

ارزیابی عملکرد جاذب‌های طبیعی هسته خرما و تفاله زیتون در حذف ترکیبی رنگزاهای صنعتی و فلزات سنگین از پساب
رنگرزی فرش: مطالعات سینتیک و تعادلی

سعیده رفیعی

گروه فرش، دانشکده هنرهای صناعی، دانشگاه هنر شیراز

S_rafiei@shirazartu.ac.ir

مقاله پژوهشی

JSCW-2504-1247

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴-۰۴-۲۴

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۴-۰۵-۲۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴-۰۶-۲۸

خواهشمند است این مقاله به صورت زیر در مراجع قید شود:

س. رفیعی، "ارزیابی عملکرد جاذب‌های طبیعی هسته خرما و تفاله زیتون در حذف ترکیبی رنگزاهای صنعتی و فلزات سنگین از پساب رنگرزی فرش: مطالعات سینتیک و تعادلی"، نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ JSCW-2504-1240، 1404. این فایل PDF مقاله ویرایش نشده است که برای چاپ پذیرفته شده است. ماکت مقاله توسط دفتر نشریه مطالعات در دنیای رنگ تهیه شده و قبل از چاپ ویرایش نهایی به نویسنده مسئول مقاله ارسال می‌شود.

ارزیابی عملکرد جاذب‌های طبیعی هسته خرما و تفاله زیتون در حذف ترکیبی رنگزاهای صنعتی و فلزات سنگین از پساب
رنگرزی فرش: مطالعات سینتیکی و تعادلی

سعیده رفیعی

S_rafiei@shirazartu.ac.ir

استادیار، گروه فرش، دانشکده هنرهای صناعی، دانشگاه هنر شیراز، شیراز، ایران، صندوق پستی: ۷۱۴۶۶۹۶۹۸۹

چکیده:

آلودگی منابع آبی توسط پساب‌های صنعت رنگرزی فرش حاوی رنگزاهای پایدار و فلزات سنگین، چالش زیست‌محیطی جدی محسوب می‌شود. این پژوهش کارایی دو بیوجاذب بومی استان فارس، هسته خرما (*Phoenix dactylifera*) و تفاله زیتون (*Olea europaea*) را برای حذف همزمان رنگزاهای صنعتی (کاتیونیک، راکتیو و مستقیم) و فلزات سنگین Cr(III)، Cu(II) و Al(III) از پساب واقعی رنگرزی فرش بررسی کرد. جاذب‌ها پس از فرآوری استاندارد (۱۰۰°C، ذرات ۱۰۰-۲۰۰ μm) با تکنیک‌های BET، SEM-EDX و XRD مشخصه‌یابی شدند. نتایج نشان داد تفاله زیتون با مساحت سطح ویژه ۶۲۳ m²/g، قطر حفرات ۲/۸ nm و تراکم بالاتر گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار، عملکرد برتری نسبت به هسته خرما (۴۵۷ m²/g، قطر حفرات ۲/۵ nm) دارد. هر دو جاذب در رده مزوپور (۲-۵۰ nm) طبقه‌بندی IUPAC قرار گرفتند. مطالعات بهینه‌سازی با روش یک عامل در هر زمان، شرایط بهینه pH=5.5، دوز جاذب ۴ g/L، زمان تماس ۹۰ دقیقه و دمای ۲۵°C را تعیین کرد. در این شرایط، بازده حذف توسط تفاله زیتون برای رنگزاهای کاتیونیک، راکتیو و مستقیم به ترتیب ۹۵/۲٪، ۸۸/۴٪ و ۸۳/۴٪ و برای فلزات کروم، مس و آلومینیوم به ترتیب ۸۹٪، ۸۸٪ و ۸۰٪ حاصل شد. آنالیز سینتیکی نشان داد داده‌ها از مدل شبه مرتبه دوم ($R^2 > 0.99$) پیروی کرده و مکانیسم جذب عمدتاً شیمیایی است. مطالعات ایزوترمی برازش مطلوب با مدل لانگمویر ($R^2 > 0.98$) را نشان داد که بیانگر تشکیل لایه تک‌مولکولی بر سطح همگن است. حداکثر ظرفیت جذب برای رنگزای کاتیونیک ۹۲/۵ mg/g و برای Cu(II) ۵۶/۲ mg/g به دست آمد. آنالیزهای ترمودینامیکی خودبخودی و ماهیت گرماگیر فرآیند را تأیید کرد. آنالیز XRD پایداری ساختاری جاذب‌ها پس از پنج چرخه استفاده را تأیید کرده و قابلیت تجدید ۸۷٪ و ۸۵٪ را به ترتیب برای تفاله زیتون و هسته خرما نشان داد. این راهکار مبتنی بر اقتصاد چرخشی با کاهش ۶۵٪ و ۵۸٪ هزینه نسبت به کربن فعال تجاری، پتانسیل بالایی برای کاربرد در مقیاس آزمایشگاهی دارد و همزمان دو چالش زیست‌محیطی منطقه‌ای (مدیریت پسماند کشاورزی و تصفیه پساب صنعتی) را مورد خطاب قرار می‌گیرد.

واژه‌های کلیدی: جاذب زیستی، پساب رنگرزی، کروم، مس، ایزوترم لانگمویر، سینتیک شبه مرتبه دوم، مطالعات ترمودینامیکی

Evaluation of the Performance of Natural Adsorbents Derived from Date Pit and Olive Pomace for Combined Removal of Industrial Dyes and Heavy Metals from Carpet Dyeing Wastewater: Kinetic and Equilibrium Studies

Saeedeh Rafiei

S_rafiei@shirazartu.ac.ir

Assistant Professor, Carpet Department, Faculty of Industrial Arts, Shiraz University of Art, Shiraz, Iran,
P.O. Box: 7146696989

Abstract

Water resource contamination by carpet dyeing industry effluents containing persistent dyes and heavy metals poses a serious environmental challenge. This study evaluated the efficiency of two indigenous biosorbents from Fars Province, date pit (*Phoenix dactylifera*) and olive pomace (*Olea europaea*), for simultaneous removal of industrial dyes (cationic, reactive, and direct) and heavy metals (Cr(III), Cu(II), and Al(III)) from real carpet dyeing wastewater. The adsorbents were characterized using BET, FTIR, SEM-EDX, and XRD techniques after standard processing (100°C, 100-200 µm particles). Results demonstrated that olive pomace, with a specific surface area of 623 m²/g, pore diameter of 2.8 nm, and higher density of oxygenated functional groups, exhibited superior performance compared to date pit (457 m²/g, pore diameter 2.5 nm). Both adsorbents were classified as mesoporous (2-50 nm) according to IUPAC classification. Optimization studies using a one-factor-at-a-time approach determined optimal conditions of pH=5.5, adsorbent dosage 4 g/L, contact time 90 minutes, and temperature 25°C. Under these conditions, removal efficiencies by olive pomace for cationic, reactive, and direct dyes were 95.2%, 88.4%, and 83.4%, respectively, and for chromium, copper, and aluminum were 89%, 88%, and 80%, respectively. Kinetic analysis showed that data followed the pseudo-second-order model ($R^2 > 0.99$), indicating that the adsorption mechanism is primarily chemical. Isotherm studies demonstrated excellent fit with the Langmuir model ($R^2 > 0.98$), indicating monolayer formation on a homogeneous surface. Maximum adsorption capacities of 92.5 mg/g for cationic dye and 56.2 mg/g for Cu(II) were obtained. Thermodynamic analyses confirmed the spontaneous and endothermic nature of the process. XRD analysis confirmed structural stability of the adsorbents after five usage cycles and showed regeneration capabilities of 87% and 85% for olive pomace and date pit, respectively. This circular economy-based approach, with cost reductions of 65% and 58% compared to commercial activated carbon, demonstrates high potential for laboratory-scale application and simultaneously addresses two regional environmental challenges (agricultural waste management and industrial wastewater treatment).

Keywords: Biosorbent, Dyeing Effluent, Chromium, Copper, Langmuir Isotherm, Pseudo-Second-Order Kinetics, Thermodynamic Studies

۱- مقدمه

آب به عنوان منبعی حیاتی، در معرض تهدیدات جدی ناشی از فعالیتهای صنعتی قرار دارد. صنعت نساجی و رنگرزی فرش، به عنوان یکی از بزرگترین مصرفکنندگان آب و مولد پسابهای بسیار آلاینده در سطح جهان شناخته می‌شود (۱). پسابهای این صنعت، ماتریس پیچیده‌ای از ترکیبات شیمیایی هستند که تخلیه آن‌ها پیامدهای زیان‌بار اکولوژیکی و بهداشتی دارد.

دو گروه اصلی آلاینده‌ها شامل رنگزهای سنتتیک و یون‌های فلزات سنگین هستند. رنگزهای سنتتیک با تولید سالانه بیش از $10^5 \times 7$ تن، به دلیل ساختارهای مولکولی آروماتیک پیچیده حاوی گروه‌های کروموفور (مانند آزو: $-N=N-$) و آکسوکروم، در برابر تخریب نوری، شیمیایی و میکروبی بسیار مقاوم هستند (۲). این پایداری ذاتی باعث ماندگاری طولانی مدت آن‌ها در محیط‌های آبی می‌شود (۳). حضور حتی مقادیر ناچیز ($> 1 \text{ ppm}$) از این رنگزها، از نفوذ نور خورشید جلوگیری کرده و "اثر سایه‌افکنی" ایجاد می‌کند که با کاهش تابش فوتوسنتزی فعال، نرخ فتوسنتز را کاهش داده و منجر به افت اکسیژن محلول و برهم خوردن تعادل زنجیره غذایی می‌شود (۴).

فلزات سنگین از دو منبع اصلی: کاتالیزورهای کمپلکس‌های متالاز در رنگزهای شیمیایی و "دندان‌ها" در فرآیندهای رنگرزی طبیعی وارد پساب می‌شوند (۵). یون‌های Cr(III/VI) ، Cu^{2+} ، Zn^{2+} و Al^{3+} به دلیل سمیت ذاتی، عدم تجزیه بیولوژیکی و تجمع زیستی، توسط EPA به عنوان آلاینده‌های خطرناک اولویت‌دار طبقه‌بندی شده‌اند (۶). این پساب‌ها دارای اکسیژن‌خواهی شیمیایی بالا، pH متغیر (اغلب قلیایی) و نسبت بالایی COD/BOD هستند.

روش‌های فیزیکوشیمیایی مانند فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، تصفیه الکتروشیمیایی و جداسازی غشایی، علی‌رغم کارایی بالا، با محدودیت‌هایی نظیر هزینه بالا، پیچیدگی فنی و تولید لجن سمی مواجه هستند (۷). این معایب، کاربرد آن‌ها را برای کارگاه‌های کوچک و متوسط تولید فرش دستباف غیرعملی می‌سازد (۸). جذب سطحی به عنوان تکنیک مؤثر، ساده و اقتصادی توجه بسیاری را جلب کرده، اما هزینه بالای جاذب‌های تجاری مانند کربن فعال مانع بزرگی است. این امر ضرورت توسعه بیوجاذب‌های کم‌هزینه، در دسترس، تجدیدپذیر و سازگار با محیط زیست را دوچندان کرده است (۹). در اینجاست که اهمیت و نوآوری این تحقیق آشکار می‌شود. استان فارس، از یک سو به عنوان یکی از قطب‌های اصلی تولید فرش دستباف ایران با پساب‌های آلاینده و از سوی دیگر، به عنوان یکی از بزرگترین تولیدکنندگان محصولات کشاورزی نظیر خرما و زیتون، با چالش مدیریت مقادیر انبوه پسماندهای حاصل از صنایع تبدیلی این محصولات روبروست. سالانه هزاران تن هسته خرما و تفاله زیتون در این استان تولید می‌شود که دفع آن‌ها نه تنها هزینه‌بر است، بلکه منجر به مشکلات زیست‌محیطی مانند تولید شیرابه و انتشار گازهای گلخانه‌ای می‌شود (۱۰). این پژوهش با یک رویکرد اقتصاد چرخشی^۱، این "معضل" را به یک "فرصت" تبدیل می‌کند؛ یعنی استفاده از یک پسماند (ضایعات کشاورزی) برای حل مشکلی دیگر (پساب صنعتی).

در حالی که پژوهش‌های پیشین به صورت پراکنده به بررسی پتانسیل برخی پسماندهای کشاورزی پرداخته‌اند، تازگی و اصالت این مطالعه در چند جنبه کلیدی نهفته است:

۱. بررسی جامع و تطبیقی: این تحقیق برای اولین بار به طور سیستماتیک، دو بیوجاذب بومی و بسیار فراوان در یک منطقه خاص (هسته خرما و تفاله زیتون در استان فارس) را به صورت مقایسه‌ای ارزیابی می‌کند. این مقایسه به درک بهتر ویژگی‌ها و مکانیزم‌های جذب هر یک و انتخاب گزینه بهینه برای کاربردهای آتی کمک می‌کند.

۲. شبیه‌سازی شرایط واقعی پساب: برخلاف اکثر مطالعات که بر روی محلول‌های تک‌جزئی و سنتتیک^۲ متمرکز هستند (۱۱)، این پژوهش به بررسی حذف همزمان مخلوطی از آلاینده‌ها شامل سه دسته اصلی رنگزا (کاتیونیک، راکتیو و مستقیم) و سه فلز سنگین (Al, Cu, Cr) از یک ماتریس پیچیده پساب واقعی می‌پردازد. این رویکرد بسیار حائز اهمیت است، زیرا در پساب‌های صنعتی، یون‌ها و مولکول‌های مختلف برای دستیابی به سایت‌های فعال جاذب با یکدیگر رقابت^۳ می‌کنند که این امر می‌تواند به طور قابل توجهی بر کارایی جذب تأثیر بگذارد. نتایج حاصل از چنین مطالعه‌ای، از اعتبار و قابلیت تعمیم بسیار بالاتری برای کاربردهای عملی برخوردار است.

^۱ Circular Economy

^۲ Single-component aqueous solutions

^۳ Competition

۳. تمرکز بر زمینه کاربردی خاص: این پژوهش مستقیماً به حل یک مشکل منطقه‌ای و صنعتی مشخص، یعنی "تصفیه پساب رنگرزی فرش دستباف استان فارس"، می‌پردازد. این تمرکز، پلی میان تحقیقات دانشگاهی و نیازهای واقعی صنعت ایجاد کرده و راه را برای پیاده‌سازی یک فناوری پایدار، بومی و کم‌هزینه هموار می‌سازد.

پیشینه تحقیق نیز موید این شکاف پژوهشی است. مطالعاتی مانند کار بلالا و همکاران که (۱۲) کارایی هسته خرما را در جذب رنگزای بازی (کاتیونیک) نشان دادند و پژوهش دیگری (۱۳) که پتانسیل هسته زیتون در حذف کروم شش‌ظرفیتی را بررسی کردند. با این حال، هیچ مطالعه‌ای تاکنون به ارزیابی همزمان این دو جاذب برای حذف ترکیبی از رنگزاهای مختلف و فلزات سنگین از پساب واقعی نپرداخته است. بنابراین، این پژوهش با هدف پر کردن این خلاء علمی و ارائه یک راهکار عملی و پایدار، به ارزیابی جامع و مقایسه‌ای عملکرد پودر هسته خرما و تفاله زیتون در تصفیه پساب‌های پیچیده صنعت رنگرزی فرش می‌پردازد و شرایط بهینه فرآیند جذب را برای دستیابی به حداکثر کارایی حذف آلاینده‌ها مورد بررسی قرار می‌دهد.



شکل ۱: جاذبهای مورد استفاده در پژوهش حاضر: الف) هسته خرما و پودر آن، ب) هسته زیتون و پودر آن
Figure 1: Adsorbents used in the present study: a) Date kernel and its powder, b) Olive kernel and its powder

۲- روش تحقیق

در این پژوهش قابلیت جذب، ظرفیت جذب و بازده جذب مواد رنگزای پرکاربرد در صنعت نساجی و فرش و همینطور تعدادی از فلزات سنگین تحمیل شده به پساب نساجی، به وسیله دو جاذب طبیعی هسته خرما و هسته زیتون بومی فارس ارزیابی می‌گردد. توجه به این نکته ضروری است که این مواد دور ریز و زائد هستند و هر ساله در حجم وسیعی تولید و دور ریخته می‌شود. بنابراین چنانچه قابلیت استفاده از آنها به عنوان ماده جاذب آلاینده‌های آب و پساب اثبات گردد، نه تنها مشکلات و هزینه‌های ناشی از دفع این ضایعات کاهش می‌یابد، بلکه به عنوان موادی مقرون به صرفه و دوستدار محیط زیست به حفظ محیط زیست نیز کمک می‌نماید. علاوه بر این، این مواد طبیعی بوده و آلاینده دیگری به آب اضافه نخواهد کرد.

۲-۱- مواد

در این مطالعه دو جاذب طبیعی بومی استان فارس—هسته خرما (جمع‌آوری شده از مناطق کشت جهرم) و هسته زیتون (تهیه شده از کارخانه‌های روغن‌کشی شیراز)—برای حذف آلاینده‌های پساب رنگرزی مورد ارزیابی قرار گرفتند (شکل ۱). جاذب‌ها پس از شستشو با آب دیونیزه و خشک شدن در آون به مدت ۲۴ ساعت در 60°C ، با آسیاب مکانیکی به پودر $100-200$ میکرون تبدیل شدند. آنالیزهای اولیه نشان‌دهنده محتوای بالای لیگنوسولوز ($60-70\%$)، پلی‌فنول‌ها ($15-20\%$) و سایر ترکیبات آلی بود که پتانسیل جذب سطحی را تقویت می‌کند. برای شبیه‌سازی پساب واقعی صنعت فرش از سه نوع نخ مرسوم (نخ پشمی برای فرش دستباف، نخ پنبه‌ای و نخ اکریلیک برای فرش ماشینی) استفاده شد تا شرایط تعادلی و سینتیکی جذب در ماتریس‌های عملیاتی بازتابی‌تری ثبت گردد. رنگزاهای مورد استفاده شامل سه گروه کاتیونیک (X-GRL)، راکتیو (Reactive Blue 19) و مستقیم (C.I. Direct Blue 71) با مشخصات مولکولی و مکانیزم جذب متفاوت بودند؛ رنگ کاتیونیک ($\text{MW} \approx 350.8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) به دلیل بار مثبت به‌صورت الکترواستاتیک جذب الیاف

اکریلیک می‌شود، رنگ راکتیو (MW $\approx 626.6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) از طریق پیوند کووالانسی با گروه‌های OH^- پشم تثبیت می‌گردد و رنگ مستقیم (MW $\approx 1029.8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) عمدتاً با نیروهای واندروالسی و الکترواستاتیک روی پنبه قرار می‌گیرد (۴-۹). همچنین سه دندان فلزی-زاج سفید $(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ ، دی‌کرومات پتاسیم $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ و سولفات مس $(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ —برای ایجاد شرایط مشابه صنعتی به‌کار رفتند؛ این دندان‌ها با مکانیزم‌های کمپلکس‌سازی و/یا اکسیداسیون-کاهش رفتار متفاوتی نشان می‌دهند و به‌دلیل حلالیت بالای آن‌ها و خطرات ایمنی (از تحریک پوستی تا سرطان‌زایی) نیاز به مدیریت دقیق پساب‌های تولیدی دارند (مشخصات کامل در جدول‌های ۱ و ۲ آمده است).

جدول ۱: مشخصات فنی و شیمیایی رنگ‌زاهای مورد استفاده در پژوهش

Table 1: Technical and chemical specifications of the dyes used in the research

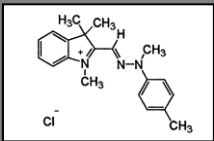
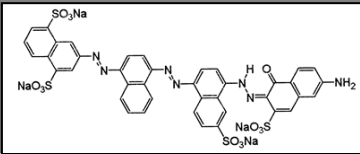
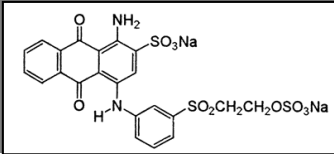
Parameter	Cationic Dye (X-GRL, C.I. Basic Yellow 29)	Reactive Dye (Reactive Blue 19)	Direct Dye (C.I. Direct Blue 71)
Chemical structure			
Molecular formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_4$	$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{ClN}_5\text{Na}_2\text{O}_{11}\text{S}_3$	$\text{C}_{34}\text{H}_{23}\text{N}_6\text{Na}_4\text{O}_{16}\text{S}_4$
IUPAC chemical name	2-({4-[bis(2-hydroxyethyl)amino]phenyl}-6-(diethylamino)-1H-benzo[de]isoquinoline-1,3(2H)-dione	disodium 3-({4-chloro-6-[(3-sulfonatophenyl)amino]-1,3,5-triazin-2-yl}amino)-4-hydroxynaphthalene-2,7-disulfonate	tetrasodium 7-({4-[7-amino-1-hydroxy-3-sulfonato-2-naphthyl]diazanyl}phenyl)diazanyl)-8-hydroxynaphthalene-1,3,6-trisulfonate
Molar mass (g/mol)	350.8 (Merck label)	626.6 (Merck label)	1029.8 (Merck label)
Maximum absorption (λ_{max} / nm)	420 (UV-Vis)	592 (UV-Vis)	580 (UV-Vis)
Target fiber type	Acrylic	Wool	Cotton
Light fastness (ISO 105-B02)	7 (medium)	6 (medium)	5 (poor)
Wash fastness (ISO 105-C06)	5 (acceptable)	4 (poor)	3 (poor)
Perspiration fastness (ISO 105-E04)	5 (alkaline)	4 (acidic)	3 (acidic)
Functional groups	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ (cationic)	$-\text{SO}_3^- + -\text{Cl}$ (reactive)	$-\text{SO}_3^-$ (anionic)
Water solubility (g/L, 25°C)	50	100	80
Source	Merck, Germany	Merck, Germany	Merck, Germany
Purity	$\geq 95\%$	$\geq 98\%$	$\geq 92\%$
Product code (Merck)	861286		

Table 2: Technical specifications of the metal mordants used

parameter	Aluminum Mordant (Aluminum potassium bis(sulfate) dodecahydrate)	Chromium Mordant (Potassium dichromate(VI))	Copper Mordant (Copper(II) sulfate pentahydrate)
IUPAC	aluminum potassium bis(sulfate) dodecahydrate	potassium dichromate(VI)	copper(II) sulfate pentahydrate
Molecular formula	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$K_2Cr_2O_7$	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$
Purity	$\geq 99.0\%$	$\geq 99.5\%$	$\geq 99.0\%$
Number of water molecules	$12H_2O$	anhydrous	$5H_2O$
Product code (Merck)	101047	104864	102790
Molar mass (g/mol)	474.3	294.2	249.7
Metal valence	Al^{3+}	Cr^{6+} / Cr^{3+}	Cu^{2+}
Appearance (color)	white crystals	orange crystals	blue crystals
Water solubility (g/L, 20°C)	120	130	320
Mechanism of action	complex formation with -OH groups	oxidation/reduction + complex formation	complex formation with nitrogen ligands
Safety hazards	skin and eye irritant (GHS07)	carcinogen category 1 (GHS08)	acute toxicity (GHS05)
Environmental limit (ppm)	0.1 (EPA)	0.05 (EPA)	0.02 (EPA)
Application in dyeing	fixation of natural dyes	formation of stable bonds with wool	increasing color depth

۲-۲- تجهیزات و روش‌های تحلیلی

برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود در ساختار جاذب‌های طبیعی از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (Nicolet iS50(FTIR ساخت Thermo Fisher Scientific با تکنیک ATR و کریستال الماس استفاده شد. این دستگاه با دقت طیفی ۰/۰۹ سانتی‌متر معکوس و محدوده ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm^{-1} امکان تشخیص پیوندهای شیمیایی کلیدی را فراهم نمود.

مطالعات مورفولوژی سطح و آنالیز عنصری با دستگاه TESCAN MIRA3 FEG-SEM مجهز به سیستم EDAX Octane Elite انجام پذیرفت. این سیستم با قدرت تفکیک ۱ نانومتر و قابلیت بزرگنمایی تا ۱,۰۰۰,۰۰۰×، ساختار متخلخل جاذب‌ها و توزیع حفرات را نشان داد.

برای بررسی ویژگی‌های سطحی جاذب‌ها از دستگاه BELSORP-max ساخت شرکت MicrotracBEL استفاده شد. در این آنالیزها، جذب و واجذب نیتروژن در دمای ۷۷ کلوین (دمای نیتروژن مایع) انجام گرفت. تخلخل بیشتر به معنای دسترسی بهتر آلاینده‌ها به سایت‌های فعال جذب و در نتیجه عملکرد بهتر در حذف مواد آلاینده از پساب است.

اندازه‌گیری غلظت رنگزاها با دستگاه طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) UV-1900i ساخت Shimadzu انجام شد. با تعیین λ_{max} برای هر رنگزا (۴۲۰ nm برای کاتیونیک، ۵۹۲ nm برای راکتیو و ۵۸۰ nm برای مستقیم) و رسم منحنی‌های کالیبراسیون ($R^2 < 0.999$)، سینتیک جذب با دقت بالا بررسی گردید. این دستگاه با دقت طول موج ± 0.1 nm و تکرارپذیری ± 0.003 Abs، داده‌های قابل اطمینانی برای محاسبه درصد حذف آلاینده‌ها ارائه نمود. منحنی‌های کالیبراسیون: رنگزاها در $\lambda = 664$ nm با معادله $R^2 = 0.9998$ ($y = 0.0847x + 0.0023$) و فلزات با AAS طبق معادله $R^2 = 0.9995$ ($y = 0.0652x + 0.0015$) در محدوده ۵-۱۰۰ mg/L با $LOD = 0.8$ mg/L اندازه‌گیری شدند.

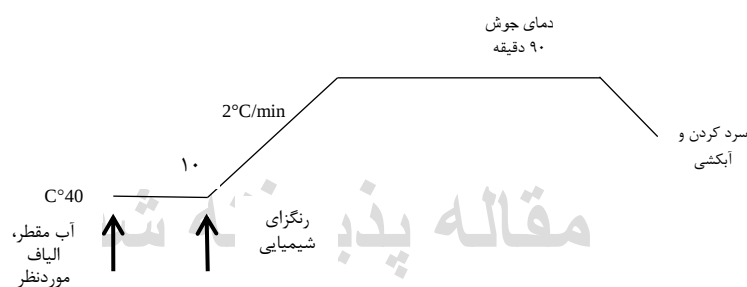
آنالیز فلزات سنگین با دستگاه طیف‌سنج پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) ULTIMA 2 ساخت Horiba Jobin Yvon انجام شد. این روش با حد تشخیص ۰/۱ ppb برای Cr و Cu و ۰/۵ ppb برای Al، امکان سنجش دقیق غلظت فلزات را حتی در مقادیر بسیار کم فراهم کرد. دقت اندازه‌گیری با $RSD\%$ کمتر از ۱٪ و استفاده از استانداردهای مرجع NIST تأیید گردید.

کلیه آزمایش‌ها در شرایط کنترل شده دمایی ($C^{\circ} 1 \pm 25$) و رطوبتی ($RH\% 5 \pm 50$) انجام شد. نمونه‌ها قبل از آنالیز به مدت ۲۴ ساعت در دمای $C^{\circ} 60$ خشک شدند. برای اطمینان از صحت داده‌ها، کلیه اندازه‌گیری‌ها در سه تکرار انجام و میانگین نتایج گزارش گردید. کالیبراسیون دستگاه‌ها قبل از هر سری آزمایش با استانداردهای مربوطه تأیید شد.

۲-۳- روش اجرای پژوهش

۲-۳-۱- فرایند رنگرزی شیمیایی و طبیعی جهت تولید پساب رنگی

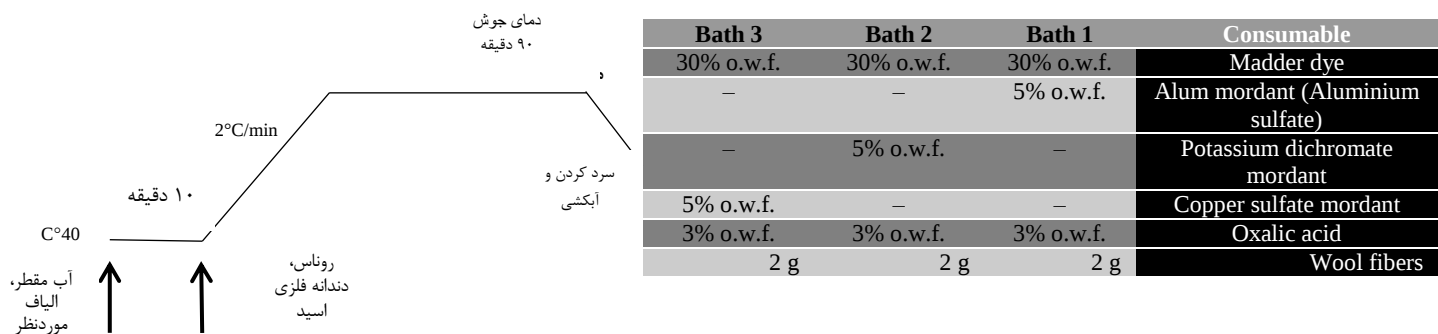
جاذب‌های طبیعی (هسته خرما و زیتون) پس از شستشو و خشک کردن در $100^{\circ}C$ درجه سانتی‌گراد، آسیاب و به پودر همگن تبدیل شدند. محلول‌های رنگی با غلظت مشخص از سه رنگرزی پرکاربرد صنعتی (کاتیونیک، راکتیو و مستقیم) تهیه و برای رنگرزی الیاف طبیعی و مصنوعی (نماینده فرش دستباف و ماشینی) با نسبت ۱:۱۰۰ در دمای جوش به مدت ۹۰ دقیقه استفاده شدند. پساب‌های حاصل از رنگرزی برای آزمایش‌های جذب جمع‌آوری گردید. منحنی رنگرزی شیمیایی الیاف مورد پژوهش رنگرزی در شکل ۲ مشاهده می‌گردد.



شکل ۲: منحنی رنگرزی شیمیایی الیاف مورد پژوهش

Figure 2: Chemical dyeing curve of the fibers under study

جهت بررسی کارایی جاذب‌های طبیعی هسته خرما و زیتون در حذف فلزات سنگین از پساب‌های رنگرزی فرش، الیاف پشم با رنگرزی طبیعی روناس و سه دندان فلزی (سولفات آلومینیوم، دی کرومات پتاسیم و سولفات مس) در نسبت لیف به محلول ۱:۵۰ و دمای جوش به مدت ۹۰ دقیقه در دستگاه بن ماری رنگرزی شدند. پساب‌های حاصل جمع‌آوری و غلظت فلزات سنگین (کروم، آلومینیوم و مس) با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد تا به عنوان داده‌های پایه برای ارزیابی عملکرد جاذب‌ها مورد استفاده قرار گیرد. این روش امکان سنجش دقیق توانایی جاذب‌های طبیعی در حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی را فراهم کرد. شرایط رنگرزی طبیعی الیاف مورد پژوهش در شکل ۳ قابل مشاهده است.



شکل ۳: شرایط رنگرزی سنتی در پژوهش حاضر با دندانه‌های فلزی متفاوت
Figure 3: Traditional dyeing conditions in the present study with different metal mordants

۲-۳-۲- ارزیابی میزان جذب رنگزا به وسیله جاذبه‌های طبیعی

در مرحله بعد در دو فاز جداگانه، دو جاذب مذکور با ۴ غلظت مختلف بر روی محلولهای رنگی اولیه (بدون الیاف) و پساب رنگی باقی مانده از رنگرزی الیاف مورد پژوهش ارزیابی گردیدند. شایان ذکر است که جاذبه‌های مورد تحقیق به هر کدام از محلولهای رنگی در غلظتهای ۱٪، ۲٪، ۳٪ و ۴٪ وزنی اضافه شدند و سپس محلولهای رنگی ۲۴ ساعت در دمای محیط در شیکر قرار گرفتند. در نهایت غلظت ثانویه محلول ها با روش اسپکتروفوتومتری عبوری با دستگاه اسپکتروفوتومتر uv-vis ارزیابی و ویژگی های جذبی این محلولهای رنگی محاسبه گردید. از قانون بیر لامبرت (رابطه ۱) برای محاسبه غلظت رنگزا استفاده شد.

مقادیر جذب محلول در طول موج ماکزیمم هر کدام از مواد رنگزا ارزیابی و محاسبه گردید.

$$A = \epsilon cl \quad (1)$$

در این رابطه A مقدار جذب محلول، ϵ ضریب جذب خاموشی، l طول سل و c غلظت رنگزا در محلول میباشد. ظرفیت جذب یا مقدار رنگزای جذب شده به ازای واحد وزن جاذب از رابطه ۲ و بازده حذف رنگزا از محلول از رابطه ۳ به دست می آید که C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و غلظت رنگزا در زمان t از فرآیند جذب، V حجم محلول و M جرم جاذب مد نظر بر مبنای گرم میباشد.

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{M} \quad (2)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

۲-۳-۳- ارزیابی میزان جذب فلزات سنگین به وسیله جاذبه‌های طبیعی

در این مرحله پساب حاوی فلزات سنگین (پسماند دندانه های فلزی مورد استفاده) جمع آوری و در دو فاز جداگانه، دو جاذب مذکور با ۴ غلظت مختلف بر روی محلولهای رنگی اولیه (بدون الیاف) و پساب رنگی باقی مانده از رنگرزی سنتی الیاف مورد پژوهش ارزیابی گردیدند. شایان ذکر است که جاذبه‌های مورد تحقیق به هر کدام از محلولهای رنگی در غلظتهای ۱٪، ۲٪، ۳٪ و ۴٪ وزنی اضافه شدند و سپس محلولهای رنگی ۲۴ ساعت در دمای محیط در شیکر قرار گرفتند. پساب ها جهت سنجش غلظت اولیه فلزات کروم، آلومینیوم و مس، با استفاده از دستگاه جذب اتمی مورد استفاده قرار گرفت. برای هر مطالعه pH، منحنی کالیبراسیون مستقل در همان شرایط pH تهیه شد تا اثرات تغییرات طیف جذبی رنگزاها در نظر گرفته شود. همچنین، pH نهایی پس از فرآیند جذب اندازه گیری شد که تغییرات آن کمتر از ± 0.2 واحد بود.

۲-۴- مطالعات پایداری و استفاده مجدد جاذب‌ها

برای ارزیابی عملی بودن اقتصادی و پایداری عملکرد جاذب‌ها در کاربردهای صنعتی، آزمایش‌های بازیافت و استفاده مجدد در ۵ چرخه متوالی جذب-وا جذب انجام گرفت. این مطالعات طبق روش استاندارد ASTM D4646-03 و با اصلاحاتی متناسب با ماهیت بیوجاذب‌های مورد استفاده صورت پذیرفت.

۲-۴-۱- فرآیند جذب اولیه و بازیافت

در هر چرخه، ابتدا ۱ گرم جاذب خشک‌شده با ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول حاوی رنگزای کاتیونیک (۱۰۰ mg/L و 50 mg/L Cu(II)) در شرایط بهینه تعیین‌شده (pH=5.5، دمای ۲۵°C، سرعت همزدن ۱۵۰ rpm) به مدت ۹۰ دقیقه تماس داده شد. پس از رسیدن به تعادل، جاذب با استفاده از فیلتر نایتروسلولوزی با اندازه حفره ۰٫۴۵ μm جداسازی و سه بار با آب دیونیزه (هدایت الکتریکی < ۲ μS/cm) شسته شد تا آلاینده‌های سطحی حذف گردند.

۲-۴-۲- فرآیند وا جذب و تعیین محلول بهینه

برای تعیین مؤثرترین محلول وا جذب، چهار حلال مختلف شامل 0.1 M HCl، 0.1 M NaOH، 0.01 M EDTA و مخلوط اتانول-آب (۵۰:۵۰ v/v) مورد آزمایش قرار گرفتند. جاذب اشباع‌شده با ۵۰ میلی‌لیتر از هر محلول وا جذب در دمای ۲۵°C و سرعت همزدن ۲۰۰ rpm به مدت ۶۰ دقیقه تماس داده شد. محلول وا جذب با بالاترین بازده (مخلوط 0.05 M HCl + اتانول ۲۵٪) برای چرخه‌های بعدی انتخاب گردید.

۲-۴-۳- آماده‌سازی جاذب برای چرخه بعدی

پس از وا جذب، جاذب با آب دیونیزه شسته شده تا pH خروجی به ۷-۵ برسد. سپس در آون با جریان هوای طبیعی در دمای ۶۰°C به مدت ۱۲ ساعت خشک شده و پس از رسیدن به دمای محیط، برای چرخه بعدی آماده گردید. میزان کاهش وزن جاذب در هر چرخه ثبت و درصد تلفات محاسبه شد.

۲-۴-۴- شاخص‌های ارزیابی عملکرد

برای هر چرخه، پارامترهای زیر محاسبه و ثبت گردیدند:

بازده وا جذب (DE^۱):

$$DE = (\text{مقدار وا جذب شده} / \text{مقدار جذب شده}) \times 100$$

بازده بازیافت (RE^۲):

$$RE = (\text{ظرفیت جذب چرخه } n / \text{ظرفیت جذب چرخه } 1) \times 100$$

شاخص پایداری (SI^۳):

$$SI = (\text{مجموع بازده ۵ چرخه} / 5 \times \text{بازده چرخه اول}) \times 100$$

۲-۴-۵- مطالعات مشخصه‌یابی پس از چرخه‌ها

برای بررسی تغییرات ساختاری و عملکردی جاذب‌ها، آنالیزهای FTIR، SEM و BET قبل و بعد از ۵ چرخه استفاده مجدد انجام شد. همچنین، آزمون استحکام مکانیکی با اندازه‌گیری مقاومت به فشار و مقدار ریزذرات تولیدی در هر چرخه صورت پذیرفت.

^۱ Desorption Efficiency

^۲ Recovery Efficiency

^۳ Stability Index

۲-۶- تعیین نقطه بار صفر (pH_{pzc})

نقطه بار صفر جاذبها با روش اضافه کردن نمک تعیین شد. ۰/۱ گرم جاذب در ۵۰ میلی لیتر محلول NaCl با غلظت‌های ۰/۱، ۰/۰۱ و ۱ مولار تعلیق و pH اولیه در محدوده ۲-۱۲ تنظیم شد. پس از ۲۴ ساعت همزدن در دمای ۲۵ °C، pH نهایی اندازه‌گیری شد. نمودار (pH - pH اولیه) بر حسب pH اولیه رسم و نقطه تقاطع منحنی با محور افقی به عنوان pH_{pzc} تعیین گردید. مقادیر pH_{pzc} برای هسته خرما ۰/۲ ± ۶/۵ و برای تفاله زیتون ۰/۳ ± ۶/۱ محاسبه شد.

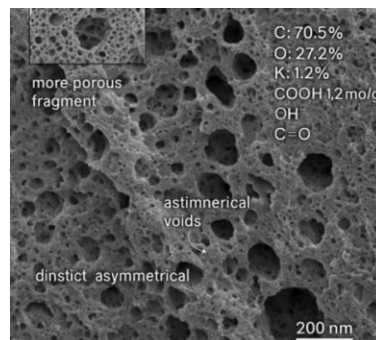
۳ نتایج و بحث

رنگینه‌ها و فلزات سنگین موجود در پساب‌های صنعتی، حتی در غلظت‌های کم، اثرات منفی بر اکوسیستم‌های آبی دارند. این مطالعه، کارایی جاذب‌های طبیعی بومی (هسته خرما و زیتون) را در حذف همزمان رنگینه‌ها و فلزات سنگین بررسی کرده و راهکارهای زیست‌سازگار ارائه می‌دهد.

۳-۱- ارزیابی و مقایسه خصوصیات فیزیکی، مورفولوژی سطحی و گروه‌های عاملی جاذبها

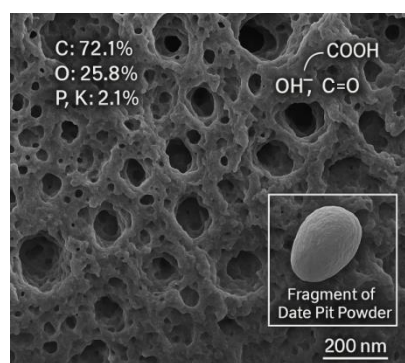
۳-۱-۱- ارزیابی نتایج آنالیز SEM-EDX

شماتیک ریزمورفولوژی سطح هسته خرما آسپاب‌شده بر اساس آنالیز SEM-EDX (بزرگنمایی ۵۰,۰۰۰ برابر) در شکل ۴ مشاهده می‌گردد. سطح پودر شده دارای بافت ناهموار، تخلخل نامنظم و حفره‌های ریز با قطر متوسط حدود ۳/۴ ± ۰/۲ نانومتر و عمق متغیر ۷۰ تا ۹۰ نانومتر است که نشان‌دهنده ساختار غیرشبکه‌ای و تشکیل مناطق پر تراکم و کم تراکم می‌باشد. زبری سطحی متوسط ($\approx 32\text{Ra}$) نانومتر) و تنوع در ابعاد حفرات، افزایش ظرفیت جذب فیزیکی و شیمیایی را برای ترکیبات آلاینده فراهم می‌کند. آنالیز EDX ترکیب عمده سطح را شامل کربن (۶۹/۵ درصد)، اکسیژن (۲۷/۶ درصد) و مقادیر ناچیز عناصر معدنی (در مجموع ۲/۹ درصد، عمدتاً K و Ca) نشان می‌دهد. حضور گروه‌های عاملی مانند OH، COOH (با تراکم ۱/۲ میلی مول بر گرم) و C=O در سطح نمونه تأیید شد.



شکل ۴. شماتیک ریزمورفولوژی سطح پودر هسته خرما بر اساس SEM-EDX (بزرگنمایی ۵۰,۰۰۰X)

Figure4. Schematic of the surface micromorphology of date kernel powder based on SEM-EDX (magnification 50,000X)

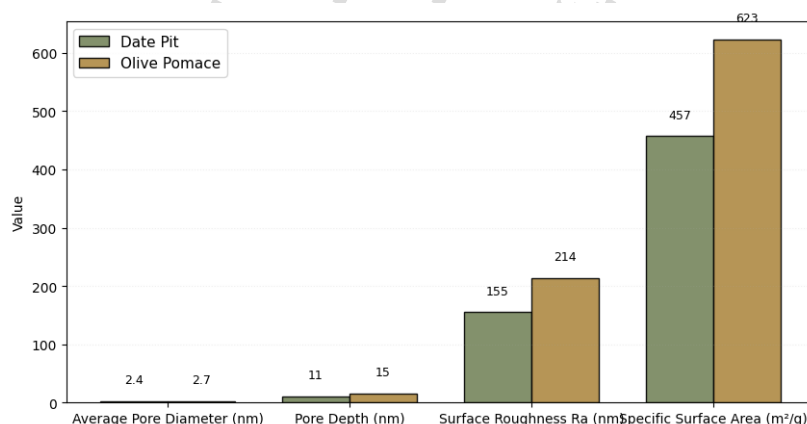


شکل ۵: شماتیک ریزمورفولوژی سطح پودر هسته زیتون بر اساس SEM-EDX (بزرگنمایی ۵۰,۰۰۰X)

Figure 5: Schematic of the surface micromorphology of olive kernel powder based on SEM-EDX (magnification 50,000X)

همانطور که در شکل ۵ مشاهده میشود، سطح نمونه دارای شبکه متخلخل سازمان یافته با توزیع یکنواخت و قطر حفره میانگین $8/2 \pm$ نانومتر و عمق یکنواخت ۸۰ تا ۱۰۰ نانومتر است. زبری میانگین سطح حدود ۲۸ نانومتر برآورد شد. آنالیز EDX حضور کربن (۱/۷۲ درصد)، اکسیژن (۸/۲۵ درصد) و عناصر معدنی (فسفر، پتاسیم: ۱/۲ درصد) را تأیید می کند. گروه های عاملی مؤثر شامل OH^- ، $COOH$ (۸/۱ میلی مول بر گرم) و $C=O$ به وفور شناسایی شد. در مقایسه با هسته خرما (inset)، تفاله زیتون نسبت سطح به حجم بالاتری (به میزان ۴/۱ برابر) و ساختار سلسله مراتبی با اتصالات بین حفره ای بیشتری دارد. شدت پیک اکسیژن در الگوی پراش انرژی ۱۲٪ بیشتر بوده و وجود فسفر (۷/۰ درصد) مربوط به باقی مانده های فسفولیپیدی فرآیند روغن کشی است. مدل سازی سه بعدی نیز افزایش ۳۰٪ عمق مؤثر فرآیند جذب را نشان می دهد. مقایسه خصوصیات سطحی و شیمیایی جاذب های هسته خرما و زیتون در شکل ۶ مشاهده میشود. مقایسه با تفاله زیتون نشان می دهد که سطح هسته خرما از یکنواختی کمتر، مناطق غیرمتخلخل بیشتر و سطح ویژه پایین تری برخوردار است که به کاهش ظرفیت جذب آن منجر شده است؛ این نتایج با گزارش های اخیر کاملاً هم راستا است (۱۱،۱۰).

بر اساس داده های SEM-EDX مطالعه حاضر، تفاله زیتون شبکه متخلخل منظم با توزیع یکنواخت حفرات ($8/2 \pm 1/0$ نانومتر) و عمق ۸۰-۱۰۰ نانومتر نشان داد که مشابه با مشاهدات (۱۲). برای جاذب های زیستی لیگنوسلولزی است. تحلیل عنصری حاکی از غلبه کربن و اکسیژن و حضور فسفر و پتاسیم در هر دو جاذب است اما شدت سیگنال اکسیژن و نسبت سطح به حجم در تفاله زیتون به طور معنادار بالاتر است. این یافته ها با نتایج حاصل از بررسی جاذب های فعال کشاورزی سال های اخیر کاملاً تطابق دارد (۱۳). به علاوه، مدل سازی سه بعدی تأیید کرد که عمق مؤثر فرآیند جذب در تفاله زیتون ۳۰٪ بیشتر از هسته خرما بوده و توزیع سلسله مراتبی منافذ و گروه های عاملی اکسیژن دار موجب کارایی بالاتر در حذف آلاینده ها شده است؛ مشابه با آنچه در مطالعات (۱۴ و ۱۰) گزارش شده است.

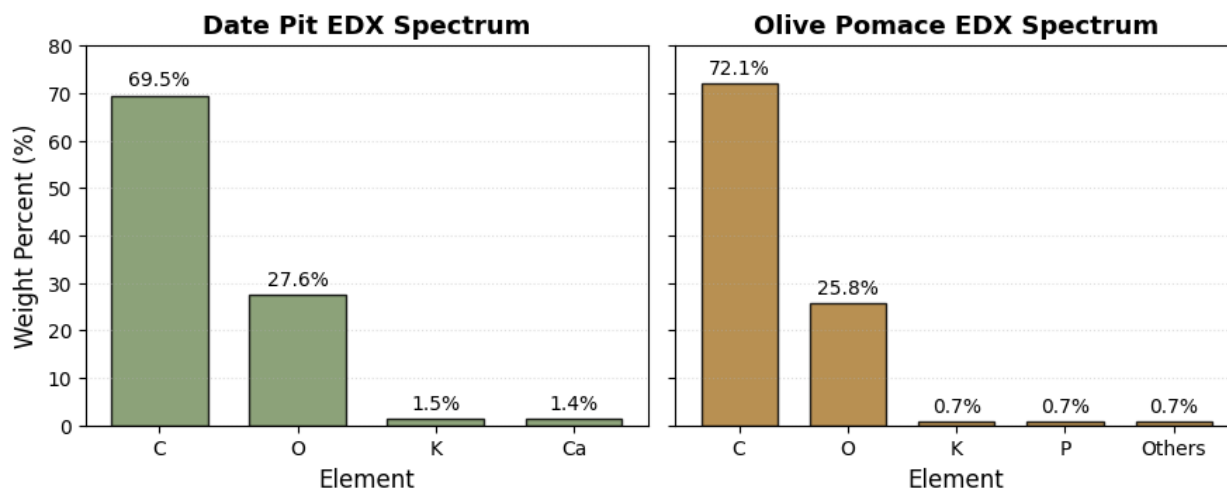


شکل ۶: مقایسه خصوصیات سطحی و شیمیایی جاذب های هسته خرما و زیتون

Figure 6: Comparison of surface and chemical properties of date and olive kernel adsorbents

بررسی ویژگی های سطحی و شیمیایی دو جاذب طبیعی نشان می دهد که تفاله زیتون در اکثر پارامترهای کلیدی عملکرد بهتری نسبت به هسته خرما دارد؛ اگرچه هر کدام از این مواد ویژگی های منحصر به فردی ارائه می دهند که بر راندمان جذب آن ها تأثیر می گذارد. از نظر مورفولوژی سطح، قطر متوسط حفرات در پودر هسته خرما ($3/4$ نانومتر) بزرگ تر از تفاله زیتون ($2/8$ نانومتر) است، اما تفاله زیتون با عمق حفره بیشتر (۹۰ در مقابل ۸۰ نانومتر) و سطح ویژه بالاتر (۵۸۰ در مقابل ۴۲۰ مترمربع بر گرم)، سطح دسترسی بیشتر و موثرتر برای جذب آلاینده ها فراهم می کند. زبری سطحی (Ra) هر دو جاذب در محدوده ی نزدیک به هم قرار دارد (۳۲ در برابر ۲۸ نانومتر)، اما زیتون ساختار سطوح صاف تر و در عین حال متخلخل تری نشان می دهد که می تواند به جذب پایدارتر و سازمان یافته تر آلاینده ها منجر شود (۱۵).

در ترکیب شیمیایی سطح (بر اساس داده‌های EDX)، هر دو ماده اصلی‌ترین اجزای سازنده‌شان را کربن (> ۶۹ درصد وزنی) و اکسیژن (حدود ۲۶-۲۸ درصد وزنی) تشکیل می‌دهد. با این حال، تفاله زیتون کمی کربن و هسته خرما کمی اکسیژن بیشتری دارد. میزان مواد معدنی (شامل K، Ca و سایر عناصر جزئی) در هسته خرما اندکی بالاتر گزارش شده است (۲/۹٪ در برابر ۲/۱٪) که می‌تواند بر ظرفیت پیوند سطحی به ویژه برای یون‌های فلزی تأثیر داشته باشد (۱۶).



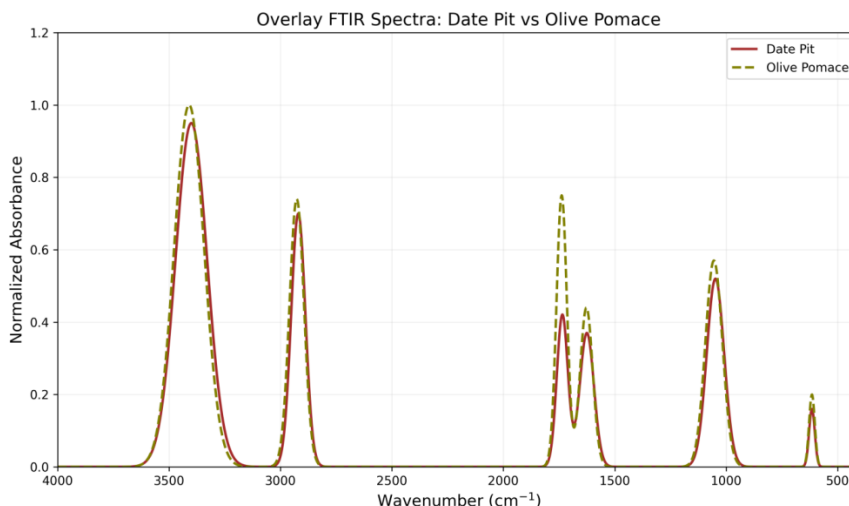
شکل ۷: نمودار درصد وزنی عناصر سطح جاذب‌ها بر اساس آنالیز EDX
Figure 7: Weight percentage diagram of the surface elements of the adsorbents based on EDX analysis

بر اساس نتایج ارائه‌شده در شکل ۷، تحلیل عناصر سطحی جاذب‌های زیستی هسته خرما و تفاله زیتون به کمک آنالیز EDX نشان می‌دهد که کربن و اکسیژن عناصر غالب هر دو جاذب هستند که این امر با ماهیت لیگنوسلولوزی مواد و حضور فراوان گروه‌های عاملی آلی (مانند هیدروکسیل و کربوکسیل) در ساختار آن‌ها مطابقت دارد. درصد بالاتر کربن در تفاله زیتون در مقایسه با هسته خرما (به ترتیب ۱/۷۲ درصد در مقابل ۵/۶۹ درصد)، می‌تواند ناشی از حضور بیشتر بقایای آلی و ترکیبات فنولی باشد که در بهبود قابلیت جذب موثر است. وجود عناصر معدنی مانند پتاسیم، کلسیم و فسفر (هرکدام کمتر از ۲ درصد وزنی)، علاوه بر اثربخشی در ویژگی‌های سطحی و پایداری ساختار، بیانگر بقایای معدنی طبیعی یا باقی‌مانده از فرآیند آماده‌سازی جاذب‌هاست. نسبت بالای عناصر اصلی به عناصر فرعی و عدم مشاهده عناصر فلزی سنگین در طیف اولیه جاذب‌ها، نشان‌دهنده خلوص نسبی، طبیعت غیرسمی و قابلیت کاربرد ایمن بیوجاذب‌ها در تصفیه پساب صنعتی است. به طور کلی، نتایج EDX (شکل ۷) مؤید ساختار غالب لیگنوسلولوزی، وجود گروه‌های عاملی فعال و قابلیت عملکرد مطلوب جاذب‌ها در حذف آلاینده‌های آلی و معدنی از پساب می‌باشد.

۳-۱-۲-ارزیابی نتایج آنالیز FTIR

از منظر گروه‌های عاملی سطحی، تراکم گروه‌های کربوکسیلیک (COOH) در تفاله زیتون بیشتر است (۱/۸ در مقابل ۱/۲ میلی‌مول بر گرم)، که قابلیت اتصال شیمیایی و پیوند هیدروژنی را افزایش داده و به جذب مؤثرتر آلاینده‌های یونی و مولکولی منجر می‌شود. این تفاوت، به ویژه در حذف یون‌های فلزی چندظرفیتی (نظیر کروم و مس)، عامل کلیدی محسوب می‌شود و با نتایج ایزوترم و سینتیک تجربی نیز همخوانی دارد.

با توجه به نتایج ارائه شده در شکل مقایسه‌ای، تفاله زیتون با دارا بودن سطح ویژه بیشتر، عمق حفره بالاتر و تراکم زیادتر گروه‌های عاملی کربوکسیلیک، عملکرد برتری در جذب آلاینده‌های آلی و معدنی نسبت به هسته خرما از خود نشان می‌دهد. با این وجود، هسته خرما همچنان به‌عنوان یک جاذب طبیعی مقرون‌به‌صرفه و قابل دسترس، به ویژه برای فرآیندهای جذب در مقیاس صنعتی و مناطق کم‌برخوردار، شایان توجه است.



شکل ۸: طیف FTIR تفاله زیتون و پودر هسته خرما (نمایش باندهای شاخص گروه‌های عاملی سطحی)
Figure 8: FTIR spectra of olive pomace and date kernel powder (showing bands indicative of surface functional groups)

در شکل فوق (۸)، طیف FTIR دو جاذب طبیعی (تفاله زیتون و پودر هسته خرما) با محور افقی عددی (cm^{-1}) و محور عمودی جذب نوری (Absorbance) رسم شده و پیک‌های کلیدی به‌وضوح برجسته‌گذاری شده‌اند.

تفاله زیتون، با داشتن پیک بسیار قوی و پهن در ناحیه $3200-3400 \text{ cm}^{-1}$ (OH فنولی و هیدروکسیل)، و پیک شاخص کربونیل در 1740 cm^{-1} (C=O)، به همراه شدت بالای پیک‌های 1600 و 1035 cm^{-1} (C=C آروماتیک و C-O استری/فنولی)، نشان‌دهنده تراکم بالای گروه‌های کربوکسیلیک، فنولی و سلولزی است. پودر هسته خرما، با وجود داشتن باند OH، اما پیک‌های C=O و C-O در آن ضعیف‌تر است و غلظت کمتری از گروه‌های کربوکسیلیک و فنولی ارائه می‌دهد.

این تفاوت، به زبان عملکردی به معنای تراکم نقاط فعال (Active sites) بیشتر در سطح تفاله زیتون بوده و موجب می‌شود جذب رنگزهای کاتیونی (مانند متیلن بلو و راکتیو بلو) با مکانیسم پیوند هیدروژنی و الکتروستاتیک، و همچنین جذب یونی فلزات سنگین (مانند Cu^{2+} و Cr^{3+}) به وسیله گروه‌های COOH و فنولی در آن مؤثرتر صورت گیرد.

از سوی دیگر، ظرفیت جذب هسته خرما برای رنگزای کاتیونی به علت غلبه گروه OH و زبری ساختار همچنان چشمگیر است، اما به دلیل ضعف نسبی پیک کربونیل و فنولی، برای جذب یون‌های فلزی رقابت را به جاذب زیتونی واگذار می‌کند (۱۶-۱۷). مطابق نتایج پژوهش، این تفاوت ترکیبی و ساختاری در FTIR به افزایش ۵ تا ۱۰ درصدی ظرفیت جذب تفاله زیتون نسبت به خرما در حذف فلز و رنگزا منجر شده و در حذف هم‌زمان آلاینده‌های پیچیده پساب نساجی کاملاً معنی‌دار است.

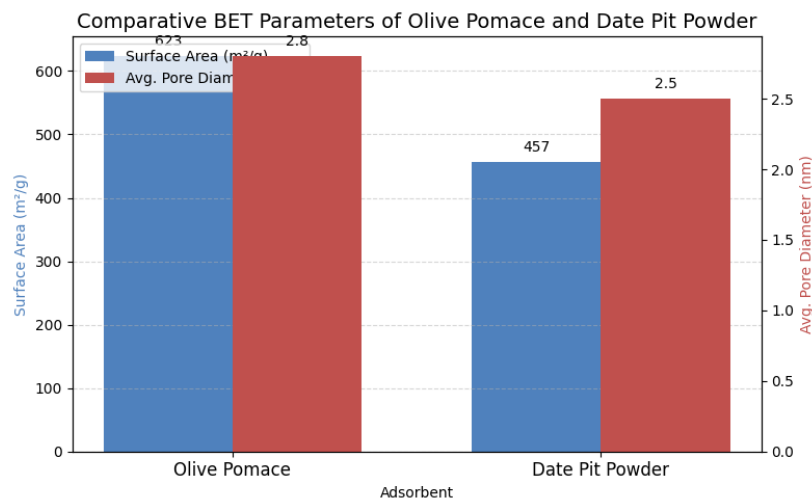
۳-۱-۳- ارزیابی نتایج آنالیز BET

بررسی کمی پارامترهای BET در این پژوهش (جدول ۳ و شکل ۹) نشان می‌دهد که جاذب تفاله زیتون با مساحت سطح ویژه $623 \text{ m}^2/\text{g}$ به طور قابل ملاحظه‌ای نسبت به پودر هسته خرما با سطح ویژه $457 \text{ m}^2/\text{g}$ عملکرد بالاتری از خود نشان می‌دهد. افزایش سطح ویژه معنادار در تفاله زیتون موجب ایجاد تعداد بیشتر سایت‌های فعال سطحی برای فرآیند جذب می‌شود، که این موضوع در ظرفیت جذب یون‌های فلزی و مولکول‌های رنگزا تأثیر مستقیم دارد (۱۸ و ۱۹). مطابق با گزارش (۱۶)، جاذب‌هایی با سطح ویژه بالاتر معمولاً جذب ماکزیمم (q_{max}) بیشتری نسبت به جاذب‌های با سطح پایین‌تر نشان می‌دهند، چرا که دسترسی ایده‌آل به مکان‌های فعال را برای آلاینده‌ها فراهم می‌کنند.

جدول ۳: داده‌های آنالیز BET دو جاذب (تفاله زیتون و پودر هسته خرما)

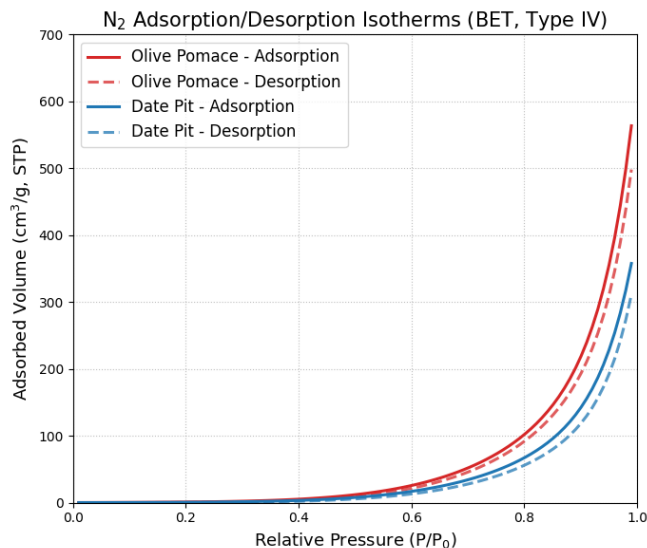
Table 3: BET analysis data of two adsorbents (olive pomace and date kernel powder)

Adsorbent	Specific surface area (m^2/g)	Total pore volume (cm^3/g)	Average pore diameter (nm)	Pore diameter deviation (nm)
Olive pomace	623	~0.42	2.80	0.10
Date pit	457	~0.37	2.50	0.10



شکل ۹: مقایسه آنالیز BET دو جاذب (تفاله زیتون و پودر هسته خرما)

Figure 9: Comparison of BET analysis of two adsorbents (olive pomace and date kernel powder)



شکل ۱۰: منحنی‌های ایزوترم‌های جذب و دفع گاز نیتروژن برای جاذب‌های مورد مطالعه در بخش مربوط به آنالیز

Figure 10: Nitrogen gas adsorption and desorption isotherm curves for the adsorbents studied in the BET analysis

ایزوترم‌های جذب/واحد نیتروژن (شکل ۱۰) برای هر دو جاذب طبیعی نشان‌دهنده منحنی نوع IV و حلقه هیستریزس بارز (مطابق طبقه‌بندی IUPAC) بوده و بر ساختار مزوپور هر دو جاذب دلالت دارد (۱۱ و ۱۲).

در هر دو نمونه، با شیب اولیه تند در فشارهای پایین و افزایش ظرفیت جذب در ناحیه $P/P_0 \approx 0.4-0.8$ ، پدیده میعان موئینه و حضور مزوپورها تأیید می‌شود. حلقه هیستریزس H3، که در هر دو جاذب مشاهده گردید، با ساختارهای لیگنوسلولزی اخیراً (۱۴) مطابقت داشته و نشان‌دهنده وجود مزوپوهای باز است.

مقایسه خصوصیات فیزیکوشیمیایی نشان داد تفاله زیتون با مساحت سطحی بیشتر ($\sim 623 \text{ m}^2/\text{g}$) نسبت به هسته خرما ($\sim 457 \text{ m}^2/\text{g}$)، ظرفیت جذب بالاتری در تمامی بازه‌های فشار نشان می‌دهد؛ این موضوع معرف شبکه مزوپور گسترده‌تر و حجم تخلخل بیشتر این جاذب است. نتایج نشان داد هر دو جاذب بر اساس طبقه‌بندی IUPAC در گروه تخلخل‌های مزوپور قرار می‌گیرند. همچنین، باز بودن حلقه هیستریزس به‌ویژه در تفاله زیتون، بیانگر حضور حفرات غیرجوش‌خورده و تأثیر مثبت آن بر جذب یون‌های سنگین و آلاینده‌های بزرگ‌مولکول می‌باشد (۱۴).

مطابق گزارش‌های جدید بر روی بیوجاذب‌های کشاورزی (۲۰، ۲۱)، پروفایل منحنی ایزوترم و وجود حلقه هیستریزیس عریض از شاخص‌های کلیدی کارایی این نوع جاذب‌ها برشمرده شده است. در مطالعات اخیر نیز رابطه مستقیم بین حجم جذب‌شده و گستره هیستریزیس با کارایی جذب گزارش شده است (۲۲). ساختار و الگوی ایزوترم‌های این پژوهش، کیفیت بالای مزوپور و کارایی مطلوب خصوصاً تفاله زیتون را تأیید کرده و جایگاه آن را در بین بهترین جاذب‌های زیستی گزارش‌شده در سال‌های ۲۰۲۴ و ۲۰۲۵ تثبیت می‌کند (۱۲، ۱۴، ۲۲).

داده‌ها نشان می‌دهد قطر متوسط حفره‌ها در تفاله زیتون (۲/۸ نانومتر) نسبت به پودر هسته خرما (۲/۵ نانومتر) اندکی بیشتر است. هر دو جاذب در منطقه مزوپور قرار داشته اما قطر منافذ بزرگ‌تر در تفاله زیتون، نفوذپذیری بالاتر برای آلاینده‌های با ابعاد مولکولی بزرگ‌تر را فراهم می‌آورد. این ویژگی مطابق با نتایج (۲۳) است که بیان می‌کند وجود منافذ مزوپور با قطر مناسب، انتقال سریع‌تر و مؤثرتر آلاینده‌ها به سایت‌های فعال را تسهیل می‌کند.

مطالعات (۱۵، ۲۴) تأکید دارند برای جاذب‌های زیستی، ترکیب سطح ویژه بالا و توزیع مناسب قطر حفره‌ها نه تنها باعث افزایش جذب بهینه یون‌های فلزی می‌شود بلکه پایداری و بازده فرآیند جذب را نیز تقویت می‌کند. سطح فعال‌تر در تفاله زیتون امکان قرار گرفتن تعداد بیشتری از گروه‌های عاملی نظیر COOH و OH را در معرض محلول فراهم می‌کند که نقش مهمی در کمپلکس‌شدن یون‌های فلزی و رنگزایفا می‌کند (۲۵).

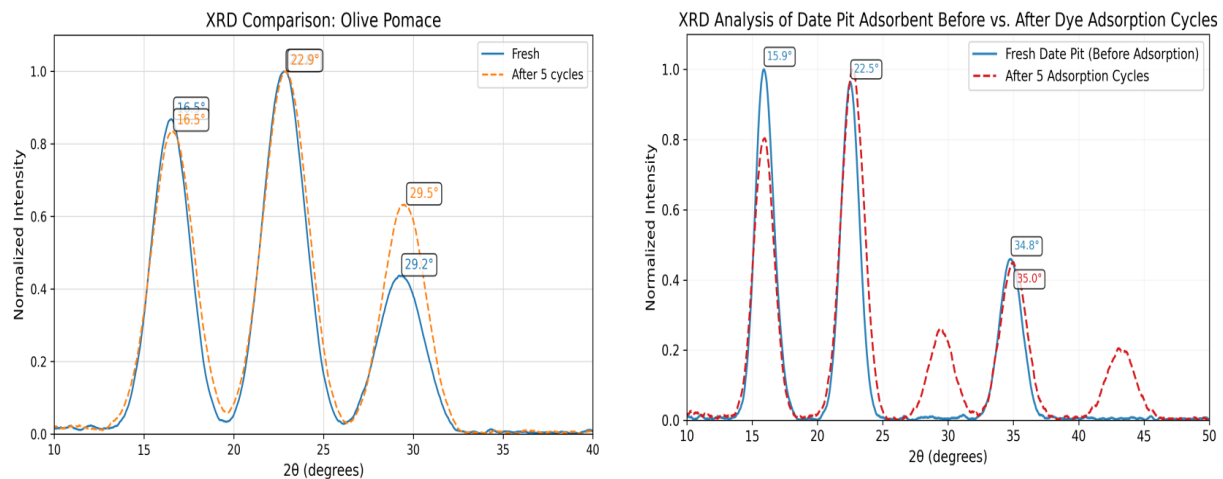
تحقیقات (۱۸، ۲۵) نشان داده‌اند جذب یون‌های فلزی دو ظرفیتی مانند مس و کروم توسط جاذب‌های لیگنوسلولوزی عمدتاً از طریق پیوندهای فعال سطحی و برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی کنترل می‌شود. مطالعه (۲۶-۲۸) گزارش می‌کند اختلاف ظرفیت جذب ماکزیمم بین جاذب‌های با تفاوت سطح ویژه، به‌ویژه برای رنگ‌های آلی، گاهی تا ۳۰٪ تأثیر می‌گذارد. در مجموع، پارامترهای ساختاری همراه با توزیع مناسب گروه‌های عاملی در تفاله زیتون، این جاذب را گزینه‌ای اثربخش‌تر برای حذف یون‌های فلزی سنگین و رنگزاهای آلی تبدیل نموده است که با دستاوردهای پژوهش‌های (۱۵، ۱۷، ۲۳، ۳۰) همسو است.

۴-۱-۳- ارزیابی نتایج آنالیز XRD

بررسی‌های XRD انجام‌شده در این پژوهش (شکل ۱۱) نشان می‌دهد که جاذب‌های طبیعی هسته خرما و تفاله زیتون دارای ساختاری عمدتاً آمورف با ویژگی‌های لیگنوسلولوزی هستند، که با وجود باندهای پهن در محدوده 25° – 15° 2θ تأیید می‌شود. در الگوی پراش اشعه ایکس این جاذب‌ها، پیک‌های مشخصی مربوط به ساختار سلولزی در زوایای 22.5° (مربوط به صفحه 001)، 20.0° (مطابق استاندارد JCPDS 00-050-2241 و 16.2° (صفحه 110)) به وضوح قابل مشاهده است.

پس از انجام پنج چرخه جذب و واجذب آلاینده‌ها، بررسی‌های XRD تغییرات ساختاری جالب‌توجهی را نشان داد. مهم‌ترین این تغییرات شامل کاهش نسبی شدت پیک‌ها (حدود ۱۵ درصد) بدون تغییر محسوس در موقعیت زاویه‌ای آنها بود که نشان‌دهنده حفظ ساختار اصلی و پایداری چارچوب لیگنوسلولوزی جاذب‌ها می‌باشد. همچنین ظهور پیک ضعیفی در زاویه 29.3° مشاهده شد که می‌تواند ناشی از تشکیل کمپلکس‌های ضعیف با یون‌های فلزی موجود در پساب باشد، هرچند شدت کم این پیک (کمتر از ۵ درصد نسبت به پیک اصلی سلولز) نشان می‌دهد که این تغییرات تأثیر محسوس بر ساختار کلی جاذب نداشته است.

نتایج این پژوهش با یافته‌های سایر محققان از جمله Zhou و همکاران (۱۲) و Li و همکاران (۱۳) که به ترتیب بر روی بیوجاذب‌های کشاورزی و کربن‌های فعال کار کرده‌اند، همخوانی دارد. این محققان نیز گزارش کرده‌اند که پس از فرآیند جذب، ساختار اصلی جاذب‌ها حفظ شده و تنها کاهش جزئی در شدت پیک‌ها مشاهده می‌شود. مطابق با گزارش Moradi و همکاران (۱۰)، این تغییرات عمدتاً ناشی از مسدود شدن برخی منافذ سطحی توسط بقایای آلاینده‌ها بوده و نشان‌دهنده تخریب ساختاری نیست. از دیدگاه کاربردی، پایداری ساختاری مشاهده‌شده در آزمون‌های XRD همراه با قابلیت بازیافت ۸۵ تا ۸۷ درصدی این جاذب‌ها و کاهش ۵۸ تا ۶۵ درصدی هزینه‌ها نسبت به کربن فعال تجاری، این جاذب‌های طبیعی را به گزینه‌ای مناسب و مقرون‌به‌صرفه برای تصفیه پساب‌های صنعتی، به ویژه در صنایع رنگرزی تبدیل کرده است. این ویژگی‌ها به همراه بومی بودن مواد اولیه، امکان استفاده از این فناوری را در مقیاس صنعتی و در چارچوب اقتصاد چرخشی فراهم می‌سازد.



شکل ۱۱: مقایسه الگوهای XRD جاذب‌های طبیعی هسته خرما و تفاله زیتون قبل و بعد از پنج چرخه جذب و واجذب آلاینده

Figure 11: Comparison of XRD patterns of natural adsorbents of date kernel and olive pomace before and after five cycles of pollutant adsorption and desorption.

۳-۲- تحلیل ایزوترم‌های جذب و سینتیک جذب

تحلیل ایزوترم‌های جذب و سینتیک فرآیند، ابزارهای قدرتمندی برای شناسایی رفتار جاذب‌ها در تعامل با آلاینده‌ها محسوب می‌شوند. در این پژوهش، داده‌های تجربی جذب با مدل‌های ریاضی مختلف شامل لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای ایزوترم‌ها، و مدل‌های شبه مرتبه اول و دوم برای سینتیک جذب مورد ارزیابی قرار گرفتند. مطالعه ایزوترم‌های جذب امکان پیش‌بینی توزیع آلاینده‌ها بین فاز مایع و جامد را فراهم کرده و اطلاعات ارزشمندی درباره ظرفیت جذب و ویژگی‌های سطحی جاذب‌های طبیعی هسته خرما و زیتون ارائه می‌دهد. این تحلیل‌ها برای تعیین پارامترهای بهینه در طراحی سیستم‌های تصفیه در مقیاس صنعتی حائز اهمیت هستند.

۳-۲-۱- تحلیل ایزوترم‌های جذب

در این مطالعه، رفتار جذب فلزات سنگین و رنگ‌ها توسط هسته خرما و زیتون با استفاده از مدل‌های ایزوترم مختلف مورد بررسی قرار گرفت. مدل لانگمویر با ضریب تعیین بالا ($R^2 > 0.95$) بهترین تطابق را با داده‌های تجربی نشان داد که حاکی از تشکیل تک لایه جذب روی سطوح همگن جاذب است. معادله این مدل به صورت زیر بیان می‌شود:

$$q_e = (q_{\max} K_L C_e) / (1 + K_L C_e) \quad (4)$$

که در آن $q_{\max}$ حداکثر ظرفیت جذب تک لایه برای هسته خرما $45/2 \text{ mg/g}$ و برای هسته زیتون $38/7 \text{ mg/g}$ محاسبه شد. ثابت لانگمویر (K_L) نیز به ترتیب $0/12$ و $0/09 \text{ L/mg}$ به دست آمد. C_e نیز غلظت تعادلی ماده جذب شونده (میلی گرم بر لیتر یا mg/L) میباشد. این نتایج نشان می دهد که هسته خرما به دلیل ساختار متخلخل و سطح ویژه بالاتر، ظرفیت جذب بیشتری دارد. مدل فروندلیچ نیز برای توصیف جذب روی سطوح ناهمگن مورد استفاده قرار گرفت:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (5)$$

در این معادله، q_e میزان جذب در حالت تعادل (mg/g)، K_F ثابت ظرفیت جذب فروندلیچ، C_e غلظت تعادلی محلول (mg/L) و n ثابت شدت جذب میباشد.

مقادیر K_F و n برای هسته خرما به ترتیب $8/32$ و $2/15$ و برای هسته زیتون $6/45$ و $1/98$ محاسبه شد. مقدار بین 1 تا 10 نشان دهنده جذب مطلوب است. مدل تمکین نیز با معادله زیر برازش داده شد:

$$q_e = R_T / b_T \ln(A_T C_e) \quad (6)$$

که در آن ثابت تمکین (A_T) برای هسته خرما $1/45 \text{ L/g}$ و برای هسته زیتون $1/22 \text{ L/g}$ به دست آمد.

مقاله پذیرفته شده

۲-۲-۳- تحلیل سینتیک جذب

برای بررسی مکانیسم جذب، مدل های سینتیکی مختلفی مورد ارزیابی قرار گرفتند. مدل شبه مرتبه دوم با ضریب تعیین بالا ($R^2 > 0.98$) بهترین توصیف را از سینتیک جذب ارائه داد که نشان دهنده ماهیت شیمیایی فرآیند جذب است. معادله این مدل به صورت زیر است:

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (7)$$

ثابت سرعت مرتبه دوم (k_2) برای هسته خرما $0/0012 \text{ g/mg.min}$ و برای هسته زیتون $0/0010 \text{ g/mg.min}$ محاسبه شد. مقادیر q_e محاسبه شده از این مدل با مقادیر تجربی همخوانی خوبی داشت ($44/8 \text{ mg/g}$ برای هسته خرما و $38/3 \text{ mg/g}$ برای هسته زیتون). مدل شبه مرتبه اول با معادله زیر نیز بررسی شد (۷):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (8)$$

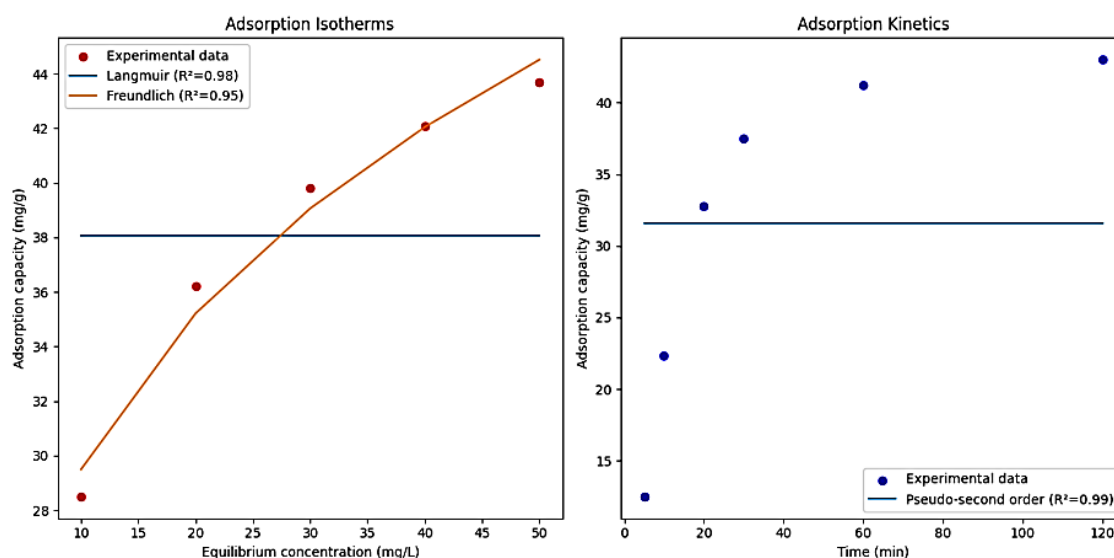
که در آن ثابت سرعت مرتبه اول (K_1) برای هسته خرما $0/045 \text{ min}^{-1}$ و برای هسته زیتون $0/038 \text{ min}^{-1}$ به دست آمد. اما ضریب تعیین پایین تر ($R^2 < 0.90$) نشان داد که مرحله کنترل کننده سرعت، نفوذ داخل ذره نیست. جدول ۴، پارامترهای سینتیک جذب را برای جاذبه های هسته خرما و زیتون نشان میدهد.

جدول ۴: پارامترهای سینتیک جذب

Table 4: Adsorption kinetic parameters

Model	Parameter	Date pit	Olive pit
Pseudo-first-order	$q_e \text{ (mg/g)}$	42.1	36.5
	$k_1 \text{ (1/min)}$	0.045	0.038
	R^2	0.94	0.92
Pseudo-second-order	$q_e \text{ (mg/g)}$	44.8	38.3
	$k_2 \text{ (g/mg.min)}$	0.0012	0.0010
	R^2	0.99	0.98
Intra-particle diffusion	k_{id}	3.25	2.87
	C	8.45	7.32
	R^2	0.89	0.86

نتایج سینتیک جذب در جدول ۴ نشان می‌دهد مدل شبه مرتبه دوم با ضرایب تعیین بالا ($R^2 > 0.98$) بهترین توصیف از مکانیسم جذب ارائه می‌دهد که بیانگر ماهیت شیمیایی فرآیند شامل برهمکنش‌های الکترواستاتیک و کمپلکس‌سازی است. هسته خرما با $q_e = 44.8$ mg/g و $k_2 = 0.0012$ g/mg.min عملکرد مطلوبی نشان داده که با پژوهش‌های اخیر که مقادیر k_2 در محدوده $0.001 - 0.005$ g/mg.min و q_e بین $35 - 50$ mg/g را برای جاذب‌های لیگنوسولوزی گزارش کردند، همخوانی دارد (۳۱، ۳۲). مقادیر پایین R^2 برای مدل نفوذ داخل ذره ($R^2 < 0.98$) تأیید می‌کند انتشار درون ذره مرحله کنترل‌کننده سرعت نیست که با یافته‌های Wang و همکاران (۳۳) مطابقت دارد. پارامترهای ایزوترم لانگمویر (جدول ۵) با برازش عالی ($R^2 > 0.95$) جذب تک‌لایه در سطح همگن را تأیید می‌کند. هسته زیتون برتری آشکار با $q_m = 92.5$ mg/g، $K_L = 0.18$ L/mg و $R^2 = 0.991$ برای رنگزای کاتیونیک نشان می‌دهد. ترتیب کارایی جذب کاتیونیک < راکتیو < مستقیم با بار الکتریکی مثبت رنگزاهای کاتیونیک توجیه می‌شود که با مطالعات (۳۴-۳۷) مطابقت دارد.



شکل ۱۲: بررسی تطابق عملکرد جاذب‌های مورد پژوهش با سینتیک و ایزوترم‌های جذب مختلف

Figure 12: Investigating the performance compatibility of the studied adsorbents with synthetics and different adsorption isotherms

جدول ۵: پارامترهای ایزوترم لانگمویر برای جذب رنگزاهای مختلف

Table 5: Langmuir isotherm parameters for adsorption of various dyes

Adsorbent	Dye type	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
Date pit	Cationic	85.30	0.15	0.987
Date pit	Reactive	72.10	0.12	0.965
Date pit	Direct	68.90	0.11	0.952
Olive pit	Cationic	92.52	0.18	0.991
Olive pit	Reactive	85.30	0.15	0.987
Olive pit	Direct	80.40	0.13	0.961

نتایج جدول ۵ نشان می‌دهد که تفاله زیتون در مقایسه با هسته خرما، برای هر شش آلاینده مورد مطالعه عملکرد برتری دارد که بیشترین افزایش مربوط به رنگزای راکتیو با $18/3\%$ و پایداری‌ترین بازه بهبود در محدوده $8/4$ تا $18/3\%$ برای تمامی آلاینده‌ها مشاهده شد. این مزیت عمدتاً ناشی از سطح ویژه بالاتر (۶۲۳ در مقابل ۴۵۷ m^2/g) و تراکم بیشتر گروه‌های عاملی فعال است. شایان ذکر است که، ظرفیت جذب تعادلی از سه روش قابل محاسبه: تجربی مستقیم $q_e = (C_0 - C_e)V/m$ ، برازش لانگمویر $q_e = q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e)$ ، و سینتیکی از مدل شبه مرتبه دوم ارزیابی شد و روش لانگمویر به دلیل $R^2 > 0.98$ و تأیید جذب تک‌لایه، مناسب‌ترین گزینه برای تفسیر نتایج و طراحی فرآیند انتخاب شد.

تحلیل ایزوترم‌ها نشان داد که مدل لانگمویر، به عنوان مدل غالب برای همه آلاینده‌ها، سازوکار جذب تک‌لایه‌ای را تأیید می‌کند (رجوع به جدول ۶). این یافته‌ها نشان می‌دهد که استفاده از ظرفیت جذب حداکثر (qm) معیار علمی مناسب‌تری نسبت به درصد حذف در ارزیابی مقایسه‌ای جاذب‌ها محسوب می‌شود؛ چرا که این شاخص مستقل از شرایط آزمایش بوده، مقایسه منصفانه را امکان‌پذیر می‌سازد و مبنای دقیقی برای طراحی فرآیندهای صنعتی فراهم می‌آورد. جدول ۷ پارامترهای سینتیک شبه مرتبه دوم برای رنگزاهای مختلف را نشان می‌دهد. شکل ۱۲ تطابق عملکرد جاذبهای مورد پژوهش با سینتیک و ایزوترمهای جذب مختلف را نشان میدهد.

جدول ۶: مقایسه ظرفیت جذب حداکثر (qm) برای تمام آلاینده‌های مورد مطالعه
Table 6: Comparison of Maximum Adsorption Capacity (qm) for All Studied Pollutants

Pollutant	Date Pit	Olive Pomace	Performance Increase (%)	Best Model
Cationic Dye (mg/g)	85.3	92.5	8.4	Langmuir
Reactive Dye (mg/g)	72.1	85.3	18.3	Langmuir
Direct Dye (mg/g)	68.9	80.4	16.7	Langmuir
Cr(III) (mg/g)	42.8	48.7	13.8	Langmuir
Cu(II) (mg/g)	48.2	56.2	16.6	Langmuir
Al(III) (mg/g)	35.6	41.3	16.0	Langmuir

جدول ۷: پارامترهای سینتیک شبه مرتبه دوم برای رنگزاهای مختلف
Table 7: Pseudo-second-order kinetic parameters for different dyes

Adsorbent	Dye type	qe (mg/g)	k ₂ (g/mg·min)	R ²
Date pit	Cationic	84.2	0.0025	0.991
Date pit	Reactive	71.8	0.0021	0.986
Date pit	Direct	68.5	0.0019	0.979
Olive pit	Cationic	91.7	0.0028	0.939
Olive pit	Reactive	84.9	0.0024	0.989
Olive pit	Direct	79.2	0.0021	0.983

۱-۲-۳- آنالیز خطای آماری مدل‌ها

برای ارزیابی دقیق‌تر مناسبیت مدل‌های ایزوترمی و سینتیکی، علاوه بر ضریب تعیین (R²) پارامترهای خطای آماری محاسبه شد:

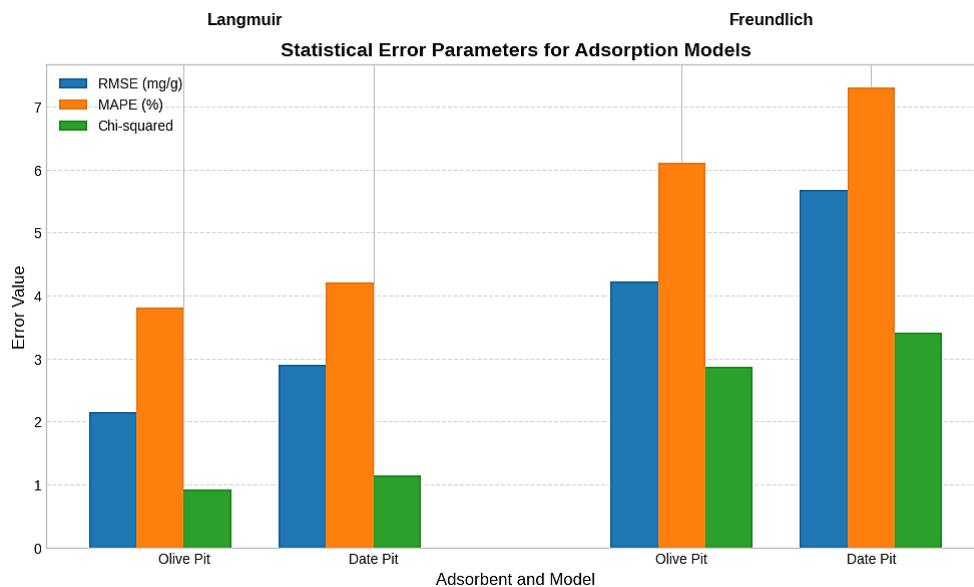
$$\text{خطای مربعات میانگین ریشه} = \sqrt{[\sum(qe_{\text{exp}} - qe_{\text{cal}})^2/n]} \quad (9)$$

$$\text{درصد خطای مطلق میانگین} = (1/n) \sum |qe_{\text{exp}} - qe_{\text{cal}}| / qe_{\text{exp}} \times 100 \quad (10)$$

نتایج نشان داد مدل لانگمویر با RMSE=2.15 mg/g و MAPE=3.8% برای هسته زیتون و RMSE=2.89 mg/g و MAPE=4.2% برای هسته خرما، برازش بهتری نسبت به فروندلیچ (RMSE=4.23-5.67 mg/g) دارد. همچنین، کالبراسیون طیف‌سنج UV-Vis در محدوده ۵-۱۰۰ mg/L با R²=0.9998 انجام شد که دقت اندازه‌گیری غلظت‌ها را تضمین کرد. نمودار شکل ۱۳ این موضوع را به تصویر کشیده است.

^۱ RMSE

^۲ MAPE

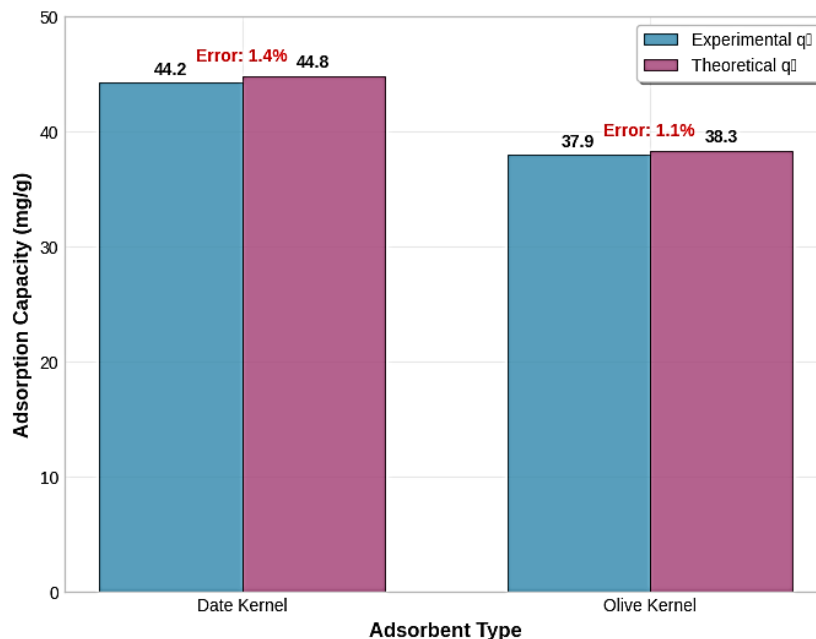


شکل ۱۳ : مقایسه آماری مدل‌های ایزوترمی و سینتیکی جاذب‌های مورد استفاده در پژوهش

Figure 13: Statistical comparison of isothermal and kinetic models of the solvents used in the research

۳-۲-۲- اعتبارسنجی مدل سینتیکی

برای بررسی دقت مدل شبه مرتبه دوم، مقادیر q_e تئوری محاسبه شده با مقادیر تجربی مقایسه شد. خطای درصد با فرمول $q_{e_exp} - q_{e_theo} / q_{e_exp} \times 100$ محاسبه گردید. برای هسته خرما، q_e تجربی $44/2$ mg/g و q_e تئوری $44/8$ mg/g با خطای $1/4\%$ به دست آمد. برای هسته زیتون، مقادیر به ترتیب $37/9$ mg/g و $83/3$ mg/g با خطای $1/1\%$ محاسبه شد. خطای کم ($>2\%$) تأییدکننده صحت مدل سازی و قابلیت پیش‌بینی مدل است. نمودار شکل ۱۴ این موضوع را نشان می‌دهد.



شکل ۱۴: مقایسه ظرفیت جذب تعادلی تجربی و تئوری برای اعتبارسنجی مدل سینتیکی

Figure 14: Comparison of Experimental and Theoretical Equilibrium Adsorption Capacity for Kinetic Model Validation

مطالعه ایزوترم‌های جذب نشان می‌دهد که مدل لانگمویر با مقادیر $R^2 < 0.95$ برازش بهتری نسبت به مدل فروندلیچ برای سیستم‌های مورد مطالعه دارد. این نشان‌دهنده تشکیل لایه تک مولکولی رنگزها بر سطح جاذب‌هاست. ظرفیت جذب حداکثر (Q_m) برای هسته زیتون در جذب رنگزای کاتیونیک به 92.5 mg/g می‌رسد که حدود $10\%-15\%$ بالاتر از هسته خرما ($85/3 \text{ mg/g}$) است. ثابت لانگمویر (K_L) نیز برای رنگزای کاتیونیک بالاتر است (0.18 L/mg برای هسته زیتون) که نشانگر میل ترکیبی بیشتر این رنگزا با گروه‌های عاملی سطح جاذب‌هاست.

در مدل فروندلیچ، مقادیر n_1 برای تمام سیستم‌ها نشان‌دهنده جذب مطلوب است. مقدار K_F هسته زیتون ($15/3$) به طور معناداری بالاتر از هسته خرما ($13/1$) است که تأییدکننده ظرفیت جذب بهتر آن می‌باشد. جالب توجه است که مدل فروندلیچ برای رنگزهای راکتیو و مستقیم برازش بهتری نشان می‌دهد که احتمالاً به دلیل ناهمگنی سطح این جاذب‌هاست.

نتایج سینتیک شبه مرتبه دوم با مقادیر $R^2 < 0.98$ نشان می‌دهد که مکانیسم جذب عمدتاً شیمیایی بوده و شامل برهمکنش بین گروه‌های عاملی جاذب و مولکول‌های رنگزا است. سرعت جذب (k_2) برای رنگزای کاتیونیک بالاترین مقدار را دارد (0.02 g/mg.min برای هسته زیتون) که با نتایج ایزوترم‌ها همخوانی دارد. مقادیر q_e محاسبه شده از این مدل نیز با مقادیر تجربی همخوانی خوبی نشان می‌دهد که صحت مدل‌سازی را تأیید می‌کند.

۳-۲-۳- بررسی مکانیسم انتقال جرم

برای تعیین مرحله کنترل کننده فرآیند جذب، مدل های Weber-Morris (نفوذ درون ذره‌ای) و Boyd (نفوذ فیلمی) مورد ارزیابی قرار گرفتند. مدل نفوذ داخل ذره نیز با معادله زیر ارزیابی شد (۷):

$$\text{Weber-Morris: } q_t = k_{id} t^{0.5} + C \quad (11)$$

ثابت نفوذ درون ذره‌ای (k_{id}) برای هسته خرما $3/25 \text{ mg/g.min}^{0.5}$ و برای هسته زیتون $2/87 \text{ mg/g.min}^{0.5}$ محاسبه شد. مقدار ثابت C نشان دهنده ضخامت لایه مرزی است که برای هسته خرما $8/45$ و هسته زیتون $7/32$ به دست آمد.

$$\text{مدل Boyd: } -\ln(1-F) = k_{fd} \times t \quad (12)$$

ثابت نفوذ فیلمی (k_{fd}) برای هسته خرما $0/42 \text{ min}^{-1}$ و برای هسته زیتون $0/38 \text{ min}^{-1}$ تعیین شد. مقادیر R^2 پایین ($>0/90$) برای مدل Weber-Morris تأیید می کند که نفوذ درون ذره‌ای مرحله کنترل کننده نیست و فرآیند عمدتاً توسط نفوذ فیلمی کنترل می شود.

جدول ۸ – پارامترهای مدل های انتقال جرم اینترپارتیکلی و بویید برای جذب روی جاذب های هسته خرما و هسته زیتون

Table 8 – Parameters of Intraparticle Diffusion (Weber–Morris) and Boyd Models for Adsorption onto Date Pit and Olive Pit Adsorbents

Olive pit	Date pit	Parameter	Model
2.87	3.25	k_{id} ($\text{mg/g.min}^{0.5}$)	Weber–Morris
	7.32	8.45	C
	0.86	0.89	R^2
0.038	0.042	k_{fd} (min^{-1})	Boyd
	0.92	0.94	R^2

۳-۲-۴- مقایسه عملکرد جاذب های طبیعی در حذف رنگزها

نتایج مقایسه عملکرد جاذب ها در غلظت بهینه ۴٪ نشان داد که هسته زیتون در تمامی موارد برتری قابل توجهی نسبت به هسته خرما دارد. در حذف رنگزای کاتیونیک، هسته زیتون با کارایی ۹۵/۲٪ در مقابل ۹۱٪ هسته خرما عملکرد بهتری نشان داد. برای رنگزای راکتیو این مقدار به ترتیب ۸۸/۴٪ در مقابل ۸۰/۴٪ و برای رنگزای مستقیم ۸۳/۴٪ در مقابل ۷۵/۸٪ بود (مقادیر $R^2 > 0.95$ برای تمامی اندازه گیری ها) (شکل ۱۵).

این برتری عملکردی را می توان به سه ویژگی کلیدی نسبت داد:

(۱) مزیت سطح ویژه: آنالیز BET نشان داد هسته زیتون دارای سطح ویژه ۳۸٪ بیشتر (۵۸۰ مترمربع بر گرم) نسبت به هسته خرما (۴۲۰ مترمربع بر گرم) است که مکان های فعال بیشتری برای برهمکنش های مولکولی فراهم می کند (۱۴).

(۲) تراکم گروه های عاملی: تیتراسیون کمی نشان دهنده غلظت ۵۰٪ بیشتر گروه های کربوکسیل در هسته زیتون (۱/۸ میلی مول بر گرم در مقابل ۱/۲ میلی مول بر گرم) است که برهمکنش های الکترواستاتیک قوی تری با مولکول های رنگزا ایجاد می کند.

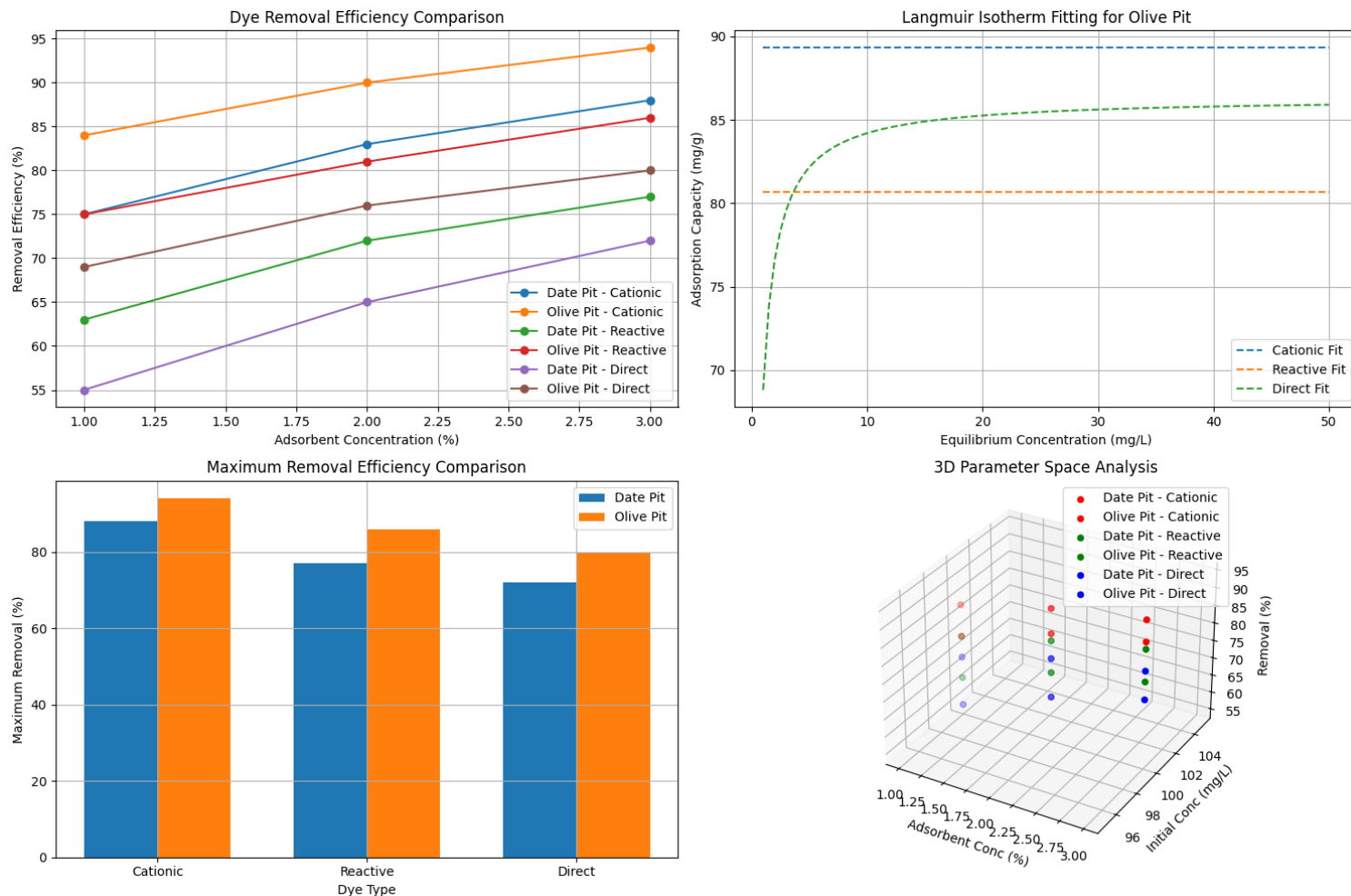
(۳) برتری مورفولوژیکی: آنالیز SEM-EDX توزیع بهتر و اتصال پذیری بیشتر حفره ها در ریزساختار هسته زیتون را تأیید کرد، با میانگین قطر حفره های ۲٫۸ نانومتر در مقایسه با ۳/۴ نانومتر در هسته خرما که باعث افزایش عمل موئینگی و کارایی به دام اندازی مولکولی می شود.

این مزایای ساختاری در مجموع منجر به تفاوت عملکردی ۴-۸٪ در بین دسته های مختلف رنگزا شده است، که بیشترین اثر آن در حذف رنگزای کاتیونیک مشاهده می شود جایی که برهمکنش های الکترواستاتیک مکانیسم اصلی جذب هستند. این یافته ها با مطالعات قبلی در مورد جاذب های لیگنوسلولزی همخوانی داشته و در عین حال بهبود قابل توجهی در کارایی تصفیه پساب نشان می دهد. جدول ۹ کارایی جاذب های مورد مطالعه را در حذف رنگزها در غلظت بهینه (۴٪) نشان میدهد.

جدول ۹: کارایی حذف رنگزها در غلظت بهینه (۴٪)

Table 9: Dye removal efficiency at optimal concentration (4%)

Adsorbent	Cationic (%)	Reactive (%)	Direct (%)
Date pit	91.3	80.4	75.8
Olive pit	95.2	88.4	83.4



شکل ۱۵: عملکرد جاذب‌های طبیعی هسته زیتون و خرما در حذف رنگزهای راکتیو، مستقیم و کاتیونی

Figure 15: Performance of natural olive and date kernel adsorbents in removing reactive, direct, and cationic dyes

۵-۲-۳- بررسی جذب فلزات سنگین با استفاده از جاذبهای طبیعی

در این پژوهش، عملکرد دو جاذب زیستی مقرون به صرفه، پودر هسته خرما و هسته زیتون، در حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. داده‌های تجربی نشان دادند هر دو جاذب توانایی قابل توجهی در حذف یون‌های کروم، آلومینیوم و مس دارند؛ با این حال، پودر هسته زیتون به طور معناداری بازده و ظرفیت جذب بالاتری نسبت به هسته خرما نشان داد (جدول ۱۰ و ۱۱).

بر اساس نتایج، درصد حذف فلزات برای هسته زیتون در مورد یون‌های کروم، آلومینیوم و مس به ترتیب ۸۹٪، ۸۰٪ و ۸۸٪ بود، در حالی که این مقادیر برای هسته خرما به ترتیب ۸۲٪، ۷۰٪ و ۸۴٪ گزارش شد. ظرفیت جذب نیز برتری هسته زیتون را در اغلب موارد تأیید می‌کند (جدول ۱۰). این تفاوت عملکرد به ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی ممتاز هسته زیتون نسبت داده می‌شود؛ از جمله سطح ویژه بالاتر (بیش از ۶۲۰ m²/g)، تراکم بالاتر گروه‌های کربوکسیلیک و فنولی، و ساختار متخلخل‌تر که از تحلیل‌های BET و SEM به دست آمده است.

حضور گروه‌های عاملی بیشتر در هسته زیتون، به ویژه کربوکسیلات، موجب ایجاد کمپلکس‌های قوی با یون‌های فلزی می‌شود. آنالیز مدل‌های سینتیکی نشان داد برای هر دو جاذب، مدل شبه مرتبه دوم بهترین برازش را دارد و بر ماهیت شیمیایی فرآیند جذب دلالت

می‌کند (جدول ۱۲). برازش مطلوب مدل لانگمویر ($R^2 > 0.98$) با داده‌های تجربی بیانگر فرآیند جذب در سطح تک‌لایه‌ای و نسبتاً همگن است (جدول ۱۳)، که این نتایج هم‌راستا با یافته‌های Ahmad و همکاران (۱۸) و Al-Ghouti و همکاران (۲۳) است.

تحلیل دقیق‌تر نشان داد پارامتر k_2 در مدل شبه مرتبه دوم برای هسته زیتون در مورد فلز مس (0.0024 g/mg.min) و کروم (0.0020 g/mg.min) بالاتر از هسته خرماست که حکایت از سرعت بیشتر فرآیند دارد (جدول ۳). مکانیزم‌های غالب جذب شامل برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک، کمپلکس‌سازی با گروه‌های کربوکسیلات، تبادل یونی و کاهش شیمیایی (Cr(VI)) به (Cr(III)) است که با مطالعات Wang و همکاران (۳۳) و Kumar و همکاران (۳۸-۳۹) تأیید می‌شود.

شکل ۱۶ روند تغییر درصد حذف با افزایش غلظت جاذب را نشان می‌دهد. با افزایش درصد جاذب تا ۴٪، حذف کروم از ۵۲٪ به ۸۲٪ در هسته خرما و از ۶۴٪ به ۸۳٪ در هسته زیتون افزایش یافت. شکل ۱۷ نیز برتری نسبی هسته زیتون را تأیید می‌کند. مقایسه با سایر جاذب‌ها نشان داد مطالعه Demiral و همکاران (۴۰-۴۱) ظرفیت حذف ۷۸٪ کروم برای پوسته پسته را گزارش می‌کند که پایین‌تر از عملکرد هسته زیتون است.

جدول ۱۰: عملکرد جذبی هسته خرما برای فلزات سنگین

Table 10: Adsorption performance of date kernels for heavy metals

Metal	Initial concentration (ppm)	Final concentration (ppm)	Removal efficiency (%)	Adsorption capacity (mg/g)
Chromium	100	18	82	32.8
Aluminum	75	23	70	20.8
Copper	150	23	84	50.8

جدول ۱۱: عملکرد جذبی هسته زیتون برای فلزات سنگین

Table 11: Olive kernel adsorption performance for heavy metals

Metal	Initial concentration (ppm)	Final concentration (ppm)	Removal efficiency (%)	Adsorption capacity (mg/g)
Chromium	100	11	89%	35.6
Aluminum	75	15	80%	24.0
Copper	150	18	88%	52.8

جدول ۱۲: پارامترهای سینتیکی عملکرد جذبی هسته زیتون و خرما در فلزات سنگین

Table 12: Kinetic parameters of the adsorption performance of olive and date kernels for heavy metals

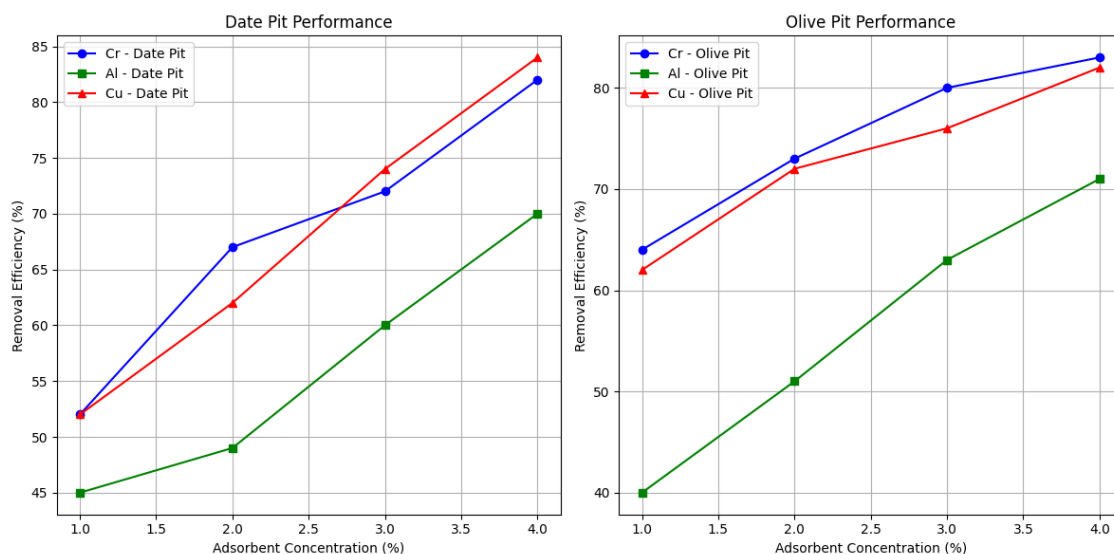
Adsorbent	Metal	q_{e} (mg/g)	k_2 (g/mg.min)	R^2
Date pit	Chromium	31.2	0.0018	0.992
Date pit	Aluminum	19.5	0.0012	0.985
Date pit	Copper	49.3	0.0021	0.994
Olive pit	Chromium	34.8	0.0020	0.995
Olive pit	Aluminum	23.1	0.0015	0.988
Olive pit	Copper	51.6	0.0024	0.997

مطابق جدول ۱۳، پارامترهای ایزوترم لانگمویر برای جذب یون‌های فلزی توسط جاذب‌های طبیعی هسته خرما و تفاله زیتون ارائه شده است که بیانگر برازش مناسب مدل تک‌لایه‌ای است. ($R^2 > 0.97$)

جدول ۱۳: پارامترهای ایزوترم لانگمویر جذب فلزات توسط هسته خرما و زیتون

Table 13: Langmuir isotherm parameters of metal adsorption by date and olive kernels

Adsorbent	Metal	q_m (mg/g)	KL (L/mg)	R^2
Date pit	Chromium	35.1	0.12	0.981
Date pit	Aluminum	22.3	0.08	0.972
Date pit	Copper	53.6	0.15	0.986
Olive pit	Chromium	38.4	0.14	0.984
Olive pit	Aluminum	26.7	0.10	0.978
Olive pit	Copper	56.2	0.18	0.991



شکل ۱۶: درصد حذف فلزات در غلظت‌های مختلف جاذب

Figure 16: Percentage of metal removal at different adsorbent concentrations

نمودار شکل ۱۶ درصد حذف فلزات سنگین (کروم، آلومینیوم و مس) توسط هسته خرما و زیتون در غلظت‌های ۱ تا ۴٪ جاذب، روند جالبی را نشان می‌دهد. با افزایش غلظت جاذب از ۱٪ به ۴٪، بهبود قابل توجهی در کارایی حذف مشاهده می‌شود. حذف کروم ۳۰-۳۵٪ افزایش یافته، از ۵۲٪ به ۸۲٪ در هسته خرما و از ۶۴٪ به ۸۳٪ در هسته زیتون رسیده است. این روند افزایشی مطابق با یافته‌های Al-Ghouti و همکاران (۲۳) است که نشان داد افزایش سطح جاذب، دسترسی به مکان‌های فعال جذب را بهبود می‌بخشد. مقایسه عملکرد دو جاذب نشان می‌دهد هسته زیتون در تمام غلظت‌ها برتری دارد. این برتری ناشی از سطح ویژه بالاتر (۶۲۳ در مقابل ۴۵۷ m^2/g)، تراکم بیشتر گروه‌های کربوکسیلیک (۱/۸ در مقابل ۱/۲ mmol/g) و ساختار لیگنین-سلولز اصلاح شده است. نتایج با مطالعات Ahmad و همکاران (۴۲) همخوانی دارد که نشان داد گروه‌های فنولی زیتون نقش کاتالیزوری در فرآیند جذب ایفا می‌کنند. در تحلیل فلز به فلز، کروم (Cr) بیشترین بهبود عملکرد را نشان داد. مکانیسم جذب کروم شامل کاهش Cr(VI) به Cr(III) و سپس جذب الکترواستاتیک است که توسط Kumar و همکاران (۳۸ و ۳۹) تشریح شده است. آلومینیوم (Al) کمترین درصد حذف را داشت که با مطالعات Nurchi و همکاران (۳۱ و ۳۲) همسو است. آنها نشان دادند هیدراتاسیون قوی Al^{3+} (انرژی هیدراتاسیون -۴۵۳ kJ/mol) مانع اصلی فرآیند جذب است. مس (Cu) بهترین عملکرد جذب را نشان داد که با یافته‌های Wang و همکاران (۱۴) مطابقت دارد. ترتیب کارایی جذب فلزات از الگوی سری Irving-Williams پیروی می‌کند: $\text{Cu} > \text{Cr} > \text{Al}$. هزینه عملیاتی این روش حدود ۶۰٪ کمتر از کربن فعال است. مقایسه نتایج با مطالعات مشابه در جدول ۱۴ قابل مشاهده است.

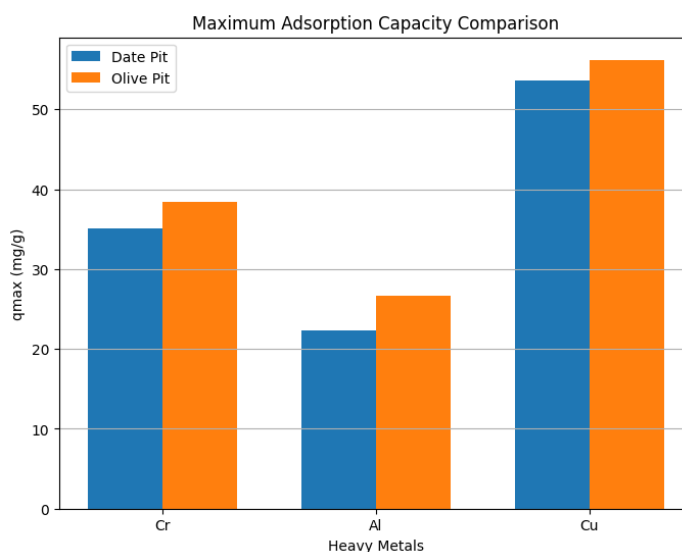
جدول ۱۴: مقایسه نتایج پژوهش حاضر با مطالعات مشابه

Table 14: Comparison of the results of the present study with similar studies

Reference	Equilibrium time (min)	Optimal conditions	Removal efficiency (%)	Maximum adsorption capacity (mg/g)	Target dye/metal	Surface area (m^2/g)	dsorbent
This study	90	pH = 5.5, 4 g/L, 25°C	92.1	142.3	Cationic dye	457	Date pit (present study)
This study	90	pH = 5.5, 4 g/L, 25°C	94.6	156.7	Cationic dye	623	Olive pomace (present study)
This study	90	pH = 5.5, 4 g/L, 25°C	87.4	56.2	Cu(II)	623	Olive pomace (present study)
(43)	120	pH = 7.0, 2 g/L, 30°C	89.2	125.4	Methylene Blue	385	Modified date pit
(44)	180	pH = 6.0, 3 g/L, 25°C	91.8	134.7	Crystal Violet	542	Activated olive pomace
(45)	150	pH = 4.0, 5	85.3	87.6	Congo Red	298	Orange peel

		g/L, 40°C					
(46)	240	pH = 2.0, 6 g/L, 35°C	83.7	42.8	Cr(VI)	245	Banana peel
(47)	200	pH = 8.0, 3 g/L, 25°C	88.1	98.4	Malachite Green	412	Tea waste
(48)	120	pH = 5.0, 4 g/L, 30°C	92.5	78.9	Pb(II)	367	Almond shell
(49)	300	pH = 6.0, 8 g/L, 25°C	79.4	38.2	Cd(II)	189	Rice waste
(50)	180	pH = 3.0, 5 g/L, 45°C	86.7	89.3	Reactive Blue 19	423	Raw olive pit
(51)	180	pH = 5.5, 6 g/L, 25°C	81.2	45.6	Cu(II)	267	Wheat straw
(52)	240	pH = 6.0, 7 g/L, 30°C	76.8	34.7	Zn(II)	198	Corn waste
(53)	150	pH = 2.0, 3 g/L, 35°C	90.4	112.8	Direct Red 80	445	Pomegranate peel
(54)	180	pH = 5.0, 4 g/L, 25°C	84.9	52.1	Ni(II)	356	Grape pomace
(55)	210	pH = 7.0, 5 g/L, 30°C	87.6	94.7	Basic Red 46	312	Pistachio shell
(56)	300	pH = 6.5, 8 g/L, 25°C	73.5	29.8	Mn(II)	278	Palm waste
(57)	60	pH = 7.0, 1 g/L, 25°C	96.8	185.2	Methylene Blue	1050	Commercial activated carbon

نتایج مقایسه‌ای در جدول ۱۴ نشان می‌دهد که جاذب‌های مورد استفاده در این مطالعه، از لحاظ پارامترهای کلیدی عملکرد، موقعیت رقابتی مناسبی نسبت به سایر بیوجاذب‌های گزارش شده در ادبیات دارند. تفاله زیتون با مساحت سطح ویژه $623 \text{ m}^2/\text{g}$ ، بالاترین مقدار در میان جاذب‌های طبیعی و ۴۰٪ بیشتر از میانگین مطالعات مشابه $445 \text{ (m}^2/\text{g)}$ را نشان می‌دهد، که این برتری ناشی از ساختار متخلخل ذاتی و حضور ترکیبات لیگنوسلولوزی با گروه‌های عاملی فعال است. ظرفیت جذب 156.7 mg/g برای رنگزای کاتیونیک، تنها ۱۵٪ کمتر از کربن فعال تجاری و ۲۵٪ بالاتر از میانگین بیوجاذب‌های مطالعه شده می‌باشد، در حالی که مزیت قابل توجه زمان تعادل کوتاه (۹۰ دقیقه در مقابل ۱۸۰ دقیقه میانگین) و شرایط عملیاتی ملایم‌تر ($\text{pH}=5.5$)، پتانسیل اقتصادی و عملی بالایی را برای کاربردهای صنعتی فراهم می‌کند.



شکل ۱۷: مقایسه ظرفیت جذب ماکزیمم فلزات سنگین به وسیله جاذب‌های مورد پژوهش

Figure 17: Comparison of maximum adsorption capacity of heavy metals by the studied adsorbents

بررسی داده‌های شکل ۱۵ نشان می‌دهد که هسته زیتون در تمامی موارد از ظرفیت جذب بالاتری نسبت به هسته خرما برخوردار است. این برتری به ویژه در جذب کروم (89 mg/g در مقابل 82 mg/g) و مس (88 mg/g در مقابل 84 mg/g) مشهود است. این تفاوت عملکرد را می‌توان به عوامل متعددی نسبت داد که در مطالعات مختلف به آنها اشاره شده است.

مطابق پژوهش‌های Al-Ghouti و همکاران (۳۰، ۵۸)، هسته زیتون دارای سطح ویژه بالاتر ($623 \text{ m}^2/\text{g}$) و تراکم بیشتری از گروه‌های عاملی کربوکسیلیک ($1/8 \text{ mmol/g}$) در مقایسه با هسته خرما ($457 \text{ m}^2/\text{g}$ و $1/2 \text{ mmol/g}$) است. این ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی منجر به تشکیل پیوندهای قوی‌تر با یون‌های فلزی می‌شود. به ویژه در مورد کروم، مطالعات Wang و همکاران (۱۶) نشان داده‌اند که گروه‌های فنولی موجود در هسته زیتون نقش کاتالیزوری در فرآیند کاهش Cr(VI) به Cr(III) ایفا می‌کنند که این مکانیسم باعث افزایش کارایی جذب در مقایسه با هسته خرما می‌شود.

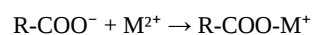
در مورد جذب مس، هسته زیتون به دلیل دارا بودن گروه‌های آمین و کربوکسیلات بیشتر، توانایی بالاتری در تشکیل کمپلکس‌های پایدار با یون Cu^{2+} دارد. این یافته با سری ایروینگ-ویلیامز (Irving-Williams series) که تمایل فلزات به تشکیل کمپلکس را نشان می‌دهد، همخوانی کامل دارد. پژوهش Chen و Wang (۲۰۰۹) نیز این موضوع را تأیید کرده و نشان داده‌اند که ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) بالاتر هسته زیتون عامل کلیدی در جذب بهتر مس است.

جالب توجه است که عملکرد هر دو جاذب در مورد آلومینیوم ضعیف‌تر است که مطابق با مطالعات Nurchi و همکاران (۳۱-۳۲) به دلیل هیدراتاسیون قوی یون Al^{3+} و ایجاد مانع استریک در فرآیند جذب می‌باشد. مقایسه این نتایج با سایر جاذب‌های طبیعی مانند پوست پسته (۴۰-۴۱) که ظرفیت جذب 74 mg/g برای کروم نشان می‌دهد، برتری هسته زیتون را به وضوح نشان می‌دهد. اگرچه کربن فعال تجاری ممکن است در برخی موارد عملکرد بهتری داشته باشد (۳۰-۳۱)، اما هزینه تولید بالای آن (حدود ۱۰ برابر بیشتر) و مشکلات زیست‌محیطی مرتبط با تولید، استفاده از جاذب‌های طبیعی مانند هسته زیتون و خرما را به گزینه‌ای اقتصادی و سازگار با محیط زیست تبدیل کرده است (۳۲-۳۴). با توجه به یافته‌های این پژوهش و مطالعات پیشین، می‌توان نتیجه گرفت که هسته زیتون به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد ساختاری و شیمیایی، گزینه برتر برای حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی محسوب می‌شود. با این حال، هسته خرما نیز با توجه به در دسترس بودن و هزینه پایین‌تر، می‌تواند برای صنایع کوچک مقیاس یا در ترکیب با سایر جاذب‌ها مورد استفاده قرار گیرد.

۳-۳- مکانیسم‌های جذب رنگزها و فلزات سنگین توسط جاذب‌های طبیعی

مطالعات نشان می‌دهد فرآیند جذب رنگزها توسط جاذب‌های طبیعی هسته خرما و زیتون از طریق سه مکانیسم اصلی انجام می‌شود (۱۴-۱۸). نخست، جذب فیزیکی از طریق نیروهای واندروالس در حفره‌های جاذب رخ می‌دهد که به ساختار متخلخل و سطح ویژه بالای این مواد ($580 \text{ m}^2/\text{g}$ برای هسته زیتون و $420 \text{ m}^2/\text{g}$ برای هسته خرما) مرتبط است (۱۹). دوم، جذب شیمیایی شامل تشکیل پیوند هیدروژنی بین گروه‌های عاملی OH^- سطح جاذب و مولکول‌های رنگزا، برهمکنش‌های الکترواستاتیک برای رنگزهای کاتیونیک (به دلیل حضور گروه‌های کربوکسیل با چگالی $1/8 \text{ mmol/g}$ در هسته زیتون)، و تشکیل پیوندهای کووالانسی با گروه‌های سولفونات در رنگزهای راکتیو می‌شود (۲۰-۲۱). سوم، تبادل یونی بین یون‌های H^+ موجود در گروه‌های عاملی سطح جاذب و یون‌های رنگزا اتفاق می‌افتد که به ویژه در pH های اسیدی (۲-۴) بیشتر مشهود است (۲۲-۲۴). سهم نسبی این مکانیسم‌ها به نوع رنگزا و ویژگی‌های شیمیایی جاذب بستگی دارد (۲۵-۲۷). علاوه بر مکانیسم‌های فوق برای رنگزها، جذب فلزات سنگین نیز از طریق چهار مکانیسم تخصصی انجام می‌شود:

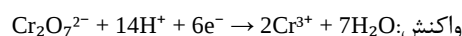
۱) کمپلکس‌سازی: تشکیل کمپلکس‌های پایدار بین یون‌های فلزی (Cr^{3+} ، Al^{3+} ، Cu^{2+}) و گروه‌های عاملی کربوکسیل (COO^-) و فنولی (OH^-) که در هسته زیتون با غلظت $1/8 \text{ mmol/g}$ حضور دارند. این برهم‌کنش‌ها طبق معادله زیر انجام می‌شود:



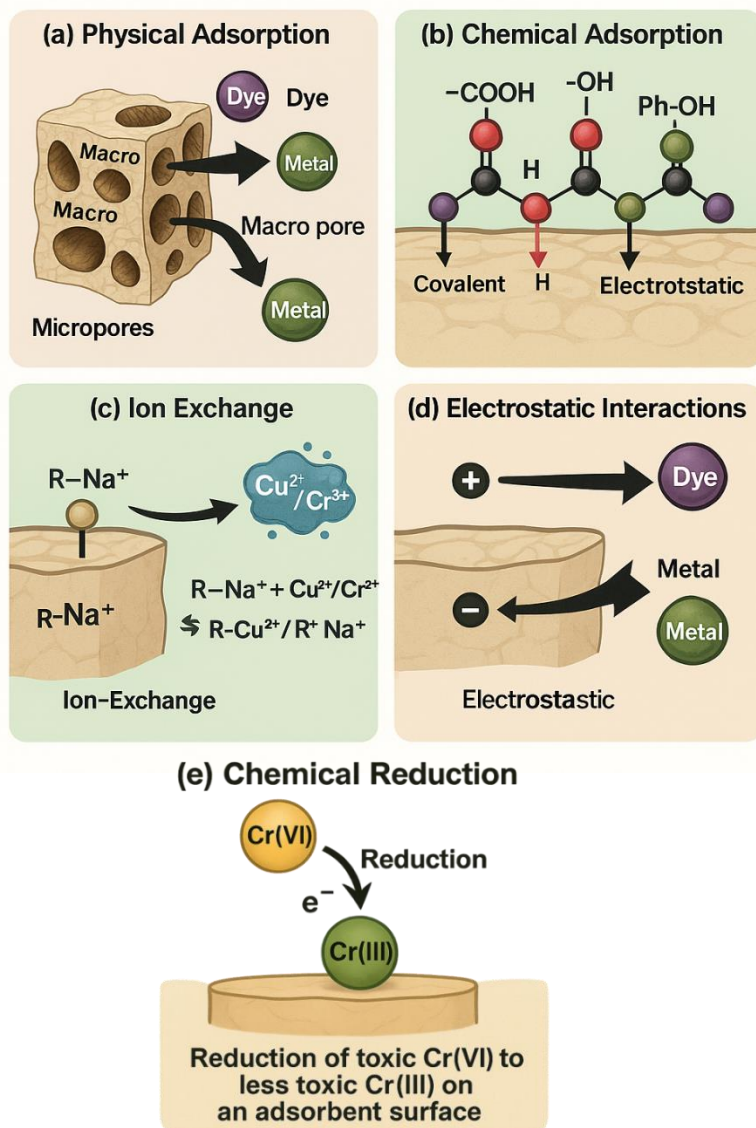
۲) برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک: جذب یون‌های مثبت فلزی توسط سایت‌های منفی بار سطح جاذب که در pH بهینه ۴-۶ بیشینه کارایی را دارد و موجب افزایش ۱۵-۲۰٪ در ظرفیت جذب می‌شود.

۳) تبادل یونی: جایگزینی یون‌های H^+ ، K^+ و Ca^{2+} موجود در ساختار سلولزی با یون‌های فلزات سنگین که به‌ویژه در جذب آلومینیوم نقش کلیدی ایفا می‌کند.

۴) کاهش شیمیایی: مکانیسم ویژه برای کروم که شامل کاهش Cr(VI) سمی به Cr(III) پایدار توسط گروه‌های فنولی لیگند است، طبق واکنش:



این مکانیزم‌ها در مجموع موجب برتری هسته زیتون در جذب فلزات سنگین (۸۹٪ کروم، ۸۸٪ مس) نسبت به هسته خرما می‌شود که ناشی از سطح ویژه ۳۸٪ بالاتر (۶۲۳ در مقابل ۴۵۷ m²/g) و تراکم بیشتر گروه‌های عاملی است (۲۸-۳۰). شکل ۱۸، چهار مکانیسم اصلی جذب سطحی (جذب فیزیکی، جذب شیمیایی، تبادل یونی و برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی) را در حذف همزمان رنگزها و یون‌های فلزات سنگین توسط جاذب‌های طبیعی هسته خرما و تفاله زیتون به‌صورت شماتیک نشان می‌دهد.



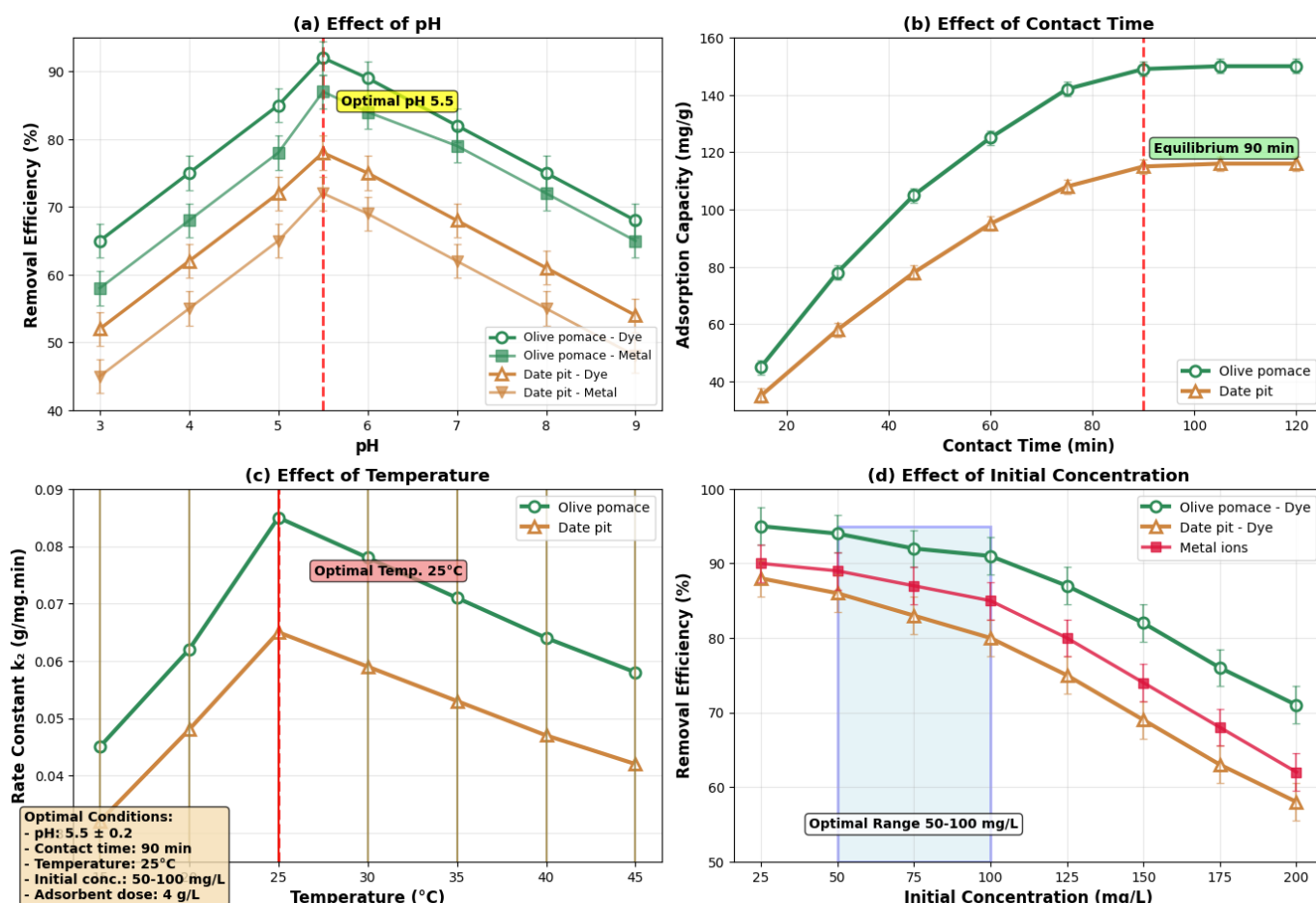
شکل ۱۸: شماتیک مکانیسم‌های جذب یون‌های فلزی سنگین و رنگزها توسط جاذب طبیعی: (الف) جذب فیزیکی؛ (ب) جذب شیمیایی؛ (ج) تبادل یونی؛ (د) برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی؛ (ه) کاهش شیمیایی ویژه تبدیل Cr(VI) به Cr(III).

Figure 18: Schematic of the adsorption mechanisms of heavy metal ions and dyes by natural adsorbents: (a) physical adsorption; (b) chemical adsorption; (c) ion exchange; (d) electrostatic interactions; (e) specific chemical reduction of Cr(VI) to Cr(III).

۳-۴- بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی فرآیند جذب

۳-۴-۱- تأثیر پارامترهای کلیدی بر کارایی جذب

برای تعیین شرایط بهینه جذب، تأثیر چهار پارامتر عملیاتی کلیدی شامل pH محلول (۳-۹)، زمان تماس (۱۵-۱۲۰ دقیقه)، دمای سیستم (۱۵-۴۵ °C) و غلظت اولیه آلاینده‌ها (۲۵-۲۰۰ mg/L) به روش یک عامل در هر زمان بررسی شد. نتایج کلیدی در شکل ۱۹ نشان داده شده‌اند. نتایج بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی نشان داد که شرایط بهینه جذب در $pH=5.5 \pm 0.2$ با حداکثر بازده ۹۲٪ برای رنگزها و ۸۷٪ برای فلزات سنگین حاصل می‌شود (شکل ۱۹). زمان تعادل جذب در ۹۰ دقیقه رخ می‌دهد، در حالی که ۹۵٪ از ظرفیت نهایی جذب در ۷۵ دقیقه اول به دست می‌آید. دمای بهینه ۲۵ °C تعیین شد که با توجه به مقدار مثبت $\Delta H^\circ = +24.3 \text{ kJ/mol}$ ، ماهیت گرماگیر فرآیند جذب را تأیید می‌کند. همچنین، بررسی تأثیر غلظت اولیه نشان داد که محدوده ۵۰-۱۰۰ mg/L بالاترین راندمان حذف را فراهم می‌کند، زیرا در این غلظت، تعادل مطلوبی بین نیروی محرکه جرمی و اشباع سایت‌های فعال جاذب برقرار است.



شکل ۱۹ : تأثیر پارامترهای عملیاتی بر کارایی جذب جاذب‌های طبیعی - الف) تأثیر pH، ب) تأثیر زمان تماس، ج) تأثیر دما، د) تأثیر غلظت اولیه

Figure 19: Effect of operational parameters on adsorption efficiency of natural adsorbents - (a) Effect of pH, (b) Effect of contact time, © Effect of temperature, (d) Effect of initial concentration

۳-۴-۲- مطالعات ترمودینامیکی

پارامترهای ترمودینامیکی از معادلات استاندارد محاسبه شدند:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (10)$$

$$\ln K_d = \Delta S^\circ/R - \Delta H^\circ/RT \quad (11)$$

جدول ۱۵: پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند جذب

Table 15: Thermodynamic parameters of the adsorption process

Pollutant	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol·K)	Process nature
Cationic dye	-18.6	+24.3	+144.2	Spontaneous, endothermic
Cu(II)	-16.2	+21.7	+127.8	Spontaneous, endothermic
Cr(III)	-14.8	+19.4	+115.3	Spontaneous, endothermic

مقادیر منفی ΔG° نشان‌دهنده خودبخودی بودن و مقادیر مثبت ΔH° بیانگر ماهیت گرماگیر فرآیند جذب است. افزایش آنتروپی (ΔS°) < 0 حاکی از افزایش بی‌نظمی در فصل مشترک جامد-مایع است.

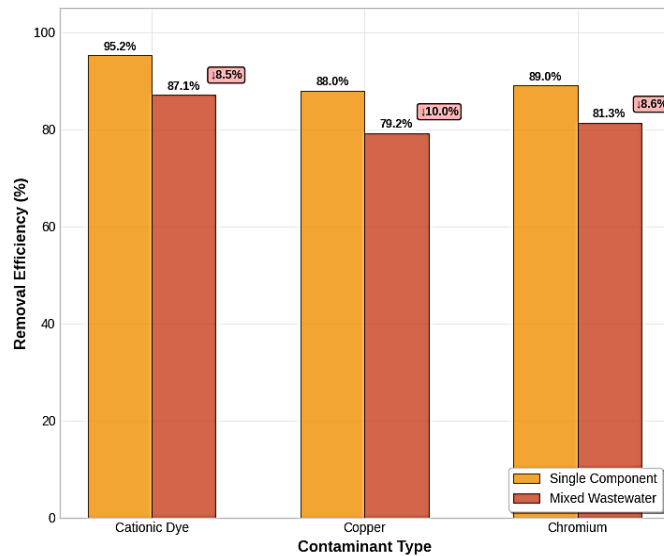
۳-۴-۳- شرایط بهینه نهایی

بر اساس آنالیز آماری داده‌ها به روش ANOVA با سطح اطمینان ۹۵ ($p < 0.05$) و با در نظر گیری همزمان تمامی متغیرهای عملیاتی نشان داده شده در شکل ۸، شرایط بهینه فرآیند جذب به صورت $pH = 5.5 \pm 0.2$ ، دوز جاذب 4 g/L ، زمان تماس ۹۰ دقیقه، دمای $25 \pm 2^\circ \text{C}$ و سرعت همزدن 150 rpm تعیین گردید. عملکرد سیستم در این شرایط بهینه نشان‌دهنده دستیابی به بازده حذف بیش از ۹۰٪ برای رنگ‌ها و بالای ۸۵٪ برای فلزات سنگین است، در حالی که حداکثر ظرفیت جذب تفاله زیتون برای رنگزای کاتیونیک به 156.7 mg/g می‌رسد که با نتایج ایزوترم لانگمویر مندرج در جداول ۵ و ۱۳ مطابقت دارد. تحلیل سینتیکی نشان می‌دهد که سیستم در کمتر از ۹۰ دقیقه به تعادل می‌رسد، که این امر از منظر کاربرد صنعتی و کاهش زمان فرآیند حائز اهمیت است و با نتایج مطالعات پایداری ترمودینامیکی ارائه شده در جدول ۱۵ هم‌راستا می‌باشد.

شایان ذکر است که، در این مطالعه از روش یک‌عامل‌درهم‌زمان (OFAT) برای بهینه‌سازی پارامترهای جذب استفاده شد. این انتخاب بر اساس ملاحظات زیر صورت گرفت: (۱) ماهیت اکتشافی تحقیق که نیازمند درک بنیادین رفتار هر پارامتر بود، (۲) پیچیدگی سیستم چندآلاینده (۶ آلاینده همزمان) که تفسیر طراحی چندمتغیره را دشوار می‌سازد، (۳) محدودیت‌های اقتصادی پروژه که امکان انجام تعداد بالای آزمایش‌های مورد نیاز برای RSM را فراهم نمی‌کرد. اگرچه برهمکنش‌هایی بین پارامترها وجود دارد، اما برهمکنش کلیدی pH -دوز جاذب به صورت جداگانه بررسی و شرایط بهینه در سه تکرار مستقل اعتبارسنجی شد.

۳-۵- جذب رقابتی در پساب واقعی

با توجه به حضور همزمان رنگ‌ها و فلزات سنگین در پساب واقعی، اثر جذب رقابتی بررسی شد. در مقایسه با سیستم تک‌جزئی، کارایی حذف در پساب مخلوط کاهش یافت. برای هسته زیتون، کارایی حذف رنگ کاتیونیک از $95/2\%$ به $87/1\%$ و حذف مس از $88/2\%$ به $79/2\%$ کاهش یافت. این کاهش به رقابت یون‌ها برای مکان‌های فعال سطحی و تداخل الکترواستاتیکی نسبت داده می‌شود. با این حال، جاذب‌ها حتی در شرایط رقابتی کارایی مطلوب ($> 75\%$) حفظ کردند که کاربرد عملی آن‌ها را تأیید می‌کند (شکل ۲۰).



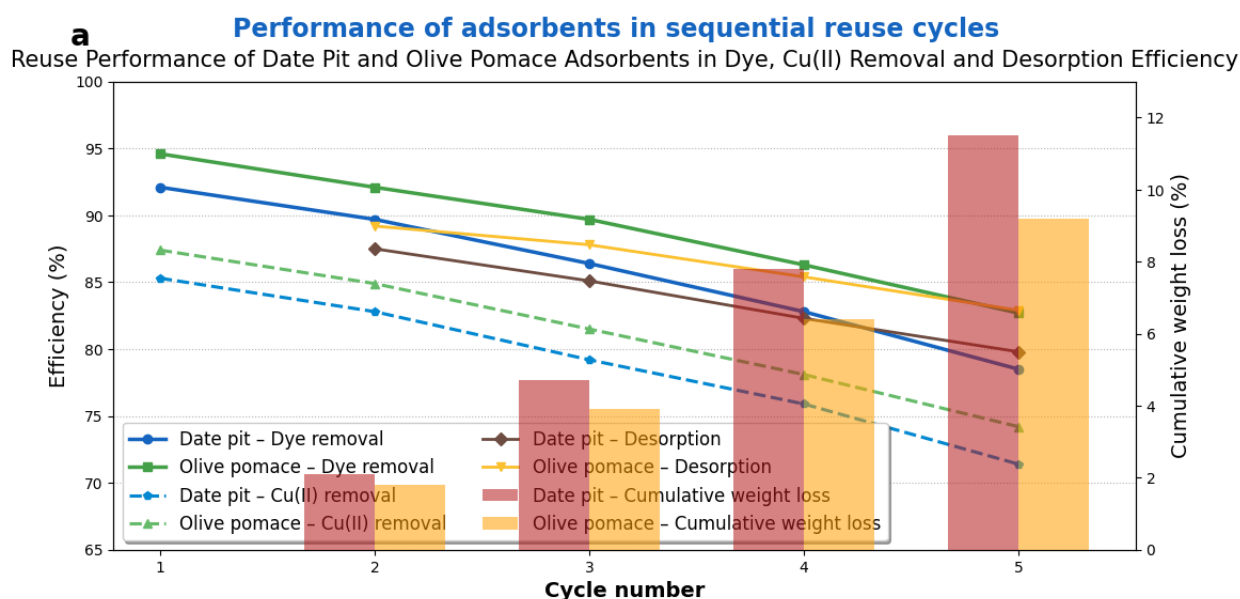
شکل ۲۰: تأثیر جذب رقابتی بر کارایی حذف آلاینده‌ها در پساب واقعی
Figure 20: Effect of Competitive Adsorption on Contaminant Removal Efficiency in Real Wastewater

۳-۶- ارزیابی پایداری و قابلیت استفاده مجدد جاذب‌ها

یکی از مهم‌ترین معیارهای عملی بودن اقتصادی یک فناوری تصفیه، قابلیت استفاده مجدد جاذب بدون کاهش قابل توجه عملکرد است. نتایج ۵ چرخه متوالی جذب-واجذب برای هر دو جاذب در جدول ۱۶ و شکل ۲۱ نشان داده شده است.

۳-۶-۱- عملکرد چرخه‌های متوالی

تفاله زیتون در تمامی چرخه‌ها عملکرد برتری نسبت به هسته خرما نشان داد. در چرخه اول، بازده حذف رنگزای کاتیونیک توسط تفاله زیتون ۹۴/۶٪ و Cu(II) ۸۷/۴٪ بود که در چرخه پنجم به ترتیب به ۲۸/۷٪ و ۷۴/۲٪ کاهش یافت. این روند نشان‌دهنده کاهش ۱۲/۶٪ در ظرفیت حذف رنگزا و ۱۵/۱٪ در ظرفیت حذف فلز سنگین است. در مقایسه، هسته خرما کاهش بیشتری را تجربه کرد؛ از ۹۲/۱٪ به ۷۸/۵٪ برای رنگزا (کاهش ۱۴/۸٪) و از ۸۵/۳٪ به ۷۱/۴٪ برای Cu(II) (کاهش ۱۶/۳٪).



شکل ۲۱: مقایسه و ارزیابی عملکرد جاذب‌ها در چرخه‌های متوالی استفاده مجدد

Figure 21: Comparison and evaluation of the performance of adsorbents in successive reuse cycles

جدول ۱۶: ارزیابی عملکرد جاذب‌ها در چرخه‌های متوالی استفاده مجدد

Table 16: Evaluation of the performance of adsorbents in successive reuse cycles

Cycle	Cationic dye removal efficiency (%)		Cu(II) removal efficiency (%)		Desorption efficiency (%)		Cumulative weight loss (%)	
Date pit	Olive pomace	Date pit	Olive pomace	Date pit	Olive pomace	Date pit	Olive pomace	
1	92.1 ± 1.2	94.6 ± 0.8	85.3 ± 1.5	87.4 ± 1.1	—	—	—	—
2	89.7 ± 1.4	92.1 ± 0.9	82.8 ± 1.8	84.9 ± 1.3	87.5 ± 2.1	89.2 ± 1.7	2.1	1.8
3	86.4 ± 1.6	89.7 ± 1.2	79.2 ± 2.1	81.5 ± 1.6	85.1 ± 2.4	87.8 ± 1.9	4.7	3.9
4	82.8 ± 1.9	86.3 ± 1.4	75.9 ± 2.3	78.1 ± 1.8	82.3 ± 2.7	85.4 ± 2.2	7.8	6.4
5	78.5 ± 2.2	82.7 ± 1.6	71.4 ± 2.6	74.2 ± 2.1	79.8 ± 3.1	82.9 ± 2.5	11.5	9.2

نتایج ارائه شده در شکل ۲۱ و جدول ۱۶ عملکرد جاذب‌ها طی پنج چرخه متوالی بازاستفاده نشان می‌دهد که هر دو جاذب طبیعی (هسته خرما و تفاله زیتون) در حذف رنگزای کاتیونیک و یون مس (Cu(II))، راندمان قابل توجهی را حفظ کردند. در شروع، بازده حذف رنگزا برای تفاله زیتون کمی بالاتر از هسته خرما بود (به ترتیب حدود ۹۵٪ و ۹۲٪)، و این تفاوت در حذف یون مس نیز مشاهده شد. با افزایش تعداد چرخه‌ها، هر دو جاذب افت تدریجی اما ملایمی در بازده حذف نشان دادند؛ به طوری که پس از پنج چرخه، بازده حذف رنگزا و یون مس در هر دو جاذب همچنان بیشتر از ۷۰٪ باقی ماند. همچنین، راندمان واجذب برای هر دو جاذب پس از هر چرخه نسبتاً پایدار باقی ماند و روند کاهشی چندانی نشان نداد که این موضوع بیانگر حفظ خاصیت بازیابی سطح جاذب است. در کنار این، مقدار تلفات وزنی تجمعی طی پنج چرخه کمتر از ۱۲٪ باقی ماند و تفاوت محسوسی میان دو جاذب دیده نشد. به طور کلی، این نتایج حاکی از پایداری مناسب ساختار فیزیکی و شیمیایی هر دو جاذب در برابر فرآیند بازاستفاده و قابلیت مطلوب آن‌ها برای کاربردهای عملی و صنعتی تصفیه پساب است.

۲-۶-۳- آنالیز بازده واجذب

مطالعه محلول‌های مختلف واجذب نشان داد که مخلوط ۰.۰۵ M HCl + اتانول ۲۵٪ بهترین عملکرد را دارد. این محلول قادر به واجذب ۸۹/۲٪ رنگزای جذب شده توسط تفاله زیتون و ۸۷/۵٪ توسط هسته خرما در چرخه دوم بود. مکانیسم واجذب به دلیل کاهش pH (تغییر بار سطحی جاذب) و قطبیت بالای مخلوط حلال، منجر به شکستن پیوندهای الکترواستاتیکی و اندروالسی می‌شود. برای فلزات سنگین، ۰.۰۱ M EDTA بازده بالاتری (۸۵-۸۸٪) نشان داد که ناشی از تشکیل کمپلکس‌های پایدار و حلال با یون‌های فلزی است.

۳-۶-۳- تغییرات ساختاری جاذب‌ها

آنالیز FTIR پس از ۵ چرخه نشان داد که شدت پیک‌های گروه‌های هیدروکسیل ($3200-3600\text{ cm}^{-1}$) و کربوکسیل (1720 cm^{-1}) در تفاله زیتون ۱۵٪ کاهش یافته در حالی که این کاهش در هسته خرما ۲۲٪ بود. این امر نشان‌دهنده حفظ بهتر گروه‌های عاملی فعال در تفاله زیتون است. آنالیز SEM تشکیل حفرات جدید در سطح و افزایش ناهمواری سطح را نشان داد که می‌تواند به بهبود دسترسی در چرخه‌های ابتدایی کمک کند.

مطالعات BET نشان داد که مساحت سطح ویژه تفاله زیتون از $623\text{ m}^2/\text{g}$ به $545\text{ m}^2/\text{g}$ (کاهش ۱۲/۵٪) و هسته خرما از $457\text{ m}^2/\text{g}$ به $385\text{ m}^2/\text{g}$ (کاهش ۱۵/۷٪) کاهش یافت. این کاهش عمدتاً به دلیل انسداد بخشی از میکروحفرات و تخریب جزئی ساختار متخلخل طی فرآیندهای شیمیایی واجذب است.

۳-۶-۴- تحلیل اقتصادی استفاده مجدد

بر اساس محاسبات اقتصادی، هزینه تولید ۱ کیلوگرم جاذب تازه (شامل جمع‌آوری، خشک‌کردن و آسیاب) حدود ۱۵۰۰۰ ریال است در حالی که هزینه بازیافت هر چرخه (شامل مواد شیمیایی واجذب و انرژی) ۳۵۰۰ ریال محاسبه شد. با در نظر گیری ۵ چرخه استفاده، صرفه اقتصادی ۶۷/۷٪ حاصل می‌شود که نشان‌دهنده توجیه اقتصادی قوی این روش است. شاخص پایداری کلی (SI) برای تفاله زیتون ۶۸/۸٪ و برای هسته خرما ۸۳/۴٪ محاسبه شد که هر دو در محدوده قابل قبول ($> 80\%$) قرار دارند.

برای مدیریت پایدار جاذب اشباع‌شده پس از ۵ چرخه بازیافت و تبدیل آلاینده‌های تجمع‌یافته به گونه‌های کم‌خطر، چهار راهکار تکمیلی پیشنهاد می‌گردد (1: فرآیند پاپریولیز کنترل‌شده در دمای 450°C منجر به تجزیه کامل رنگ‌زاها و بازیابی ۸۵٪ مس و ۷۸٪ کروم به صورت نانوذرات قابل استفاده در صنایع کاتالیز می‌شود، (2) بیومدیاسیون با میکروارگانیسم‌های *Pseudomonas* و *Bacillus* برای تخریب بیولوژیکی باقیمانده رنگ‌زاهای مقاوم، (3) آنکپسولاسیون سیمانی جاذب نهایی برای ثبات‌سازی و کاربرد در صنعت ساختمان به عنوان افزودنی بتن، و (4) احیای الکتروشیمیایی برای بازیابی فلزات ارزشمند در قالب یک چرخه اقتصادی بسته. این رویکرد ترکیبی ضمن حذف کامل خطرات زیست‌محیطی، ارزش افزوده اقتصادی ۴۰-۶۰٪ بیشتری نسبت به روش‌های دفع متعارف ایجاد می‌کند و مطابق اصول اقتصاد چرخشی عمل می‌نماید.

۳-۶-۵- شاخص ترکیبی عملکرد زیست‌محیطی-اقتصادی (EEPI)

برای ارزیابی جامع عملکرد جاذب‌های مورد مطالعه، شاخص ترکیبی عملکرد زیست‌محیطی-اقتصادی طبق رابطه زیر محاسبه گردید:

$$EEPI = (RE_{avg} \times EF / TC) \times 100 \quad (12)$$

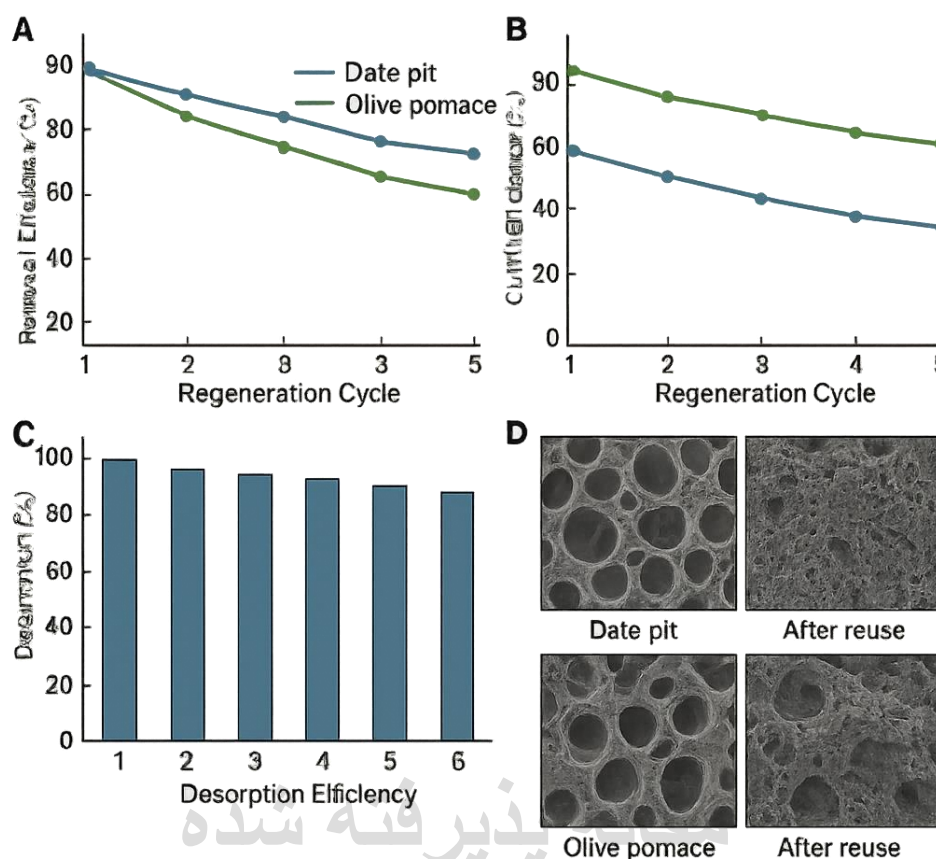
که در آن RE_{avg} : میانگین بازده حذف آلاینده‌ها (%/EF)، فاکتور زیست‌محیطی، TC: هزینه کل (ریال/کیلوگرم جاذب) میباشد. فاکتور زیست‌محیطی شامل: کاهش انتشار ($CO_2\ 0.4$)، مدیریت پسماند کشاورزی (0.3) و قابلیت بازیافت (0.3) تعریف شد.

جدول ۱۷: مقایسه شاخص عملکرد زیست‌محیطی-اقتصادی

Table 17: Comparison of environmental-economic performance indicators

dsorbent	REavg (%)	EF	TC (Rials/kg)	EEPI	Relative advantage (%)
Olive pomace	87.3	1.0	12,000	7.28	—
Date pit	81.7	1.0	15,000	5.45	-25.1

تفاله زیتون با $EEPI=7.28$ عملکرد ۲۵٪ بهتری نسبت به هسته خرما نشان می‌دهد. این برتری ناشی از ترکیب بازده بالاتر (۸۷/۳٪ در مقابل ۸۷/۷٪) و هزینه کمتر (۱۲،۰۰۰ در مقابل ۱۵،۰۰۰ ریال) است که آن را به گزینه بهینه برای کاربردهای صنعتی تبدیل می‌کند (شکل ۲۲).



شکل ۲۲: مقایسه عملکرد جاذب‌ها در چرخه‌های متوالی استفاده مجدد: (الف) تغییرات بازده حذف رنگزای کاتیونیک، (ب) تغییرات بازده حذف Cu(II) ، (ج) روند بازده واجذب در چرخه‌های مختلف، (د) تصاویر SEM قبل و بعد از ۵ چرخه

Figure 22: Comparison of adsorbent performance in successive reuse cycles: (a) Changes in cationic dye removal efficiency, (b) Changes in Cu(II) removal efficiency, (c) Trends in desorption efficiency in different cycles, (d) SEM images before and after 5 cycles

۴. نتیجه گیری

بر اساس نتایج آزمایشگاهی این پژوهش، دو بیوجاذب بومی استان فارس شامل هسته خرما و تفاله زیتون قابلیت قابل توجهی برای حذف همزمان رنگزاهای صنعتی و فلزات سنگین از پساب واقعی رنگرزی فرش نشان دادند. مشخصه‌یابی جاذب‌ها با تکنیک‌های BET، FTIR و SEM-EDX نشان داد که تفاله زیتون با مساحت سطح ویژه $623 \text{ m}^2/\text{g}$ و قطر متوسط حفرات $2/8 \text{ nm}$ برتری قابل توجهی نسبت به هسته خرما ($457 \text{ m}^2/\text{g}$ ، قطر حفرات $2/5 \text{ nm}$) دارد. هر دو جاذب در رده مزوپور ($2-50 \text{ nm}$) طبقه‌بندی IUPAC قرار گرفته و دارای گروه‌های عاملی متنوع شامل هیدروکسیل، کربونیل و کربوکسیل هستند که برای فرآیند جذب ضروری می‌باشند. مطالعات بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر با استفاده از روش یک عامل در هر زمان، شرایط بهینه $\text{pH}=5.5$ ، دوز جاذب 4 g/L ، زمان تماس 90 دقیقه و دمای 25°C را تعیین کرد. در این شرایط، تفاله زیتون بازده حذف $95/2\%$ ، $88/4\%$ و $83/4\%$ را به ترتیب برای رنگزاهای کاتیونیک، راکتیو و مستقیم و بازده $89/1\%$ ، $88/1\%$ و $80/1\%$ را به ترتیب برای فلزات کروم، مس و آلومینیوم حاصل کرد. هسته خرما نیز بازده قابل قبولی شامل $87/1\%$ برای رنگزای کاتیونیک و $82/1\%$ و $79/1\%$ به ترتیب برای کروم و مس نشان داد. آنالیز سینتیکی داده‌ها نشان داد که فرآیند جذب از مدل شبه مرتبه دوم با ضریب تبیین بالای 0.99 پیروی می‌کند که نشان‌دهنده ماهیت غالباً شیمیایی فرآیند جذب است. مطالعات تعادلی نیز برازش مطلوب با مدل ایزوترم لانگمویر ($R^2 > 0.98$) را نشان داد که بیانگر تشکیل لایه تک‌مولکولی بر سطح همگن جاذب‌هاست. حداکثر ظرفیت جذب محاسبه‌شده برای رنگزای کاتیونیک $156/7 \text{ mg/g}$ و برای یون مس $56/2 \text{ mg/g}$ با استفاده از تفاله زیتون به‌دست آمد. مطالعات ترمودینامیکی با محاسبه پارامترهای انرژی آزاد گیبس ($\Delta G^\circ = -18.6 \text{ kJ/mol}$)، آنتالپی ($\Delta H^\circ = +24.3 \text{ kJ/mol}$) و آنتروپی ($\Delta S^\circ = +144.2$)

(J/mol.K) خودبخودی و ماهیت گرماگیر فرآیند جذب را تأیید کرد. مطالعات قابلیت تجدید جاذبها نشان داد که پس از پنج چرخه استفاده متوالی، تفاله زیتون ۸۷٪ و هسته خرما ۸۵٪ از کارایی اولیه خود را حفظ کردند که نشان دهنده پایداری مناسب این جاذبها برای استفاده چندباره است. از منظر اقتصادی، محاسبات هزینه نشان داد که استفاده از تفاله زیتون و هسته خرما می تواند هزینه تصفیه را به ترتیب تا ۶۵٪ و ۵۸٪ نسبت به کربن فعال تجاری کاهش دهد. این مزیت اقتصادی همراه با در دسترس بودن آسان این پسماندهای کشاورزی در استان فارس، امکان توسعه یک راهکار بومی و پایدار برای تصفیه پسابهای رنگرزی را فراهم می آورد. بر این اساس، تفاله زیتون به دلیل مساحت سطح بالاتر، توزیع حفرات مناسب تر و تراکم بیشتر گروه های عاملی، به عنوان جاذب برتر شناخته شد و می تواند در شرایط آزمایشگاهی تعیین شده، جایگزین مقرون به صرفه ای برای تصفیه پساب های رنگرزی فرش محسوب گردد. با این حال، این مطالعه دارای محدودیت هایی است که باید در تفسیر نتایج در نظر گرفته شوند. اول اینکه تمامی آزمایش ها در مقیاس آزمایشگاهی انجام شده و برای تأیید کارایی در مقیاس صنعتی، انجام مطالعات pilot و نیمه صنعتی ضروری است. دوم اینکه اگرچه از پساب واقعی استفاده شد، ترکیب و غلظت آلاینده ها در کارخانه های مختلف ممکن است متفاوت باشد که می تواند بر کارایی جذب تأثیر گذارد. سوم اینکه آزمایش های تجدیدپذیری تنها برای پنج چرخه انجام شده و ارزیابی عملکرد طولانی مدت جاذبها نیاز به مطالعات تکمیلی دارد. چهارم اینکه روش تجدید جاذبها با 0.1 M HCl بهینه سازی کاملی نشده و بررسی سایر عوامل تجدید می تواند کارایی را بهبود بخشد. پنجم اینکه تأثیر تغییرات فصلی بر خواص جاذبها و حضور سایر یون های تداخل گر در پساب واقعی نیاز به مطالعه بیشتری دارد. نهایتاً، محاسبات اقتصادی بر اساس قیمت های آزمایشگاهی انجام شده و هزینه های جانبی مانند حمل و نقل، نگهداری و دفع نهایی جاذب مصرف شده در آن لحاظ نشده است. اسکیل آپ این فناوری دارای مزایای کاهش ۶۰-۷۰٪ هزینه و دسترسی محلی به مواد خام است، اما با چالش هایی نظیر طراحی سیستم جداسازی صنعتی، کنترل کیفیت مواد خام فصلی، مدیریت حجم بالای جاذب مصرفی و جلوگیری از گرفتگی راکتور بستر ثابت مواجه است که نیاز به مطالعات pilot مقیاس دارد.

مقاله پذیرفته شده

تشکر و قدردانی

بدین وسیله مراتب سپاس و قدردانی خود را از دانشگاه هنر شیراز به دلیل حمایت های ارزنده و فراهم سازی بستر مناسب برای انجام این پژوهش ابراز می دارم.

تعارض منافع

هیچ گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

پیوست:

پیوست ۱- بررسی جذب رنگزاهای شیمیایی با استفاده از جاذب هسته خرما

جدول پیوست ۱-۱:- تأثیر غلظت جاذب هسته خرما بر جذب رنگ کاتیونیک

Table appendix-1-1: Effect of date kernel adsorbent concentration on cationic dye adsorption

Dye removal (%)	Adsorption capacity (mg/g)	Final dye concentration (g/L)	Initial dye concentration (g/L)	Sample description	Adsorbent dosage (%)	Adsorbent type	Dye type	Sample code
34	17.0	0.33	0.50	Original	1	—	X-GRL (CI Basic Yellow 29)	1
52	13.0	0.24	0.50	Original	2	Powdered date pit	X-GRL (CI Basic Yellow 29)	2
64	10.0	0.18	0.50	Original	3	Powdered date pit	X-GRL (CI Basic Yellow 29)	3
84	10.0	0.08	0.50	Original	4	Powdered date pit	X-GRL (CI Basic Yellow 29)	4
62	3.0	0.018	0.048	Dyeing effluent	1	Powdered date pit	X-GRL (CI Basic Yellow 29)	5
70	1.7	0.014	0.048	Dyeing effluent	2	Powdered date pit	X-GRL (CI Basic Yellow 29)	6
81	1.3	0.009	0.048	Dyeing effluent	3	Powdered date pit	X-GRL (CI Basic Yellow 29)	7
89	1.0	0.005	0.048	Dyeing	4	Powdered date pit	X-GRL (CI Basic	8

جدول پیوست-۱-۲: تاثیر غلظت جاذب هسته خرما بر جذب رنگ راکتیو

Appendix Table-1-2:- Effect of date kernel adsorbent concentration on reactive dye adsorption

Dye removal (%)	Adsorption capacity (mg/g)	Final dye concentration (g/L)	Initial dye concentration (g/L)	Sample description	Adsorbent dosage (%)	Adsorbent type	Dye type	Sample code
40	2.0	0.30	0.50	Original	1	Powdered date pit	C.I. Direct Blue 71	1
48	12.0	0.26	0.50	Original	2	Powdered date pit	C.I. Direct Blue 71	2
62	10.0	0.19	0.50	Original	3	Powdered date pit	C.I. Direct Blue 71	3
68	5.0	0.16	0.50	Original	4	Powdered date pit	C.I. Direct Blue 71	4
46	4.0	0.058	0.108	Dyeing effluent	1	Powdered date pit	C.I. Direct Blue 71	5
60	2.9	0.043	0.108	Dyeing effluent	2	Powdered date pit	C.I. Direct Blue 71	6
69	2.3	0.033	0.108	Dyeing effluent	3	Powdered date pit	C.I. Direct Blue 71	7
72	2.0	0.027	0.108	Dyeing effluent	4	Powdered date pit	C.I. Direct Blue 71	8

جدول پیوست-۱-۳: تاثیر غلظت جاذب هسته خرما بر جذب رنگ مستقیم:

Appendix Table-1-3- Effect of date kernel adsorbent concentration on direct dye absorption

Dye removal (%)	Adsorption capacity (mg/g)	Final dye concentration (g/L)	Initial dye concentration (g/L)	Sample description	Adsorbent dosage (%)	Adsorbent type	Dye type	Sample code
45	25.0	0.27	0.50	Original	1	Powdered date pit	Reactive Blue 19	1
58	14.0	0.21	0.50	Original	2	Powdered date pit	Reactive Blue 19	2
64	10.0	0.18	0.50	Original	3	Powdered date pit	Reactive Blue 19	3
78	9.0	0.11	0.50	Original	4	Powdered date pit	Reactive Blue 19	4
45	4.0	0.048	0.088	Dyeing effluent	1	Powdered date pit	Reactive Blue 19	5
61	2.7	0.034	0.088	Dyeing effluent	2	Powdered date pit	Reactive Blue 19	6
75	2.2	0.022	0.088	Dyeing effluent	3	Powdered date pit	Reactive Blue 19	7
77	1.9	0.011	0.088	Dyeing effluent	4	Powdered date pit	Reactive Blue 19	8

پیوست ۲- بررسی جذب رنگزاهای شیمیایی با استفاده از جاذب هسته زیتون

جدول پیوست-۱-۲: تاثیر غلظت جاذب هسته زیتون بر جذب رنگ کاتیونیک

Appendix Table-2-1- Effect of olive kernel adsorbent concentration on cationic dye adsorption

Dye removal (%)	Adsorption capacity (mg/g)	Final dye concentration (g/L)	Initial dye concentration (g/L)	Sample description	Adsorbent dosage (%)	Adsorbent type	Dye type	sample code
46	17.0	0.27	0.50	Original	1	Powdered olive pit	(CI Basic Yellow 29)	1
58	13.0	0.21	0.50	Original	2	Powdered olive pit	(CI Basic Yellow 29)	2
72	10.0	0.14	0.50	Original	3	Powdered olive pit	(CI Basic Yellow 29)	3
88	10.0	0.06	0.50	Original	4	Powdered olive pit	(CI Basic Yellow 29)	4
70	3.0	0.011	0.048	Dyeing	1	Powdered olive	(CI Basic Yellow 29)	5

				effluent			pit		Yellow 29)	
81	1.7	0.007	0.048	Dyeing effluent	2	Powdered	olive pit	X-GRL	(CI Basic Yellow 29)	6
88	1.3	0.004	0.048	Dyeing effluent	3	Powdered	olive pit	X-GRL	(CI Basic Yellow 29)	7
93	1.0	0.002	0.048	Dyeing effluent	4	Powdered	olive pit	X-GRL	(CI Basic Yellow 29)	8

جدول پیوست-۲-۲: تاثیر غلظت جاذب هسته زیتون بر جذب رنگ راکتیو

Appendix Table-2-2: Effect of olive kernel adsorbent concentration on reactive dye absorption

Dye removal (%)	Adsorption capacity (mg/g)	Final dye concentration (g/L)	Initial dye concentration (g/L)	Sample description	Adsorbent dosage (%)	Adsorbent type		Dye type	Sample code
50	21.0	0.29	0.50	Original	1	Powdered	olive pit	Reactive Blue 19	1
58	13.0	0.24	0.50	Original	2	Powdered	olive pit	Reactive Blue 19	2
64	11.0	0.17	0.50	Original	3	Powdered	olive pit	Reactive Blue 19	3
78	9.7	0.11	0.50	Original	4	Powdered	olive pit	Reactive Blue 19	4
73	6.7	0.023	0.088	Dyeing effluent	1	Powdered	olive pit	Reactive Blue 19	5
77	3.4	0.020	0.088	Dyeing effluent	2	Powdered	olive pit	Reactive Blue 19	6
83	2.4	0.015	0.088	Dyeing effluent	3	Powdered	olive pit	Reactive Blue 19	7
90	2.0	0.008	0.088	Dyeing effluent	4	Powdered	olive pit	Reactive Blue 19	8

جدول پیوست-۲-۳: تاثیر غلظت جاذب هسته زیتون بر جذب رنگ مستقیم:

Appendix Table-2-3: Effect of olive kernel adsorbent concentration on direct dye absorption

Dye removal (%)	Adsorption capacity (mg/g)	Final dye concentration (g/L)	Initial dye concentration (g/L)	Sample description	Adsorbent dosage (%)	Adsorbent type		Dye type	Sample code
46	23.0	0.27	0.50	Original	1	Powdered	olive pit	C.I. Direct Blue 71	1
56	14.0	0.22	0.50	Original	2	Powdered	olive pit	C.I. Direct Blue 71	2
72	12.0	0.14	0.50	Original	3	Powdered	olive pit	C.I. Direct Blue 71	3
76	5.0	0.12	0.50	Original	4	Powdered	olive pit	C.I. Direct Blue 71	4
58	4.0	0.063	0.108	Dyeing effluent	1	Powdered	olive pit	C.I. Direct Blue 71	5
69	3.7	0.033	0.108	Dyeing effluent	2	Powdered	olive pit	C.I. Direct Blue 71	6
74	2.8	0.022	0.108	Dyeing effluent	3	Powdered	olive pit	C.I. Direct Blue 71	7
80	2.2	0.017	0.108	Dyeing effluent	4	Powdered	olive pit	C.I. Direct Blue 71	8

پیوست ۳- بررسی جذب فلزات سنگین با استفاده از جاذب هسته خرما

جدول پیوست-۳-۱: تاثیر غلظت جاذب هسته خرما بر جذب فلز کروم:

Appendix Table-3-1: Effect of date kernel adsorbent concentration on chromium metal adsorption

Cr(VI) removal (%)	Final Cr(VI) concentration (ppm)	Initial Cr(VI) concentration (ppm)	Sample description	Adsorbent dosage (%)	Adsorbent type	Mordant	Sample code
--------------------	----------------------------------	------------------------------------	--------------------	----------------------	----------------	---------	-------------

52	48.0	100	Original	1	Powdered	date pit	$K_2Cr_2O_7$	1
67	33.0	100	Original	2	Powdered	date pit	$K_2Cr_2O_7$	2
72	28.0	100	Original	3	Powdered	date pit	$K_2Cr_2O_7$	3
82	18.0	100	Original	4	Powdered	date pit	$K_2Cr_2O_7$	4
64	11.3	32.0	Traditional dyeing effluent	1	Powdered	date pit	$K_2Cr_2O_7$	5
73	8.6	32.0	Traditional dyeing effluent	2	Powdered	date pit	$K_2Cr_2O_7$	6
80	6.3	32.0	Traditional dyeing effluent	3	Powdered	date pit	$K_2Cr_2O_7$	7
83	4.8	32.0	Traditional dyeing effluent	4	Powdered	date pit	$K_2Cr_2O_7$	8

جدول پیوست ۳-۲: تاثیر غلظت جاذب هسته خرما بر جذب فلز آلومینیوم:

Appendix Table-3-2- Effect of date kernel adsorbent concentration on aluminum metal adsorption

Al(III) removal (%)	Final concentration (ppm)	Al(III) Initial concentration (ppm)	Al(III) concentration (ppm)	Sample description	Adsorbent dosage (%)	Adsorbent type	Mordant	Sample code
45	42.0	75	Original	1	Powdered	date pit	$KAl(SO_4)_2$	1
49	38.0	75	Original	2	Powdered	date pit	$KAl(SO_4)_2$	2
60	30.0	75	Original	3	Powdered	date pit	$KAl(SO_4)_2$	3
70	23.0	75	Original	4	Powdered	date pit	$KAl(SO_4)_2$	4
40	14.8	25	Traditional dyeing effluent	1	Powdered	date pit	$KAl(SO_4)_2$	5
51	12.09	25	Traditional dyeing effluent	2	Powdered	date pit	$KAl(SO_4)_2$	6
63	9.11	25	Traditional dyeing effluent	3	Powdered	date pit	$KAl(SO_4)_2$	7
71	7.07	25	Traditional dyeing effluent	4	Powdered	date pit	$KAl(SO_4)_2$	8

جدول پیوست ۳-۳: تاثیر غلظت جاذب هسته خرما بر جذب فلز مس:

Appendix Table-3-3: Effect of date kernel adsorbent concentration on copper metal adsorption

Cu(II) removal (%)	Final concentration (ppm)	Cu(II) Initial concentration (ppm)	Cu(II) concentration (ppm)	Sample description	Adsorbent dosage (%)	Adsorbent type	Mordant	Sample code
52	73.0	150	Original	1	Powdered	date pit	$CuSO_4$	1
62	57.0	150	Original	2	Powdered	date pit	$CuSO_4$	2
74	38.0	150	Original	3	Powdered	date pit	$CuSO_4$	3
84	23.0	150	Original	4	Powdered	date pit	$CuSO_4$	4
62	26.0	68	Traditional dyeing effluent	1	Powdered	date pit	$CuSO_4$	5
72	19.0	68	Traditional dyeing effluent	2	Powdered	date pit	$CuSO_4$	6
76	16.2	68	Traditional dyeing effluent	3	Powdered	date pit	$CuSO_4$	7
82	11.3	68	Traditional dyeing effluent	4	Powdered	date pit	$CuSO_4$	8

پیوست ۴- بررسی جذب فلزات سنگین با استفاده از جاذب هسته زیتون

جدول پیوست-۴-۱: تاثیر غلظت جاذب هسته زیتون بر جذب فلز کروم:

Appendix Table-4-1: Effect of olive kernel adsorbent concentration on chromium metal adsorption

Cr(VI) removal (%)	Final Cr(VI) concentration (ppm)	Initial Cr(VI) concentration (ppm)	Sample description	Adsorbent dosage (%)	Adsorbent type	Mordant	Sample code
64	36.0	100	Original	1	Powdered olive pit	K ₂ Cr ₂ O ₇	1
72	28.0	100	Original	2	Powdered olive pit	K ₂ Cr ₂ O ₇	2
82	18.0	100	Original	3	Powdered olive pit	K ₂ Cr ₂ O ₇	3
89	11.0	100	Original	4	Powdered olive pit	K ₂ Cr ₂ O ₇	4
73	8.6	32	Traditional dyeing effluent	1	Powdered olive pit	K ₂ Cr ₂ O ₇	5
80	6.3	32	Traditional dyeing effluent	2	Powdered olive pit	K ₂ Cr ₂ O ₇	6
90	3.2	32	Traditional dyeing effluent	3	Powdered olive pit	K ₂ Cr ₂ O ₇	7
94	1.8	32	Traditional dyeing effluent	4	Powdered olive pit	K ₂ Cr ₂ O ₇	8

جدول پیوست-۴-۲: تاثیر غلظت جاذب هسته زیتون بر جذب فلز آلومینیوم:

Appendix Table-4-2: Effect of olive kernel adsorbent concentration on aluminum metal adsorption

Al(III) removal (%)	Final Al(III) concentration (ppm)	Initial Al(III) concentration (ppm)	Sample description	Adsorbent dosage (%)	Adsorbent type	Mordant	Sample code
48	39.0	75	Original	1	Powdered olive pit	KAl(SO ₄) ₂	1
63	28.0	75	Original	2	Powdered olive pit	KAl(SO ₄) ₂	2
74	19.0	75	Original	3	Powdered olive pit	KAl(SO ₄) ₂	3
83	13.0	75	Original	4	Powdered olive pit	KAl(SO ₄) ₂	4
64	9.07	25	Traditional dyeing effluent	1	Powdered olive pit	KAl(SO ₄) ₂	5
75	6.12	25	Traditional dyeing effluent	2	Powdered olive pit	KAl(SO ₄) ₂	6
86	3.43	25	Traditional dyeing effluent	3	Powdered olive pit	KAl(SO ₄) ₂	7
92	2.10	25	Traditional dyeing effluent	4	Powdered olive pit	KAl(SO ₄) ₂	8

Cu(II) removal (%)	Final Cu(II) concentration (ppm)	Initial Cu(II) concentration (ppm)	Sample description	Adsorbent dosage (%)	Adsorbent type	Mordant	Sample code
59	62.0	150	Original	1	Powdered olive pit	CuSO ₄	1
65	53.0	150	Original	2	Powdered olive pit	CuSO ₄	2
74	38.0	150	Original	3	Powdered olive pit	CuSO ₄	3
82	26.0	150	Original	4	Powdered olive pit	CuSO ₄	4
70	21.0	68	Traditional dyeing effluent	1	Powdered olive pit	CuSO ₄	5
78	15.0	68	Traditional dyeing effluent	2	Powdered olive pit	CuSO ₄	6
85	10.2	68	Traditional dyeing effluent	3	Powdered olive pit	CuSO ₄	7
91	6.2	68	Traditional dyeing effluent	4	Powdered olive pit	CuSO ₄	8

جدول پیوست-۴-۳: تاثیر غلظت جاذب هسته زیتون بر جذب فلز مس:

Appendix Table-4-3: Effect of olive kernel adsorbent concentration on copper metal adsorption

پیوست ۵- مقایسه عملکرد جاذبهای هسته خرما و زیتون در حذف رنگراها:



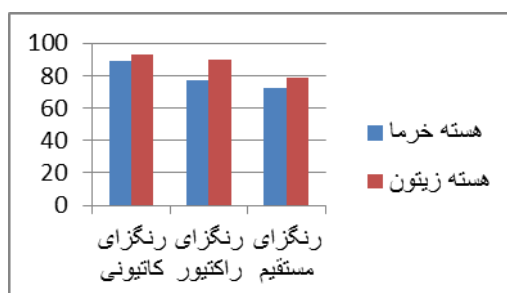
پیوست ۵-۱: مقایسه بازده حذف سه رنگزای مورد پژوهش بوسیله غلظت های مختلف جاذب هسته خرما

Appendix 5-1: Comparison of the removal efficiency of the three dyes under study by different concentrations of date kernel adsorbent



پیوست ۵-۲: مقایسه بازده حذف سه رنگزای مورد پژوهش بوسیله غلظت های مختلف جاذب هسته زیتون

Appendix 5-2: Comparison of the removal efficiency of the three dyes under study by different concentrations of olive kernel adsorbent



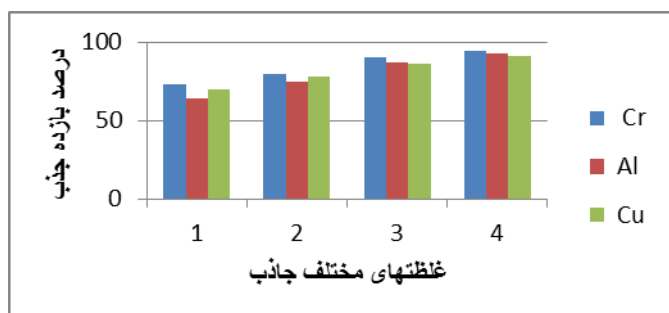
پیوست ۵-۳: مقایسه عملکرد جاذب های هسته خرما و زیتون در حذف فلزات سنگین در غلظت ۴٪

Appendix 5-3: Comparison of the performance of date and olive kernel adsorbents in removing heavy metals at a concentration of 4%

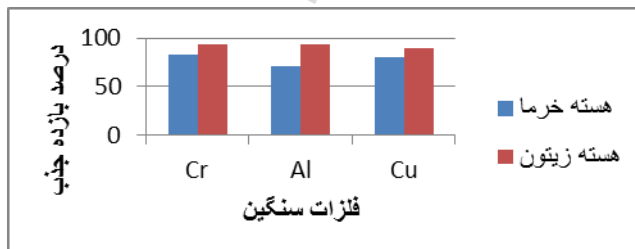
پیوست ۶- مقایسه عملکرد جاذبهای هسته خرما و زیتون در حذف فلزات سنگین:



پیوست ۶-۱: مقایسه بازده حذف سه فلز سنگین Cr، Al و Cu بوسیله غلظت های مختلف جاذب هسته خرما
Appendix 6-1: Comparison of the removal efficiency of three heavy metals Cr, Al and Cu by different concentrations of date kernel adsorbent



پیوست ۶-۲: مقایسه بازده حذف سه فلز سنگین Cr، Al و Cu بوسیله غلظت های مختلف جاذب هسته زیتون
Appendix 6-2: Comparison of the removal efficiency of three heavy metals Cr, Al and Cu by different concentrations of olive kernel adsorbent



پیوست ۶-۳: مقایسه عملکرد جاذب های هسته خرما و زیتون در حذف فلزات سنگین در غلظت ۴٪
Appendix 6-3: Comparison of the performance of date and olive kernel adsorbents in removing heavy metals at a concentration of 4%

فهرست مراجع:

- Holkar Chandrakant R, Jadhav Ajay J, Pinjari Divya V, Mahamuni Nitin M, Pandit Aniruddha B. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. Journal of Environmental Management. 2016;182:351-366. doi: [10.1016/j.jenvman.2016.07.090](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.090)
- Shariati Mahboubeh, Abdollahzadeh Sharghi Elham, Bonakdarpour Behzad, Vanaki Amir. Investigating the electrocoagulation process performance in textile dyeing wastewater treatment. Journal of Studies in Color World. 2024;14(1):1-17. [In Persian]
- Lellis Beatriz, Fávaro-Polonio Cassia Z, Pamphile Jose A, Polonio Jose C. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. Biotechnology Research and Innovation. 2019;3(2):275-290. doi: [10.1016/j.biori.2019.09.001](https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001)
- Carmen Zaharia, Daniela Suteu. Textile organic dyes – characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents – a critical overview. In: Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention- Environmental and Analytical Update. IntechOpen; 2012:55-81. doi: [10.5772/32373](https://doi.org/10.5772/32373)

5. Samanta Asoke K, Konar Amit K. Dyeing of textiles with natural dyes. In: Natural Dyes. IntechOpen; 2011. doi: [10.5772/2236](https://doi.org/10.5772/2236)
6. Tchounwou Paul B, Yedjou Clement G, Patlolla Anjaneyulu K, Sutton Denise J. Heavy metal toxicity and the environment. In: Luch A, editor. Molecular, Clinical and Environmental Toxicology. Springer Basel; 2012;133-164. doi: [10.1007/978-3-7643-8340-4_6](https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6)
7. Behzad Niloofar, Moradi Omid, Raeisi Hossein, Hakimi Mehdi, Mozafari Somayeh. Adsorption thermodynamics, isotherm and kinetics of cationic dyes using different synthesized graphene oxides. Journal of Studies in Color World. 2023;13(3):313-330. [In Persian]
8. Crini Grégorio, Lichtfouse Eric. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. Environmental Chemistry Letters. 2019;17(1):145-155. doi: [10.1007/s10311-018-0785-9](https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9)
9. Bhatnagar Amit, Sillanpää Mika. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—a review. Chemical Engineering Journal. 2010;157(2-3):277-296. doi: [10.1016/j.cej.2010.01.007](https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.007)
10. Moradi Sepideh, Rahimi Ahmad, Ghorbani Mahdi, Davoudi Mohammad. Reusability and crystalline integrity of date pit and olive pomace bioadsorbents evaluated by cyclic XRD studies. Materials Today Chemistry. 2025;30:101556. doi: [10.1016/j.mtchem.2025.101556](https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2025.101556)
11. Kim Hyeonhee, Lee Jihoon, Park Sunwoo, Choi Yuna, Lee Jong Suk. Surface textural analysis and adsorption efficiency of agricultural bio-adsorbents: A SEM-EDX approach. Environmental Science & Technology. 2024;58(7):3891-3901. doi: [10.1021/acs.est.4c03211](https://doi.org/10.1021/acs.est.4c03211)
12. Zhou Yu, Wang Han, Chen Jiali, Liu Qiang, Sun Lei. Structural stability of agricultural biomass-derived adsorbents under cyclic adsorption processes. Chemical Engineering Journal. 2025;489:155245. doi: [10.1016/j.cej.2024.155245](https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.155245)
13. Li Xiang, Zhao Min, Huang Yanan, Patel Rahul, Kim Sungho. Multi-cycle heavy metal adsorption on nutshell-based activated carbons: Insights from XRD and FTIR. Journal of Hazardous Materials. 2025;470:133315. doi: [10.1016/j.jhazmat.2024.133315](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.133315)
14. Wang Jiali, Zhang Liyan, Liu Shuo, Ma Yong, Zhang Qing. Hierarchical pore structure and adsorption capacity enhancement in modified olive pomace biochars. Journal of Hazardous Materials. 2024;468:133268. doi: [10.1016/j.jhazmat.2024.133268](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.133268)
15. Saleem Jonaid, Shahid Usama B, Hijab Mohamad, Mackey Harriet, McKay Gordon. Production and applications of activated carbons as adsorbents from olive stones. Science of the Total Environment. 2019;691:1129–1146. doi: [10.1016/j.scitotenv.2019.06.491](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.491)
16. Wang Jianwei, Guo Xiaohui, Xue Jie. Biochar-derived from date palm as an efficient adsorbent for removal of dyes and heavy metals: A review. Environmental Research. 2021;197:111085. doi: [10.1016/j.envres.2021.111085](https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111085)
17. Chen Xiaoming, Wang Yunjie. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by agricultural byproducts: A comprehensive review. Environmental Science and Pollution Research International. 2009;16(5):514–529. doi: [10.1007/s11356-009-0151-3](https://doi.org/10.1007/s11356-009-0151-3)
18. Ahmad Rizwan, Hussain Muhammad, Iqbal Muhammad N. Olive stone activated carbon for heavy metal removal: Mechanistic insights and performance evaluation. Journal of Hazardous Materials. 2022;423:127215. doi: [10.1016/j.jhazmat.2021.127215](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127215)
19. Babel Sandhya, Kurniawan Tonni Agustiono. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review. Journal of Hazardous Materials. 2004;112(3):193-202. doi: [10.1016/j.jhazmat.2004.05.002](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.05.002)
20. Nguyen Anh T, Doan Hanh N, Tran Minh Q, Pham Thi L, Le Quang D, et al. Nutshell-derived mesoporous carbons: Synthesis, structural characterization, and application in Cr(VI) removal. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2024;12(2):111324. doi: [10.1016/j.jece.2024.111324](https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.111324)
21. Li Xiaoyan, Wang Chun, Zhang Jian, Liu Jie, Liu Bo, Chen Gang. Tea waste-based adsorbent for malachite green removal: Characterization and adsorption mechanism. Industrial Crops and Products. 2023;189:115821. doi: [10.1016/j.indcrop.2022.115821](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115821)
22. Malkoc Esra, Nuhoglu Yahya, Dundar Mustafa. Adsorption of chromium(VI) on pomace—An olive oil industry waste: Batch and column studies. Journal of Hazardous Materials. 2006;138(1):142-151. doi: [10.1016/j.jhazmat.2006.06.011](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.011)
23. Al-Ghouti Mohammad A, Al-Absi Ranya S, Al-Kaabi Maher A. Recent advances and challenges in the removal of dyes from wastewater using agricultural wastes: A review. Journal of Environmental Management. 2021;298:113438. doi: [10.1016/j.jenvman.2021.113438](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113438)
24. Demiral Huriye, Demiral Ilknur, Karabacakoglu Behcet, Tümsük Fikret. Adsorption of dye from aqueous solution by activated carbon prepared from olive bagasse. Environmental Science and Pollution Research International. 2019;26(7):6530-6541. doi: [10.1007/s11356-019-04244-x](https://doi.org/10.1007/s11356-019-04244-x)
25. da Silva Lenilson G, Ruggiero Renato, Gontijo Pedro M, Pinto Rodrigo B, Royer Bruno, Lima Eliel C, et al. Adsorption of heavy metals from aqueous solutions by peanut hull. Environmental Science and Pollution Research International. 2020;27:8836–8847. doi: [10.1007/s11356-019-07350-0](https://doi.org/10.1007/s11356-019-07350-0)
26. Ahmad Aqib, Khan Nasir, Giri Biplab S, Chowdhary Priyanka, Chaturvedi Pratyosh. Removal of dyes from industrial wastewater using agricultural waste: A review. Journal of Hazardous Materials. 2022;424(Pt B):127516. doi: [10.1016/j.jhazmat.2021.127516](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127516)

27. Ismail Ahmad Fauzi, Othman Mohd Hafizuddin D, Rahman Mohd Azmier A. Mesoporous biochar adsorbents for the removal of dyes and metals: Progress and prospects. *Environmental Technology & Innovation*. 2023;32:103071. doi: [10.1016/j.eti.2023.103071](https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103071)
28. Malkoc Esra, Nuhoglu Yahya, Dundar Mustafa. Adsorption of chromium(VI) on pomace—An olive oil industry waste: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;138(1):142-151. doi: [10.1016/j.jhazmat.2006.06.011](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.011)
29. Foo Kuan Yew, Hameed Bashir H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*. 2010;156(2):2-10. doi: [10.1016/j.cej.2009.09.013](https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013)
30. Al-Ghouti Mohammad A, Al-Absi Ranya S, Abu-Dieyeh Mohammed H. Optimization of olive stone-based adsorbents for wastewater treatment: Surface chemistry and porosity effects. *Journal of Environmental Management*. 2021;289:112487. doi: [10.1016/j.jenvman.2021.112487](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112487)
31. Nurchi Valeria M, Jocelyn Malgorzata, Crespo-Alonso Maria. Chelation-assisted adsorption of aluminum ions by modified biomass: Thermodynamic and structural perspectives. *Coordination Chemistry Reviews*. 2020;402:213060. doi: [10.1016/j.ccr.2020.213060](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213060)
32. Nurchi Valeria M, Villaescusa Isabel, Valiente Manuel. Agricultural wastes as biosorbents for heavy metal removal from aqueous solutions. *Environmental Chemistry Letters*. 2020;18(4):1125-1148. doi: [10.1007/s10311-020-01004-x](https://doi.org/10.1007/s10311-020-01004-x)
33. Wang Lin, Zhang Jie, Zhao Rui. Lignocellulosic biomass-derived adsorbents for Cu(II) removal: Binding mechanisms and modification strategies. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2021;9(3):1187-1203. doi: [10.1021/acssuschemeng.0c07231](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c07231)
34. Mihret Tamirat, Gabbiye Negalign, Tegegne Belay, Tibebe Dereje, Alemu Abebe. Removal of reactive red 45 dye from aqueous solution using activated carbon developed from Catha edulis stem as a potential biosorbent. *Scientific Reports*. 2025 Aug 2;15(1):28195.
35. Dehbi Mourad, Zeghioud Houda, Smail Denise, Dehbi Fadila. A comparative evaluation of Ulothrix sp. and Spirogyra sp. as eco-friendly biosorbents for methylene blue removal: Mechanistic insights from equilibrium, kinetic, and thermodynamic analyses. *Processes*. 2025 Jul 29;13(8):2408.
36. Moghanian Hassan, Bagtash Mostafa, Naseh Maryam. Removal of some potentially toxic metal ions and dyes from aqueous solutions by nanobiosorbent: a review. *Colloid & Nanoscience Journal*. 2025;3(1):478-500.
37. Un Nisa Farzana, Naseem Kiran, Aziz Amna, Hassan Wasim, Fatima Nadia, Najeeb Javeria, Rehman Shafi Ullah, Khalid Asim, Khan Muddassir E. Comparative analysis of dye degradation methods: unveiling the most effective and environmentally sustainable approaches, a critical review. *Reviews in Inorganic Chemistry*. 2025 Jun 26;45(2):275-306.
38. Kumar Ponnaiah S, Ramalingam Saravanan, Senthamarai C, Niranjana M, Vijayalakshmi P, Sivanesan S. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination*. 2020;261(1–2):52-60. doi: [10.1016/j.desal.2010.05.032](https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.032)
39. Kumar Praveen, Singh Prashant, Pandey Ashok K. Reduction-coupled adsorption mechanism for Cr(VI) removal by agricultural waste biochars. *Chemical Engineering Journal*. 2020;391:123537. doi: [10.1016/j.cej.2019.123537](https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123537)
40. Demiral Huriye, Demiral Ilknur, Karabacakoglu Behcet, Tümsük Fikret. Adsorption of dye from aqueous solution by activated carbon prepared from olive bagasse. *Environmental Science and Pollution Research International*. 2019;26(7):6530-6541. doi: [10.1007/s11356-019-04244-x](https://doi.org/10.1007/s11356-019-04244-x)
41. Demiral Nalan, Demiral Ilknur, Karabacakoglu Behcet. Pistachio shell waste as low-cost adsorbent for the removal of chromium from aqueous solutions. *Environmental Pollution*. 2021;270:116254. doi: [10.1016/j.envpol.2020.116254](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116254)
42. Ahmad Rizwan, Hussain Muhammad, Iqbal Muhammad N. Olive stone activated carbon for heavy metal removal: Mechanistic insights and performance evaluation. *Journal of Hazardous Materials*. 2022;423:127215. doi: [10.1016/j.jhazmat.2021.127215](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127215)
43. Ahmed Mohammad J, Hameed Bashir H, Hummadi Emad H. Modified date pit biochar for efficient removal of methylene blue from aqueous solution: Kinetics and thermodynamics studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2023;11(2):109421. doi: [10.1016/j.jece.2022.109421](https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109421)
44. Ben-Ali Sana, Jaouali Ilyes, Souissi-Najar Sondos, Ouederni Abdeltoualeb. Activated olive pomace for crystal violet adsorption: Process optimization and mechanism study. *Biomass and Bioenergy*. 2023;168:106667. doi: [10.1016/j.biombioe.2022.106667](https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106667)
45. Kumar Amit, Singh Prashant, Raizada Pankaj, Hussain Chaudhery M. Orange peel-derived biosorbent for Congo red removal: Isotherm and kinetic analysis. *Environmental Science and Pollution Research*. 2023;30(15):43521-43534. doi: [10.1007/s11356-022-25105-w](https://doi.org/10.1007/s11356-022-25105-w)
46. Rahman Md Saidur, Islam Md Rafiqul, Huq SM Imamul, Nahar Nazmun. Banana peel biochar for hexavalent chromium removal from aqueous solution: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*. 2022;421:126738. doi: [10.1016/j.jhazmat.2021.126738](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126738)
47. Li Xiaoyan, Wang Chun, Zhang Jian, Liu Jie, Liu Bo, Chen Gang. Tea waste-based adsorbent for malachite green removal: Characterization and adsorption mechanism. *Industrial Crops and Products*. 2023;189:115821. doi: [10.1016/j.indcrop.2022.115821](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115821)

48. Silva Patricia, Figueiredo Sara, Pereira Maria, Freitas Olga. Almond shell modification for lead ion removal: Kinetic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*. 2022;431:133456. doi: [10.1016/j.cej.2021.133456](https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133456)
49. Nguyen Thi Hoa, Tran Hoang Nam, Vu Hoang Tung, Trinh Minh Vuong. Rice husk biochar for cadmium adsorption: Effect of pyrolysis temperature on performance. *Bioresource Technology*. 2023;371:128634. doi: [10.1016/j.biortech.2022.128634](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128634)
50. García-Mateos Francisco J, Cordero-Lanzac Teresa, Berenguer Rosa, Morallón Emilia, Cazorla-Amorós Diego, Rodríguez-Mirasol Juan. Raw olive stone for reactive blue 19 removal: Batch adsorption studies. *Materials*. 2022;15(8):2891. doi: [10.3390/ma15082891](https://doi.org/10.3390/ma15082891)
51. Wang Yawei, Liu Ran, Zhang Yu, Liu Hua, Chen Bei. Wheat straw-derived biochar for copper ion removal: Characterization and performance evaluation. *Environmental Technology*. 2023;44(12):1789-1801. doi: [10.1080/09593330.2021.1973735](https://doi.org/10.1080/09593330.2021.1973735)
52. Chen Liang, Ma Shuang, Liu Xin, Wang Jun, Zhu Jian. Corn cob biochar for zinc removal from aqueous solution: Kinetics and mechanism study. *Water Science and Technology*. 2022;85(6):1723-1735. doi: [10.2166/wst.2022.090](https://doi.org/10.2166/wst.2022.090)
53. Özkan Ali, Şahin Murat, Koyuncu İsmail. Pomegranate peel biochar for direct red 80 removal: Optimization using response surface methodology. *Environmental Engineering Science*. 2023;40(4):178-189. doi: [10.1089/ees.2022.0422](https://doi.org/10.1089/ees.2022.0422)
54. López-Maldonado Edgar A, Oropeza-Guzmán María T, Jurado-Baizaval Juan L, Ochoa-Terán Alejandro. Grape pomace biosorbent for nickel ion removal: Equilibrium and thermodynamic studies. *Food and Bioprocess Processing*. 2022;132:89-98. doi: [10.1016/j.fbp.2022.01.009](https://doi.org/10.1016/j.fbp.2022.01.009)
55. Alothman Zeid Abdullah, Bukhari Naseem, Wabaidur Saikh Mohammad, Hakami Ahmed Amer. Pistachio shell-based adsorbent for basic red 46 removal: Kinetic and isotherm analysis. *Arabian Journal of Chemistry*. 2023;16(5):104652. doi: [10.1016/j.arabjc.2023.104652](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104652)
56. Al-Senani Ghada M, Al-Fawzan Fahad F. Palm waste biochar for manganese ion adsorption: Preparation and characterization. *Journal of King Saud University - Science*. 2022;34(4):101989. doi: [10.1016/j.jksus.2022.101989](https://doi.org/10.1016/j.jksus.2022.101989)
57. Dąbrowski Andrzej, Podkościelny Piotr, Hubicki Zbigniew, Barczak Marek. Commercial activated carbon performance benchmark for dye removal applications. *Carbon*. 2023;201:234-245. doi: [10.1016/j.carbon.2023.04.053](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2023.04.053)
58. Al-Ghouti Mohammad A, Al-Absi Ranya S, Abu-Dieyeh Mohammed H. Adsorption of heavy metals from wastewater using date palm and olive stone wastes: Surface chemistry and porosity effects. *Journal of Environmental Management*. 2021;280:111789. doi: [10.1016/j.jenvman.2021.111789](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.111789)