

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

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 15-07-2025

Accepted: 19-09-2025

Available online: 15-06-2026

Print ISSN: 2251-7278

Online ISSN: 2383-2223

DOI: 10.30509/jscw.2025.167603.1247

Keywords:

Biosorbent

Dyeing Effluent

Chromium

Copper

Langmuir isotherm

Pseudo-second-order kinetics

Thermodynamic studies

ABSTRACT

Water resource contamination by effluents from the carpet dyeing industry, 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 after standard processing (100 °C, 100-200 µm particle size). Results demonstrated that olive pomace, with a specific surface area of 623 m²/g, pore diameter of 2.8 nm, and a 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 process's spontaneity and endothermic nature. XRD analysis confirmed the structural stability of the adsorbents after five usage cycles and showed regeneration capacities of 87% and 85% for olive pomace and date pits, 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).

Corresponding author: * S_rafiei@shirazartu.ac.ir



This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License



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

۱- استادیار، گروه فرش، دانشکده هنرهای صنعتی، 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 جاذب زیستی بومی استان فارس، هسته خرما و تفاله زیتون، را برای حذف هم‌زمان رنگ‌زاهای صنعتی (کاتیونی، راکتیو و مستقیم) و فلزات سنگین $Cr(III)$ ، $Cu(II)$ و $Al(III)$ از پساب واقعی رنگرزی فرش بررسی کرد. جاذب‌ها پس از فراوری استاندارد ($100^\circ C$ ، ذرات $100-200 \mu m$) با روش‌های $FTIR$ ، BET ، $SEM-EDX$ و XRD مشخصه‌یابی شدند. نتایج نشان داد تفاله زیتون با مساحت سطح ویژه m^2/g 623 ، قطر حفرات $2/8 nm$ و تراکم بالاتر گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار، عملکرد برتری نسبت به هسته خرما ($457 m^2/g$ ، قطر حفرات $2/5 nm$) دارد. هر دو جاذب در محدوده مزوحفره ($2-50 nm$) در طبقه‌بندی IUPAC قرار گرفتند. مطالعات بهینه‌سازی با روش یک عامل در هر زمان، شرایط بهینه $pH=5/5$ مقدار جاذب $4 g/L$ ، زمان تماس 90 دقیقه و دمای $25^\circ C$ را تعیین کرد. در این شرایط، بازده حذف توسط تفاله زیتون برای رنگ‌زاهای کاتیونی، راکتیو و مستقیم به ترتیب $95/2$ ، $88/4$ و $83/4$ درصد و برای فلزات کروم، مس و آلومینیوم به ترتیب 89 ، 80 و 80 درصد حاصل شد. بررسی سینتیکی نشان داد داده‌ها از مدل شبه مرتبه دوم ($R^2 > 0/99$) پیروی کرده و سازوکار 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 کاتیونی $92/5$ و $2/56 mg/g$ برای $Cu(II)$ به دست آمد. بررسی‌های ترمودینامیکی خودبه‌خودی و ماهیت گرماگیر فرایند را تأیید کرد. آزمون XRD پایداری ساختاری جاذب‌ها پس از پنج چرخه استفاده را تأیید کرده و قابلیت تجدید 87 و 85 درصد را به ترتیب برای تفاله زیتون و هسته خرما نشان داد. این راهکار مبتنی بر اقتصاد چرخشی با کاهش 65 و 58 درصد 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 می‌دهد.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۴/۲۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۶/۲۸

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۵/۰۳/۲۵

شاپا چاپی: ۲۲۵۱-۲۲۷۸

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۲۲۳

DOI: 10.30509/jscw.2025.167603.1247

واژه‌های کلیدی:

جاذب زیستی

پساب رنگرزی

کروم

مس

ایزوترم لانگمویر

سینتیک شبه مرتبه دوم

مطالعات ترمودینامیکی

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، از ترکیبات شیمیایی پیچیده‌ای تشکیل شده‌اند که تخلیه آن‌ها پیامدهای زیان‌بار اکولوژیکی و بهداشتی دارد.

دو گروه اصلی آلاینده‌ها شامل رنگزاهای سنتزی و یون‌های فلزات سنگین هستند. رنگزاهای سنتزی با تولید سالانه بیش از 7×10^5 تن، به دلیل ساختارهای مولکولی آروماتیک پیچیده حاوی گروه‌های رنگ‌ساز (مانند آزو: $-N=N-$) و رنگ‌یار، 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 ppm) از این رنگزاهای، 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 کمپلکس فلزی در رنگزاهای شیمیایی و دندان‌ها در فرایندهای رنگرزی طبیعی وارد پساب می‌شوند (۵). یون‌های Cr (III/VI)، Cu^{2+} ، Zn^{2+} و Al^{3+} به دلیل سمیت ذاتی، عدم تجزیه 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 بالای COD/BOD هستند.

روش‌های فیزیکی- شیمیایی مانند فرایندهای اکسایش 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 روش مؤثر، ساده و اقتصادی توجه بسیاری را جلب کرده، اما هزینه بالای جاذب‌های تجاری مانند کربن فعال مانع بزرگی است. این امر ضرورت توسعه جاذب‌های زیستی کم‌هزینه، در دسترس، تجدیدپذیر و سازگار با محیط‌زیست را دوچندان کرده است (۹). در اینجا است 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 روبرو است. سالانه هزاران تن هسته خرما^۵ و تفاله زیتون^۶ 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^۵، این معضل را به یک فرصت تبدیل می‌کند؛ یعنی از یک پسماند (ضایعات کشاورزی) برای حل مشکلی دیگر (پساب صنعتی) استفاده می‌شود.

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 سامانمند، دو جاذب زیستی 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 سازوکارهای جذب هر یک و انتخاب گزینه بهینه برای کاربردهای آبی کمک می‌کند.

۲- شبیه‌سازی شرایط واقعی پساب: برخلاف اکثر مطالعات که بر روی محلول‌های تک‌جزئی متمرکز هستند (۱۱)، این پژوهش به بررسی حذف هم‌زمان مخلوطی از آلاینده‌ها شامل سه دسته اصلی رنگزا (کاتیونی، راکتیو و مستقیم) و سه فلز سنگین کلیدی (Cr, Cu, Al) از یک بستر پیچیده پساب واقعی می‌پردازد. این رویکرد بسیار حائز اهمیت است، زیرا در پساب‌های صنعتی، یون‌ها و مولکول‌های مختلف برای دستیابی به مکان‌های فعال جاذب با یکدیگر رقابت 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.

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 همکارانش (۱۲) که کارایی هسته خرما را در جذب رنگزای بازی 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

⁵ Circular Economy

⁶ Single-component aqueous solutions

⁷ Competition

¹ Shading Effect

² Metal Complexes / Metallized Complexes

³ Phoenix dactylifera

⁴ Olea europaea

پژوهش با هدف پرکردن این خلا 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 فرایند جذب را برای دستیابی به حداکثر کارایی حذف آلاینده‌ها مورد بررسی قرار می‌دهد.

۲- روش تجربی

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 و خشک شدن در آن به مدت ۲۴ ساعت در ۶۰ درجه سانتی‌گراد، با آسیاب مکانیکی به پودر ۲۰۰-۱۰۰ میکرون تبدیل شدند. آزمون‌های اولیه نشان‌دهنده محتوای بالای لیگنوسولوز (۷۰-۶۰ درصد)، پلی‌فنول‌ها (۲۰-۱۵ درصد) 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 سطحی در بسترهای عملیاتی منطبق‌تر با واقعیت ثبت گردد.

رنگزاهای مورد استفاده شامل سه گروه کاتیونی (X-GRL)، راکتیو (Reactive Blue 19) و مستقیم (C.I. Direct Blue 71) با مشخصات مولکولی و سازوکار جذب متفاوت بودند. رنگزای کاتیونی ($M_w \approx 350.8$ g·mol⁻¹) به دلیل بار مثبت به صورت الکترواستاتیک جذب الیاف اکریلیک می‌شود، رنگزای راکتیو ($M_w \approx 626.6$ g·mol⁻¹) از طریق پیوند کووالانسی با گروه‌های OH- پشم تثبیت می‌گردد و رنگزای مستقیم کووالانسی (Mw ≈ 1029.8 g·mol⁻¹) عمدتاً با نیروهای واندروالسی و الکترواستاتیک روی پنبه قرار می‌گیرد (۹-۴). همچنین سه دندانه فلزی-زاج سفید (KAl(SO₄)₂·12H₂O)، دی‌کرومات پتاسیم (K₂Cr₂O₇) و سولفات مس

۲-۲- تجهیزات و روش‌های تحلیلی

برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود در ساختار جاذب‌های طبیعی از طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه Nicolet iS50 (FTIR) ساخت Thermo Fisher Scientific با روش ATR و بلور الماس استفاده شد. این دستگاه با دقت طیفی ۰/۰۹ سانتی‌متر معکوس و محدوده ۴۰۰-۴۰۰۰ cm⁻¹ امکان تشخیص پیوندهای شیمیایی کلیدی را فراهم نمود. مطالعات ریخت سطح و آزمون 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 ۱۰،۰۰۰،۰۰۰ برابر، 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 آزمون‌ها، جذب و واجذب نیتروژن در دمای ۷۷ کلون (دمای نیتروژن مایع) انجام گرفت. تخلخل بیشتر به معنای دسترسی بهتر آلاینده‌ها به مکان‌های فعال جذب و در نتیجه عملکرد بهتر در حذف مواد آلاینده از پساب است. اندازه‌گیری غلظت رنگزاهای با دستگاه طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش UV-1900i (UV-Vis) ساخت Shimadzu انجام شد. با تعیین λ_{max} برای هر رنگزا (۴۲۰ nm برای کاتیونی، ۵۹۲ nm برای راکتیو و ۵۸۰ nm برای مستقیم) و رسم منحنی‌های کالیبراسیون ($R^2 < 0.999$)، سینتیک جذب با دقت بالا بررسی گردید.

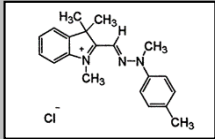
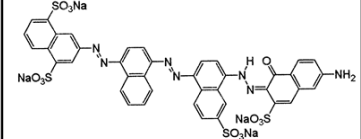
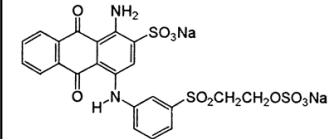


شکل ۱: جاذب‌های مورد استفاده در پژوهش حاضر، الف) هسته خرما و پودر آن و ب) هسته زیتون و پودر آن.

Figure 1: Adsorbents used in the present study: a) Date kernel and its powder, and b) Olive kernel and its powder.

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	C ₂₄ H ₂₉ N ₃ O ₄	C ₂₂ H ₁₆ ClN ₅ Na ₂ O ₁₁ S ₃	C ₃₄ H ₂₃ N ₆ Na ₄ O ₁₆ 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)diazenyl]phenyl}diazenyl)-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	-N ⁺ (CH ₃) ₃ (cationic)	-SO ₃ ⁻ + -Cl (reactive)	-SO ₃ ⁻ (anionic)
Water solubility (g/L, 25°C)	50	100	80
Source	Merck, Germany	Merck, Germany	Merck, Germany
Purity	≥95%	≥98%	≥92%
Product code (Merck)	861286	-	-

جدول ۲: مشخصات فنی دندان‌های فلزی مورد استفاده.

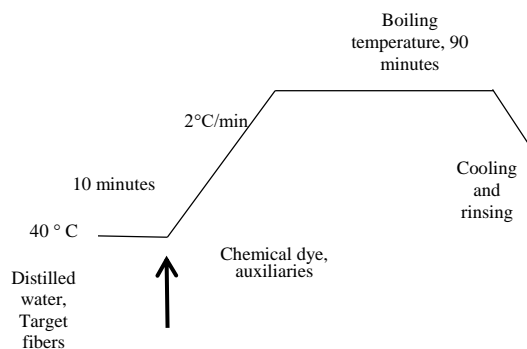
Table 2: Technical specifications of the metal mordants used.

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 ·12H ₂ O	K ₂ Cr ₂ O ₇	CuSO ₄ ·5H ₂ O
Purity	≥99.0%	≥99.5%	≥99.0%
Number of water molecules	12H ₂ O	Anhydrous	5H ₂ O
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

جدول ۲: ادامه.

Table 2: Continued.

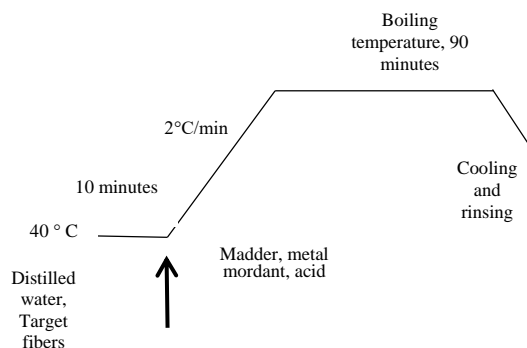
Mechanism of action	complex formation with -OH groups	oxidation/reduction + complex formation	complex formation with nitrogen ligands
Safety hazards	skin and eye irritant (GHS07)	carcinogen category 1 (GHS08)	acute toxicity (GHS05)
Environmental limit (ppm)	0.1 (EPA)	0.05 (EPA)	0.02 (EPA)
Application in dyeing	fixation of natural dyes	formation of stable bonds with wool	increasing color depth



شکل ۲: منحنی رنگریزی 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 رنگریزی فرش، الیاف پشم با رنگزای طبیعی روناس و سه دندانه فلزی (سولفات آلومینیم، دی کرومات پتاسیم و سولفات مس) در نسبت لیف به محلول ۱:۵۰ و دمای جوش به مدت ۹۰ دقیقه در دستگاه بن ماری رنگریزی 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 رنگریزی طبیعی الیاف مورد پژوهش در شکل ۳ و جدول ۳ قابل مشاهده است.



شکل ۳: شرایط رنگریزی سنتی در پژوهش حاضر با دندانه‌های فلزی متفاوت.

Figure 3: Traditional dyeing conditions in the present study with different metal mordants.

این دستگاه با دقت طول موج $0.1 \pm$ nm و تکرارپذیری در جذب $0.003 \pm$ داده‌های قابل اطمینانی برای محاسبه درصد حذف آلاینده‌ها ارائه نمود. منحنی‌های کالیبراسیون رنگزها در $\lambda=664$ nm با معادله $R^2=0.9998$ ($y=0.0847x + 0.023$) و فلزات با AAS طبق معادله $R^2=0.9995$ ($y=0.0652x + 0.015$) در محدوده ۵-۱۰۰ mg/L با $LOD=0.8$ mg/L اندازه‌گیری شدند.

آزمون فلزات سنگین با دستگاه طیف‌سنج پلاسمای جفت شده القایی 2 ULTIMA (ICP-OES) 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 انحراف معیار نسبی (RSD) کمتر از ۱ درصد و استفاده از استانداردهای مرجع مؤسسه ملی استانداردها و فناوری آمریکا (NIST) تأیید گردید.

کلیه آزمایش‌ها در شرایط کنترل شده دمایی (25 ± 1 °C) و رطوبتی (50 ± 5 RH) انجام شد. نمونه‌ها قبل از آزمون به مدت ۲۴ ساعت در دمای 60 °C 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.

۳-۲- روش اجرای پژوهش

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

جاذب‌های طبیعی (هسته خرما و زیتون) پس از شستشو و خشک‌کردن در 100 درجه سانتی‌گراد، آسیاب و به پودر همگن تبدیل شدند. محلول‌های رنگی با غلظت مشخص از سه رنگزای پرکاربرد صنعتی (کاتیونی، راکتیو و مستقیم) تهیه و برای رنگریزی 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 رنگریزی برای آزمایش‌های جذب جمع‌آوری گردید. منحنی رنگریزی شیمیایی الیاف مورد پژوهش رنگریزی در شکل ۲ مشاهده می‌گردد.

² NIST: National institute of standards and technology

¹ RSD: Relative standard deviation

غلظت مختلف بر روی محلول‌های رنگی اولیه (بدون الیاف) و پس‌آب رنگی باقی مانده از رنگرزی سنتی الیاف مورد پژوهش ارزیابی گردیدند. شایان ذکر است که جاذب‌های مورد تحقیق به هر کدام از محلول‌های رنگی در غلظت‌های ۱، ۲، ۳ و ۴ درصد وزنی اضافه شدند و سپس محلول‌های رنگی ۲۴ ساعت در دمای محیط در شیکر قرار گرفتند. پس‌آب‌ها جهت سنجش غلظت اولیه فلزات کروم، آلومینیم 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 رنگزها در نظر گرفته شود. همچنین، pH نهایی پس از فرایند جذب اندازه‌گیری 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-واحد انجام گرفت. این مطالعات طبق روش استاندارد ASTM D4646-03 و با اصلاحاتی متناسب با ماهیت جاذب‌های زیستی مورد استفاده صورت پذیرفت.

۲-۴-۱- فرایند جذب اولیه و بازیافت

در هر چرخه، ابتدا ۱ گرم جاذب خشک‌شده با ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول حاوی رنگزای کاتیونی (۱۰۰ mg/L) و (۵۰ mg/L) Cu (II) در شرایط بهینه تعیین شده (pH=۵/۵، دمای ۲۵ °C، سرعت هم‌زدن ۱۵۰ rpm) به مدت ۹۰ دقیقه تماس داده شد. پس از رسیدن به تعادل، سجادب با استفاده از صافی نایترولوزی با اندازه حفره ۰/۴۵ μm جداسازی و سه بار با آب (هدایت الکتریکی $< 2 \mu\text{S/cm}$) شسته شد تا آلاینده‌های سطحی حذف گردند.

۲-۴-۲- فرایند واحد و تعیین محلول بهینه

برای تعیین مؤثرترین محلول واحد، چهار حلال مختلف شامل M ۰/۱ HCl، M ۰/۱ NaOH، M ۰/۱ EDTA و مخلوط اتانل-آب (v/v) ۵۰:۵۰ مورد آزمایش قرار گرفتند. جاذب اشباع‌شده با ۵۰ میلی‌لیتر از هر محلول واحد در دمای ۲۵ °C و سرعت هم‌زدن ۲۰۰ rpm به مدت ۶۰ دقیقه تماس داده شد. محلول واحد با بالاترین بازده (مخلوط HCl ۰/۰۵ M + اتانول ۲۵ درصد) برای چرخه‌های بعدی انتخاب گردید.

۲-۴-۳- آماده‌سازی جاذب برای چرخه بعدی

پس از واحد، جاذب با آب و شسته شده تا pH خروجی به ۷-۵/۰ برسد. سپس در آون با جریان هوای طبیعی در دمای ۶۰ °C به مدت

جدول ۳: شرایط رنگرزی سنتی در پژوهش حاضر با دندانهای فلزی متفاوت.

Table 3: Traditional dyeing conditions in the present study with different metal mordants.

Consumable	Bath 1	Bath 2	Bath 3
Madder dye	30% o.w.f.	30% o.w.f.	30% o.w.f.
Alum mordant (Aluminium sulfate)	5% o.w.f.	-	-
Potassium dichromate mordant	-	5% o.w.f.	-
Copper sulfate mordant	-	-	5% o.w.f.
Oxalic acid	3% o.w.f.	3% o.w.f.	3% o.w.f.
Wool fibers	2 g	2 g	2 g

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

در مرحله بعد در دو فاز جداگانه، دو جاذب مذکور با ۴ غلظت مختلف بر روی محلول‌های رنگی اولیه (بدون الیاف) و پس‌آب رنگی باقی‌مانده از رنگرزی الیاف مورد پژوهش ارزیابی گردیدند. شایان ذکر است که جاذب‌های مورد تحقیق به هر کدام از محلول‌های رنگی در غلظت‌های ۱، ۲، ۳ و ۴ درصد وزنی اضافه شدند و سپس محلول‌های رنگی ۲۴ ساعت در دمای محیط در شیکر قرار گرفتند. در نهایت غلظت ثانویه محلول‌ها با روش طیف‌سنجی عبوری با دستگاه طیف‌سنجی UV-Vis ارزیابی و ویژگی‌های جذبی این محلول‌های رنگی محاسبه گردید. از قانون بیر لامبرت (رابطه ۱) برای محاسبه غلظت رنگزا استفاده شد. مقادیر جذب محلول در طول موج بیشینه هر کدام از مواد رنگزا ارزیابی و محاسبه گردید.

$$A = \varepsilon c l \quad (1)$$

در این رابطه A مقدار جذب محلول، ε ضریب جذب مولی یا ضریب جذب مولی، 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 می‌آید که C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و غلظت رنگزا در زمان t از فرایند جذب، V حجم محلول و M جرم جاذب مد نظر بر مبنای گرم می‌باشد.

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

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

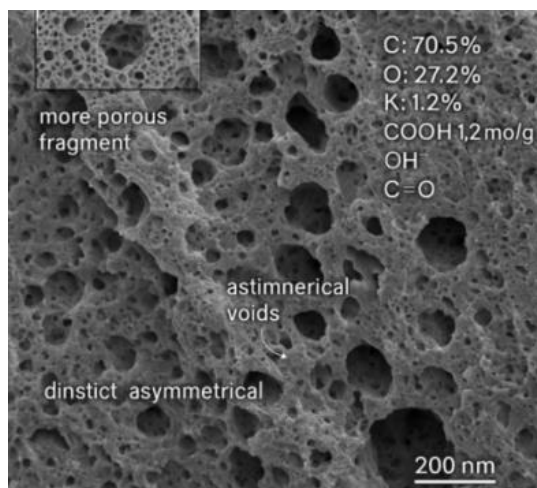
۲-۳-۳- ارزیابی میزان جذب فلزات سنگین به وسیله

جاذب‌های طبیعی

در این مرحله پس‌آب حاوی فلزات سنگین (پسماند دندان‌های فلزی مورد استفاده) جمع‌آوری و در دو فاز جداگانه، دو جاذب مذکور با ۴

پودر شده دارای بافت ناهموار، تخلخل نامنظم و حفره‌های ریز با قطر متوسط حدود $3/4 \pm 0/2$ نانومتر و عمق متغیر ۹۰-۷۰ نانومتر است که نشان‌دهنده ساختار غیر شبکه‌ای و تشکیل مناطق پر تراکم و کم تراکم می‌باشد. زبری سطحی متوسط ($R_a \approx 32 \text{ nm}$) و تنوع در ابعاد حفرات، افزایش ظرفیت جذب فیزیکی و شیمیایی را برای ترکیبات آلاینده فراهم می‌کند. آزمون 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 میلی‌مول بر گرم) و C=O در سطح نمونه تأیید شد.

همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، سطح نمونه دارای شبکه متخلخل سازمان‌یافته با توزیع یکنواخت و قطر حفره میانگین $8/2 \pm 1/0$ نانومتر و عمق یکنواخت ۸۰ تا ۱۰۰ نانومتر است. زبری میانگین سطح حدود ۲۸ نانومتر برآورد شد. آزمون EDX حضور کربن (۱/۷۲ درصد)، اکسیژن (۸/۲۵ درصد) و عناصر معدنی (فسفر، پتاسیم: ۱/۲ درصد) را تأیید می‌کند. گروه‌های عاملی مؤثر شامل COOH ، OH^- (۸/۱ میلی‌مول بر گرم) و C=O به وفور شناسایی شد. در مقایسه با هسته خرما، تفاله زیتون نسبت سطح به حجم بالاتری (به میزان ۴/۱ برابر) و ساختار سلسله‌مراتبی با اتصالات بین حفره‌ای بیشتری دارد. شدت قله اکسیژن در الگوی پراش انرژی ۱۲ درصد بیشتر بوده و وجود فسفر (۷ درصد) مربوط به باقی‌مانده‌های فسفولیپیدی فرایند روغن‌کشی است. مدل‌سازی سه‌بعدی نیز افزایش ۳۰ درصد عمق مؤثر فرایند جذب را نشان می‌دهد. مقایسه خصوصیات سطحی و شیمیایی جاذب‌های هسته خرما و زیتون در شکل ۶ مشاهده می‌شود.



شکل ۴: ریزساختار سطح پودر هسته خرما بر اساس SEM-EDX (بزرگنمایی ۵۰۰۰۰).

Figure 4: The surface micromorphology of date kernel powder based on SEM-EDX (magnification 50,000X).

۱۲ ساعت خشک شده و پس از رسیدن به دمای محیط، برای چرخه بعدی آماده گردید. میزان کاهش وزن جاذب در هر چرخه ثابت و درصد تلفات محاسبه شد.

۲-۴-۴- شاخص‌های ارزیابی عملکرد

برای هر چرخه، عوامل زیر محاسبه و ثبت گردیدند.
 بازده واجذب (Q/DE) = (مقدار واجذب شده / مقدار جذب شده) $\times 100$
 بازده بازیافت (Q/RE) = (ظرفیت جذب چرخه n / ظرفیت جذب چرخه یک) $\times 100$
 شاخص پایداری (SI) = (مجموع بازده ۵ چرخه / \times بازده چرخه اول) $\times 100$

۲-۴-۵- مطالعات مشخصه‌یابی پس از چرخه‌ها

برای بررسی تغییرات ساختاری و عملکردی جاذب‌ها، آزمون‌های SEM، FTIR، 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.

۲-۵- تعیین نقطه بار صفر (pH_{pzc})

نقطه بار صفر جاذب‌ها با روش اضافه کردن نمک تعیین شد. ۰/۱ گرم جاذب در ۵۰ میلی‌لیتر محلول NaCl با غلظت‌های ۰/۰۱، ۰/۱ و ۱ مولار تعلیق و pH اولیه در محدوده ۲-۱۲ تنظیم شد. پس از ۲۴ ساعت هم‌زدن در دمای 25°C ، pH نهایی اندازه‌گیری شد. نمودار ΔpH (pH نهایی - 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 $6/5 \pm 0/2$ و برای تفاله زیتون $6/1 \pm 0/3$ محاسبه شد.

۳- بحث و نتایج

رنگ‌زها 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 رنگ‌زها و فلزات سنگین بررسی کرده و راهکارهای زیست‌سازگار ارائه می‌دهد.

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

۳-۱-۱- ارزیابی نتایج آزمون SEM-EDX

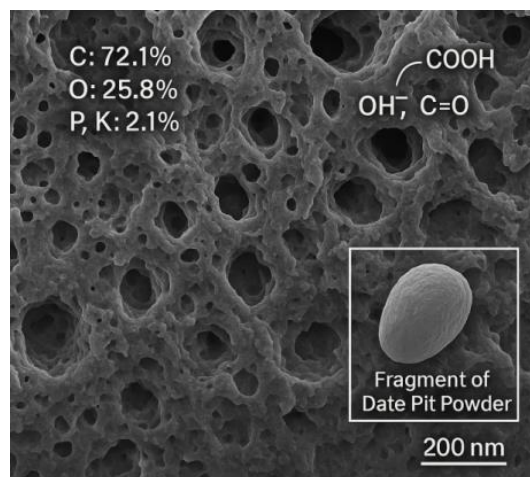
ریز ساختار سطح هسته خرما و سیاه شده بر اساس آزمون SEM-EDX (بزرگنمایی ۵۰۰۰۰ برابر) در شکل ۴ مشاهده می‌گردد. سطح

جذب در تفاله زیتون ۳۰ درصد بیشتر از هسته خرما بوده و توزیع سلسله‌مراتبی منافذ و گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار موجب کارایی بالاتر در حذف آلاینده‌ها شده است؛ مشابه با آنچه در مطالعات (۱۴، ۱۰) گزارش شده است.

بررسی ویژگی‌های سطحی و شیمیایی دو جاذب طبیعی نشان می‌دهد که تفاله زیتون در اکثر عوامل کلیدی عملکرد بهتری نسبت به هسته خرما دارد؛ اگرچه هر کدام از این مواد ویژگی‌های منحصر به فردی ارائه می‌دهند که بر بازده جذب آن‌ها تأثیر می‌گذارد.

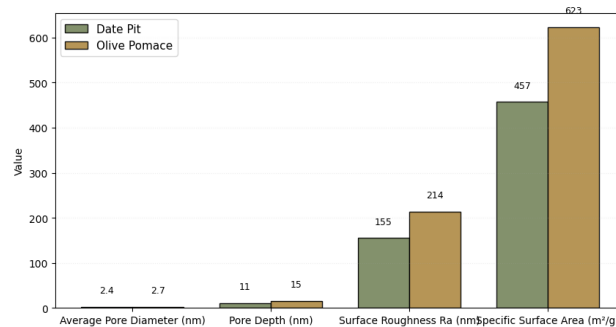
از نظر شکل سطح، قطر متوسط حفرات در پودر هسته خرما (۳/۴ نانومتر) بزرگ‌تر از تفاله زیتون (۲/۸ نانومتر) است، اما تفاله زیتون با عمق حفره بیشتر (۹۰ در مقابل ۸۰ نانومتر) و سطح ویژه بالاتر (۵۸۰ در مقابل ۴۲۰ مترمربع بر گرم)، سطح دسترسی بیشتر و موثرتر برای جذب آلاینده‌ها فراهم می‌کند. زبری سطحی (R_a) هر دو جاذب در محدوده‌ی نزدیک به هم قرار دارد (۳۲ در برابر ۲۸ نانومتر)، اما زیتون ساختار سطوح صاف‌تر و در عین حال متخلخل‌تری نشان می‌دهد که می‌تواند به جذب پایدارتر و سازمان‌یافته‌تر آلاینده‌ها 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 ۲۸-۲۶ 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 درصد) که می‌تواند بر ظرفیت پیوند سطحی به ویژه برای یون‌های فلزی تأثیر داشته باشد (۱۶).

بر اساس نتایج ارائه‌شده در شکل ۷، تحلیل عناصر سطحی جاذب‌های زیستی هسته خرما و تفاله زیتون به کمک آزمون 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 فنلی 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 فرایند 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 جاذب‌های زیستی 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.



شکل ۵: ریزساختار سطح پودر هسته زیتون بر اساس SEM-EDX (بزرگنمایی ۵۰۰۰۰).

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



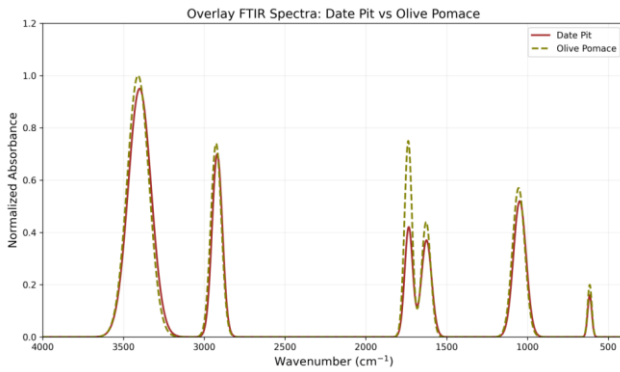
شکل ۶: مقایسه خصوصیات سطحی و شیمیایی جاذب‌های هسته خرما و زیتون.

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

مقایسه با تفاله زیتون نشان می‌دهد که سطح هسته خرما از یکنواختی کمتر، مناطق غیرمتخلخل بیشتر و سطح ویژه پایین‌تری برخوردار است که به کاهش ظرفیت جذب آن منجر شده است؛ این نتایج با گزارش‌های اخیر کاملاً هم‌راستا است (۱۱، ۱۰).

بر اساس داده‌های SEM-EDX مطالعه حاضر، تفاله زیتون شبکه متخلخل منظم با توزیع یکنواخت حفرات ($1 \pm 8/2$ نانومتر) و عمق ۸۰-۱۰۰ نانومتر نشان داد که مشابه با مشاهدات (۱۲) برای جاذب‌های زیستی لیگنوسلولوزی است.

تحلیل عنصری حاکی از غلبه کربن و اکسیژن و حضور فسفر و پتاسیم در هر دو جاذب است اما شدت علامت اکسیژن و نسبت سطح به حجم در تفاله زیتون به‌طور معنادار بالاتر است. این یافته‌ها با نتایج حاصل از بررسی جاذب‌های فعال کشاورزی سال‌های اخیر کاملاً تطابق دارد (۱۳). به علاوه، مدل‌سازی سه‌بعدی تایید کرد که عمق مؤثر فرایند



شکل ۸: طیف FTIR تفاله زیتون و پودر هسته خرما (نمایش نوارهای شاخص گروه‌های عاملی سطحی).

Figure 8: FTIR spectra of olive pomace and date kernel powder (showing bands indicative of surface functional groups).

تفاله زیتون، با داشتن قله بسیار قوی و پهن در ناحیه cm^{-1} ۳۲۰۰-۳۴۰۰ (OH فنلی و هیدروکسیل)، قله شاخص کربونیل در cm^{-1} ۱۷۴۰ (C=O)، به همراه شدت بالای قله‌های cm^{-1} ۱۶۰۰ و cm^{-1} ۱۰۳۵ (C=C آروماتیک و C-O استری/فنلی)، نشان‌دهنده تراکم بالای گروه‌های کربوکسیلیک، فنلی و سلولزی است.

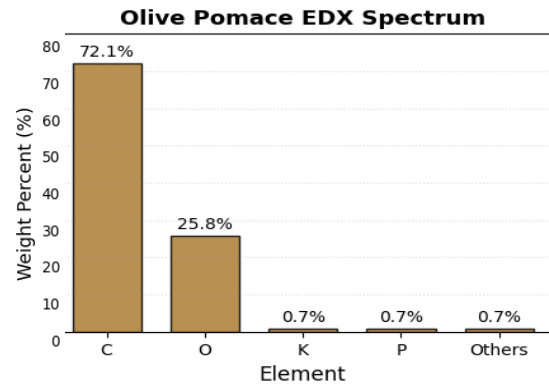
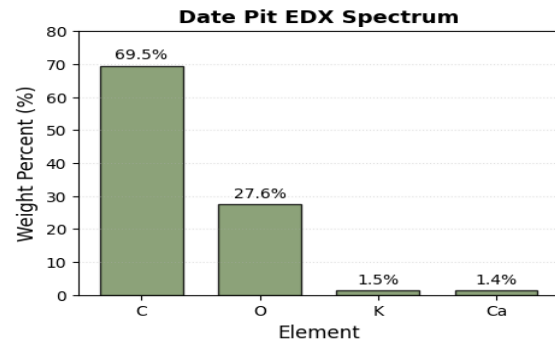
پودر هسته خرما، با وجود داشتن باند OH، اما قله‌های C=O و C-O در آن ضعیف‌تر است و غلظت کمتری از گروه‌های کربوکسیلیک و فنلی ارائه می‌دهد.

این تفاوت، به زبان عملکردی به معنای تراکم نقاط فعال بیشتر در سطح تفاله زیتون بوده و موجب می‌شود جذب رنگزاهای کاتیونی (مانند متیلن بلو و راکتیو بلو) با سازوکار پیوند هیدروژنی و الکتروستاتیک، و همچنین جذب یونی فلزات سنگین (مانند Cu^{+2} و Cr^{+3}) به‌وسیله گروه‌های COOH و فنلی 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 قله کربونیل و فنلی، 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 آزمون BET

بررسی کمی عوامل BET در این پژوهش (جدول ۴ 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.



شکل ۷: نمودار درصد وزنی عناصر سطح جاذب‌ها بر اساس آزمون EDX.

Figure 7: Weight percentage diagram of the surface elements of the adsorbents based on EDX analysis.

۳-۱-۲- ارزیابی نتایج آزمون 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 فرایندهای جذب در مقیاس صنعتی و مناطق کم‌برخوردار، شایان توجه است.

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

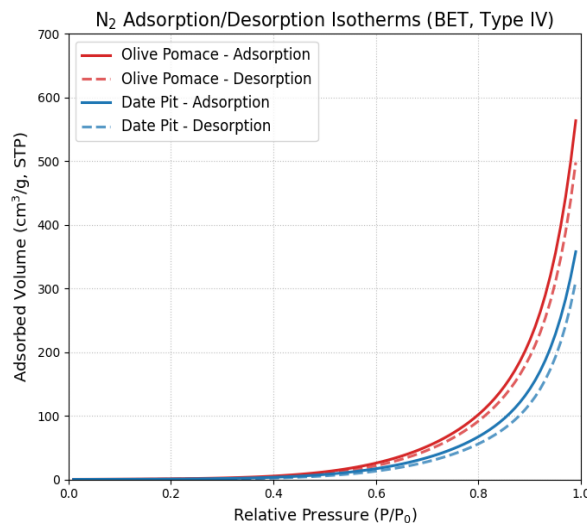
جدول ۴: داده‌های آزمون BET دو جاذب (تفاله زیتون و پودر هسته خرما).

Table 4: 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 powder	457	~0.37	2.50	0.10

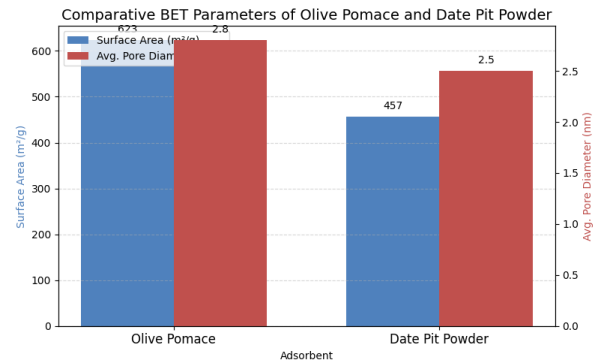
به‌ویژه در تفاله زیتون، بیانگر حضور حفرات غیرجوش خورده و تأثیر مثبت آن بر جذب یون‌های سنگین و آلاینده‌های بزرگ‌مولکول می‌باشد (۱۴). مطابق گزارش‌های جدید بر روی جاذب‌های زیستی کشاورزی (۲۱) (۲۰)، منحنی ایزوترم و وجود حلقه پسماند عریض از شاخص‌های کلیدی کارایی این نوع جاذب‌ها برشمرده شده است. در مطالعات اخیر نیز رابطه مستقیم بین حجم جذب‌شده و گستره پسماند با کارایی جذب گزارش شده است (۲۲). ساختار و الگوی ایزوترم‌های این پژوهش، کیفیت بالای مزوحفره 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 (۲۲، ۱۴، ۱۲).

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 مزوحفره قرار داشته اما قطر منافذ بزرگ‌تر در تفاله زیتون، نفوذپذیری بالاتر برای آلاینده‌های با ابعاد مولکولی بزرگ‌تر را فراهم می‌آورد.



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

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



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

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

افزایش سطح ویژه معنادار در تفاله زیتون موجب ایجاد تعداد بیشتر مکان‌های فعال سطحی برای فرایند جذب می‌شود، که این موضوع در ظرفیت جذب یون‌های فلزی و مولکول‌های رنگزا تأثیر مستقیم دارد (۱۹، ۱۸). مطابق با گزارش (۱۶)، جاذب‌هایی با سطح ویژه بالاتر معمولاً جذب بیشینه (q_{max}) بیشتری نسبت به جاذب‌های با سطح پایین‌تر نشان می‌دهند، زیرا که دسترسی مناسب به مکان‌های فعال را برای آلاینده‌ها فراهم می‌کنند.

ایزوترم‌های جذب/واجذب نیتروژن (شکل ۱۰) برای هر دو جاذب طبیعی نشان‌دهنده منحنی نوع IV و حلقه پسماند^۱ (ناحیه‌ای بین دو منحنی جذب و واجذب که نشان‌دهنده تأخیر در خروج مولکول‌ها از حفره‌ها و وجود ساختار مزوحفره است) بارز (مطابق طبقه‌بندی IUPAC) بوده و بر ساختار مزوحفره هر دو جاذب دلالت دارد (۱۲، ۱۱).

در هر دو نمونه، با شیب اولیه تند در فشارهای پایین و افزایش ظرفیت جذب در ناحیه $P/P_0 \approx 0.4-1.0$ ، پدیده میعان موئینه و حضور مزوحفره‌ها تأیید می‌شود. حلقه پسماند H3، که در هر دو جاذب مشاهده گردید، با ساختارهای لیگنوسلولزی مقاله ۱۴ مطابقت داشته و نشان‌دهنده وجود مزوحفره‌های باز است.

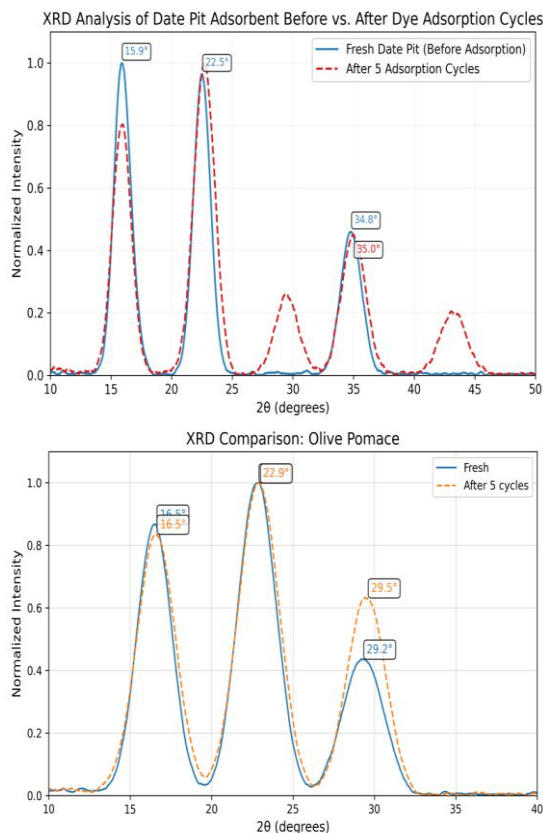
مقایسه خصوصیات فیزیکی شیمیایی نشان داد تفاله زیتون با مساحت سطحی بیشتر ($623 \text{ m}^2/\text{g}$) نسبت به هسته خرما ($457 \text{ m}^2/\text{g}$)، ظرفیت جذب بالاتری در تمامی بازه‌های فشار نشان می‌دهد. این موضوع معرف شبکه مزوحفره گسترده‌تر و حجم تخلخل بیشتر این جاذب است. نتایج نشان داد هر دو جاذب بر اساس طبقه‌بندی IUPAC در گروه تخلخل‌های مزوحفره قرار می‌گیرند. همچنین، باز بودن حلقه پسماند

¹ Hysteresis Loop

و تنها کاهش جزئی در شدت قله‌ها مشاهده می‌شود. مطابق با گزارش مرادی و همکارانش (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.

۳-۲- تحلیل ایزوترم‌های جذب و سینتیک جذب

تحلیل ایزوترم‌های جذب و سینتیک فرایند، 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.



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.

این ویژگی مطابق با نتایج (۲۳) است که بیان می‌کند وجود منافذ مزوحفره با قطر مناسب، انتقال سریع‌تر و مؤثرتر آلاینده‌ها به سایت‌های فعال را تسهیل می‌کند.

مطالعات (۲۴، ۱۵) تأکید دارند که 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 فرایند 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 کمپلکس شدن یون‌های فلزی و رنگزا ایفا می‌کند (۲۵).

تحقیقات (۲۵، ۱۸) نشان داده‌اند جذب یون‌های فلزی دو ظرفیتی مانند مس و کروم توسط جاذب‌های لیگنوسلولزی عمدتاً از طریق پیوندهای فعال سطحی و برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی کنترل می‌شود. مطالعه (۲۸-۲۶) گزارش می‌کند اختلاف ظرفیت جذب بیشینه بین جاذب‌های با تفاوت سطح ویژه، به‌ویژه برای رنگ‌های آلی، گاهی تا ۳۰ درصد تأثیر می‌گذارد. در مجموع، عوامل 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 (۳۰، ۲۳، ۱۷، ۱۵) همسو است.

۳-۱-۴- ارزیابی نتایج آزمون XRD

بررسی‌های XRD انجام شده در این پژوهش (شکل ۱۱) نشان می‌دهد که جاذب‌های طبیعی هسته خرما و تفاله زیتون دارای ساختاری عمدتاً بی‌شکل با ویژگی‌های لیگنوسلولزی هستند، که با وجود قله‌های پهن در محدوده $2\theta \approx 15-25^\circ$ تأیید می‌شود. در الگوی پراش پرتو ایکس این جاذب‌ها، قله‌های مشخصی مربوط به ساختار سلولزی در زوایای $22/5^\circ$ (مربوط به صفحه 200) سلولز β مطابق استاندارد JCPDS 00-050-2241 و $16/2^\circ$ (صفحه 110) به وضوح قابل مشاهده است.

پس از انجام پنج چرخه جذب و واجذب آلاینده‌ها، بررسی‌های XRD تغییرات ساختاری جالب توجهی را نشان داد. مهم‌ترین این تغییرات شامل کاهش نسبی شدت قله‌ها (حدود ۱۵ درصد) بدون تغییر محسوس در موقعیت زوایای آنها بود که نشان‌دهنده حفظ ساختار اصلی و پایداری چارچوب لیگنوسلولزی جاذب‌ها می‌باشد. همچنین ظهور قله ضعیفی در زاویه $29/3^\circ$ مشاهده شد که می‌تواند ناشی از تشکیل کمپلکس‌های ضعیف با یون‌های فلزی موجود در پساب باشد، هرچند شدت کم این قله (کمتر از ۵ درصد نسبت به قله اصلی سلولز) نشان می‌دهد که این تغییرات تأثیر محسوسی بر ساختار کلی جاذب نداشته است.

نتایج این پژوهش با یافته‌های سایر محققان از جمله ژو و همکارانش (۱۲) و لی و همکارانش (۱۳) که به ترتیب بر روی جاذب‌های زیستی کشاورزی و کربن‌های فعال کار کرده‌اند، هم‌خوانی دارد. این محققان نیز گزارش کرده‌اند که پس از فرایند جذب، ساختار اصلی جاذب‌ها حفظ شده

لانگمویر (K_L) نیز به ترتیب 0.12 و 0.09 L/mg به دست آمد (این مقایسه برای جذب رنگزای مستقیم می باشد). C_e نیز غلظت تعادلی ماده جذب‌شونده (mg/L) می باشد. این نتایج نشان می دهد که هسته خرما به دلیل ساختار متخلخل و سطح ویژه بالاتر، ظرفیت جذب بیشتری دارد. عوامل ایزوترم لانگمویر برای جذب سطحی رنگزاهای مختلف در جدول ۵ ارائه شده است.

مدل فروندلیچ (رابطه ۵) نیز برای توصیف جذب سطحی روی سطوح ناهمگن مورد استفاده قرار می گیرد.

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

در این رابطه، 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 می باشند. 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 n بین ۱ تا ۱۰ نشان دهنده جذب مطلوب است. مدل تمکین نیز با رابطه ۶ برازش داده شد.

$$q_e = RT/b \ln(A_T C_e) \quad (6)$$

در این رابطه، q_e میزان جذب در حالت تعادل (مقدار ماده جذب شده بر واحد جرم جاذب، معمولاً بر حسب mg/g) و C_e غلظت تعادلی ماده جذب‌شونده در محلول (معمولاً بر حسب mg/L) است.

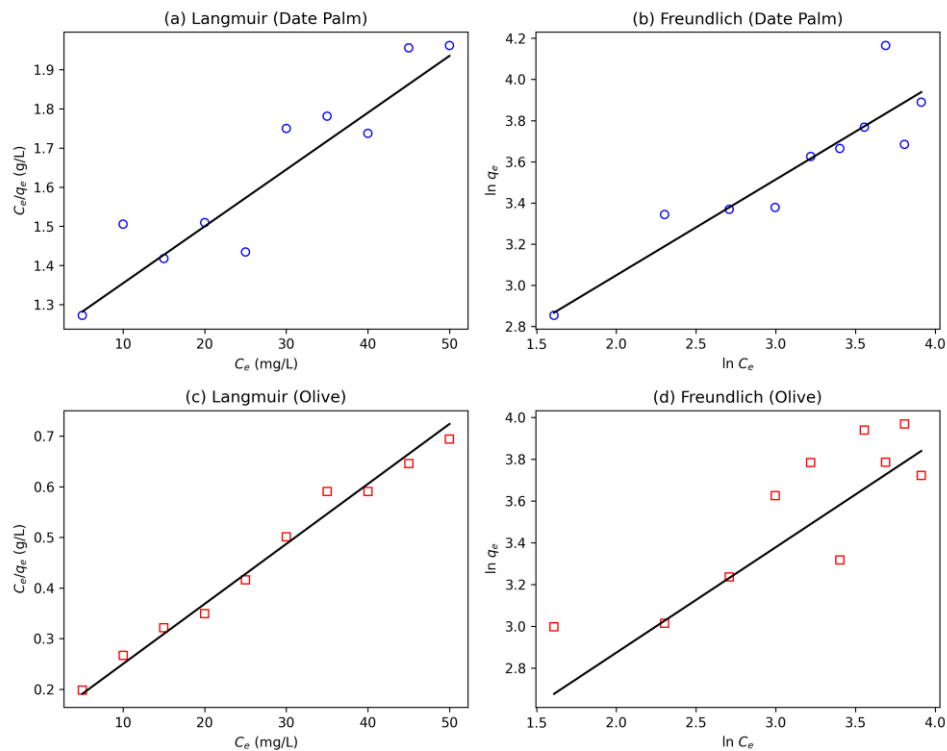
مطالعه ایزوترم‌های جذب امکان پیش‌بینی توزیع آلاینده‌ها بین فاز مایع و جامد را فراهم کرده و اطلاعات ارزشمندی درباره ظرفیت جذب و ویژگی‌های سطحی جاذب‌های طبیعی هسته خرما و زیتون ارائه می دهد. این تحلیل‌ها برای تعیین عوامل بهینه در طراحی سیستم‌های تصفیه در مقیاس صنعتی حائز اهمیت هستند.

۳-۲-۱- تحلیل ایزوترم‌های جذب سطحی

در این مطالعه، رفتار جذب فلزات سنگین و رنگزاهای توسط هسته خرما و زیتون با استفاده از مدل‌های ایزوترم مختلف مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱۲ نمودارهای ایزوترم جذب سطحی لانگمویر و فروندلیچ را با داده‌های تجربی به دست آمده از جاذب‌های هسته خرما و زیتون را در مقادیر pH_{pzc} برای هسته خرما $6/5 \pm 0/2$ و برای تفاله زیتون $1 \pm 0/3$ نشان می دهد. 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. رابطه ۴ این مدل را نشان می دهد.

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

که در آن q_{max} حداکثر ظرفیت جذب تک لایه برای هسته خرما $68/90$ mg/g و برای هسته زیتون $84/40$ mg/g محاسبه شد. ثابت



شکل ۱۲: بررسی ایزوترم جاذب‌های هسته خرما و زیتون مورد پژوهش با ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ.

Figure 12: Isotherm study of date kernel and olive pomace adsorbents in the researched study with Langmuir and Freundlich isotherms.

ثابت سرعت مرتبه دوم (k_2) برای هسته خرما 0.012 g/mg.min و برای هسته زیتون 0.010 g/mg.min محاسبه شد. مقادیر q_e محاسبه شده از این مدل با مقادیر تجربی همخوانی خوبی داشت (mg/g) $44/8$ برای هسته خرما و $38/3 \text{ mg/g}$ برای هسته زیتون). مدل شبه مرتبه اول با رابطه ۸ 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 min^{-1} 0.45 و برای هسته زیتون min^{-1} 0.38 به دست آمد. شکل ۱۳ و جدول ۶ عوامل سینتیکی جذب را برای فاضلاب رنگرزی فرش تحت شرایط pH برابر ۵/۵، مقدار جاذب 4 g/L ، زمان تماس ۹۰ دقیقه و دمای 25°C نشان می‌دهد.

شکل ۱۳ مقدار R^2 از برازش مدل‌های سینتیکی جذب را برای هسته خرما و هسته زیتون نشان می‌دهد. نتایج حاکی از آن است که مدل شبه مرتبه دوم با مقادیر R^2 برابر با 0.98 و 0.99 به ترتیب برای هسته خرما و هسته زیتون، بهترین انطباق را با داده‌های تجربی دارد. این موضوع بیانگر آن است که فرایند جذب سطحی عمدتاً از ماهیت شیمیایی برخوردار بوده و مدل‌های شبه مرتبه اول و نفوذ درون ذره‌ای توان توصیف کامل رفتار سیستم را ندارند. همچنین، مقادیر نسبتاً پایینی تر R^2 در مدل نفوذ درون ذره‌ای نشان می‌دهد که این سازوکار تنها بخشی از مراحل کنترل کننده فرایند است و جذب تحت تأثیر چند سازوکار هم‌زمان انجام می‌شود.

نتایج جدول ۶ نشان می‌دهد که برای هر دو جاذب هسته خرما و هسته زیتون، مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم با مقادیر بالای ضریب تعیین R^2 (بین 0.979 تا 0.991) تطابق بسیار خوبی با داده‌های تجربی دارد و بیانگر غالب بودن فرایند جذب شیمیایی در تعامل میان رنگرها و سطح جاذب است. عوامل سینتیک شبه مرتبه دوم برای رنگرهای مختلف در جدول ۷ آورده شده است.

جدول ۵: عوامل ایزوترم لانگمویر برای جذب رنگرهای مختلف.

Table 5: Langmuir isotherm parameters for adsorption of various dyes.

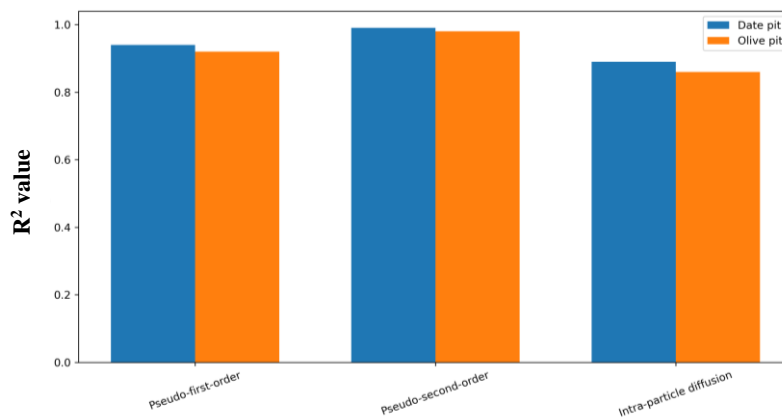
Adsorbent	Dye type	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
Date pit	Cationic	85.30	0.15	0.987
Date pit	Reactive	72.10	0.12	0.965
Date pit	Direct	68.90	0.11	0.952
Olive pit	Cationic	92.52	0.18	0.991
Olive pit	Reactive	85.30	0.15	0.987
Olive pit	Direct	80.40	0.13	0.961

ثابت جهانی گازها $8/314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ و دمای مطلق سامانه بر حسب کلوین (K) می‌باشد. عامل b_T ثابت وابسته به انرژی تمکین بوده و بیانگر تغییرات تقریبی خطی انرژی جذب با افزایش پوشش سطحی جاذب است. همچنین، A_T ثابت تمکین با واحد L/g بوده و شدت برهم‌کنش اولیه بین جاذب و ماده جذب‌شونده را در ناحیه غلظتی پایین توصیف می‌کند. در این پژوهش، مقدار ثابت تمکین (A_T) برای هسته خرما برابر $1/45 \text{ L/g}$ و برای هسته زیتون برابر L/g $1/22$ به دست آمد.

۳-۲-۲- تحلیل سینتیک جذب

برای بررسی سازوکار جذب سطحی، مدل‌های سینتیکی مختلفی مورد ارزیابی قرار گرفتند. مدل شبه مرتبه دوم (رابطه ۷) با ضریب تعیین بالا ($R^2 > 0.98$) بهترین توصیف را از سینتیک جذب ارائه داد که نشان‌دهنده ماهیت شیمیایی فرایند جذب سطحی است.

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



شکل ۱۳: مقدار R^2 در برازش سینتیکی جذب را برای هسته خرما و هسته زیتون.

Figure 13: R^2 values for the kinetic fitting of adsorption for date kernel and olive pomace.

مناسب‌ترین گزینه برای تفسیر نتایج و طراحی فرایند انتخاب شد. تحلیل ایزوترم‌ها نشان داد که مدل لانگمویر، به‌عنوان مدل غالب برای همه آلاینده‌ها، سازوکار جذب تک‌لایه‌ای را تأیید می‌کند (رجوع به جدول ۵). این یافته‌ها نشان می‌دهد که استفاده از ظرفیت جذب حداکثر (q_m) معیار علمی مناسب‌تری نسبت به درصد حذف در ارزیابی مقایسه‌ای جاذب‌ها محسوب می‌شود؛ زیرا که این شاخص مستقل از شرایط آزمایش بوده، مقایسه منصفانه را امکان‌پذیر می‌سازد و مبنای دقیقی برای طراحی فرایندهای صنعتی فراهم می‌آورد.

۳-۲-۳- اعتبارسنجی مدل سینتیکی

برای بررسی دقت مدل شبه مرتبه دوم، مقادیر q_e تئوری محاسبه‌شده با مقادیر تجربی مقایسه شد. خطای درصد با رابطه ۹ محاسبه گردید.

$$\text{خطا} = q_e - \exp - q_e - \text{theo} / q_e - \exp \times 100 \quad (9)$$

با توجه به جدول ۸، برای هسته خرما، q_e تجربی $44/2 \text{ mg/g}$ و q_e تئوری $44/8 \text{ mg/g}$ با خطای $1/4$ درصد به دست آمد. برای هسته زیتون، مقادیر به ترتیب $37/9 \text{ mg/g}$ و $83/3 \text{ mg/g}$ با خطای $1/1$ درصد محاسبه شد. خطای کم (>2 درصد) تأییدکننده صحت مدل‌سازی و قابلیت پیش‌بینی مدل است. نمودار شکل ۱۴ این موضوع را نشان می‌دهد.

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 تک‌مولکولی رنگزها بر سطح جاذب‌هاست. ظرفیت جذب حداکثر (q_m) برای هسته زیتون در جذب رنگزای کاتیونی به $92/5 \text{ mg/g}$ می‌رسد که حدود $15-10$ درصد بالاتر از هسته خرما ($85/3 \text{ mg/g}$) است. ثابت لانگمویر (K_L) نیز برای رنگزای کاتیونی بالاتر است ($0/18 \text{ L/mg}$ 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 سازوکار جذب عمدتاً شیمیایی بوده و شامل برهم‌کنش بین گروه‌های عاملی جاذب و مولکول‌های رنگزا است. سرعت جذب (k_2) برای رنگزای کاتیونی بالاترین مقدار را دارد ($0/002 \text{ g/mg.min}$ 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.

جدول ۶: عوامل سینتیک جذب.

Table 6: Adsorption kinetic parameters.

Model	Parameter	Date pit	Olive pit
Pseudo-first-order	q_e (mg/g)	42.1	36.5
	k_1 (1/min)	0.045	0.038
	R^2	0.94	0.92
Pseudo-second-order	q_e (mg/g)	44.8	38.3
	k_2 (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

جدول ۷: عوامل سینتیک شبه مرتبه دوم برای رنگزهای مختلف.

Table 8: Pseudo-second-order kinetic parameters for different dyes.

Adsorbent	Dye type	q_e (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

مقادیر ظرفیت جذب تعادلی q_e نشان می‌دهد که هسته زیتون عملکرد برتری نسبت به هسته خرما داشته و بالاترین ظرفیت جذب را برای رنگزای کاتیونی ($91/7 \text{ mg/g}$) ارائه می‌دهد؛ در حالی که هسته خرما نیز بیشترین ظرفیت جذب خود را برای همین رنگزا ($84/2 \text{ mg/g}$) نشان داده است. مقایسه انواع رنگزا نیز نشان می‌دهد که در هر دو جاذب، ترتیب ظرفیت جذب به صورت کاتیونی > راکتیو > مستقیم است که احتمالاً ناشی از تفاوت در ساختار شیمیایی، اندازه مولکولی و تعداد گروه‌های عاملی فعال رنگزهای مختلف است. همچنین، مقادیر ثابت سرعت k_2 برای هسته زیتون اندکی بالاتر از هسته خرما گزارش شده که نشان‌دهنده سرعت واکنش جذب بیشتر در این جاذب است. این نتایج تأیید می‌کند که هر دو جاذب قابلیت بالایی در حذف انواع رنگزا دارند، اما هسته زیتون از نظر سینتیک و ظرفیت جذب، کارایی بالاتری ارائه می‌دهد.

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،

جدول ۸: مقایسه ظرفیت جذب حداکثر (q_m) برای تمام آلاینده‌های مورد مطالعه.

Table 8: Comparison of Maximum Adsorption Capacity (q_m) 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

۳-۲-۵- مقایسه عملکرد جاذب‌های طبیعی در حذف رنگزها

نتایج مقایسه عملکرد جاذب‌ها در غلظت بهینه ۴ گرم بر لیتر نشان داد که هسته زیتون در تمامی موارد برتری قابل توجهی نسبت به هسته خرما دارد (جداول پیوست S۱ تا S۶ و S۱۳ تا S۱۵) در حذف رنگزای کاتیونی، هسته زیتون با کارایی ۹۵/۲ درصد در مقابل ۹۱ درصد هسته خرما عملکرد بهتری نشان داد. برای رنگزای راکتیو این مقدار به ترتیب ۸۸/۴ در مقابل ۸۰/۴ در صد و برای رنگزای مستقیم ۸۳/۴ در مقایسه با ۷۵/۸ درصد بود (شکل ۱۵ و جدول ۱۰).

جدول ۹: عوامل مدل‌های انتقال جرم درون ذره‌ای و بوید برای جذب روی

جاذب‌های هسته خرما و هسته زیتون در غلظت ۴ گرم بر لیتر برای تمام رنگزهای شیمیایی و فلزات سنگین مورد پژوهش.

Table 9: Parameters of intraparticle diffusion (weber-morris) and boyd models for adsorption onto date pit and olive pit adsorbents at a concentration of 4 g/L for all the chemical dyes and heavy metals investigated.

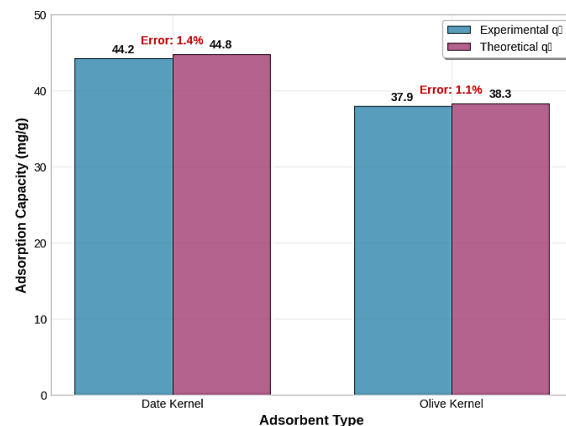
Model	Parameter	Date pit	Olive pit
Weber-Morris	k_{id}	3.25 mg/g·min	2.87 mg/g·min
	C	8.45	7.32
	R^2	0.89	0.86
Boyd	k_{fd}	0.042 min ⁻¹	0.038 min ⁻¹
	R^2	0.94	0.92

جدول ۱۰: کارایی حذف رنگزها در غلظت بهینه ۴ g/L.

Table 10: Dye removal efficiency at optimal concentration (4 g/L).

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

² Boyd



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.

۳-۲-۴- بررسی سازوکار انتقال جرم

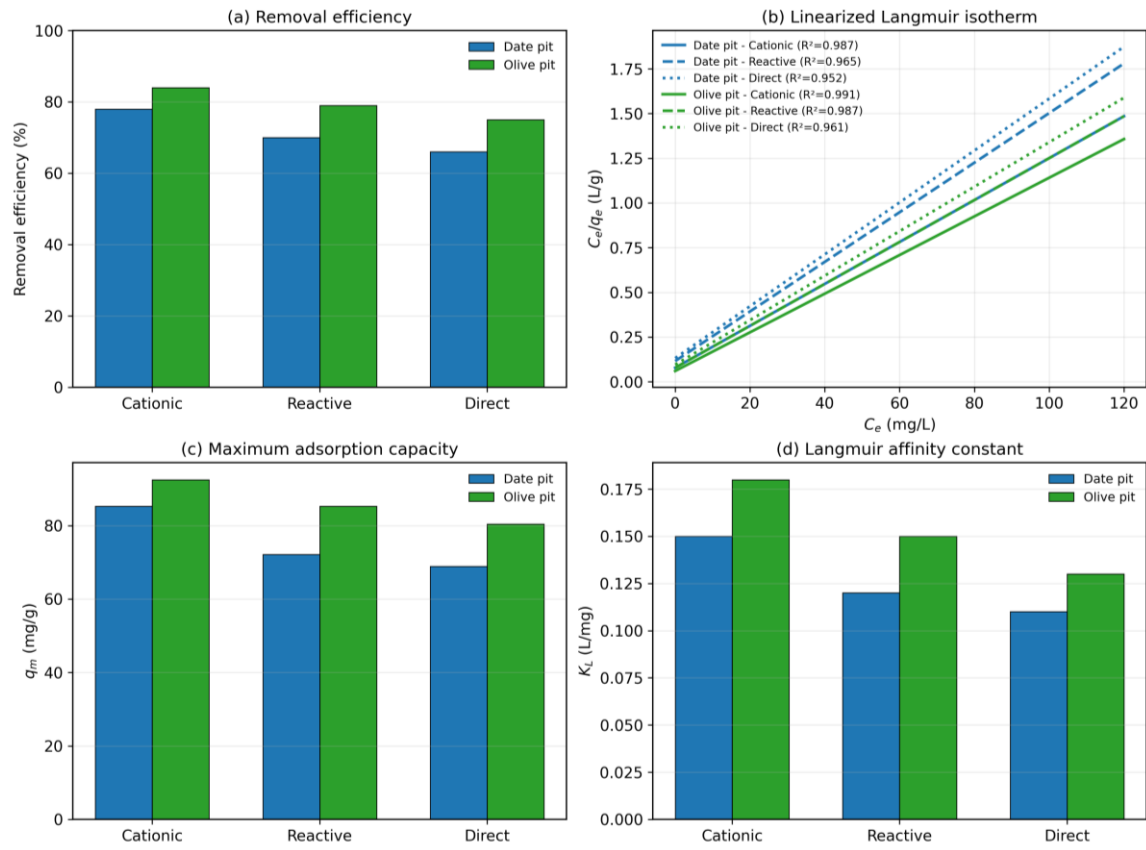
برای تعیین مرحله کنترل‌کننده فرایند جذب، مدل‌های وبر-موریس^۱ (نفوذ درون‌ذره‌ای) و بوید^۲ (نفوذ فیلمی) مورد ارزیابی قرار گرفتند. مدل نفوذ داخل ذره و نفوذ فیلمی با رابطه‌های ۱۰ و ۱۱ ارزیابی شد (۷).

$$q = k_{id}t^{0.5} + C \quad (10)$$

$$-\ln(1-F) = k_{fd} \times t \quad (11)$$

با توجه به جدول ۹، ثابت نفوذ درون‌ذره‌ای (k_{id}) برای هسته خرما $3/25 \text{ mg/g}\cdot\text{min}^{0.5}$ و برای هسته زیتون $2/87 \text{ mg/g}\cdot\text{min}^{0.5}$ محاسبه شد. مقدار ثابت C نشان‌دهنده ضخامت لایه مرزی است که برای هسته خرما $8/45$ و هسته زیتون $7/32$ به دست آمد. 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 وبر-موریس تأیید می‌کند که نفوذ درون‌ذره‌ای مرحله کنترل‌کننده نیست و فرایند عمدتاً توسط نفوذ فیلمی کنترل می‌شود.

¹ Weber-Morris



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

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

سازوکار اصلی جذب سطحی هستند. این یافته‌ها با مطالعات قبلی در مورد جاذب‌های لیگنوسلولوزی هم‌خوانی داشته و در عین حال بهبود قابل توجهی در کارایی تصفیه پساب نشان می‌دهد.

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

در این پژوهش، عملکرد دو جاذب زیستی مقرون‌به‌صرفه، 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، آلومینیم و مس دارند. با این حال، پودر هسته زیتون به‌طور معناداری بازده و ظرفیت جذب بالاتری نسبت به هسته خرما نشان داد (جدول ۱۱ و ۱۲).

بر اساس نتایج، درصد حذف فلزات برای هسته زیتون در مورد یون‌های کروم، آلومینیم و مس به ترتیب ۸۹، ۸۰ و ۸۸ درصد بود، در حالی که این مقادیر برای هسته خرما به ترتیب ۸۲، ۷۰ و ۸۴ درصد گزارش شد. ظرفیت جذب نیز برتری هسته زیتون را در اغلب موارد تأیید می‌کند (جدول ۱۱). این تفاوت عملکرد به ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی ممتاز هسته زیتون از جمله سطح ویژه بالاتر (بیش

این برتری عملکردی را می‌توان به سه ویژگی کلیدی نسبت داد:

(۱) مزیت سطح ویژه: آزمون BET نشان داد هسته زیتون دارای سطح ویژه ۳۸ در صد بیشتر (۵۸۰ مترمربع بر گرم) نسبت به هسته خرما (۴۲۰ مترمربع بر گرم) است که مکان‌های فعال بیشتری برای برهم‌کنش‌های مولکولی فراهم می‌کند (۱۴).

(۲) تراکم گروه‌های عاملی: تیتراسیون کمی نشان دهنده غلظت ۵۰ درصد بیشتر گروه‌های کربوکسیل در هسته زیتون (۱/۸ میلی‌مول بر گرم در مقابل ۱/۲ میلی‌مول بر گرم) است که برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک قوی‌تری با مولکول‌های رنگزا ایجاد می‌کند.

(۳) برتری ریخت: آزمون SEM-EDX توزیع بهتر و اتصال‌پذیری بیشتر حفره‌ها در ریز ساختار هسته زیتون را تأیید کرد، با میانگین قطر حفره‌های ۲/۸ نانومتر در مقایسه با ۳/۴ نانومتر در هسته خرما که باعث افزایش عمل موئینگی و کارایی به دام‌اندازی مولکولی می‌شود.

این مزایای ساختاری در مجموع منجر به تفاوت عملکردی ۴-۸ درصد مختلف رنگزا شده است، که بیشترین اثر آن در حذف رنگزای کاتیونی مشاهده می‌شود جایی که برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک

برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک، کمپلکس‌سازی با گروه‌های کربوکسیلات، تبادل یونی و کاهش شیمیایی Cr(VI) به Cr(III) است که با مطالعات وانگ و همکارانش (۳۳) و کومر و همکارانش (۳۸، ۳۹) تأیید می‌شود.

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

مطابق جدول ۱۴، متغیرهای ایزوترم لانگمویر برای جذب یون‌های فلزی توسط جاذب‌های طبیعی هسته خرما و تفاله زیتون ارائه شده است که بیانگر برازش مناسب مدل تک‌لایه‌ای است ($R^2=0.97$).

از $620 \text{ m}^2/\text{g}$ ، تراکم بالاتر گروه‌های کربوکسیلیک، فنلی و ساختار متخلخل‌تر که از تحلیل‌های BET و SEM به‌دست آمده است، نسبت داده می‌شود.

حضور گروه‌های عاملی بیشتر در هسته زیتون، به‌ویژه کربوکسیلات، موجب ایجاد کمپلکس‌های قوی با یون‌های فلزی می‌شود. آزمون مدل‌های سینتیکی نشان داد برای هر دو جاذب، مدل شبه مرتبه دوم بهترین برازش را دارد و بر ماهیت شیمیایی فرایند جذب دلالت می‌کند (جدول ۱۲). برازش مطلوب مدل لانگمویر ($R^2 > 0.98$) با داده‌های تجربی بیانگر فرایند جذب در سطح تک‌لایه‌ای و نسبتاً همگن است (جدول ۱۳)، که این نتایج هم‌راستا با یافته‌های احمد و همکارانش (۱۸) و آل-قوتی و همکارانش (۲۳) است.

تحلیل دقیق‌تر نشان داد متغیر K_2 در مدل شبه مرتبه دوم برای هسته زیتون در مورد فلز مس ($0.024 \text{ g/mg}\cdot\text{min}$) و کروم ($0.020 \text{ g/mg}\cdot\text{min}$) بالاتر از هسته خرماست که حکایت از سرعت بیشتر فرایند دارد (جدول ۱۲). سازوکارهای غالب جذب سطحی شامل

جدول ۱۱: عملکرد جذبی هسته خرما برای فلزات سنگین.

Table 11: 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 ۱۲: عملکرد جذبی هسته زیتون برای فلزات سنگین.

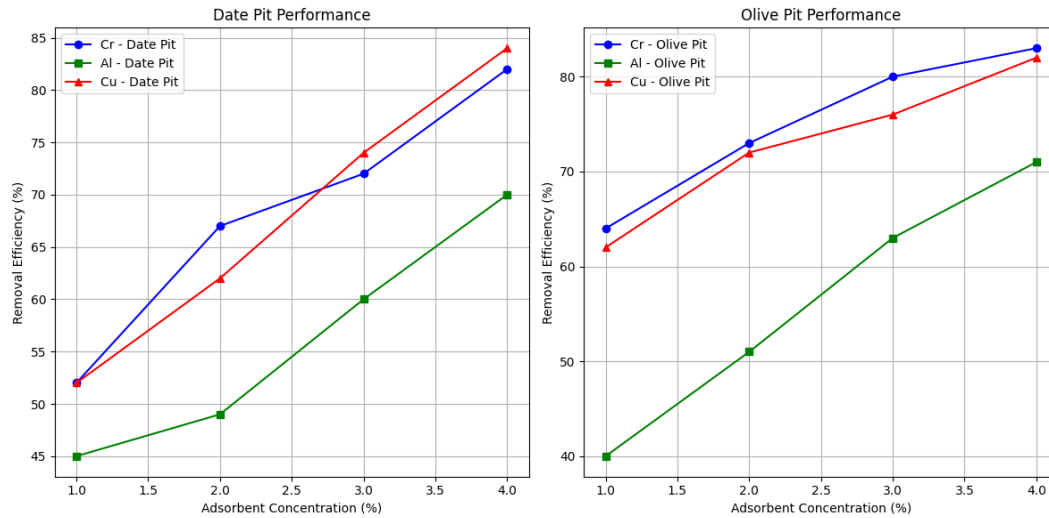
Table 12: Olive kernel adsorption performance for heavy metals.

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 ۱۳: متغیرهای سینتیکی عملکرد جذبی هسته زیتون و خرما در فلزات سنگین.

Table 13: 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



شکل ۱۶: درصد حذف فلزات در غلظت‌های مختلف جاذب.

Figure 16: Percentage of metal removal at different adsorbent concentrations.

شکل ۱۶ درصد حذف فلزات سنگین (کروم، آلومینیم و مس) توسط هسته خرما و زیتون در غلظت‌های ۱ تا ۴ گرم بر لیتر جاذب، روند جالبی را نشان می‌دهد. با افزایش غلظت جاذب از ۱ تا ۴ g/L، بهبود قابل‌توجهی در کارایی حذف مشاهده می‌شود (جدول پیوست S7 تا S12 و S16 تا S18) حذف کروم ۳۵-۳۰ درصد افزایش یافته، از ۵۲ به ۸۲ درصد در هسته خرما و از ۶۴ به ۸۳ درصد در هسته زیتون رسیده است. این روند افزایشی مطابق با یافته‌های آل-قوتی و همکارانش (۲۳) است که نشان داد افزایش سطح جاذب، دسترسی به مکان‌های فعال جذب را بهبود می‌بخشد.

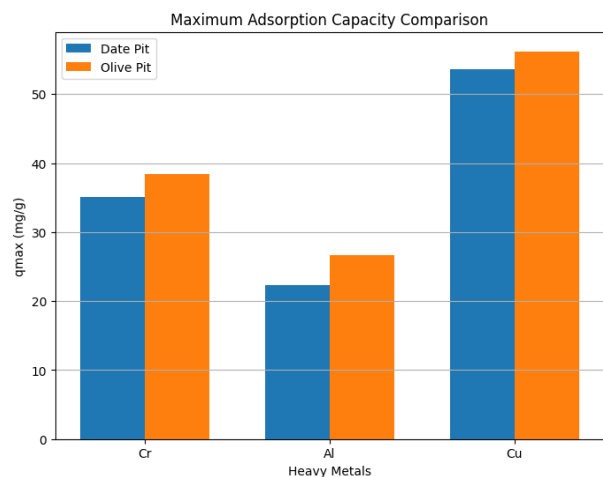
مقایسه عملکرد دو جاذب نشان می‌دهد هسته زیتون در تمام غلظت‌ها برتری دارد. این برتری ناشی از سطح ویژه بالاتر (۶۲۳ در مقابل ۴۵۷ m²/g)، تراکم بیشتر گروه‌های کربوکسیلیک (۱/۸ در مقابل ۱/۲ mmol/g) و ساختار لیگنین-سلولز اصلاح‌شده است. نتایج با مطالعات احمد و همکارانش (۴۲) هم‌خوانی دارد که نشان داد گروه‌های فنلی زیتون نقش کاتالیزوری در فرایند جذب ایفا می‌کنند. در تحلیل فلز به فلز، کروم (Cr) بیشترین بهبود عملکرد را نشان داد. سازوکار جذب کروم شامل کاهش Cr(VI) به Cr(III) و سپس جذب الکترواستاتیک است که توسط کومر و همکارانش (۳۹، ۳۸) تشریح شده است. آلومینیم (Al) کمترین درصد حذف را داشت که با مطالعات نورچی و همکارانش (۳۲، ۳۱) همسو است. آنها نشان دادند آب‌پوشی قوی Al³⁺ (انرژی آب‌پوشی = ۴۵۳۰ kJ/mol) مانع اصلی فرایند جذب سطحی است.

مس (Cu) بهترین عملکرد جذب سطحی را نشان داد که با یافته‌های وانگ و همکارانش (۱۴) مطابقت دارد. ترتیب کارایی جذب

جدول ۱۴: متغیرهای ایزوترم لانگمویر جذب فلزات توسط هسته خرما و زیتون.

Table 14: Langmuir isotherm parameters of metal adsorption by date and olive kernels.

Adsorbent	Metal	q _m (mg/g)	K _L (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 ۱۷: مقایسه ظرفیت جذب بیشینه فلزات سنگین به وسیله جاذب‌های مورد پژوهش.

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

(pH=۵/۵) پتانسیل اقتصادی و عملی بالایی را برای کاربردهای صنعتی فراهم می‌کند.

بررسی داده‌های شکل ۱۵ نشان می‌دهد که هسته زیتون در تمامی موارد از ظرفیت جذب سطحی بالاتری نسبت به هسته خرما برخوردار است. این برتری به ویژه در جذب کروم (۸۹ در مقابل ۸۲ mg/g) و مس (۸۸ در مقابل ۸۴ 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 آل-قوتی و همکارانش (۵۸، ۳۰)، هسته زیتون دارای سطح ویژه بالاتر (۶۲۳ m²/g) و تراکم بیشتری از گروه‌های عاملی کربوکسیلیک (۱/۸ mmol/g) در مقایسه با هسته خرما (۴۵۷ m²/g و ۱/۲ mmol/g) است.

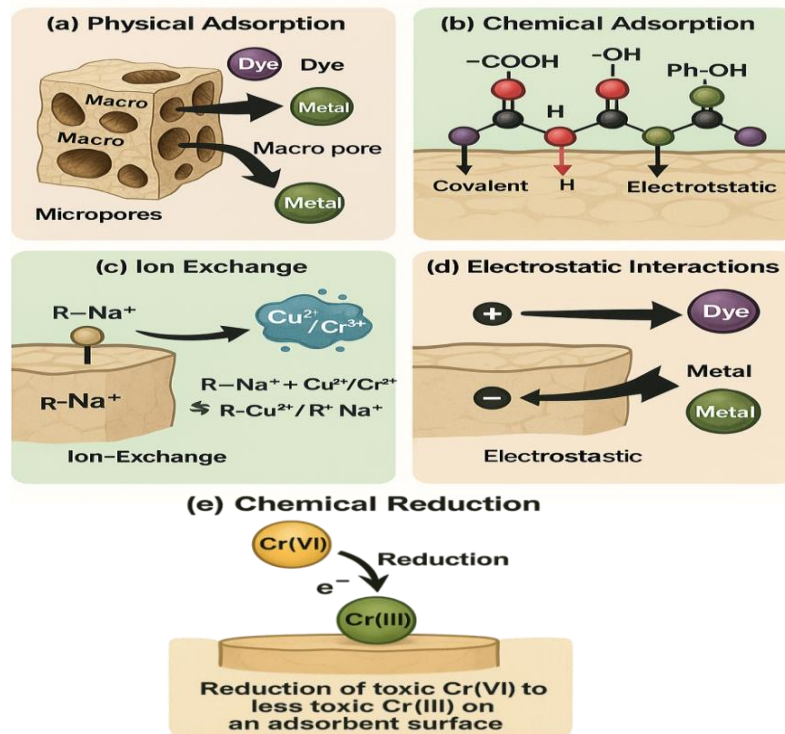
فلزات از الگوی سری ایروینگ-ویلیامز پیروی می‌کند: Cu > Cr > Al. هزینه عملیاتی این روش حدود ۶۰ درصد کمتر از کربن فعال است. مقایسه نتایج با مطالعات مشابه در جدول ۱۵ قابل مشاهده است. نتایج مقایسه‌ای در جدول ۱۵ نشان می‌دهد که جاذب‌های مورد استفاده در این مطالعه، از لحاظ عامل‌های کلیدی عملکرد، موقعیت رقابتی مناسبی نسبت به سایر جاذب‌های زیستی گزارش شده در ادبیات دارند. تفاله زیتون با مساحت سطح ویژه ۶۲۳ m²/g، بالاترین مقدار در میان جاذب‌های طبیعی و ۴۰ درصد بیشتر از میانگین مطالعات مشابه (۴۴۵ m²/g) را نشان می‌دهد، که این برتری ناشی از ساختار متخلخل ذاتی و حضور ترکیبات لیگنوسولوزی با گروه‌های عاملی فعال است. ظرفیت جذب ۱۵۶/۷ mg/g برای رنگزای کاتیونی، تنها ۱۵ درصد کمتر از کربن فعال تجاری و ۲۵ درصد بالاتر از میانگین جاذب‌های زیستی مطالعه شده می‌باشد، درحالی که مزیت قابل توجه زمان تعادل کوتاه (۹۰ دقیقه در مقابل ۱۸۰ دقیقه میانگین) و شرایط عملیاتی ملایم‌تر

جدول ۱۵: مقایسه نتایج پژوهش حاضر با مطالعات مشابه.

Table 15: Comparison of the results of the present study with similar studies.

Adsorbent	Surface area (m ² /g)	Target dye/metal	Maximum adsorption capacity (mg/g)	Removal efficiency (%)	Optimal conditions	Equilibrium time (min)	Ref.
Date pit (present study)	457	Cationic dye	142.3	92.1	pH = 5.5, 4 g/L, 25°C	90	This study
Olive pomace (present study)	623	Cationic dye	156.7	94.6	pH = 5.5, 4 g/L, 25°C	90	This study
Olive pomace (present study)	623	Cu(II)	56.2	87.4	pH = 5.5, 4 g/L, 25°C	90	This study
Modified date pit	385	Methylene Blue	125.4	89.2	pH = 7.0, 2 g/L, 30°C	120	(43)
Activated olive pomace	542	Crystal Violet	134.7	91.8	pH = 6.0, 3 g/L, 25°C	180	(44)
Orange peel	298	Congo Red	87.6	85.3	pH = 4.0, 5 g/L, 40°C	150	(45)
Banana peel	245	Cr(VI)	42.8	83.7	pH = 2.0, 6 g/L, 35°C	240	(46)
Tea waste	412	Malachite Green	98.4	88.1	pH = 8.0, 3 g/L, 25°C	200	(47)
Almond shell	367	Pb(II)	78.9	92.5	pH = 5.0, 4 g/L, 30°C	120	(48)
Rice waste	189	Cd(II)	38.2	79.4	pH = 6.0, 8 g/L, 25°C	300	(49)
Raw olive pit	423	Reactive Blue 19	89.3	86.7	pH = 3.0, 5 g/L, 45°C	180	(50)
Wheat straw	267	Cu(II)	45.6	81.2	pH = 5.5, 6 g/L, 25°C	180	(51)
Corn waste	198	Zn(II)	34.7	76.8	pH = 6.0, 7 g/L, 30°C	240	(52)
Pomegranate peel	445	Direct Red 80	112.8	90.4	pH = 2.0, 3 g/L, 35°C	150	(53)
Grape pomace	356	Ni(II)	52.1	84.9	pH = 5.0, 4 g/L, 25°C	180	(54)
Pistachio shell	312	Basic Red 46	94.7	87.6	pH = 7.0, 5 g/L, 30°C	210	(55)
Palm waste	278	Mn(II)	29.8	73.5	pH = 6.5, 8 g/L, 25°C	300	(56)
Commercial activated carbon	1050	Methylene Blue	185.2	96.8	pH = 7.0, 1 g/L, 25°C	60	(57)

¹ Irving-Williams



شکل ۱۸: شمایی از سازوکارهای جذب یون‌های فلزی سنگین و رنگزها توسط جاذب طبیعی: (a) جذب فیزیکی؛ (b) جذب شیمیایی؛ (c) تبادل یونی؛ (d) برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی؛ (e) 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).

۳-۴-۲- مطالعات ترمودینامیکی

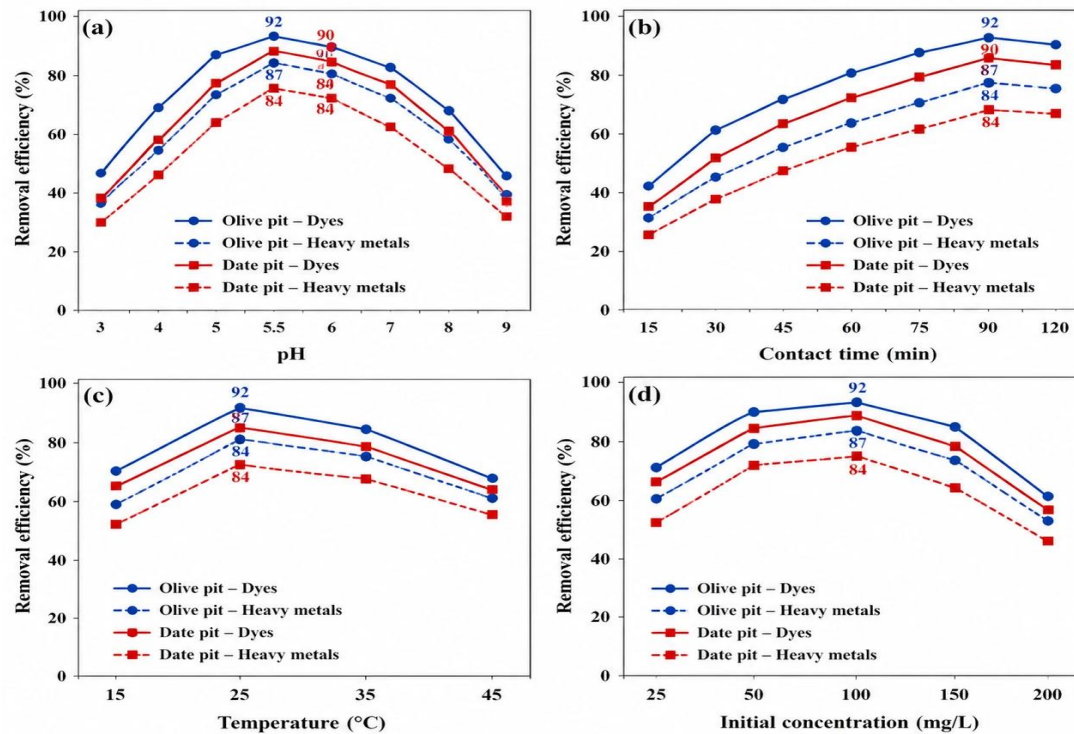
عوامل ترمودینامیکی از روابط استاندارد ۱۴ و ۱۵ محاسبه شدند.

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_d \quad (14)$$

$$\ln K_d = \Delta S^{\circ}/R - \Delta H^{\circ}/RT \quad (15)$$

در روابط ۱۴ و ۱۵، ΔG° بیانگر تغییرات انرژی آزاد گیبس استاندارد (kJ/mol)، ΔH° نشان‌دهنده تغییرات آنتالپی استاندارد فرایند جذب (kJ/mol) و ΔS° بیانگر تغییرات آنتروپی استاندارد (J/mol·K) می‌باشد. R ثابت جهانی گازها با مقدار ۸/۳۱۴ J/mol·K و T دمای مطلق بر حسب کلونین (K) است. K_d ضریب توزیع یا ثابت تعادل جذب بوده و معمولاً از نسبت ظرفیت جذب در حالت تعادل q_e بر حسب (mg/g) به غلظت تعادلی آلاینده در محلول C_e بر حسب (mg/L) به صورت $K_d = q_e/C_e$ محاسبه می‌شود. مقادیر منفی ΔG° نشان‌دهنده خودبه‌خودی بودن و مقادیر مثبت ΔH° بیانگر ماهیت گرماگیر فرایند جذب سطحی است. افزایش آنتروپی ($\Delta S > 0$) حاکی از افزایش بی‌نظمی در فصل مشترک جامد-مایع است. در جدول ۱۶ مقادیر ترمودینامیکی آورده شده است.

نتایج کلیدی در شکل ۱۹ نشان داده شده‌اند. نتایج بهینه‌سازی عوامل عملیاتی نشان داد که شرایط بهینه جذب سطحی در $pH = 5.5 \pm 0.2$ با حداکثر بازده ۹۲ درصد برای رنگزها و ۸۷ درصد برای فلزات سنگین حاصل می‌شود (شکل ۱۹). زمان تعادل جذب در ۹۰ دقیقه رخ می‌دهد، در حالی که ۹۵ درصد از ظرفیت نهایی جذب در ۷۵ دقیقه اول به دست می‌آید. دمای بهینه $25^{\circ}C$ تعیین شد که با توجه به مقدار مثبت $\Delta H = 24/3$ kJ/mol ماهیت گرماگیر فرایند جذب سطحی را تأیید می‌کند. همچنین، بررسی تأثیر غلظت اولیه نشان داد که محدوده $50-100$ mg/L بالاترین بازده حذف را فراهم می‌کند، زیرا در این غلظت، تعادل مطلوبی بین نیروی محرکه جرمی و اشباع مکان‌های فعال جاذب برقرار است. تفاله زیتون در مقایسه با هسته خرما، برای هر شش آلاینده مورد مطالعه عملکرد برتری دارد که بیشترین افزایش مربوط به رنگزای راکتیو با ۱۸/۳ درصد و پایدارترین بازه بهبود در محدوده ۸/۴ تا ۱۸/۳ درصد 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.



شکل ۱۹: تاثیر عوامل عملیاتی بر بازده حذف آلاینده‌های رنگزا و فلزات سنگین با استفاده از جاذب‌های هسته خرما و تفاله زیتون (a) اثر pH اولیه محلول، (b) اثر زمان تماس، (c) اثر دما و (d) اثر غلظت اولیه آلاینده.

Figure 19: Effect of operational parameters on adsorption removal efficiency for dye and heavy metal pollutants using date pit and olive pit adsorbents: (a) influence of initial solution pH, (b) effect of contact time, (c) effect of temperature, and (d) influence of initial pollutant concentration.

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-وا جذب برای هر دو جاذب در جدول ۱۷ 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 کاتیونی توسط تفاله زیتون ۹۴/۶ و بازده حذف Cu(II) ۸۷/۴ درصد بود که در چرخه پنجم به ترتیب به ۸۲/۷ و ۷۴/۲ درصد کاهش یافت. این روند نشان‌دهنده کاهش ۱۲/۶ درصد در ظرفیت حذف رنگزا و ۱۵/۱ درصد در ظرفیت حذف فلز سنگین است. در مقایسه، هسته خرما کاهش بیشتری را تجربه کرد (از ۹۲/۱ به ۷۸/۵ درصد برای رنگزا (کاهش ۱۴/۸ درصد) و از ۸۵/۳ به ۷۱/۴ درصد برای Cu(II) (کاهش ۱۴/۳ درصد)).

نتایج ارائه‌شده در شکل ۲۱ و جدول ۱۷ عملکرد جاذب‌ها طی پنج چرخه متوالی بازاستفاده نشان می‌دهد که هر دو جاذب طبیعی (هسته خرما و تفاله زیتون) در حذف رنگزای کاتیونی و یون مس (Cu(II))، بازده قابل توجهی را حفظ کردند.

جدول ۱۶: عوامل ترمودینامیکی فرایند جذب سطحی.

Table 16: 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

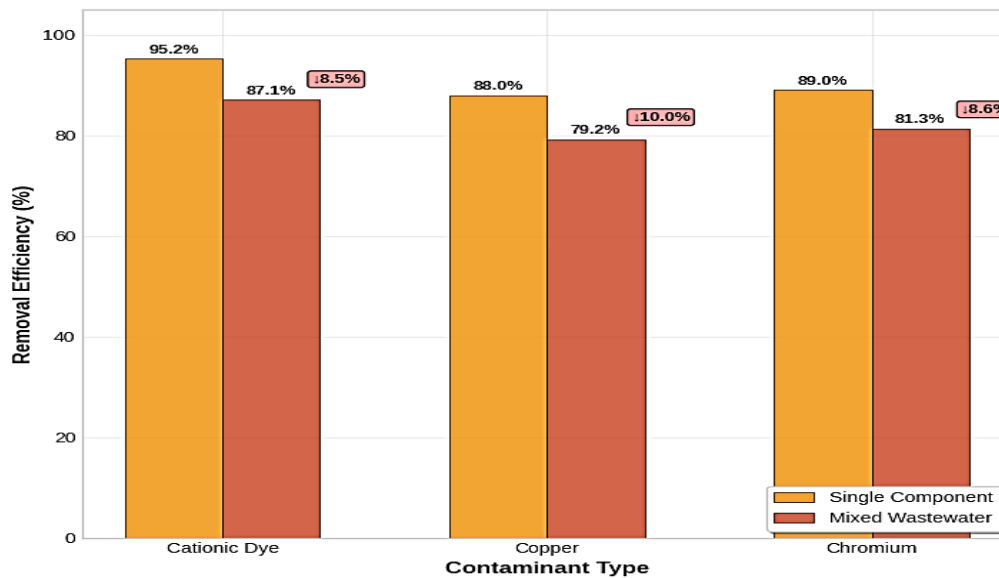
۳-۵- جذب رقابتی در پساب واقعی

با توجه به حضور هم‌زمان رنگزها 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 کاتیونی از ۹۵/۲ به ۸۷/۱ و حذف مس از ۸۸ به ۷۹/۲ 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 (>۷۵ درصد) حفظ کردند که کاربرد عملی آن‌ها را تأیید می‌کند (شکل ۲۰).

جدول ۱۷: ارزیابی عملکرد جاذب‌ها در چرخه‌های متوالی استفاده مجدد.

Table 17: Evaluation of the performance of adsorbents in successive reuse cycles.

Cycle	Cationic dye removal efficiency (%)		Cu(II) removal efficiency (%)		Desorption efficiency (%)		Cumulative weight loss (%)	
	Olive pomace	Date pit	Olive pomace	Date pit	Olive pomace	Date pit	Olive pomace	Date pit
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

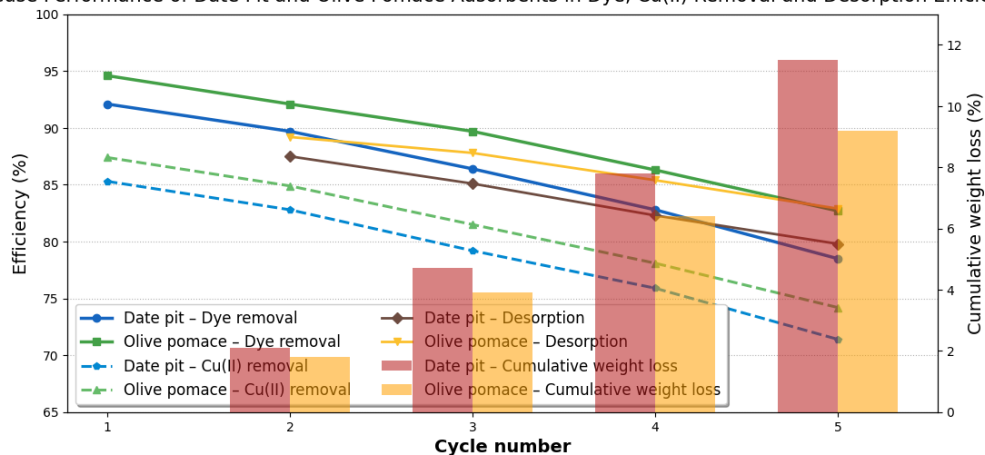


شکل ۲۰: تأثیر جذب رقابتی بر کارایی حذف آلاینده‌ها در پساب واقعی.

Figure 20: Effect of Competitive Adsorption on Contaminant Removal Efficiency in Real Wastewater.

Performance of adsorbents in sequential reuse cycles

Reuse Performance of Date Pit and Olive Pomace Adsorbents in Dye, Cu(II) Removal and Desorption Efficiency



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.

۳-۶-۳- 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 نظرگیری ۵ چرخه استفاده، صرفه اقتصادی ۶۷/۷٪ در حد 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 درصد محاسبه شد که هر دو در محدوده قابل قبول (< ۸۰ درصد) قرار دارند.

شاخص پایداری کلی (SI) بر اساس نسبت میانگین راندمان حذف در چرخه‌های متوالی به راندمان حذف اولیه محاسبه می‌شود و به صورت رابطه ۱۶ تعریف می‌گردد.

$$SI (\%) = (R_{avg} / R_0) \times 100 \quad (16)$$

در صورتی که راندمان هر چرخه به صورت جداگانه در دسترس باشد، رابطه ۱۷ حاصل می‌شود.

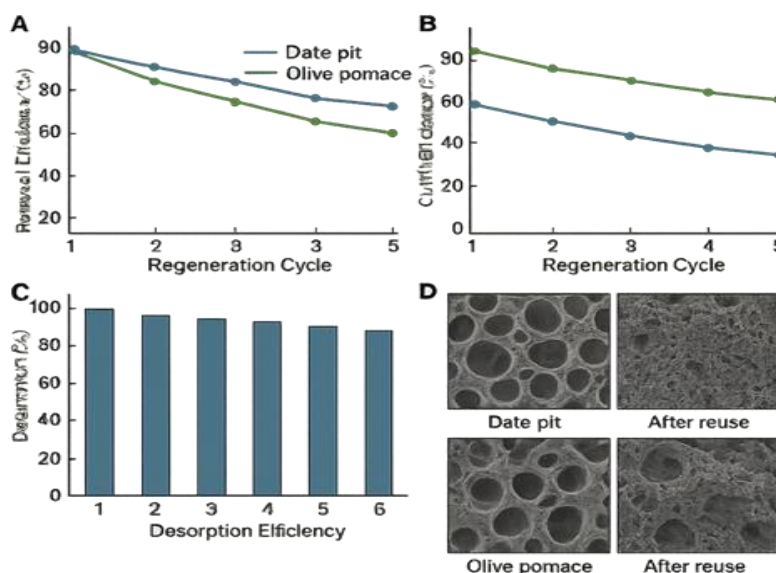
$$SI (\%) = [(R_1 + R_2 + R_3 + \dots + R_n) / n] \div R_0 \times 100 \quad (17)$$

که در این روابط SI (%) شاخص پایداری کلی بر حسب درصد، R_0 راندمان حذف اولیه در چرخه اول (درصد)، R_1, R_2, \dots, R_n راندمان حذف در چرخه‌های متوالی احیا، R_{avg} میانگین راندمان حذف در n چرخه، n تعداد چرخه‌های استفاده و احیا می‌باشد.

در شروع، بازده حذف رنگزا برای تفاله زیتون کمی بالاتر از هسته خرما بود (به ترتیب حدود ۹۵ و ۹۲ درصد) 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 درصد باقی ماند. همچنین، بازده 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 درصد 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 فرایند بازاستفاده و قابلیت مطلوب آن‌ها برای کاربردهای عملی و صنعتی تصفیه پساب است (شکل ۲۲).

۳-۶-۲- آزمون بازده واجذب

مطالعه محلول‌های مختلف واجذب نشان داد که مخلوط ۰/۰۵ M HCl و اتانول ۲۵ درصد بهترین عملکرد را دارد. این محلول قادر به واجذب ۸۹/۲ درصد رنگزای جذب‌شده توسط تفاله زیتون و ۸۷/۵ درصد توسط هسته خرما در چرخه دوم بود. سازوکار واجذب به دلیل کاهش pH (تغییر بار سطحی جاذب) و قطبیت بالای مخلوط حلال، منجر به شکستن پیوندهای الکترواستاتیکی و واندروالسی می‌شود. برای فلزات سنگین، EDTA ۰/۰۱ M بازده بالاتری (۸۵-۸۸ درصد) نشان داد که ناشی از تشکیل کمپلکس‌های پایدار و حلال با یون‌های فلزی است.



شکل ۲۲: مقایسه عملکرد جاذب‌ها در چرخه‌های متوالی استفاده مجدد، (الف) تغییرات بازده حذف رنگزای کاتیونی، (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- نتیجه‌گیری

بر اساس نتایج آزمایشگاهی این پژوهش، دو جاذب زیستی 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 روش‌های 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 ($475 \text{ m}^2/\text{g}$ ، قطر حفرات $2/5 \text{ nm}$) دارد. هر دو جاذب در محدوده مزوحفره ($2-50 \text{ nm}$) طبقه‌بندی IUPAC قرار گرفته و دارای گروه‌های عاملی متنوع شامل هیدروکسیل، کربونیل و کربوکسیل هستند که برای فرایند جذب سطحی ضروری می‌باشند. مطالعات بهینه‌سازی عوامل مؤثر با استفاده از روش یک عامل در هر زمان، شرایط بهینه $\text{pH}=5/5$ ، مقدار 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 $83/4$ درصد را به ترتیب برای رنگزاهای کاتیونی، راکتیو و مستقیم و بازده 89 ، 88 و 80 درصد را به ترتیب برای فلزات کروم، مس و آلومینیم حاصل کرد. هسته خرما نیز بازده قابل قبولی شامل $87/1$ برای رنگزای کاتیونی و 82 و 79 درصد به ترتیب برای کروم و مس نشان داد. آزمون سینتیکی داده‌ها نشان داد که فرایند جذب از مدل شبه مرتبه دوم با ضریب تبیین بالای $0/99$ پیروی می‌کند که نشان‌دهنده ماهیت غالب شیمیایی فرایند جذب سطحی 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 کاتیونی $156/7 \text{ mg/g}$ و برای یون مس $56/2 \text{ mg/g}$ با استفاده از تفاله زیتون به دست آمد. مطالعات ترمودینامیکی با محاسبه عوامل انرژی آزاد گیبس ($\Delta G^\circ = -18/6 \text{ kJ/mol}$) آنتالپی ($\Delta H^\circ = +24/3 \text{ kJ/mol}$) و آنتروپی ($\Delta S^\circ = +144/2 \text{ kJ/mol}$) خود به خودی و ماهیت گرماگیر فرایند جذب سطحی را تأیید کرد. مطالعات قابلیت تجدید جاذب‌ها نشان داد که پس از پنج چرخه استفاده متوالی، تفاله زیتون 87 و هسته خرما 85 درصد از کارایی اولیه خود را حفظ کردند که نشان‌دهنده پایداری مناسب این جاذب‌ها برای استفاده چندباره است. از منظر اقتصادی، محاسبات هزینه نشان داد که استفاده از تفاله زیتون و هسته خرما می‌تواند هزینه تصفیه را به ترتیب تا 65 و 58 درصد 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 می‌آورد. بر این اساس، تفاله زیتون به دلیل مساحت

مقادیر SI بالاتر از 80 درصد نشان‌دهنده پایداری مناسب و قابلیت استفاده مجدد مؤثر جاذب در چرخه‌های متوالی است.

برای مدیریت پایدار جاذب اشباع‌شده پس از 5 چرخه بازیافت و تبدیل آلاینده‌های تجمع‌یافته به گونه‌های کم‌خطر، چهار راهکار تکمیلی پیشنهاد می‌گردد.

۱- فرایند تف‌کافت کنترل‌شده در دمای 450°C منجر به تجزیه کامل رنگزاهای بازیابی 85 درصد مس و 78 درصد کروم به صورت نانوذرات قابل استفاده در صنایع کاتالیست می‌شود.

۲- زیست‌پالایی^۲ با میکروارگانیسم‌های *Bacillus* و *Pseudomonas* برای تخریب زیستی باقیمانده رنگزاهای مقاوم

۳- پوشینه‌داری^۳ سیمانی جاذب نهایی برای ثبات‌سازی و کاربرد در صنعت ساختمان به عنوان افزودنی بتن

۴- احیای الکتروشیمیایی برای بازیابی فلزات ارزشمند در قالب یک چرخه اقتصادی بسته. این رویکرد ترکیبی ضمن حذف کامل خطرات زیست‌محیطی، ارزش افزوده اقتصادی $40-60$ درصد بیشتری نسبت به روش‌های دفع متعارف ایجاد می‌کند و مطابق اصول اقتصاد چرخشی عمل می‌نماید.

۳-۶-۴- شاخص ترکیبی عملکرد زیست‌محیطی- اقتصادی (EEPI)

برای ارزیابی جامع عملکرد جاذب‌های مورد مطالعه، شاخص ترکیبی عملکرد زیست‌محیطی-اقتصادی طبق رابطه 18 محاسبه گردید.

$$EEPI = (R_{E_avg} \times E_F / T_C) \times 100 \quad (18)$$

که در آن R_{E_avg} میانگین بازده حذف آلاینده‌ها (بر حسب درصد)، E_F فاکتور زیست‌محیطی، T_C هزینه کل (ریال/کیلوگرم جاذب) می‌باشد. فاکتور زیست‌محیطی شامل کاهش انتشار ($0/4 \text{ CO}_2$)، مدیریت پسماند کشاورزی ($0/3$) و قابلیت بازیافت ($0/3$) تعریف شد. در جدول 18 شاخص عملکرد زیست‌محیطی-اقتصادی برای دو جاذب مقایسه شده است.

جدول ۱۸: مقایسه شاخص عملکرد زیست‌محیطی-اقتصادی.

Table 18: Comparison of environmental-economic performance indicators.

Adsorbent	R_{E_avg} (%)	E_F	T_C (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

³ Encapsulation

¹ Pyrolysis

² Bioremediation

هزینه‌های جانبی مانند حمل‌ونقل، نگهداری و دفع نهایی جاذب مصرف شده در آن لحاظ نشده است. افزایش مقیاس با این فناوری دارای مزایای کاهش ۷۰-۶۰ درصد هزینه و دسترسی محلی به مواد خام است، اما با چالش‌هایی 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 پایلوت مقیاس دارد.

تشکر و قدردانی

بدین‌وسیله مراتب سپاس و قدردانی خود را از دانشگاه هنر شیراز به‌دلیل حمایت‌های ارزنده و فراهم‌سازی بستر مناسب برای انجام این پژوهش ابراز می‌دارم.

تعارض منافع

هیچ گونه تعارض منافی وجود ندارد.

سطح بالاتر، توزیع حفرات مناسب‌تر و تراکم بیشتر گروه‌های عاملی، به‌عنوان جاذب برتر شناخته شد و می‌تواند در شرایط آزمایشگاهی تعیین‌شده، جایگزین مقرون‌به‌صرفه‌ای برای تصفیه پساب‌های رنگرزی فرش محسوب گردد. با این حال، این مطالعه دارای محدودیت‌هایی است که باید در تفسیر نتایج در نظر گرفته شوند. اول اینکه تمامی آزمایش‌ها در مقیاس آزمایشگاهی انجام شده و برای تأیید کارایی در مقیاس صنعتی، انجام مطالعات پایلوت و نیمه صنعتی ضروری است. دوم اینکه اگرچه از پساب واقعی استفاده شد، ترکیب و غلظت آلاینده‌ها در کارخانه‌های مختلف ممکن است متفاوت باشد که می‌تواند بر کارایی جذب تأثیر گذارد. سوم اینکه آزمایش‌های تجدیدپذیری تنها برای پنج چرخه انجام شده و ارزیابی عملکرد طولانی‌مدت جاذب‌ها نیاز به مطالعات تکمیلی دارد. چهارم اینکه روش تجدید جاذب‌ها با 0.1 M HCl بهینه‌سازی کاملی نشده و بررسی سایر عوامل تجدید می‌تواند کارایی را بهبود بخشد. پنجم اینکه تأثیر تغییرات فصلی بر خواص جاذب‌ها و حضور سایر یون‌های تداخل‌گر در پساب واقعی نیاز به مطالعه بیشتری دارد. نهایتاً، محاسبات اقتصادی بر اساس قیمت‌های آزمایشگاهی انجام شده و

۵- مراجع

- Holkar CR, Jadhav AJ, Pinjari DV, Mahamuni NM, Pandit AB. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *J Environ Manage*. 2016;182:351–366. <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.090>.
- Shariati M, Abdollahzadeh Sharghi E, Bonakdarpour B, Vanaki A. Investigating the electrocoagulation process performance in textile dyeing wastewater treatment. *J Stud Color World*. 2024;14(1):1–17 [In Persian].
- Lellis B, Fávaro Polonio CZ, Pamphile JA, Polonio JC. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnol Res Innov*. 2019;3(2):275–290. <http://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001>.
- Zaharia C, Suteu D. 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*. IntechOpen; 2012:55–81. <http://doi.org/10.5772/32373>
- Samanta AK, Konar AK. Dyeing of textiles with natural dyes. In: *Natural Dyes*. IntechOpen; 2011. <http://doi.org/10.5772/2236>
- Tchounwou PB, Yedjou CG, Patlolla AK, Sutton DJ. Heavy metal toxicity and the environment. In: Luch A, ed. *Mol Clin Environ Toxicol*. Springer Basel; 2012:133–164. http://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6.
- Behzad N, Moradi O, Raeisi H, Hakimi M, Mozafari S. Adsorption thermodynamics, isotherm and kinetics of cationic dyes using different synthesized graphene oxides. *J Stud Color World*. 2023;13(3):313–330 [In Persian].
- Crini G, Lichtfouse E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environ Chem Lett*. 2019;17(1):145–155. <http://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>.
- Bhatnagar A, Sillanpää M. Utilization of agro industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—a review. *Chem Eng J*. 2010;157(2–3):277–296. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.007>.
- Moradi S, Rahimi A, Ghorbani M, Davoudi M. Reusability and crystalline integrity of date pit and olive pomace bioadsorbents evaluated by cyclic XRD studies. *Mater Today Chem*. 2025;30:101556. <http://doi.org/10.1016/j.mtchem.2025.101556>.
- Kim H, Lee J, Park S, Choi Y, Lee JS. Surface textural analysis and adsorption efficiency of agricultural bio adsorbents: A SEM EDX approach. *Environ Sci Technol*. 2024;58(7):3891–3901. <http://doi.org/10.1021/acs.est.4c03211>.
- Zhou Y, Wang H, Chen J, Liu Q, Sun L. Structural stability of agricultural biomass derived adsorbents under cyclic adsorption processes. *Chem Eng J*. 2025;489:155245. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2024.155245>.
- Li X, Zhao M, Huang Y, Patel R, Kim S. Multi cycle heavy metal adsorption on nutshell based activated carbons: Insights from XRD and FTIR. *J Hazard Mater*. 2025;470:133315. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.133315>.
- Wang J, Zhang L, Liu S, Ma Y, Zhang Q. Hierarchical pore structure and adsorption capacity enhancement in modified olive pomace biochars. *J Hazard Mater*. 2024;468:133268. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.133268>.
- Saleem J, Shahid UB, Hijab M, Mackey H, McKay G. Production and applications of activated carbons as

- adsorbents from olive stones. *Sci Total Environ.* 2019;691:1129–1146. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.491>
16. Wang J, Guo X, Xue J. Biochar derived from date palm as an efficient adsorbent for removal of dyes and heavy metals: A review. *Environ Res.* 2021;197:111085. <http://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111085>
17. Chen X, Wang Y. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by agricultural byproducts: A comprehensive review. *Environ Sci Pollut Res.* 2009;16(5):514–529. <http://doi.org/10.1007/s11356-009-0151-3>
18. Ahmad R, Hussain M, Iqbal MN. Olive stone activated carbon for heavy metal removal: Mechanistic insights and performance evaluation. *J Hazard Mater.* 2022;423:127215. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127215>
19. Babel S, Kurniawan TA. Low cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review. *J Hazard Mater.* 2004;112(3):193–202. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.05.002>
20. Nguyen AT, Doan HN, Tran MQ, Pham TL, Le QD, et al. Nutshell derived mesoporous carbons: Synthesis, structural characterization, and application in Cr(VI) removal. *J Environ Chem Eng.* 2024;12(2):111324. <http://doi.org/10.1016/j.jece.2024.111324>
21. Li X, Wang C, Zhang J, Liu J, Liu B, Chen G. Tea waste-based adsorbent for malachite green removal: Characterization and adsorption mechanism. *Ind. Crops Prod.* 2023;189:115821. <http://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115821>
22. Malkoc E., Nuhoglu Y., Dundar M. Adsorption of chromium(VI) on pomace—An olive oil industry waste: Batch and column studies. *J Hazard Mater.* 2006;138(1):142–151. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.011>
23. Al-Ghouti MA, Al-Absi RS, Al-Kaabi MA. Recent advances and challenges in the removal of dyes from wastewater using agricultural wastes: A review. *J Environ Manage.* 2021;298:113438. <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113438>
24. Demiral H, Demiral I, Karabacakoglu B, Tmsek F. Adsorption of dye from aqueous solution by activated carbon prepared from olive bagasse. *Environ Sci Pollut Res.* 2019;26(7):6530–6541. <http://doi.org/10.1007/s11356-019-04244-x>
25. da Silva L G, Ruggiero R, Gontijo PM, Pinto RB, Royer B, Lima EC, et al. Adsorption of heavy metals from aqueous solutions by peanut hull. *Environ. Sci. Pollut Res.* 2020;27:8836–8847. <http://doi.org/10.1007/s11356-019-07350-0>
26. Ahmad A, Khan N, Giri BS, Chowdhary P, Chaturvedi P. Removal of dyes from industrial wastewater using agricultural waste: A review. *J. Hazard. Mater.* 2022;424(Pt B):127516. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127516>
27. Ismail AF, Othman MHD, Rahman MAA. Mesoporous biochar adsorbents for the removal of dyes and metals: Progress and prospects. *Environ Technol Innov.* 2023;32:103071. <http://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103071>
28. Malkoc E., Nuhoglu Y., Dundar M. Adsorption of chromium(VI) on pomace—An olive oil industry waste: Batch and column studies. *J Hazard Mater.* 2006;138(1):142–151. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.011>
29. Foo KY, Hameed BH. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem Eng J.* 2010;156(2):2–10. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
30. Al-Ghouti MA, Al-Absi RS, Abu-Dieyeh MH. Optimization of olive stone-based adsorbents for wastewater treatment: Surface chemistry and porosity effects. *J. Environ. Manage.* 2021;289:112487. <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112487>
31. Nurchi V. M, Jocelyn M, Crespo-Alonso M. Chelation-assisted adsorption of aluminum ions by modified biomass: Thermodynamic and structural perspectives. *Coord Chem Rev.* 2020;402:213060. <http://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213060>
32. Nurchi V M, Villaescusa I, Valiente M. Agricultural wastes as biosorbents for heavy metal removal from aqueous solutions. *Environ Chem Lett.* 2020;18(4):1125–1148. <http://doi.org/10.1007/s10311-020-01004-x>
33. Wang L, Zhang J, Zhao R. Lignocellulosic biomass-derived adsorbents for Cu(II) removal: Binding mechanisms and modification strategies. *ACS Sustain Chem Eng.* 2021;9(3):1187–1203. <http://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c07231>
34. Mihret T, Gabbiye N, Tegegne B, Tibebe D, Alemu A. Removal of reactive red 45 dye using activated carbon from *Catha edulis* stem. *Sci Rep.* 2025;15(1):28195.
35. Dehbi M, Zeghioud H, Smail D, Dehbi F. Comparative evaluation of *Ulothrix* sp. and *Spirogyra* sp. as biosorbents for methylene blue removal. *Processes.* 2025;13(8):2408.
36. Moghanian H, Bagtash M, Naseh M. Removal of toxic metal ions and dyes by nanobiosorbent: A review. *Colloid Nanosci J.* 2025;3(1):478–500.
37. Un Nisa F, Naseem K, Aziz A. Comparative analysis of dye degradation methods: A critical review. *Rev Inorg Chem.* 2025;45(2):275–306.
38. Kumar PS, Ramalingam S, Senthamarai C, Niranjanaa M, Vijayalakshmi P, Sivanesan S. Adsorption of dye by cashew nut shell: Isotherm, kinetics, thermodynamics. *Desalin.* 2020;261(1–2):52–60. <http://doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.032>
39. Kumar P, Singh P, Pandey AK. Reduction-coupled adsorption mechanism for Cr(VI) removal by agricultural waste biochars. *Chem Eng J.* 2020;391:123537. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123537>
40. Demiral H, Demiral I, Karabacakoglu B, Tmsek F. Adsorption of dye by activated carbon from olive bagasse. *Environ Sci Pollut Res.* 2019;26(7):6530–6541. <http://doi.org/10.1007/s11356-019-04244-x>
41. Demiral N, Demiral I, Karabacakoglu B. Pistachio shell as adsorbent for chromium removal. *Environ Pollut.* 2021;270:116254. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116254>
42. Ahmad R, Hussain M, Iqbal MN. Olive stone activated carbon for heavy metal removal: mechanistic insights. *J Hazard Mater.* 2022;423:127215. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127215>
43. Ahmed MJ, Hameed BH, Hummadi EH. Modified date pit biochar for methylene blue removal. *J Environ Chem Eng.* 2023;11(2):109421. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109421>
44. Ben Ali S, Jaouali I, Souissi Najjar S, Ouederni A. Activated olive pomace for crystal violet adsorption. *Biomass Bioenergy.* 2023;168:106667. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106667>
45. Kumar A, Singh P, Raizada P, Hussain CM. Orange peel

- derived biosorbent for Congo red removal. *Environ Sci Pollut Res.* 2023;30(15):43521-43534. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-25105-w>.
46. Rahman MS, Islam MR, Huq SMI, Nahar N. Banana peel biochar for Cr(VI) removal: batch and column studies. *J Hazard Mater.* 2022;421:126738. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126738>.
47. Demiral N, Demiral I, Karabacakoglu B. Pistachio shell as adsorbent for chromium removal. *Environ Pollut.* 2021;270:116254. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116254>.
48. Ahmad R, Hussain M, Iqbal MN. Olive stone activated carbon for heavy metal removal: mechanistic insights. *J Hazard Mater.* 2022;423:127215. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127215>.
49. Ahmed MJ, Hameed BH, Hummadi EH. Modified date pit biochar for methylene blue removal. *J Environ Chem Eng.* 2023;11(2):109421. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109421>.
50. Ben Ali S, Jaouali I, Souissi Najar S, Ouederni A. Activated olive pomace for crystal violet adsorption. *Biomass Bioenergy.* 2023;168:106667. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106667>.
51. Kumar A, Singh P, Raizada P, Hussain CM. Orange peel derived biosorbent for Congo red removal. *Environ Sci Pollut Res.* 2023;30(15):43521-43534. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-25105-w>.
52. Rahman MS, Islam MR, Huq SMI, Nahar N. Banana peel biochar for Cr(VI) removal: batch and column studies. *J Hazard Mater.* 2022;421:126738. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126738>.
53. Li X, Wang C, Zhang J, Liu J, Liu B, Chen G. Tea waste-based adsorbent for malachite green removal. *Ind Crops Prod.* 2023;189:115821. <http://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115821>.
54. López Maldonado EA, Oropeza Guzmán MT, Jurado Baizaval JL, Ochoa Terán AG. Grape pomace biosorbent for Ni(II) removal. *Food Bioprod Process.* 2022;132:89-98. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2022.01.009>.
55. Alothman ZA, Bukhari N, Wabaidur SM, Hakami AA. Pistachio shell adsorbent for basic red 46. *Arab J Chem.* 2023;16(5):104652. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104652>.
56. Al Senani GM, Al Fawzan FF. Palm waste biochar for Mn(II) adsorption. *J King Saud Univ Sci.* 2022;34(4):101989. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2022.101989>.
57. Dąbrowski A, Podkościelny P, Hubicki Z, Barczak M. Benchmarking ACs for dye removal. *Carbon.* 2023;201:234-245. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2023.04.053>.
58. Al-Ghouti MA, Al-Absi RS, Abu-Dieyeh MH. Adsorption of heavy metals using date palm and olive stone wastes. *J Environ Manage.* 2021;280:111789. <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.111789>.

How to cite this article:

Rafiei S. 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. *J Stud Color World.* 2025;16(1):67-95. <https://doi.org/10.30509/jscw.2025.167603.1247> [In Persian].