

## STUDIUL PROCESELOR DE ADSORBȚIE A VITAMINEI B6 PE ADSORBANȚI CARBONICI AUTOHTONI

*Nina ȚÎMBALIUC, Oleg PETUHOV, Tudor LUPAȘCU, Nina BOLDURESCU*

*Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova*

În lucrare sunt prezentate rezultatele studiului adsorbției vitaminei B6 pe două mostre de cărbune activ autohton: AC-C și CAN-8. Datele cineticii de adsorbție, determinate la trei valori ale concentrației inițiale, denotă că rata de imobilizare a adsorbatului crește odată cu creșterea timpului de contactare dintre cele două faze și este funcție de concentrația inițială. Izotermele de adsorbție a vitaminei B6 au fost prelucrate utilizând ecuațiile de adsorbție Langmuir și Freundlich. S-a stabilit că imobilizarea vitaminei B6 pe adsorbantii cercetați este mai bine descrisă de modelul Langmuir. Valorile adsorbției maxime înregistrate pentru cărbunii activi AC-C și CAN-8 sunt în concordanță cu parametrii de structură a cărbunilor cercetați. Cercetările realizate atestă că contaminanții emergenți, cu o masă moleculară și proprietăți chimice similare cu vitamina B6, pot fi eficient imobilizați și **îndepărtați** din soluții apoase folosind cărbunii activi autohtoni AC-C și CAN-8 în calitate de adsorbantți obținuți din materie primă locală.

**Cuvinte-cheie:** *adsorbție, vitamina B6, cărbuni activi, cinetica, izoterme.*

### STUDY OF THE ADSORPTION PROCESSES OF VITAMIN B6 ON AUTOCHTHONOUS CARBON ADSORBENTS

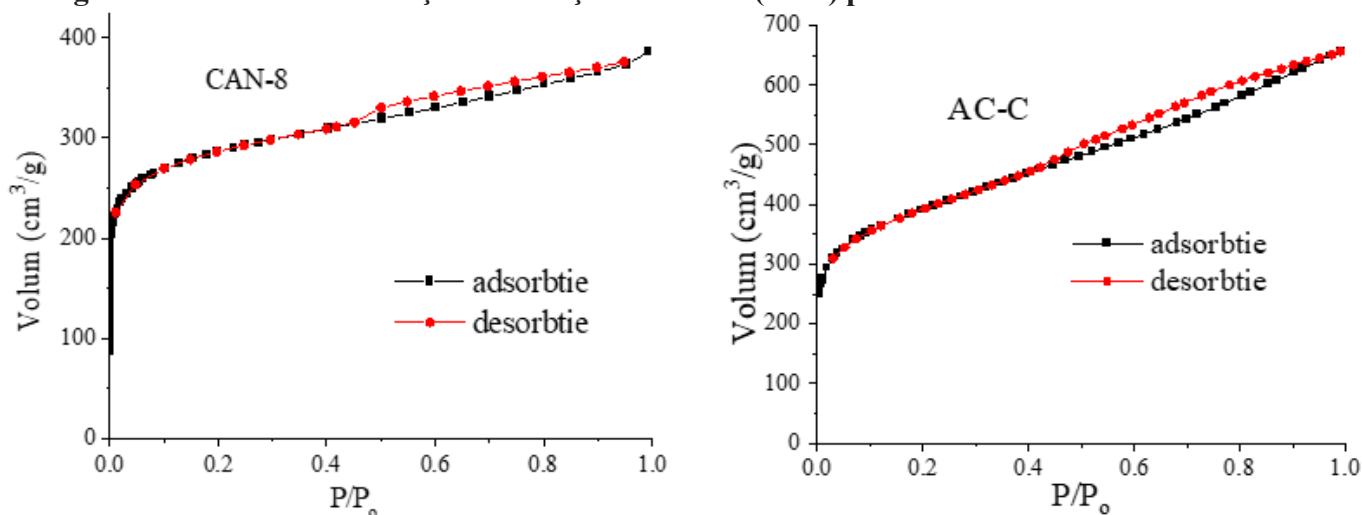
The paper presents the results of the study of the adsorption of vitamin B6 on two samples of autochthonous activated carbon: AC-C and CAN-8. The adsorption kinetics data, determined at three values of initial concentration, show that the immobilization rate of vitamin B6 increases with increasing contact time between the two phases and is a function of the initial adsorbate concentration. The adsorption isotherms of vitamin B6 were processed using the equations of Langmuir and Freundlich adsorption, model. It was determined that the immobilization of vitamin B6 on the studied adsorbents is better described by the Langmuir model. The maximum adsorption values recorded for activated carbons AC-C and CAN-8 are in concordance with the structural parameters of the investigated carbons. The realized research shows that emergent contaminants, such as vitamin B6, can be effectively immobilized and removed from aqueous solutions using autochthonous activated carbons AC-C and CAN-8 as adsorbents obtained from local raw material.

**Keywords:** *adsorption, vitamin B6, activated carbons, kinetic, isotherms.*

#### Introducere

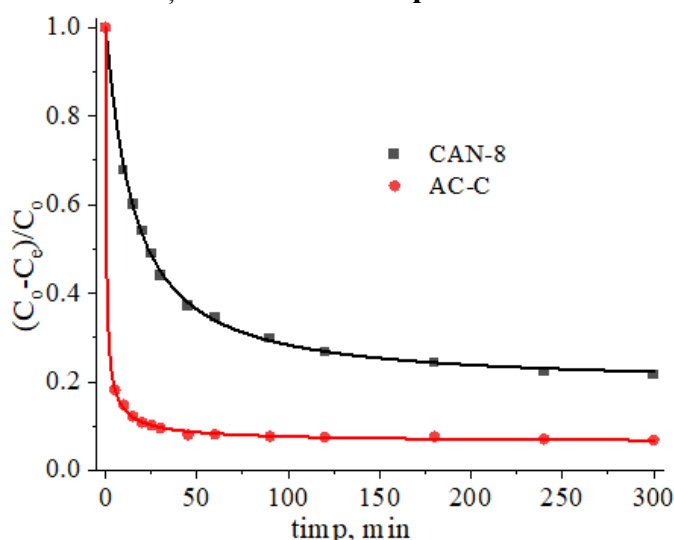
Poluarea continuă și tot mai masivă a mediului ambiant este una dintre cele mai stringente probleme a contemporaneității [1-3]. În plus, în ultimii ani, ca urmare a gestionării defectuoase a deșeurilor toxice și a consumului excesiv de produse farmaceutice, poluanții emergenți sunt tot mai prezenți în bazinele acvatice, afectând mult calitatea vieții [4-8]. Principalele surse de emisie a contaminanților emergenți sunt agricultura, sectorul zootehnic, industria farmaceutică, produsele cosmetologice etc. Sistemele tradiționale de tratare a apei nu oferă soluții adecvate pentru eliminarea poluanților emergenți iar criteriile de limitare a acestora în apă încă nu au o reglementare universală. Respectiv, cercetările în domeniul studiului poluanților emergenți, a metodelor de diminuare a impactului acestora asupra calității apei, sunt actuale, utile și indispensabile exigențelor curente. Evident, este imperativ să se elaboreze și implementeze metode eficiente de eliminare a acestei categorii de poluanți. Una dintre cele mai eficiente și practice tehnici de îndepărtare a poluanților din apă este adsorbția, metodă utilizată pe scară largă și în cazul imobilizării produselor farmaceutice [9-12]. Cercetările recente atestă că folosirea adsorbantilor carbonici în procesul de adsorbție permite imobilizarea a cel puțin 50% din concentrația inițială de contaminanții emergenți prezenți în apă [13-17]. Obținerea cărbunelui activ industrial este un procedeu destul de costisitor, iar folosirea biomaterialelor regenerabile autohtone la fabricarea acestora poate diminua semnificativ prețul lor. Utilizarea adsorbantilor carbonici



**Fig. 1. Izotermele de adsorbție - desorbție a azotului (77 K) pentru cărbunii activi CAN-8 și AC-C.**

Analiza datelor prezentate în tabelul 1 ne permite să constatăm că metoda de obținere a cărbunelui activ în strat fluidizat, aplicată în cazul probei AC-C, generează un adsorbant preponderent mezoporos (63,8%). Utilizarea metodei tradiționale de activare cu vapori de apă, folosită la obținerea cărbunelui activ CAN-8, a favorizat formarea microporilor (69,1%) a acestui adsorbant. Referitor la caracteristicile de suprafață a acestor adsorbanti este evidentă superioritatea cărbunelui AC-C, pentru care s-a înregistrat o valoare a suprafeței specifice cu cca 25% mai mare față de cărbunele CAN-8.

Parametrii de adsorbție a vitaminei B6 pe cărbunii activi AC-C și CAN-8 s-au studiat din soluții apoase la temperatura constantă de 25°C. Timpul optim de contactare/agitare a soluției de adsorbat cu mostrele de cărbune cercetat, necesar pentru atingere echilibrului de adsorbție, a fost determinat din curbele cineticii de adsorbție prezentate în figura 2.

**Fig. 2. Curbele cineticii de adsorbție a vitaminei B6 pe cărbunii activi AC-C și CAN-8.**

Datele pentru gradul de adsorbție a vitaminei B6 de către probele de adsorbant cercetate, prezentate în tabelul 2, atestă că rata de eliminare a adsorbatului crește odată cu creșterea timpului de contact și apoi ajunge la o valoare constantă când se atinge echilibrul de adsorbție. La etapa inițială, imobilizarea adsorbatului decurge destul de rapid. Astfel, în primele 30 min se rețin 90% din cantitatea totală de adsorbat pe mostra AC-C și 55 % pe cărbunele CAN-8. Ulterior, procesul de adsorbție devine mai lent, iar pentru stabilirea echilibrului procesului de adsorbție sunt suficiente cca 180-300 minute de contactare, funcție de natura adsorbantului. Pentru toate studiile ulterioare de adsorbție s-a decis că timpul optim de contactare/agitare să fie de cinci ore.

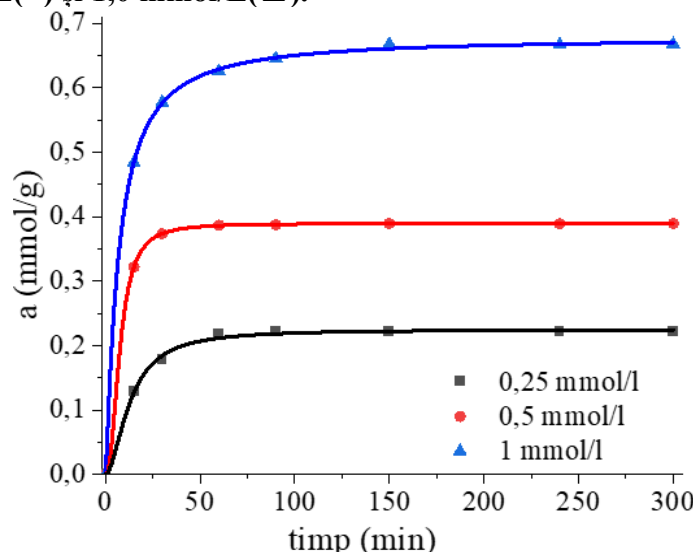
**Tabelul 2. Gradul de imobilizare a vitaminei B6 (%) pe cărbunii AC-C și CAN-8.**

Proba	15 min	30 min	60 min	90 min	120 min	180 min	300 min
AC-C	87,5	89,7	91,7	92,2	92,3	92,7	92,8
CAN-8	39,88	54,72	64,01	68,65	71,72	75,14	76,63

Estimarea influenței factorului de concentrație asupra cineticii procesului de adsorbție s-a realizat la trei valori a concentrației inițiale. În figura 3 sunt prezentate curbele cineticii de adsorbție, determinate pentru adsorbantul AC-C, măsurate la concentrațiile 0,25, 0,5 și 1,0 mmol/L în intervalul de timp cuprins între 15-300 minute. Rezultatele experimentale obținute denotă că odată cu creșterea concentrației inițiale are loc o creștere considerabilă a cantității de adsorbat, reținută pe unitatea de masă de adsorbant. Referitor la rata de reținere a adsorbatului, aceasta descrește de la 88,6% pentru  $C_0=0,25\text{mmol/L}$  până la 66,8% pentru  $C_0=1,0\text{ mmol/L}$  (tabelul 3).

**Tabelul 3. Rata de imobilizare a vitaminei B6 (%) pe cărbunele AC-C în funcție de concentrația inițială.**

Concentrația inițială, a vitaminei B6, mmol/L	15 min	30 min	60 min	90 min	150 min	300 min
0,25	47,7	79,48	87,48	88,41	88,52	88,61
0,5	67,5	74,74	77,38	77,54	77,82	77,88
1,0	49,88	57,78	62,58	64,56	66,67	66,82

**Fig. 3. Curbele cineticii de adsorbție a vitaminei B6 pe cărbunele activ AC-C la concentrațiile 0,25 mmol/L (■), 0,5 mmol/L (●) și 1,0 mmol/L (▲).**

Valoarea concentrației inițiale influențează semnificativ și durata de contactare/agitare necesară pentru atingerea echilibrului procesului de adsorbție, diminuând acest parametru de la 180 min în cazul concentrației de 1,0 mmol/L până la 60 min pentru  $C_0=0,25\text{ mmol/L}$

Izotermele de adsorbție a vitaminei B6 pe cărbunii AC-C și CAN-8, prezentate în figura 4, au fost măsurate la menținerea sistemelor adsorbant/adsorbat (concentrația inițială cuprinsă în limitele 0,2-2,5 mmol/L) într-un agitator termostatat la temperatura 25°C (timp de contactare - agitare 300 minute) după stabilirea echilibrului de adsorbție.

Măsurarea izotermelor de adsorbție a vitaminei B6 pe adsorbantii cercetați a permis stabilirea valorilor adsorbției maxime ( $a_m$ ) pentru fiecare sistem adsorbat/adsorbant analizat și estimarea corelației între parametrii de structură a cărbunilor cercetați și capacitatea lor de adsorbție față de vitamina B6. Pentru cărbunele activ autohton AC-C valoarea ( $a_m$ ) înregistrată constituie 1,63 mmol/g iar în cazul probei CAN-

8 capacitatea de imobilizare a vitaminei B6 este de 1,08 mmol/g. Datele obținute sunt în concordanță cu parametrii de structură a cărbunilor cercetați (tabelul 2). Astfel, capacitatea de adsorbție a cărbunelui AC-C față de vitamina B6, practic dublă în raport cu cărbunele CAN-8, este determinată de valorile mai mari ale suprafeței geometrice, volumului total de pori, cotei de mezopori.

Fig. 4. Izotermele de adsorbție a vitaminei B6 pe cărbunii activi AC-C (●) și CAN-8 (■).

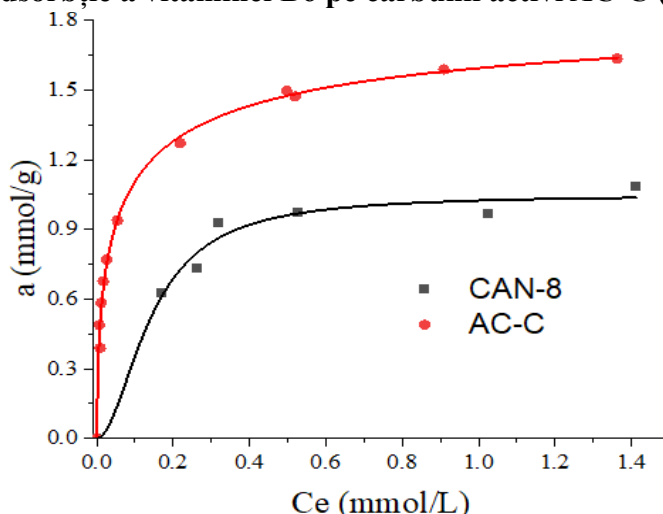
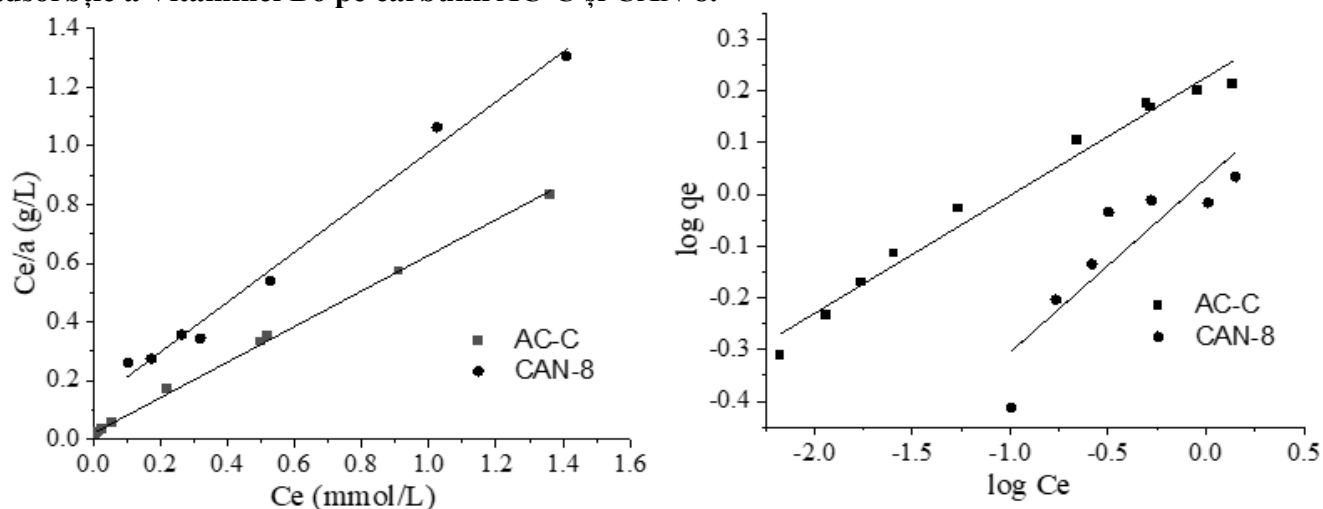


Fig. 5. Forma liniarizată conform ecuațiilor Langmuir (A) și Freundlich (B) a izotermelor de adsorbție a Vitaminei B6 pe cărbunii AC-C și CAN-8.



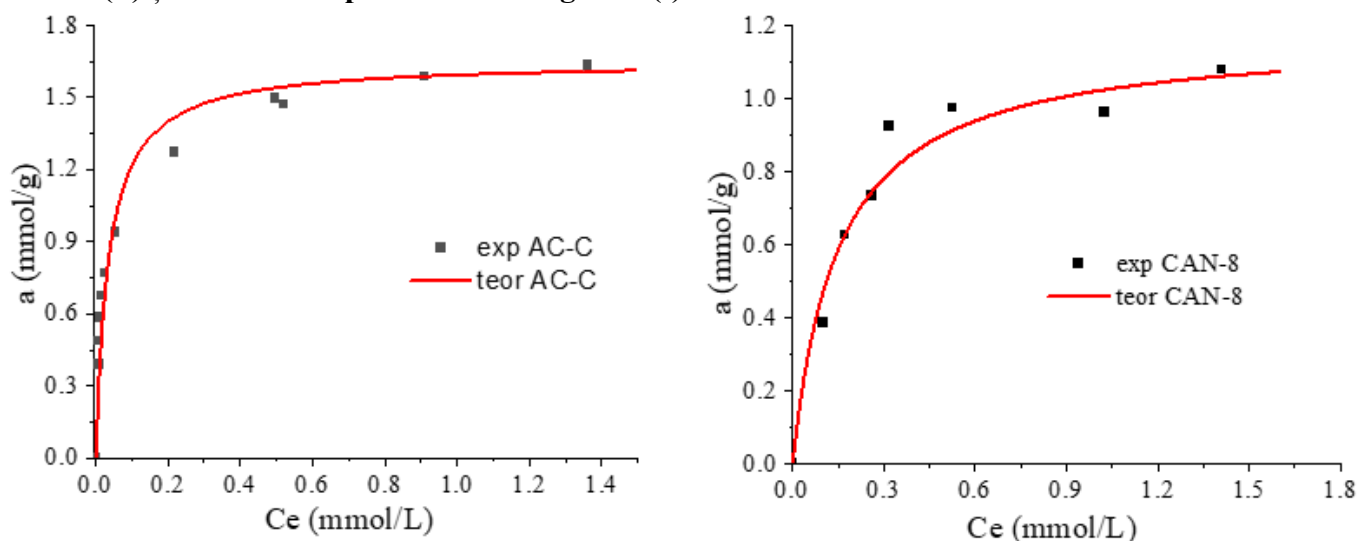
Datele experimentale ale izotermelor de adsorbție a vitaminei B6 pe cărbunii AC-C și CAN-8 au fost prelucrate utilizând ecuațiile modelelor de adsorbție Langmuir și Freundlich. În figura 5 este prezentată forma liniarizată a izotermelor de adsorbție, calculată conform ecuațiilor Langmuir (A) și Freundlich (B). Din graficele prezentate se observă că datele experimentale corelează cel mai bine cu modelul Langmuir, fapt confirmat și de valorile parametrilor de adsorbție a cărbunilor studiați, prezentați în tabelul 4.

Tabelul 4. Parametrii de adsorbție Langmuir și Freundlich, determinați pentru adsorbția vitaminei B6 pe cărbunii AC- și CAN-8.

Proba	amax (exp), mmol/g	Langmuir			Freundlich		
		amax, mmol/g	KL, L/mmol	R2	n	KF, L/g	R2
AC-C	1,63	1,65	28,04	0,998	4,38	1,68	0,979
CAN-8	1,08	1,17	6,65	0,989	2,98	1,07	0,786

După calcularea parametrilor de adsorbție, pentru cărbunii activi studiați, au fost construite izotermele de adsorbție în baza datelor experimentale și a celor calculate după modelul de adsorbție Langmuir (figura 6).

**Fig. 6. Izotermele de adsorbție a vitaminei B6 pe cărbunii activi AC-C și CAN-8 obținute experimental (■) și calculate după modelul Langmuir (-).**



Analiza valorilor adsorbției, obținute experimental, și celor calculate teoretic conform ecuațiilor Langmuir și Freundlich, denotă că datele experimentale, obținute la studiul procesului de imobilizare a vitaminei B6 pe cărbunii cercetați, sunt approximate cel mai bine de modelul de adsorbție Langmuir.

Cercetările realizate arată că produsele farmaceutice, cum ar fi vitamina B6, pot fi eficient îndepărtate din soluțiile apoase folosind cărbunii activi autohton AC-C și CAN-8 în calitate de adsorbanți carbonici.

### Concluzii

1. Parametrii de structura și suprafața specifică a adsorbanților carbonici AC-C și CAN-8 prezintă factorul determinant în procesul de imobilizare a vitaminei B6.
2. Datele experimentale, obținute în studiul procesului de imobilizare a vitaminei B6 pe cărbunii AC-C și CAN-8, sunt approximate cel mai bine de modelul de adsorbție Langmuir.
3. Adsorbanții carbonici AC-C și CAN-8, obținuți din materie primă vegetală (sâmburi de caise, coji de nuci), pot fi eficient utilizați în tehnologiile de tratare a apelor pentru imobilizarea și îndepărtarea contaminanților emergenți de tipul vitaminei B6.

### Referințe:

1. KELISHADI, R. Environmental Pollution: Health Effects and Operational Implications for Pollutants Removal. *Journal of Environmental and Public Health*, 2012 (9). DOI: 10.1155/2012/341637
2. BINGHENG, C., HAIDONG, K. Air pollution and population health: a global challenge. *Environ Health Prev Med.* 2008, 13(2), p. 94-101. DOI: 10.1007/s12199-007-0018-5
3. FERNÁNDEZ-NAVARRO, P., GARCÍA-PÉREZ, J., RAMIS, R., BOLDO, E., LÓPEZ-ABENTE, G. Industrial pollution and cancer in Spain: an important public health issue. *Environ Res.* 2017, 159, p.555–563. DOI:10.1016/j.envres.2017.08.049
4. PUCKOWSKI, A., ŁUKASZEWICZ, P., BORECK, M., CABAN, M. et al., Bioaccumulation and analytics of pharmaceutical residues in the environment. A review in *J. Pharm. Biomed. Anal* 2016, 127, p. 232-255. DOI:10.1016/j.jpba.2016.02.049
5. SARMAH, A.K., MEYER, M.T., BOXALL, A.B., A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere*, 2006, 65, p. 725–759. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.03.026.
6. MOMPÉLAT, S., LE BOT, B., THOMAS, O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environ. Int.* 2009, 35 (5), p. 803–814. DOI: 10.1016/j.envint.2008.10.008.



7. FEITOSA-FELIZZOLA, J., CHIRON, S. Occurrence and distribution of selected antibiotics in a small Mediterranean stream (Arc River, Southern France). *Journal of Hydrology*, 2009, 364 (1), p. 50–57. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2008.10.006
8. BATT, A. L., SNOW, D. D., AGA, D.S. Occurrence of sulfonamide antimicrobials in private water wells in Washington County, Idaho, USA. *Chemosphere*, 2006, 64 (11), p. 1963–1971. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.01.029.
9. LIAO, P., ZHAN, Z., DAI, J., ZHANG, K. WANG, S. YUAN, Y. Adsorption of tetracycline and chloramphenicol in aqueous solutions by bamboo charcoal: a batch and fixed-bed column study. *Chem. Eng. J.* 2013, 228, p. 496-505. DOI: 10.1016/j.cej.2013.04.118
10. RIVERA-UTRILLA, J., SÁNCHEZ-POLO, M., LÓPEZ-PENÁLVER, J., OCAMPO-PÉREZ R. Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents. *J. Environ. Manage*, 2013, 131, p. pp. 16-24. DOI: 10.1016/j.jenvman.2013.09.024
11. CALISTO, V., FERREIRA, C. I., OLIVEIRA, J., OTERO, M., ESTEVES, V. Adsorptive removal of pharmaceuticals from water by commercial and waste-based carbons. *J. Environ. Manag.* 2015, 152, p. 83–90. DOI: 10.1016/j.jenvman.2015.01.019
12. MITCHELL, S. M., SUBBIAH, M., ULLMAN, J. L., FREAR, C., CALL, D.R. Evaluation of 27 different biochars for potential sequestration of antibiotic residues in food animal production environments. *J. Environ. Chem. Eng.* 2015, 3 (1), p. 162–169. DOI: 10.1016/j.jece.2014.11.012
13. SHENG, C., LIU, Y., VARGO, J., et al. Removal of Trace Pharmaceuticals from Water using coagulation and powdered activated carbon as pretreatment to ultrafiltration membrane system. *Science of The Total Environment*, 2016, 550, p. 1075-1083. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.01.179
14. SARICI-ÖZDEMİR, Ç., ÖNAL, Y. Study to observe the applicability of the adsorption isotherms used for the adsorption of medicine organics onto activated carbon. *Particul. Sci. Technol.* 2018, 36, p. 254–261. DOI: 10.1080/02726351.2016.1246497
15. De FRANCO, M.A., De CARVALHO, C.B., BONETTO, M.M., De PELEGRINI SOARES, R., FÉRIS, L. A. Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: Isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling. *J. Clean. Prod.* 2018, 181, p. 145–154. DOI:10.1016/j.jclepro.2018.01.138
16. MARQUES, S.C., et al., Pharmaceuticals removal by activated carbons: Role of morphology on cyclic thermal regeneration. *Chemical Engineering Journal*, 2017, v. 321, p. 233-244. DOI:10.1016/j.cej.2017.03.101
17. KÅRELID, V., LARSSON, G., BJÖRLENIUS, B. Effects of recirculation in a three-tank pilot-scale system for pharmaceutical removal with powdered activated carbon. *J. Environ. Manag.* 2017, 193, 163–171. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.01.078.
18. LUPAȘCU, T. Activated carbon from vegetal raw materials. Monograph/ In: *Romanian L.: ÎEP: Știința*, Chișinău, 2004, 224 p.
19. MUKHIN, V., LUPASCU, T., VOROPAEVA, N., et al. Activated carbons from vegetal raw materials to solve environmental problems. *Chem. J. Mold.* 2014, 9(1), p. 33-36. DOI: 10.19261/cjm.2014.09(1).03
20. RODRIGUEZ-REINOSO, F., MOLINA-SOBIA, M. and GONZALEZ, G. C. Preparation of activated carbon–sepiolite pellets. *Carbon*, 2001, 39, p. 771-785. DOI: 10.1016/S0008-6223(01)00011-2
21. DAGUERRE, E., GUILLOT, A. and STOECKLI, F. Activated carbons prepared from thermally and chemically treated petroleum and coal tar pitches. *Carbon*, 2001, 39(8): p. 1279-1285. DOI:10.1016/S0008-6223(00)00251-7
22. AUTOSORB AS-1. AS1Win. GAS SORPTION SYSTEM. Operation manual. In: *Firmware: Ver 2.55. AS1Win Software: Ver 2.0 and Newer; Quantachrome Instruments: Boynton Beach, FL, USA, 2008.*

**Date despre autori:**

**Nina ȚÎMBALIUC**, doctor în chimie, conferențiar cercetător, Institutul de Chimie al USM.

**E-mail:** timbaliuc\_nina@yahoo.com

**ORCID:** 0000-0002-5240-4651

**Oleg PETUHOV**, doctor în chimie, conferențiar cercetător, Institutul de Chimie al USM.

**E-mail:** petuhov.chem@gmail.com

**ORCID:** 0000-0001-6428-9243

**Tudor LUPAȘCU**, academician, doctor habilitat în chimie, profesor cercetător, Institutul de Chimie al USM.

**Email:** lupascut@gmail.com

**ORCID:** 0000-0001-5913-7691

**Nina BOLDURESCU**, cercetător științific stagiar, Institutul de Chimie al USM.

**E-mail:** nina.boldurescu12@gmail.com

*Notă:* Investigațiile au fost realizate în cadrul proiectului din Programul de Stat 2020-2023 cu titlul „Diminuarea impactului substanțelor chimice toxice asupra mediului și sănătății prin utilizarea adsorbanților și catalizatorilor obținuți din materie primă autohtonă”, cifra 20.80009.7007.21.

*Prezentat la 25.04.2023*