

بررسی کارایی پوست انار در حذف نیکل و کروم از پساب صنعت آبمیوه

نسرین هاشمی^a، مسعود هنرور^{b*}، الهه قره خانی^c

^a دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی علوم و صنایع غذایی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

^b دانشیار گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

^c استادیار گروه شیمی، واحد ساوه، دانشگاه آزاد اسلامی، استان مرکزی، ایران

چکیده

مقدمه: آلودگی آب با فلزات سنگین سمی در اثر تخلیه فاضلاب صنعتی یک مشکل زیست محیطی در سراسر جهان است. حذف فلزات سنگین از پساب صنعتی موضوعی قابل توجه در زمینه آلودگی آب است که یک مشکل جدی در کاهش کیفیت آب می‌باشد. فلزات متعددی مانند نیکل، کادمیوم، کروم، کبالت، مس، سرب، جیوه و روی به میزان قابل توجهی سمی می‌باشند. هدف از این مطالعه بررسی تاثیر پوست انار به عنوان یک جاذب ارزان قیمت در حذف فلزات نیکل و کروم می‌باشد.

مواد و روش‌ها: پوست انار ابتدا با محلول سود ۰/۱ نرمال اصلاح شد و توانایی جذب بررسی گردید. تاثیر سود بر روی جاذب توسط تکنیک‌های CHN، FT-IR و SEM مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که اصلاح جاذب با سود در حذف یون‌های کروم و نیکل از پساب صنعتی موثر بوده است. آزمایشات جذب در غلظت‌های مختلف جاذب، زمان، دما و pHهای مختلف انجام گرفت. تجزیه و تحلیل داده‌ها نشان داد که شرایط بهینه برای یون نیکل (II) ۴/۵ g/L از جاذب، pH=۶، دما 308.15 K و زمان ۶۰ دقیقه و شرایط بهینه برای یون کروم (VI)، ۴ g/L از جاذب، pH=۵/۵، دمای 300.65K و زمان ۱۰۰ دقیقه می‌باشد.

نتیجه‌گیری: تحقیقات صورت گرفته و نتایج حاصل از آن با توجه به مزایای بالقوه، استفاده از این جاذب به عنوان جاذب زیستی جهت حذف نیکل و کروم در پساب صنعتی را به عنوان چشم اندازی امیدوار کننده و دوستدار محیط زیست پیشنهاد می‌کند.

واژه‌های کلیدی: آلودگی، پوست انار، جذب، فلزات سنگین، فاضلاب.

مقدمه

آب همواره یکی از منابع راهبردی و حیاتی بوده که توجه زیادی در هر عصری به خود معطوف کرده است. در زمان حاضر با توجه به توسعه صنایع و گسترش شهرنشینی از یک طرف، محدود بودن منابع آب از طرف دیگر ضروری است که از منابع آب موجود به نحو احسن استفاده نمود. با توجه به اینکه آب می‌بایستی عاری از آلودگی شیمیایی و میکروبی باشد تا باعث بروز مشکل در مصارف صنعتی و خانگی نگردد برای تصفیه آب گاهی روش‌های علمی و پیچیده مورد نیاز می‌باشد (Hoseini et al., 2012). رشد سریع جمعیت شهری، وجود حجم زیادی از فاضلاب مراکز صنعتی، شهری و نگرانی‌های زیست-محیطی از سوی و کمبود منابع آب شیرین از سوی دیگر، ضرورت بهره‌برداری مطلوب از پساب‌های شهری و صنعتی را دو چندان می‌کند. با بیشتر شدن فعالیت‌های صنعتی و تخلیه فاضلاب‌های تصفیه نشده به محیط‌های آبی که شامل آلاینده‌های مختلف محیط زیستی هستند، مشکلات زیادی برای انسان و سایر موجودات زنده ایجاد شده است و آلودگی منابع آبی به یک مشکل جدی محیط زیست جهانی تبدیل شده است (Romero-Cano et al., 2016).

فاضلاب‌های صنعتی حاوی مواد آلاینده متنوعی هستند که می‌توانند به طور جدی به محیط زیست آسیب برسانند. این فاضلاب‌ها معمولاً شامل مواد آلی، شیمیایی، فلزات سنگین، ترکیبات نفتی، رنگ‌ها، مواد رادیواکتیو و میکروارگانیسم‌ها هستند. تخلیه پساب‌های غیر استاندارد صنعتی، استفاده از آنها در کشاورزی و تخلیه به آب‌های سطحی، مخاطرات بهداشتی و زیست محیطی زیادی را به دنبال خواهد داشت. به منظور جلوگیری از تهدید بهداشت عمومی، آلوده شدن خاک، ورود آلاینده‌ها به منابع آب و آلودگی محصولات کشاورزی، کنترل کیفی پساب و شناسایی ترکیبات آن به منظور انتخاب روش مناسب تصفیه، اهمیت بسیار زیادی دارد (معری‌پور و همکاران، ۲۰۱۹). اکثر صنایع بزرگ دارای امکانات تصفیه فاضلاب‌های صنعتی هستند اما این موضوع در مورد صنایع کوچک وجود ندارد، زیرا سود آن‌ها بسیار کم است و نمی‌توانند سرمایه‌گذاری عظیمی در تجهیزات کنترل آلودگی داشته باشند. فلزات سنگین دسته مهمی از آلاینده‌ها هستند که برای محیط‌زیست و سلامت انسان‌ها

بررسی کارایی پوست انار در حذف نیکل و کروم از پساب صنعت آمیموه

خطر جدی محسوب می‌شوند. حذف فلزات سنگین از فاضلاب، یکی از مهم‌ترین مراحل تصفیه فاضلاب‌های صنعتی می‌باشد چرا که آلودگی فلزات سنگین توسط فعالیت‌های صنعتی و توسعه تکنولوژیکی به علت سمیت این آلاینده‌ها، غیرقابل تجزیه بیولوژیکی بودن آن‌ها و تجمع زیستی تهدیدهای جدی برای محیط زیست و بهداشت عمومی ایجاد نموده است. هنگامی که فلزات سنگین در حالت عنصر و یا مواد آلی فلزی در می‌آیند، می‌توانند تاثیرات قابل توجهی بر سلامت جوامع بشری داشته باشند. تماس با فلزات سنگین می‌تواند سبب اختلالات عصبی، پیر سلولی، نارسایی کبدی و کلیوی و سرطان‌زایی شود. (Lefebvre and Edwards, 2010). فلزات سنگین به علت سمیت، تجمع در زنجیره غذایی و تجزیه ناپذیر بودن و پایداری آنها در طبیعت یک تهدید جدی برای محیط زیست و سلامت عمومی می‌باشند. (Abdullah et al., 2019).

یکی از فلزات سنگین که در اغلب پساب‌های صنعتی مانند کارخانجات فرآوری و آبکاری فلزات، نساجی، کشاورزی، داروسازی، رنگرزی، پالایشگاه‌ها و کارخانجات صنایع غذایی وجود دارد، کروم است. کروم شش ظرفیتی در مقایسه با کروم سه ظرفیتی حلالیت کمتری دارد، بسیار خطرناک و سرطان‌زا بوده و در آب‌های آلوده به صورت محلول یافت می‌شود. خاصیت بالای تجمع‌پذیری کروم در بافت‌های حیوانی و گیاهی باعث ایجاد مشکلات جدی شده و موجب اختلال در کار کبد و کلیه‌ها می‌شود.

نیکل به‌عنوان یکی از فلزات سنگین مهم و تجزیه ناپذیر بوده و غلظت بیش از حد مجاز آن نیز می‌تواند برای انسان و سایر موجودات زنده خطرناک باشد، هر چند وجود آن برای انجام برخی از واکنش‌های آنزیمی و فعالیت‌های متابولیکی بدن انسان ضروری است. ممکن است نیکل در محیط‌های آبی تجمع پیدا کند. مقادیر کم نیکل برای تولید سلول‌های گلبول‌های قرمز نیاز است ولی در مقادیر متوسط، نیکل به طور خفیف می‌تواند باعث مسمومیت شود اما مقادیر زیاد آن در بدن می‌تواند باعث کاهش وزن بدن، آسیب به قلب و کبد و سوزش پوست گردد (Khajeh Mahrizi and Shahi, 2019).

روش‌های مختلفی برای حذف آلاینده‌ها از پساب وجود دارد که در این میان، فرآیند جذب سطحی به‌عنوان

جایگزینی مناسب نسبت به روش‌های گران‌قیمت تصفیه پساب (تشنه‌نشینی شیمیایی، تبادل یونی، فرآیندهای غشایی و روش‌های الکتروشیمیایی) شناخته شده است (Tavakoli, 2020). نجیم^۱ و همکارانش در مطالعه‌ای از پوست انار اصلاح شده با فرمالدئید به‌عنوان جاذب برای حذف کروم (VI) از محلول آبی استفاده کردند. یک سری آزمایش برای ارزیابی اثر متغیرها انجام شد. اثر pH، غلظت اولیه کروم (VI)، زمان تماس، مقدار جاذب و دما در نظر گرفته شد. مقادیر pH بهینه حذف کروم (VI) ۲/۰ بود. زمان مورد نیاز برای تعادل حدود ۱۰۰ دقیقه بود. غلظت اولیه کروم (VI) و مقدار جاذب تأثیر زیادی بر جذب کروم (VI) دارد. حداکثر ظرفیت جذب ۲۲/۲۸ میلی‌گرم کروم (VI) در هر گرم جاذب بود (Najim and Yassin, 2009). جذب نیکل بر روی پوست انار اصلاح شده مورد مطالعه قرار گرفت. پوست انار ابتدا با آب دوبار تقطیر شسته شد و در آن با دمای 80 ± 2 درجه سانتیگراد به مدت یک شبانه روز خشک شد. پوست‌های خشک شده از نظر حرارتی در دمای 60 ± 5 درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت در حضور هوا فعال شدند و سپس با آب مقطر شسته شده تا محتویات خاکستر خارج شود و در نهایت در آن با دمای 110 ± 5 درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. مواد به دست‌آمده به اندازه ذرات ۱۰۴-۷۵ میلی‌متر الک شدند. مدل‌های سینتیکی تحلیل شده و مدل مرتبه دوم جذب بهتر یون‌های نیکل را ثبت کرد. مدل ایزوترم لانگمویر داده‌های تجربی را پوشش داد و حداکثر ظرفیت جذب برای یون‌های نیکل 52/2 میلی‌گرم بر گرم بود. پارامترهای ترمودینامیکی نشان داد که ماهیت فرآیند جذب گرماگیر و خودبخودی است (Bhatnagar and Minocha, 2010).

در تحقیقی پتانسیل استفاده از پوست انار به‌عنوان یک جاذب زیستی اقتصادی و سازگار با محیط زیست برای حذف کروم (VI) از محلول آبی توسط Giri و همکاران (۲۰۲۱) بررسی شد و ویژگی‌های جذب آن مورد مطالعه قرار گرفت. جاذب تهیه شده با استفاده از طیف‌سنجی قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی با آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس (SEM-EDX) مشخص شد. راندمان حذف پوست انار و تأثیر پارامترهای تجربی بر جذب کروم (VI) از طریق آزمایش‌های پیوسته ارزیابی شد.

راندمان حذف توسط پوست انار به pH محلول کروم (VI) وابسته است که $pH=2$ بهینه است. علاوه بر این، مشاهده شد که حذف کروم (VI) با افزایش مقدار جاذب، دما، زمان تماس و سرعت همزدن افزایش می‌یابد در حالی که با افزایش pH، غلظت‌های اولیه و قدرت یونی کاهش می‌یابد. ظرفیت حذف (۹۶٪) در $pH=6$ ، مقدار ۳۰۰ میلی‌گرم جاذب و زمان تماس ۳۰ دقیقه مشاهده شد. سینتیک جذب کروم (VI) به‌خوبی با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم مطابقت داشت و ظرفیت جذب محاسبه‌شده مدل مطابقت خوبی با مقادیر تجربی نشان داد. ایزوترم لانگمویر مکانیسم جذب کروم (VI) را بر روی پوست انار توصیف کرد که نشان دهنده جذب تک لایه کروم (VI) با ظرفیت جذب (qmax) مقدار ۸۷/۲۰ میلی‌گرم بر گرم است. مطالعات ترمودینامیکی بیشتر جذب خود به خودی و گرماگیر بودن کروم (VI) روی سطح جاذب را نشان داد. یافته‌های این مطالعه نشان می‌دهد که پوست انار می‌تواند به‌عنوان یک جاذب زیستی کارآمد، سازگار با محیط زیست و کم هزینه برای حذف کروم (VI) از پساب آلوده استفاده شود.

یک مطالعه توسط Ben-Ali (۲۰۲۱) برای بررسی پتانسیل پوست انار جهت تصفیه فاضلاب انجام شده است. خواص فیزیکی و شیمیایی پوست انار اصلاح شده با خواص پوست انار خام مقایسه شده است. عملکرد پوست انار خام و اصلاح شده و ظرفیت جذب فلزات، رنگ‌ها و آلاینده‌های آلی ارزیابی شده است. شرایط تجربی جذب مانند غلظت، زمان تماس، pH، دما و مقدار جاذب مورد استفاده در مقالات نشان داده شده است. مدل‌های سینتیک و ایزوترم مطالعه شده و بهترین برازش را با داده‌های تجربی و پارامترهای ترمودینامیکی مقایسه می‌کنند. اثرات فعال کردن شرایط فیزیکی و یا شیمیایی بر روی خواص پوست انار فعال ارائه شده است. این مطالعه ویژگی‌های قابل توجه پوست انار خام برای تصفیه فاضلاب را در مقایسه با این فرم فعال نشان می‌دهد. مقایسه بین مورفولوژی پوست انار فعال و خام نشان می‌دهد که فعالسازی لزوماً ظرفیت جذب پوست انار را بهبود نمی‌بخشد. علیرغم تحقیقات محدودی که بر روی جاذب زیستی پوست انار خام انجام شده است، از این مطالعه به نظر می‌رسد که پوست انار دارای خواص جذب بسیار خوبی است که آن را به یک بستر تجدیدپذیر

^۱ Najim

می‌گردند. پاسخ نهایی بر اساس درصد عناصر موجود می‌باشد (Gnaiger and Bitterlich, 1984).

برای تهیه جاذب، ابتدا پوست انار خشک را تمیز، خرد و سپس با دستگاه آسیاب گلوله‌ای ماهواره‌ای مدل NARYA.MPM-2×250 H شرکت امین آسیا فناوری پارس آسیاب شد. پودر جمع‌آوری شده چند بار با آب مقطر تا زمان بی‌رنگ شدن محلول شسته شد و سپس در دمای اتاق خشک گردید. سپس ۱۰۰ گرم از پوست انار خشک شده با ۵۰ میلی‌لیتر محلول سدیم هیدروکسید ۰/۵۰ مولار درون یک بشر در دمای اتاق به مدت یک روز همزده شد تا سطح آن فعال شود (Giri et al., 2021).

پودر جاذب تهیه شده برای جذب آلاینده‌های سمی در شرایط مختلف دما، زمان، pH با مقادیر مختلف به پساب اضافه گردید و به‌وسیله دستگاه جذب اتمی میزان حذف فلزات سنگین از پساب بررسی شد.

به منظور بررسی میزان حذف نیکل و کروم به‌وسیله جاذب ابتدا ۵۰ میلی‌لیتر پساب صنعتی حاوی فلزات سنگین نیکل و کروم به یک بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل شد. سپس دمای آن در ۲۵ درجه سانتیگراد تنظیم و جذب آن به‌وسیله دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری جذب فلزات نیکل و کروم تنظیم pH با استفاده از محلول هیدروکلریک اسید ۰/۱۰ مولار و یا محلول سدیم هیدروکسید ۰/۰۰۰۱۰ مولار، pH محلول در محدوده ۴-۵-۶-۷-۸، زمان‌های ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ دقیقه، دماهای ۲۰، ۲۷، ۳۵، ۴۲، ۵۰ درجه سانتیگراد و غلظت‌های جاذب ۱، ۲/۵، ۴، ۵/۵، ۷ گرم برلیتر انجام شد. اندازه‌گیری و کنترل دما توسط دماسنج دیجیتال شرکت TESTO مدل ۱۱۱۳ انجام گردید. لازم به ذکر است مقدار عدم قطعیت اندازه‌گیری شده برای دما ۰،۱ ثبت شد. اندازه‌گیری pH با قرار دادن الکتروود شیشه‌ای در محلول انجام شد. تنظیم دستگاه با استفاده از محلول‌های تامپون، معمولاً ۴، ۷ و ۹ صورت می‌گیرد. نمونه‌های مورد نظر درون بشرهای حاوی مگنت ریخته، سپس بر روی میکسر قرار داده (تا تمام یون‌های محلول پراکنده شوند) و الکتروود دستگاه درون بشرهای حاوی نمونه گذاشته و عدد pH یادداشت گردید (Rice et al.,

جدی و کم هزینه برای کاربردهای عملی در تصفیه فاضلاب در مقایسه با سایر زیست توده‌های زائد کشاورزی تبدیل می‌کند.

هدف از این تحقیق، حذف یون کروم و نیکل از پساب صنعتی با استفاده از پوست انار به‌عنوان یک زیست توده طبیعی با فرآیند جذب کارآمد، کم هزینه و سازگار با محیط زیست است. در این تحقیق از روش سطح پاسخ برای طراحی آزمایش و بهینه‌سازی نتایج استفاده شد.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش برای حذف فلزات سنگین نیکل و کروم از پساب صنعت آبمیوه و از پوست انار به‌عنوان جاذب زیستی استفاده گردید. غلظت اولیه فلز کروم و نیکل در پساب به ترتیب 130ppm و 100ppm است. همچنین، با روش‌های مشخصه‌یابی (SEM^۱) شرکت TESCAN مدل MIRA III و (FT-IR)^۲ شرکت THERMO مدل AVATAR میزان قابلیت به دام اندازی فلزات سنگین و پیوندهای تشکیل شده با پوست انار بررسی شد.

به‌منظور اندازه‌گیری مقدار کربن، اکسیژن، هیدروژن و نیتروژن از دستگاه CHN مدل TruSpec ساخت کمپانی LECO استفاده شد. دستگاه CHN جهت آنالیز عنصری و اندازه‌گیری کربن، هیدروژن، نیتروژن و گوگرد موجود در نمونه‌ها به کار می‌رود. با استفاده از آنالیز CHN می‌توان عناصر کربن (C)، نیتروژن (N) و هیدروژن (H) را شناسایی و مقدار آن‌ها را در نمونه تعیین نمود. آنالیز CHN و CHNS، روشی برگشت ناپذیر بوده و نمونه پس از تست CHN و CHNS تخریب می‌گردد. برای آزمون CHN نمونه از گازهای خالص هلیوم به‌عنوان گاز حامل و گاز اکسیژن به‌عنوان اکسیدانت استفاده می‌گردد. دستگاه CHN دارای دو ستون احتراق و احیا می‌باشد. نمونه در ابتدا وارد ستون احتراق شده (۱۱۵۰ درجه سانتیگراد) و در دمای بالا و توسط گاز اکسیژن سوخته و تبدیل به گاز می‌شود. پس از آن به‌وسیله گاز حامل هلیوم وارد ستون احیا شده (۸۵۰ درجه سانتیگراد) و اکسیژن موجود جذب می‌گردد. در نهایت عناصر به‌صورت ترکیبات گازی N₂، H₂O، SO₂ و CO₂ توسط ستون‌های جاذب گرفته شده و توسط دکتور TCD در فواصل زمانی مختلف شناسایی

¹ Scanning Electron Microscope

² Fourier Transform Infrared Spectrometer

سدیم هیدروکسید افزوده شده به پساب حاوی کروم و نیکل تغییراتی در طیف دارند. طیف سنجی مادون قرمز یا تبدیل فوریه شکل ۲ نتایج آنالیز طیف IR نمونه جاذب قبل و بعد از جذب است. نتایج طیف سنجی FT-IR نمونه‌های پوست انار خام، پوست انار اصلاح شده با سدیم هیدروکسید که به پساب حاوی فلزات سنگین کروم و نیکل افزوده شده در شکل ۲ نشان داده شده است.

SEM -

این آنالیز یک روش میکروسکوپی با قابلیت بزرگنمایی بالا می‌باشد که به بررسی مورفولوژی، ترکیب و ساختار سطح جاذب در ابعاد نانومتر می‌پردازد. جاذب در این مطالعه از مواد آلی و غیرآلی تشکیل شده است، که ساختار نامنظم و حاوی خلل و فرج دارد. مورفولوژی سطح دو نمونه پوست انار خام و پوست انار اصلاح شده با سدیم هیدروکسید توسط آنالیز SEM مورد بررسی قرار گرفته است.

- آنالیز عنصری CHN

از نتایج جدول ۱ مشخص است که بالاترین درصد وزنی در ساختار جاذب به عناصر کربن و اکسیژن و مقادیر کمتر نیتروژن و هیدروژن تعلق دارد.

(2012). جهت تنظیم pH در محدوده مورد نظر از اسید سیتریک و سدیم هیدروکسید استفاده گردید.

جاذب فعال شده با سدیم هیدروکسید به دقت توزین و به پساب‌های داخل بشر اضافه گردید و محلول‌ها روی همزن مغناطیسی مدل IKA C-MAG HS7 قرار داده شد. به منظور بررسی میزان کاهش جذب نیکل و کروم، در فواصل زمانی معینی، حدود ۲/۰ میلی‌لیتر از محلول به لوله سانتریفیوژ منتقل گردید. بعد از سانتریفیوژ کردن در دستگاه سانتریفیوژ شرکت بنیامین طب، جذب آن به وسیله دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. باقی‌مانده محلول داخل لوله سانتریفیوژ به همراه جاذب به محلول داخل بشر بازگردانده شد (Abbasi et al., 2009; Hadigol et al., 2019; Ghaneian et al., 2013).

یافته‌ها

- طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه FT-IR

آنالیز FT-IR برای درک گروه‌های عاملی مسئول در جذب نیکل و کروم از پساب به وسیله پوست انار استفاده شد. طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه با دستگاه FT-IR برای نیکل در طول موج ۲۳۲ نانومتر و کروم ۳۵۷,۹ نانومتر انجام پذیرفت. نتایج طیف سنجی FTIR شکل ۲ نشان می‌دهد که نمونه‌های پوست انار خام و اصلاح شده با

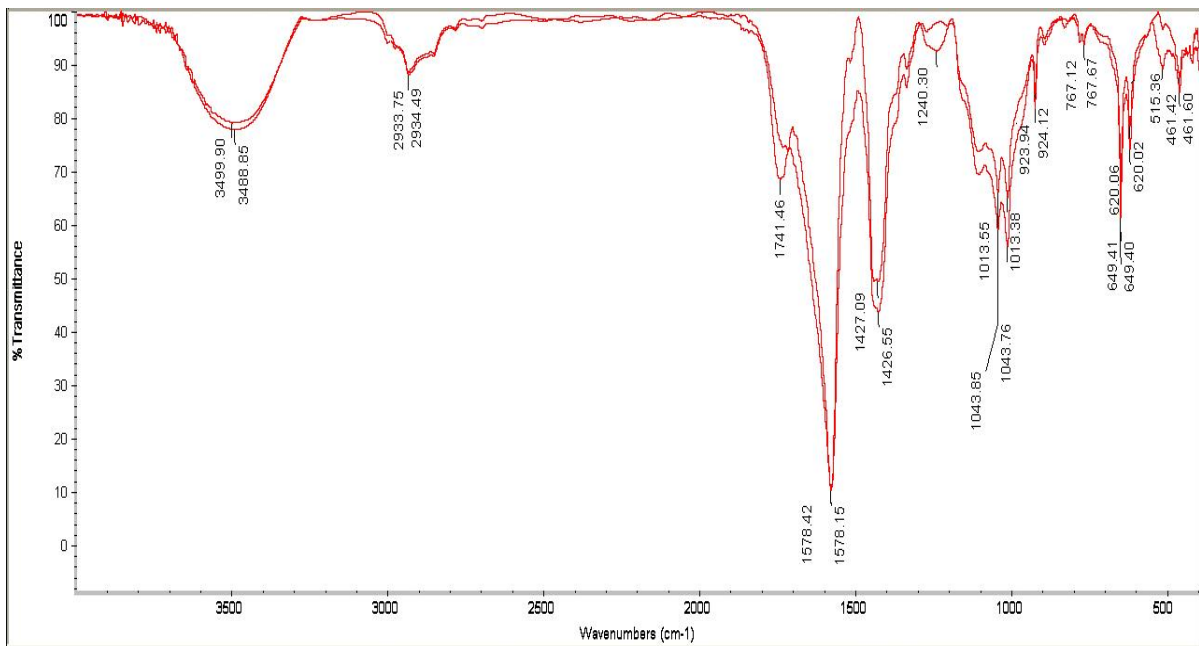


Figure 1- FT-IR Spectrum of Raw Pomegranate Peel and Modified Pomegranate peel with Sodium Hydroxide.

شکل ۱- طیف FT-IR مربوط به پوست انار خام و پوست انار اصلاح شده با سدیم هیدروکسید.

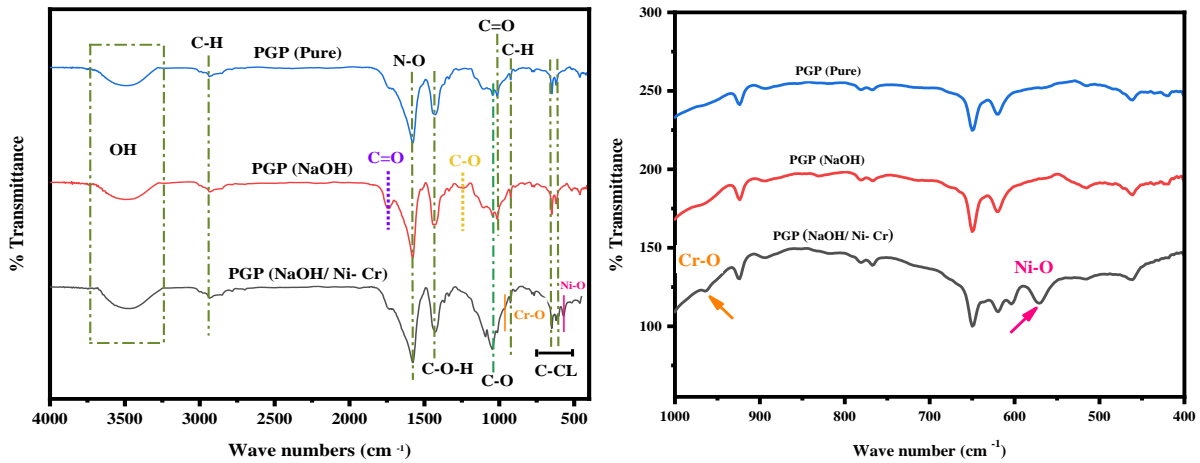


Figure 2- Comparison of FTIR Spectroscopy Results for (a) Raw Pomegranate Peel, (b) Washed Pomegranate Peel Treated with Sodium Hydroxide, and (c) Washed Pomegranate Peel Treated with Sodium Hydroxide Containing Heavy Metals Chromium and Nickel.

شکل ۲- مقایسه نتایج طیف سنجی FTIR نمونه‌های پوست انار خام، پوست انار اصلاح شده با سدیم هیدروکسید و پوست انار شست و شو داده شده با سدیم هیدروکسید حاوی فلزات سنگین کروم و نیکل.

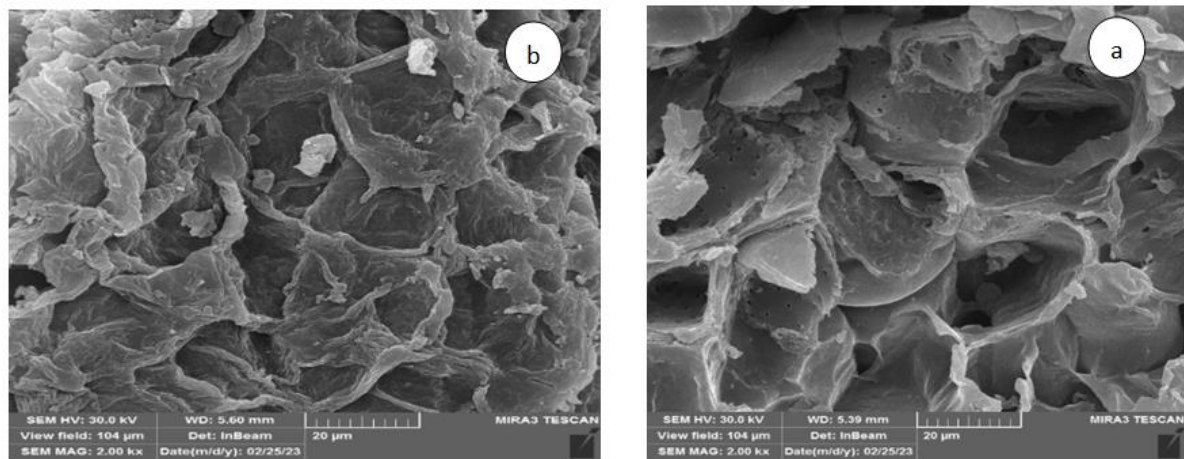


Figure 3- FE-SEM Images of (a) Raw Pomegranate Peel, (b) Washed Pomegranate Peel Treated with NaOH. شکل ۳- تصاویر FE-SEM نمونه پوست انار خام و (b) نمونه پوست انار اصلاح شده توسط NaOH.

جدول ۱- عناصر در پوست انار خام و اصلاح شده با سود (%)

Table 1- Percentage Composition of Elements in Raw and Washed Pomegranate Peel

Percentage Composition of Elements	Carbon %	Oxygen %	Hydrogen %	Nitrogen %
Raw Pomegranate Peel	49.78	43.99	6.01	0.216
NaOH Washed Pomegranate Peel	50.51	45.39	3.92	0.173

در این پژوهش، طراحی مرکب مرکزی (CCD)، برای مطالعه تاثیر متغیرهای pH، دما، زمان و غلظت مورد استفاده قرار گرفت. بازه متغیرها مطابق با جدول ۲ تعیین شد.

طراحی آزمایش در نرم افزار دیزاین اکسپرت ورژن ۱۳ (DESIGN EXPERT 13/0 USA) به روش سطح پاسخ انجام شد. نتایج آزمون‌ها با استفاده از روش تحلیل آماری anova آنالیز و تحلیل شدند.

جدول ۲- سطوح و بازه متغیرها
Table 2- Levels and Ranges of Variables

Parameter	Symbol	Scale	Levels of Independent Variables				
			(-20)	-1	0	+1	(+20)
pH	A	-	4	5	6	7	8
Time	B	min	20	40	60	80	100
Temperature	C	°C	20	27.5	35	42.5	50
Adsorbent concentration	D	g/lit	1	2.5	4	5.5	7

جدول ۳- آزمایش‌های طراحی شده با چهار متغیر مستقل در پنج سطح و شش تکرار در نقطه مرکزی توسط روش CCD
Table 3- Designed Experiments with Four Independent Variables at Five Levels and Six Replicates at Central Point Using CCD Method

Test number	variables				Responses	
	pH	Time	Temperature	Adsorbent concentration	efficiency Ni ²⁺	efficiency Cr ⁶⁺
	-	min	°C	g/lit	%	%
1	6	60	20	4	84.94	94.05
2	4	60	35	4	85.1	93.2
3	7	80	42.5	2.5	65.1	95.3
4	5	80	27.5	2.5	64.1	93.4
5	6	60	35	4	93.1	94.7
6	7	40	27.5	5.5	93.5	87
7	6	60	35	5	96.5	96
8	5	40	42.5	2.5	59.82	88.61
9	5	40	27.5	2.5	54.88	88.1
10	6	60	50	4	88.3	93.21
11	5	40	27.5	5.5	89.1	90
12	7	40	27.5	2.5	55.3	84.01
13	5	80	42.5	2.5	67.1	91.6
14	6	60	35	4	94.7	95.23
15	6	60	35	4	94.65	95.42
16	6	60	35	4	68.94	95.3
17	5	40	42.5	5.5	90.5	86.7
18	7	40	42.5	2.5	57.8	86
19	7	80	42.5	5.5	91.22	82.3
20	8	80	35	4	89.88	91.81
21	6	60	35	4	91.6	94.3
22	7	80	27.5	5.5	89.8	87.1
23	5	80	42.5	5.5	87.8	79.1
24	6	20	35	4	85.3	91.01
25	6	60	35	1	20.56	73.3
26	7	80	27.5	2.5	65.3	92.4
27	5	80	27.5	5.5	84.01	82.5
28	7	40	42.5	5.5	95.1	84.44
29	6	60	35	7	80.1	63.3
30	6	100	35	4	89.1	95.7

بحث

مورفولوژی سطح دو نمونه پوست انار خام و نمونه پوست انار اصلاح شده با سدیم هیدروکسید توسط آنالیز SEM با بزرگنمایی ۲۰ میکرومتر در شکل 3 نشان داده شده است. در این تصاویر ساختار جذب، ساختار حفره‌ها و تغییرات ساختاری بعد از اصلاح را می‌توان مشاهده نمود. همانطور که در شکل 3 قابل مشاهده است، تصویر (a) سطح نمونه پوست انار خام را نشان می‌دهد که دارای ساختار نامنظم است که بر روی آن تخلخل و حفره‌های گسترده با اندازه مشابه ظاهر شده‌اند (Reddy et al., 2015; Abdel-Galil et al., 2021).

مورفولوژی سطح نمونه پوست انار اصلاح شده با سدیم هیدروکسید در شکل (b) نشان داده شده است. نشان‌دهنده این است که در آن حفرات و منافذ موجود در نمونه پوست انار خام پس از اصلاح با سدیم هیدروکسید افزایش یافته و سطح کاملاً متخلخل و ناهموار را به وجود آورده است که این می‌تواند به این دلیل باشد که استفاده از سدیم هیدروکسید، گروه‌های کربوکسیلیک موجود در پوست انار خام را فعال کرده است و موجب افزایش خلل و فرج شده است که این امر باعث افزایش جذب سطحی یون‌های نیکل و کروم شده است (Akkari et al., 2021).

مطابق نتایج طیف‌سنجی FT-IR شکل ۱، نمونه پوست انار خام یک نوار اصلی در 3488 cm^{-1} را نشان می‌دهد که متعلق به ارتعاش کششی OH می‌باشد و به گروه‌های عاملی هیدروکسیلیک مرتبط است (Giri et al., 2015; Shouman and Khedr, 2021) که این پیک در طیف مربوط به نمونه پوست انار اصلاح شده با سدیم هیدروکسید در 3499 cm^{-1} و طیف مربوط به نمونه پوست انار اصلاح شده که به محلول حاوی فلزات سنگین کروم و نیکل افزوده شده در 3470 cm^{-1} ظاهر شده است که به دلیل واکنش بین مولکول‌های نمونه پوست انار خام، مولکول‌های سدیم هیدروکسید و فلزات سنگین جابجا شده است. پیک‌های مشاهده شده در 2934 cm^{-1} و 924 cm^{-1} به ارتعاش کششی C-H اختصاص دارند (Cheyad and Salman, 2017). همچنین نوارهای جذب ظاهر شده در 1578 cm^{-1} ، 1426 cm^{-1} و 1013 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاش کششی N-O (ترکیبات نیترو)، ارتعاش خمشی C-OH و ارتعاش کششی C=O متعلق است (Msaadi et

al., 2021; Giri et al., 2021; Cheyad and Salman, 2017). پیک ظاهر شده در 1043 cm^{-1} را می‌توان به کشش C-O نسبت داد که این نوار ممکن است به ارتعاش کششی C-N نیز اختصاص داده شود (Giri et al., 2021; Vardin et al., 2008). در نهایت یک نوار ضعیف در 620 cm^{-1} مشاهده می‌شود که به گروه‌های آلکیل هالید (C-Cl) تعلق دارد (Giri et al., 2021). مطابق نتایج به دست آمده از طیف‌سنجی FT-IR، پیک‌های مشترک ظاهر شده در تمامی نمونه‌ها تایید می‌کند. ساختار اصلی نمونه پوست انار پس از اصلاح با سدیم هیدروکسید و همچنین استفاده از آن در جذب فلزات سنگین حفظ شده است. همچنین در نمونه پوست انار اصلاح شده با سدیم هیدروکسید دو پیک اضافی ظاهر شده در 1741 cm^{-1} و 1240 cm^{-1} به ترتیب متعلق به گروه‌های C=O (اسید کربوکسیلیک، گروه‌های استات COO، آلدهید، کتون) و پیوند C-O (گروه اترها) اختصاص دارند (Giri et al., 2021, Ben-Ali et al., 2017). همچنین دو پیک اضافه ظاهر شده در نمونه پوست انار اصلاح شده که در فرآیند جذب فلزات سنگین استفاده شده در 953 cm^{-1} و 571 cm^{-1} به پیوندهای Cr-O (Badillo-Camacho et al., 2020, Weckhuysen et al., 1996) و Ni-O (Ngo and Hur, 2016; Hong et al., 2021) متعلق است که نشان می‌دهد در مقایسه با نمونه پوست انار خام، نمونه استفاده شده در فرآیند جذب فلزات سنگین، دو فلز کروم و نیکل را از پساب حاوی فلزات سنگین جذب کرده است. باندهای اصلی گروه‌های عاملی هر سه نمونه در جدول ۴ نشان داده شده است.

نتایج نشان می‌دهند که تغییرات در نوارهای طیفی با واکنش‌های مختلف مولکول‌ها در نمونه‌ها مرتبط است. پیک‌های مشاهده شده در نوارهای مختلف طیف از جمله OH، C-H، N-O، C-OH، C=O، C-O و C-Cl نشان‌دهنده واکنش‌های مولکول‌ها هستند و ساختار اصلی پوست انار پس از اصلاح با سدیم هیدروکسید و استفاده در جذب فلزات سنگین حفظ می‌شود. پیک‌های اضافی نیز نشان‌دهنده واکنش‌های مختلف در نمونه‌ها می‌باشند که به تشکیل گروه‌های COO، C=O، آلدهید، کتون و گروه‌های Cr-O و Ni-O مرتبط هستند.

جدول ۴- جدول نوارهای اصلی در نمونه پودر پوست انار

Table 4- Table of main bands in the pomegranate peel powder sample

No	(Cm ⁻¹) Peak Index	Bond	Functional Groups
1	3488	O-H	Hydroxylic
2	2934	C-H	Alkanes
3	1578	N-O	Nitro compounds
4	1426	C-O-H	Aldehyd
5	1043	C-O and C-N	Amines
6	1013	C=O	Carbonyl
7	924	C-H	Alkenes
8	767	C-Cl	Alkyl halides
9	620	C-Cl	Alkyl halides
10	1741	C=O	carboxylic
11	1240	C-O	Esters
12	953	Cr-O	-
13	571	Ni-O	-

CHN -

با توجه به نتایج جدول ۱ می‌توان نتیجه گرفت که بالاترین درصد وزنی مربوط به عناصر کربن و اکسیژن است که ساختار جاذب را تشکیل می‌دهد و نیتروژن و هیدروژن در جدول، رتبه بعدی درصد وزنی را به خود اختصاص داده‌اند. همانگونه که در جدول ۱ مشخص است افزایش مقادیر کربن، اکسیژن و همچنین کاهش هیدروژن در پوست انار اصلاح شده، نشانگر ورود موفقیت‌آمیز گروه عاملی کربوکسیلیک (COOH) به ساختار جاذب اصلاح شده است.

PH خیلی اسیدی و یا خیلی قلیایی باعث کاهش میزان نیتروژن می‌شود. همانطور که در نتایج آنالیز عنصری در جدول ۱ مشخص است نیتروژن موجود در پوست انار پس از اصلاح با سدیم هیدروکسید به دلیل ایجاد شرایط قلیایی، کاهش یافته است.

با افزایش همزمان مقادیر pH و زمان در برهمکنش حذف فلز نیکل، ابتدا یک افزایش صعودی در جذب نیکل مشاهده می‌شود که تا pH=6 و زمان ۶۰ دقیقه ادامه دارد و به حداکثر مقدار جذب می‌رسد. با افزایش بیشتر این پارامترها، مقدار جذب نیز به صورت نزولی کاهش می‌یابد (شکل ۴). این الگو در برهمکنش‌های pH - دما و دما - زمان نیز مشاهده می‌شود، به ترتیب در pH=6، دما ۳۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۶۰ دقیقه بیشترین جذب فلز نیکل را ایجاد می‌کند (شکل ۵-۷). در برهمکنش مقدار پودر جاذب و pH (شکل ۶)، با افزایش مقدار پودر جاذب در تمام مقادیر pH، جذب نیکل افزایش می‌یابد و این افزایش تا

حدی ادامه دارد تا 4.5g/1 و سپس کاهش می‌یابد. با افزایش همزمان زمان و مقدار پودر جاذب (شکل ۸)، جذب نیز افزایش می‌یابد اما تأثیر مقدار پودر جاذب بیشتر از تأثیر زمان است. در برهمکنش مقدار پودر جاذب و دما (شکل ۹) نیز، افزایش دما در ابتدا اثر مثبت و سپس اثر منفی بر جذب نیکل دارد. به طور خلاصه، افزایش مقدار پودر جاذب در ابتدا باعث افزایش جذب نیکل می‌شود اما با افزایش مقدار به هم چسبیدگی پودر جاذب ایجاد می‌شود و جذب کاهش می‌یابد. کاهش حذف یون‌های فلزی نیکل در pH‌های پایین به علت وجود غلظت بالای یون‌های H⁺ در محلول می‌باشد که با یون‌های فلزی در سطح جاذب برای محل‌های قابل جذب رقابت می‌کنند. کاهش در جذب در pH‌های بالا به دلیل ایجاد گروه‌های هیدروکسیل قابل انحلال می‌باشد؛ همچنین اگر مقدار pH بیش از ۶ شود، یون‌های فلزی رسوب کرده و حذف یون‌های فلزی از محلول و جداسازی آن‌ها سبب کاهش درصد حذف می‌گردد (Sud et al., 2008; Raji et al., 1997). لازم به ذکر است که اثر میزان جاذب نسبت به سایر پارامترها بیشتر می‌باشد؛ زیرا در ابتدا با افزایش غلظت جاذب، فضای بیشتری در اختیار آلاینده‌ها برای جذب وجود دارد اما با افزایش میزان پودر جاذب بیش از ۴ (گرم در لیتر)، به علت تجمع ذرات جاذب در کنار یکدیگر و سطوح فعالی که در دسترس آلاینده‌ها قرار دارد کاهش یافته و در نتیجه راندمان جذب کاهش می‌یابد. کاهش حذف یون‌های فلزی در pH‌های پایین به علت وجود غلظت بالای یون‌های H⁺

بررسی کارایی پوست انار در حذف نیکل و کروم از پساب صنعت آبمیوه

یکی از متغیرها (به عنوان مثال pH=4) و افزایش زمان (از ۲۰ تا ۱۰۰ دقیقه)، درصد حذف کروم به شدت کاهش می‌یابد اما با افزایش همزمان متغیرهای مذکور به مقادیر بالاتر، این روند به صورت معکوس تغییر می‌کند، به طوری که در بیشترین مقدار pH و زمان، یک افزایش قوی در درصد حذف کروم مشاهده شد. در بررسی برهمکنش میان دما و pH (شکل ۱۱)، مشاهده می‌شود که در تمام دماها با افزایش pH، ابتدا درصد حذف کروم به شدت افزایش می‌یابد و سپس به شدت کاهش می‌یابد؛ در مقدار دمای

در محلول می‌باشد که با یون‌های فلزی در سطح جاذب برای محل‌های قابل جذب رقابت می‌کنند. کاهش در جذب در pHهای بالا به دلیل ایجاد گروه‌های هیدروکسیل قابل انحلال می‌باشد؛ همچنین اگر مقدار pH بیش از ۶ شود، یون‌های فلزی رسوب کرده و حذف یون‌های فلزی از محلول و جداسازی آن‌ها سبب کاهش درصد حذف می‌گردد (Sud et al., 2008; Raji et al., 1997). در بررسی برهمکنش متغیرهای pH و زمان برای حذف فلز کروم (شکل ۱۰)، مشاهده می‌شود که با افزایش

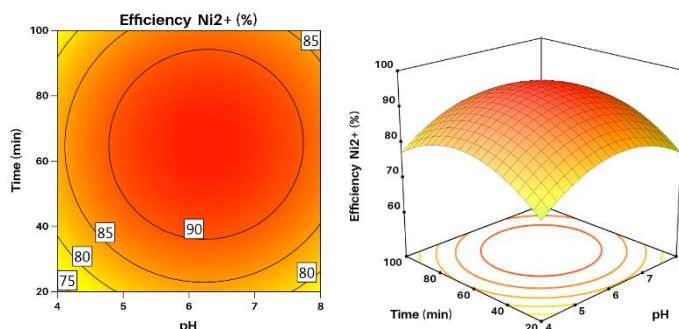


Figure 4- Three-dimensional and Two-dimensional Interaction of Duration-pH on Ni^{2+} Removal.

شکل ۴- برهمکنش زمان -pH بر حذف Ni^{2+} به صورت سه بعدی و دو بعدی.

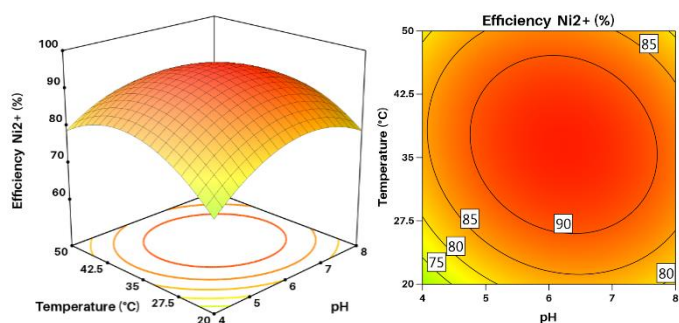


Figure 5- Three-dimensional and Two-dimensional Interaction of Temperature-pH on Ni^{2+} Removal.

شکل ۵- برهمکنش دما -pH بر حذف Ni^{2+} به صورت سه بعدی و دو بعدی.

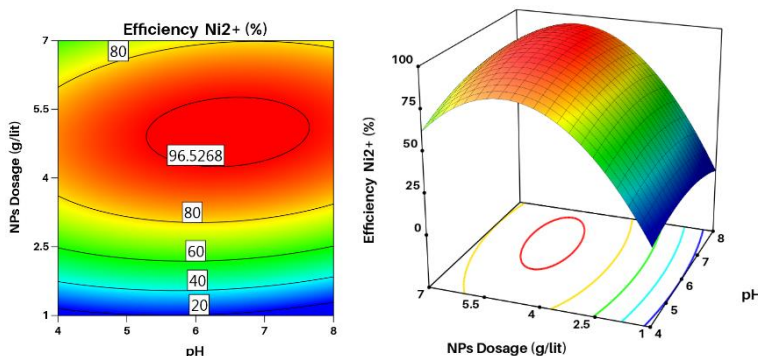


Figure 6- Three-dimensional and Two-dimensional Interaction of Adsorbent-pH on Ni^{2+} Removal.

شکل ۶- برهمکنش میزان جاذب -pH بر حذف Ni^{2+} به صورت سه بعدی و دو بعدی.

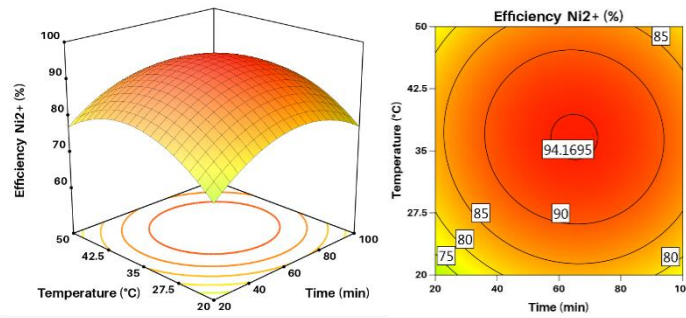


Figure 7- Three-dimensional and Two-dimensional Interaction of Temperature-Duration on Ni²⁺ Removal.
 شکل ۷- برهمکنش دما-زمان بر حذف Ni²⁺ به صورت سه بعدی و دو بعدی.

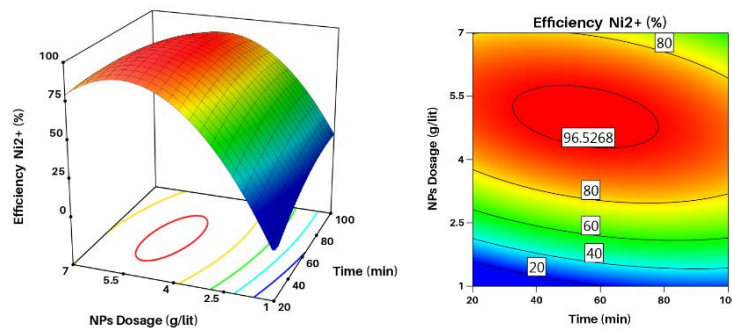


Figure 8- Three-dimensional and Two-dimensional Interaction of Adsorbent-Duration on Ni²⁺ Removal.
 شکل ۸- برهمکنش میزان جاذب-زمان بر حذف Ni²⁺ به صورت سه بعدی و دو بعدی.

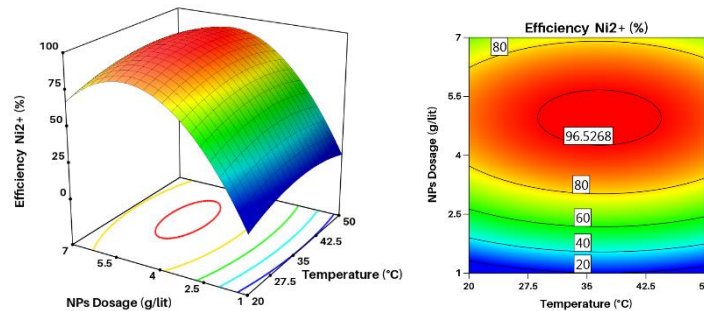


Figure 9- Three-dimensional and Two-dimensional Interaction of Adsorbent-Temperature on Ni²⁺ Removal.
 شکل ۹- برهمکنش میزان جاذب-دما بر حذف Ni²⁺ به صورت سه بعدی و دو بعدی.

درصد حذف کاهش می‌یابد. بیشترین درصد حذف کروم در بازه دمایی 20-27.5°C و زمان ۱۰۰ دقیقه رخ می‌دهد. در برهمکنش میان مقدار پودر جاذب و زمان (شکل ۱۴) و همچنین میان مقدار پودر جاذب و دما (شکل ۱۵)، با افزایش زمان و دما در بازه افزایشی مقدار پودر جاذب از ۱ تا ۴ g/lit، ابتدا درصد حذف کروم به شدت افزایش یافت و سپس با همان روند کاهش یافت. اثر افزایش زمان نسبت به افزایش دما بر جذب کروم بیشتر است. (شکل ۱۳) جهت تفسیر بهتر این مهم، گونه‌های رایج کروم شش ظرفیتی مورد ارزیابی قرار گرفت و مشخص گردید یون‌های

27/5 درجه سانتی‌گراد و pH=5.5 بیشترین درصد حذف کروم را دارد. برهمکنش میان مقدار پودر جاذب و pH (شکل ۱۲) نیز نشان می‌دهد که افزایش مقدار پودر جاذب در تمام مقادیر pH منجر به افزایش قابل توجه در درصد حذف کروم می‌شود، تا زمانی که مقدار پودر جاذب به حدود ۴ g/lit رسیده و سپس به شدت کاهش می‌یابد. این اثر افزایش پودر جاذب نسبت به افزایش pH برای حذف کروم بیشتر است. برهمکنش میان دما و زمان (شکل ۱۳) نشان می‌دهد که با افزایش زمان در بازه 20-35°C، درصد حذف کروم افزایش می‌یابد و پس از آن با افزایش دما،

بررسی کارایی پوست انار در حذف نیکل و کروم از پساب صنعت آمبیه

شبکه H^+ جذب نماید؛ به عبارتی برای حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌ها در pH های ۱ تا ۷، ساز و کار تبادل کاتیونی اثرگذار است (عیوضی و همکاران، ۲۰۱۹)؛ به همین جهت است که در این پژوهش در pH های ۴ تا ۶، درصد جذب بالایی مشاهده شد.

$HCrO_4^-$ گونه غالب در pH های ۱ تا ۷ می‌باشد و در pH های ۷ تا ۱۲، گونه‌های CrO_4^{2-} مشاهده شده است؛ بنابراین سطح جاذب ساخته شده در pH های کمتر از ۶/۵ دارای بار مثبت بوده و قادر است کاتیون‌های موجود در محلول را از طریق تبادل کاتیون‌های متعادل کننده با

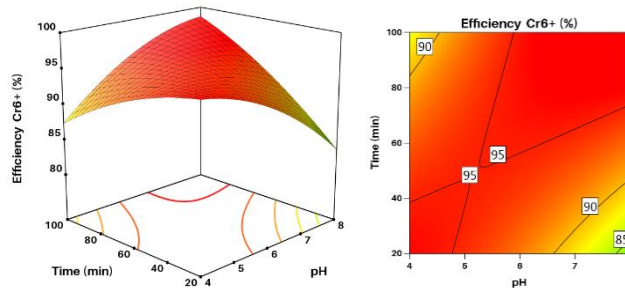


Figure 10- Three-dimensional and Two-dimensional Interaction of Duration-pH on Cr^{6+} Removal.

شکل ۱۰- برهمکنش زمان pH- بر حذف Cr^{6+} به صورت سه بعدی و دو بعدی.

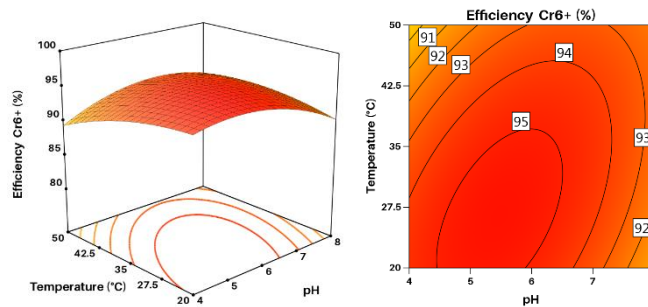


Figure 11- Three-dimensional and Two-dimensional Interaction of Temperature-pH on Cr^{6+} Removal.

شکل ۱۱- برهمکنش دما pH- بر حذف Cr^{6+} به صورت سه بعدی و دو بعدی.

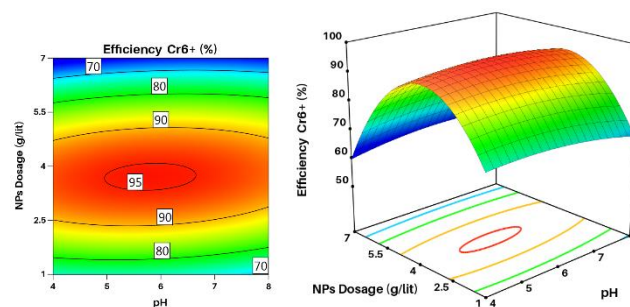


Figure 12- Three-dimensional and Two-dimensional Interaction of Adsorbent-pH on Cr^{6+} Removal.

شکل ۱۲- برهمکنش میزان جاذب pH- بر حذف Cr^{6+} به صورت سه بعدی و دو بعدی.

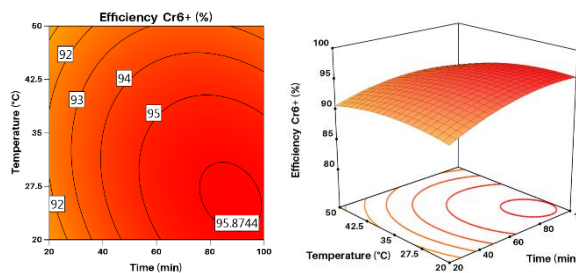


Figure 13- Three-dimensional and Two-dimensional Interaction of Temperature-Duration on Cr^{6+} Removal.

شکل ۱۳- برهمکنش دما-زمان بر حذف Cr^{6+} به صورت سه بعدی و دو بعدی

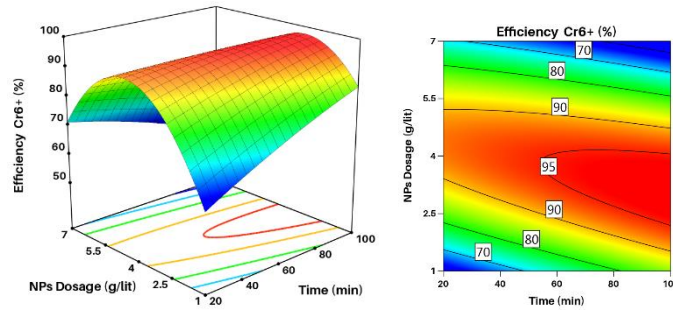


Figure 14- Three-dimensional and Two-dimensional Interaction of Adsorbent-Duration on Cr⁶⁺ Removal.
 شکل ۱۴- برهمکنش میزان جاذب-زمان بر حذف Cr⁶⁺ به صورت سه بعدی و دو بعدی.

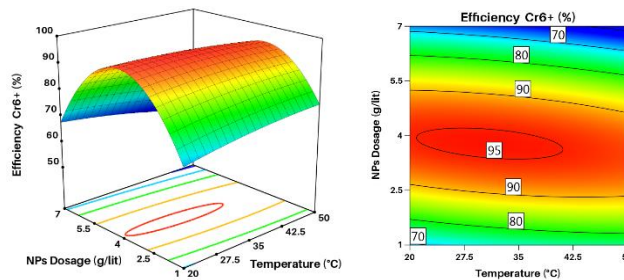


Figure 15- Three-dimensional and Two-dimensional Interaction of Adsorbent-temperature on Cr⁶⁺ Removal.
 شکل ۱۵- برهمکنش میزان جاذب-دما بر حذف Cr⁶⁺ به صورت سه بعدی و دو بعدی.

(۹۴٪) دستیابی می‌شود. همچنین، در مقدار pH برابر با ۶ زمان تماس ۸۰ دقیقه، دما ۲۷/۵ درجه سانتیگراد، و مقدار جاذب ۴ گرم در لیتر، ۹۶٪ از یون کروم شش ظرفیتی حذف می‌گردد. نتایج نشان می‌دهد که جذب کروم و نیکل به میزان قابل توجهی به pH محلول بستگی دارد به طوری که حذف نیکل در pH کمتر از ۶ از طریق تبادل کاتیونی با یون های H⁺ انجام می‌شود ولی حذف نیکل در pHهای بالاتر از ۶ به علت کاهش یون های H⁺ کاهش یافته است. همچنین، حذف کروم در pHهای کمتر از ۶ توسط تبادل کاتیونی با یون های HCrO₄⁻ و در pHهای بالاتر از ۶، توسط یون های CrO₄²⁻ انجام می‌شود. بیشترین میزان جذب کروم توسط جاذب تهیه شده در شرایطی حاصل می‌شود که pH محلول در محدوده ۴ قرار گیرد. همچنین جذب یون کروم و نیکل با غلظت اولیه آن در محلول نسبت عکس دارد. میزان جذب کروم با غلظت جاذب در محلول رابطه یکنواختی دارد به گونه‌ای که با افزایش غلظت جاذب در محلول تا یک مقدار بهینه میزان جذب افزایش می‌یابد. در نتیجه، پودر جاذب پوست انار به عنوان یک جاذب ارزان و در دسترس برای حذف یون های فلزی، به خصوص در شرایط بهینه تعیین شده، عملکرد قابل توجهی دارد.

بهینه‌یابی نتایج (بهینه‌سازی)

هدف این بخش، تعیین مقادیر بهینه برای متغیرهای pH، زمان، دما و مقدار پودر جاذب به منظور دستیابی به بالاترین درصد حذف فلزات نیکل و کروم است. برای این منظور، از تحلیل نمودارهای سه‌بعدی و دوبعدی استفاده شده و بازه‌های اثرگذاری هر متغیر تعیین شده است (جدول ۵). با توجه به اهداف مورد نظر برای هر متغیر و پاسخ، نرم‌افزار نمودارها و جداول بهینه را تهیه می‌کند (جدول ۶ و ۷). ضریب مطلوبیت برای رسیدن به اهداف با توجه به مقادیر بهینه متغیرها ۸۸/۵ درصد است که جهت دستیابی به نتایج مناسب به کار می‌رود. با توجه به شرایط بهینه تعریف شده در جدول‌ها، آزمایش‌ها تکرار شده و نتایج تجربی با دقت حدود ۲٪ به دست آمده است. این نشان می‌دهد که نرم‌افزار به درستی تشخیص داده‌ها را برای بهینه‌سازی تحلیل کرده است.

نتیجه‌گیری

نتایج پژوهش نشان می‌دهد که در شرایطی که مقدار pH برابر با ۶، زمان تماس ۶۰ دقیقه، دما ۳۵ درجه سانتی‌گراد و مقدار جاذب ۴ گرم در لیتر باشد، بالاترین درصد حذف یون نیکل

جدول ۵- بازه‌ها و اهمیت هر پارامتر جهت بهینه‌یابی

variables	goal	lower limit	upper limit	importance
pH	minimize	4	7	3
Time	is in range	40	80	3
Temperature	minimize	27/5	42/5	3
NPs Dosage	is in range	2/5	5/5	3
responses	goal	lower limit	upper limit	importance
Efficiency Ni ²⁺	maximize	20.56	96.6	5
Efficiency Cr ⁶⁺	maximize	63.3	96	5

جدول ۶- نتایج بهینه‌یابی توسط نرم‌افزار دیزاین اکسپرت

No.	pH	Time	Temperature	adsorbent amount	Ni ²⁺	Cr ⁶⁺	utility
1	4	54.8	27.5	3.7	76.2	94.67	0.886

جدول ۷- نتایج تجربی حاصل از بهینه‌یابی

No.	pH	Time	Temperature	Amount of adsorbents	Ni ²⁺	Cr ⁶⁺
1	4	54.8	27.5	3.7	78	95

manganese ferrite adsorbents: A study on kinetics and thermodynamics. *Modares Civil Engineering Journal*, 18, 119-132. [In Persian]

Badillo-camacho, J., Orozco-guareño, E., Carbajal-arizaga, G. G., Manríquez-gonzalez, R., Barcelo-quintal, I. D. & Gomez-salazar, S. (2020). Cr (VI) adsorption from aqueous streams on eggshell membranes of different birds used as biosorbents. *Adsorption Science & Technology*, 38, 413-434. <http://doi.org/10.1177/0263617420956893>

Ben-ali, S. (2021). Application of raw and modified pomegranate peel for wastewater treatment: a literature overview and analysis. *International Journal of Chemical Engineering*. <http://doi.org/10.1155/2021/8840907>

Bhatnagar, A. & Minocha, A. (2010). Biosorption optimization of nickel removal from water using Punica granatum peel waste. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 76, 544-548. <http://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.12.016>

Chelladurai, S. J. S., Murugan, K., Ray, A. P., Upadhyaya, M., Narasimharaj, V. & Gnanasekaran, S. (2021). Optimization of process parameters using response surface methodology: A review. *Materials Today: Proceedings*, 37, 1301-1304.

منابع

۸۴

Abbasi, Z., Alikarami, M. & Homafar, A. (2009). Adsorption study on pomegranate peel: removal of Ni 2+ from aqueous solution and Co2+. *Inorganic Chemistry*, 3, 3-6.

Abdul, K. S. M., Jayasinghe, S. S., Chandana, E. P., Jayasumana, C. & De Silva, P. M. C. (2015). Arsenic and human health effects: A review. *Environmental toxicology and pharmacology*, 40, 828-846. <http://doi.org/10.1016/j.etap.2015.09.016>

Abdullah, N., Yusof, N., Lau, W., Jaafar, J. & Ismail, A. (2019). Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 76, 17-38. <http://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.03.029>

Akkari, I., Graba, Z., Bezzi, N., Merzeg, F. A., Bait, N. & Ferhati, A. (2021). Raw pomegranate peel as promise efficient biosorbent for the removal of Basic Red 46 dye: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-14. <http://doi.org/10.1007/s13399-021-01620-9>

Ayyoubi, B., Jamshidi Zanjani, A. & Khodadadi Darban, A. (2018). Removal of hexavalent chromium ions by adsorption on

- Cheyad, M. S. & Salman, T. A. (2017). Characterization and study the inhibition activity of pomegranate peel extract for α -brass corrosion in H₂SO₄ solution. *Oriental Journal of Chemistry*, 33, 1241. <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/330323>
- Gnaiger, E. & Bitterlich, G. (1984). Proximate biochemical composition and caloric content calculated from elemental CHN analysis: A stoichiometric concept. *Oecologia*, 62, 289-298.
- Ghaneian, M. T., Jamshidi, B., Amrollahi, M., dehviri, M. & Taghavi, M. (2013). Application of biosorption process by pomegranate seed powder in the removal of hexavalent chromium from aqueous environment. *Koomesh*; 15 (2), 206-211. [In Persian]
- Giri, R., Kumari, N., Behera, M., Sharma, A., Kumar, S., Kumar, N. & Singh, R. (2021). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution using pomegranate peel as low-cost biosorbent. *Environmental Sustainability*, 4, 401-417. <http://doi.org/10.1007/s42398-021-00192-8>
- Hadigol, N., Fahim Danesh, M. & Hosseini, S. (2019). Exploration of the Potential of Activated Carbon Produced from Pomegranate Peel as a Two- and Three-Component Adsorbent for Color and Metal Removal in Liquid Environments. *Research in Iranian Food Science and Industries*. 15 (2), 369-380. [In Persian]
- Hong, S. J., Mun, H. J., Kim, B. J. & Kim, Y. S. (2021). Characterization of nickel oxide adsorbents synthesized under low temperature. *Micromachines*, 12, 1168. <https://doi.org/10.3390/mi12101168>
- Khajeh Mahriza, M. & Shahi, Z. (2019). Study of factors influencing the removal of heavy metals from wastewater using adsorbent materials (Biological- Natural), *Journal of studies in the world of Color*, 3(9), pp. 15-26. [In Persian].
- Lefebvre, D. D. & Edwards, C. (2010). Decontaminating heavy metals from water using photosynthetic microbes. *Emerging Environmental Technologies, Volume II*. Springer.
- Msaadi, R., Sassi, W., Hihn, J. Y., Ammar, S. & Chehimi, M. M. (2021). Valorization of pomegranate peel balls as bioadsorbents of methylene blue in aqueous media. *Emergent Materials*, 1-10. <https://doi.org/10.1007/s42247-021-00174-w>
- Najim, T. S. & Yassin, S. A. (2009). Removal of Cr (VI) from aqueous solution using modified pomegranate peel: equilibrium and kinetic studies. *E-journal of chemistry*, 6, S129-S142. <https://doi.org/10.1155/2009/936541>
- Ngo, Y. L. T. & Hur, S. H. (2016). Low-temperature NO₂ gas sensor fabricated with NiO and reduced graphene oxide hybrid structure. *Materials Research Bulletin*, 84, 168-176. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.08.004>
- Pashaei, H., Ghaemi, A., Nasiri, M. & Karami, B. (2020). Experimental modeling and optimization of CO₂ absorption into piperazine solutions using RSM-CCD methodology. *ACS omega*, 5, 8432-8448. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03363>
- Raji, C., Manju, G. & Anirudhan, T. (1997). Removal of heavy metal ions from water using sawdust-based activated carbon.
- Reddy, K., Al Shoaibi, A. & Srinivasakannan, C. (2015). Preparation of porous carbon from date palm seeds and process optimization. *International journal of environmental science and technology*, 12, 959-966. <https://doi.org/10.1007/s13762-013-0468-9>
- Rezaei, A. & Hosseini, H. (2012). Chromium, environmental-health effects, and purification strategies. *International Journal of Water Engineering* [In Persian].
- Romero-Cano, L. A., Gonzalez Gutierrez, L. V. & Baldenegro Perez, L. A. (2016). Biosorbents prepared from orange peels using Instant Controlled Pressure Drop for Cu (II) and phenol removal. *Industrial Crops and Products*, 84, 344-349.
- Saeed, M. O., Azizli, K., Isa, M. H. & Bashir, M. J. (2015). Application of CCD in RSM to obtain optimize treatment of POME using Fenton oxidation process. *Journal of Water Process Engineering*, 8, e7-e16. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.11.001>
- Shouman, M. A. H. & Khedr, S. A. A. (2015). Removal of cationic dye from aqueous solutions by modified acid-treated pomegranate peels (*Punica granatum*): Equilibrium and kinetic studies. *Asian Journal of Applied Sciences*, 3.
- Sud, D., Mahajan, G. & Kaur, M. (2008). Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions—A review. *Bioresource*

technology, 99, 6017-6027.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.064>

Taheriyoun, A. P. (2019). Evaluation of coagulation and flocculation processes for the removal of heavy metals from the chemical wastewater of Mobarakeh Steel Complex. *Environmental Science and Technology*, 21(6), 46-60. [In Persian]

Tavakoli, M. (2020). Assessment of Natural Adsorbents in Water and Wastewater Treatment. *Research and Environmental Technology*, 7, 39-54. [In Persian]

Vardin, H., Tay, A., Ozen, B. & Mauer, L. (2008). Authentication of pomegranate juice concentrate using FTIR spectroscopy and chemometrics. *Food Chemistry*, 108, 742-748. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.11.027>

Weckhuysen, B. M., Wachs, I. E. & Schoonheydt, R. A. (1996). Surface chemistry and spectroscopy of chromium in inorganic oxides. *Chemical Reviews*, 96, 3327-3350.

Efficiency Assessment of Pomegranate Peel in the Removal of Nickel and Chromium from Industrial Fruit Juice Wastewater

N. Hashemi ^a, M. Honarvar ^b*, A. Gharekhani ^c

^a M.Sc. Graduated of Food Science and Technology, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

^b Associate Professor of the Department of Food Science and Technology, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

^c Assistant Professor of the Department of Chemistry, Saveh Branch, Islamic Azad University, Markazi Province, Iran.

Received: 27 August 2023

Accepted: 13 March 2024

10

Abstract

Introduction: Water pollution with toxic heavy metals due to industrial wastewater discharge is a global environmental issue. The removal of heavy metals from industrial effluents is a significant concern in the field of water pollution and a serious challenge in reducing water quality. Multiple metals such as nickel, cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, mercury, and zinc are notably toxic. The aim of this study is to investigate the impact of pomegranate peel as a cost-effective adsorbent in removing nickel and chromium metals.

Materials and Methods: Pomegranate peels were initially treated with a 0.1 N sulfuric acid solution, and their adsorption capacity was examined. The effect of sulfuric acid on the adsorbent was assessed using CHN, FT-IR, and SEM techniques.

Results: The results indicated that the modification of the adsorbent with sulfuric acid was effective in removing chromium and nickel ions from industrial wastewater. Adsorption experiments were carried out at various adsorbent concentrations, times, temperatures, and pH levels. Data analysis revealed that the optimal conditions for nickel ions (II) are at concentration of 4.5 g/L of the adsorbent, pH of 6, temperature of 308.15 K, and time of 60 minutes. The optimal conditions for chromium ions (VI) are at concentration of 4 g/L of the adsorbent, pH of 5.5, temperature of 300.65 K, and time of 100 minutes.

Conclusion: The results obtained indicated that the application of this adsorbent for the removal of nickel and chromium in industrial wastewater is a promising and environmentally friendly approach.

Keywords: Adsorption, Heavy Metals, Pollution, Pomegranate Peel, Wastewater.

* Corresponding Author: m.honarvar@srbiau.ac.ir