

## تقييم كفاءة بعض المخلفات الزراعية في ادمصاص ايونات النترات من الماء

فاطمة محمود الكوجي<sup>1</sup>، سالم علي ابوزريبة<sup>2</sup>، محمد عمر سليمان\*<sup>1</sup>، خالد يحيى العزابي<sup>3</sup>

1: قسم هندسة وعلوم البيئة، الأكاديمية الليبية، مصراتة

2: قسم الكيمياء، الأكاديمية الليبية، طرابلس

3: إدارة الكيمياء، مركز البحوث النووية، طرابلس

تعد تقنية الادمصاص (Adsorption technology) واحدة من أفضل التقنيات تطبيقاً في عملية إزالة الملوثات الذائبة في الماء باستخدام المواد المازة المستمدة من المخلفات الزراعية. حيث تتميز هذه التقنية بالكفاءة العالية. بالإضافة إلى سعة الادمصاص العالية لتلك المواد المازة. في هذه الدراسة، تم استخدام بقايا مخلفات القهوة (Coffee beverage) ومخلفات عصر ثمار الزيتون (Olive waste cake) كمادة مازة منخفضة التكلفة وصديقة للبيئة لإزالة ايونات النترات من المحاليل المائية. تم إجراء دراسة توصيف المادة المازة باستخدام تقنيات التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (Fourier Transform Infrared (FTIR)، والتحليل الوزني الحراري (Thermo-gravimetric Analysis (TGA). تم دراسة تأثير بعض العوامل الهامة على معدل الامتزاز، مثل زمن الرج (agitation time) التركيز الأولية للنترات، وكمية المادة المازة (amount of adsorbent). تم تحليل تركيزات ايونات النترات المتبقية في المحلول بعد عملية الامتزاز بواسطة كاشف النترات. اشارت النتائج المتحصل عليها بأن أفضل ظروف ادمصاص كانت 90 دقيقة كزمن ادمصاص، تركيز الأولي للصيغة 70 ملجم/لتر، كمية المادة المازة 0.3 جم والأس الهيدروجيني 3. كانت سعة الادمصاص القصوى وفقاً لنموذج لنقر 12.7 و 12.6 ملجم/جرام لكل من مخلفات البن والزيتون، على التوالي. الكلمات المفتاحية: الادمصاص، القهوة، الزيتون، النترات، سعة الادمصاص، نفايات صفرية.

### Evaluation of some agricultural by product/wastes for adsorption of nitrate ions from water

Fatima Alkogy<sup>1</sup>, Salem Abozreba<sup>2</sup>, Mohamed Sulyman<sup>1\*</sup>, Khaled Alazabi<sup>3</sup>

1: Department of Environmental Science and Engineering, The Libyan Academy Musrata, Libya

2: Department of Chemistry, Tripoli, Libya

3: Department of Chemistry, Tajoura Nuclear Research Center, Libya

\* Corresponding: [mohsuly.2020@gmail.com](mailto:mohsuly.2020@gmail.com)

**Abstract** Adsorption technology is one of the most widely used techniques to remove pollutants from water using adsorbents derived from agricultural residues. This technology is characterized by high efficiency and low cost. In this study, olive waste cake and coffee granulate were treated with NaOH and then used to remove nitrate ions ( $\text{NO}_3^-$ ) from aqueous solutions. The characterization study of the adsorbents was carried out using infrared spectroscopy (FTIR) and thermo-gravimetric analysis (TGA). The effect of important factors on the adsorption process, such as shaking time, initial concentration of  $\text{NO}_3^-$  and the amount of adsorbents were investigated. The remaining concentration in the treated solutions were analyzed by a UV spectrophotometer. Results indicated that the best adsorption conditions were pH 3,  $\text{NO}_3^-$  initial concentration 70 mg/l, adsorption time 90 min, and 0.3 g of adsorbent amount. The maximum adsorption capacity of coffee waste and olive cake was found to be 12.7 and 12.66 mg/g, respectively.

### 1. المقدمة

يعتبر توفير المياه بجودة تناسب الاستهلاك البشري لازالت إحدى التحديات الكبيرة لا سيما مياه الآبار الجوفية. في المناطق الجافة وشبه الجافة تشكل الموارد المائية الجوفية العصب الرئيسي لحياة ونشاط السكان. ونظراً لشحة الأمطار التي تعتبر المغذى الرئيسي والوحيد لهذه الموارد باتت من الضرورة بمكان توجيه الاهتمام لبحث ودراسة كافة المحاور والمجالات التي عن طريقها يمكن المحافظة على هذه الموارد بل وزيادة ترميمها وتحقيق أقصى مستوى من كفاءة استخدامه [1, 2]. تعتبر المياه الناتجة عن صرف المياه المنزلية والصناعية من الخزانات الأرضية الامتصاصية (البيارات السوداء)، وكذلك مياه الرش الزراعي الناتج عن استخدام مخصبات التربة (Sand fertilizers) ومغذيات النباتات والمزروعات (Plant nourishing) الغنية بالمكونات النيتروجينية مصدراً للتلوث بالنترات. بالإضافة إلى ذلك، هناك أيضاً المزاولة الخاطئة وغير السليمة عن طريق التصريف التقليدي لمياه الصرف الصحي والصناعي في البحر والفضاء المفتوح (البرك والمستنقعات) كنتيجة لغياب محطات المعالجة.

### 1.1. المبيدات كأحد مصادر تلوث المياه بالنترات

بدايةً، ظهرت المبيدات كسلاح فعال ضد الآفات التي تصيب المزروعات، وتم الاعتقاد في بداية الأمر بأن بمقدورها التغلب على مشكلة الآفات الزراعية بشكل نهائي ولكن فيما بعد سرعان ما برزت في البيئة الزراعية مشاكل مقلقة كنتيجة حتمية لاستعمال تلك المواد [3]. تحتوي هذه المبيدات على مركبات كيميائية معقدة غير قابلة للتفكك في الطبيعة إلا وفق ظروف معينة وعند فترات

زمنية متباعدة. ينشأ عن استعمال المبيدات في المقابل تسمم الكائنات الحية المائية بالدرجة الأولى القريبة من المساحات المزروعة، ثم هنالك ما ينتقل منها كغذاء (مزروعات) للماشية فيصل ضرره إلى الحيوان والإنسان أو قد تصل للإنسان عن طريق الغذاء عبر سلسلة المنتجات الزراعية خاصة الألبان.

### 2.1. الأسمدة الكيميائية كمصدر لتلوث المياه بالنترات

إن حاجة الزراعة إلى الأسمدة الكيميائية المغذية لها والحاوية بصورة رئيسية على مركبات النيتروجين غالباً ما تسبب في تلوث مياه المسطحات المائية القريبة من الأراضي الزراعية، بالإضافة إلى هدم النظم البيئية المائية وبذلك تهدد الحياة الطبيعية فيها [3]. إن الاستخدامات الشائعة للمخصبات النيتروجينية وكذلك مبيدات الآفات النيتروجينية في مجال الزراعة بلا شك تعمل على تحسين أداء وظائف النباتات وزيادة الإنتاج الزراعي من ناحية، إلا أنه في المقابل تقود تلك الاستخدامات إلى نشوء مشكلة بيئية مثل تلوث التربة والمياه السطحية والجوفية [4]. حيث تدخل مركبات النيتروجين (الناتجة سواء من استعمال المخصبات أو مبيدات الآفات) في المياه عبر التدفقات (Runoffs) المباشرة أو الترشيح (Leaching) بعد عمليات الاستخدام في التربة ليقود ذلك بدوره إلى تلوث المياه الجوفية والسطحية [5]. تكمن خطورة المخصبات ومبيدات الآفات النيتروجينية في كونها مواد تسهم في تلوث المياه وخفض جودتها، الأمر الذي يتسبب في خفض معدلات وتركيز الأكسجين الذائب في تلك المياه الحاضنة ونشوء الطحالب، وتدهور الحياة المائية [6, 7]. بالتالي، يمثل وجود النترات في مياه الشرب خطر على صحة الناس وتعتبر التركيز العالية للنترات من ضمن تلك المواد التي تقود إلى حدوث وتكوين أمينات النترات (Nitrosamine)؛ المركب الذي يقود إلى نشوء الأمراض

MERCK مع الأخذ بالاعتبار الوزن الجزيئي للمركب، يلي ذلك تحضير تركيز مختلف من المحلول القياسي باستخدام قانون التخفيف.

### 3.2. توصيف المادة المازة

#### 1.3.2. الكثافة الظاهرية

بالنسبة للكثافة الظاهرية، تم ملء أسطوانة زجاجية مدرجة سعة 25 مل بحجم محدد بكل مادة وتجفيفها في فرن عند درجة حرارة 70 درجة مئوية لمدة زمنية كافية حوالي 4 ساعات. تم استخدام ميزان وزن حساس لغرض الوزن من النوع (Sartorius competence CP224S, Germany). تم النقر قليلاً على الأسطوانة حتى نجعل من المادة تتراص وتملأ الفراغات إن وجدت وتم تقدير الكثافة الظاهرية بوحدات جم/مل باستخدام المعادلة التالية.

الكثافة الظاهرية = وزن المادة المازة (جم) / الحجم النهائي (مل) (1)

### 2.3.2. استخدام مضاف الأشعة تحت الحمراء

تعتبر تقنية (FTIR) واسعة النطاق لتحديد المجموعات الوظيفية. كما يجعل من الممكن التحقق في التفاعل بين أيونات النترات والمواقع النشطة على السطح الصلب للمادة المازة [16]. في هذه الدراسة تم تحليل العينات في نطاق طيفي 4000-500 سم<sup>-1</sup>.

### 3.3.2. نظام امتصاص الماء

تم إجراء اختبار الانقفاخ في درجة حرارة الغرفة في وسط سائل باستخدام الماء المقطر. تم تنفيذ النظام على النحو التالي: تم الاحتفاظ بثلاث عينات منفصلة من 1.0 جرام بالضبط من المواد المازة المعنية بالدراسة في أكياس شاي الكيس فارغة، ثم تم نقعها في الماء المقطر باستخدام أكواب حاوية سعة 100 مل. بعد وقت معين، تم إخراج العينات بعناية من السائل. تم قياس كتلة العينات خلال 220 دقيقة. تم حساب نسبة الانقفاخ كنسبة مئوية للزيادة في كتلة المواد المازة مع الأخذ بالاعتبار وزن الكيس بعد غمرها في الماء لمدة زمنية محددة باستخدام المعادلة التالية

$$(2) \dots\dots\dots (\%) = (m_1 - m_2 / m_2) \times 100$$

حيث  $m_1$  ،  $m_2$  هما الوزن الرطب والجاف، على التوالي للعينات بالجرام..

### 4.3.2. اختبار التحلل الحراري للمواد المازة

التحليل الحراري (TGA) هو تقنية تحليل جيدة لفحص خصائص تحلل المواد الخام وأيضا المركبة مثل الفحم الحيوي والكربون المنشط [16]. تم إجراء التحليل الحراري من أجل تحديد الكمية المتبقية من المواد المتحللة نتيجة الحرارة وكذلك النسبة الوزنية للمواد المتطايرة للبيئة وهو مهم لهذه الدراسة لمعرفة نسبة الرطوبة (moisture content). لهذا التحليل، تم استخدام كمية ثابتة من المواد المازة حوالي 10 ملليجرام، حيث تم تسخين العينة تحت معدل تدفق النيتروجين 100 مل/دقيقة باستخدام فرن في نطاق درجة حرارة 25-800 درجة مئوية. تم هذا الاختبار بشركة ekotechLAB بمدينة غدامسك – بولندا باستخدام الجهاز (TA instrument SDT Q500) .

### 4.2. عملية الادمصاص

تم إجراء تجارب الادمصاص لأيونات النترات بواسطة المخلفات الصلبة للبن وثمار الزيتون وذلك باستخدام دوارق قياسية سعة 250 مل. من أجل الوصول الي الظروف المثلى للادمصاص. في البداية، كانت كمية ثابتة من الكتلة الحيوية (0.3 جم) تتلامس مع 50 مل تركيز معين من المادة الممتزة لمدة 60 دقيقة في درجة حرارة الغرفة. تم دراسة تأثير التغير في تركيز المادة الممتزة من أيونات النترات مع التغير في الزمن وكذلك تأثير الأس الهيدروجيني. في نهاية وقت الامتزاز، تم تحليل التركيز المتبقي للمادة الممتزة في المحلول بواسطة كاشف النترات بعد فصل الطور الصلب عن المحلول بواسطة ورق الترشيح. أثناء عملية الادمصاص، تم الحفاظ على معدل

السرطانية في الجسم [8]. لذلك فإن البحث عن تقنيات لمعالجة المياه تعتبر حاجة ضرورية وماسة جداً لضمان استعمالها عند الحاجة. تم تطوير عدد من التقنيات الكيموفيزيائية مثل الترسيب الكيميائي [9] ، التقنيات البيولوجية مثل تقنية الهضم البكتيري بواسطة المفاعلات الحيوية [10، 11]، لإدارة ومعالجة التركيز العالية من جزيئات النترات في المياه. هذه التقنيات لها تكلفة وتعقيد في عمليات التشغيل، انخفاض في فاعلية الإزالة، وإنتاج الوحل [12]. بالتالي كان البحث عن تقنية فعالة وتتميز بالأفضلية عن تلك التي ذكرت أعلاه، يعتبر حاجة ضرورية. تعتبر تقنية الادمصاص من التقنيات الفعالة في معالجة المياه، حيث تعتمد على المواد المازة كالمخلفات الزراعية [13، 14، 15].

نتيجة لتوسع الأنشطة الزراعية وإنتاج الغذاء، يتم توليد ما يقرب من 3.1 مليار طن من المخلفات سنوياً حول العالم. حيث تشكل هذه المخلفات مشكلة بيئية نظراً للتخلص منها بالطرق التقليدية مثل الحرق والطمر [6]. لذلك، يبدو أن إعادة التدوير هي الحل الأمثل لإضافة قيمة اقتصادية لهذه النفايات وبالتالي تقليل من عبئها البيئي. في هذه الدراسة، تم التركيز على مخلفات عصر ثمار الزيتون وكذلك مخلفات القهوة المستهلكة وذلك لتوفر كميات كبيرة منها دون الاستفادة منها في تطبيقات تكنولوجية. حيث أشارت الدراسة [16]، وفق الاستبيان الذي اشتمل على 25 معصرة زيتون بأن كميات مخلفات عصر ثمار الزيتون للمعصرة الواحدة تتراوح بين 90 - 98 طن سنوياً. في حين اهتمت الدراسة [17] الي كمية المخلفات الناتجة عن القهوة المستهلكة فقد اشارت الدراسة وفق الاستبيان شمل هو الآخر 25 مقهى بمدينة طرابلس قد بلغت حوالي 36-45 طن سنوياً. كما أشار الاستبيان الي ان في غضون 60 دقيقة تم استهلاك أكثر من 100 كوب من القهوة من مقهى واحد والذي كان من ضمن المقاهي الذي شملهم الاستبيان. وبالتالي فإن هذه الدراسة تهدف بشكل مباشر الي تقييم كفاءة نوعين من المخلفات الطبيعية المستمدة من عصر ثمار الزيتون ومخلفات القهوة المستهلكة في إزالة أيونات النترات من الماء. بالإضافة الي دراسة تأثير الظروف التي تؤثر على معدل الادمصاص والوصول الي الظروف المثلى لعملية الادمصاص. وأيضاً تطبيق نماذج تماثل الحرارة لحساب السعة القصوى للادمصاص وتحديد نوعية الادمصاص..

## 2. المواد وطريقة العمل

### 1.2. تحضير المادة المازة

في هذه الدراسة، تم الحصول على المخلفات الصلبة لثمار الزيتون من عمليات العصر بأحادي معاصر الزيت في مدينة زلتن. أما بالنسبة للمادة الاخرى التي تم استخدامها فهي المخلفات الصلبة الناتجة عن إعداد القهوة في المقاهي، حيث تم الحصول عليها من إحدى المقاهي في مدينة طرابلس. تم غسل الكتلة الحيوية (مخلفات البن وعصر ثمار الزيتون) بالكامل بالماء الدافئ والصابون. تم تكرار هذا الغسيل بدون صابون عدة مرات بالماء المقطر متبوعاً بالأسيتون دو نقاوة عالية والمتحصل عليه تجارياً والمتواجد بمعامل مركز البحوث النووية، حيث تم استخدامه لإزالة الزيت والشوائب والمواد غير المرغوب فيها الأخرى. بعد ذلك، تم تنقع المواد في محلول (0.5M هيدروكسيد الصوديوم) لمدة 24 ساعة مع التحريك المستمر بواسطة خلاط ميكانيكي. بعد ذلك تم غسل المادة عدة مرات بالماء المقطر وتجفيفها في درجة حرارة الغرفة لمدة أسبوع، يتبعه التجفيف بواسطة فرن التجفيف عند 107 درجة مئوية حتى الوصول إلى وزن ثابت. أخيراً، تم طحن المادة المجففة باستخدام مطحنة ميكانيكية تحتوي على نظام الكرات المعدنية، أيضاً موجودة بمركز البحوث النووية، لأجل غرلة المواد والحصول على حجم متجانس قدره 0.25 ملم، تم استخدام الغربال نوع (PROLABO Paris) لإنتاج مادة ادمصاص علي شكل مسحوق ناعم وبحجم متجانس، يليه التخزين في حاوية بلاستيكية حتى وقت الاستعمال.

### 2.2. تحضير المادة الممتزة

تم تحضير المحلول القياسي من نترات الصوديوم وذلك بإذابة وزن محدد ومعلوم من نترات البوتاسيوم ( $KNO_3$ )، المتحصل عليها تجارياً من الشركة

حيث: قيمة  $K_f$  تمثل ثابت فرندلج،  $1/n$  يعبر عن معامل عدم التجانس وان قيمة  $n$  ترمز إلى ثابت عدم التجانس [16].

### 3. النتائج والمناقشة

#### 3.1. الخواص الفيزيائية للمواد المازة

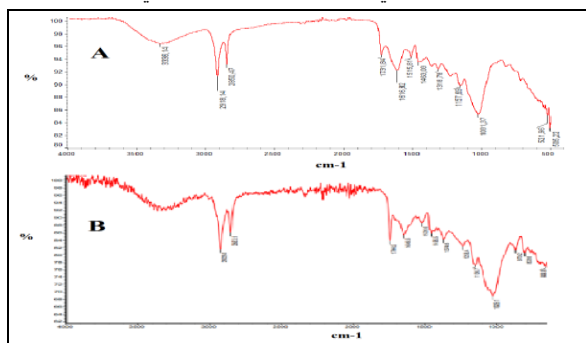
تم إجراء كل من الكثافة الظاهرية وكان مقدارها (0.65, 0.54 جرام/مل)، في حين كانت نسبة الرطوبة تقدر 9.79% و 3.2% لكل من مخلفات الزيتون والبن، علي التوالي. أيضا تم دراسة نسبة مقدار الامتصاص للماء حيث قدرت نسبة امتصاص مخلفات الزيتون والبن 200 و 186%، علي التوالي. كما تم تقدير العناصر للمواد كما موضح بالجدول (1).

جدول 1. بعض الخصائص الفيزيائية للمواد المازة المستخدمة في الدراسة

الخاصية	المادة المازة	
	الزيتون	القهوة
الكثافة الظاهرية (جم/لتر)	0.65	0.54
محتوي الرطوبة %	9.79	3.2
محتوي الكربون %	50	56
محتوي الأكسجين %	31	35
محتوي النيتروجين %	0.67	1.15
محتوي الهيدروجين %	5.4	7.14
نسبة امتصاص الماء %	200	186

#### 2.3. نتائج مطياف الأشعة تحت الحمراء FTIR

الشكل (1) يبين المجموعات الوظيفية على سطح المادة المازة المتمثلة في مخلفات الزيتون (a) ومخلفات البن (b) حيث تم الحصول على أطياف في المنطقة 4000-500 سم<sup>-1</sup>، لكلتا المواد المازة. يوضح الشكل ظهور المجموعات الفعالة المتمثلة في مجموعة الهيدوكسيل (OH-) في حدود 3360 سم<sup>-1</sup>، وإلى وجود امتداد C=O للكربونيل في حدود 1730 سم<sup>-1</sup>. هذين المجموعتين قد تلعب دورا في عملية الامتصاص الكيميائي [17].



الشكل 1- يوضح نتائج FTIR لمخلفات الزيتون A ومخلفات البن B).

#### 3.3. نتائج التحلل الحراري الوزني TGA للمواد المازة

هو أسلوب تحليل جيد لمعرفة خصائص تحلل المادة الخام [19]. تم إجراء كمية ثابتة 10 ملجم من العينة عن طريق تسخين العينة تحت معدل تدفق النيتروجين 100 مل/دقيقة باستخدام فرن بمدى درجة حرارة 30-800 درجة مئوية. يوضح الشكل (2) منحنيات التحلل الحراري الوزني للمواد المازة المتمثلة في مخلفات الزيتون والبن الصلبة عند معدل تسخين 20 درجة مئوية/دقيقة تحت معدل من النيتروجين 100 مل/دقيقة. بشكل عام، فإن الكتلة الحيوية مكونة أساسا من المركبات الثلاثة الأساسية التالية، السليلوز والهيميسليلوز واللجنين. حيث، يبدأ الهيميسليلوز تحلله بسهولة، ويحدث فقدان الوزن بشكل أساسي عند 210-370 درجة مئوية. الهيميسليلوز عبارة عن شبكة بوليمرية معقدة

التحريك وحجم حبيبات المادة المازة وحجم المحلول ثابتا عند 250 دورة في الدقيقة و 0.250 مل و 50 مل، على التوالي. تم قياس تركيز ايونات النترات من المحلول المائي بعد المعالجة، بواسطة جهاز (Spectro-photometer.,

DR 2800, German)

تم استخدام جهاز الهزاز بنظام الدفعة الواحدة في عملية الامتزاز من النوع (TUVIGS, Type 3020, No 10373307 G, Germany). عند دراسة تأثير الأس الهيدروجيني على معدل الامتصاص تم تعديل الرقم الهيدروجيني بواسطة محاليل هيدوكسيد الصوديوم وحمض الهيدروكلوريك باستخدام جهاز قياس الأس الهيدروجيني من النوع (740 Inolab). تم حساب سعة الامتصاص ( $q_e$ ) وكفاءة الامتصاص من المعادلة (1) و (2) على التوالي [16]. تم إجراء تجارب الامتصاص ودراسة تأثير المتغيرات على معدل الامتصاص داخل معامل الكيمياء بمركز البحوث النووية بطرابلس. في حين تم قياس تركيز ايونات النترات المتبقية في المحلول بعد عملية الامتصاص باستخدام كاشف النترات بالتعاون مع جهاز الإصحاح البيئي بمدينة زليتن.

$$q_e = (C_0 - C_e) \times (V/M) \dots\dots\dots(1)$$

$$\% = (C_0 - C_e / C_0) \times 100 \dots\dots\dots(2)$$

حيث:  $C_0$  و  $C_e$  (ملجم/لتر) هما تركيز المادة الممتزة الأولي والنهائي على التوالي،  $V$  هو حجم المحلول (لتر)،  $M$  هي كمية المادة المازة (جم).

#### 5.2. دراسة تأثير بعض المتغيرات على عملية الامتصاص

يتم تقييم مجموعة من المتغيرات الفيزيائية ومن ثم اختيار الأفضل منها بعد الوصول إلى مرحلة التوازن. أهم تلك المتغيرات التي تم دراستها هي كمية المادة المازة (0.05 – 0.4) جم؛ تركيز المادة الممتزة (10- 90) ملجم/لتر، الأس الهيدروجيني (3.0 – 8.0)، بالإضافة الي زمن الرج (5- 90) دقيقة.

#### 6.2. نماذج تماثل الحرارة (الايزوترم)

التماثل هو منحي يصف التفاعل بين المادة المازة/المادة الممتزة عند درجة حرارة ثابتة من خلال ربط العلاقة بين تركيز المادة المذابة عند التوازن علي سطح المادة المازة  $q_e$  مع تركيز المادة المذابة في السائل  $C_e$  [17, 18].

#### 1.6.2. نموذج لنقمر: Langmuir model

بنيت النظرية لنموذج لنقمر بأنه يحدث الامتصاص على عدد ثابت من المواقع والتي لها القدرة على ادمصاص جزئ واحد فقط وتشكيل طبقة أحادية من الامتزاز والتي تمثل القيمة القصوى للامتزاز. المعادلة الخطية للنموذج موضحة بالصيغة التالية [19]:

$$C_e/q_e = (1/b q_{max}) + (1/q_{max}) \times C_e \quad (3)$$

حيث:  $q_e$  كمية ايونات النترات بالمجم/جم من مادة الامتزاز عند الاتزان.  $q_{max}$  تمثل القيمة القصوى للامتصاص بوحدات مليجرام من الايونات لكل جرام من الكتلة الحيوية والتي يمكن إيجادها من خلال الميل الواقع علي الرسم البياني لنموذج لنقمر.  $K$  يمثل ثابت الاتزان لنموذج لنقمر بوحدات اللتر/مليجرام وتحسب من خلال الامتداد علي الرسم البياني.  $C_e$  تمثل تركيز ايونات النترات بوحدات المليجرام/لتر. في حين الثابت  $b$  مؤشر التقارب بين المادة المازة والمادة الممتزة لأنه مرتبط بطاقة الامتصاص [6] هناك معامل اخر لا يقل أهمية أيضا وهو معامل الفصل ( $R_L$ ) والذي له علاقة بين ثابت لانجمير ( $b$ ) والتركيز الابتدائي  $C_0$  حيث يستفاد من هذا المعامل في معرفة مدي ملائمة النظام ويتم حسابه من المعادلة (4).

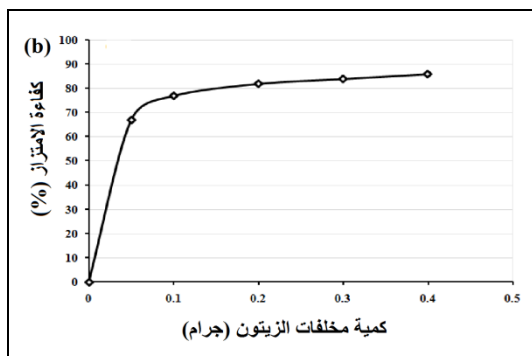
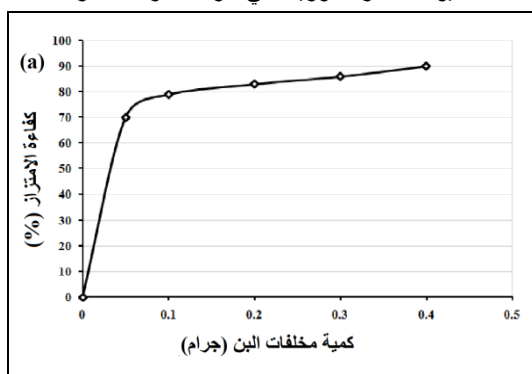
$$R_L = 1/(1 + b C_0) \dots\dots\dots(4)$$

#### 2.6.2. نموذج فرندلج: Freundlich model

يستخدم نموذج فرندلج على نطاق واسع لوصف ظاهرة الامتصاص على السطوح الصلبة غير المتجانسة وكذلك ادمصاص متعدد الطبقات. يعرف نموذج فرندلج بالمعادلة التالية [19]

$$\ln q_e = \ln K_f + (1/n) \ln C_e \quad (5)$$

من التجارب تحتوي على 50 مل من محلول النترات تركيزه 70 ملجم/لتر. بعد ذلك تم رج المحلول عند درجة حرارة الغرفة و250 دورة في الدقيقة عند أس هيدروجيني قدره 3 ولمدة 90 دقيقة. تقييم كمية المادة المازة على كفاءة الامتزاز موضحة في الشكل (3). حيث أظهرت النتائج بان كلما زادت كمية المادة من 0.05 جم إلى 0.4 جم زادت كفاءة الإزالة، مما يشير إلى انخفاض التركيز المتبقي من أيونات النترات في المحلول المائي، حيث ارتفعت كفاءة إزالة النترات بواسطة مخلفات البن من 70٪ إلى 90.1٪. في حين ازدادت من 67 إلى 84٪ في حالة استخدام مخلفات الزيتون كمادة مازة. يمكن تفسير ذلك، إلى الزيادة في مواقع الامتزاز المتاحة والتي نتجت عن زيادة كمية المادة المازة [6, 19, 24, 25, 23]. في المقابل، انخفضت سعة الادمصاص لأيونات النترات مع زيادة كمية المادة المازة. على سبيل المثال تم الحصول على سعة ادمصاص 49 ملجم/جم عندما كانت كمية مخلفات البن 0.05 جم، والتي انخفضت إلى 7.88 ملجم/جم مع كمية من البن قدرها 0.4 جم. يمكن وصف الانخفاض في سعة الامتزاز مع زيادة جرعة المادة المازة كنتيجة لتداخل أو تجمع المواقع النشطة للادمصاص مما يؤدي إلى انخفاض في إجمالي مساحة الإزالة المتاحة لأيونات النترات وزيادة في طول مسار الانتشار [6, 26].

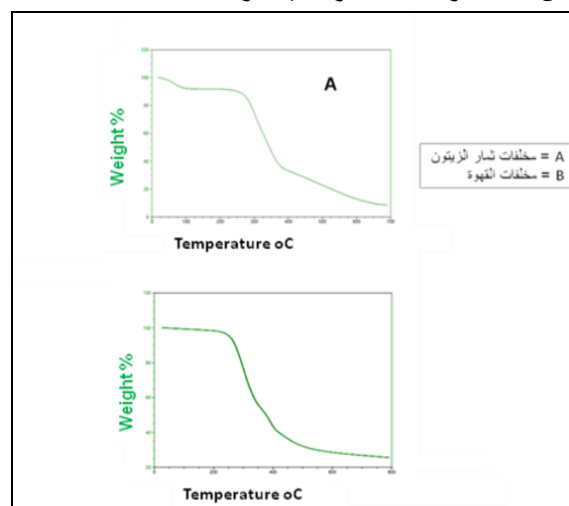


الشكل 3- يوضح التباين في كفاءة الامتزاز كعلاقة في كمية المادة المازة (البن a والزيتون b).

### 5.3 تأثير زمن الرج على كفاءة الادمصاص

الشكل (4) يوضح نتائج العلاقة بين كفاءة الادمصاص بالنسبة المئوية وزمن الرج عند تراكيز مختلفة من أيونات النترات ( $\text{NO}_3^-$ ) بواسطة نوعين من مواد الادمصاص وهما مخلفات البن المستهلكة ومخلفات عصر ثمار الزيتون الصلبة. كمية المادة المازة من كلي النوعين من مواد الادمصاص وقدرها 0.3 جم، درجة أس هيدروجيني (pH) وقدرها 3، عند التغير في زمن الرج في النطاق (5 إلى 90) دقيقة، حجم ثابت من محلول أيونات النترات ( $\text{NO}_3^-$ ) قدره 50 مل، درجة حرارة المحلول كانت عند درجة حرارة الغرفة ( $25 \pm 2$ ) °م وأخيراً تركيز لأيونات النترات قدرت ما بين 10–90 ملجم/لتر. من خلال

ومتفرعة وغير متجانسة تتكون من سكريات مختلفة (زيلوز، مانوز، جلوكوز، جلاكتوز، إلخ). يُعزى النطاق المنخفض لدرجة حرارة التحلل للهيميسليلوز إلى بنيته، وهو غير متبلور وعشوائي مع العديد من الوحدات المتفرعة التي تتمتع بطاقة تنشيط منخفضة [20]. تشير الدراسات إلى أن عملية تحلل مركب الهيميسليلوز تكون من خطوتين متداخلتين تظهر الذروة الأولى أقصى حد عند 270 درجة مئوية وتمثل انقسام الروابط الجليكوسيدية بين وحدات الزيلان وتحلل هياكل السلسلة الجانبية؛ يمكن أن تُعزى الذروة الثانية إلى فتح وحدة الزيلان الذي يحدث عند درجة حرارة 320 درجة مئوية. يتركز تحلل السليلوز الحراري عند نطاق درجة حرارة أعلى وأضيق (260-410 درجة مئوية) مع ملاحظة أقصى معدل فقدان للوزن (30.12٪ / دقيقة) عند 375 درجة مئوية ويبلغ إجمالي البقايا الصلبة عند 800 درجة مئوية 15.6٪. على عكس الهيميسليلوز، يتكون السليلوز من بوليمر طويل من الجلوكوز بدون فروع، وبنيته جيدة وقوي جداً، والاستقرار الحراري لفقدان السليلوز مرتفع. من بين هذه المكونات الثلاثة، يعد الليجنين هو الأصعب في التحلل. يتحلل الليجنين على نطاق واسع من درجات الحرارة، من درجة الحرارة المحيطة إلى حوالي 600 درجة مئوية، مع معدل فقدان كتلة منخفض (>4.7٪/دقيقة). يحتوي اللجنين على حلقات عطرية ذات فروع مختلفة، ويغطي نشاط الروابط الكيميائية في اللجنين نطاقاً واسعاً، مما أدى إلى تحلل اللجنين في نطاق واسع من درجات الحرارة. وبالمقارنة، فإن البقايا الصلبة المتبقية من تحلل اللجنين الحراري حوالي (54.0٪) هي الأعلى. ويعزى إلى بنية اللجنين، والتي تتكون من شبكة معقدة من الجزيئات العطرية المترابطة التي يصعب تحليلها وبالتالي تتمتع بثبات حراري [20, 21, 22]. علاوة على ذلك، في هذه الدراسة، يمكن أن نلاحظ من الشكل (2) هناك انخفاض ملحوظ في وزن المادة المازة بما يقرب من إجمالي 9٪ و3٪ لكل من مخلفات الزيتون والبن على التوالي بين درجة الحرارة الأولية و100 درجة مئوية والذي يمكن أن يعزى إلى إزالة/امتصاص الماء (الرطوبة) من قبل العينة أثناء التسخين. بدأ فقدان الوزن الثاني لمخلفات البن عند حوالي 300 درجة مئوية بسبب تحلل بنية اللقنوسليلوز. بعد هذه النقطة، أدت زيادة درجة الحرارة إلى انخفاض شبه حاد في الوزن إلى ما يقرب من 68٪. سلوك مشابه أشارت إليه الدراسات [16, 19].



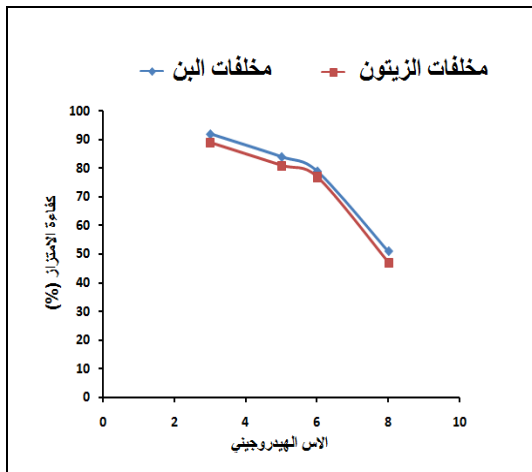
الشكل 2- يوضح نتائج TGA لمخلفات الزيتون A ومخلفات البن B.

### 4.3 تأثير كمية المادة المازة

لتقييم تأثير جرعة المادة المازة على قدرة الامتزاز لأيونات النترات، تم استخدام كميات معينة من المواد المازة في نطاق (0.05-0.4 جم) في سلسلة



للنترات بمقدار 92% و89%، على التوالي عند درجة الحموضة 3، والتي انخفضت إلى 51% و47% عند درجة الحموضة 8. إن وجود مواقع سطحية بروتونية يفضل ادمصاص ايونات النترات في نطاقات حمضية [30].

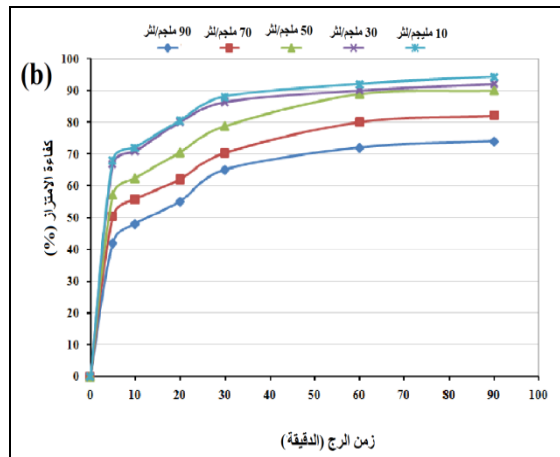
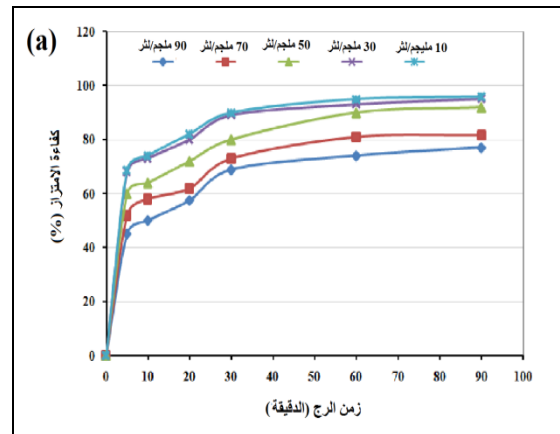


الشكل 5- يبين تأثير الأس الهيدروجيني على كفاءة الادمصاص.

### 7.3. دراسة نماذج تماثل الحرارة

فيما يتعلق بمعادلة خطي نقاط تعادل الحرارة الخاصة بنموذج لونغمير ونموذج فرنديلج، فإنه في حالة نموذج لنقمر هنالك ثابتان يمثلان سعة الامتزاز القصوى ( $q_{max}$ ) بوحدة (mg/g) والانجذاب الخاص بالمواقع النشطة ( $k$ ) بوحدة (L/mg). من خلال الرسم البياني الذي يربط العلاقة ( $C_e/q_e$ ) مع ( $C_e$ )، المبين بالشكل (6) و(7) تم الحصول على سعة امتزاز قصوى ( $q_{max}$ ) لايونات النترات على مخلفات البن وتقدر بقيمة 12.66 و 12.7 ملجم/جم لكل من مخلفات البن والزيتون على التوالي. بينما تم تقدير قيمة الانجذاب الخاص بالمواقع النشطة (b) بقيمة 0.274 و 0.253 لتر/ملجم لكل من مخلفات البن والزيتون على التوالي. في حين أن، معادلة خط نقاط تعادل الحرارة الخاصة بنموذج فرنديلج في حالة مخلفات البن، يمكن الإشارة إلى إن قيمة الثابت ( $\ln K_f$ ) المقدرة بوحدة (مليجرام/جرام) وقيمة الثابت (n) المقدرة بوحدة (لتر/مليجرام) يمثلان كل من سعة الإمتزاز، وثابت عدم التجانس، على التوالي. من خلال النتائج المتحصل عليها والموضحة بالشكل (8) و(9) يمكن ملاحظة أن قيمة الثابت (n) كانت أكبر من القيمة 1.0 وبالتالي فإن نظام الادمصاص يكون كيميائياً وأن الخصائص وكفاءة الادمصاص جيدة. في حين قيمة  $\ln k_f$  تقدر بالقيمة 0.943 و 0.929 لكل من مخلفات البن والزيتون، على التوالي. أيضاً، من خلال قيم معامل الارتداد ( $R^2$ ) للمعادلات الخطية لكل من نموذج لونغمير وفرنديلج، يمكن ملاحظة أن قيمة الأول كانت أعلى قليلاً من تلك الخاصة بنموذج فرنديلج لكل من مخلفات البن والزيتون، وعليه فإن هذا التوافق للقيم مع نموذج لنقمر يقترح أن معادلة خط نقاط تعادل الحرارة يقدم نموذج جيد لنظام الامتزاز (يمثل الافتراض القائم على أن الامتزاز يتم بفعل التغطية ذات الطبقة الواحدة للمادة الممتزة على سطح غير متناسق للمادة المازة). هناك عدد من الدراسات السابقة التي اعتمدت على استخدام المخلفات الزراعية في إزالة الملوثات من الماء تؤيد النتائج المتحصل عليها بهذه الدراسة [19, 31, 22].

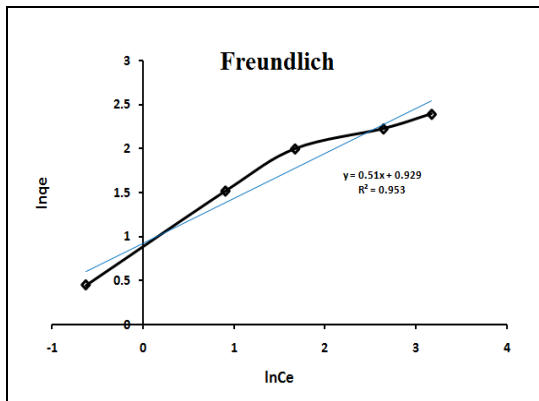
الشكل البياني، أظهرت النتائج بأن النسبة المئوية (%) لإزالة ايونات النترات من المحلول المائي ارتفعت مع الزيادة في زمن الرج لكل التراكيز. في حين، تنخفض كلما زادت تراكيز ايونات النترات من 10 إلى 90 ملجم/لتر. عند التركيز المنخفضة من المادة الممتزة المكونة من أيونات النترات المتواجدة في محلولها المائي، يمكن لتلك الأيونات أن تتداخل مع الأماكن النشطة وبالتالي الوصول إلى نسبة إزالة أعلى. في المقابل فإن الارتفاع في تركيز النترات يساعد في تشبع الأماكن النشطة على أسطح المواد المازة وبالتالي تقل نسبة الإزالة عند قدر ثابت من كمية المادة المازة [6, 15, 27, 28]. أيضاً كان معدل الادمصاص سريعاً في المرحلة الأولى بسبب مساحة السطح الأكبر وتوافر مواقع الربط النشطة للمواد المازة والقوة الدافعة التي يوفرها التركيز الأولي في المرحلة الأولى والتي تتغلب على مقاومة انتقال الكتلة المنقولة لايونات النترات في الخليط وهذا يتفق مع عدد من الدراسات [16, 19].



الشكل 4- يبين العلاقة بين تراكيز ايونات النترات وكفاءة الادمصاص (%) مع التغير في الزمن (مخلفات البن a و مخلفات الزيتون b).

### 6.3 تأثير درجة الأس الهيدروجيني (pH)

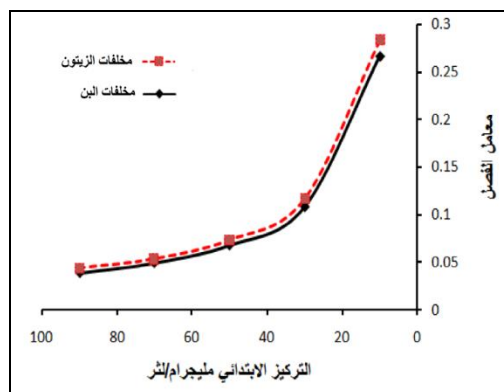
تعتبر درجة الأس الهيدروجيني (pH) لمحاليل الامتزاز ذو أهمية كبرى لما لها من مساهمة في تحفيز عملية الامتزاز لأيونات النترات ( $NO_3^-$ ) تحت ظروف تشغيله كالتالي: تركيز المحلول وقدره 70 ملجم/لتر، في حين كانت كمية المادة المازة 0.3 جم وزمن رج 90 دقيقة. أكدت النتائج إن درجة حموضة المحلول تؤثر على إزالة النترات [29]. بشكل عام، يفضل الرقم الهيدروجيني الحمضي امتصاص الأنيون، مع انخفاض سعة الادمصاص مع زيادة الرقم الهيدروجيني. على سبيل المثال، أظهرت مخلفات البن والزيتون ادمصاصاً



الشكل 9- يوضح العلاقة الخطية لنموذج فرنديلج لمخلفات الزيتون.  
جدول 3- يعرض نتائج معادلة خط نقاط تعادل الحرارة لنموذج فرنديلج

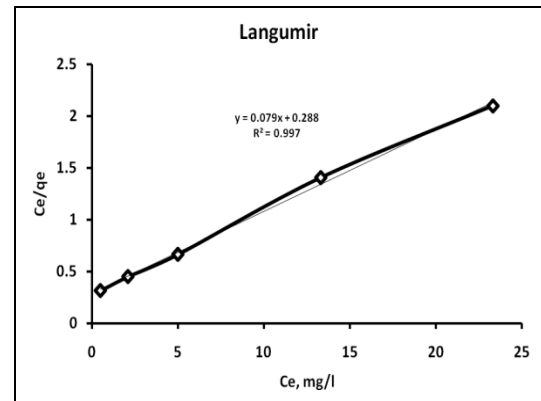
المادة المازة					
نموذج فرنديلج لمخلفات الزيتون			نموذج فرنديلج لمخلفات البن		
$R^2$	n	$\ln K_f$	$R^2$	n	$\ln K_f$
	(L/mg)	(mg/g)		(L/mg)	(mg/g)
0.953	1.96	0.929	0.945	2	0.943

الشكل (10) يمثل نتائج العلاقة بين معامل الفصل والتركيز الابتدائي للأيونات المدمصة على سطح مخلفات الزيتون ومخلفات البن. كما هو معروف في علم كيمياء السطوح فإنه في حالة قيمة معامل الفصل أكبر من 1.0 فيكون نظام الادمصاص غير ملائم، وإذا كان مساوياً 1.0 فإن النظام يكون خطي، وفي حالة يساوي 0.0 فهو نظام عكسي. في حين أنه إذا كانت قيمته محصورة في المدى أكبر من الصفر وأقل من الواحد الصحيح فإن النظام يكون ملائم لعملية الادمصاص [19]، وهذا الأخير يتفق مع نتائج هذه الدراسة حيث كانت قيم معامل الفصل محصورة بين 0.267 و 0.0389 في حالة مخلفات البن، وكانت محصورة بين القيمة 0.283 والقيمة 0.0439 في حالة استخدام مخلفات الزيتون. أشارت دراسات عديدة لمثل هذا السلوك [13, 27, 31, 32, 33, 34].

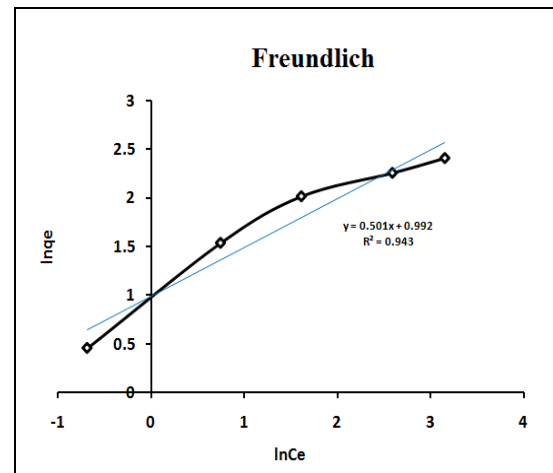


الشكل 10- يوضح العلاقة بين معامل الفصل والتركيز الابتدائي للأيونات.

4. **التخلص من المواد المازة المستنفدة (spent adsorbent)**  
واحدة من التحديات في استخدام تقنيات الادمصاص في معالجة الماء من الملوثات هو كيفية التخلص من المواد المازة المستنفدة. حيث يتم استخدام إعادة التنشيط للمواد المازة وذلك عن طريق استخدام مواد قلوية وحمضية، الأمر الذي يسهم في تحرير المادة الممتزة عبر عملية الإبتزاز Desorption process وإمكانية استخدامها مرة أخرى، في حين تتسبب العملية في إنتاج



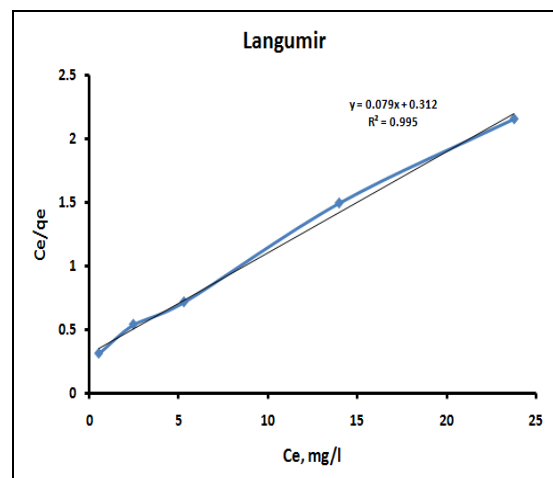
الشكل 6- يوضح العلاقة الخطية لنموذج لنقمر لمخلفات البن.



الشكل 7- يوضح العلاقة الخطية لنموذج فرنديلج لمخلفات البن.

جدول 2- يعرض نتائج معادلة خط نقاط تعادل الحرارة لنموذج لونقمر.

المادة المازة					
نموذج لنقمر لمخلفات الزيتون			نموذج لنقمر لمخلفات البن		
$R^2$	b	$q_{max}$	$R^2$	b	$q_{max}$
	(L/mg)	(mg/g)		(L/mg)	(mg/g)
0.995	0.253	12.66	0.997	0.274	12.7



الشكل 8- يوضح العلاقة الخطية لنموذج لنقمر لمخلفات الزيتون.

[1] عون س ن م (2019) استغلال مخلفات البن المطحون كمادة امتزازية في إزالة الأصباغ العضوية من الأوساط المائية. بحث مقدم لاستكمال متطلبات درجة الماجستير، قسم الكيمياء، الأكاديمية الليبية – ليبيا.

[2] الفقي ي م وصويد ف ع (2016) تقييم المياه الجوفية الضحلة (طبقة حاوية غير محصورة) لبعض آبار مياه منطقة مصراتة ومدى ملائمتها للشرب والري، مجلة علوم البحار والتقنيات البيئية المجلد 2، العدد 2.

[3] المظفر ص ع (2007). التباين المكاني لتلوث التربة بمحافظات النجف، رسالة ماجستير غير منشورة، كلية الآداب، جامعة الكوفة، ص 14، العراق.

[4] Erisman, J.R., Bleeker, A., Galloway, J., & Sutton, M.S., (2007). Reduced Nitrogen in Ecology and the Environment, *Environmental Pollution*, 150(1): 140-149.

[5] Carpenter, S.R., Caraco, N.F., Correll, D.L., Howarth, R.W., Sharpley, A.N., & Smith, V.H., (1998). Nonpoint Pollution of Surface Waters with Phosphorous and Nitrogen, *Ecological Applications*, 8(3): 559-568.

[6] Bellahsen N, Varga G, Halag N, Kertesz S, Tombacz E, Hodur C. (2021) Pomegranate peel as a new low-cost adsorbent for ammonium removal. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 18:711–722

[7] Qy, J., Alkindolie, M.S., Feng, T., Jiang, Z., Jiang, Q., Deng, F., Cao, B., Zhang, Y., (2020). One-Pot Hydrothermal Synthesis NaLa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Decorated MagnaticBiochar for Efficient Phosphate Removal from Water: Kinetics, Isotherms, Thermodynamics, Mechanism and Reusability Exploration, *Chem. Eng. J.* 394: 124915.

[8] Kiouassia, DR., Wheaton, F.W., & Kofinas, P., (2000). Reactive Nitrogen and Phosphorus Removal Aquaculture Wastewater Effluent Using Polymer Hydrogel. *Aquaculture Engineering Journal*, 23: 315 – 332.

[9] Vigneswarm, S., Ngo, N.H., Chaudary, D.S., and Hung, Y.T., (2004). Physico - chemical Treatment Processes for Water Reuse, from: Handbook of Environmental Engineering, Volume 3: Physicochemical Treatment Processes Edited by: L. K. Wang, Y.-T. Hung, and N. K.

[10] Sulyman, M., Al-Marog, S., Al-Azabi, K., (2018). Greener cleaner: Liquid-phase Adsorption of Dye Using Macroalgae Based Biosorbent Materials. *Acta Sci. Agric.* 3, 30–38. ASAG.2019.03.0513.

[11] Balamurugan, B., Thirumarimurugan, M., & Kannadasan, T., (2011). Anaerobic Degradation of Textile Dye Bath Effluent Using *Halomonas sp.*, *Bioresour. Technol. J.*, 102: 6365 - 6369.

[12] Yongjun Q., Xiaolong Z., Qing, S., Abdurraheem A., (2020). Enhanced Removal of Ammonium from Water by Ball-Milled Biochar. *Environ. Geochem. Health J.*, 42: 1579 – 1587.

[13] Al-azabi K., Al-marog S., Abukrain A., Sulyman M. (2018) Equilibrium, Isotherm Studies of Dye Adsorption onto Orange Peel Powder. *Chemistry Research Journal*, Vol. 3, No. 1, pp: 45-59.

[14] Suzuki, Y., Kametani, T., and Maruyama, T., (2005). Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution by Nonliving Ulva Seaweed as Biosorbent, *Water Research*, 39(9): 1803 – 1808.

[15] Sulyman M., Al-Marog S., Al-Azabi K., Dawed E. & Abukrain A. (2020) Economical and Eco-Friendly

سوائل مخلوطة بالمادة الممتازة والتي بذلك لا يمكن أن تنتج أو تساعد في إنتاج منتج نهائي يتميز بما يطلق عليها بـ " صفرية النفايات " (Zero waste). بالتالي يجب البحث على طرق أكثر أمنً على المحيط البيئي، الأمر الذي أدى إلى التفكير في كيفية الوصول إلى " صفرية النفايات " عبر عمليات إعادة استخدامها ضمن مكون أو ناتج آخر له استخدامات سلمية وأمنة للبيئة كالمواد المضافة للخلطة الإسمنتية أو الإسفلتية أو أحياناً كمواد مخصصة للترب الزراعية (Fertilizer) ومغذي للنباتات (Plant nourishing)، الأمر الذي يؤدي إلى خفض سميتها على البيئة. إن استخدام المخلفات الزراعية كمخلفات البن المستهلكة في إزالة أيونات النترات ومن ثم استخدام تلك المخلفات المستنفذة بعد عملية الادمصاص كأسمدة نيتروجينية يعتبر من المواضيع الجديدة اليوم والتي تهدف الي بيئة مستدامة. في هذه الفقرة سيتم توضيح كيفية التخلص من المواد المازة المستنفذة بعد عملية الادمصاص لأيونات النترات على سطح المخلفات المستمدة من الزراعة ومخلفات صناعة الأغذية، بالرغم من عدم دراستها في هذه الدراسة ولكن ستكون الجزء المكمل لها مستقبلاً لأنها تحتاج الي وقت والتعاون مع العلوم الزراعية لإنجاز هذا الجزء المهم. ولكن تم الإشارة إليها وفق دراسات سابقة حيث افاد فريق بحثي وفق الدراسة [35] بإزالة جزئيات الفوسفات والنترات من أوساطها المائية بواسطة مواد مازة مكونة من مخلفات القهوة، ومن ثم إعادة استعمالها كمواد مخصصة. كانت سعة الامتزاز القصوى تقدر بحوالي 36.7 ملجم/جم و 20.21 ملجم/جم لامتزاز جزئيات الفوسفات والنترات على التوالي. أشارت نتائج الدراسة الي إن إعادة استعمال الناتج النهائي للمادة المازة رفقة المادة الممتازة المحورة في تغذية النباتات ساهم في تثبيت الناتج النهائي في التربة على هيئة مواد مخصصة للنبات إضافية بنسبة 0.3%، الأمر الذي ساهم في زيادة قيمة معامل إنبات (Value of germination index) إلى 203%. كذلك عند المقارنة بين النبات المدعوم بالأسمدة المستمدة من مخلفات القهوة المستنفذة بعد عملية الادمصاص لأيونات النيتروجين والفوسفور أدى الي الزيادة في ارتفاع جدع النبات وأيضاً في زيادة حجم الجذور مع الوقت. حيث ازداد ارتفاع الجدع من حوالي 6 سم في حالة النبات الغير مدعوم بالأسمدة الي حوالي 11 سم في حالة استخدام نسبة 0.3% من مخلفات القهوة المستنفذة بعد مرور فترة زمنية قدرها عشرة أيام. في حين زاد عرض أوراق النبات من حوالي 1 سم للنبات بدون أسمدة الي 1.5 سم بعد استخدام نسبة 0.3% من مخلفات القهوة المستنفذة.

## 5. الاستنتاجات

- بالاعتماد على نتائج الدراسة الحالية، تم التوصل الي الاستنتاجات التالية:
- أفادت نتائج التحليل بمضيايف FTIR الي وجود المجموعات الوظيفية مثل الهيد وكسيل والكريونيل مما تساعد في الادمصاص الكيميائي.
- تم الوصول الي زمن الاتزان في غضون 90 دقيقة.
- أفضل درجة أس هيدروجيني في إزالة أيونات النترات كانت القيمة 3.
- تم الحصول على سعة ادمصاص قصوى من خلال تطبيق نموذج لنقمر وكانت قيمتها 12.7 و 12.66 ملجم/جم جرام لكل من مخلفات البن والزيتون، على التوالي.
- أشارت نتائج معامل الفصل الي ان نظام الايزوترم ملائم للادمصاص، حيث كانت قيمته أكبر من الصفر واقل من الواحد الصحيح.
- ان التقارب الكبير في النتائج المتحصل عليها لكل من مخلفات عصر ثمار الزيتون ومخلفات القهوة المستهلكة يرجع الي التقارب في الخصائص الكيميائية والفيزيائية.
- أشارت نتائج تطبيق نموذج فرنديلج الي ان الادمصاص كيميائي بناء على ثابت عدم التجانس n، حيث كانت اكبر من 1.0

المراجع

Adsorption of Methyl Red by Natural and Modified Clays from Côte d'Ivoire, *J. Global Ecol. Environ.*, vol. 21, no. 3, pp. 301-319.

[27] Ozer, D., Dursan, G., and Ozer, A., (2007). Methylene Blue from aqueous solution by dehydrated peanut hull, *Journal of Hazardous Material*, 144: 171.

[28] Sulyman, M., Al-Marog, S., Al-Azabi, K., (2018). Greener cleaner: Liquid-phase Adsorption of Dye Using Macroalgae Based Biosorbent Materials. *Acta Sci. Agric.* 3, 30–38. ASAG.2019.03.0513.

[29] Vijayaraghavan, K., Balasubramanian, R. (2015) Is Biosorption Suitable for Decontamination of Metal-bearing Wastewaters? A Critical Review on the State-of-the art of Biosorption Processes and Future Directions. *J. Environ. Manag.* 160, 283e296.

[30] Bhagavathi Pushpa, T., Vijayaraghavan, J., Sardhar Basha, S.J., Sekaran, V., Vijayaraghavan, K., Jegan, J. (2015) Investigation on Removal of Malachite Green Using EM Based Compost as Adsorbent. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 118, 177e182

[31] AlSarji A. H., Al-Humairi S. T., AlMukhtar R. S., Alardhi S. M., Sulyman M., Fattah I.M.R. (2024) Response surface methodology approach for optimization of biosorption process for removal of Hg(II) ions by immobilized Algal biomass *Coelastrella* sp. *Polish Journal of Chemical Technology*, 26, 2, 57–68.

[32] Aslam M., Rais S., Alam M., Pugazhendi A. (2013). Adsorption of Hg(II) from Aqueous Solution Using: Kinetic and Equilibrium Studies. *Journal of Chemistry*, vol. 2013.

[33] Jemimah S. and Bheeter S. R. (2017). Removal of Procion Blue by Using *Marsilea mutica* Dead Biomass: Adsorption Kinetics and Equilibrium Studies. *Asian Journal of Chemistry*. vol. 29, no. 6: 1258-1264.

[34] Sulyman M, Gierak A. (2020) Green environmental approach for adsorption of hazardous dye from water using tree and sea plant leaves (Dead L.). *Acta Scientific Agriculture*. 2020;4(2):06-15.

[35] Humayro A., Harada H., Naito K. (2021). Adsorption of Phosphate and Nitrate Using Modified Spent Coffee Ground and its Application as an Alternative Nutrient Source for Plant Growth.” *Journal of Agricultural Chemistry and Environment*, 10: 80 –90.

Adsorbent Derived from Coffee Waste for Efficient Adsorption of Methylene Blue: Characterization, Evaluation and Optimization Studies, *Chemical Science International Journal*, 29(10): 16-36. DOI: 10.9734/CSJI/2020/v29i1030208

[16] Sulyman M., Alzitrini A., El-Ghanoudi Y., Abu Zariba S. (2023) Adsorption of Pb(II) from Water by Olive Waste Cake: Equilibrium, Isotherm and Kinetics Studies, *Al academia Journal for Basic and Applied Sciences (AJBAS)* volume 5/No. 5, December 2023

[17] Sulyman M., Namiesnik J., Gierak A. (2017) Low-Cost Adsorbents Derived from Agricultural By-products/Wastes for Enhancing Contaminant Uptakes from Wastewater: A Review, *Pol. J. Environ. Stud.* Vol. 26, No. 2: 479-510. Doi: 10.15244/pjoes/66769

[18] Ramasamy S, Krishnamoorthy S (2015) Isotherm, kinetic, and thermodynamic studies on Ni (II) removal from aqueous solution by *Citrus limettoides* seed and its carbon derivative. *Environ Prog Sustain Energy* 34(5):1384–1395.

[19] Sulyman M. and Alareefi A. (2025) A study of adsorption of crystal violet dye from water using biochar derived from olive tree, Sebha university conference proceeding vol. 04, no 3. Doi:10.51984/sucp.v4.3.4165

[20] Quan C., Gao N., Song Q. (2016) Pyrolysis of biomass components in a TGA and a fixed-bed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and product characterization, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 121 (2016) 84–92.

[21] Stefanidis S.D., Kalogiannis K.G., Iliopoulou E.F., Michailof C.M., Pilavachi P.A., Lappas A.A. (2014) A Study of Lignocellulosic Biomass Pyrolysis Via the Pyrolysis of Cellulose, Hemicellulose and Lignin, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 105: 143–150.

[22] Sulyman M, Namieśnik J., Gierak A. (2016) Adsorptive Removal of Aqueous Phase Crystal Violet Dye by Low-Cost Activated Carbon Obtained from Date Palm (L.) Dead Leaflets, *Engineering and Protection of Environment*. Doi: 10.17512/ios.2016.4.14.

[23] Soleimani, H., Mahvi, A.H., Yaghmaeian, K., Abbasnia, A., Sharafi, K., Alimohammadi, M., Zamanzadeh, M. (2019). Effect of Modification by Five Different Acids on Pumice Stone as Natural and Low Cost Adsorbent for Removal of Humic Acid from Aqueous Solutions- Application of Response Surface Methodology. *J. Mol. Liq.* 290.

[24] Sharafi, K., Mansouri, A.M., Zinatizadeh, A.A., Pirsaeheb, M., 2015. Adsorptive Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by pumice Powder: Process Modelling and Kinetic Evaluation. *Environ. Eng. Manage. J.* 14 (5), 1067–1078.

[25] Ismail ZZ, Hameed BB (2014) Recycling of Raw Corn cob Residues as an Agricultural Waste Material for Ammonium Removal: kinetics, Isotherms, and Mechanisms, 13(3):217–230.

[26] AKE A. P., Coulibaly V., Kone G. E., Sei J. and Oyetola S. (2025) Kinetic and Thermodynamic Study of the