

Affiniteitsadsorptie in de waterzuivering

Patrick Bauerlein, Pim de Voogt, Roberta Hofman (KWR)

Polaire stoffen, zoals medicijnen of drugs, worden steeds vaker aangetroffen in het milieu. Het aantal stoffen en hun concentraties zullen in de toekomst nog hoger worden door de vergrijzing. Drugs en medicijnen zijn moeilijk uit het water te zuiveren. Experimenten laten zien dat nieuwe materialen, zoals gefunctionaliseerde polymeren, mogelijkheden bieden voor de zuivering van water voor de drinkwaterbereiding.

Veel microverontreinigingen komen in het milieu terecht door menselijk toedoen. Tot deze stoffen horen drugs, industriële chemicaliën en medicijnen [1-4]. De belangrijkste weg waarlangs medicijnen in het milieu terechtkomen, is het toilet. Medicijnen worden vaak niet of slechts gedeeltelijk afgebroken in het lichaam, en komen dan via de urine in het afvalwater terecht. Rioolwaterzuiveringsinstallaties zijn in de regel niet ontworpen om dergelijke verbindingen af te breken. In het oppervlaktewater worden sommige van de stoffen door organismen opgenomen, en zo belanden ze in de voedselketen. Daarnaast wordt het oppervlaktewater vaak gebruikt als in bron voor drinkwater.

Waterbehandeling

De huidige gebruikelijke waterzuiveringsmethoden zijn helaas soms niet voldoende. Ze zijn niet effectief genoeg (geactiveerd kool), duur (omgekeerde osmose) of vormen schadelijke bijproducten (oxidatieprocessen), die vervolgens ook weer verwijderd moeten worden. Vandaar dat het zinvol is het probleem op een andere manier op te lossen. Daarvoor is het belangrijk om te begrijpen wat de situatie met deze stoffen zo lastig maakt.

Polariteit en lading

De bovengenoemde verbindingen zijn meestal polair ofwel geladen. Over het algemeen lossen polaire stoffen goed op in water: ze zijn hydrofiel. Ze kunnen moeilijk verwijderd worden met behulp van actieve kool. Maar waar komt dat precies door?

Polaire stoffen hebben atomen zoals stikstof, zuurstof of waterstof in hun molecuulstructuur. Doordat de atomen verschillen in electronegativiteit, is er sprake van een ladingsverdeling in het molecuul, terwijl het molecuul als geheel wel neutraal is. Dankzij deze zogenaamde functionele groepen kunnen ze ook met andere moleculen, die eveneens dergelijke groepen bevatten, waterstofbruggen vormen of dipool-dipool interacties aangaan. Waterstofbruggen zijn energetisch zeer stabiele bindingen en spelen ook voor water een belangrijke rol. Water is immers ook een polair molecuul. Het kan waterstofbruggen vormen, zowel met zichzelf als met andere polaire stoffen.

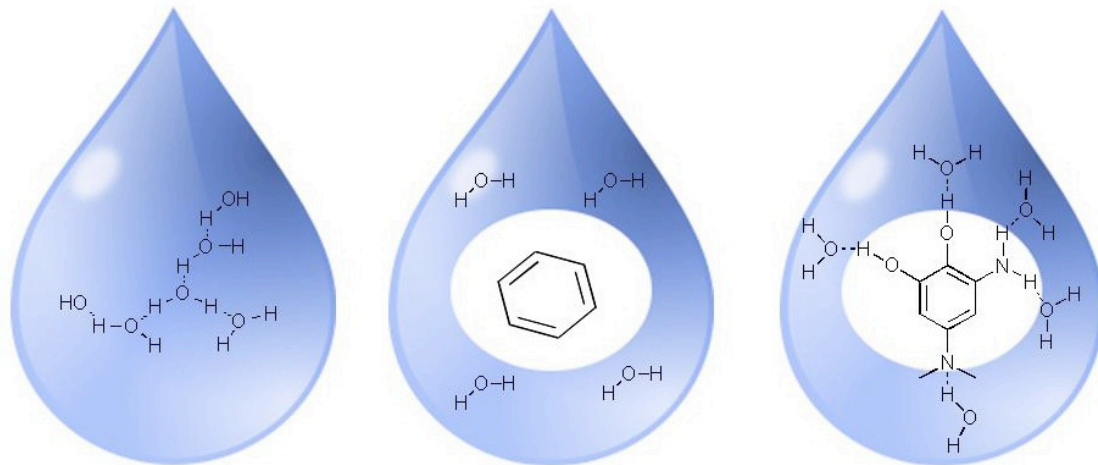
Ionogene verbindingen vallen in water vaak uit elkaar in ionen. De meest prominente voorbeelden zijn carboxylaat (COO^-) and sulfonaat (OSO_2^-). Bij het oplossen van ionogene verbindingen rangschikken de polaire watermoleculen zich rondom het kation en rondom het anion. De vorming van een dergelijke watermantel is energetisch blijkbaar erg gunstig.

Waterstructuur

Momenteel wordt actieve kool veel toegepast om voornamelijk apolaire stoffen uit het water te halen. Dit werkt omdat deze verbindingen niet de mogelijkheid hebben met water een wisselwerking aan te gaan door waterstofbruggen te vormen. Komt dat echter doordat het

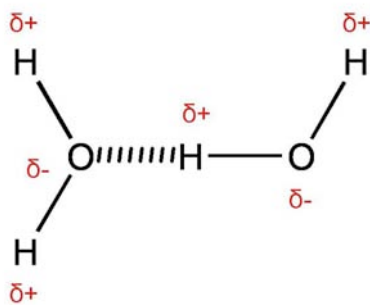
voor deze stoffen zelf gunstig is om niet in het water op te lossen, of doordat het voor het water energetisch gunstiger is als ze niet oplossen?

Watermoleculen vormen een energetisch stabiel netwerk doordat ze onderling een structuur opbouwen via waterstofbruggen. Verstoring van deze structuur kost energie. Juist dit zal gebeuren als er een molecuul oplost dat niet polair is. De onderlinge structuur van de watermoleculen moet verbroken worden (vorming van een holte) en het apolaire molecuul moet er tussen geplaatst worden (zie afbeelding 1). Deze toestand is energetisch niet gunstig. Dus, als er een betere plek voor het apolaire molecuul is, zal het daarnaartoe gaan en kan het water zijn energetisch gunstige structuur herstellen. Alleen verbindingen die net als water waterstofbruggen kunnen vormen, kunnen een holte in het water goed vullen. Heel veel polaire verbindingen, zoals bijvoorbeeld medicijnen, hebben juist deze eigenschap. Als er voldoende mogelijkheden zijn voor de watermoleculen om met het polaire molecuul waterstofbruggen te vormen, dan zal dit molecuul moeilijk uit het water kunnen worden verwijderd met de huidige adsorptietechnieken.



Afbeelding 1. Watermoleculen in puur water, met een apolaire stof en een polaire stof
Stippellijnen zijn waterstofbruggen. Niet alle mogelijkheden zijn ingetekend.

Water is polair: het op zich neutrale molecuul is asymmetrisch. Aan de kant van het zuurstofatoom bevindt zich daardoor een kleine negatieve lading, terwijl de kant van de



Afbeelding 2. Watermoleculen met waterstofbrug en ladingsverdeling

wateratomen enigszins positief geladen is (zie afbeelding 2). Deze eigenschap wordt gebruikt om zouten op te lossen. De polaire moleculen vormen een watermantel om de ionen heen. Heel veel medicijnen worden toegepast als organische zouten. Dit maakt hun toepassing eenvoudiger (ze zijn met water in te nemen) en hun werking effectiever (een opgeloste stof wordt sneller opgenomen door een organisme dan een vaste verbinding). Zouten lossen goed op in water doordat de polaire moleculen een watermantel om de ionen kunnen vormen.

Actieve Kool

Waarom kunnen polaire en ionogene stoffen amper of niet uit het water worden geadsorbeerd? Uit onderzoek is gebleken dat de adsorptie van stoffen op het oppervlak van actieve kool vooral berust op hydrofobe interacties tussen de kool en apolaire groepen, zoals alifatische ketens of aromaten, in een molecuul. Natuurlijk organisch materiaal bevat relatief veel van dergelijke groepen, en zal dus vrij goed door actieve kool geadsorbeerd worden. Veel organische microverontreinigingen zijn relatief kleine verbindingen, die dergelijke interacties moeilijker kunnen aangaan. Vaak worden ze in eerste instantie door onbeladen kool nog wel geadsorbeerd, maar na verloop van tijd worden ze vervangen door grotere, hydrofobe verbindingen, die stabielere interacties met het kooloppervlak vormen. De hydrofielere verbindingen komen dan weer vrij: ze 'slaan door'. Meer actieve kool in te zetten zal voor sommige verbindingen een oplossing bieden, maar heel veel stoffen zullen nooit voldoende aan kool adsorberen of zullen relatief snel doorslaan. Hier moet dus een alternatief plan worden bedacht.

Alternatieve adsorbentia

In principe zou je gebruik kunnen maken van de mogelijkheid om waterstofbruggen te vormen, door een adsorbens toe te passen dat die eigenschap ook heeft. Helaas schuilt er een addertje onder het gras [5], want als het adsorptiemateriaal met de polaire stoffen waterstofbruggen kan vormen, dan lukt dat ook met water. Uiteraard zijn er veel meer watermoleculen aanwezig dan moleculen van de verontreinigende stof. Dus zullen alle adsorptieplekken op het adsorptiemateriaal direct door watermoleculen worden bezet. Om met succes dergelijke verbindingen uit het water te halen moet je een materiaal inzetten dat gebruik maakt van een specifieke interactie met een functionele groep in het molecuul. Dit principe heet affiniteitsadsorptie. Inmiddels is aangetoond dat zelfs een polair molecuul met veel O- en N-functionele groepen nog via specifieke interacties (eventueel in combinatie met interacties met zijn hydrofobe deel) kan adsorberen [5]. Bovendien lijkt het erop dat bij affiniteitsadsorptie minder concurrentie door natuurlijk organisch materiaal (NOM) plaatsvindt, wat ook weer gunstig is voor de verwijdering van organische microverontreinigingen. Tot nu toe is er echter nog geen materiaal beschikbaar voor grootschalige waterzuivering. Hier moet nog veel onderzoek naar plaatsvinden.

Voor geladen stoffen is de situatie een stukje eenvoudiger. Hier is juist een goede kans om dit soort moleculen uit het water te halen. Als je een adsorptiemateriaal kunt aanbieden dat (tegengesteld) geladen groepen bevat, dan zal het geladen molecuul eraan adsorberen (beter dan aan geactiveerde kool). Voor dit molecuul is het immers energetisch voordeliger met een geladen groep een wisselwerking aan te gaan dan met watermoleculen. Dus is een materiaal met ionenwisselaar-kwaliteiten voor geladen stoffen aantoonbaar effectiever dan geactiveerde kool (zie Tabel 1). Ook zal water liever met zichzelf waterstofbruggen vormen dan een watermantel te moeten vormen rondom een geladen molecuul.

Tabel 1. Adsorptiecoëfficiënt ($\log K_D$)^{*} voor geactiveerde kool en ionenwisselaar (Oasis)
Watermatrix = 1.4 mM CaCl₂.

Te verwijderen verbinding (lading)	Geactiveerde Kool	Ionenwisselaar (type)
Metformin (++)	<2	3.03 (MCX)
Trimethylbenzylammonium	2.21	3.67 (MCX)
Benzeensulfonzuur	3.20	3.56 (MAX)

* K_D = massa geadsorbeerd/massa in oplossing

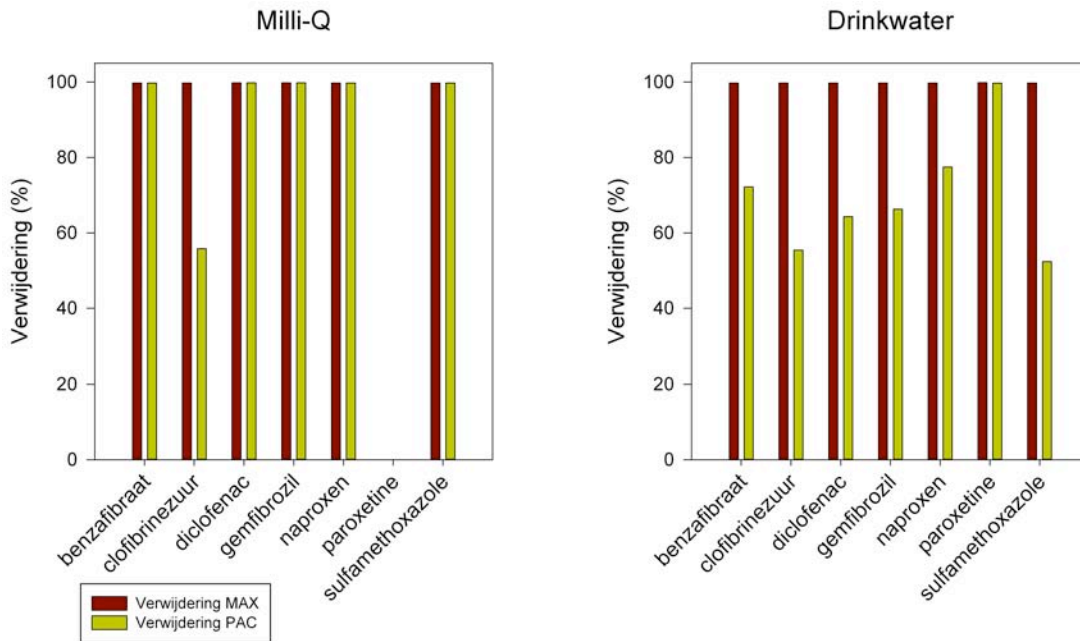
Een punt verdient zeker nog aandacht, namelijk het feit dat in water ook altijd anorganische zouten zitten. Deze kunnen uiteraard ook met geladen groepen op een materiaal een interactie aangaan. Afhankelijk van het type zout en de hoeveelheid heeft dit ook invloed op de adsorptie. Tabel 2 laat zien dat anorganische ionen – zowel anionen als kationen – invloed hebben op het adsorptiegedrag van de organische ionen. Als je een adsorbens gebruikt dat alleen maar ionogene groepen bevat dan kunnen organische en anorganische ionen in principe even goed aan het materiaal adsorberen. Maar gebruik je bijvoorbeeld een organisch polymeer dat naast ionogene interacties ook hydrofobe interacties kan aangaan, dan zal het organische molecuul gemakkelijker adsorberen. Dat komt doordat de aantrekking tussen de geladen delen en de wisselwerking tussen de hydrofobe delen van het molecuul en het polymeer elkaar ondersteunen [6].

Tabel 2: Adsorptiecoëfficiënt ($\log K_D$) voor verschillende zouten en concentraties

Water matrix	Benzeensulfonzuur met MAX	Trimethylbenzylammonium met MCX
NaCl 1.4 mM	3.17	3.36
NaCl 14 mM	2.45	3.30
CaCl ₂ 1.4 mM	3.06	2.77
CaCl ₂ 14 mM	Niet gemeten	2.59
Na ₂ SO ₄ 1.4 mM	2.66	Niet gemeten

Hoe kan het probleem worden opgelost

Een elegante manier om bijvoorbeeld medicijnen uit het water te verwijderen, is het gebruiken van specifieke elementen in hun structuur. Door een gunstige interactie te bewerkstelligen tussen bepaalde oppervlaktegroepen en functionele groepen in de molecuulstructuur, in combinatie met hydrofobe interacties tussen het dragermateriaal en het organische deel van het molecuul, kan een effectieve adsorptie van het medicijn worden verkregen. Hierbij spelen concurrentie – bijvoorbeeld door natuurlijk organisch materiaal (NOM) – en de vorming van waterstofbruggen geen belangrijke rol meer. Een voorbeeld is gegeven in afbeelding 3. Hierbij is gebruik gemaakt van OASIS MAX als adsorbens: polymeerdeeltjes met een positieve lading op het oppervlak, dat geen waterstofbruggen kan vormen. Het kan wel een interactie aangaan met negatief geladen verbindingen in het water. De resultaten van adsorptie-experimenten met dit materiaal zijn vergeleken met de adsorptie aan poederkool (PAC). In Milli-Q-water voldoen actieve kool en OASIS MAX vrijwel even goed voor de adsorptie van een geselecteerde set medicijnen. Zo gauw echter ook NOM aanwezig is – in drinkwater – is door de concurrentie van NOM de poederkool veel minder effectief. Op OASIS MAX treedt dit concurrentie-effect niet op, hier is de verwijdering hetzelfde als in Milli-Q-water.



Afbeelding 3. Adsorptie van enkele veelgebruikte medicijnen op OASIS MAX [7]

Links: adsorptie in Milli-Q-water; rechts: adsorptie in Nieuwegeins drinkwater.

Een vergelijkbaar resultaat werd verkregen door gebruik te maken van andere combinaties van adsorbentia en functionele groepen in moleculen [7]. Deze experimenten laten zien dat nieuwe materialen, zoals gefunctionaliseerde polymeren, nieuwe mogelijkheden bieden voor de zuivering van water ten behoeve van de drinkwaterbereiding.

Literatuur

- Schriks, M.; Heringa, M. B.; van der Kooi, M. M. E.; Voogt, P.; van Wezel, A. P., Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality. *Water Res.* **2010**, *44*, 461-476.
- Eschauzier, C.; Haftka, J.; Stuyfzand, P. J.; De Voogt, P., Perfluorinated compounds in infiltrated river rhine water and infiltrated rainwater in coastal dunes. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, (19), 7450-7455.
- Eschauzier, C.; Scholte-Veenendaal, P.; Voogt, P., Concentraties en gedrag van geperfluorideerde verbindingen in het drinkwaterproductieproces. *H₂O* **2011**, *20*, 43-44.
- Bijlsma, L.; Emke, E.; Hernández, F.; De Voogt, P., Investigation of drugs of abuse and relevant metabolites in Dutch sewage water by liquid chromatography coupled to high resolution mass spectrometry. *Chemosphere* **2012**, *89*, (11), 1399-1406.
- Bäuerlein, P. S.; Mansell, J. E.; Ter Laak, T. L.; de Voogt, P., Sorption behavior of charged and neutral polar organic compounds on SPE materials – Which functional group governs sorption? *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 954-961.
- Bäuerlein, P. S.; ter Laak, T. L.; Hofman-Caris, R. C. H. M.; de Voogt, P.; Droge, S. T. J., Removal of charged micropollutants from water by ion-exchange polymers – effects of competing electrolytes. *Water Res.* **2012**, *46*, 5009 - 5018.
- Hofman-Caris, C.H.M de Jongh, ., C.M., Wols, B.A., Cornelissen, E.R., ter Laak, T.L., Dealing with pharmaceuticals in drinking water production; Occurrence in drinking water (sources) and removal efficiency of treatment techniques; BTO 2012.025