsorbaatit vievät osan adsorptiopaikoista. Sen seurauksena haluttua komponenttia adsorboituu vähemmän. Kahden komponentin systeemissä Langmuirin yhtälö saa muodon

$$q_{1,e} = \frac{b_1 q_m c_{1,e}}{1 + b_1 c_{1,e} + b_2 c_{2,e}} \quad (8)$$

Yhtälössä (8) b_1 ja b_2 ovat komponenttien 1 ja 2 Langmuirin yhtälön parametreja. Vastaavasti Langmuirin yhtälö voidaan laajentaa myös useamman komponentin seokselle.

Toinen hyvin yleinen adsorptioisotermi on Freundlichin kehittämä. Freundlichin yhtälö nestefaasista kiintoaineeseen tapahtuvalle adsorptiolle on

$$q_{i,e} = k \left(\frac{c_{i,e}}{c^0} \right)^a \quad (9)$$

k, a vakioita.

Freundlichin yhtälön oletukset eroavat Langmuirin yhtälön oletuksista siinä, että adsorbenttin pinnan ei tarvitse olla täysin homogeeninen. Pinnalla voi olla erilaisia adsorptiopaikkoja, joiden adsorptiolämpö vaihtelee. Siinä missä Langmuirin isotermi perustuu fysiikan lakeihin, Freundlichin isotermi on kokeellinen yhtälö. Se on voimassa vain laimeille liuoksille, sillä adsorboitunut määrä lähestyy ääretöntä, kun konsentraation annetaan lähestyä ääretöntä, mikä on yksikerrosadsorptio tapauksessa mahdotonta.

Usein Langmuirin ja Freundlichin isotermit kuvaavat adsorptiosysteemiä riittävän hyvin. Antibioottien adsorptiota käsittelevissä tutkimuksissa onkin käytetty useimmiten juuri näitä isotermejä. On kuitenkin kehitetty myös muita adsorptioisotermejä, joissa on useampia parametreja. Esimerkki niistä on Redlichin–Petersonin isotermi, joka esitetään yhtälöllä

$$q_{i,e} = \frac{K_{RP}c_{i,e}}{1 + a_{RP}c_{i,e}^{\beta_{RP}}}. \quad (10)$$

Redlichin–Petersonin adsorptioisotermissä on kolme parametria: K_{RP} , a_{RP} ja β_{RP} . β_{RP} saa arvoja välillä 0:sta 1:een. Kun sen arvo on 1, yhtälö pelkistyy Langmuirin isotermiksi [21].

Goyne *et al.* ovat soveltaneet Langmuirin–Freundlichin yhtälöä, joka yhdistää Langmuirin ja Freundlichin isotermit. [22] Myös tässä yhtälössä on kolme parametria: K_{LF} , a_{LF} ja β_{LF} .

$$q_{i,e} = \frac{K_{LF}a_{LF}c_{i,e}^{\beta_{LF}}}{1 + a_{LF}c_{i,e}^{\beta_{LF}}}. \quad (11)$$

Monikomponenttiseoksille on kehitetty kattavampia adsorptioisotermeja, joiden avulla voidaan huomioida kilpailevien aineiden adsorptio. Esimerkkejä antibioottien adsorptiota tutkittaessa käytetyistä monikomponenttiseosten isotermeistä ovat laajennettu Langmuirin isotermi ja Ideal Adsorbed Solution Theory [23].

Jos Langmuirin yhtälön parametri b on määritetty eri lämpötiloissa, voidaan adsorptioprosessin entalpiamuutos eli adsorptioentalpia laskea van't Hoffin yhtälöllä

$$\frac{d \ln b}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (12)$$

T lämpötila
 ΔH^0 adsorptioentalpia.

Adsorptioentalpia kertoo, onko adsorptioprosessi endo- vai eksoterminen. Sen suuruudesta voidaan päätellä, onko adsorptio fysisorptiota vai kemisorptiota. Fysisorption entalpiamuutos on pieni (alle 40 kJ/mol), sillä kemiallisiin sidoksiin

verrattuna ionisten vuorovaikutusten sitoma energia on vähäistä [24]. Yleensä adsorptio on eksotermista. Oletuksena van't Hoffin yhtälöä käytettäessä on, että adsorptioentropia ja -entalpia ovat vakioita tutkittavalla lämpötilavälillä. Saikia on kuitenkin havainnut, että tämä ei välttämättä päde adsorboitaessa biomolekyyliä vesiliuoksesta [25].

3.2 Adsorptiokinetiikka

Adsorptiokolonnissa tasapaino ei usein ehdi asettua, joten adsorption kinetiikka on tunnettava kolonnin mallintamiseksi. Adsorptiossa adsorbaatti kulkeutuu ensin diffuusiolla adsorbenttien pinnalle ja siitä edelleen pinnan huokosiin ja lopulta kiinnittyy aktiivisiin kohtiin. Aineensiirtovaiheet ovat reaktion kokonaisnopeuden kannalta määrääviä, sillä niihin verrattuna varsinainen adsorptio on yleensä hyvin nopeaa [26].

Jos adsorbenttipartikkelit oletetaan homogeenisiksi palloiksi, joissa diffusiviteetti on vakio D_s , voidaan partikkelin sisäinen diffuusio kuvata yhtälöllä

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q_i}{\partial r} \right) \quad (13)$$

r etäisyys partikkelin keskipisteestä säteen suunnassa.

Jos huomioidaan partikkelin pinnalla ja huokosissa tapahtuva diffuusio, saadaan totuudenmukaisempi malli:

$$(1 - \varepsilon_p) \left(\frac{\partial q_i}{\partial t} \right) + \varepsilon_p \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \varepsilon_p D_p \left(\frac{\partial c_i}{\partial r} \right) + r^2 (1 - \varepsilon_p) D_s \left(\frac{\partial q_i}{\partial r} \right) \right] \quad (14)$$

ε_p partikkelin huokoisuus

D_p diffusiviteetti huokosissa.

Diffuusiokertoimien D_p ja D_s määrittäminen erikseen on hankalaa. Siksi partikkelin pinnalla tapahtuva diffuusio jätetään usein huomioimatta, jolloin yhtälö (14) supistuu muotoon

$$(1 - \varepsilon_p) \left(\frac{\partial q_i}{\partial t} \right) + \varepsilon_p \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \varepsilon_p D_p \left(\frac{\partial c_i}{\partial r} \right) \right]. \quad (15)$$

Kun i :n konsentraatio kiintoainefaasissa on tasapainossa nestefaasin konsentraation kanssa, ja tasapainoyhtälö tunnetaan, on yhtälö (15) kätevää esittää muodossa

$$(1 - \varepsilon_p) \left(\frac{\partial q_i}{\partial c_i} \right) \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right) + \varepsilon_p \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \varepsilon_p D_p \left(\frac{\partial c_i}{\partial r} \right) \right]. \quad (16)$$

Tästä saadaan edelleen sievennetty muoto

$$\left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right) \left[\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) \left(\frac{\partial q_i}{\partial c_i} \right) \right] = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \varepsilon_p D_p \left(\frac{\partial c_i}{\partial r} \right) \right]. \quad (17)$$

Ennen partikkelin sisäistä aineensiirtovaihetta adsorbaatin on kulkeuduttava nesteestä partikkelien pinnalle. Tämän aineensiirtovaiheen nopeutta kuvaa aineensiirtokerroin k_f . Jos kuvitellaan adsorbenttipartikkeleita ympäröimään ohut kerros, jossa ei tapahdu sekoittumista, on aineensiirron ajava voima kerroksen läpi lineaarinen. Adsorbaatin keskimääräisen konsentraation muutos ajan funktiona tällöin

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = k_f S_0 (c_i - c_{i,s}) \quad (18)$$

$c_{i,s}$	i :n konsentraatio nestefaasissa partikkelin ja nesteen rajapinnalla
S_0	partikkelin ominaispinta-ala
\bar{q}_i	i :n keskimääräinen konsentraatio kiintoainefaasissa.

Partikkelin ominaispinta-ala määritellään yhtälöllä

$$S_0 = \frac{A_p}{V_p} \quad (19)$$

A_p partikkelin pinta-ala
 V_p partikkelin tilavuus.

Jos myös kiintoainefaasille sovelletaan samaa filmiteoriaa kuin nestefaasille yhtälössä (18), saadaan yhtälö

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = k_s S_0 (q_i - \bar{q}_i) \quad (20)$$

k_s aineensiirtokerroin kiintoainefaasissa.

Koska partikkelin pinnalle oletettu kerros on äärettömän ohut, oletetaan, ettei siihen kerry ainetta, vaan aineensiirtovirta nestefaasista pinnalle on yhtä suuri kuin pinnalta kiintoaineen sisälle. Yhtälöistä (18) ja (20) saadaan tällöin

$$k_f S_0 (c_i - c_{i,s}) = k_s S_0 (q_i - \bar{q}_i). \quad (21)$$

Pinnalla $c_{i,s}$ ja q_i ovat tasapainossa. Jos oletetaan, että voimassa on lineaarinen adsorptioisotermi $q_{i,e} = m c_i$, saadaan yhtälöstä (21) johdettua

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = K_s S_0 (q_{i,e} - \bar{q}_i). \quad (22)$$

K_s on kiintoainefaasin kokonaisaineensiirtokerroin, joka määritellään

$$\frac{1}{K_s} = \frac{m}{k_f} + \frac{1}{k_s}. \quad (23)$$

Aineensiirtoa kiintopetikononissa on käsitelty tarkemmin luvussa 7.

3.3 Adsorptioon vaikuttavat tekijät

Adsorptiossa on kyse vuorovaikutusvoimista adsorbentin ja adsorbaatin välillä. Siksi merkittävin adsorption tehokkuuteen vaikuttava tekijä on näiden aineiden kemialliset luonteet, esimerkiksi polaarisuus. Kun adsorbenttina on aktiivihiili, pätee erilaisten aineiden adsorptiolle seuraavat pääsäännöt [27]:

- heikosti veteen liukeneva adsorboituu hyvin
- suurikokoiset molekyylit adsorboituvat paremmin kuin pienet, ellei huokoskoko rajoita adsorptiota
- hydroksyyli-ryhmä heikentää adsorptiota
- aminoryhmä heikentää adsorptiota voimakkaasti
- sulfoniryhmä yleensä heikentää adsorptiota
- nitro-ryhmä parantaa adsorptiota
- aromaattiset yhdisteet yleensä adsorboituvat paremmin kuin alifaattiset
- ketjurakenne haaroittuneisuus tehostaa yleensä adsorptiota
- substituentin vaikutus riippuu sen asemasta (orto-, para-, meta-...)
- ionisoituva molekyyli adsorboituu hyvin heikosti.

Myös liuotin, johon adsorbaatti on liuenneena, vaikuttaa adsorptiotehokkuuteen. Mitä enemmän liuenneen aineen ja liuottimen kemialliset ominaisuudet muistuttavat toisiaan, sitä vaikeampaa erotus on. Esimerkiksi orgaanisen aineen poistaminen vesiliuoksesta on helpompaa kuin orgaanisesta liuottimesta. Toisaalta taas hydrofiilisten molekyylien poisto vesiliuoksesta on hankalaa.

Kilpailevat adsorbaatit miehittävät adsorptiopaikkoja ja heikentävät siten halutun adsorbaatin kiinnittymismahdollisuuksia. Jätevesi voi monimutkaisena seoksena sisältää hyvin monia adsorptiopaikoista kilpailevia komponentteja. Adsorptioprosessia ei voidakaan optimoida täysin esim. yhdelle antibiootille vaan antibioottien poisto on vain osa liuenneiden aineiden poistoa.

Koska adsorptio tapahtuu adsorbentin pinnalla, suuri ominaispinta-ala on edullinen adsorptiolle. Ominaispinta-alaa kasvattaa adsorbentin huokoisuus. Aktiivisesta pinta-alasta vain hyvin pieni osa on varsinaisesti ulkopinnalla, ja siksi huokoisuus vaikuttaa enemmän ominaispinta-alaan kuin esimerkiksi partikkelikoko. Esimerkiksi aktiivihiilen aktiivisista adsorptiopaikoista yli 99 % on partikkelin sisäosissa [26].

Mikäli adsorboitavat molekyylit ovat suuria, kuten monet antibioottimolekyylit, adsorbentin huokoskoko on hyvin merkittävä. Suuret molekyylit eivät mahdu pieniin huokosiin, jolloin adsorptio rajoittuu vain adsorbentin pinnalle eikä ole tällöin kovin tehokasta. Toisaalta pienille adsorbaattimolekyyleille kannattaa valita adsorbentti, jonka huokoskoko on pieni. Tällöin adsorption selektiivisyys on korkea, sillä ainoastaan toivotut adsorbaattimolekyylit pääsevät kiinnittymään adsorptiopaikkoihin.

Mikäli pH:n muutos saa adsorbaatin ionisoitumaan, pH vaikuttaa adsorptioon. Tämä on yleinen tilanne monilla antibiooteilla. Sitä on käsitelty tarkemmin kappaleessa 5. Ionimuodossa adsorbaatit eivät miehity adsorptiopaikkoja yhtä tiiviisti kuin sähköisesti neutraalissa muodossa, koska samanmerkkiset ionit hylkivät toisiaan [27].

Myös adsorbentin pinnan varaus voi muuttua pH:n vaihdella. Jos adsorbaatti-ionien ja adsorbentin pinnan varaukset ovat erimerkkiset, on niiden välillä voimakas sähköinen vetovoima, joka tehostaa adsorptiota. Hyvin happamissa olosuhteissa on myös mahdollista, että adsorbentti hajoaa. Esimerkiksi alumiinioksidin tapauksessa alumiini voi liueta ja muodostaa komplekseja antibioottimolekyylien kanssa [22].

Adsorptioon vaikuttaa myös operointilämpötila. Reaktiionopeuden lämpötilariippuvuus noudattaa yleisesti Arrheniuksen yhtälöä. Lämpötilan nosto nopeuttaa desorptiota, sillä lämpötilan noustessa adsorboituneiden molekyylien värähtelyliike kiihtyy. Toisaalta myös adsorptiionopeus kasvaa, sillä adsorbaattimolekyylit törmäävät todennäköisemmin kiintoaineen pintaan, kun niiden liike nestefaasissa kiihtyy. Veden puhdistuksessa lämpötila on yleensä

alhainen ja pysyy melko vakiona, joten lämpötilan vaikutus voidaan jättää huomioimatta.

Myös liuoksen ionivahvuus vaikuttaa adsorptioon. Liuoksen ionivahvuutta voidaan kasvattaa lisäämällä elektrolyyttejä. Esimerkiksi epäorgaanisia suoloja voidaan käyttää. Ionivahvuuden ollessa suuri antibioottien väliset hydrofobiset vuorovaikutukset voivat kumota elektrostaattiset repulsiiviset voimat, jolloin antibiootit muodostavat aggregaatteja [15]. Suuret aggregaatit eivät välttämättä mahdu adsorbenttiin huokosiin, jolloin adsorptiokyky alenee. Toisaalta, jos aggregoituminen tapahtuu huokosissa, adsorptio voi nopeutua ja tehostua. Jos adsorboitava aine on ionimuodossa, vierekkäiset adsorboituneet ionit hylkivät toisiaan. Tätä hylkimisvoimaa voidaan heikentää liuoksen ionivahvuutta kasvattamalla. Liuoksen ionit, joilla on vastakkainen varaus, asettuvat adsorboituneiden ionien väliin, jolloin adsorbenttiin pinta saadaan tiiviimmin täytettyä. [27]

4 Adsorbentit

Kuten edellisessä kappaleessa todettiin, adsorbentti valinnalla on suuri vaikutus adsorptioproessin tehokkuuteen. Adsorbenttiin tärkeitä ominaisuuksia ovat muun muassa ominaispinta-ala, huokoisuus, huokoskoko, selektiivisyys ja kestävyys. Myös hinta on olennainen tekijä adsorbentti valinnassa erityisesti silloin, kun adsorptio on osa vedenpuhdistusprosessia, jossa käsiteltävät virtausmäärät ovat hyvin suuria. Käyttökustannuksiin vaikuttaa myös adsorbenttiin regeneroitavuus. Hankintahinnaltaan kallis mutta helposti regeneroitava, kestävä adsorbentti voi olla kokonaiskustannuksiltaan edullisin pitkän käyttöikänsä ansiosta.

Adsorbenttiin selektiivisyyteen vaikuttaa sen vapaat, reaktiiviset ryhmät ja niiden taipumus muodostaa sidoksia halutun adsorbaatin kanssa. Lisäksi selektiivisyyteen vaikuttaa huokoskoko. Antibioottimolekyylit ovat yleensä melko suuria, joten ne eivät mahdu kovin pieniin huokosiin, jolloin pienissä huokosissa olevat adsorptiopaikat jäävät täyttämättä. Vedenpuhdistuksessa hyvä selektiivisyys ei ole niin olennaista kuin antibioottien erotuksessa niiden valmistuksen yhteydessä, sillä antibiootteja ei ole tarkoitus ottaa talteen. On

kuitenkin tärkeää, ettei adsorbentti suosi vesimolekyylien adsorptiota antibioottimolekyylien kustannuksella.

Adsorbentti voi olla kemialliselta luonteeltaan poolinen tai pooliton. Voimakkaasti pooliset adsorbentit ovat hydrofiilisiä, eli ne sitovat yleensä enemmän vettä kuin poolittomia orgaanisia aineita, eikä niitä siksi voida soveltaa laajasti vedenkäsittelyssä. Poolisia adsorbentteja ovat useimmat zeoliitit, silikageeli ja aktivoitu alumiinioksidi. Poolittomista adsorbenteista yleisimmät ovat aktiivihiili ja piikalsiitti. Adsorptio poolittomalle pinnalle johtuu pääasiassa van der Waals -voimista. Sidosenergia on tällöin pieni, ja muodostuvat sidokset ovat heikkoja.

Amorfisia adsorbentteja ovat mm. aktiivihiili, aktivoitu alumiinioksidi ja silikageeli. Amorfisten adsorbenttien ominaispinta-ala on tyypillisesti 200–1 000 m²/g. Aktiivihiilen ominaispinta-ala voi olla jopa 1 500 m²/g. Näin suuri ominaispinta-ala tarkoittaa kuitenkin, että fyysikaalinen kestävyys on heikko. Ominaispinta-ala lasketaan BET-yhtälön avulla. [28]

4.1 Aktiivihiili

Aktiivihiili on vedenpuhdistuksessa yleisin adsorbentti. Sitä on käytetty 1800-luvulta saakka, joten sen ominaisuudet tunnetaan hyvin, ja se on edullinen muihin adsorbenttimateriaaleihin verrattuna [29].

Aktiivihiiltä valmistetaan hiiltä sisältävästä materiaalista, kuten kivihiilestä, sahajauhasta tai pähkinänkuorista. Eri raaka-aineesta valmistetun aktiivihiilen adsorptio-ominaisuudet vaihtelevat. Esimerkiksi kivihiilestä valmistetun GAC:n huokoskoko on suurempi kuin kookospähkinän kuorista valmistetun, minkä seurauksena sen adsorptiokyky tetrasykliinien poistossa on parempi [30].

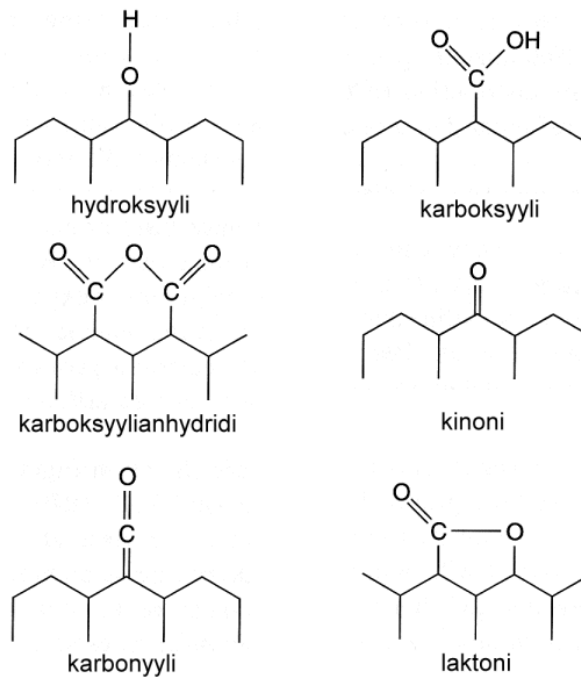
Aktiivihiilen valmistusprosessi on kaksivaiheinen. Ensimmäinen vaihe on pyrolyysi. Pyrolyysissä hiiltä lukuun ottamatta kaikki muu materiaali palaa pois. Pyrolyysivaiheessa voidaan käyttää metallioksideja lisäämään huokosten muodostusta. Pyrolyysin jälkeen hiili yleensä vielä aktivoidaan hapettavan

kaasun, esimerkiksi vesihöyryn avulla. Aktivoinnissa hiili hapettuu osittain, jolloin muodostuva hiilimonoksidikaasu synnyttää huokosia. Aktivointiaika vaikuttaa lopputuotteen huokoskokoon. Aktiivihiilen saanto raaka-aineesta on yleensä alle 50 %, joskus jopa alle 10 % [31].

Kaupallisessa käytössä aktiivihiili on yleensä joko puuteri- (PAC) tai rakeisessa muodossa (GAC). Panosadsorptiossa käytetään tavallisesti PAC:ta ja kiintopetikolonissa GAC:ta. PAC on yleensä valmistettu sahanpurusta.

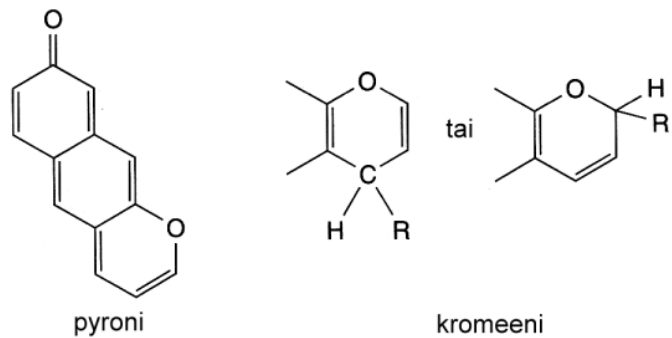
Aktiivihiilen erityispiirre muihin sorbentteihin verrattuna on, että sen pinta on pooliton tai vain hyvin heikosti polaarinen. Adsorptio tapahtuu pääasiassa van der Waals -voimien vaikutuksesta. Muodostuvat sidokset ovat heikkoja, ja siksi adsorboituneen aineen erotus aktiivihiilestä on helppoa eikä vaadi paljon energiaa. Aktiivihiili ei poolittomuudestaan huolimatta ole hydrofobinen, mutta heikosti polaariset tai poolittomat orgaaniset molekyylit adsorboituvat kuitenkin sen pinnalle huomattavasti tehokkaammin kuin vesi. [29]

Aktiivihiilen adsorptiokyky ei perustu yksin heikkoihin van der Waals -voimiin. Aktiivihiilen pinnalla esiintyy happamia ja emäksisiä ryhmiä. Näistä ryhmistä johtuen aktiivihiilen pinta ei ole täysin neutraali vaan voi varautua pH:n vaihdellessa. Ryhmien määrään voidaan vaikuttaa käsittelemällä aktiivihiiltä esimerkiksi hapolla. Happamia ryhmiä ovat eräät happea sisältävät ryhmät, esimerkiksi kuvassa 4 esitetyt karboksyyli-, kinoni-, hydroksyyli-, karbonyyli-, karboksyylianhydridi- ja laktoniryhmät. Hydroksyyli on näistä vahvin happo [29]. Hapan pinta voi osallistua vesiliuoksessa kationinvaihtoreaktioihin, jotka ovat oletettavasti tärkeitä antibioottien adsorptiossa.



Kuva 4. Aktiivihiilen pinnan happamia ryhmiä [29].

Siinä missä happamat ryhmät toimivat kationinvaihtimina, emäksiset ryhmät voivat osallistua anioninvaihtoreaktioihin. Aktiivihiilen emäksisiä ominaisuuksia ei vielä täysin tunneta. Mahdollisiksi emäksisiksi ryhmiksi on ehdotettu pyroni- ja kromeeni- eli bentsopyraani-ryhmiä, jotka on esitetty kuvassa 5. Vesiliuoksessa pyroniryhmän kinonihappiatomi voi protonoitua hydroksyyliksi. Happiatomi saa tällöin positiivisen varauksen. Pyronin rakenne mahdollistaa varauksen resonanssistabiloitumisen. Kromeeni vaatii protonin lisäksi happea muuttuakseen emäksiseen muotoonsa. Myös aktiivihiilen aromaattisten renkaiden Lewis-emäsluonnetta on arveltu yhdeksi pinnan emäksisyyden aiheuttajaksi. Happea sisältäviin ryhmiin verrattuna aromaattiset renkaat ovat kuitenkin hyvin heikkoja emäksiä, eivätkä ne siten voi vaikuttaa kovin merkittävästi pinnan emäksisyyteen. Myös tyypeä sisältävät ryhmät ovat emäksisiä, mutta niiden muodostaminen aktiivihiileen ei ole lainkaan yhtä helppoa kuin happea sisältävien ryhmien. [29]



Kuva 5. Aktiivihiilen pinnan emäksisiä ryhmiä [29].

Aktiivihiilen ongelma on sen heikko regeneroitavuus. Adsorptiokyky ei täysin palaudu regeneroitaessa, joten koko adsorbentti on vaihdettava 15–20 regeneroinnin jälkeen [32]. Aktiivihiilen käyttöaika muihin adsorbentteihin verrattuna on siis lyhyt. Aktiivihiili voidaan regeneroida esimerkiksi pyrolyysillä [6].

4.2 Polymeerihartsit

Polymeerihartsit ovat lupaava vaihtoehto aktiivihiilelle antibioottien poistossa. Niitä on käytetty yleisesti vedenpuhdistuksessa ja myös lääketieteellisyydessä antibioottien fermentoinnin jälkeiseen erotukseen ja puhdistukseen. Rakeiseen aktiivihiileen verrattuna polymeerihartsien hinta on usein kymmenkertainen [29]. Toisaalta polymeerisorbenttien käyttöikä vedenpuhdistuslaitoksella on paljon pidempi kuin aktiivihiilen, jopa viisi vuotta. Polymeeri voi säilyttää rakenteensa yli 2 000 regenerointikierron ajan. Polymeerit eivät myöskään ole yhtä alttiita orgaanisten aineiden aiheuttamalle fouling-ilmiiolle kuin aktiivihiili. [32]

Polymeerihartsit voidaan jakaa neutraaleihin hartseihin, kationinvaihtimiin ja anioninvaihtimiin. Divinyylibentseenillä silloitettu polystyreeni (PS-DVB) on yleisin käytössä oleva polymeerihartsi. Neutraali PS-DVB-hartsi voidaan muuntaa kationinvaihtohartsiksi sulfonoimalla tai anioninvaihtohartsiksi liittämällä siihen ammonium- tai amiiniryhmiä. Neutraalin PS-DVB-hartsin pinta on useiden bentseenirenkaiden vuoksi hyvin aromaattinen ja hydrofobinen. Jotta hydrofobisia hartseja voitaisiin käyttää vedenkäsittelyssä, ne tarvitsevat esikäsittelyn, jossa

hartsin huokosissa oleva ilma korvataan esimerkiksi asetonilla tai metanolilla. Kaupallisia PS-DVB-hartseja ovat muun muassa Amberlite XAD-2 ja XAD-4. [29]

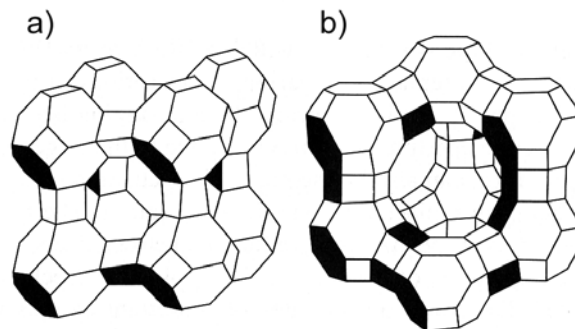
Aromaattisten polymeerihartsien lisäksi on olemassa myös alifaattisia, esimerkiksi polyakrylaattirunkoisia hartseja. Koska antibiootit ovat luonteeltaan aromaattisia, voidaan kuitenkin olettaa, että aromaattiset polymeerihartsit soveltuvat niiden adsorptioon paremmin kuin alifaattiset. Oletusta vahvistavat myös tutkimustulokset. Esimerkiksi Robberson *et al.* [32] ovat verranneet aromaattisten styreenirakenteisten ja alifaattisten akryylirakenteisten polymeerien adsorptiokykyä nalidiksiinihapon poistossa. Styreenirakenteiset polymeerit havaittiin tehokkaammiksi kuin akryylirakenteiset. Aromaattisten polymeerien paremmuus johtuu nalidiksiinihapon rakenteessa olevan aromaattisen renkaan ja polymeerin bentseeni- tai muiden aromaattisten renkaiden välisistä vuorovaikutuksista. Samassa tutkimuksessa verrattiin myös neutraaleja ja anioninvaihtopolymeerejä. Tulokset osoittavat, että nalidiksiinihapon pK_a :n alapuolella neutraalit polymeerit ovat tehokkaampia, mikä johtuu neutraalin nalidiksiinihapon hydrofobisuudesta. Anioninvaihtopolymeerit ovat puolestaan tehokkaampia pK_a -arvon yläpuolella, sillä niiden kationisen pinnan ja anionimuodossa olevan nalidiksiinihapon välillä vaikuttaa sähköstaattinen vetovoima. [32]

Dutta *et al.* [33] ovat tutkineet β -laktaamien adsorptiota sekä aktiivihiileen että erilaisiin neutraaleihin polymeerihartseihin. Tulosten mukaan aktiivihiili on huomattavasti tehokkaampi β -laktaamien erotuksessa kuin mikään tutkituista hartseista [33]. Tämänkaltaisten tulosten ja polymeerihartsien korkean hinnan perusteella polymeerihartsit eivät ole kannattava adsorbenttivalinta. Kuten jo aiemmin mainittiin, niiden käyttöä voidaan kuitenkin perustella niiden paremmalla regeneroitavuudella. Polymeerisorbenttien regenerointiin voidaan käyttää orgaanisia liuottimia, happoja tai emäksiä, höyryä, ylikriittistä fluidia tai mikroaaltoäiteilyä [34]. Käytetyt liuottimet voidaan myös regeneroida ja käyttää uudelleen [29].

4.3 Zeoliitit

Zeoliitit ovat alumiinisilikaatteja, joiden molekyylikaava on muotoa $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot z H_2O$ [29]. Zeoliitteja esiintyy luonnossa ja niitä voidaan myös valmistaa synteettisesti autoklaavissa. Zeoliitteja käytetään erityisesti kaasujen erotuksessa ja selektiivisenä katalyyttinä. Vedenpuhdistuksessa zeoliittia on käytetty erityisesti ioninvaihtimena ammonium-ionin ja raskasmetallien poistoon sekä veden pehmennykseen [31].

Yleisimmät adsorptiossa käytettävät zeoliittityypit ovat A, X ja Y. A-tyypin zeoliitti koostuu renkaista, joissa on 8 happiatomia. X- ja Y-tyyppien rakenteessa on puolestaan 12-renkaita, joiden halkaisija on noin 8,1. Å. A-tyypin zeoliitin alkeiskoppi on esitetty kuvassa 6 a). Kuvassa 6 b) on puolestaan tyyppien X ja Y alkeiskoppi. [29]



Kuva 6. Zeoliitin alkeiskoppi: a) tyypin A zeoliitti, b) tyypin X tai Y zeoliitti [29].

Jos zeoliitin rakenteessa oleva alumiini (Al^{3+}) korvataan piillä (Si^{4+}), saa zeoliitti negatiivisen varauksen [29]. Tällöin sen rakenteeseen sitoutuu heikoilla sähköstaattisilla vuorovaikutuksilla kationeja. Sidosten heikkous mahdollistaa zeoliitin toimimisen kationinvaihtimena. Parhaiten zeoliitti adsorboikin siis positiivisesti varautuneita aineita. Paras adsorptiotehokkuus saavutetaan operoitaessa prosessia pH-alueella, jolla amfoteeriset antibiootit esiintyvät kationisessa muodossa.

Ötker ja Akhmeht-Balsioğlu ovat tutkineet enrofloksasiinin adsorboitumista luonnon zeoliittiin sekä zeoliitin regenerointia otsonoimalla. Tutkimuksessa havaittiin, että otsonointi on tehokas regenerointitapa, mutta se muokkaa hieman zeoliitin rakennetta: huokoskoko pienenee. Ötker ja Akhmeht-Balsioğlu muistuttavat, että tarvittavan otsonimäärän määrittämisessä on huomioitava myös muun muassa hapetustuotteiden myrkyllisyys. [24]

4.4 Piidioksidi

Puhdas piidioksidi (SiO_2) on pooliton, mutta se muuttuu hyvin pooliseksi, kun sen pinnalla esiintyy vapaita silanoli-ryhmiä (Si-O-H). Ne ovat hyvin olennaisia adsorption kannalta.

Silanoli-ryhmät muodostavat vetysidoksia adsorbaatin kanssa. Myös silanoliryhmien välillä voi esiintyä vetysidoksia. Yhdellä vetysidoksella toisiinsa kiinnittyneitä silanoliryhmiä kutsutaan aktiivisiksi. On havaittu, että adsorbaattimolekyylit, joilla on useita funktionaalisia ryhmiä, kaksoissidoksia tai π -sidoksia rakenteessaan, suosivat adsorboituessaan aktiivisia silanoliryhmiä vapaiden sijaan [35].

Piidioksidin pinta voi olla hyvinkin heterogeeninen. Silanoliryhmien vuoksi adsorbenttin pinta voi varautua joko positiivisesti tai negatiivisesti pH:n mukaan. Varaukset kumoavat toisensa pH:n ollessa noin 2. [15]



Ioninvaihtoreaktiot ovat tyypillisiä hydratoituneelle piidioksidille. Positiivisesti varautuneessa muodossa oleva antibiootti voi korvata silanoliryhmän protonin [22].

Polymeroitunut piidioksidi on amorfista, ja sitä kutsutaan silikageeliksi. Silikageeli on hyvin hydrofiilinen, joten se adsorboi herkästi vettä. Siksi sen käyttö vedenpuhdistuksessa on Yangin [29] mukaan kyseenalaista.

4.5 Alumiinioksidi

Alumiinioksidi on kiteistä. Aktivoitu alumiinioksidi valmistetaan lämpökäsittelyllä alumiinitrihydraatista, $\text{Al}(\text{OH})_3$, tai gibsiitistä. Aktivoitu alumiinioksidi on monikäyttöinen adsorbentti, sillä sen pintakemiallisia ominaisuuksia voidaan muokata happo- tai emäskäsittelyllä ja huokosrakennetta lämpökäsittelyllä. Alumiinioksidia käytetään vedenkäsittelyssä erityisesti arseenin ja fluoridin poistoon. [29]

Alumiinioksidilla on useita erilaisia kidemuotoja, joista yleisin on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ominaispinta-alat ovat 150–500 m^2/g ja huokoskoko 15–60 Å [31]. Aktivoidun alumiinioksidin pintavarauksen nollapiste on tyypillisesti pH-alueella 8–10. Erona piidioksidiin on, että alumiinioksidilla on sekä Lewis- että Brønsted-happona toimivia adsorptiopaikkoja. Lewis-happona toimivat Al^{3+} -paikat, jotka voivat vastaanottaa elektroneja. Täysin hydratoituneen alumiinioksidin pinnalla on myös hydroksyyli-ryhmiä, jotka voivat luovuttaa protonin. [29]

Goyne *et al.* ovat tutkineet ofloksasiinin adsorptiota mesohuukoiseen ja huokosettomaan alumiinioksidiin. Huokoseton adsorbentti havaittiin tutkimuksessa tehokkaammaksi näistä kahdesta. Syyksi Goyne *et al.* arvelivat huokosten sisällä olevien aluminoli-ryhmien aiheuttamia elektrostaattisia hylkimisvoimia. [22]

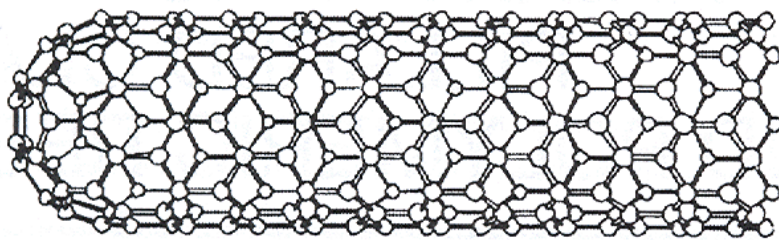
4.6 Kitosaani

Yksi adsorbenttina käytettävistä polymeerimateriaaleista on kitosaani. Sen käyttöä antibioottien poistoon on myös tutkittu. Kitosaani on luonnossa mm. hyönteisten kuorissa esiintyvän kitiinin osittain N-deasetyloitu johdannainen. Rakenteeltaan kitosaani on polysakkaridi, eli se muistuttaa selluloosaa. Selluloosan C-2- asemassa oleva hydroksyyli-ryhmän sijaan kitosaanissa on NH_2 -ryhmä.

Kitosaanin mekaanista ja kemiallista kestävyyttä voidaan parantaa silloittamalla käyttäen reagenssina glutaraldehydiä. Adriano *et al.* ovat kuitenkin havainneet, että silloitus häiritsee amokisilliini-antibioottien adsorptiota aiheuttamalla steerisen esteen, joka pienentää huokoskokoa. Lisäksi glutaraldehydi voi polymeroitua adsorbenttin pinnalla häiriten adsorbaatin diffuusiota huokosiin. Tällöin adsorptio tapahtuu pääasiassa vain adsorbenttin pinnalla, ja adsorptiotehokkuus on näin ollen hyvin heikko. [36]

4.7 Hiilinanoputket

Hiilinanoputket ovat grafiittilevyistä kiertyneitä putkia, jotka muistuttavat hieman fullereeneja. Hiilinanoputkia on yksiseinäisiä ja moniseinäisiä. Putkien paksuus vaihtelee muutamasta nanometristä useaan sataan nanometriin. Kuvassa 7 on esimerkki hiilinanoputken rakenteesta. Hiilinanoputket ovat hyvin kestäviä ja johtavat sähköä ja lämpöä. Niitä käytetään lähinnä erilaisissa elektroniikan sovelluksissa, mutta niiden mahdollista käyttöä sorbenttimateriaalina on myös tutkittu. [29]



Kuva 7. Yksiseinäinen hiilinanoputki [29].

Nanoputkien pinta on hyvin aromaattinen ja siten π -elektroneja on pinnalla runsaasti. Juuri π -elektronien vuoksi hiilinanoputkien on arveltu olevan aktiivihiiiltä tehokkaampia adsorbentteja [29]. Hiilinanoputkia voidaan myös muokata selektiivisiksi adsorbenteiksi. Niun *et al.* [4] mukaan hiilinanoputket ovat lupaava adsorbentti poolisille antibiooteille.

5 Antibioottien adsorptiomekanismeja

Yleisesti on olemassa kolme erilaista adsorptiomekanismityyppiä: steerinen, kineettinen ja tasapainomekanismi. Steerinen erotus perustuu siihen, että vain tietyn muotoiset ja kokoiset molekyylit mahtuvat adsorbentin huokosiin. Kineettinen erotus perustuu eroihin molekyylien diffuusionopeuksissa. Adsorbentin huokoskoko on olennainen myös kineettisessä erotuksessa. Useimmiten adsorptioprosessit perustuvat adsorptiotasapainoon, ja seuraavassa onkin keskitytty tasapainomekanismeihin. [29]

Adsorbentin ja adsorbaatin välisiä vuorovaikutuksia ovat van der Waals -voimat, sähköstaattiset vuorovaikutukset ja kemiallisen sidoksen muodostuminen. Kemiallisen sidoksen muodostuminen on näistä vahvin ja selektiivisin mutta vähiten tutkittu adsorptiomekanismi. Sidoksen vahvuudesta riippuen adsorptio voi olla reversiibeliä tai irreversiibeliä. Vedenpuhdistuksessa toivotumpi näistä on reversiibeli adsorptio, joka mahdollistaa adsorbentin regeneroinnin. Yangin mukaan adsorptiota voidaan pitää reversiibelinä, jos muodostuvan sidoksen sidosenergia on enintään 15–20 kcal/mol. Tällöin desorptio saadaan aikaan esimerkiksi kohtuullisella lämpötilan tai paineenmuutoksella. Reversiibelin adsorption maksimisidosenergialle annettu lukuarvo perustuu empiirisiin tutkimuksiin. [29]

Antibioottien adsorptiomekanismit vaihtelevat paljon, eikä kaikkia mekanismeja vielä tunneta. Sama antibioottimolekyyli voi adsorboitua eri mekanismeilla. Tämä selittyy sillä, että antibioottimolekyyleissä on useita funktionaalisia ryhmiä. Adsorptiomekanismi riippuu luonnollisesti myös adsorbentista, esimerkiksi sen pinnan varauksesta. Adsorptiomekanismia voi muuttaa myös adsorbaatin reaktiot ja vuorovaikutukset liuottimen ja muiden liuoksen komponenttien kanssa tai adsorbaattimolekyylien keskinäiset vuorovaikutukset.

Monilla antibiooteilla on aminohappoluonnetta. Nämä antibiootit ovat amfoteerisia, eli ne voivat toimia liuoksessa sekä happona että emäksenä, ja niiden varaus riippuu liuoksen pH:sta. Matalassa pH:ssa ionisoidut ryhmät protonoituvat ja molekyyli saa positiivisen varauksen. pH:n ollessa korkea,

molekyyli luovuttaa protonin saaden negatiivisen varauksen. Näiden pH-alueiden välillä antibiootti esiintyy kahtaisionina, jonka kokonaisvaraus on nolla. Tämä on varauksen nollapiste, joka on jokaiselle antibiootille ominainen.

Neutraalin muodon konsentraatio $c_{i,n}$ voidaan Saikian [25] mukaan laskea Hendersonin–Hasselbachin yhtälöllä

$$c_{i,n} = \frac{c_{i,e}}{1 + 10^{pH - pK_a}}. \quad (26)$$

Esimerkiksi enrofloksasiini-molekyylissä on karboksyylihapporyhmä sekä useita amiiniryhmiä. Enrofloksasiini on amfoteerinen ja esiintyy kahtaisionina pH-alueella 6–8. Happamissa liuksissa enrofloksasiini on positiivisesti varautunut ja voi osallistua kationinvaihtoreaktioihin, ja emäksisissä liuksissa se on anionimuodossa. Happamalla pH-alueella negatiivisesti varautuneen adsorbentin (zeoliitin) pinnan ja enrofloksasiinin välillä on voimakas ioninen vuorovaikutus. Anionisessa muodossa olevan enrofloksasiinin adsorptiomekanismiksi on ehdotettu vuorovaikutusta negatiiviseen pintaan sitoutuneiden kationien kanssa (cation bridging). [24]

Positiivisesti varautuneen metallioksidipinnan läheisyydessä pH on korkeampi kuin bulkkiliuoksessa, mikä voi kiihdyttää antibiootin deprotonoitumista. Siten deprotonoituminen voi olla merkittävää myös bulkkiliuoksen pH:n ollessa pK_a -arvon alapuolella. [37]

5.1 Vetysidosten muodostuminen ja hydrofobiset vuorovaikutukset

Antibioottimolekyyleissä on elektronegatiivisia atomeja, jotka voivat muodostaa vetysidoksia esimerkiksi silanoli-ryhmän tai aktiivihieilen pinnalla olevan hydroksyyli-ryhmän vedyn kanssa. Vetysidokset ovat vahvempia kuin van der Waals -voimat, mutta kuitenkin suhteellisen heikkoja. Esimerkiksi hapen ja hydroksyyli-ryhmän vedyn välisen vetysidoksen sidosenergia on 21 kJ/mol.

On myös huomioitava, että vetysidoksia voi muodostua myös adsorbaatin ja veden tai adsorbentin pinnan ja veden välillä. Vetysidosten muodostuminen ei ole siis kovin selektiivinen adsorptiotapa.

Adsorptiomekanismiksi lasketaan myös hydrofobiset vuorovaikutukset. Polaariset vesimolekyylit hylkivät hydrofobisia molekyyliä ja työntävät niitä pois liuoksesta, lähemmäs veden ja adsorbentin rajapintaa. Aineensiirtonopeus nesteestä rajapinnalle nopeutuu, ja siten myös adsorption kokonaisnopeus kasvaa. Antibiootit eivät yleisesti ole hydrofobisia. Antibiootin esiintyessä neutraalissa kahtaisionimuodossa hydrofobiset vuorovaikutukset ovat kuitenkin merkittävässä roolissa [38].

5.2 Ioninvaihto

Elektronisesti varautuneessa muodossa olevat antibiootit voivat osallistua ioninvaihtoreaktioihin ioninvaihtimena toimivan adsorbentin, yleensä polymeerihartsin, kanssa.

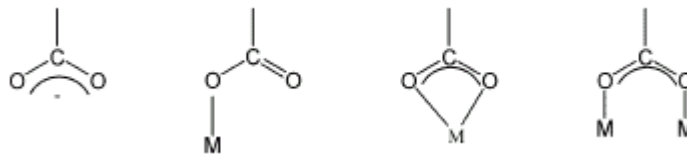
Happamissa olosuhteissa positiivisesti varautunut antibiootti voi osallistua kationinvaihtoreaktioihin. Esimerkiksi Goyne *et al.* ovat esittäneet kationinvaihtoreaktion tapahtuvan piidioksidin silanoliryhmien ja positiivisesti varautuneen ofloksasiinin, jonka piperatsinyyliryhmä on protonoitunut, välillä [22].

5.3 Kompleksinmuodostus ja ligandinvaihtoreaktiot

Useilla antibiooteilla on voimakas taipumus muodostaa komplekseja metallionien kanssa. Kompleksinmuodostus voi tapahtua myös adsorbentin pinnalla, jolloin antibiootti kiinnittyy.

Kun antibiooteissa yleisesti esiintyvä karboksyylihapporyhmä deprotonoituu, muodostuu karboksylaatti-ryhmä (COO^-), jossa negatiivinen varaus voi delokalisoitua happiatomien kesken. Ionisten vuorovaikutusten lisäksi karboksylaattiryhmä voi liittyä positiivisesti varattuun pintaan muodostamalla

kompleksin. Mahdolliset kompleksinmuodostustavat on esitetty kuvassa 8. Ensimmäinen kuva vasemmalta esittää ionista vuorovaikutusta ja toisessa Varauksen delokalisoituminen voi johtaa kelaatin muodostumiseen, joka on esitetty kolmantena. Tällöin karboksylaatti toimii polyfunktionaalisena ligandina, joka liittyy molemmilla happiatomeilla kompleksin keskusatomiin. Toisaalta happiatomit voivat liittyä myös kahteen eri atomiin kuten neljännessä kuvassa. Karboksylaattiryhmän lisäksi keto-ryhmä voi osallistua kompleksinmuodostukseen.



Kuva 8. Karboksylaatti-ryhmän ioninen vuorovaikutus ja erilaiset kompleksinmuodostustavat [37].

Yksi erikoistapaus kompleksinmuodostuksesta on π -sidosten muodostuminen. π -sidos syntyy, kun atomien p-orbitaalit sulautuvat yhteen. Sidosennergian laskemiseen voidaan käyttää molekyyliorbitaaliteoriaa. Molekyyliorbitaaliteoria johtaa monimutkaisiin laskutoimituksiin, joiden ratkaisemiseksi on olemassa ohjelmistoja, esimerkiksi osittain empiirisiin menetelmiin perustuva MOPAC ja puhtaasti kvanttimekaniikan lakeihin pohjautuvia *ab initio* -menetelmiä käyttävä Gaussian [25]. Molekyyliorbitaaliteoriaa voidaan hyödyntää myös adsorbaattien suunnittelussa. π -sidosten muodostuminen on merkittävä adsorptiomekanismi ainakin β -laktaamien adsorptiossa polymeerihartseihin. Duttan *et al.* mukaan aromaattisten polymeerihartsien parempi adsorptiotehokkuus alifaattisiin verrattuna johtuu juuri niiden π -elektroneista [39].

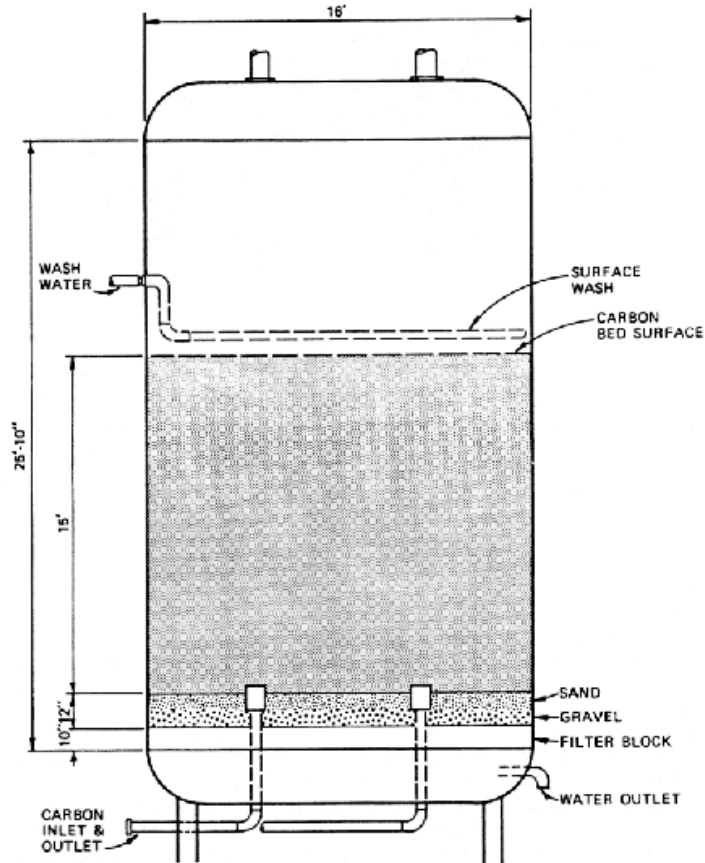
Jos adsorbentin pinnalla on ryhmä, joka voi toimia keskusatomina, se voi olla muodostanut kompleksin liuottimessa esiintyvien ligandien kanssa. Nämä ligandit voivat korvautua toisilla kuten ionit ioninvaihtoreaktiossa. Goynen *et al.* mukaan tällainen reaktio on mahdollinen emäksisissä olosuhteissa alumiinioksidin pinnan AlOH_2^+ -ryhmien ja ofloksasiinin deprotonoituneen karboksyylihapporyhmän (COO^-) välillä tai AlOH -ryhmien ja neutraalin oflaksiinin välillä [22].

6 Adsorptioprosessit vedenpuhdistuksessa

Adsorptioon käytetään tavallisesti vedenpuhdistuksessa jatkuvatoimista prosessia, sillä virtausmäärät ovat suuria. Adsorbentti pakataan adsorptiokolonniin, jonka läpi käsiteltävä vesi johdetaan. Panosprosessia voidaan käyttää, jos tarve adsorptiolle on vain kausiluontoista tai käsiteltävät vesimäärät ovat hyvin pieniä.

Vedenpuhdistuksessa adsorptioon käytetään yleisimmin kiintopetiä. Erotusprosessi koostuu tavallisesti kolmesta osasta: varsinaisesta adsorptiosta, regeneroinnista (desorptio) ja pesusta [23]. Kiintopeti tarkoittaa sitä, että adsorbenttikerros pysyy prosessin aikana paikallaan ja koko kerros poistetaan kerralla puhdistusta varten.

Virtaussuunta voi olla joko alhaalta ylös tai ylhäältä alas. Alaspäinvirtauksen tapauksessa kontaktori voi olla paineistettu tai perustua hydrauliseen paineeseen. Paineistetut kontaktorit toimivat suuremmalla virtausnopeudella ja tarvitsevat siksi vähemmän tilaa kuin hydraulisella paineella toimivat. Paineistetun kontaktorin rakenne on esitetty kuvassa 9. Kuvan kolonnissa käytetään adsorbenttina rakeista aktiivihiiltä, joka syötetään ja poistetaan kolonnin alaosasta. Itse painesäiliö on valmistettu teräksestä. Hydrauliseen paineeseen perustuva kontaktori muistuttaa hiekkasuodatinta. Se on harvinaisempi kuin paineistettu kontaktori. [26]



Kuva 9. Kiintopetiadsorberi, jossa adsorbenttina käytetään rakeista aktiivihientä [26].

Jos kiintopetikontactoria operoidaan alhaalta ylöspäin, on virtausnopeus pidettävä alhaisena, jotta peti pysyisi paikoillaan. Adsorbenttien partikkelikoko on pienempi kuin muissa kiintopeteissä, ja siten saavutetaan usein korkea adsorptionopeus. Rajoituksena on, ettei syöttö saa sisältää kiintoaineita, sillä ne tukkisivat adsorbenttipedin. Vastavirtahuuhtelua ei voida käyttää pedin puhdistukseen. [26]

Jos syöttö johdetaan kontactoriin alhaalta suuremmalla virtausnopeudella, adsorbenttipartikkelit alkavat leijua ja peti laajenee. Leijupetikontactorissa painehäviö on pieni ja syötön mahdolliset kiintoainepartikkelitkin pääsevät virtamaan läpi. Peti puhdistetaan säännöllisesti vastavirtahuuhtelulla. [26]

Kiintokerroksen sijasta voidaan käyttää myös liikkuvaa kerrosta, jolloin adsorbenttien käyttö tehostuu. Vesi virtaa kolonnissa alhaalta ylös. Käytettyä adsorbenttia poistetaan joko jatkuvasti tai säännöllisin väliajoin ja samalla

puhdasta adsorbenttia lisätään kerroksen päälle. Pulssitettu menetelmä on käytännöllisempi ja siksi yleisempi kuin täysin jatkuvatoiminen. [26]

Adsorbereja voidaan yhdistää sarjaan tai rinnakkain. Kun käytössä on useampi kolonni, ei prosessia tarvitse keskeyttää yhden kolonnin puhdistuksen ja regeneroinnin ajaksi.

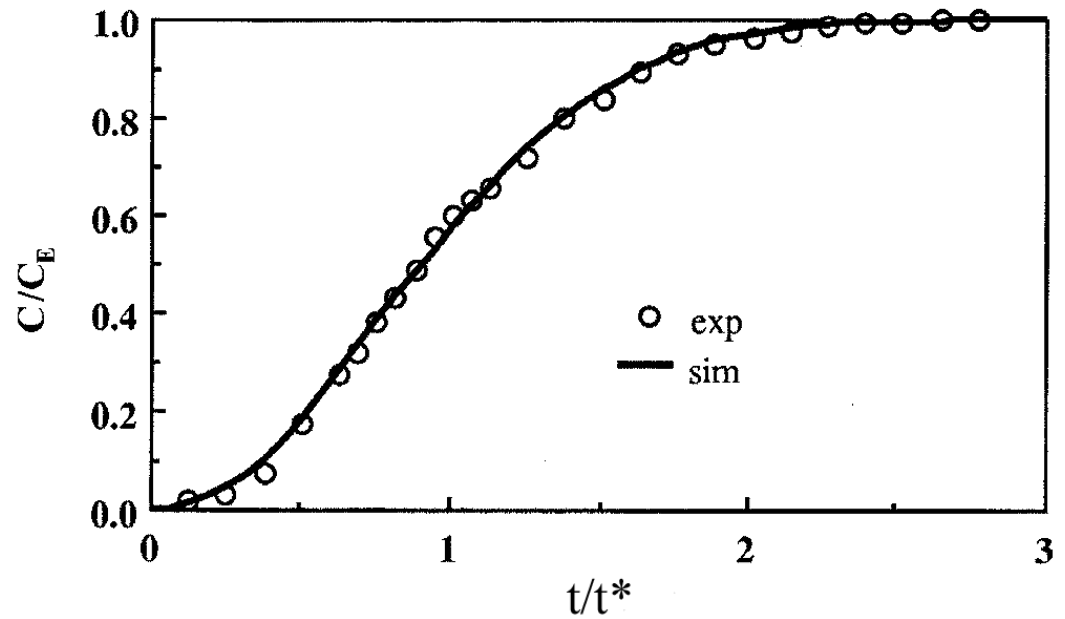
7 Adsorptiokolonnin mallinnus

Adsorptiokolonnia voidaan mallintaa panoskokeista saadun kinetiikka- ja tasapainodatan perusteella. Tässä luvussa esitetään mallinnuksen teoreettinen tausta sekä mallinnusesimerkki.

7.1 Kolonnin dynamiikkaa

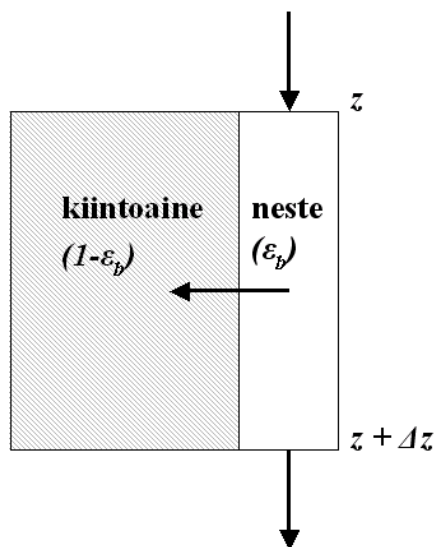
Adsorptiokolonnin toimintaa kuvaa läpäisykäyrä. Se saadaan piirrettyä, kun adsorbaatin konsentraatiota kolonnin ulostuloksessa mitataan jatkuvasti. Idealisessa tapauksessa läpäisykäyrä on pystysuora. Kun koko adsorbenttikerros on kyllästetty, kolonnin ulostulokonsentraatio on sama kuin sisääntulokonsentraatio. Todellisuudessa adsorbenttikerroksessa tapahtuu muun muassa kanavoitumista, jonka vuoksi koko peti ei kyllästy. Läpäisykäyrä on tällöin S-kirjaimen muotoinen. Yleensä ulostulokonsentraatiolle on määritetty jokin maksimiarvo. Kun se saavutetaan, on adsorbentti regeneroitava.

Tyypillinen läpäisykäyrä on esitetty kuvassa 10. Ramos *et al.* ovat tutkineet kefalosporiini C:n adsorptiota polystyreenihartsia Amberlite XAD-16:een, ja kuvassa 10 on verrattu kolonnikokeista saatua läpäisykäyrää panoskokeiden tuloksista mallinnettuun läpäisykäyrään. Yleensä läpäisykäyrä esittää ulostulokonsentraation ja syöttökonsentraation suhteen ajan tai petitulavuuden funktiona. Kuvassa 10 abskissalla on kuitenkin aika suhteutettuna stoikiometriseen aikaan t^* . Stoikiometrinen aika on koko adsorbenttikerroksen kyllästymiseen kuluva aika ideaalisessa, pystysuoran läpäisykäyrän tapauksessa. Jos läpäisykäyrä piirretään ajan funktiona, t^* on läpäisykäyrän yläpuolelle jäävä pinta-ala, ja se voidaan siis määrittää graafisesti integroimalla. [40]



Kuva 10. Ramosin *et al.* kolonnikokeista saama ja simuloitu läpäisykäyrä. Adsorbaattina kefalosporiini C ja adsorbenttina XAD-16. Stoikiometrinen aika t^* on 79,36 min. [40]

Läpäisykäyrän mallintaminen aloitetaan kolonnin ainetaseesta. Kiintopetiadsorberille voidaan muodostaa ainetase seuraavasti. Valitaan sylinterinmuotoinen adsorptiokolonne, jonka poikkileikkauksen pinta-ala on A_{col} . Adsorbenttikerroksen huokoisuus on ε_b . Tarkastellaan kuvassa 11 esitettyä lyhyttä kolonnin osaa, jonka korkeus on Δz . Kiintoaineen tilavuus tasealueessa on $(1-\varepsilon_b) A_{col} \Delta z$ ja neste vie tilan $\varepsilon_b A_{col} \Delta z$.



Kuva 11. Kiintopetikolonnin massataseen laskennassa käytetty tasealue.

Adsorptiokolonnissa ei tapahdu reaktiota, jossa syntyisi ainetta. Ainetta kuitenkin akkumuloituu kolonnissa. Näin ollen taseyhtälö tulee muotoon:

$$SISÄÄN = ULOS + AKKUMULAATIO. \quad (27)$$

Kiintopedin tapauksessa ainoastaan neste virtaa tasealueen läpi, kiintoainekerros pysyy paikallaan. Oletetaan virtaus kolonnissa tulppavirtaukseksi. Kolonnin säteen suunnassa ei tällöin esiinny konsentraatioeroja ja nesteen virtausnopeus on vakio. Tämä edellyttää, ettei kiintoainekerroksessa esiinny kanavoitumista. Käytännössä adsorptiokolonnin halkaisija suhteessa partikkelin halkaisijaan on aina niin suuri, että kanavoituminen kolonnin seinien vieressä ei ole merkittävää [27]. Jätetään aluksi myös aksiaalinen dispersio huomioimatta.

Oletetaan, että adsorboitavan aineen i konsentraatio on niin pieni, ettei virtausmäärä muutu merkittävästi kolonnin syötön ja ulostulon välillä. Komponentille i voidaan kirjoittaa seuraavat ainevirrat:

$$SISÄÄN = \dot{V}c_i|_z \quad (28)$$

$$ULOS = \dot{V}c_i|_{z+\Delta z} \quad (29)$$

Ainetta i voi keräytyä sekä neste- että kiintoainefaasiin. Kokonaisakkumulaatio on näiden summa.

$$\begin{aligned}
 \text{AKKUMULAATIO} &= \frac{\partial}{\partial t}(\Delta V^L c_i) + \frac{\partial}{\partial t}(\Delta V^S q_i) \\
 &= A_{col} \Delta z \varepsilon_b \frac{\partial c_i}{\partial t} + A_{col} \Delta z (1 - \varepsilon_b) \frac{\partial q_i}{\partial t} \\
 &= A_{col} \Delta z \varepsilon_b \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \frac{\partial q_i}{\partial t} \right)
 \end{aligned} \tag{30}$$

Taseyhtälön perusteella sisään ja ulosvirtauksen erotus on akkumulaatio.

$$\dot{V} (c_i|_z - c_i|_{z+\Delta z}) = A_{col} \Delta z \varepsilon_b \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \frac{\partial q_i}{\partial t} \right) \tag{31}$$

Yhtälöä muokkaamalla saadaan

$$\frac{\dot{V}}{A_{col} \varepsilon_b} \frac{(c_i|_z - c_i|_{z+\Delta z})}{\Delta z} = \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \frac{\partial q_i}{\partial t} \right). \tag{32}$$

Kun annetaan tasealueen korkeuden lähestyä nollaa, saadaan raja-arvo

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{(c_i|_z - c_i|_{z+\Delta z})}{\Delta z} = - \frac{\partial c_i}{\partial z}. \tag{33}$$

Lisäksi voidaan määritellä nesteen virtausnopeus u .

$$u = \frac{\dot{V}}{A_{col} \varepsilon_b} \tag{34}$$

Sijoittamalla raja-arvo (33) ja u yhtälöön (32) saadaan

$$u \left(\frac{\partial c_i}{\partial z} \right) + \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right) + \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \left(\frac{\partial q_i}{\partial t} \right) = 0. \quad (35)$$

Jos myös aksiaalinen dispersio huomioidaan, tulee taseyhtälöön lisää termejä. Fickin lain mukaan aksiaalisesta dispersiosta aiheutuva ainevuoto $J_{i,L}$ on

$$J_{i,L} = -D_L \left(\frac{\partial c_i}{\partial z} \right) \quad (36)$$

D_L aksiaalisen dispersio diffuusiokerroin.

Siirtyvä ainemäärä saadaan, kun kerrotaan tämä poikkipinta-alalla $\varepsilon_p A_{col}$. Kun huomioidaan aksiaalinen dispersio sisään tulevassa ja ulos menevässä virtauksessa, saadaan yhtälöt (37) ja (38).

$$SISÄÄN = \dot{V} c_i \Big|_z - \varepsilon_b A_{col} D_L \left(\frac{\partial c_i}{\partial z} \right) \Big|_z \quad (37)$$

$$ULOS = \dot{V} c_i \Big|_{z+\Delta z} - \varepsilon_b A_{col} D_L \left(\frac{\partial c_i}{\partial z} \right) \Big|_{z+\Delta z} \quad (38)$$

Taseyhtälöksi tulee

$$\begin{aligned} & \dot{V} \left(c_i \Big|_z - c_i \Big|_{z+\Delta z} \right) - \varepsilon_b A_{col} D_L \left(\frac{\partial c_i}{\partial z} \Big|_z - \frac{\partial c_i}{\partial z} \Big|_{z+\Delta z} \right) \\ & = A_{col} \Delta z \varepsilon_b \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \frac{\partial q_i}{\partial t} \right) \end{aligned} \quad (39)$$

Yhtälöön voidaan sijoittaa raja-arvo

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{\left(\frac{\partial c_i}{\partial z} \Big|_z - \frac{\partial c_i}{\partial z} \Big|_{z+\Delta z} \right)}{\Delta z} = \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2}. \quad (40)$$

Lopulliseksi taseyhtälöksi saadaan

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \frac{\partial q_i}{\partial t} = -u \frac{\partial c_i}{\partial z} + D_L \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2}. \quad (41)$$

Jotta saadaan selville kiintoaineeseen adsorboituneen konsentraation muutos ajan suhteen, on tiedot adsorption termodynamiikasta ja kinetiikasta huomioitava. Differentiaaliyhtälön ratkaiseminen on mahdollista analyttisesti, mikäli tehdään yksinkertaistavia oletuksia. Esimerkiksi Ruthven on esittänyt useita analyttisiä ratkaisumalleja [41].

Tarvittavista kineettisistä parametreista diffuusiokertoimen D_s arvo saadaan panoskokeista. Sen sijaan panoskokeissa määritettyä aineensiirtokerroimen k_f arvoa ei voida käyttää adsorptiokolonnin suunnittelussa, sillä jatkuvatoimisessa kolonnissa kontaktiaika on paljon lyhyempi kuin panosreaktorissa. Aineensiirtokerroin on siis määritettävä kokeellisilla aineensiirtokorrelaatioilla. Voidaan käyttää esimerkiksi Sherwoodin luvun määritelmää

$$Sh = \frac{k_f d_p}{D} \quad (42)$$

Sh	Sherwoodin luku, -
d_p	adsorbenttipartikkelin halkaisija, m
D	diffusiviteetti nestefaasissa $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$.

Sherwoodin luku voidaan turbulenttisella virtausalueella määritellä Wakaon ja Funazkrin mukaan yhtälöllä (43), jossa on huomioitu aksiaalisen dispersion vaikutus [31].

$$Sh = 1.1 Sc^{1/3} Re^{0.6} \quad (43)$$

Sc	Schmidtin luku, -
Re	Reynoldsin luku, -

Schmidtin luku määritellään yhtälöllä

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D} \quad (44)$$

μ viskositeetti, Pa s
 ρ tiheys, kg m⁻³.

Reynoldsin luku puolestaan määritellään yhtälöllä

$$Re = \frac{d_p \rho u}{\mu} \quad (45)$$

Adsorbentin partikkelikoko ja virtausnopeus vaikuttavat siis aineensiirtonopeuteen. Tiedetään, että painehäviö on suoraan verrannollinen virtausmäärään ja kääntäen verrannollinen partikkelikokoon [26]. Pienet adsorbenttipartikkelit aiheuttavat siis suuremman painehäviön, mutta adsorption kinetiikan kannalta ne taas nostavat adsorptionopeutta [26].

7.2 Adsorptiokolonnin mallinnusesimerkki

Tässä työssä mallinnetaan adsorptiokolonnin toimintaa panoskokeissa saatujen tasapainotietojen perusteella ja tutkitaan virtausnopeuden ja adsorbentin partikkelikoon vaikutusta.

Dutta *et al.* ovat tutkineet β -laktaamiantibioottien adsorptiota polymeerihartseihin panoskokein. Heidän tutkimustuloksistaan otettiin tiedot kefaleksiinin ja 7-aminokefalosporiinihapon (7-ACA) adsorption tasapainosta ja kinetiikasta, kun adsorbenttina oli Amberlite XAD-4 ja Amberlite XAD-16 ja mittaukset tehtiin pH:ssa 3 ja lämpötilassa 25±0,5 °C. Nesteen tilavuus oli 100 cm³, antibiootin alkukonsentraatio nestefaasissa 15–25 mmol/L, adsorbentin massa 3–3,5 g ja sekoitusnopeus 800 rpm. Vain yhden komponentin adsorptiota tutkittiin kerrallaan. [33]

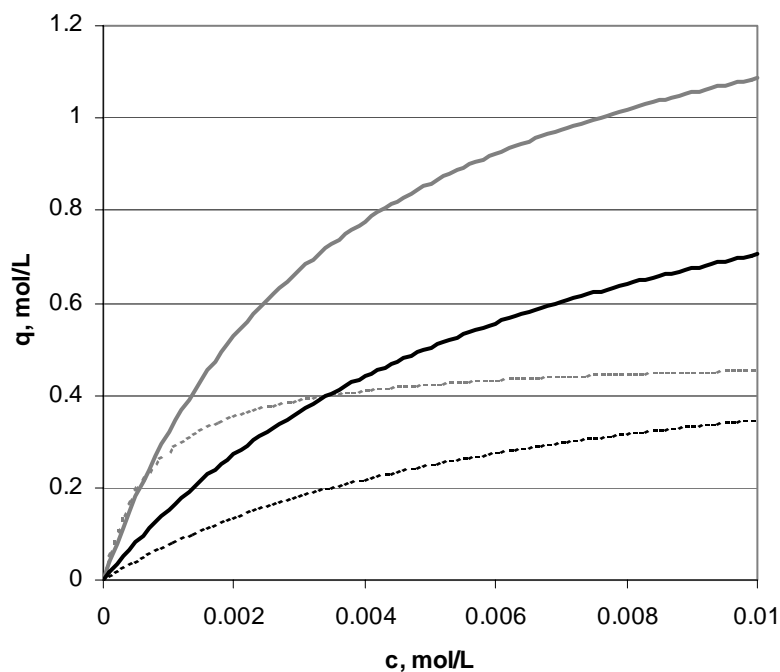
Diffuusiokerroin määritettiin sovittamalla kinetiikkakokeiden tulosten mittapisteisiin kinetiikkayhtälön ratkaisusta saatava käyrä. Kinetiikkamallina käytettiin yhtälöä (17). Oletuksena oli, että pintaofilmin aineensiirtovastus on tehokkaan sekoituksen vuoksi niin pieni, että se voidaan jättää huomioimatta, ja diffuusio huokosissa on ainoa kinetiikkaa määräävä tekijä. Aineensiirtovastus nestefaasissa jätettiin siis myös huomioimatta. Diffuusiokerroin D_p oletettiin vakioksi. Lisäksi oletettiin, että konsentraatio huokosissa ($c_{i,p}$) ja konsentraatio kiintoaineessa (q_i) ovat tasapainossa. Reunaehdoksi asetettiin, että antibiootin konsentraatio q_i kiintoaineessa on alkutilassa nolla. Sovitus tehtiin silmämääräisesti kokeilemalla eri diffuusiokertoimien arvoilla.

XAD-4 ja XAD-16 ovat neutraaleja PS-DVB-hartseja, jotka eroavat toisistaan lähinnä huokoskoon suhteen. Polymeerin tiheydelle käytettiin arvoa 1,46 g/mL. Molempien polymeerien huokoisuudeksi oletettiin 0,6 ja partikkelikooksi 0,5 mm. Lisäksi oletettiin, että adsorbentin massa jokaisessa mittauksessa on ollut 3,5 g. Nesteen alkukonsentraatioksi päätettiin XAD-16:lla tehdyissä mittauksissa 16 mmol/L ja XAD-4:llä tehdyissä mittauksissa 25 mmol/L.

Tasapainoyhtälöksi valittiin Langmuirin yhtälö. Duttan *et al.* sovittamat parametrit on esitetty taulukossa I ja niiden mukaiset adsorptioisotermit kuvassa 12. Parametrisovituksen R^2 -arvot ovat välillä 0,989:stä 0,996:een, joten voidaan sanoa, että Langmuirin yhtälö kuvaa adsorptiotasapainoa hyvin.

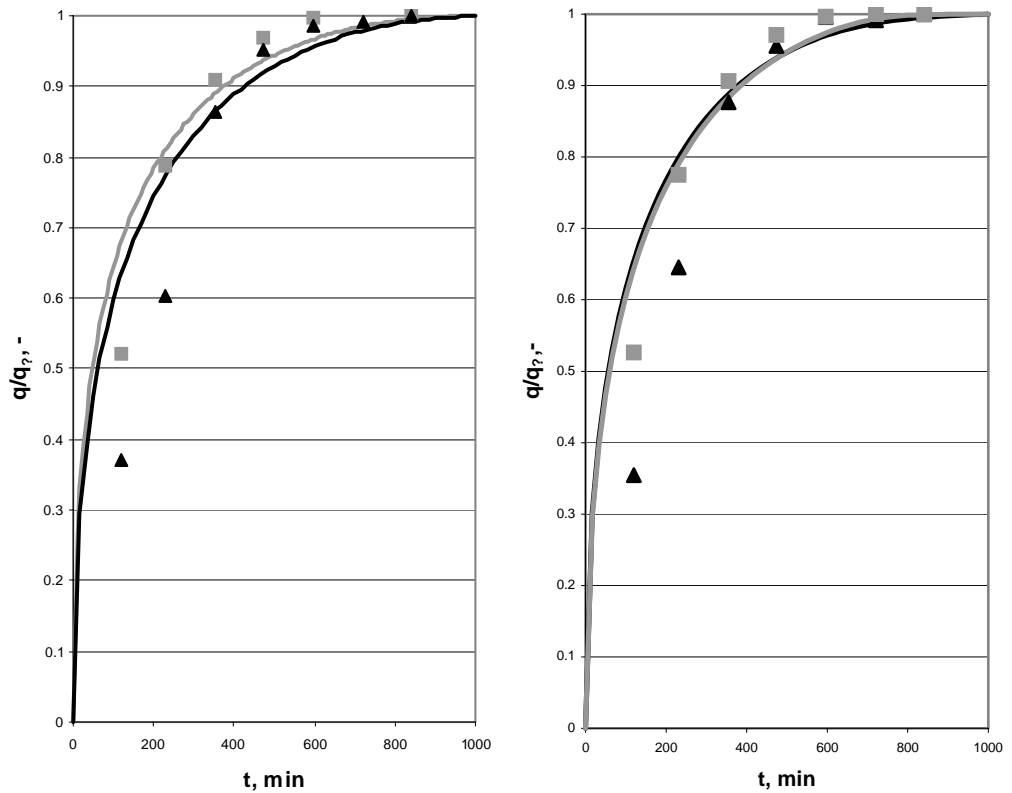
Taulukko I Langmuirin yhtälön $q_{i,e} = bq_{i,m}c_{i,e}/(1+bc_{i,e})$ parametrit kefaleksiinille ja 7-ACA:lle lämpötilassa 25 °C ja pH:ssa 3 [33].

Antibiootti	Adsorbentti	b L/mol	$q_{i,m}$ mol/L
Kefaleksiini	XAD-4	277	1,479
Kefaleksiini	XAD-16	1315	0,489
7-ACA	XAD-4	151	1,171
7-ACA	XAD-16	154	0,574



Kuva 12. Duttan *et al.* [33] määrittämien Langmuirin yhtälön kertoimien mukaiset adsorptioisotermit kefaleksiinille (harmaalla) ja 7-aminokefalosporiinihapolle (mustalla). Katkoviivalla piirretyt isotermit kuvaavat adsorptiota polymeerihartsiin XAD-16 ja yhtenäisellä viivalla piirretyt XAD-4:ään. Lämpötila on $25 \pm 0,5$ °C ja pH 3.

Kuvassa 13 on esitetty Duttan *et al.* panoskokeissa mitaamat sekä niiden pohjalta mallinnetut tulokset hartseille XAD-4 ja XAD-16. Tulokseksi saadut diffuusiokerrointen arvot on esitetty taulukossa II. Suurin diffuusiokerroin saatiin kefaleksiinin adsorptiolle XAD-4:ään.



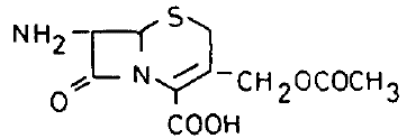
Kuva 13. Adsorbentin antibiootikonsentraatio loppukonsentraatioon q_{inf} suhteutettuna adsorption edetessä Duttan *et al.* [33] panoskokeiden tulosten ja mallinnuksen perusteella. Oikean puoleisessa kuvaajassa polymeerihartsina on XAD-4, vasemmalla XAD-16. Kefaleksiini on kuvattu harmaalla ja 7-aminokefalosporiinihappo mustalla.

Taulukko II Määritetyt diffuusiokertoimen arvot kefaleksiinille ja 7-ACA:lle.

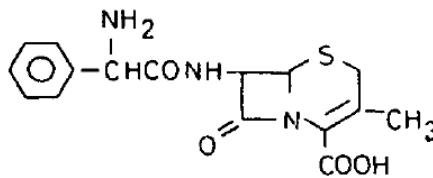
Antibiootti	Adsorbentti	D_p m^2/s
Kefaleksiini	XAD-4	$1,25 \cdot 10^{-11}$
Kefaleksiini	XAD-16	$7,50 \cdot 10^{-12}$
7-ACA	XAD-4	$7,30 \cdot 10^{-12}$
7-ACA	XAD-16	$6,50 \cdot 10^{-12}$

Adsorptionoikeus on alussa suuri, sillä adsorption ajava voima, konsentraatioero, on suuri. Toisaalta on myös todennäköistä, että adsorptio tapahtuu ensin suuremmissa mesohuokosissa, joiden adsorptiopaikkojen täytyttyä adsorptio pienissä mikrohuokosissa, joihin adsorbaatin diffuusio on hitaampaa. Määritetyt diffuusiokertoimet ovat pieniä, eli tutkittujen adsorptioprosessien voidaan sanoa olevan hitaita. Adsorptiotasapaino saavutetaan noin 10 tunnin kuluttua.

Kefaleksiinin parempi adsorptiokyky 7-ACA:han verrattuna selittynee eroilla kyseisten antibioottien molekyyliarakenteissa, jotka on esitetty kuvassa 14. Kefaleksiini on aromaattisempi ja siten hydrofobisempi kuin 7-ACA. Se voi muodostaa mahdollisesti π -sidoksia adsorbentin kanssa, ja lisäksi hydrofobiset vuorovaikutukset voivat tehostaa adsorptiota.



7-ACA



kefaleksiini

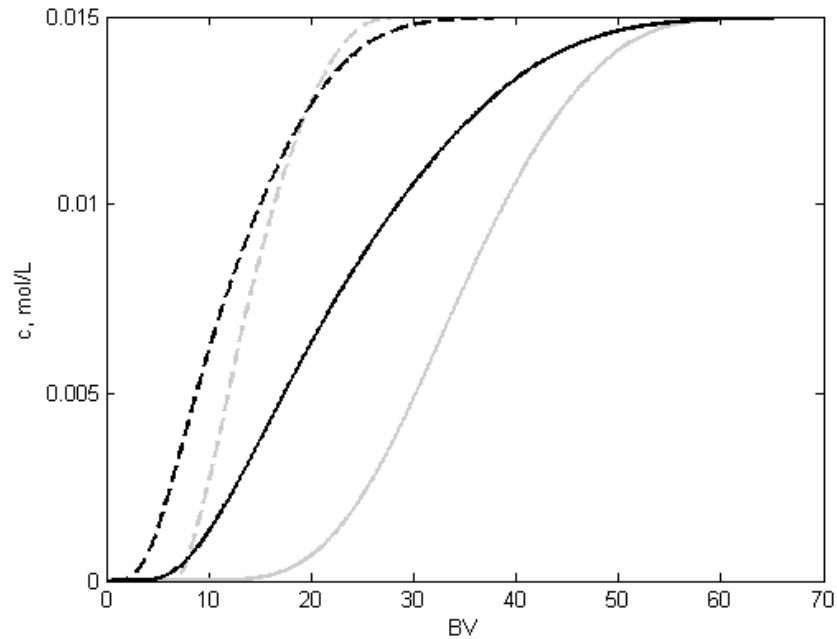
Kuva 14. 7-aminokefalosporiinihapon (7-ACA) ja kefaleksiinin molekyylikaavat [42].

Tutkituista adsorbenteista XAD-4:n adsorptiokapasiteetti on suurempi kuin XAD-16:n. Tämä poikkeaa Leen *et al.* [34] mittaustuloksista, joiden mukaan XAD-4:n ja XAD-16:n adsorptiokapasiteetit olivat samat, kun adsorbaatteina oli penisilliini G ja kefalosporiini C. Adsorptiokapasiteettiin vaikuttaa adsorbentin partikkelikoko ja huokoisuus, jotka voivat vaihdella valmistuserien kesken.

Mallin sovitusta XAD-4:llä tehtyihin mittauksiin oli huomattavasti vaikeampaa kuin niihin, joissa adsorbenttina oli XAD-16. Dutta *et al.* havaitsivat, että huokosissa tapahtuva diffuusio on ainoa adsorptionopeutta rajoittava tekijä XAD-16:lle, mutta sen sijaan XAD-4:n tapauksessa myös muut tekijät vaikuttavat, todennäköisesti hartsin pienemmästä huokoskoosta johtuen [33]. Siten diffuusio-oikeuden määrittämisessä käytetyllä mallilla onnistutaan kuvaamaan paremmin adsorptiota XAD-16:een kuin XAD-4:ään.

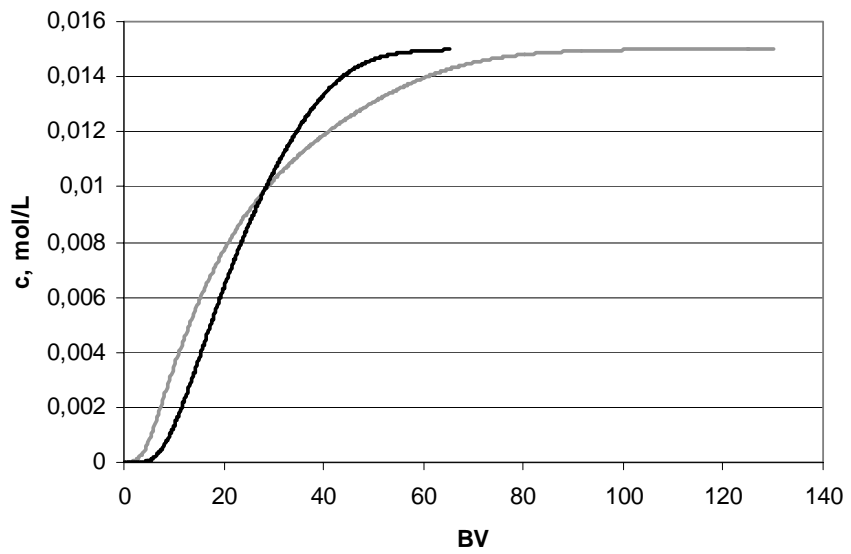
Saatuja diffuusiokertoimia käytettiin adsorptiokolonnin toiminnan mallintamisessa. Kolonnin mallissa on yhdistetty partikkelin sisäistä diffuusiota kuvaava yhtälö (17) ja kolonnin taseyhtälö (41). Lisäksi reunaehdoksi tarvitaan yhtälö, joka kuvaa tasapainoa partikkelin pinnalla. Toinen reunaehto on, että partikkelin keskipisteessä konsentraation muutosta partikkelin säteen suunnassa ei tapahdu, eli $\frac{\partial q_i}{\partial r} = 0$, kun $r = 0$.

Syöttökonsentraation oletettiin olevan 15 mmol/L. Partikkelin halkaisijaksi valittiin 0,4 mm. Adsorbenttipedin korkeus on 10 cm ja halkaisija 2 cm. Tilavuusvirta kolonnin läpi on 1 petivilavuus (BV) tunnissa, eli 0,5236 cm³/min. Petivilavuutta on käytetty yksikkönä, koska sen avulla tulokset voidaan helposti skaalata. Tulokset on esitetty kuvassa 15. Kuvasta havaitaan, että XAD-4:ää käytettäessä adsorbenttipeti kyllästyy paremman adsorptiokapasiteetin ansiosta hitaammin kuin XAD-16:ta käytettäessä. Adsorptiokapasiteetilla voidaan myös selittää kefaleksiinin ja 7-ACA:n läpäisykäyrien väliset erot. XAD-16:n tapauksessa läpäisykäyrät ovat jyrkempiä, jolloin kolonni on lähempänä ideaalista toimintaa.



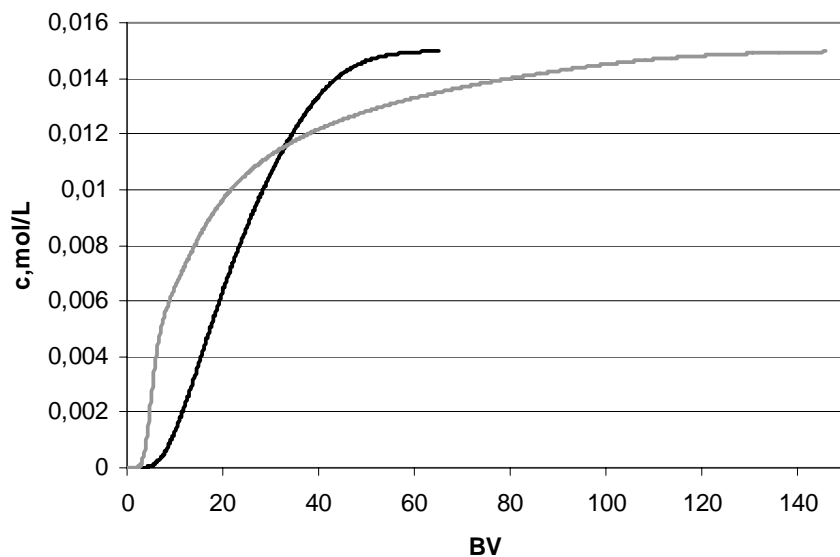
Kuva 15. Mallinnetut kolonnin läpäisykäyrät kefaleksiinin (harmaalla) ja 7-ACA:n adsorptiossa (mustalla). Katkoviivalla piirretyt läpäisykäyrät kuvaavat adsorptiota XAD-16:een ja yhtenäisellä viivalla XAD-4:ään. Kolonnin korkeus on 10 cm ja halkaisija 2 cm. Tilavuusvirtaus kolonnin läpi on 1 BV/h ja partikkelikoko 0,4 mm.

Vertailumallinnuksia varten tarkasteluun valittiin 7-ACA:n adsorptio XAD-4:ään. Ensiksi mallin avulla tarkasteltiin virtausnopeuden vaikutusta läpäisykäyrään. Kuvasta 16 havaitaan, että tilavuusvirtauksen kaksinkertaistaminen 1 BV/h:sta 2 BV/h:iin vaikuttaa merkittävästi läpäisykäyrän muotoon. Adsorbenttipedin regenerointitarve riippuu ulostulokonsentraatiolle asetetusta enimmäisarvosta. Koska kyseinen enimmäiskonsentraatio oletettavasti on alle 10 mmol/L, on regenerointi tehtävä suurempaa virtausnopeutta käytettäessä useammin.



Kuva 16. Lämpäisykäyrät tilavuusvirtauksen ollessa 1 BV/h (mustalla) ja 2 BV/h (harmaalla).

Kuvassa 17 on esitetty partikkelikoon vaikutus lämpäisykäyrään. Adsorbenttipartikkelin halkaisijan kaksinkertaistaminen vaikuttaa lämpäisykäyrään samankaltaisesti kuin virtausnopeuden kaksinkertaistaminen. Pedissä tapahtuu enemmän kanavoitumista, kun partikkelit ovat suurempia.



Kuva 17. Adsorptiokolonnin lämpäisykäyrät erikokoisilla adsorbenttipartikkeleilla. Partikkelikoko 0,4 mm mustalla ja 0,8 mm harmaalla.

Saadut tulokset ovat vain suuntaa-antavia, sillä mallinnuksessa oli useita virhelähteitä. Lähdeartikkeli ei sisältänyt täydellistä dokumentointia suoritetuista mittauksista, joten osa mallinnukseen vaikuttavista muuttujista oli pääteltävä tai arvattava. Diffuusiokertoimen määrittämisessä käytetty käyräsovitusmenetelmä ei ollut kovin tarkka. Parempi sovitus olisi saavutettu esimerkiksi pienimmän neliösumman menetelmää käyttämällä. Käytetty kinetiikkamalli ei ollut riittävä kuvaamaan aineensiirtovastuksia XAD-4:ssa. Ei voida myöskään varmuudella sanoa, että esimerkkiantibioottien adsorption tarkastelu kuvaisi hyvin antibioottien adsorptiota yleisesti. Tuloksista voidaan kuitenkin todeta, että antibioottien adsorptio polymeerihartseihin on hidasta, ja adsorptiokapasiteetti riippuu adsorbaatin kemiallisesta rakenteesta. Ideaalisin läpäisykäyrä saadaan pienellä virtausnopeudella ja adsorbentin partikkelikoolla, mutta tällöin vedenpuhdistusprosessi hidastuu. Adsorptioprosessin suunnittelu on siis kompromisseja vaativaa optimointia.

8 Johtopäätökset

Jos antibioottien suosio pysyy korkeana, niille vastustuskykyisten bakteerikantojen kehittyminen on todellinen uhka. Antibioottien poisto vedestä on siis tärkeä ja ajankohtainen tutkimusaihe. Tavoitteena on löytää mahdollisimman tehokas menetelmä, joka olisi kuitenkin niin edullinen, että se voitaisiin ottaa yleiseen käyttöön jätevedenpuhdistamoilla. Antibioottien poisto paitsi jätevedestä myös juomavedestä voi nousta olennaiseksi aiheeksi mikäli krooninen altistuminen pienille antibioottipitoisuuksille, joita juomavedestä on mitattu, havaitaan ihmiselle haitalliseksi. Todennäköisesti antibioottien poistoon ei kuitenkaan ryhdytä panostamaan ilman lainsäädännöllisiä pakotteita.

Parhaan mahdollisen adsorbentin määrittämiseksi tarvittaisiin lisää tutkimustietoa. Aktiivihiili on antibioottien poistossa hyvä ja edullinen adsorbentti, mutta sen regenerointi on hankalaa. Luonteeltaan aromaattiset polymeerihartsit, esimerkiksi PS-DVB-hartsit, vaikuttavat sopivan useiden antibioottien poistoon. Mallinnusesimerkin perusteella voidaan kuitenkin todeta, että vaikka tutkittujen polymeerihartsien adsorptiokapasiteetti on hyvä, heikko adsorptiokinetiikka

rajoittaa niiden käyttöä. Adsorptioprosessin hitauden vuoksi vesilaitokselle, jossa käsitellään suuria virtausmääriä, vaadittaisiin suuret laiteinvestoinnit.

Itse adsorptioprosessi ei eroa juurikaan muista vedenkäsittelyssä käytettävistä adsorptioprosesseista. Yhtenä erikoisuutena voidaan kuitenkin mainita, että monien antibioottien amfoteerisesta luonteesta johtuen pH vaikuttaa olennaisesti adsorptiotehokkuuteen, ja siksi sitä onkin adsorptioprosessin aikana tarkkailtava ja säädettävä tarpeen mukaan.

Adsorptiota on pitkään tutkittu lähinnä empiirisesti eikä adsorptiomekanismeista ole saatu varmaa tietoa. Viime vuosina kuitenkin esimerkiksi molekyyliorbitaaliteorian soveltaminen on yleistynyt. Tulevaisuudessa adsorptiomekanismeja voidaankin todennäköisesti ennustaa hyvin tarkasti laskennallisilla menetelmillä, ja tarvittavien laboratoriokokeiden määrä vähenee.

Koska adsorptio on jätevedenpuhdistuksessa aktiivilieteprosessia seuraava jälkikäsittelymenetelmä, osa antibiooteista adsorboituu jo biomassaan. Vaikka antibiootit poistettaisiin vedestä tehokkaasti, ongelmaksi jäävät lietteessä olevat antibiootit, jotka kulkeutuvat lietteen hyödyntämisen myötä maaperään ja voivat päätyä jossain määrin pohjaveteen tai ravintokasveihin. Myös lääkeaineiden poistoa lietteestä tulisi siis tutkia, kuin myös adsorptiolla poistettujen antibioottien loppukäsittelyä. Antibiootit pitäisi saada energiatehokkaasti hajotettua vaarattomiksi lopputuotteiksi.

Lähteet

1. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th Edition, Vol 2, Antibiotics, John Wiley & Sons, New York 1992, s. 893–1014.
2. Košutić, K. Dolar, D., Kunst, A.B., Removal of antibiotics from a model wastewater by RO/NF membranes. *Separation and Purification Technology* **53**(2007), 244–249.
3. Figueroa, R.A., Leonard, A., Mackay, A.A., Modelling Tetracycline Antibiotic Sorption to Clays. *Environ. Sci. Technol.* **38**(2004) 2, 476–483.
4. Niu, H., Cai, Y., Shi, Y., Wei, F., Liu, J., Mou, S., Jiang, G., Evaluation of carbon nanotubes as a solid-phase extraction adsorbent for the extraction of cephalosporins antibiotics, sulfonamides and phenolic compounds from aqueous solution. *Analytica Chimica Acta* **549**(2007), 81–92.
5. Watkinson, A., Antibiotics and resistant bacteria in our waterways: should we be worried?
<http://www.riversymposium.com/index.php?element=06WATKINSONAndrew>, 29.10.2007.
6. Vieno, N., Occurrence of Pharmaceuticals in Finnish Sewage Treatment Plants, Surface Waters, and Their Elimination in Drinking Water Treatment Processes. Tampereen teknillinen yliopisto, Julkaisu 666, Tampere 2007.
7. Kansanterveyslaitos, Antibiotikulusseuranta Euroopassa: ESAC-tuloksia,
http://www.ktl.fi/portal/suomi/julkaisut/kansanterveyslehti/lehdet_2003/10_2003/antibioottikulusseuranta_euroopassa__esac-tuloksia/, 3.3.2008.
8. FINRES-Vet 2004, Finnish Veterinary Antimicrobial Resistance Monitoring and Consumption of Antimicrobial Agents, Eelan julkaisu 8/2005, saatavana sähköisenä:
http://www.evira.fi/attachments/elaintauti_ja_elintarviketutkimus/mbi_ohjeet/eela_082005_finresvet_1_.pdf, 13.2.2008.
9. Huang, C.-H., Renew, J.E., Smeby, K.L., Pinkston, K., Sedlak, D.L., Assessment of potential antibiotic contaminants in water and preliminary occurrence analysis. *Water Resour. Update* **120**(2001), 30–40,
www.ucowr.siu.edu/updates/pdfn/V120_A4.pdf, 29.10.2007.
10. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th Edition, Vol. A2, Antibiotics, 467–551, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1985.
11. Hari, A.C., Paruchuri, R.A., Sabatini, D.A., Kibbey, C.G., Effect of pH and Cationic and Nonionic Surfactants on the Adsorption of

- Pharmaceuticals to a Natural Aquifer Material. *Environ. Sci. Technol.* **39**(2005) 8, 2592–2598.
12. Zhang, H., Huang, C.H., Adsorption and oxidation of fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines with goethite. *Chemosphere* **66**(2007), 1502–1512.
 13. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition, Vol. 3, Antibiotics, 1–347, John Wiley & Sons, New York 1992.
 14. Mcardell, C.S., Molnar, E., Suter, M.J.-F., Giger, W., Occurrence and Fate of Macrolide Antibiotics in Wastewater Treatment Plants and in the Glatt Valley Watershed, Switzerland. *Environmental and Science Technology* **37**(2003) 24, 5479–5486.
 15. Turku, I, Sainio, T., Paatero, E., Thermodynamics of tetracycline adsorption on silica. *Environmental Chemistry Letters* **5**(2007) 4, 225–228.
 16. Rabølle, M., Spliid, N.H., Sorption and mobility of metronidazole, olaquinox, oxytetracycline and tylosin in soil. *Chemosphere* **40**(2000), 715–722.
 17. Gu, C., Karthikeyan, K.G., Interaction of Tetracycline with Aluminum and Iron Hydrated Oxides. *Environ. Sci. Technol.* **39**(2005) 8, 2660–2667.
 18. Vieno, N., Tuhkanen, T., Kronberg, L., Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland. *Water Research* **41**(2007), 1001–1012.
 19. Partanen, J., Fysikaalisen kemian laboratorio, LTY, Pinta- ja kolloidikemia, luentomateriaali, Lappeenranta 2007.
 20. Karhinen, P., Diffuusio adsorbentissa, Diplomityö, Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu, 1994.
 21. Aksu, Z., Tunç, Ö., Application of biosorption for penicillin G removal: comparison with activated carbon. *Process Biochemistry* **40**(2005) 831–847.
 22. Goynes, K.W., Chorover, J., Kubicki, J.D., Zimmerman, A.R., Brantley, S.L., Sorption of the antibiotic ofloxacin to mesoporous and nonporous alumina and silica. *Journal of Colloid and Interface Science* **283**(2005), 160-170.
 23. J.W.Lee, W.G. Shim, W.C. Yang, H.Moon, Adsorption equilibrium of amino acids and antibiotics on non-ionic polymeric sorbents. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **79**(2004), 413-420.

24. Ötker, Havva Merih, Akhmehmet-Balsioğlu, Işıl, Adsorption and degradation of enrofloxacin, a veterinary antibiotic on natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, **122**(2005), 251-258.
25. Saikia, M.D., Revisiting adsorption of biomolecules on polymeric resins. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* (2007), doi:10.1016/j.colsurfa.2007.07.026.
26. Faust, Samuel D., Aly, Osman M., *Adsorption processes for water treatment*, Butterworth Publishers, 1987.
27. Kallas, J., Erotustekniikan laboratorio, LTY: Chemical Engineering Unit Operations 2, Part 2 Adsorption, luentomateriaali, Lappeenranta 2007.
28. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th Edition, Vol 1, Adsorption, John Wiley & Sons, New York 1991, s. 493–601.
29. Yang, Ralph T., *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2003.
30. Choi, K.-J., Kim, S.-G., Kim, S.-H., Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration. *Journal of Hazardous Materials* (2007), doi:10.1016/j.jhazmat.2007.05.059.
31. Suzuki, M., *Adsorption Engineering*, Kondansha Ltd., Tokio 1990.
32. Robberson, K.A., Waghe, A.B., Sabatini, D.A., Butler, E.C., Adsorption of the quinolone antibiotics nalidixic acid onto anion-exchange and neutral polymers. *Chemosphere* **63**(2006), 934-941.
33. Dutta, M., Dutta, N.N., Bhattacharya, K.G., Aqueous phase adsorption of certain beta-lactam antibiotics onto polymeric resins and activated carbon. *Separation and Purification Technology* **16**(1999), 213-224.
34. J.W.Lee, W.G. Shim, W.C. Yang, H.Moon, Adsorption equilibrium of amino acids and antibiotics on non-ionic polymeric sorbents. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **79**(2004), 413-420.
35. Ościk, J., *Adsorption*, John Wiley & Sons, Varsova 1982.
36. Adriano, W.S., Veredas, V., Santana C.C., Gonçalves, L.R.B., Adsorption of amoxicillin on chitosan beads: Kinetics, equilibrium and validation of finite bath models. *Biochemical Engineering Journal* **27**(2005), 132-137.
37. Trivedi, P., Vasudevan, D., Spectroscopic Investigation of Ciprofloxacin Speciation at the Goethite–Water Interface. *Environ. Sci. Technol.* **41**(2007) 9, 3153–2158.
38. Kim, S., Eichhorn, P., Jensen, J.N., Weber, A.S., Aga, D.S., Removal of Antibiotics in Wastewater: Effect of Hydraulic and Solid Retention Times

- on the Fate of Tetracycline in the Activated Sludge Process. *Environ. Sci. Technol.* **39**(2005) 15, 5816–5823.
39. Dutta, M., Dutta, N.N., Bhattacharyya, K.G., Adsorptive Interaction of Certain Beta-lactam Antibiotics in Aqueous Solution: Interpretation by Frontier Orbital Theory. *Journal of Chemical Engineering of Japan* **33**(2000) 2, 303–307.
40. Ramos, A.M., Otero, M., Rodrigues, A.E., Recovery of Vitamin B12 and cephalosporin-C from aqueous solutions by adsorption on non-ionic polymeric adsorbents. *Separation and Purification Technology* **38**(2004) 85–98.
41. Ruthven, D.M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley & Sons, 1984.
42. Dutta, M., Baruah, R., Dutta, N.N., Ghosh, A.C., The adsorption of certain semi-synthetic cephalosporins on activated carbon, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **127**(1999) 25–37.