

## **КОЖУРА ГРАНАТА КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ АДСОРБЕНТ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ФУРФУРОЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

**М.З. Петросян, И.М. Погосян, А.М. Галоян**

*Национальный политехнический университет Армении*

Продолжены исследования по изучению адсорбции фурфурола из водных растворов сорбентами, полученными на основе кожуры граната. Показано, что кожура граната, обработанная пирофосфорной кислотой (модифицированная), и кожура, обработанная фосфорной кислотой, имеют одинаковую адсорбционную способность. Применение пирофосфорной кислоты объясняется тем фактом, что в водной среде ранее применяемая фосфорная (ортофосфорная) кислота частично превращается в пирофосфорную. Сделано предположение, что пирофосфорная кислота в водных растворах при обработке кожуры граната проявляет те же свойства, что и фосфорная кислота.

Кожура граната является важным очищающим агентом сырой нефти от ряда нежелательных веществ. Фурфурол применяют также на предприятиях нефтехимической промышленности как растворитель для экстракции диенов из смеси углеводородов. Очистка фурфурола из водных растворов имеет важное значение для удаления этого довольно токсичного вещества из экосистемы. В настоящее время его широко применяют и для получения твёрдых смол по реакции с фенолом и ацетоном, или с мочевиной.

Содержание фурфурола в водных растворах до и после адсорбционной очистки осуществлено методами ультрафиолетовой спектрофотометрии в области 290...295 нм, а также высокоэффективным жидкостным хроматографом. Установлено, что процесс адсорбции фурфурола биосорбентом – размельченной кожурой граната - описывается уравнением изотермы Ленгмюра. Использование модифицированной кожуры граната дает минимизацию экономических и экологических рисков по сравнению с получением активированного угля из той же кожуры.

Показано, что модифицированная кожура граната имеет адсорбционную активность выше примерно в два раза, чем активированный уголь из той же кожуры.

**Ключевые слова:** адсорбция, фурфурол, кожура граната, пирофосфорная кислота, модифицированная кожура граната, изотерма Ленгмюра.

**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, т.е. традиционными методами очистки сточных вод от примесей и загрязнителей.

Универсальным средством очистки сточных вод от органических загрязнителей в настоящее время остается адсорбция [2]. Адсорбционный метод удаления органических примесей из воды основан на различии в энергиях ван-дер-ваальсовского взаимодействия молекул растворенного вещества и растворителя с поверхностью твердого адсорбента (физическая адсорбция) или на образовании (чаще всего - обратимом) химических связей между растворенным веществом и поверхностными группами адсорбента, например, на образовании ионных пар сорбируемого иона с функциональными группами ионита при ионном обмене (частный случай хемосорбции) [2]. Возможность адсорбции [2] также связана как с развитой пористой структурой поверхности адсорбентов, так и с внутренним объемом пор, доступных для адсорбции.

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 [2] проводятся исследования в области применения наиболее распространенных отходов сельскохозяйственной промышленности Армении в качестве адсорбентов для извлечения органических загрязнителей из водной среды.

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, 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, солома риса, обезжиренная соя, зола чайных отходов и др. [2, 3]. 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.

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 промышленности 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 [2]. Основным источником КГ являются отходы производства гранатового сока. В КГ содержатся дубильные вещества (до 30%), благодаря чему ее широко используют в народной медицине.

В ранних 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 [4-7]. Так, например, в работе [8] 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 является продолжением наших исследований по удалению фурфурола из водных растворов с применением для этой цели КГ и КГ, модифицированной фосфорной кислотой [2].

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

**Экспериментальная часть.** Известна возможность применения пирофосфорной кислоты для получения активированного угля из сельскохозяйственных отходов [9]. Поэтому вышеупомянутая кислота выбрана нами в качестве активатора КГ. Авторами работы [9] сообщалось, что пирофосфорная кислота является 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 настоящей работе, была использована для наших исследований.

*Приготовление сорбентов из гранатовой кожуры.* КГ сначала высушивалась в печи при температуре 70 °С в течение 2...3 дней для удаления воды, затем измельчалась в шаровой мельнице до размера частиц 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 пиррофосфорной кислоты (30 мас.%, соотношение 1:1), а затем высушивалась в печи при 100 °С. 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 м<sup>2</sup>/г. Химический состав кожуры граната показал, что основными составляющими являются углерод (45...48%), водород (5...7%), а также кислород.

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

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

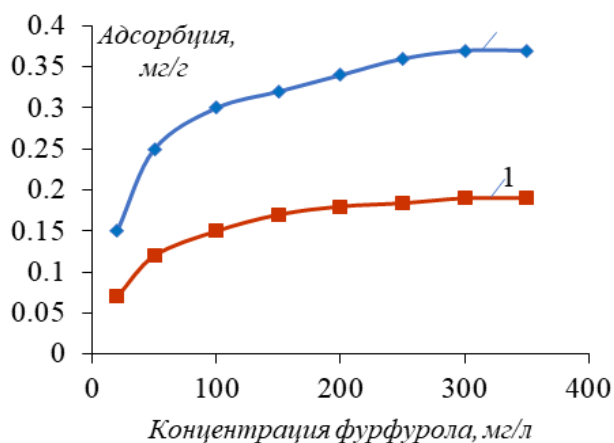


Рис. 1. Изотерма адсорбции фурфурола. Условия эксперимента: масса адсорбентов - 1 г, температура - 18°C, pH=7,0; 1 - адсорбция фурфурола на обычной кожуре граната, 2 - адсорбция фурфурола на модифицированной кожуре граната

В таблице приведены показатели адсорбции модифицированной кожурой граната с фосфорной и пиродифосфорной кислотами. Как видно из таблицы, адсорбционная активность на обработанной КГ пиродифосфорной кислоте сравнима с той же КГ, обработанной фосфорной кислотой.

Таблица  
Адсорбция фурфурола модифицированной кожурой граната (с фосфорной кислотой - А и с пиродифосфорной кислотой - Б)

N	Концентрация фурфурола, мг/л	Адсорбция фурфурола кожурой граната-А мод. фосфорн. кислотой, мг/г	Адсорбция фурфурола кожурой граната-Б мод. пиродифосфорн. кислотой, мг/г
1	20	0,15	0,14
2	50	0,25	0,24
3	100	0,30	0,29
4	150	0,32	0,32
5	200	0,34	0,34
6	250	0,36	0,36
7	300	0,37	0,37
8	350	0,37	0,37

**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 [10]. 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 уравнения Фрейндлиха - при средних концентрациях органических веществ в растворе [2, 10].

Рассмотрение экспериментальных и теоретических фактов по адсорбции фурфурола из водных растворов при малых концентрациях на модифицированной коже граната показало, что в этом случае процесс адсорбции может быть описан уравнением изотермы Ленгмюра [2,10].

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 рис. 2, экспериментальные данные согласуются с теоретическими. Это говорит о применимости теории Ленгмюра для описания сорбции фурфурола на КГ и МКГ.

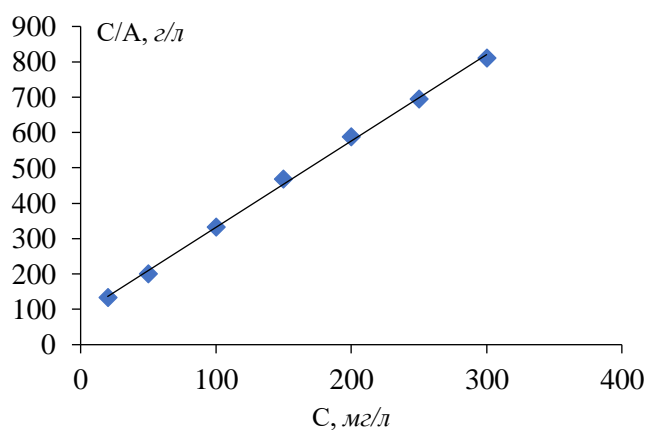


Рис. 2. Линейная корреляция изотермы Ленгмюра для адсорбции фурфурола на МКГ

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

1. Обработанная пирофосфорной кислотой КГ по своей адсорбционной активности сравнима с той же КГ, обработанной фосфорной кислотой.
2. Установлено, что процесс адсорбции фурфурола можно рассматривать с точки зрения теории мономолекулярной сорбции Ленгмюра.

Таким образом, кожуру граната возможно обрабатывать при разных типах фосфорной кислоты с целью получения экологически чистого биосорбента с адсорбционной активностью по отношению к фурфуролу.

### Литература

1. **Makowska M., Sowinska A.** Characteristics of organic pollutants in wastewater from individual treatment systems// *Desalination and Water Treatment*.-2020.- 206. -P. 22–26. doi:10.5004/dwt.2020.26158.
2. **Торосян Г.О., Петросян М.З., Галоян А.М., Оганесян Н.Р.** Кожура граната как эффективный адсорбент для извлечения фурфурола из водных растворов// *Химическая безоп. :Chemical Safety Science*.- 2023.- 7 (2).-P. 87 – 94 , doi: 10.25514/CHS.2023.2.2500
3. Utilization of Agricultural Waste as Adsorbent for the Removal of Contaminants: A Review / **Y. Dai, Q. Sun, W. Wang, L. Lu, et al** // *Chemosphere*.-2018.- 211. - P. 235–253.
4. Adsorption of Cr(VI) by Mesoporous Pomegranate Peel Biowaste from Synthetic Wastewater under Dynamic Mode / **Y. Boutaleb, R. Zerdoum, N. Bensid, R. Abumousa, et al** // *Water*.-2022.-14.- 3885. <https://doi.org/10.3390/w14233885>.
5. **Noli F., Avgerinou A., Kapashi E., Kapnisti M.** Uranium and Thorium Retention onto Sorbents from Raw and Modified Pomegranate Peel// *Water, Air, Soil Pollut.*- 2021.- 232. - P. 1–13.
6. **Kenessova A.K., Seilkhanova G.A., Rakhym A.B., Mastai Y.** Composite Materials Based on Orange and Pomegranate Peels for Cu (II) and Zn (II) Ions Extraction // *Int. J. Biol. Chem.* -2020.- 13. –P. 154–160.
7. Novel Multifunctional Adsorbent of Pomegranate Peel Extract and Activated Anthracite for Mn (VII) and Cr (VI) Uptake from Solutions: Experiments and Theoretical Treatment / **M. Seliem, M. Mobarak, A. Selim, E. Mohamed, et al** // *J. Mol. Liq.* -2020. -311. - 113169.

8. **Aboeleneen M.M.** Preparation and characterization of low cost nano-particle material using pomegranate peels for briiant green removal //Inter Journal of Phytoremediation.-2023.-25(1).-P.36-46.  
<https://doi.org/10.1080/15226514.2022.2056133>
9. **Girgis B.S., Attia A.A., Fathy N.A.** Modification in adsorption characteristics of activated carbon produced by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> under flowing gases, Colloid Surface A. //Physicochemical Eng. Aspect. -2007. -299.- P. 79–87.
10. **Парфит Г., Рочестер К.М.** Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел.-М.: Мир, 1986.-488 с.

*Поступила в редакцию 04.10.2023.  
Принята к опубликованию 25.01.2024.*

### **ՆՈՒՆ ԿԵՂԵՎԸ ՈՐՊԵՍ ԱՐՅՈՒՆԱՎԵՏ ԱՐԿՈՐԲԵՆՏ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒՍՈՒՑԹՆԵՐԻՑ ՖՈՒՐՖՈՒՐՈՒԻ ԿԼԱՆՄԱՆ ՀԱՄԱՐ**

**Մ.Զ. Պետրոսյան, Ի.Մ. Պողոսյան, Ա.Մ. Գալոսյան**

Շարունակվել են հետազոտությունները նույն կեղևի հիման վրա ստացված սորբենտներով ջրային լուծույթներից ֆուրֆուրոլի կլանման համար: Ցույց է տրված, որ պիրոֆոսֆորական թթվով մշակված նույն կեղևը (մոդիֆիկացված) ունի նույն կլանման ունակությունը, ինչ ֆոսֆորական թթվով մշակված կեղևը: Պիրոֆոսֆորական թթվի օգտագործումը բացատրվում էր նրանով, որ ջրային միջավայրում նախկինում օգտագործված ֆոսֆորական (օրթոֆոսֆորական) թթուն մասամբ վերածվում է պիրոֆոսֆորական թթվի:

Նույն կեղևը կարևոր աղտորբենտ է հում նավթից մի շարք անցանկալի նյութեր հեռացնելու համար: Ֆուրֆուրոլը օգտագործվում է նաև նավթաքիմիական գործարաններում որպես լուծիչ՝ ածխաջրածինների խառնուրդից դիենների լուծահանման համար: Ջրային լուծույթներից ֆուրֆուրոլի սորբումը կարևոր է էկոհամակարգից այս բավականին թունավոր նյութը հեռացնելու համար, քանի որ ներկայումս այն լայնորեն օգտագործվում է նաև ֆենոլի և ացետոնի կամ միզանյութի հետ ռեակցիայի միջոցով պինդ խեժեր ստանալու համար:

Ֆուրֆուրոլի մնացորդային պարունակությունը որոշվել է 290...295 նմ տիրույթում ուլտրամանուշակագույն սպեկտրալուսաչափի, ինչպես նաև բարձրարդյունավետ հեղուկային քրոմատագրի միջոցով: Հաստատվել է, որ բիոսորբենտով՝ մանրացված նույն կեղևով ֆուրֆուրոլի կլանման գործընթացը նկարագրված է Լենգմյուրի իզոթերմի հավասարմամբ: Մոդիֆիկացված նույն կեղևի օգտագործումը նվազագույնի է հասցնում տնտեսական և բնապահպանական ռիսկերը՝ համեմատած նույն կեղևից ստացված ակտիվացված ածխի հետ:

Ցույց է տրված, որ մոդիֆիկացված նռան կեղևի սորբման ակտիվությունը մոտավորապես երկու անգամ ավելի բարձր է, քան նույն կեղևից ստացված ակտիվացված ածխինը:

*Առանցքային բառեր.* ադսորբում, ֆուրֆուրոլ, նռան կեղև, պիրոֆոսֆորական թթու, մոդիֆիկացված նռան կեղև, Լենգմյուրի իզոթերմ:

## **POMEGRANATE PEEL AS AN EFFECTIVE ADSORBENT FOR FURFURAL EXTRACTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS**

**M.Z. Petrosyan, I.M. Poghosyan, A.M. Galoyan**

Investigations to study the adsorption of furfural from aqueous solutions with sorbents obtained on the basis of pomegranate peel are going on. It has been shown that pomegranate peel treated with pyrophosphoric acid (modified), and the peel treated with phosphoric acid have the same adsorption capacity.. The use of the pyrophosphoric acid is explained by the fact that, in an aqueous environment, the previously used phosphoric (orthophosphoric) acid is partially converted into pyrophosphoric acid. It has been suggested that pyrophosphoric acid in aqueous solutions when processing a pomegranate peel exhibits the same properties as phosphoric acid.

A pomegranate peel is an important cleaning agent for crude oil to remove a number of undesirable substances. Furfural is also used in petrochemical plants as a solvent for the extraction of dienes from a mixture of hydrocarbons. Purification of furfural from aqueous solutions is important for removing this rather toxic substance from the ecosystem, since it is currently widely used to obtain solid resins by the reaction with phenol and acetone, or with urea.

The content of furfural in aqueous solutions before and after adsorption purification is carried out using ultraviolet (UV) spectrophotometry in the region of 290...295 nm, as well as a high-performance liquid chromatograph (HPLC). It has been established that the process of furfural adsorption by a biosorbent - crushed pomegranate peel - is described by the Langmuir isotherm equation. The use of a modified pomegranate peel minimizes the economic and environmental risks compared to the production of activated carbon from the same peel.

It has been shown that the modified pomegranate peel has an adsorption activity approximately twice as high as activated carbon from the same peel.

**Keywords:** adsorption, furfural, pomegranate peel, pyrophosphoric acid, modified pomegranate peel, Langmuir isotherms.