

## بررسی پتانسیل زغال فعال تولیدی از پوست انار به‌عنوان جاذب رنگ و فلزات دو و سه ظرفیتی در محیط‌های مایع

نرگس هادی گل<sup>1</sup> - مریم فهیم دانش<sup>2\*</sup> - سپیده حسینی<sup>3</sup>

تاریخ دریافت: 1396/09/01

تاریخ پذیرش: 1398/02/03

### چکیده

پوست انار یکی از منابع مهم ترکیبات زیست فعال بوده که توانایی بالایی در جایگزینی منبع زغال فعال مناسب برای جذب فلزات سنگین و رنگبری در محیط مایع دارد. هدف از این تحقیق بررسی توانایی پوست انار در کاهش غلظت فلزات سنگین موجود در آب و روغن و همچنین ارزیابی عملکرد رنگبری روغن آن است. در مرحله اول تحقیق شرایط جذب یون‌های فلزی در محیط آبی بهینه‌سازی گردید به‌این ترتیب که سه متغیر مستقل (X<sub>1</sub>) pH، زمان مجاورت ماده جاذب و فلزات (X<sub>2</sub>) و غلظت ماده جاذب در محیط آبی (X<sub>3</sub>) بر درصد جذب یون‌های آهن و کروم (متغیرهای وابسته) بر اساس طرح باکس-بانکن بررسی شد. نتایج نشان داد که بیشترین جذب فلزات در شرایط pH=5/3، در زمان 200 دقیقه و غلظت ماده جاذب 2/5 گرم در لیتر روی می‌دهد. در شرایط بهینه جذب فلزات سنگین سرب، جیوه و آرسنیک نیز مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج نشان داد که جاذب باعث کاهش 80 درصدی این یون‌ها می‌شود. در مرحله بعد توانایی رنگبری و کاهش فلزات سنگین زغال فعال تولیدی در محیط روغن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد این جاذب توانایی خوبی برای رنگبری و پایداری اکسیداسیون روغن دارد. در رابطه با کاهش فلزات سنگین روغن نیز ماده جاذب تولیدشده از پوست انار عملکرد بهتری نسبت به خاک رنگ‌بر تجاری نشان داد.

واژه‌های کلیدی: پوست انار، جاذب، رنگبری، فلزات سنگین، روغن کنجد

### مقدمه

الازییک اسید) است که 92 درصد خاصیت آنتی‌اکسیدانی آن به این ترکیبات مربوط است (Celik *et al.*, 2009). گالیک اسید، الازییک اسید و پانیکالین علاوه بر داشتن خاصیت جذب رادیکال‌های آزاد دارای خاصیت ضدباکتریایی علیه پاتوژن‌های روده مانند *اشرشیاکلی*، گونه‌های سالمونلا، *شیکلا* و همچنین *ویبریو کلرا* می‌باشند (Aviram) (Lu and Yuan, 2008; *et al.*, 2008). علاوه بر نقش دارویی و تغذیه‌ای شناخته‌شده‌ای که پوست انار دارد این ماده در صنایع مختلف دیگری همانند دباغی، داروسازی رنگرزی و صنایع غذایی نیز می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. به‌طور سنتی از تانن موجود در پوست انار برای افزایش انعطاف‌پذیری، قابلیت کشش و پر و سنگین شدن چرم استفاده می‌شود (Seeram *et al.*, 2004).

فلزات و علی‌الخصوص فلزات سنگین زمانی که غلظت آنها از مقدار مشخصی بیشتر شود باعث آسیب رساندن به سلامتی انسان و محیط‌زیست می‌گردد (El-Ashtoukhy *et al.*, 2007). علاوه بر این

انار (*Punica granatum L*) یکی از میوه‌های بومی ایران است که بیش از 500 رقم مختلف دارد. ایران با تولید بیش از یک میلیون تن در سال رتبه اول تولید انار در جهان را دارد (مقاله مهریزی و همکاران، 1394). این میوه معمولاً به‌صورت تازه و یا برای تولید محصولات می‌مانند آبمیوه، رب و مربا مورد استفاده قرار می‌گیرد. در حدود 25 تا 30% انار را پوست آن تشکیل می‌دهد (Lu and Yuan, 2008). پوست انار یکی از ضایعات اصلی کارخانه‌های فرآوری کننده انار است که قیمت بسیار ارزانی دارد. از دیرباز از پوست انار در طب سنتی استفاده می‌شود اما تحقیقات در سال‌های اخیر نشان داده است که پوست انار ارزش فناورانه و بیولوژیکی بالایی دارد (Afaq *et al.*, 2005; Zahin *et al.*, 2010). پوست انار حاوی ترکیبات فنلی (آنتوسیانین کاتچین و سایر فلاونوئیدها) و تانن قابل هیدرولیز (پانیکالین<sup>4</sup>، پدانکلیگن<sup>5</sup>، پانیکالاژین<sup>6</sup>، گالیک و

DOI: 10.22067/ifstrj.v15i4.68925

4 punicalin

5 pedunculagin,

6 punicalagin

1 و 2- به ترتیب دانش آموخته کارشناسی ارشد و دانشیار، گروه علوم و صنایع غذایی، واحد شهر قدس، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

3- عضو باشگاه پژوهشگران جوان، واحد شهر قدس، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

\* - نویسنده مسئول: (Email: m.Fahimdanesh@Qodsiau.ac.ir)

شد. روغن کنجد بکر از دانه‌های کنجد (خریداری شده از بازار محلی) استخراج گردید و مورد استفاده قرار گرفت. خاک رنگ بر تونسیل که از آزمایشگاهی که تحت نظارت سازمان غذا و داروی قم بود تهیه شد سایر ترکیبات شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق دارای درجه آزمایشگاهی است. استات سرب، دی کرومات پتاسیم، سولفات آهن، کلرید آرسنیک و کلرید جیوه برای تهیه محلول استوک Cr (II)، Pb (II)، VI، As (III)، Fe (II) و Hg (II) مورد استفاده قرار گرفت. برای تنظیم pH در طول آزمایش‌ها از اسید هیدروکلریک و سدیم هیدرواکساید 0/1 نرمال استفاده گردید.

### تهیه کربن فعال

مقدار 500 گرم از پودر خشک پوست انار در بخش‌های کوچک در زیر هود با 1000 میلی‌لیتر از اسیدسولفوریک 98 درصد مخلوط گردید و به مدت 24 ساعت در دمای اتاق نگهداری شد و در نهایت برای پایان دادن به واکنش، مخلوط به 4 لیتر آب مقطر اضافه گردید و زغال تولید شده صاف شد. برای از بین بردن اسید باقی‌مانده به منظور شستشو از محلول  $\text{NaHCO}_3$  1 درصد استفاده شد. در نهایت کربن فعال تولید شده با آب مقطر شستشو داده شد تا pH آن به 6 برسد. سپس کربن فعال در آن در دمای 105 درجه سانتی‌گراد به مدت 48 ساعت خشک گردید و تا زمان مصرف در ظرف شیشه‌ای نگهداری شد. بازده تولید کربن فعال یا ماده جاذب از طریق رابطه (1) محاسبه گردید (El. Nemer 2009).

$$\% \text{ yield} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad (1)$$

$W_1$  وزن پودر اولیه قبل از کربونیزه شدن،  $W_2$  وزن بعد از کربونیزه شدن است.

### اندازه‌گیری خصوصیات کربن فعال تولیدی

دانسیتته توده و دانسیته متراکم کربن فعال تولیدی به ترتیب مطابق روش ASTM D7481 و ASTM D3467 اندازه‌گیری شد به این ترتیب که ابتدا یک استوانه مدرج 100ml که به وزن ثابت رسیده و وزن خالی آن یادداشت شده است به آرامی تا خط نشانه از پودر پر شده و وزن گردید. سپس جرم خوانده شده از روی ترازو بر حجم اشغال شده توسط پودر تقسیم شده و دانسته ظاهری پودر به دست آمد تا دانسیته توده بر اساس  $\text{g/cm}^3$  به دست آید. بعد از به دست آوردن دانسیته توده، استوانه محتوی پودر به مدت 5 دقیقه روی دستگاه ورتکس قرار داده شد تا حداقل 500 مرتبه استوانه بر روی دستگاه هم بخورد و هوای بین ذرات آن خارج شود در نهایت وزن و حجم پودر اندازه گرفته شده و مقدار دانسیته متراکم به دست آمد. مقدار تخلخل porosity پودر با استفاده از رابطه (2) محاسبه گردید (چهرمی و همکاران، 1393).

حضور فلزات در آب مورد استفاده در صنعت غذا می‌تواند بر کیفیت محصول نهایی تأثیرگذار باشد. برای جلوگیری از تأثیرات سمی و مزاحمت‌های این فلزات می‌بایست مانع از تجمع آن‌ها در زنجیره غذایی انسان و اکوسیستم شد. برای رسیدن به این هدف غلظت فلزات در آب‌های ورودی و فاضلاب‌های خروجی کارخانه‌ها می‌بایست کنترل گردد (Bansal and Goyal, 2005). متداول‌ترین روش‌های مورد استفاده برای کاهش فلزات، استفاده از پالایه‌های غشایی، رسوب شیمیایی، تبادل یون و جذب است. کربن فعال از جمله موادی است که توانایی بالایی برای جذب داشته و به‌طور مؤثری برای کاهش فلزات، رنگ و بو استفاده می‌شود. هزینه بالای سرمایه‌گذاری و بازسازی کربن فعال باعث شده است که استفاده از آن محدود گردد (Pillai *et al.*, 2009)؛ بنابراین یافتن منبع جایگزینی برای آن از ضایعات صنایع غذایی و کشاورزی توجهات زیادی را به خود جلب نموده است. علاوه بر این چربی‌ها و روغن‌های خام گیاهی دارای ناخالصی‌هایی می‌باشند که می‌بایست از روغن جدا شوند این ناخالصی‌ها شامل اسیدهای چرب آزاد، فسفاتیدها و سایر مواد صمغی، موم‌ها، رنگ‌دانه‌ها، پراکسیدها و مواد حاصل از اکسیداسیون، فلزات و غیره هستند. بی‌رنگ کردن روغن‌ها یکی از مراحل تصفیه است که شامل عمل جذب و خارج کردن رنگ‌دانه‌هایی است که در روغن محلول، یا پراکنده هستند (kaynak *et al.*, 2004). نتایج تحقیقات گذشته نشان داده است که پوست انار و زغال حاصل از آن توانایی بالایی در جذب رنگ و فلزات به‌ویژه فلزات سنگین از محیط‌های مایع را دارد (El Nemr, 2009; Bhatnagar and Minocha, 2009; Alam *et al.*, 2012).

موضوع اصلی این تحقیق در مرحله اول بررسی توانایی زغال پوست انار در کاهش غلظت فلزات آهن، کروم، سرب، جیوه و مس در آب و بهینه‌سازی شرایط برای افزایش عملکرد آن است. برای این منظور از پوست دو واریته مختلف انار برای کاهش غلظت فلزات استفاده شده و تأثیر عواملی مانند دما، زمان مجاورت پوست انار و محیط آبی و pH محیط بر عملکرد جذب پوست انار با استفاده از روش سطح پاسخ بررسی می‌گردد. در مرحله دوم توانایی زغال حاصل از پوست انار در رنگ‌بری و کاهش محتوای فلزات سنگین روغن و تأثیر تیمار بر ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی روغن بررسی شده است.

### مواد و روش‌ها

میوه انار (*P. granatum*) واریته‌های آلك ساوه و پوست سیاه ساوه از بازار محلی شهر ساوه خریداری شد. میوه‌ها به‌صورت دستی پوست‌گیری و با آب مقطر شسته شو گردید. سپس پوست‌ها توسط نور آفتاب خشک شد و با آسیاب برقی پودر گردید و از الک (مش 45) عبور داده شد تا اندازه ذرات آن تقریباً در محدوده 0/3 میلی‌متر قرار گیرد. پودر آماده شده بسته‌بندی شد و تا زمان مصرف در دمای اتاق نگهداری

دمای 90 درجه سانتی‌گراد در خلأ به مدت یک ساعت بر روی روغن انجام گرفت (روغن با سرعت 50 rpm مخلوط شد).

به منظور بررسی تغییرات رنگ از دستگاه هانتربل (color Flex EZ) استفاده گردید و نتایج به صورت تغییرات شدت رنگ زردی، قرمزی و شدت روشنایی تعیین شد. به منظور تعیین عدد پراکسید تمامی نمونه‌ها از روش AOAC 965.33 استفاده گردید و نتایج به صورت میلی‌اکی‌والان عدد پراکسید در کیلوگرم روغن گزارش گردید. ضریب شکست روغن‌ها مطابق با روش AOAC 921.08 در سه تکرار در دمای 30 درجه سانتی‌گراد تعیین شد (AOAC, 2016). بر اساس روش پیشنهادی IUPAC 2.206 دی‌ان کنجوگه توسط اسپکتروفتومتری فرابنفش اندازه‌گیری شد. مقدار فلزات سنگین نمونه مطابق با روش IUPAC 2.631 آماده‌سازی و مستقیماً به دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی تزریق گردید (IUPAC, 1988). جهت تعیین ترکیب اسید چرب ابتدا مشتق متیل استر اسیدهای چرب مطابق با روش AOCS, Ce 1-62 تهیه گردید و سپس متیل استر اسیدهای چرب توسط دستگاه گاز کروماتوگرافی با شناساگر جرمی مورد ارزیابی قرار گرفت (AOCS, 2007).

#### تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

به منظور طراحی آزمایش‌ها از روش سطح پاسخ و طرح باکس بنکن استفاده گردید تا تأثیر متغیرهای مستقل pH (X1)، زمان مجاورت ماده جاذب و فلزات (X2) و غلظت ماده جاذب در محیط (X3) بر درصد جذب فلزات آهن و کروم (متغیرهای وابسته) بررسی گردد. pH در محدوده 9-1/5، زمان در محدوده 300-10 دقیقه و غلظت ماده جامد در محدوده 10-1 گرم در لیتر تغییر کرد. از نرم‌افزار Eper Design ورژن 7 برای طراحی روش سطح پاسخ استفاده گردید. جدول 2 طرح تیمارهای طراحی شده و نتایج درصد جذب فلزات آهن و کروم را نشان می‌دهد.

#### نتایج و بحث

##### ویژگی‌های ماده جاذب

خصوصیات فیزیکی زغال فعال تولید شده از پوست انار وارپته آلک ساوه و پوست سیاه در جدول 1 آورده شده است. دانسیته نشان‌دهنده چگونگی تراکم ماده در داخل جسم است و یکی از عوامل تعیین‌کننده کیفیت پودر، حجم وسایل حمل‌ونقل و ظروف نگهداری است (Ganesan *et al.*, 2008). دانسیته توده در واقع نسبت جرم کل به حجم کل اشغال شده توسط پودر است در حالی که دانسیته متراکم نسبت جرم کل به حجم کل منهای حجم هوای آزاد بین دانه‌های پودر است هرچه مقدار حجم فضای بین ذرات پودر بیشتر باشد اختلاف بین دانسیته توده یا ظاهری و دانسیته متراکم بیشتر می‌شود. در میان زغال

$$porosity = 1 - \frac{bulk\ density}{tapped\ density} \quad (2)$$

##### توانایی جذب فلزات

برای بررسی قدرت جذب کربن فعال تولیدشده، در محیط آبی مقدار مشخصی یون فلز ریخته و ظرف شیشه‌ای حاوی آن‌ها در حمام آبی با دمای کنترل‌شده‌ای ثابت گردید و با میکسر Qualtech (VSM، چین) با سرعت 150 rpm تا مدت‌زمان مشخصی هم زده شد. سپس مخلوط پالایه گشته تا ماده جامد آن جدا شود و مایع صاف شده برای اندازه‌گیری مقدار فلزات مورد بررسی قرار گرفت. مقدار فلز حذف شده با استفاده از رابطه 3 و ظرفیت جذب فلزات توسط کربن فعال تولیدی با استفاده از رابطه 4 محاسبه گردید.

$$\% removal = \frac{C1 - C2}{C1} \times 100 \quad (3)$$

$$AC(mg/g) = (C1 - C2) \frac{V}{W} \quad (4)$$

C1 غلظت اولیه فلز، C2 غلظت نهایی فلز، V حجم محلول و W وزن ماده جاذب (کربن فعال تولیدی) بر حسب گرم می‌باشد (El-Ashtouky *et al.*, 2008).

##### اندازه‌گیری مقدار فلزات

برای اندازه‌گیری مقدار آهن و کروم در محیط آبی به ترتیب از روش استاندارد 15-ASTM D1068 و 17-ASTM D1687 استفاده گردید. به منظور تهیه محلول استوک کروم (500 ppm) و محلول استوک آهن (500 ppm) به ترتیب مقدار 0/1415 گرم از دی کرومات پتاسیم و 0/4325 گرم سولفات آهن و آمونیوم در 100 میلی‌لیتر آب مقطر حل گردید و محلول‌های رقیق‌تر از این محلول اولیه تهیه شد. مقدار غلظت آهن در مجاورت معرف 0/1 درصد ارتوفنانترولین در طول موج 510 نانومتری توسط اسپکتروفتومتری UV-visible, Varian (CARY 100 Bio) و مقدار غلظت کروم در مجاورت معرف 0/5 درصد دی‌فنیل کربازید در طول موج 540 نانومتری (UV-visible, Varian CARY 100 Bio) اندازه گرفته شد. برای تجزیه و تحلیل سایر فلزات سنگین سرب (استات سرب)، آرسنیک (آرسنیک کلراید) و جیوه (نیترات جیوه) از دستگاه اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله‌ای (Perkin-Elmer, 2380) استفاده شد (Annadurai *et al.*, 2003; Tang *et al.*, 2015). شرایط استفاده از دستگاه بر اساس دستورالعمل دستگاه مذکور انتخاب گردید.

##### توانایی رنگ‌بری روغن

در این بخش از تحقیق توانایی زغال فعال تولیدی در کاهش رنگ و سایر خصوصیات فیزیکی‌شیمیایی روغن کنجد مورد بررسی قرار گرفت به این ترتیب که به 100 میلی‌لیتر از روغن کنجد، 1 گرم از خاک رنگ‌بر تجاری و زغال فعال تولیدشده از پوست انار اضافه گشت و رنگ‌بری در

فعال تولیدشده از اکسیداسیون پوست انار، پودر تولیدشده از انار واریته پوست سیاه دانسیته توده و ظاهری بیشتری دارد اما این تفاوت در سطح اطمینان 95 درصد معنی‌دار نیست. مهم‌ترین ویژگی در رابطه با جذب سطحی یک پودر میزان تخلخل یا مقدار پراسیتی آن می‌باشد.

جدول 1- خصوصیات فیزیکی ماده جاذب تولیدشده از پوست انار

پوست انار*	دانسیته توده (kg/m <sup>3</sup> )	دانسیته متراکم (kg/m <sup>3</sup> )	پراسیتی (%)	بازده تولید (%)	محتوای رطوبت (%)	محتوای خاکستر (%)
آلک ساوه	286/3±5/3 <sup>a</sup>	495/1±10/6 <sup>a</sup>	42/5±6/0 <sup>a</sup>	58/9±4/1 <sup>a</sup>	7/5±1/6 <sup>a</sup>	31/9±2/4 <sup>a</sup>
پوست سیاه	303/9±7/1 <sup>a</sup>	542/9±18/6 <sup>a</sup>	44/0±3/5 <sup>a</sup>	45/6±4/1 <sup>b</sup>	6/9±0/9 <sup>a</sup>	45/7±3/7 <sup>b</sup>

\*حروف غیرمشابه در هر ستون نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار (p < 0.05) است.

واریانس (ANOVA) عوامل مستقل بر جذب فلز آهن و کروم می‌توان گفت که تمامی متغیرهای pH، زمان و غلظت ماده جاذب بر جذب فلزات اثر معنی‌داری (p < 0.05) دارند. درحالی‌که اثر متقابل هیچ‌یک از متغیرها بر جذب فلزات اثر معنی‌داری (p < 0.05) ندارد.

بر اساس نتایج تجزیه واریانس و مقادیر p مربوطه ضرایب پیش‌بینی شده برای هر یک از متغیرهای مستقل بر درصد جذب فلزات به‌دست آمد که معادلات نهایی آن برای فلز آهن (رابطه 5) و برای فلز کروم (رابطه 6) آورده شده است.

$$Fe (\% \text{removal}) = +97.84 + 18.03X_1 + 5.81X_2 + 7.03X_3 - 39.16X_1^2 - 9.95X_2^2 - 7.56X_3^2 \quad (5)$$

$$Cr (\text{removal}) = +95.58 + 19.63X_1 + 5.85X_2 + 6.44X_3 - 34.46X_1^2 - 12.11X_2^2 - 7.42X_3^2 \quad (6)$$

ضرایب پیش‌بینی شده برای درصد جذب آهن و کروم نشان داد که عملکرد ماده جاذب در رابطه با این دو فلز مشابه بوده و در بین عوامل موردبررسی به‌ترتیب pH، غلظت ماده جاذب و زمان بیش‌ترین تأثیر را بر کاهش فلزات در محیط آبی داشته است.

#### تأثیر pH بر درصد جذب فلزات آهن و کروم

pH محلول یکی از عواملی است که تأثیر معنی‌داری (p < 0.05) بر جذب فلزات سنگین می‌گذارد. چگونگی جذب فلزات آهن و کروم در pHهای مختلف محلول در زمان‌های متفاوت در شکل 1 (الف و ب) آورده شده است. تأثیری که pH بر بار سطحی جاذب می‌گذارد و یا تأثیری که بر نوع یونیزه شدن ماده جاذب شونده دارد می‌تواند از جمله دلایل این تغییرات باشد. شکل 1 الف نشان می‌دهد که حداکثر جذب فلز آهن در محدوده pH 7-4 است که با کاهش و یا افزایش pH به مقادیر بیشتر و یا کمتر به‌طور معنی‌داری کاهش می‌یابد. در رابطه با فلز کروم حداکثر جذب در pH 5/6-4 مشاهده شد (شکل 1- ب) که با فاصله گرفتن از این محدوده درصد جذب کاهش یافت. بر اساس

#### بهبودسازی شرایط جذب فلزات توسط ماده جاذب

نتایج درصد جذب فلزات آهن و کروم (با غلظت اولیه 100 ppm) در تمامی آزمون‌ها در جدول 2 آورده شده است.

جدول 2- درصد جذب آهن و کروم به‌دست‌آمده از آزمایش‌ها

تیمار	pH	زمان (min)	طرح باکس-بنکن		
			غلظت ماده جاذب (gl <sup>-1</sup> )	آهن (% جذب)	کروم (% جذب)
1	1/5	10	5/50	24	35
2	9/0	10	5/50	42	35
3	1/5	300	5/50	39	45
4	9/0	300	2/50	45	30
5	1/5	155	1/00	27	33
6	9/0	155	1/00	42	36
7	1/5	155	10/00	39	42
8	9/0	155	10/00	39	46
9	5/2	10	1/00	62	65
10	5/2	300	1/00	82	84
11	5/2	10	10/00	73	75
12	5/2	300	10/00	95	92
13	5/2	155	5/50	97	98
14	5/2	155	5/50	94	96
15	6/5	10	5/50	92	92
16	4/5	10	5/50	92	97
17	7/0	10	2/50	83	80

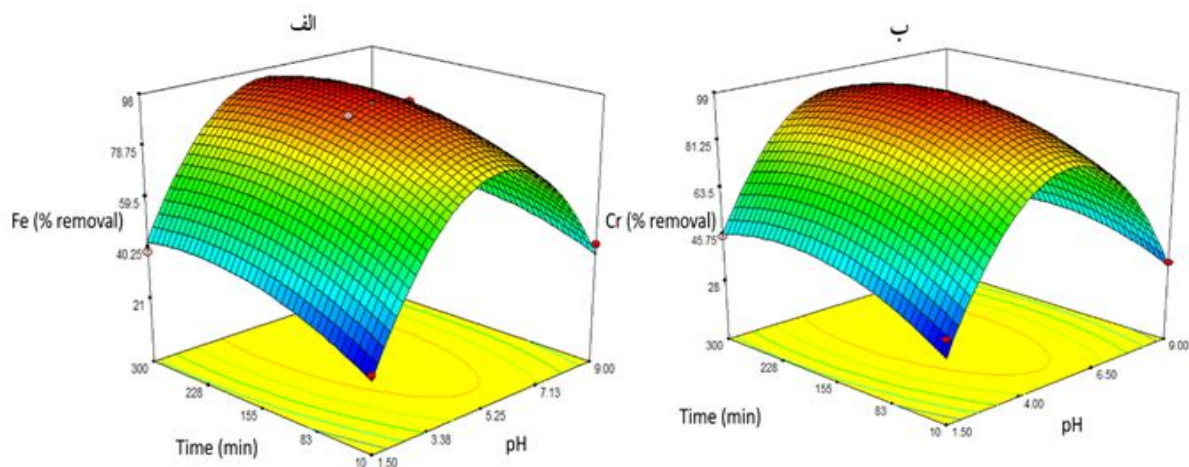
به‌منظور بررسی نتایج تجربی به‌دست‌آمده با کمک نرم‌افزار مدل‌های مختلفی بر نتایج منطبق گردید. نتایج نشان داد که معادله درجه دوم تطابق خوبی با مدل مورد استفاده برای طراحی آزمون‌ها دارد. نتایج آماری مدل‌ها نیز تأیید کرد که مدل درجه دوم کمترین انحراف معیار، بیشترین R<sup>2</sup> و کمترین PRESS را دارد. بر اساس نتایج تجزیه

پایینی دارد (Spiteri *et al.*, 2006 Morgan and Lahav, 2007). به طور کلی در سیستم‌های تصفیه آب یا رزین‌های مربوط به جذب آهن تلاش بر این است تا اکسید آهن II تشکیل شود تا با حداکثر میل جذب سطحی با ماده‌های جاذب بتوان غلظت آهن را در سیستم‌های آبی کاهش داد (Spiteri *et al.*, 2006).

#### تأثیر زمان مجاورت ماده جاذب و فلز

جذب آهن و کروم در یک غلظت ثابت جاذب با افزایش زمان مجاورت تا زمان 200 دقیقه افزایش یافت ولی بعد از این زمان تغییرات چندانی مشاهده نشد (شکل 1 الف و ب). اساساً جذب ماده جذب‌شونده بر روس سطح جاذب سریع است اما زمانی که به غلظت تعادلی نزدیک می‌شود این سرعت کاهش می‌یابد. همان‌طور که در شکل 1 مشاهده می‌شود جذب فلزات در 10 دقیقه اول تیمار (نقطه آغازین نمودار) به‌طور قابل توجهی بالاست به طوری که بیش از 20 درصد فلز جذب می‌گردد؛ اما با گذشت زمان شیب نمودار زمان نسبت به درصد جذب به‌مرور کاهش یافت. در تحقیقات گذشته نیز دویخشی بودن نمودار جذب نسبت به زمان مشاهده شده است که در ابتدا نمودار دارای شیب بالایی بوده در حالی که با گذشت زمان شیب آن کاهش می‌یابد (Saeed *et al.*, 2005). کاهش سرعت جذب فلزات بر سطح ماده جاذب می‌تواند به دلیل ممانعت الکترواستاتیکی و نیروی دافعه بین یون‌های باردار جذب‌شده بر روی سطح زغال فعال تولیدی و یون‌های محیط باشد (El Nemr, 2009). همچنین کاهش سرعت انتشار مولکولی یون‌ها داخل توده ماده جاذب نیز می‌تواند باعث کاهش سرعت جذب یون‌های فلزی شود. علاوه بر این برهمکنش‌های الکترواستاتیکی در شرایط اسیدی (pH های نزدیک به 1) نیز تأثیر زیادی بر جذب سطحی می‌گذارد به طوری که جاذبه و دافعه بین سطح و یون‌ها را کنترل می‌کند (Malkoc and Nuhoglu, 2003).

تحقیق Low و همکاران (1993) جذب پایین فلزات در pH های بسیار اسیدی می‌تواند به دلیل رقابت یون هیدروژن و فلز در اشغال سایت‌های جذب باشد. به این معنی که در غلظت‌های بالای یون هیدروژن، بار مثبت سطح ماده جاذب افزایش یافته و در نتیجه جاذبه بین ماده جاذب و فلز کاهش می‌یابد. در مقابل با افزایش pH سطح، کمی بار منفی یافته و شرایط برای جذب فلز با بار مثبت بهبود می‌یابد (Coswami and Ghosh, 2005). در صورتی که pH بسیار افزایش یابد یون‌های فلزی به هیدروکسیدهای خود تبدیل شده و رسوب می‌کنند به این ترتیب جذب آنها کاهش می‌یابد (Pino *et al.*, 2006). در یک pH ثابت درصد جذب یون‌ها به تداخل ماده جاذب نیز وابسته است هرچه ماده جاذب دانسیته توده بیشتری داشته باشد خلل و فرج آن بیشتر بوده در نتیجه قدرت جذب آن بیشتر خواهد بود. به همین دلیل است که اغلب مواد جاذب مورد استفاده برای جذب فلزات سنگین پیش تیماری با اسید دارند تا تداخل آن‌ها افزایش یابد؛ بنابراین اکسید پوست انار با اسید غلیظ (همانند روشی که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت) بهتر از اکسید شدن آن با استفاده از دمای بالا می‌باشد (Aggarwal *et al.*, 1999). در رابطه با جذب یون کروم به‌طور کلی pH های اسیدی عملکرد بهتری دارند به طوری که کمترین میزان جذب در  $pH > 8$  اتفاق می‌افتد. علاوه بر موارد ذکر شده می‌توان به این موضوع نیز اشاره کرد که ظرفیت شیمیایی یون‌های فلزی مانند کروم و آهن به pH وابسته است. هرچه شرایط غلظت یون هیدروژن بیشتر باشد در رابطه با  $Cr^{6+}$  به ترتیب یون‌های  $HCrO_4^- < Cr_2O_7^{2-}$  و  $CrO_4^{2-} < CrO_3^{2-}$  بیشتر می‌شود (Malkoc and Nuhoglu, 2003). در حالی که در محدوده 4-5/5 فرم غالب یون آهن اکسید آهن II خواهد بود که سرعت رسوب بالایی نیز دارد در حالی که در pH های بالاتر هیدروکسید آهن تشکیل می‌گردد و در pH های بسیار اسیدی احتمال تشکیل اکسید آهن III افزایش می‌یابد که قابلیت جذب سطحی

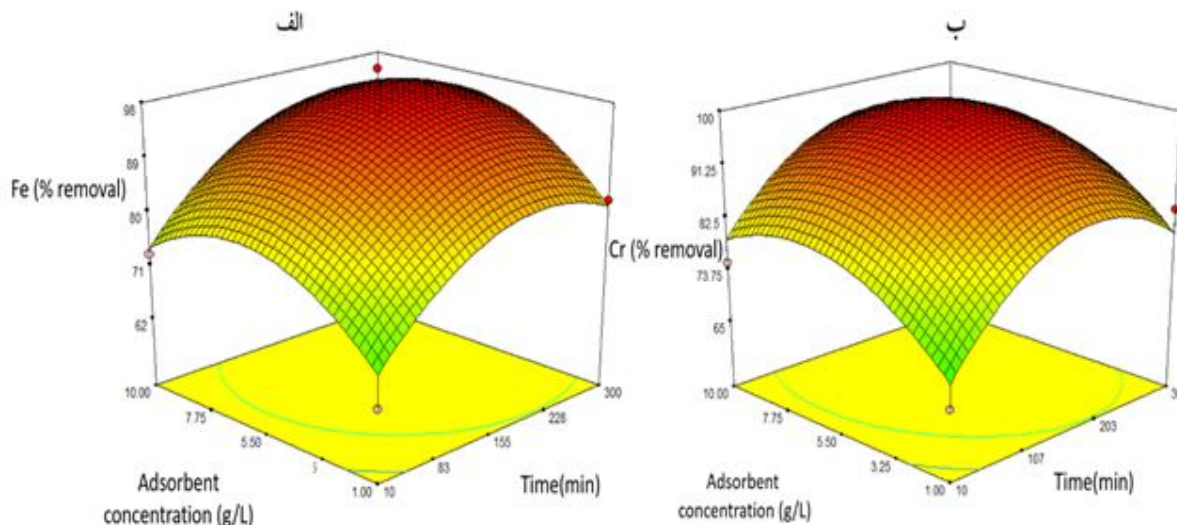


شکل 1- نمودار سه بعدی تأثیر pH و زمان بر درصد جذب (الف) فلز آهن با غلظت اولیه 100ppm و (ب) فلز کروم با غلظت اولیه 100 ppm

رسیدن به شیب ثابت یا همان تعادل واکنش کاهش می‌یابد. دلیل این امر می‌تواند افزایش ناحیه سطحی یا سطح ویژه جاذب باشد که با افزایش غلظت آن افزایش می‌یابد با توجه به هزینه تولید جاذب و همچنین هزینه‌های عملیاتی به‌منظور جداسازی جاذب از محیط آبی بهتر است که ماده جاذب در حداقل غلظت بهینه خود در نظر گرفته شود.

### تأثیر غلظت جاذب بر درصد کاهش فلزات

تأثیر غلظت‌های مختلف جاذب (اکسید پوست انار) بر چگونگی کاهش فلزات آهن و کروم به‌ترتیب در شکل 2 الف و ب نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل 2 مشاهده می‌شود در شرایط یکسان بودن غلظت فلز (100 ppm) هرچه غلظت جاذب در محیط افزایش یابد سرعت جذب فلز به‌طور معنی‌داری ( $p < 0.05$ ) افزایش و زمان

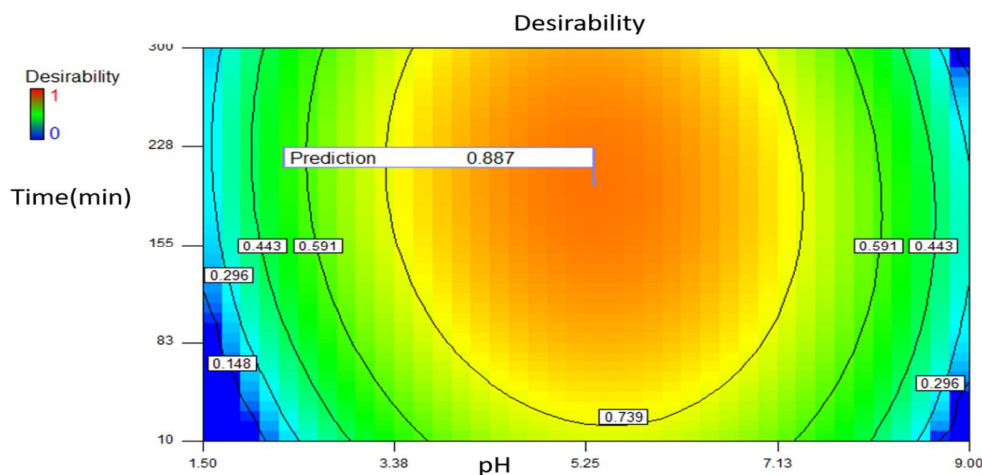


شکل 2- نمودار سه بعدی تأثیر زمان و غلظت جاذب بر درصد جذب (الف) فلز آهن با غلظت اولیه 100ppm و (ب) فلز کروم با غلظت اولیه 100 ppm

بیشترین مطلوبیت در شرایط  $pH=5/3$ ، در زمان 200 دقیقه و غلظت ماده جاذب 2/5 گرم در لیتر به‌دست آمد. در چنین شرایطی مقدار جذب فلز آهن 88 و کروم 92 درصد بود.

### بهینه‌سازی شرایط کاهش فلزات آهن و کروم توسط پوست انار اکسیدشده (جاذب)

شرایط بهینه برای کاهش فلزات آهن و کروم با غلظت اولیه 100ppm در شکل 3 آورده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود

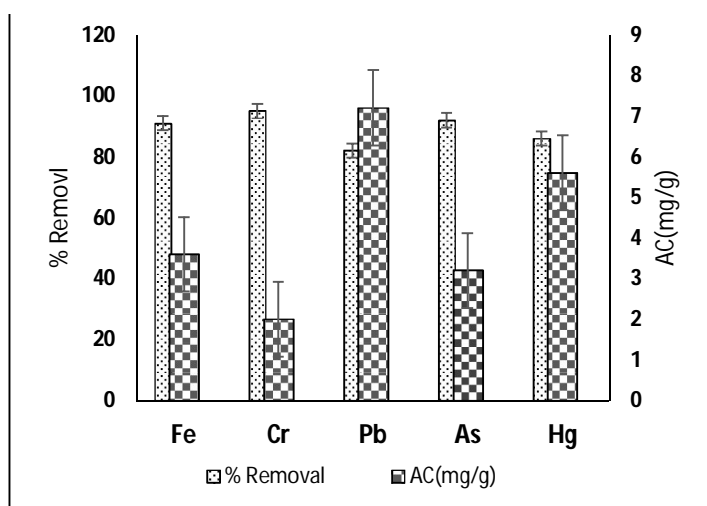


شکل 3- نمودار کانتور مطلوبیت شرایط بهینه در pH و زمان‌های مختلف با غلظت 2/5 گرم در لیتر از ماده جاذب

به دست آمده از درصد کاهش فلزات آهن و کروم در شرایط بهینه نشان داد که نتایج به دست آمده توافق خوبی با نتایج پیش بینی شده نشان می دهد. در رابطه با سایر فلزات سنگین ماده جاذب عملکرد مناسبی را نشان داد البته تفاوت در درصد کاهش فلزات تا حد زیادی به اندازه فلز و بار الکتریسیته سطحی آن وابسته است. به طوری که کمترین درصد کاهش فلز در رابطه با فلز سرب مشاهده شد.

### جذب فلزات سنگین در شرایط بهینه

با استفاده از شرایط بهینه به دست آمده در مرحله قبل محلول های آبی سرب، جیوه، آرسنیک، آهن و کروم با غلظت اولیه 100 ppm تهیه گردید و با 2/5 گرم ماده جاذب (زغال فعال تولید شده از پوست انار) در دمای ثابت محیط تیمار گردید که نتایج درصد کاهش فلز و همچنین ظرفیت جذب زغال فعال در شکل 4 آورده شده است. مقادیر تجربی



شکل 4- درصد کاهش و توانایی جذب فلزات سنگین در مجاورت زغال فعال تولید شده (AC= adsorption capacity)

افزایش روشنایی روغن است اگرچه خاک رنگ بر تجاری به طور معنی داری عملکرد بهتری از زغال فعال تولیدی دارد.

جدول 3- مقدار رنگ روغن رنگ بری شده با زغال فعال تولیدی و خاک رنگ بر تجاری

رنگ	L	a	b
روغن خام	5/7±0/08 <sup>c</sup>	-1/3±0/04 <sup>b</sup>	0/2±0/02 <sup>c</sup>
روغن رنگ بری شده الف	7/7±0/08 <sup>b</sup>	-2/9±0/16 <sup>a</sup>	4/8±0/19 <sup>b</sup>
روغن رنگ بری شده ب	8/4±0/10 <sup>a</sup>	-3/1±0/09 <sup>a</sup>	1/5±0/11 <sup>a</sup>

مقدار a (قرمزی) روغن کنجد از 1/3- به 2/9- توسط زغال فعال تولیدی و به 3/1- توسط خاک رنگ بر تجاری کاهش یافت. کاهش شدت قرمزی توسط دو ماده جاذب تفاوت معنی داری با یکدیگر نداشتند (p<0.05).

### کاهش رنگ روغن

در این بخش از تحقیق توانایی زغال فعال تولیدی در کاهش رنگ و سایر خصوصیات فیزیکوشیمیایی روغن کنجد مورد بررسی قرار گرفت. به این ترتیب که به 100 میلی لیتر از روغن کنجد 1 گرم از خاک رنگ بر تجاری و زغال فعال تولید شده از پوست انار اضافه گشت و رنگ بری در دمای 90 درجه سانتی گراد در خلأ به مدت یک ساعت برای روغن انجام شد. دلیل انتخاب روغن کنجد در این تحقیق این است که روغن فوق بکر و بدون نیاز به تصفیه باشد تا بتوان بدون کوچکترین تغییر در روغن تأثیر زغال فعال تولیدی را بررسی نمود. همچنین تأثیر خاک بر خصوصیات روغن نیز مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج آن با روغن کنجد بکر و خاک رنگ بر تجاری مقایسه گردید که در ادامه آورده شده است.

مقدار رنگ روغن رنگ بری شده با زغال فعال تولیدی و خاک رنگ بر تجاری توسط دستگاه هانتز لپ اندازه گیری گشت که نتایج آن در جدول 3 آورده شده است. L شدت روشنایی، a قرمزی (a- سبزی، a+ قرمزی) و b زردی (b- آبی، b+ زردی) را نشان می دهد. همان طور که در جدول 3 ستون 2 نشان داده شده است مقادیر L از 5/7 به 7/7 و 8/4 افزایش یافت که نشان دهنده اثرگذار بودن هر دو ماده رنگ بر در

به دلیل توزیع اندازه ذرات ماده جاذب، خلل و فرج آن، نوع ترکیب ماده جاذب به ویسکوزیته سیال و شرایط فرآیند مانند دما و زمان است (Tang et al., 2015; Hussin et al., 2001).

#### تأثیر رنگ‌بری بر ترکیب اسید چرب

تأثیر رنگ‌بری بر ترکیب اسیدهای چرب روغن کنجد در جدول 4 آورده شده است. اسیدهای چرب غالب روغن کنجد بدون تیمار شامل 45/09 درصد اولئیک اسید، 38/44 درصد لینولئیک اسید، 9/45 درصد پالمیتیک اسید، 3/2 درصد استئاریک اسید و 2/6 درصد لینولئیک اسید است که دارای نسبت اسیدهای چرب غیراشباع به اشباع، 6/7 است. روغن رنگ‌بری شده با زغال فعال تولیدشده و خاک رنگ‌بر تجاری در اکثر اسیدهای چرب تفاوت معنی‌داری را نشان نداد که نشان‌دهنده عملکرد مشابه این ماده بر ترکیب اسیدهای چرب است. بعد از عملیات رنگ‌بری نسبت اسیدهای چرب غیراشباع به اشباع روغن رنگ‌بری شده با زغال فعال تولیدی و خاک رنگ‌بر تجاری به ترتیب 8/96 و 9/09 را نشان داد که به معنای کاهش اسیدهای چرب اشباع و کوتاه زنجیره می‌باشد. رنگ‌بری با دو ماده جاذب متفاوت عملکرد نسبتاً مشابه‌ای بر ترکیب اسیدهای چرب روغن کنجد گذاشته‌اند به طوری که بعد از عملیات رنگ‌بری نسبت اسیدهای چرب غیراشباع به اسیدهای چرب اشباع آن افزایش یافت. اسیدهای چرب اشباع چون دارای ساختار خطی می‌باشند ممکن است بتوانند در پیوندهای واندروالسی زیاد با ماده جاذب شرکت کنند درحالی‌که اسیدهای چرب دارای باند دوگانه به دلیل ممانعت فضایی و هندسی که دارند کمتر در این نوع پیوند با ماده جاذب مشارکت دارند. اگرچه Abedi و همکاران (2015) گزارش کرده‌اند که رنگ‌بری اثر معنی‌داری بر ترکیب اسیدهای چرب روغن سویا ندارد در حالی‌که در تحقیق دیگر (Kim and choe, 2005) نشان داده شده است که رنگ‌بری بر روی ترکیب اسیدهای چرب اثرگذار بوده و اغلب باعث کاهش اسیدهای چرب کوتاه زنجیر در روغن کنجد می‌گردد.

شدت زردی یا مقدار b روغن کنجد بعد از رنگ‌بری با خاک رنگ‌بر تجاری و زغال فعال تولیدشده به ترتیب از 0/2 در روغن خام به 4/8 و 5/5 افزایش یافت که در این مورد نیز خاک رنگ‌بر به طور معنی‌داری عملکرد بهتری داشت.

به طور کلی می‌توان گفت که هر دو ماده رنگ‌بر به طور معنی‌داری شدت رنگ‌روغن را کاهش دادند. رنگ‌دانه‌ها و تیره بودن روغن اغلب نامطلوب بوده و بنا بر نیاز مصرف‌کننده اغلب روغن‌ها در حین تصفیه رنگ‌بری نیز می‌گردند (Choe and moon, 2005); بنابراین روشن تر بودن رنگ‌روغن کنجد مطلوب‌تر است یعنی هر چه مقدار L افزایش یابد رنگ‌بری مؤثرتر واقع شده است. در رابطه با کاهش شدت رنگ قرمزی تفاوت معنی‌داری در عملکرد دو نوع ماده جاذب رنگ‌بر وجود نداشت اما در رابطه با افزایش شدت رنگ زرد خاک رنگ‌بر تجاری عملکرد بهتری داشت. در طول فرآیند رنگ‌بری جذب رنگ از طریق مکانیسم‌های متفاوت فیزیکی و شیمیایی اتفاق می‌افتد (Skevin et al., 2012) که اغلب آن‌ها باعث افزایش کیفیت روغن می‌گردد این مکانیسم‌ها شامل جذب سطحی، جذب عمقی و فیلتراسیون است. در طی فرآیند جذب سطحی مواد از سه طریق با ماده جاذب برهمکنش می‌دهند.

الف) از طریق پیوند واندروالسی جذب فیزیکی ماده جاذب می‌گردد.  
ب) از طریق پیوندهای الکتروشیمیایی به سطح ماده جاذب متصل می‌شود (شیمیایی).

ج) ماده جاذب مانند پالایه عمل کرده و رنگ‌دانه‌ها تحت فشار به داخل منافذ کشیده می‌شوند.

زمانی که روغن در مجاورت ماده جاذب قرار می‌گیرد روغن به همراه آلایندهایی که در آن وجود دارد در منافذ جاذب وارد شده و در آن به دام می‌افتد بنابراین مقداری روغن و مقداری آلاینده (رنگ‌دانه) نیز به این طریق محبوس می‌شود البته در این رابطه هر چه روغن کمتری محبوس شود افت فرآیند رنگ‌بری کاهش می‌یابد. جذب عمقی

جدول 4- تأثیر رنگ‌بری بر ترکیب اسیدهای چرب روغن کنجد

روغن	جاذب رنگ‌بری **	* [%] ترکیب اسیدهای چرب					
		C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
	شاهد	0/18±0/05 <sup>a</sup>	9/45±0/08 <sup>a</sup>	3/20±0/07 <sup>a</sup>	45/09±1/72 <sup>a</sup>	38/44±0/08 <sup>a</sup>	2/64±0/02 <sup>a</sup>
کنجد	A	مشاهده نشده	8/12±0/10 <sup>b</sup>	1/92±0/06 <sup>a</sup>	45/26±1/23 <sup>a</sup>	42/10±0/95 <sup>a</sup>	2/60±0/03 <sup>a</sup>
	B	مشاهده نشده	7/64±1/01 <sup>b</sup>	2/27±0/04 <sup>a</sup>	46/89±1/42 <sup>a</sup>	41/26±1/05 <sup>a</sup>	1/94±0/03 <sup>b</sup>

\* نتایج به صورت میانگین دو تکرار ± انحراف از معیار نمایش داده شده است.  
حروف متفاوت در هر ستون نشان‌دهنده تفاوت معنی‌داری (p ≤ 0.05) است.

\*\* A روغن رنگ‌بری شده با زغال فعال تولیدی از پوست انار، B روغن رنگ‌بری شده با خاک رنگ‌بر تجاری



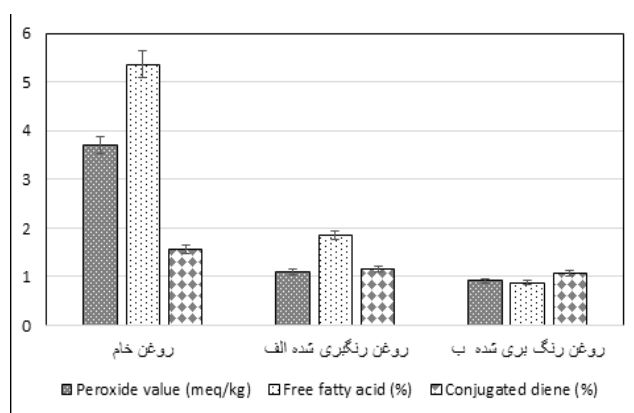
اسیدهای چرب آزاد در حفرات ماده جاذب باشد (Marrakchi *et al.*, 2017); که البته در این رابطه خاک رنگ بر تجاری عملکرد بهتری داشت. لازم به ذکر است که هدف کاهش حداکثر مقدار اسیدهای چرب آزاد بود زیرا این ترکیبات باعث تولید مواد موتاژنیک در طول سرخ کردن و همچنین تسریع اکسیداسیون روغن می‌شوند (Mestre, *et al.*, 2011). در رابطه با ترکیبات پراکسید و دی‌ان‌های کنجوگه که هر دو معیاری از واکنش اکسید شدن روغن می‌باشند فرآیند رنگ‌بری به‌طور مؤثری توانست مقدار آن‌ها را در روغن کاهش دهد همان‌طور که قبلاً نیز اشاره شده است. تجزیه این ترکیبات در مجاورت ماده جاذب دلیل کاهش آن‌ها در طی فرآیند رنگ‌بری است که هر دو ماده جاذب عملکرد مشابهی دارد.

### تأثیر رنگ‌بری بر اسید چرب آزاد، اندیس پراکسید، دی‌ان کنجوگه

مقدار اسید چرب آزاد برحسب اولئیک اسید روغن کنجد بعد از تیمار رنگ‌بری با هر دو نوع ماده جاذب به‌طور معنی‌داری کاهش پیدا کرد ( $p \leq 0.05$ ) اگرچه خاک رنگ بر تجاری باعث کاهش 83 درصد اسید چرب آزاد روغن شده است در حالی که زغال فعال تولیدی باعث کاهش 65 درصدی اسید چرب آزاد روغن کنجد شده است.

در رابطه با ترکیبات پراکسید و دی‌ان کنجوگه فرآیند رنگ‌بری به‌طور معنی‌داری آن‌ها را کاهش داد و عملکرد هر دو جاذب در رابطه با کاهش پراکسید و دی‌ان کنجوگه تفاوت معنی‌داری با یکدیگر ندارند ( $p \leq 0.05$ ).

در طی فرآیند رنگ‌بری مقدار اسیدهای چرب آزاد در نمونه کاهش یافت که این کاهش می‌تواند به دلیل هیدرولیز یا جذب سطحی



شکل 5- تأثیر رنگ‌بری بر کاهش ترکیبات نامطلوب روغن

در جدول 6 آورده شده است همان‌طور که در جدول ستون دوم مشاهده می‌شود بیشترین فلز موجود در روغن آهن می‌باشد که بعد از رنگ‌بری به‌طور معنی‌داری کاهش یافته است ( $p < 0.05$ ).

### تأثیر رنگ‌بری با زغال فعال تولیدی و خاک رنگ‌بر تجاری بر کاهش فلزات سنگین

مقدار فلزات سنگین موجود در روغن کنجد خام و رنگ‌بری شده با دو ماده جاذب خاک رنگ‌بر تجاری و زغال فعال تولیدشده از پوست انار

جدول 6- تأثیر رنگ‌بری با زغال فعال تولیدی (الف) و خاک رنگ‌بر تجاری (ب) بر کاهش فلزات سنگین ( $\text{mgkg}^{-1}$ )

فلز	روغن کنجد خام	روغن کنجد رنگ‌بری شده	روغن کنجد رنگ‌بری شده
Fe	$38/5 \pm 2/3^a$	$4/36 \pm 0/32^b$	$5/44 \pm 0/28^c$
Pb	$0/85 \pm 0/06^a$	$0/34 \pm 0/02^b$	$0/17 \pm 0/03^c$
AS	$0/013 \pm 0/00^a$	$0/05 \pm 0/01^b$	$0/04 \pm 0/02^b$
Hg	$0/064 \pm 0/02^a$	$0/05 \pm 0/01^b$	$0/04 \pm 0/01^b$

حروف متفاوت در هر ردیف نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار است ( $p < 0.05$ ).

آهن شده است. در رابطه با فلزات سرب نیز نتایج مشابهی به‌دست آمد. زغال فعال تولیدی به‌طور معنی‌داری باعث کاهش بیشتر فلز سرب در

البته زغال فعال تولیدی باعث کاهش 88 درصدی فلز آهن در روغن شد در حالی که خاک رنگ‌بر تجاری باعث کاهش 70 درصدی

آلی (روغن) می‌گردد. البته نتایج بررسی کاهش فلزات در محیط آبی نیز مؤید این موضوع است.

### نتیجه‌گیری

تحقیق حاضر نشان داد که کربن فعال تولیدشده از تیمار شیمیایی پوست انار ماده جاذب مؤثری برای کاهش فلزات سنگین مانند آهن، کروم، سرب، آرسنیک و جیوه از محلول آبی است. فرایند جذب تابعی از غلظت ماده جاذب، pH محیط و زمان مخلوط کردن است. pH مؤثر برای کاهش فلزات در محدوده 5/3 است. تعادل در فرایند جذب در زمان 200 دقیقه اتفاق می‌افتد. با توجه به نتایج حاصل از رنگ‌بری روغن می‌توان گفت که زغال فعال تولیدشده از پوست انار علاوه بر کاهش مؤثر رنگ‌دانه‌ها، محصولات حاصل از اکسیداسیون و اسید چرب آزاد می‌تواند فلزات سنگین مانند سرب، جیوه و فلزاتی مانند آهن که باقی ماندن آن در روغن باعث تشدید اکسیداسیون آن می‌گردد را کاهش دهد. علاوه بر این ماده می‌تواند در کاهش باقی‌مانده کاتالیزورهای فلزی که در مراحل تصفیه روغن استفاده می‌شود نیز مؤثر واقع شود.

روغن شده است. عملکرد دو ماده جاذب در رابطه با فلزات آرسنیک و جیوه مشابه بوده و تفاوت معنی‌داری بین آن‌ها مشاهده نشد ( $p > 0.05$ ) که می‌تواند به دلیل پایین بودن مقدار اولیه آن‌ها در روغن خام باشد. طبق گزارش (Angelova, 2005) بیشتر مقدار فلزات سنگین مانند سرب، مس، روی، کادمیوم در روغن بادام زمینی مشاهده شده است. درحالی‌که کنگد و آفتابگردان کمترین میزان فلزات سنگین را دارد. تحقیق مشابه دیگری نیز این موضوع را تأیید کرده است که روغن کنگد مقدار فلزات کمتری نسبت به سایر روغن‌های خوراکی دارد (Zhu et al., 2011).

نتایج به‌دست‌آمده در این تحقیق نشان داد که مقدار فلزات سنگین در روغن کنگد مورد بررسی بسیار کم است که در توافق خوبی با نتایج تحقیقات قبلی می‌باشد. فرایند رنگ‌بری با هر دو نوع ماده جاذب نیز به‌طور معنی‌داری باعث کاهش فلزات سنگین گشت. البته در رابطه با اغلب فلزات عملکرد ماده جاذب تولید شده از پوست انار بهتر از خاک رنگ‌بر تجاری بود که این تفاوت می‌تواند به دلیل نوع ترکیب شیمیایی متفاوت زغال فعال تولیدی از کانی‌های موجود در خاک رنگ‌بر تجاری باشد. دلیل احتمالی دیگر آن می‌تواند برهمکنش الکتروستاتیک بین زغال فعال تولیدی و فلزات باشد که باعث حذف مؤثر آن‌ها از محیط

### منابع

- جهرمی، م.، نیاکوثری، م.، شریفی، ا.، کلانتری، م. (1393). بررسی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی پودرهای شیره انگور و خرما و عصاره انجیر خشک‌شده در یک خشک‌کن غلتنکی. نشریه‌ی نوآوری در علوم و فناوری غذایی، 7 (3)، 85-93.
- مهریزی، ر.، امام‌جمعه، ز.، شاهدی، م.، لونی، ا.، اخوان، ح.، بیابانی، ج. (1394). شناسایی کمی و کیفی آنتوسیانین‌ها در عصاره پوست انار، فصلنامه علوم و صنایع غذایی، 49، 52-59.
- Abedi, E., Sahari, M.A. Barzegar, M., & Hossein Azizi, M., 2015, Optimisation of soya bean oil bleaching by ultrasonic processing and investigate the physico-chemical properties of bleached soyabean oil. *International Journal of Food Science and Technology*, 50, 857-863.
- Afaq, F., Saleem, M., Krueger, C.G., Reed, J.D. & Mukhtar, H, 2005, Anthocyanin and hydrolyzable tannin-rich pomegranate fruit extract modulates MAPK and NF-kappaB pathways and inhibits skin tumorigenesis in CD-1 mice. *International Journal of Cancer*, 113, 423-433.
- Alam, M., Nadeem, R. & Idress Jilani, M., 2012, Pb (II) removal from wastewater using Pomegranate waste biomass. *International Journal of Chemical and Biochemical Sciences*, 1, 24-29.
- Angelova, V., Ivanova, R., adka, b. & Ivanov, K., 2005, Heavy Metal Accumulation and Distribution in Oil Crops. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 35, 2551-2566.
- AOAC, 2016, official methods of analysis of aoac international 20th edition. Association of Official Agricultural Chemists.
- AOCS, 2007, Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. Champaign, Ill, AOCS.
- Aviram, M., Dornfeld, L., Rosenblat, M., Volkova, N., Kaplan, M., Coleman, R. & Hayek, T., 2008, Pomegranate juice consumption reduces oxidativ stress, atherogenic modifications to LDL, and platelet aggregation: studies in humans and in atherosclerotic apolipoprotein E-deficient mice. *American Journal of Clinical Nutrition*, 51, 76-79.
- Aviram, M., Volkova, N., Coleman, R., Dreher, M., Reddy, M.K., Ferreira, D. & Rosenblat, M., 2008, Pomegranate phenolics from the peels, arils, and flowers are antiatherogenic: studies in vivo in atherosclerotic apolipoprotein e-deficient (E 0) mice and in vitro in cultured macrophages and lipoproteins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 1148-1157.
- Bansal, R.C. & Goyal, M., 2005, Activated Carbon Adsorption. CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC, Boca Raton, 128-132.

- Bhatnagar, A. & Minocha, A.K., 2010, Biosorption optimization of nickel removal from water using *Punica granatum* peel waste. *Biointerfaces*, 76, 544–548.
- Celik, I., Temur, A. & Isik, I., 2009, Hepato protective role and antioxidant capacity of pomegranate (*Punica granatum*) flowers infusion against tri chloro acetic acid- exposed in rats. *Food and Chemical Toxicology*, 47, 145–149.
- Choe, E.O. & Moon, S.Y., 1994, Effects of filtration or centrifugation on the oxidative stabilities of sesame oil. *Agricultural chemistry & biotechnology*, 37, 168–74.
- Coswami, S. & Ghosh, U.C., 2005, Studies on adsorption behavior of Cr (VI) onto synthetic hydrous stannic oxide. *Water SA*, 31, 597–602.
- El-Ashtoukhy, E., Amin, N. & Abdelwahab, O., 2008, Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent. *Desalination*, 223, 162–173.
- El-Nemr, A., 2009, Potential of pomegranate husk carbon for Cr (VI) removal from wastewater: Kinetic and isotherm studies. *Journal of Hazardous materials*, 16, 1132–1141.
- Ganesan, V., Rosentrater, K. A. and Muthukumarappan, K., 2008, Flowability and handling characteristics of bulk solids and powders – a review with implications for DDGS. *Biosystems Engineering*, 101, 425–435.
- Hussin F., Kheireddin M. & Wandaud W., 2001, Textural Characteristics, Surface Chemistry and Activation of Bleaching Earth. *Journal of Chemical Engineering*, 170, 90–106.
- IUPAC, 1998, Standard Method-Oil – Scribd of International Union of Pure and Applied Chemistry.
- Kaynak G., Ersoz M & Kara H., 2004, Investigation of the Properties of Oil at The Bleaching Unit Of an Oil Refinery. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, 131–138.
- Kim, I. & Choe, E., 2005, Effects of Bleaching on the Properties of Roasted Sesame Oil. *Journal of Food Science*, 70, 48–52.
- Low, K.S., Lee, C.K. & Lee, K.P., 1993, Sorption of copper by dye-treated oil-palm fibers. *Bioresource Technology*, 44, 109–112.
- Lu, J., Yuan, Q., 2008, A new method for ellagic acid production from pomegranate husk. *Journal of Food Process Engineering* 31, 443–454.
- Malkoc, E. & Nuhoglu, Y., 2003, The removal of chromium (VI) from synthetic wastewater by *Ulothrix zonata*, *Fresenius Environmental Bulletin*, 12 (4), 361–376.
- Marrakchi, F., Bouaziz, M. & Hameed B.H., 2017, Activated carbon–clay composite as an effective adsorbent from the spent bleaching sorbent of olive pomace oil: Process optimization and adsorption of acid blue 29 and methylene blue. *Chemical Engineering Research and Design*, 53, 88–91.
- Mestre, A.S., Bexiga, A.S., Proença, M., Andrade, M., Pinto, M.L., Matos, I., Fonseca, I.M. & Carvalho, A.P., 2011, Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 102, 8253–260.
- Morgan, B. & Lahav, O., 2007, the effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe (II) oxidation by O<sub>2</sub> in aqueous solution – basic principles and a simple heuristic description. *Chemosphere*, 68, 2080–2084.
- Pai, V., Chanu, T.R., Chakraborty, R., Raju, B., Lobo, R. & Ballal, M., 2011, Evaluation of the antimicrobial activity of *Punica granatum* peel against the enteric pathogens: an invitro study. *Asian Journal of Plant Science and Research*, 42, 57–62.
- Pillai, M.G., Regupathi, I., Kalavathy, M.H., Murugesan, T. & Miranda, L.R., 2009, Removal of hazardous heavy metals from aqueous environment by low-cost adsorption materials. *Journal of Chemical and Technological Biotechnology*, 84, 291–296.
- Pino, G.H., de Mesquita, L.M.S., Torem, M.L. & Pinto, G.A.S., 2006, Biosorption of cadmium by green coconut shell powder. *Mining Engineering*, 32, 77–81.
- Saeed, A., Akhter, M.W. & Iqbal, M., 2005, Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent, *Purification Technologies*, 45, 25–31.
- Seeram, N.P., Lee, R. & Heber, D., 2004, Bioavailability of ellagic acid in human plasma after consumption of ellagitannins from pomegranate (*Punica granatum* L.) juice. *Clinica Chimica Acta; International Journal of Clinical Chemistry*, 348, 63–68.
- Skevin, D., Domijan, T., Kralji, K., Gajdo, J., Neleral, S., and Obranovi, M., 2012, Optimization of Bleaching Parameters for Soybean Oil. *Food Technology and Biotechnology*, 50 (2), 199–207.
- Spiteri, C., Regnier, P., Slomp, C.P., & Charette, M.A. (2006). pH- dependent iron oxide precipitation in a subterranean estuary. *Journal of Geochemical Exploration*, 88, 399–403.
- Tang J., Mu B., Maosung Z. & Wang A., 2015, One-Step Calcination of the Spent Bleaching Earth for the Efficient Removal of Heavy Metal Ions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 39, 115–119.
- Zahin, M., Aqil, F. & Ahmad, I., 2010, Broad spectrum antimutagenic activity of antioxidant active fraction of *Punica granatum* L. *peel extracts*. *Mutation Research*, 703, 99–107.
- Zhu, F., Fan, W., Wang, X., Qub, L. & Yao, S., 2011, Health risk assessment of eight heavy metals in nine varieties of edible vegetable oils consumed in China. *Food and Chemical Toxicology*, 49 3, 081–3085.

## Evaluation of pomegranate peel carbon potential as a adsorbent of pigment and bi and trivalent metals in liquid media

N. Hadigol<sup>1</sup>, M. Fahim Danesh<sup>2\*</sup>, S. Hoseini<sup>3</sup>

Received: 2017.11.23

Accepted: 2019.04.23

**Introduction:** Pomegranate peel is an important source of bioactive compounds which have high potential of alternative source of activated carbon for bleaching and the removal of heavy metal from liquid media. The present study was undertaken to evaluate the feasibility of pomegranate peel carbon for the removal of heavy metal from oil and aqueous solution and then to investigate its activity in the bleaching of sesame oil.

**Materials and methods:** Response surface methodology and Box-Behnken design were applied to study and optimize the adsorption condition to remove metal ions on prepared pomegranate peel adsorbent. For this purpose, the effects of three independent variable pH(X1), contact time (X2) and adsorbent dose (X3) on metal ions concentration (dependent variable) were studied using a three-level three-factor Box–Behnken design. In addition, different types of adsorbents (pomegranate peel carbon and activated earth) were tested for adsorption of pigment, peroxides and heavy metals of sesame oil.

**Results and discussion:** Results showed that optimum condition required for maximum adsorption were found to pH= 5.3, equilibrium time 200 min and adsorbent concentration 2.5 g/L. Under the optimal conditions the removal of heavy metals i.e. Fe, Cr, Pb, as and Hg from aqueous solution by activated carbon developed from pomegranate peel are more than 80%. Results of sesame oil bleaching with pomegranate peel carbon showed good bleaching efficiency and oxidative stability. Furthermore, pomegranate peel carbon comparing with bleaching earth showed better ability to decrease heavy metal content of oil.

**Keywords:** Adsorbent, Heavy metals, Pomegranate peel, Sesame oil

---

1 and 2. MSc student and Associate Professor, Department of Food Science and Technology, Shahr-e-Qods Branch, Islamic Azad University-Tehran- Iran.

3. Ph.D, Lecturer, Department of Food Science and Technology, Shahr-e-Qods Branch, Islamic Azad University-Tehran-Iran.

(\*Corresponding Author Email: m.Fahimdanesh@Qodsiau.ac.ir)