



УДК 544.723.2 + 547.724.1 + 663.05

DOI: 10.25514/CHS.2023.2.25006

Кожура граната как эффективный адсорбент для извлечения фурфурола из водных растворов

Г. О. Торосян¹✉, М. З. Петросян¹, А. М. Галоян¹, Н. Р. Оганесян¹

¹Национальный политехнический университет Армении, Кафедра общей химии и химических технологий, Ереван, Армения, e-mail: gagiktorosyan@seua.am

Поступила в редакцию: 27.06.2023 г.; после доработки: 14.11.2023 г.; принята в печать: 14.11.2023 г.

Аннотация – Исследована адсорбция фурфурола из водных растворов на экологически чистом биосорбенте на основе высушенной и измельченной кожуры граната. Показано, что кожура граната, обработанная фосфорной кислотой (модифицированная), имеет в 2 раза более высокую адсорбционную способность по сравнению с не обработанной кожурой. В результате проведенных экспериментов установлено, что процесс адсорбции может быть описан уравнением изотермы Ленгмюра. Использование кожуры граната дает минимизацию экономических и экологических рисков по сравнению с получением активированного угля из той же кожуры.

Ключевые слова: адсорбция, фурфурол, кожура граната, модифицированная кожура граната, изотермы Ленгмюра.

Technologies for elimination of chemical hazards

UDC 544.723.2 + 547.724.1 + 663.05

DOI: 10.25514/CHS.2023.2.25006

Pomegranate peel as an effective adsorbent in the extraction of furfural from aqueous solutions

*Gagik H. Torosyan¹✉, Marine Z. Petrosyan¹, Ashot M. Galoyan¹,
and Nelli R. Hovhannisyan¹*

¹National polytechnic university of Armenia, department of General chemistry & Chemical technology, Yerevan, Armenia, e-mail: gagiktorosyan@seua.am

Received: June 27, 2023 Revised: November 14, 2023; Accepted: November 14, 2023

Abstract – The adsorption of furfural from aqueous solutions on an environmentally friendly biosorbent based on dried and crushed pomegranate peel was studied. It is shown that pomegranate peel treated with phosphoric acid (modified) has a 2 times higher adsorption capacity compared to untreated peel. As a result of the experiments, it was found that the adsorption process can be described by the Langmuir isotherm equation. Using pomegranate peel minimizes economic and environmental risks compared to producing activated carbon from the same peel.

Keywords: adsorption, furfural, pomegranate peel, modified pomegranate peel, Langmuir isotherms.

ВВЕДЕНИЕ

Органические соединения являются одной из главных причин загрязнения почвы и грунтовых вод. Их присутствие в окружающей среде создает опасность здоровью населения [1, 2]. Ряд органических соединений невозможно извлекать из воды механическим путем или же биологической очисткой. Другие не удаляются флотацией, коагуляцией, отстаиванием – традиционными методами очистки сточных вод от примесей и загрязнителей.

Универсальным средством очистки сточных вод от органических загрязнителей в настоящее время остается адсорбция [3]. Адсорбционные методы широко применяются для глубокой очистки сточных вод от растворенных органических веществ после биохимической очистки, а также в локальных установках при низкой концентрации этих загрязнителей в воде. Достоинством адсорбционного метода является высокая эффективность очистки сточных вод, содержащих несколько веществ.

Поиск доступных и дешевых сорбентов на основе местного сырья является актуальным, поскольку зачастую промышленные организации не располагают достаточными финансовыми средствами для постоянного и оперативного решения экологических проблем.

Авторами данной работы проводятся исследования в области применения наиболее распространенных отходов сельскохозяйственной промышленности Армении в качестве адсорбентов для извлечения органических загрязнителей из водной среды [4–6].

В предлагаемой статье приведены результаты исследований по использованию кожуры граната (КГ) в разных формах для извлечения фурфурола из водных растворов.

Обзор литературы показывает, что имеется огромное количество исследований по изучению адсорбирующих материалов, полученных из сельскохозяйственных отходов таких культур как пшеница, кукурузная солома, оливковые косточки, багасса, миндальная скорлупа, косточки персика, винограда, вишни, абрикоса, шелуха арахиса, скорлупа орехов, подсолнечника, остатки хлопка, отходы перегонки оливкового масла, жмых сахарного тростника, рисовая шелуха, початки кукурузы, шелуха кукурузы, скорлупа фундука, скорлупа орехов пекан, солома риса, обезжиренная соя, зола чайных отходов и др. [7]. Преимущество таких сорбентов по сравнению с другими сорбентами в их низкой цене, практичности в эксплуатации, легкости контроля в процессе адсорбции. Адсорбенты из отходов сельхозпродуктов сравнительно легко перерабатываются с возможностью их дальнейшего использования в печах в качестве материала, обогащенного органическими соединениями.

Первоначально процесс очистки включает предварительную обработку сточных вод для удаления твердых частиц. После этого сточные воды подвергаются сорбционной очистке.

Гранат является одним из самых популярных фруктов в мире, благодаря приятному вкусу, высокой пищевой ценности, а также содержанию полезных для здоровья элементов. Гранат широко используется в пищевой индустрии для получения фруктовых соков, в том числе чисто гранатового. Фрукт состоит из съедобной части, семян и кожуры. КГ составляет 30–35% от общей массы граната [4, 5]. Основным источником КГ являются отходы производства гранатового сока. В КГ содержатся дубильные вещества (до 30%), благодаря чему она широко используется в народной медицине.

В первых исследованиях по использованию КГ в качестве адсорбента изучена ее способность поглощать ионы металлов из водной среды. В последнее время на эту тему опубликовано большое количество как исследовательских, так и обзорных статей [8–11]. Так, например, в работе [12] приведены результаты исследований по использованию наночастиц, полученных из кожуры граната, в качестве адсорбента для удаления из водного раствора синтетического анилинового красителя (бриллиантовый зеленый).

Настоящая статья это продолжение наших исследований по удалению фурфурола из водных растворов с применением для этой цели цеолитов [13].

Целью настоящей работы является исследование возможности и эффективности извлечения фурфурола из водных растворов адсорбентами на основе не модифицированной КГ и КГ, модифицированной обработкой фосфорной кислотой (МКГ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Активированные угли производятся пиролизом углеродистых материалов растительного происхождения с последующей активацией полученных из них углей. Этот путь известен как «термическая активация» и включает две стадии термической обработки. Альтернативный путь обозначается как «химическая активация» и состоит из одной стадии термической обработки, включающую как реакции разложения, так и процесс активации. В течение многих десятилетий в качестве активатора использовался хлорид цинка, но в последнее время его заменили на фосфорную кислоту.

Применение фосфорной кислоты для получения активированного угля из сельскохозяйственных отходов известно достаточно хорошо. Поэтому вышеупомянутая кислота выбрана нами в качестве активатора КГ. Авторами работы [14] сообщалось, что фосфорная кислота является особенно предпочтительным модифицирующим агентом среди минеральных и органических кислот поскольку приводит к значительно более высокому выходу углерода (35 – 50%), а большая часть пропитки может быть извлечена путем многоступенчатой экстракции. Методика, приведенная в этой работе, была адаптирована для наших исследований.

Приготовление сорбентов из гранатовой кожуры. КГ сначала высушивалась для предварительного удаления воды в печи при температуре 70°C в течение 2-3 дней, затем измельчалась в шаровой мельнице до размера частиц от 0,01 – 0,5 мм. Одна часть высушенной и измельченной кожуры КГ была оставлена как есть. Вторая часть выдерживалась в течение 24 часов в

растворе фосфорной кислоты (30% мас., соотношение 1:1), а затем высушивалась в печи при 100°C. В результате такой обработки (активации) за счет образования активированного угля происходило значительное увеличение удельной площади поверхности МКГ, значения которой колебались в интервале от 105,0 до 240 м²/г. Химический состав кожуры граната показал, что основными составляющими являются углерод (45 – 48%), водород (5 – 7%), а также кислород.

Таким образом, были получены два вида сорбентов на основе высушенной и измельченной кожуры КГ и на основе МКГ.

Определение остаточных количеств фурфурола. Остаточные количества фурфурола определялись методами ультрафиолетовой (УФ) спектрофотометрии в области 290–295 нм, а также высокоэффективным жидкостным хроматографом (ВЭЖХ). Исследования ВЭЖХ проводились (система Water 486-detector, Water 600S-controller, Water 626-Pump) на колонке 250x4 мм, заполненной микросферическими силикагелевыми сорбентами, с С18-группами на поверхности, скорость потока мобильной фазы- 1 мл/мин. Детектор УФ-254 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее нами было установлено, что обычная КГ и МКГ могут быть использованы для удаления фенола из водных растворов [5, 6].

В ходе исследований показано, что МКГ имеет адсорбционную активность выше примерно в два раза, чем КГ.

Аналогичный результат получен авторами и в данном исследовании для процесса адсорбции фурфурола из водных растворов (рис. 1). Из рисунка 1 видно, что МКГ в случае адсорбции фурфурола также имеет в два раза бóльшую адсорбционную активность.

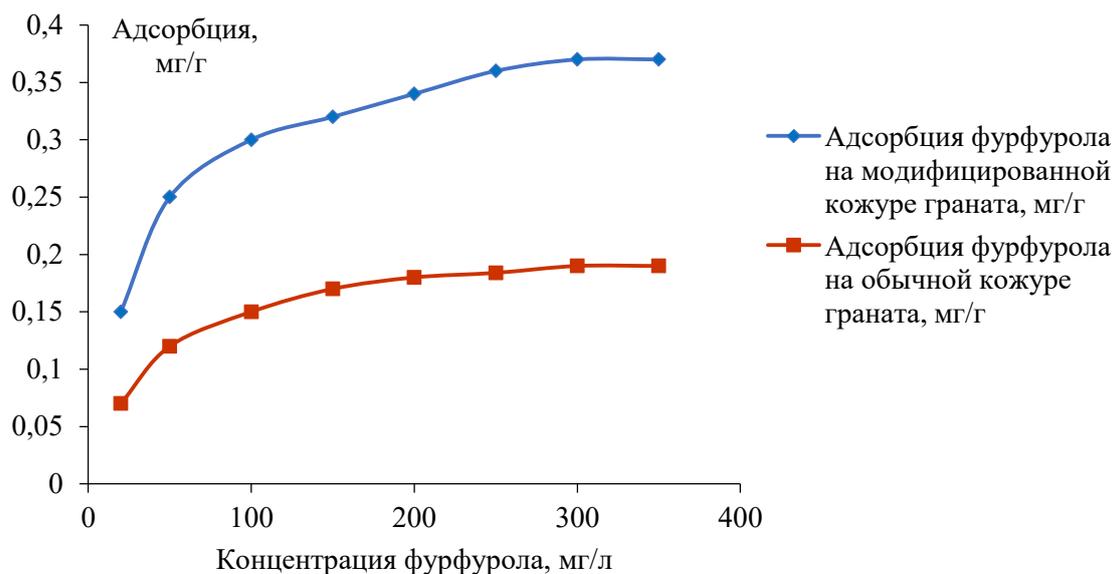


Рис. 1. Изотерма адсорбции фурфурола. Условия эксперимента: масса адсорбентов 1 г, температура 18°C, и pH=7,0.

Fig. 1. Furfural adsorption isotherm. Experimental conditions: mass of adsorbents 1 g, temperature 18°C, and pH=7,0.

На рисунке 2 представлены сравнительные данные по адсорбции фурфурола на сорбентах на основе активированных и не активированных косточек персиков и абрикосов [4] и КГ и МКГ. Из рисунка видно, что наибольшей сорбционной активностью обладает МКГ. Активность сорбента на основе МКГ сравнима с поглощающей способностью промышленного сорбента Carbosorb – АВ, для которого она составляет 0,36 мг/г. [15].

В нашей работе [6] было показано, что в ИК-спектре углерода, полученного активацией КГ фосфорной кислотой, полоса в области 1300-900 см^{-1} относится к фосфороксисодержащим функциональным группам.

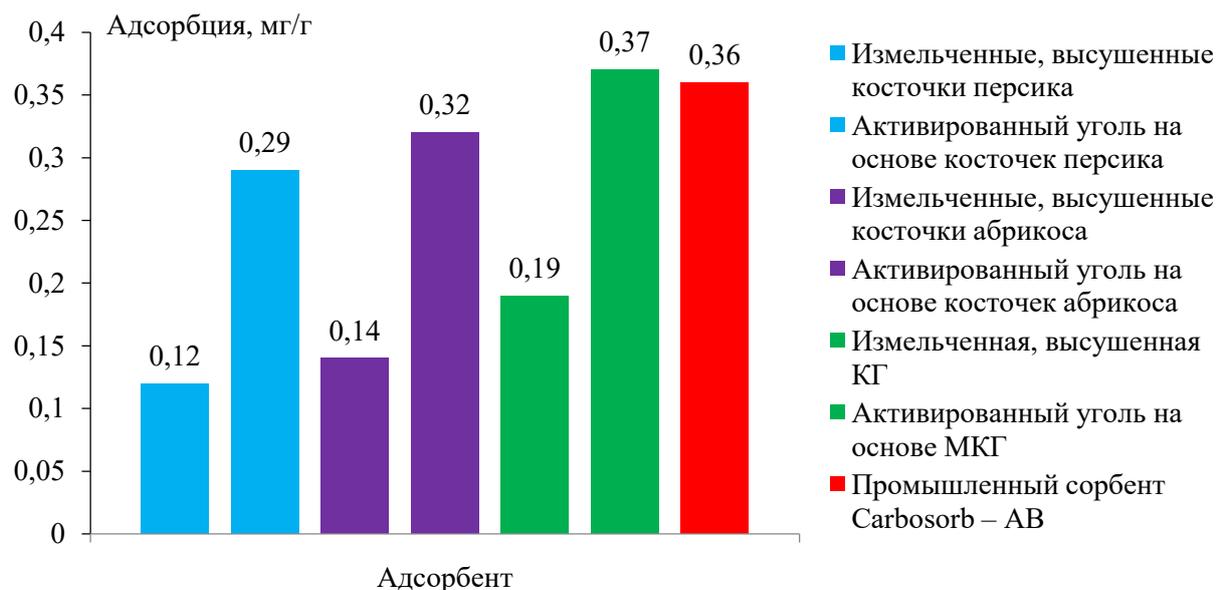


Рис. 2. Адсорбция фурфурола на сорбентах на основе активированных и не активированных косточек персиков и абрикосов и КГ и МКГ.

Fig. 2. Adsorption of furfural on sorbents based on activated and non-activated peach seeds, apricot seeds and pomegranate peel.

Механизм адсорбции фурфурола из водных растворов

Одним из основных критериев оценки адсорбционных свойств адсорбента является изотерма адсорбции, определяющая зависимость активности адсорбента от концентрации адсорбата в равновесных условиях.

Адсорбцию жидкостей на твердых адсорбентах можно описать уравнением Гиббса, используемым для расчета величины адсорбции на поверхности жидкостей [16]. Однако в силу сложности определения поверхностного натяжения твердых тел чаще используются эмпирические уравнения, полученные опытным путем, такие как уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра. Следует отметить, что уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра достаточно хорошо описывают процесс адсорбции при малых и больших концентрациях адсорбентов, а для уравнений Фрейндлиха при средних концентрациях органических веществ в растворе [3, 16].

Рассмотрение экспериментальных и теоретических фактов по адсорбции фурфурола из водных растворов при малых концентрациях на

модифицированной кожее граната показало, что в этом случае процесс адсорбции может быть описан уравнением изотермы Ленгмюра [3, 16].

Известно, что уравнение Ленгмюра применимо только для частного случая адсорбции, когда адсорбат адсорбируется на поверхности адсорбента мономолекулярным слоем. Такое расположение адсорбата на адсорбенте следует ожидать при его низких концентрациях.

Согласно рисунку 3 экспериментальные данные согласуются с теоретическими. Это говорит о применимости теории Ленгмюра для описания сорбции фурфурола на КГ и МКГ.

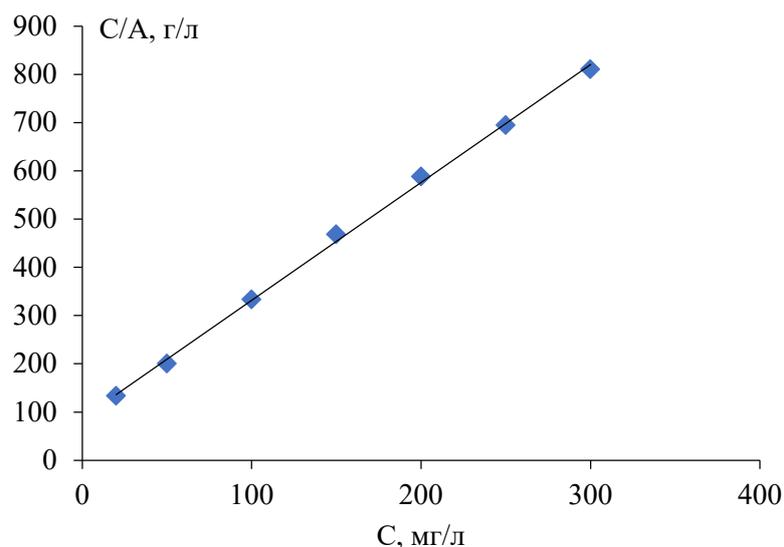


Рис. 3. Линейная корреляция изотермы Ленгмюра для адсорбции фурфурола на МКГ.

Fig.3. The linear correlation of Langmuir isotherm for the adsorption of furfural on a modified pomegranate peel.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований по адсорбции фурфурола при малых концентрациях из водных растворов на КГ и МКГ получены следующие результаты:

1. Обработка КГ фосфорной кислотой приводит к увеличению ее адсорбционной активности в два раза.
2. Установлено, что процесс адсорбции фурфурола описывается моделью мономолекулярной сорбции Ленгмюра.

Таким образом, кожура граната представляет собой экологически чистый биосорбент с адсорбционной активностью по отношению к органическим загрязнителям, эффективность которого можно повысить обработкой фосфорной кислотой. Использование кожуры граната предполагает минимизацию экологических рисков.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Makowska, M., Sowinska, A. (2020). Characteristics of organic pollutants in wastewater from individual treatment systems, *Desalination and Water Treatment*, 206, 22–26. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.26158>.
2. Jain, M., Khan, S.A., Sharma, K., Jadhao, P.R., Pant, K.K., Blaskovich, M.A.T. (2022). Current perspective of innovative strategies for bioremediation of organic pollutants from wastewater, *Bioresource technology*, 344, 126305. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126305>.
3. Берёзкин В.И. (2013). *Введение в физическую адсорбцию и технологию углеродных адсорбентов*. СПб.: Виктория плюс.409с.
4. Torosyan, G.H., Ghazi Aidan, Hovhannisyann, D.N. (2010). Lignocellulosics: convenient sorbents for wastewater treatment from phenol and furfural. *Food and Environment Safety Journal*, 9(4). Available at: <http://fens.usv.ro/index.php/FENS/article/view/437/435>. (accessed 07.11.2023).
5. Торосян Г.О., Унанян А.Р., Петросян М.З. (2019). Извлечение фенола из водных растворов модифицированной гранатовой кожурой. *Вестник, ННУА, Химические и природоохранные технологии*, 2, 662–667.
6. Torosyan, G.H., Davtyan, V.A., Petrosyan, M.Z. (2023). Treatment of phenol from aqueous solutions by untreated and modified pomegranate peel. *Annals of Reviews and Research*, 8(2): 555735, 001-005. <https://doi.org/10.19080/ARR.2023.08.555735>.
7. Dai, Y., Sun, Q., Wang, W., Lu, L., Liu, M., Li, J., Yang, S., Sun, Y., Zhang, K., Xu, J. (2018). Utilization of Agricultural Waste as Adsorbent for the Removal of Contaminants: A Review. *Chemosphere*, 211, 235–253. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.179>.
8. Boutaleb, Y., Zerdoum, R., Bensid, N.; Abumousa, R.A.; Hattab; Z.; Bououdina, M. (2022). Adsorption of Cr(VI) by Mesoporous Pomegranate Peel Biowaste from Synthetic Wastewater under Dynamic Mode. *Water*, 14, 3885. <https://doi.org/10.3390/w14233885>.
9. Noli, F., Avgerinou, A., Kapashi, E., Kapnisti, M. (2021). Uranium and Thorium Retention onto Sorbents from Raw and Modified Pomegranate Peel. *Water, Air, Soil Pollut*, 232, 1–13. <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05384-w>.
10. Kenessova, A.K., Seilkhanova, G.A., Rakhym, A.B., Mastai, Y. (2020). Composite Materials Based on Orange and Pomegranate Peels for Cu (II) and Zn (II) Ions Extraction. *Int. J. Biol. Chem.*, 13, 154–160. <https://doi.org/10.26577/ijbch.2020.v13.i1.16>.
11. Seliem, M.K., Mobarak, M., Selim, A.Q., Mohamed, E.A., Halfaya, R.A., Gomaa, H.K., Anastopoulos, I., Giannakoudakis, D.A., Lima, E.C., Bonilla-Petriciolet, A. A. (2020). Novel Multifunctional Adsorbent of Pomegranate Peel Extract and Activated Anthracite for Mn (VII) and Cr (VI) Uptake from Solutions: Experiments and Theoretical Treatment. *J. Mol. Liq.*, 311, 113169. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113169>.
12. Aboeleneen, M.M. (2023). Preparation and characterization of low cost nano-particle material using pomegranate peels for brilliant green removal. *Inter Journal of Phytoremediation*, 25(1), 36–46, <https://doi.org/10.1080/15226514.2022.2056133>.
13. Торосян Г.О., Акопян А.А., Авакян Н.А. (2023). Извлечение фурфурола из водных растворов цеолитами. *Химическая безопасность*, 7(1), 93–102. <https://doi.org/10.25514/CHS.2023.1.24007>.
14. Girgis, B.S., Attia, A.A., Fathy, N.A. (2007). Modification in adsorption characteristics of activated carbon produced by H₃PO₄ under flowing gases, Colloid Surface A. *Physicochemical Eng. Aspect*, 299, 79–87. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.11.024>.
15. Ghazi Aidan (2012) Agricultural wastes and activated carbon from them for furfural removal from water solutions. *Life science journal* 9(3). [http:// www.lifesciencite.com](http://www.lifesciencite.com).
16. Парфит Г., Рочестер К.М. (1986). *Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел*. М.: Мир.

References:

1. Makowska, M., & Sowinska, A. (2020). Characteristics of organic pollutants in wastewater from individual treatment systems, *Desalination and Water Treatment*, 206, 22–26. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.26158>.
2. Jain, M., Khan, S.A., Sharma, K., Jadhao, P.R., Pant, K.K., & Blaskovich, M.AT. (2022). Current perspective of innovative strategies for bioremediation of organic pollutants from wastewater, *Bioresource technology*, 344, 126305. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126305>.
3. Berezkin, V.I. (2013). *Introduction to physical adsorption and technology of carbon adsorbents*. St. Petersburg: Victoria Plus. (in Russ.).
4. Torosyan, G.H., Ghazi Aidan, & Hovhannisyanyan, D.N. (2010). Lignocellulosics: convenient sorbents for wastewater treatment from phenol and furfural. *Journal of Food and Environment Safety of the Suceava University – Food Engineering*, IX (4), 131–138. Available at: <http://fens.usv.ro/index.php/FENS/article/view/437/435>>. (accessed 07.11.2023)
5. Torosyan, G.H., Hunanyan A.R., & Petrosyan, M.Z. (2019). Extraction of phenol from aqueous solutions by modified pomegranate peel. *NPUA, Bulletin Collection of Scientific papers*, 2, 662–667. (in Russ.).
6. Torosyan, G.H., Davtyan, V.A., & Petrosyan, M.Z. (2023). Treatment of phenol from aqueous solutions by untreated and modified pomegranate peel. *Annals of Reviews and Research*, 8(2), 555735, 001-005. <https://doi.org/10.19080/ARR.2023.08.555735>.
7. Dai, Y., Sun, Q., Wang, W., Lu, L., Liu, M., Li, J., Yang, S., Sun, Y., Zhang, K., & Xu, J. (2018). Utilizations of Agricultural Waste as Adsorbent for the Removal of Contaminants: A Review. *Chemosphere*, 211, 235–253. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.179>.
8. Boutaleb, Y., Zerdoum, R., Bensid, N.; Abumousa, R.A.; Hattab; Z.; & Bououdina, M. (2022). Adsorption of Cr (VI) by Mesoporous Pomegranate Peel Biowaste from Synthetic Wastewater under Dynamic Mode. *Water*, 14, 3885. <https://doi.org/10.3390/w14233885>.
9. Noli, F., Avgerinou, A., Kapashi, E., & Kapnisti, M. (2021). Uranium and Thorium Retention onto Sorbents from Raw and Modified Pomegranate Peel. *Water, Air, Soil Pollut*, 232, 1–13. <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05384-w>.
10. Kenessova, A.K., Seilkhanova, G.A., Rakhym, A.B., & Mastai, Y. (2020). Composite Materials Based on Orange and Pomegranate Peels for Cu (II) and Zn (II) Ions Extraction. *Int. J. Biol. Chem.*, 13, 154–160. <https://doi.org/10.26577/ijbch.2020.v13.i1.16>
11. Seliem, M.K., Mobarak, M., Selim, A.Q., Mohamed, E.A., Halfaya, R.A., Goma, H.K., Anastopoulos, I., Giannakoudakis, D.A., Lima, E.C., & Bonilla-Petriciolet, A. A. (2020). Novel Multifunctional Adsorbent of Pomegranate Peel Extract and Activated Anthracite for Mn (VII) and Cr (VI) Uptake from Solutions: Experiments and Theoretical Treatment. *J. Mol. Liq.*, 311, 113169. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113169>.
12. Aboeleneen, M.M. (2023). Preparation and characterization of low cost nano-particle material using pomegranate peels for brilliant green removal. *Inter Journal of Phytoremediation*, 25(1), 36–46, <https://doi.org/10.1080/15226514.2022.2056133>.
13. Torosyan, G.H., Hakopyan, H.A., & Avakyan, N.A. (2023). Extraction of furfural from aqueous solutions with zeolites, *Khimicheskaya bezopasnost' = Chemical safety science* 7(1), 93–102. <https://doi.org/10.25514/CHS.2023.1.24007>. (in Russ.).
14. Girgis, B.S., Attia, A.A., & Fathy, N.A. (2007). Modification in adsorption characteristics of activated carbon produced by H₃PO₄ under flowing gases, *Colloid Surface A. Physicochem Eng. Aspect*, 299, 79–87. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.11.024>.
15. Ghazi Aidan (2012) Agricultural wastes and activated carbon from them for furfural removal from water solutions. *Life science journal* 9(3). <http://www.lifesciencite.com>.
16. Parfitt G., & Rochester K.M. (1986). *Adsorption from solutions on solid surfaces*. M.: Mir