

Piotr A. GAUDEN*, Artur P. TERZYK, Sylwester FURMANIAK
Marek WIŚNIEWSKI, Agnieszka BIELICKA, Karolina WERENGOWSKA-CIEĆWIERZ
Wojciech ZIELIŃSKI, Bartosz KRUSZKA, Adam BIENIEK

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii
Zespół Fizykochemii Materiałów Węglowych, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń
*e-mail: gaudi@umk.pl

Modelowanie adsorpcji związków biologicznie czynnych na materiałach węglowych

Omówiono wpływ porowatości oraz chemicznej natury powierzchni węgla aktywnego na adsorpcję trzech związków organicznych (benzenu, fenolu oraz paracetamolu) z rozcieńczonych roztworów wodnych w oparciu o obliczenia dynamiki molekularnej (pakiet GROMACS). Wykorzystano model porów szczelinopodobnych oraz model tzw. „miękkiego” węgla aktywnego. Charakteryzują się one stopniową zmianą struktury mikroporowatej. Ponadto w strukturę materiałów węglowych wbudowano różną ilość grup funkcyjnych. Wyniki otrzymanych symulacji komputerowych wykazują jakościową zgodność z pomiarami eksperymentalnymi. I tak na przykład zaobserwowano spadek adsorpcji dla paracetamolu w porównaniu z adsorpcją benzenu. Ponadto wyniki obliczeń komputerowych wskazują, że na proces adsorpcji związków organicznych mają wpływ zarówno porowatość, jak i chemiczna natura materiału węglowego (zawartość tlenu). Ten drugi z czynników decyduje o mechanizmie blokowania porów i związany jest ze zwiększeniem gęstości wody w pobliżu grup chemicznych (tworzenie klastrów). Efekt blokowania porów zależy także od rozmiaru porów i przestaje odgrywać rolę dla porów o szerokościach większych niż 0,68 nm. W konsekwencji cząsteczki adsorbowanych związków organicznych nie mogą wnikać w głąb struktury materiału węglowego, ale adsorbują się na powierzchni zewnętrznej porów w pobliżu ich wejść.

Słowa kluczowe: benzen, fenol, paracetamol, adsorpcja z fazy ciekłej, materiały węglowe, kinetyka, dynamika molekularna

Wstęp

Problematyka adsorpcji fenolu i jego pochodnych (nazywanych potocznie fenolami) na węglach związana jest prawdopodobnie z najbardziej spektakularnym zastosowaniem węgla aktywnych jako sorbentów związków biologicznie czynnych. Fenole są odpadami w niezliczonej ilości procesów technologicznych (np. przemysł farmaceutyczny), a adsorpcja związków organicznych to podstawowy element procesu oczyszczania wody i ścieków. Mechanizmy adsorpcji fenoli na materiałach węglowych są nadal bardzo obszernie badane. Praca Radovica i innych [1], opublikowana stosunkowo niedawno praca Moreno-Castilli [2] oraz prace Terzyka i innych [3, 4] pozwalają na następujący podział proponowanych w literaturze mechanizmów adsorpcji fizycznej fenoli na węglach:

- mechanizm oddziaływań dyspersyjnych typu π - π (π - π dispersion interaction mechanism),

- mechanizm tworzenia wiązań wodorowych (*the hydrogen bonding formation mechanism*),
- mechanizm tworzenia kompleksów donorowo-akceptorowych (*electron donor - acceptor complex formation mechanism*).

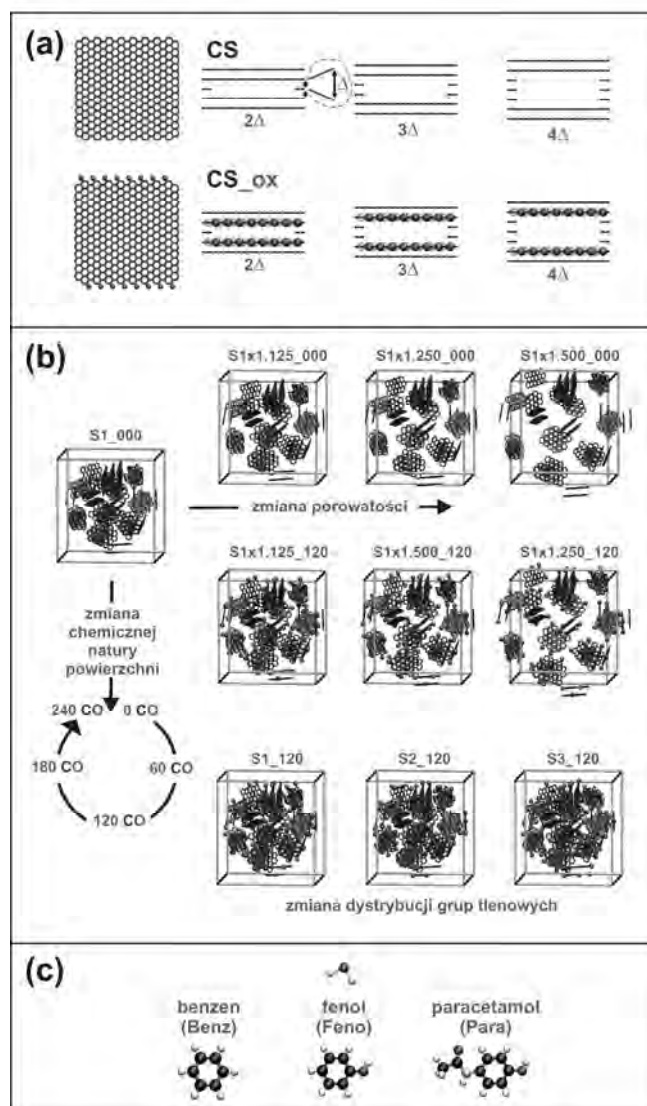
Pierwsze dwa zostały zaproponowane przez Coughlina i Ezrę [5], a trzeci przez Mattsona i innych [6]. Warto podkreślić, że powyższe propozycje mechanizmów wynikają głównie z badań adsorpcji fenolu. Pierwszy zakłada, iż wiodącą siłą napędową procesu adsorpcyjnego jest występowanie oddziaływań między elektronami typu π cząsteczek adsorbentu i elektronami tego samego typu obecnymi na powierzchni matrycy węglowej. Wprowadzenie na powierzchnię atomów tlenu (w postaci grup funkcyjnych) prowadzi do zmniejszenia gęstości elektronowej oraz częściowej lokalizacji elektronów typu π matrycy, a co za tym idzie, do zmniejszenia energii oddziaływań adsorbat-adsorbent, a w konsekwencji - obniżenia zdolności adsorpcyjnych. Drugi z mechanizmów zwraca uwagę na możliwość blokowania przez cząsteczki adsorbentu zaadsorbowane na centrach tlenowych dojścia do powierzchniowych miejsc aktywnych. Natomiast w mechanizmie donorowo-akceptorowym postuluje się tworzenie kompleksów: cząsteczka adsorbentu - powierzchniowe grupy karbonylowe. Dalszy rozwój badań nad adsorpcją fenoli na węglach doprowadził do modyfikacji i rozwijania wspomnianych powyżej koncepcji.

Nadal nierozwiązane problemy dotyczące adsorpcji fenoli to na przykład dyskusyjna rola porowatości adsorbentu, brak korelacji pomiędzy wielkością pozornego pola powierzchni węgla a wielkością adsorpcji związków organicznych, nie do końca wyjaśniona rola ugrupowań powierzchniowych w mechanizmie adsorpcji, problem nieodwracalności adsorpcji (nie wiadomo, czym jest powodowana i jak jej zapobiegać - problem o niezwykle utylitarnym znaczeniu) czy rola grup powierzchniowych w kinetyce adsorpcji fenoli. Dokonując przeglądu literatury, można zaobserwować także małą ilość publikowanych danych pokazujących temperaturowe zależności adsorpcji z roztworów [7-9].

Celem niniejszej pracy była próba wyjaśnienia części problemów sformułowanych powyżej (wpływ porowatości, chemicznej natury powierzchni, temperatury, rodzaju adsorbentu), dotyczących adsorpcji związków organicznych z roztworów wodnych na materiałach węglowych w oparciu o obliczenia teoretyczne.

Wyniki

W celu modelowania procesu adsorpcji na materiałach węglowych rozpatrzono dwa typy adsorbentów: model skończonych porów szczelinopodobnych oraz model tzw. „miękkiego” węgla aktywnego (rys. 1). W przypadku pierwszego z nich wzięto pod uwagę zmianę szerokości pora - wpływ porowatości. Rozpatrzono zarówno struktury nieutlenione (CS), jak i utlenione (CS_ox), zawierające taką samą ilość grup karbonylowych. W przypadku wirtualnych węgli porowatych analizowano wpływ porowatości oraz chemicznej natury powierzchni (badano zarówno wpływ ilości grup karbonylowych, jak i różną ich dystrybucję) - rysunek 1.



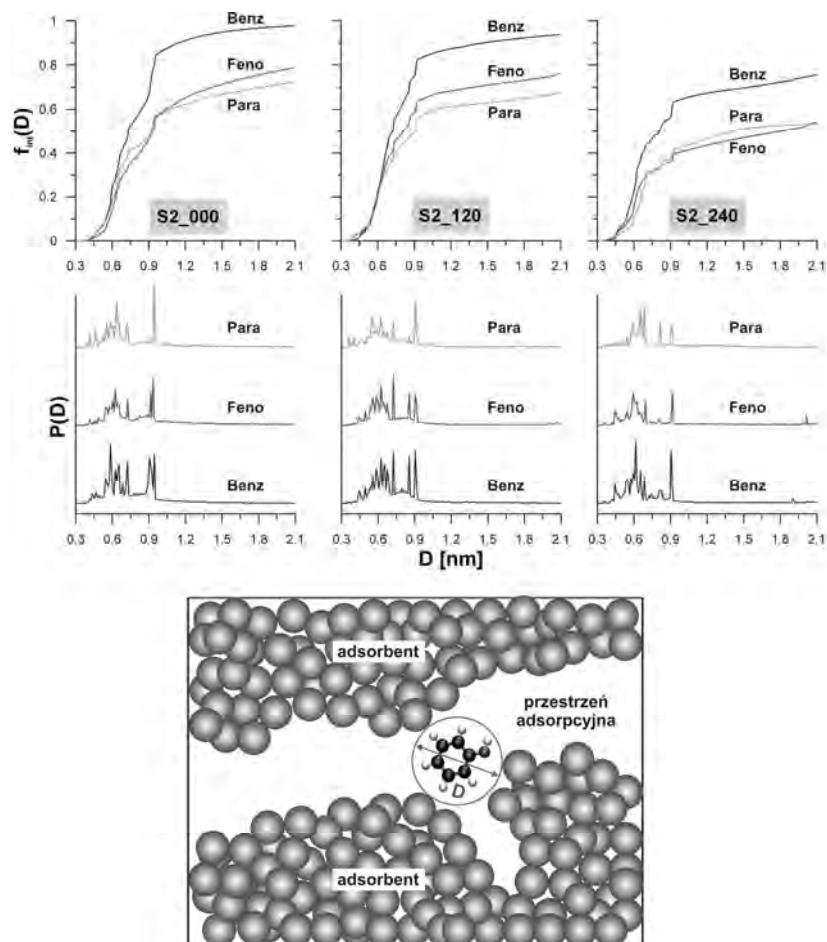
Rys. 1. Modele badanych struktur węglowych: (a) seria porów szczelinowych oraz (b) seria wirtualnych węgla wraz z badanymi cząsteczkami związków organicznych (c). Do przygotowania niniejszego rysunku oraz rysunków 2-4 i 6 wykorzystano program VMD [17]

Fig. 1. Models of carbonaceous structures: (a) slit-like pores and (b) virtual carbons with the investigated organic compounds (c). It should be noted that this figure and Figures 2-4 and 6 were created using the VMD program [17]

Badania ograniczono do adsorpcji trzech związków organicznych (benzenu (Benz), fenolu (Feno) oraz paracetamolu (Para) - rys. 1) z rozcieńczonych roztworów wodnych (10, 20 lub 30 cząsteczek dla modelu skończonych porów oraz 50 dla modelu węgla aktywnego). Należy w tym momencie podkreślić, że ilość zaad-

sorbowanych cząsteczek na masę węgla odpowiada wartościom eksperymentalnym (np.: $a = 0,000191$ mol/g (10 cząsteczek, CS_2 Δ) lub $= 0,000341$ mol/g (10 cząsteczek, CS_4 Δ)). W celu modelowania procesów na granicy faz ciecz/adsorbent wykorzystano pakiet obliczeniowy GROMACS (dynamika molekularna). W pracach [10-14] zostały podane dalsze szczegóły dotyczące obliczeń.

Rysunek 2 przedstawia prawdopodobieństwo adsorpcji badanych związków w porach o określonej szerokości (D) w odniesieniu do serii wirtualnych węgli przedstawionych na rysunku 1. W celu obliczenia bezwzględnych rozkładów wykorzystano zmodyfikowaną metodę Bhattacharyi i Gubbinsa [13, 15].

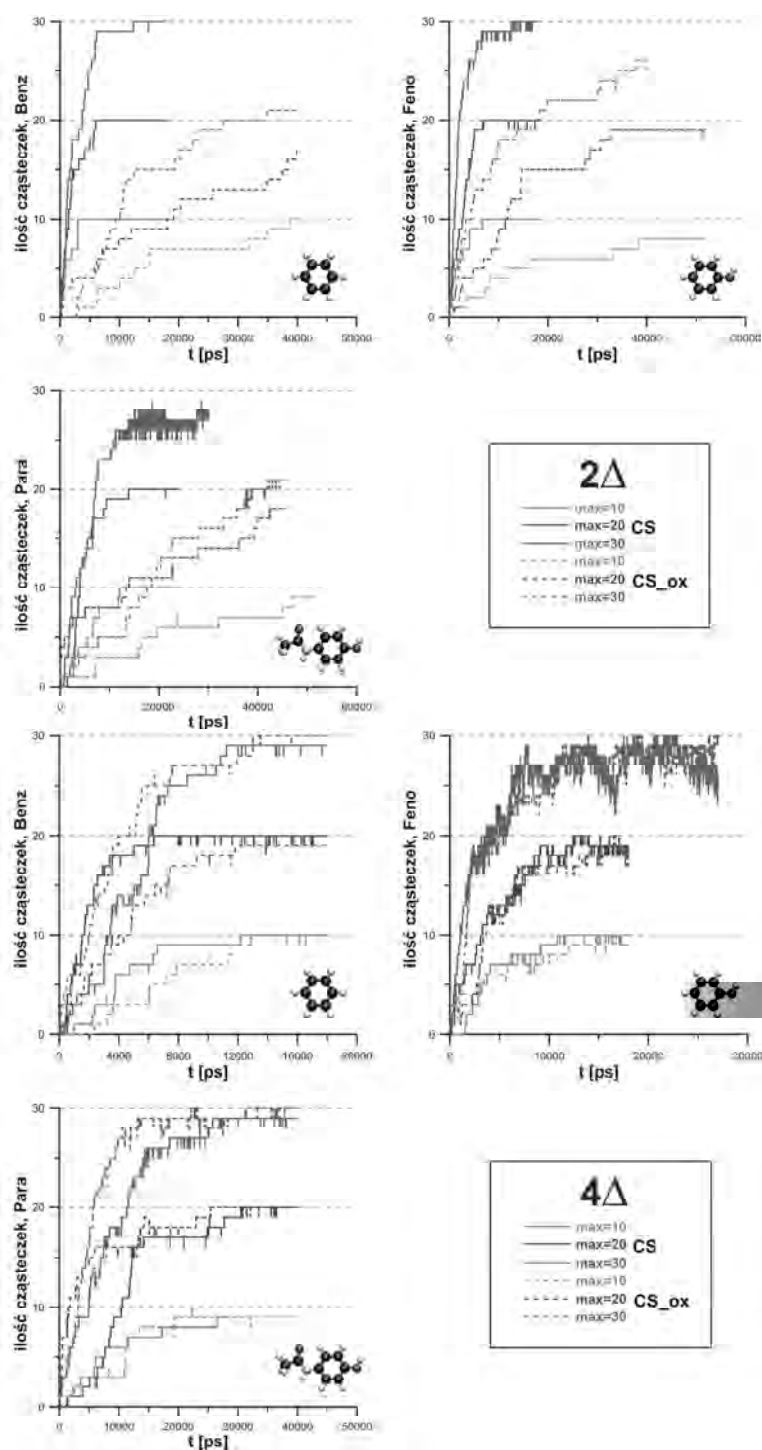


Rys. 2. Histogramy rozmiarów porów z zaadsorbowanymi cząsteczkami obliczone w oparciu o zmodyfikowaną metodę Bhattacharyi i Gubbinsa [13, 15], gdzie D jest efektywną szerokością pora, w którym adsorbują się badane cząsteczki. Obliczenia wykonano dla konfiguracji równowagowych dla czasu 0,5 ns

Fig. 2. Histograms of pore size distributions calculated for adsorbed molecules obtained from the modified Bhattacharya and Gubbins method [13, 15]; D is the effective pore diameter where molecule is adsorbed. The calculations were performed for equilibrium trajectory for time of 0.5 ns

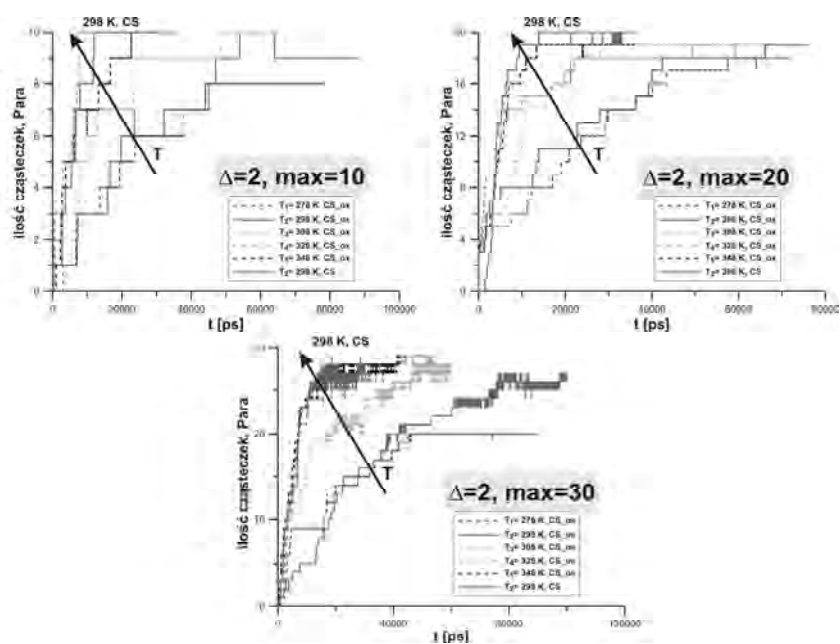
Otrzymane rozkłady wskazują, że ilość grup funkcyjnych ma wpływ na proces adsorpcji badanych związków. Jednak niewielka ilość % O wpływa nieznacznie na ten proces (szczególnie w odniesieniu do wąskich porów). Drugim ciekawym spostrzeżeniem jest nieznaczna różnica w położeniu cząsteczek fenolu oraz paracetamolu w strukturze badanych adsorbentów pomimo różnic w ich rozmiarze. Taki sam efekt obserwowany jest dla idealnych porów szczelinowych (rys. 3). W przypadku tego modelu poszerzenie wejścia do wnętrza pora prowadzi do zaniku różnic adsorpcji badanych związków organicznych. Ponadto obecność grup tlenowych przy wejściu do szerokich porów nie odgrywa już tak dużej roli jak dla wąskich porów i w konsekwencji krzywe kinetyczne dla materiału hydrofobowego mają zbliżony przebieg (rys. 3).

Na rysunku 4 przedstawiono wpływ temperatury na samorzutny proces adsorpcji paracetamolu w najwęższych porach - CS_2Δ. W przypadku struktur CS_2Δ_ox analizowano pięć temperatur (278, 298, 308, 328 oraz 348 K). Jako układ odniesienia wybrano materiał pozbawiony grup karbonylowych, tj. CS_2Δ (T = 298 K). Analiza krzywych kinetycznych wskazuje, że temperatura odgrywa dość istotną rolę w procesie adsorpcji (rys. 4). Dla najniższej temperatury proces adsorpcji przebiega najwolniej. Podwyższenie temperatury prowadzi do zaniku różnic dla adsorbentów CS oraz CS_ox. Wynika to z faktu, iż w najwyższej temperaturze (T = 328 K) nie obserwuje się zwiększenia gęstości wody w pobliżu wejścia do porów. Potwierdzeniem tej hipotezy są wykresy przedstawiające gęstość wody obliczoną dla fragmentu przestrzeni adsorpcyjnej obejmującej wejście do wnętrza pora (rys. 5). Podsumowując ten obszar badań, można stwierdzić, że wzrost temperatury z jednej strony zwiększa ruchliwość badanych cząsteczek związków organicznych, z drugiej strony zmniejsza gęstość wody przy wejściu do porów. W konsekwencji wzrost temperatury (T = 328 K) ułatwia przenikanie cząsteczek paracetamolu do wnętrza pora. Podobne wnioski można sformułować, analizując wizualizację procesu adsorpcji na materiałach węglowych (rys. 6). Rysunek ten przedstawia wycinki struktury materiału węglowego wraz z zaadsorbowanymi cząsteczkami benzenu, fenolu i paracetamolu oraz cząsteczki wody (przecięcie przez środek, plaster stanowiący 1/4 boks symulacyjnego). Analiza tych układów wskazuje, że struktura hydrofobowa (S2_000) nie jest zwilżana przez cząsteczki wody w przeciwieństwie do układu zawierającego 240 grup karbonylowych (S2_240) [16]. Okazuje się, że adsorpcja fenoli prowadzi do zwiększania zwilżalności struktury hydrofobowej, lecz w przypadku wszystkich analizowanych układów w wodzie i tak nie udało się zalać całkowicie przestrzeni adsorpcyjnej. W przypadku S2_240 obecność trzech związków organicznych nie ma wpływu na zwilżalność - zachowują się one podobnie jak układ zawierający tylko wodę. Na rysunku 6 zebrano także wizualizacje pokazujące położenie cząsteczek adsorbentu względem ścian szczelinopodobnego pora. Analiza tego rysunku wskazuje na to, iż cząsteczki paracetamolu wykazują tendencję do płaskiego położenia względem ścian. Przeciwnie zachowanie wykazują najmniejsze cząsteczki benzenu.



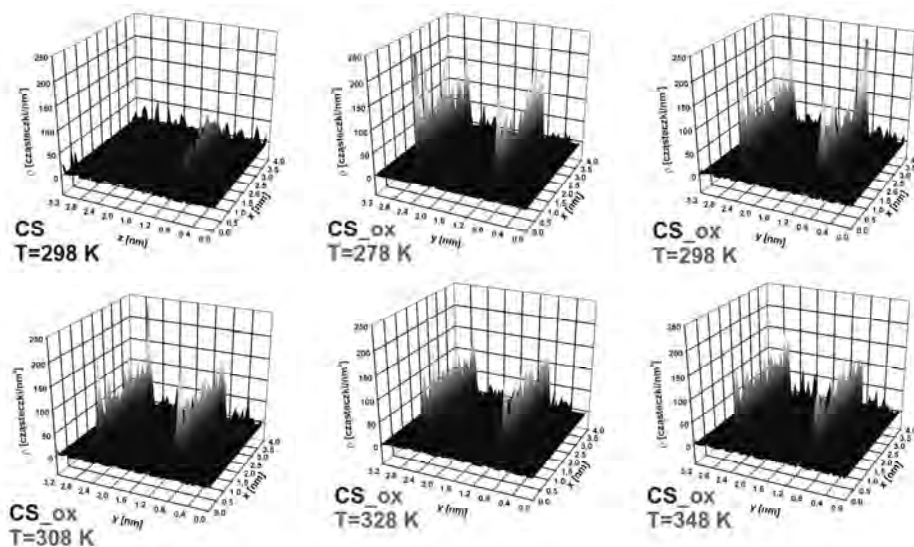
Rys. 3. Krzywe kinetyczne adsorpcji związków organicznych w szczelinowych porach ($T = 298\text{ K}$)

Fig. 3. Kinetics of organics adsorption from dilute aqueous solutions in slit-like pores ($T = 298\text{ K}$)



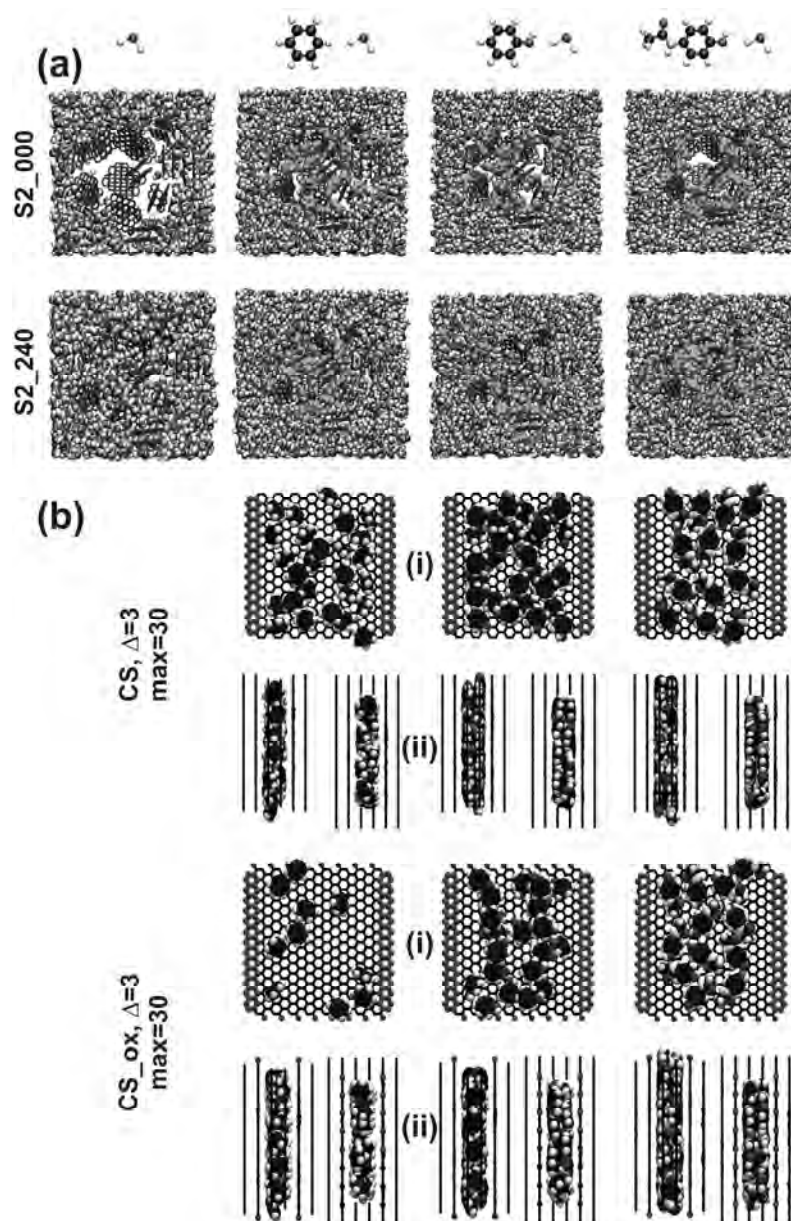
Rys. 4. Wpływ temperatury na krzywe kinetyczne adsorpcji paracetamolu w szczelinowych porach. Strzałki wskazują kierunek zmian T

Fig. 4. The influence of temperature on kinetics of paracetamol adsorption in slit-like pores. The arrows show the direction of changes connected with an increase in temperature



Rys. 5. Gęstość wody wyznaczona tylko dla fragmentu przestrzeni adsorpcyjnej, tj. wejście do szczelinopodobnych porów ($\Delta = 2$). Obliczenia wykonano dla konfiguracji równowagowych (dla czasu równego 0,5 ns) dla układu woda/adsorbent

Fig. 5. Density profiles for water calculated for the limited space, i.e. at pore entrances for slit-like pores ($\Delta = 2$). The calculations were performed for equilibrium trajectory (from last 0.5 ns) for water/adsorbent system



Rys. 6. Wizualizacja położenia cząsteczek wody oraz adsorbatu dla struktur przedstawionych na rysunku 1. W przypadku modelu wirtualnego węgla (a) pokazano plaster boku symulacyjnego stanowiący jego 1/4 część (przecięcie przez środek). W przypadku szczelinowych porów (b) pominięto wodę i pokazano przecięty na pół boks symulacyjny (i) oraz dodatkowo pokazano dwa rzuty boczne (ii)

Fig. 6. Equilibrium configurations for water and adsorbate molecules for systems presented in Figure 1. In the case of virtual carbons (a) a slice cut from the internal part of the simulation box is shown (1/4 part, intersection in the middle). In the case of slit-like pores (b) the water molecules are not shown for clarity and only half of simulation box (i) and two end elevations (ii) are presented

Wnioski

Opierając się na obliczeniach metodą dynamiki molekularnej (pakiet GROMACS), zbadano wpływ obecności grup funkcyjnych na proces adsorpcji benzenu, fenolu oraz paracetamolu z wodnych roztworów w skończonych porach szczelinowych oraz na nieuporządkowanych materiałach węglowych. Zastosowanie tak szerokiej gamy wirtualnych adsorbentów węglowych różniących się zawartością tlenu oraz przewodnością pozwoliło lepiej zrozumieć mechanizm adsorpcji związków organicznych. Podsumowując, główną przyczyną różnic w adsorpcji benzenu, fenolu oraz paracetamolu oraz zachowania wody badanych adsorbentów jest mechanizm blokowania porów przez cząsteczki wody tworzące klatraty wokół grup funkcyjnych - efekt ten jest bardzo dobrze widoczny np. na profilach gęstości.

Teoretyczne badania procesu adsorpcji związków organicznych na materiałach organicznych w oparciu o symulacje komputerowe ze względu na złożoność procesu oraz czasochłonność obliczeń są rzadko spotykane. Jak można wywnioskować, symulacje komputerowe nadają się do analizy mechanizmu adsorpcji oraz kinetyki adsorpcji na szeroko rozumianych materiałach węglowych. Wszystkie te obserwacje skłaniają nas do sformułowania wniosku, że obliczenia tego typu mogą być przydatnym narzędziem do weryfikacji mechanizmów adsorpcji związków organicznych z fazy ciekłej.

Literatura

- [1] Radovic L.R., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., Carbon materials as adsorbents in aqueous solution, *Chem. Phys. Carbon* 2001, 27, 227-405.
- [2] Moreno-Castilla C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon* 2004, 42, 83-94.
- [3] Terzyk A.P., Rychlicki G., Biniak S., Łukaszewicz J.P., New correlations between the composition of the surface layer of carbon and its physicochemical properties exposed while paracetamol is adsorbed at different temperatures and pH, *J. Coll. Interf. Sci.* 2003, 257, 13-30.
- [4] Terzyk A.P., Molecular properties and intermolecular forces-factors balancing the effect of carbon surface chemistry in adsorption of organics from dilute aqueous solutions, *J. Coll. Interf. Sci.* 2004, 275, 9-29.
- [5] Coughlin R., Ezra F.S., Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon, *Environ. Sci. Technol.* 1968, 2, 291-297.
- [6] Mattson J.S., Mark H.B., Malbin M.D., Weber W.J., Crittenden J.C., Surface chemistry of active carbon: specific adsorption of phenols, *J. Coll. Interf. Sci.* 1969, 31, 116-130.
- [7] Parfitt G.D., Rochester C.H., Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface, Academic Press, London 1983.
- [8] Hill T.L., Statistical mechanics of multimolecular adsorption. IV. The statistical analog of the BET constant a_1b_2/b_1a_2 . Hindered rotation of a symmetrical diatomic molecule near a surface, *J. Chem. Phys.* 1948, 16, 181-189.
- [9] Garcia-Araya J.F., Beltran F.J., Alvares P., Masa F.J., Activated carbon adsorption of some phenolic compounds present in agroindustrial wastewater, *Adsorption* 2003, 9, 107-115.
- [10] Terzyk A.P., Gauden P.A., Furmaniak S., Wośowski R.P., Harris P.J.F., Molecular dynamics simulation insight into the mechanism of phenol adsorption at low coverages from aqueous solutions on microporous carbons, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, 12, 812-817.

- [11] Terzyk A.P., Gauden P.A., Zieliński W., Furmaniak S., Wesółowski R.P., Klimek K.K., First molecular dynamics simulation insight into the mechanism of organics adsorption from aqueous solutions on microporous carbons, *Chem. Phys. Lett.* 2011, 515, 102-108.
- [12] Terzyk A.P., Gauden P.A., Furmaniak S., Wesółowski R.P., Harris P.J.F., Kowalczyk P., Adsorption from aqueous solutions on opened carbon nanotubes - organic compounds speed up delivery of water from inside, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009, 11, 9341-9345.
- [13] Terzyk A.P., Furmaniak S., Gauden P.A., Harris P.J.F., Kowalczyk P., Virtual porous carbons, [w:] ed. J.M.D. Tascón, *Novel Carbon Adsorbents*, Elsevier, Amsterdam 2012, 61-104.
- [14] Gauden P.A., Terzyk A.P., Furmaniak S., Włoch J., Kowalczyk P., Zieliński W., MD simulation of organics adsorption from aqueous solution in carbon slit-like pores. *Foundations of the pore blocking effect* (w druku).
- [15] Bhattacharya S., Gubbins K.E., Fast method for computing pore size distributions of model materials, *Langmuir* 2006, 22, 7726-7731.
- [16] Terzyk A.P., Gauden P.A., Furmaniak S., Wesółowski R.P., Kowalczyk P., Activated carbon immersed in water - the origin of linear correlation between enthalpy of immersion and oxygen content studied by molecular dynamics simulation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, 12, 10701-10713.
- [17] Humphrey W., Dalke A., Schulten K., VMD - Visual Molecular Dynamics, *J. Mol. Graphics* 1996, 14, 33-38.

Modelling of Adsorption of Biologically Active Compounds on Carbonaceous Materials

MD simulation studies (GROMACS package) showing the influence of porosity and carbon surface oxidation on adsorption of three organic compounds (i.e. benzene, phenol, and paracetamol) from aqueous solutions on carbons were reported. Based on a model of slit-like pores and "soft" activated carbons different adsorbents with gradually changed microporosity were created. Next, different amount of surface oxygen groups was introduced. We observe quantitative agreement between simulation and experiment, i.e. the decrease in adsorption from benzene down to paracetamol. Simulation results clearly demonstrate that the balance between porosity and carbon surface chemical composition in organics adsorption on carbons, and the pore blocking determine adsorption properties of carbons. Pore blocking effect decreases with diameter of slits and practically vanishes for widths larger than c.a. 0.68 nm. Moreover, adsorbed molecules occupy the external surface of the slit pores (the entrances) in the case of oxidized adsorbents.

Keywords: benzene, phenol, paracetamol, adsorption from solution, carbonaceous materials, kinetics, molecular dynamics simulation