

تقييم كفاءة بعض المخلفات الزراعية في ادماصاص ايونات النترات من الماء

فاطمة محمود الكوجي¹ ، سالم علي ابوزربة²، محمد عمر سليمان^{*}، خالد يحيى العزابي³

[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 بالفاءة العالية. بالإضافة إلى سعة الادمصاص العالية لذك المواد المازة. في هذه الدراسة، تم استخدام بقايا مخلفات القهوة (Coffee beverage) ومخلفات صسر ثمار الزيتون (Olive waste cake) كمواد مازة منخفضة التكلفة وصديقة للبيئة لإزالة ايونات النترات من المحاليل المائية. تم إجراء دراسة توصيف المادة المازة باستخدام تقنيات التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR)، والتحليل الوزني الحراري (TGA)، و Fourier Transform Infrared (FTIR). تم دراسة تأثير بعض العوامل الهامة على معدل الامتصاص، مثل زمن الريج (agitation time) (amount of adsorbent)، التركيز الأولي للنترات، وكمية المادة المازة (amount of adsorbent). تم تحليل تركيزات ايونات النترات المتبقية في محلول بعد عملية الامتصاص بواسطة كاشف النترات. أشارت النتائج المتحصل عليها إلى أن أفضل ظروف الادمصاص كانت 90 دقيقة كزمن ادمصاص، تركيز الأولي للصيغة 70 ملجم/لتر، كمية المادة المازة 0.3 جم والأيس الهيدروجيني 3. كانت سعة الادمصاص القصوى وفقاً لنموذج لنقر 12.7 و 12.6 ملجم/جرام لكل من مخلفات الين والزيتون، على التوالي.

الكلمات المفتاحية: الادمصاص، القهوة، الزيتون، النترات، سعة الادمصاص، نفاثات صفرية.

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

Fatima Alkogy¹, Salem Abozreba² Mohamed Sulyman^{1*}, Khaled Alazabi³

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

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 (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 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, 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.

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

2.1. الأسمدة الكيميائية كمصدر لتلوث المياه بالنترات

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

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 المصدر الرئيسي لحياة ونشاط السكان. ونظراً لشحة الأمطار التي تعتبر المغذي الرئيسي والوحيد لهذه الموارد بات من الضرورة بمكان توجيه الاهتمام لبحث ودراسة كافة المحاور وال المجالات التي عن طريقها يمكن المحافظة على هذه الموارد بل وزيادة تقيتها وتحقيق أقصى مستوى من كفاءة استخدامه^[1, 2]. تعتبر المياه الناتجة عن صرف المياه المنزلية والصناعية من الخزانات الأرضية الامتصاصية (البيارات السوداء)، وكذلك مياه الرشح الزراعي الناتج عن استخدام مخصبات التربة (Sand fertilizers) ومحضيات النباتات والمزروعات (Plant nourishing) الغنية بالمكونات النيتروجينية مصدرًا للتلوث بالنترات. بالإضافة إلى ذلك، هناك أيضًا المزاولة الخاطئة وغير السليمة عن طريق التصرف التقليدي لمياه الصرف الصحي والصناعي في البحيرات والفضاء المفتوح (البرك والمستنقعات) كنتيجة لغياب مطحات المعالجة.

1.1. المبيدات كأحد مصادر تلوث المياه بالنترات
بدايةً، ظهرت المبيدات كسلاح فعال ضد الأفات التي تصيب المزروعات، وتم الاعتقاد في بداية الأمر بأن بمقدورها التغلب على مشكلة الأفات الزراعية بشكل نهائي ولكن فيما بعد سرعان ما برزت في البيئة الزراعية مشكل مقلقة كنتيجة حتمية لاستعمال تلك المواد^[3]. تحتوي هذه المبيدات على مركيبات كيميائية معقدة غير قابلة للتقطك في الطبيعة إلا في ظروف معينة وعند فترات

MERCK مع الأخذ بالاعتبار الوزن الجزيئي للمركب، بلي 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 CP224S، Germany (Sartorius competence). تم التفريغ قليلاً على الأسطوانة حتى يجعل من المادة تتراص وتتملا الفراغات إن وجدت. وتم تقدير الكثافة الظاهرية بوحدات جم/مل باستخدام المعادلة التالية.

$$\text{الكثافة الظاهرية} = \frac{\text{وزن المادة المازة (جم)}}{\text{الحجم النهائي (مل)}} \quad (1)$$

2.3.2. استخدام مضياف الأشعة تحت الحمراء

تعتبر تقنية (FTIR) واسعة النطاق لتحديد المجموعات الوظيفية، كما يجيء من الممكن التحقيق 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⁻¹.

. ٤٠٠٥-٥٠٠ سـم

نظام امتصاص الماء .3.3.2

تم اجراء اختبار الانتفاخ 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 الانتفاخ كنسبة مئوية للزيادة في كتلة المواد المازة مع الأخذ بالاعتبار وزن الكيس بعد عمرها في الماء لمدة زمنية محددة باستخدام المعادلة التالية

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

4.3.2. اختبار التحلل الحراري للمواد المازة

4.3.2. احبار التحلل الحراري للمواد الماردة

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

4.2. عملية الامتصاص

تم اجراء تجربتين تجاريتين على ادوية المخلفات الصبلة للبن وشمار الزيتون وذلك باستخدام دوارق قياسية سعة 250 مل. من أجل الوصول الى الظروف المثلية للادمصاص. في البداية، كانت كمية ثابتة من الكتلة الحيوية (0.3 جم) تتلامس مع 50 مل من تركيز معين من المادة الممتزرة لمدة 60 دقيقة في درجة حرارة الغرفة. تم دراسة تأثير التغيير في تركيز المادة الممتزرة من ايونات النترات مع التغير في الزمن وكذلك تأثير الاس الهيدروجيني. في نهاية وقت الامترار، تم تحليل التركيز المتبقى للمادة الممتزرة في محلول بواسطة كاشف النترات بعد فصل الطور الصلب عن محلول ورق الترشيح. أثناء عملية الادمصاص، تم الحفاظ على معدل

السرطانية في الجسم [8]. لذلك فإن البحث عن تقنيات لمعالجة المياه تعتبر حاجة ضرورية ومامسة جداً لضمان استعمالها عند الحاجة. تم تطوير عدد من التقنيات الكيماو-فيزيائية مثل الترسيب الكيميائي [9] ، التقنيات البيولوجية مثل تقنية الهضم البكتيري بواسطة المفاعلات الحيوية [10، 11] ، لإدارة و معالجة التركيز العالية من جزيئات النترات في المياه. هذه التقنيات لها تكاملة و تعقيد في عمليات التشغيل، انخفاض في فاعلية الإزالة، وإنتاج الولح [12]. وبالتالي كان البحث عن تقنية فعالة و تتميز بالأفضلية عن تلك التي ذكرت أعلاه، يعتبر حاجة ضرورية. تعتبر تقنية الأدمساص من التقنيات الفعالية في معالجة المياه، حيث تتمدد على المواد المازة كالمخلفات الزراعية [13، 14، 15]

نتيجة لتوسيع الأنشطة الزراعية وإنتاج الغذاء، يتم توليد ما يقرب من 3.1 مليار طن من المخلفات سنويًا 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 لهذ الفيزيات وبالتالي تقليل من عبيتها البيئي. في هذه الدراسة، تم التركيز على مخلفات عصر ثمار الزيتون وكذلك مخلفات القهوة المستهلكة وذلك لتوفير كميات كبيرة منها دون الاستفادة منها في تطبيقات تكنولوجية. حيث أشارت الدراسة^[16]، وفق الاستبيان الذي اشتمل على 25 معصرة زيتون بان كميات مخلفات عصر ثمار الزيتون للمعصرة الواحدة تتراوح بين 90-98 طن سنويًا. في حين اهتمت الدراسة^[17] إلى كمية المخلفات الناتجة عن القهوة المستهلكة فقد أشارت الدراسة وفق الاستبيان شمل هو الآخر 25 مقهى بمدينة طرابلس قد بلغت حوالي 36-45 طن سنويًا. كما أشار الاستبيان إلى أن في غضون 60 دقيقة تم استهلاك أكثر من 100 خوب من القهوة من مقهى واحد والذي كان من ضمن المقهائي الذي شملهم الاستبيان. وبالتالي فإن هذه الدراسة تهدف بشكل مباشر إلى تقييم كفاءة نوعين من المخلفات الطبيعية المستندة من عصر ثمار الزيتون ومخلفات القهوة المستهلكة في إزالة أيونات التترات من الماء. بالإضافة إلى دراسة تأثير الظروف التي تؤثر على معدل الأدمساص والوصول إلى الظروف المثلى لعملية الأدمساص. وأيضاً تطبيق نماذج تمايز الحرارة لحساب السعة القصوى للأدمساص وتحديد نوعية الأدمساص..

المواد وطريقة العمل .2

1.2. تحضير المادة المازة

في هذه الدراسة، تم الحصول على المخلفات الصلبة لثمار الزيتون من عمليات العصر بأحدى معاصر الزيت في مدينة زليتن. أما بالنسبة للمادة الأخرى 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 البين وعصر ثمار الزيتون) بالكامل بالماء الدافئ والصابون. تم تكرار هذا الغسيل بدون صابون عدة مرات بالماء المقطر متبعاً بالأسيدون دو نقاوة عالية والتحصل عليه تجاريًا والمتوارد بمعامل مركز البحوث النحوية، حيث تم استخدامه لإزالة الزيت والشوائب والمواد غير المرغوب فيها الأخرى. بعد ذلك، تم تنقية 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 وتتجفيفها 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 النحوية، لأجل غربلة المواد والحصول على حجم مت Jennings قدره 0.25 ملم، تم استخدام الغربال نوع (PROLABO Paris) لإنتاج مادة ادمساصل على شكل مسحوق ناعم وبحجم متانس، بله التخزين، في حاوية بلاستيكية حت، وقت الاستعمال.

٢.٢ تحضير المادة الممتازة

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

حيث: قيمة k تمثل ثابت فرنزلج، $n/1$ يعبر عن معامل عدم التجانس وان قيمة n ترمز الى ثابت عدم التجانس^[16].

.3 النتائج والمناقشة

1.3 الخواص الفيزيائية للمواد المازة

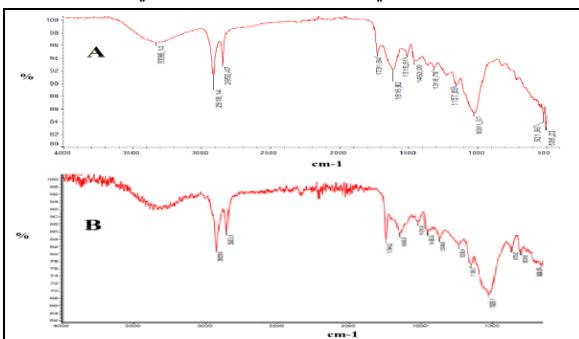
تم اجراء كل من الكثافة الظاهرية وكأن مقدارها (0.54, 0.65 جرام/مل)، في حين كانت نسبة الرطوبة تقدر 99.7% و 3.2% لكل من مخلفات الزيتون والبلين، على التوالي. ايضا تم دراسة نسبة مقدار الامتصاص للماء حيث قدرت نسبة امتصاص مخلفات الزيتون والبلين 200 و 186%، على التوالي. كما تم تقدير العناصر للمواد كما موضح بالجدول (1).

جدول 1. بعض الخصائص الفزيائية للمواد المازة المستخدمة في الدراسة

المادة المازة	الخاصية
القهوة	الزيتون
0.54	0.65
3.2	9.79
56	50
35	31
1.15	0.67
7.14	5.4
186	200

2.3. نتائج مطياف الأشعة تحت الحمراء FTIR

الشكل (1) يبيّن المجموعات الوظائفية على سطح المادة المازة المتمثلة في مخلفات الزيتون (a) ومخلفات البن (b) حيث تم الحصول على أطياف في المنطقة 4000-500 سـ⁻¹، لكلتا المواد المازة. يوضح الشكل ظهور المجموعات الفعالة المتمثلة في مجموعة الهيدروكسيل (OH) في حدود 3360 سـ⁻¹، وإلى وجود امتداد C=O للكربونيل في حدود 1730 سـ⁻¹. هذين المجموعتين قد تلعب دوراً 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 النبضوجين 100 مل/دقيقة باستخدام فرن بمدى درجة حرارة 30-800 درجة مئوية. يوضح الشكل (2) منحنيات التحليل الحراري الوزني للمواد المتمثلة في مخلفات الزيتون والبن الصلبة عند معدل تسخين 20 درجة مئوية/دقيقة تحت معدل من النبضوجين 100 مل/دقيقة. بشكل عام، فإن الكتلة الحيوية مكونة أساساً من المركبات الثلاثة الأساسية التالية، السيلولوز والهيميسيليلوز واللجنين. حيث، يبدأ الهيميسيليلوز تحلله بسهولة، و يحدث فقدان الوزن بشكل أساسي عند 370 درجة مئوية. الهيميسيليلوز عبارة عن شبكة بوليميرية معقدة 210-370.

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

DR 2800, German)
تم استخدام جهاز الهازار بنظام الدفعه الواحدة في عملية الامتزاز من النوع
تأثير الأس الهيدروجيني على معدل الامتصاص تم تعديل الرقم الهيدروجيني
بواسطة محلائل هيدوكسيد الصوديوم وحمض الهيدروكلوريك باستخدام جهاز
قياس الأس الهيدروجيني من النوع Inolab (740). تم حساب سعة
الامتصاص (q_e) وكفاءة الامتصاص من المعادلة (1) و(2) على التوالي^[16].
تم إجراء تجرب الامتصاص ودراسة تأثير المتغيرات على معدل الامتصاص
داخل معامل الكيمياء بمركز البحث النووي بطرابلس. في حين تم قياس
تركيز أيونات النترات المتبقية في المحلول بعد عملية الامتصاص باستخدام
كافش النترات بالتعاون مع جهاز الاصحاج البيئي بمدينة زلiten.

حيث: C_0 و C_e (ملجم/لترا) هما تركيز المادة المترسبة الأولى والنهائي على التوالي، V هو حجم محلول (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 ($0.4 - 0.05$) جم، تركيز المادة الممتزرة ($10 - 90$) ملجم/لتر، الأس البيدروجيني ($3.0 - 8.0$)، بالإضافة إلى زمن الـ (5-90) دقيقة.

6.2. نماذج تماثل الحرارة (الايزووترم)

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

نحوذج لنقمز: Langmuir model . 1.6.2

بنيت النظرية لنموذج لنقرن بأنه يحدث الاصداص على عدد ثابت من المواقع والتي لها القدرة على اصداص جزى واحد فقط وتشكل طبقة أحادية من الامتزاز والتي تمثل القيمة الفضوى 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 بالملجم/جم من مادة الامتازان عند الاتزان.
 q_{max} تمثل القيمة القصوى للادمصاص بوحدات مليجرام من الايونات لكل جرام من الكتلة الحيوية والتي يمكن ايجادها من خلال الميل الواقع على الرسم البياني لنموذج لنفمر. K يمثل ثابت الاتزان لنموذج لنفمر بوحدات الملل/ مليجرام وتحسب من خلال الامتداد على الرسم البياني. C_e تمثل تركيز ايونات النترات بوحدات المليجرام/لتر. في حين الثابت b مؤشر التقارب بين المادة المازة والمادة الممتازة لأنه مرتبط بطاقة الادمصاص [6] هناك معامل آخر لا يقل أهمية أيضا وهو معامل الفصل (R_f) والذي له علاقة بين ثابت لانجيري (b) والتركيز الابتدائي C_0 حيث يستفاد من هذا المعامل في معرفة مدى ملائمة النظام ويتم حسابه من المعادلة (4).

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

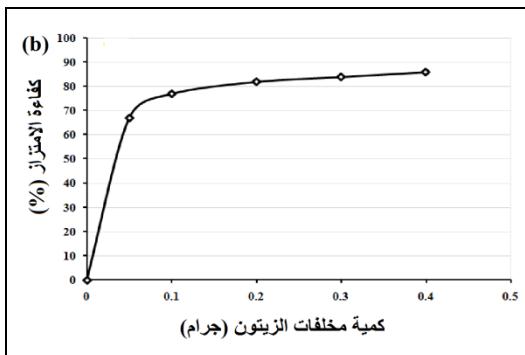
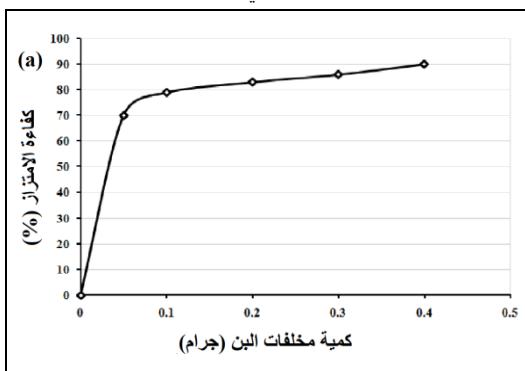
Freundlich model: نموذج فرندليج .2.6.2

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

[نموذج فرنزلج بالمعادة 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 محلول عند درجة حرارة الغرفة و 250 دورة في الدقيقة عند اس هيدروجيني قدره 3 ولمدة 90 دقيقة. تقييم كمية المادة المازة على كفاءة الامتازار موضحة في الشكل (3). حيث أظهرت النتائج بأن كلما زادت كمية المادة من 0.05 جم إلى 0.4 جم زادت كفاءة الإزالة، مما يشير إلى انخفاض التركيز المتبقى من أيونات النترات في محلول الماء، 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 موقع الامتازار المتاحة والتي نتجت عن زيادة كمية المادة المازة [23, 24, 25, 19, 6]. في المقابل، انخفضت سعة الامتصاص لايونات النترات مع زيادة كمية المادة المازة. على سبيل المثال تم الحصول على سعة امتصاص 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 الامتازار مع زيادة جرعة المادة المازة كنتيجة لتدخل أو تجمع الواقع النشطة للامتصاص مما يؤدي إلى انخفاض في إجمالي مساحة الإزالة المتاحة لايونات النترات وزيادة في طول مسار الانتشار [26, 6]

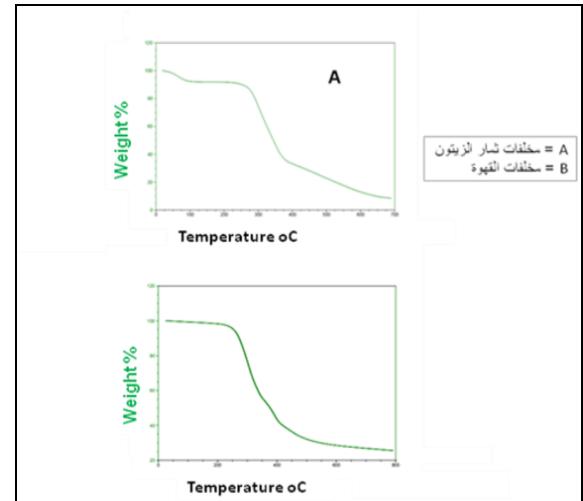


الشكل 3- يوضح التباين في كفاءة الامتازار كعلاقة في كمية المادة المازة (البن والزيتون) (b).

5.3 تأثير زمن الرج على كفاءة الامتصاص

الشكل (4) يوضح نتائج العلاقة بين كفاءة الامتصاص بالنسبة المئوية و زمن الرج عند ترکیز مختلف من مخلفات البن (NO₃⁻) بواسطة نوعين من مواد الامتصاص وهما مخلفات البن المستهلكة ومخلفات عصر ثمار الزيتون الصلبة. كمية المادة المازة من كل النوعين من مواد الامتصاص وقدرها 0.3 جم، درجة اس هيدروجيني (pH) وقدرها 3، عند التغير في زمن الرج في النطاق (5 الي 90) دقيقة، حجم ثابت من محلول ايونات النترات (NO₃⁻) قدره 50 مل، درجة حرارة محلول كانت عند درجة حرارة الغرفة (25 ± 2) °C وأخيراً ترکیز لأيونات النترات قدرت ما بين 10 - 90 ملجم/لتر. من حل

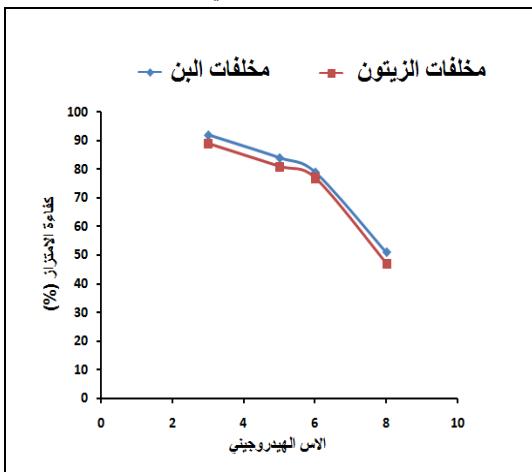
ومترفرعة وغير متجانسة تتكون من سكريات مختلفة (زيبلوز، مانوز، جلوکوز، جلاكتوز، إلخ). يعزى النطاق المنخفض لدرجة حرارة التحلل للهيبيسيسليلوز إلى بنيته، وهو غير متبلور وعشواطي مع العديد من الوحدات المتفرعة التي تقطع بطاقة تشغيل مخفضة [20]. تشير الدراسات إلى أن عملية تحلل مركب الهيميسليلوز تكون من خطوتين متداخلتين تظهر الذروة الأولى أقصى حد عند 270 درجة مئوية وتمثل انقسام الروابط الجلوكوسيدية بين وحدات الزيلان وتحلل هياكل السلسلة الجانبية؛ يمكن أن تُعزى الذروة الثانية إلى فتح وحدة الزيلان الذي يحدث عند درجة حرارة 320 درجة مئوية. يتراوح تحلل السليلوز الحراري عند نطاق درجة حرارة أعلى وأضيق (410-260 درجة مئوية) مع ملاحظة أقصى معدل فقدان للوزن (30.12% / دقيقة) عند 375 درجة مئوية وبلغ إجمالي البقايا الصلبة عند 800 درجة مئوية 15.6%. على عكس الهيميسليلوز، يتكون السليلوز من بوليمر طويل من الجلوکوز بدون فروع، وبنيته جيدة وقوية جداً، والاستقرار الحراري لفقدان السليلوز مرتفع. من بين هذه المكونات الثلاثة، يعد الليجين هو الأصعب في التحلل. يتراوح الليجين على نطاق واسع من درجات الحرارة، من درجة الحرارة المحيطة إلى حوالي 600 درجة مئوية، مع معدل فقدان كثلة منخفض (<4.7%/دقيقة). يحتوي اللجين على حلقات عطرية ذات فروع مختلفة، ويغطي نشاط الروابط الكيميائية في اللجين نطاقاً واسعاً، مما أدى إلى تحلل اللجين في نطاق واسع من درجات الحرارة. وبالمقارنة، فإن البقايا الصلبة المتبقية من تحلل اللجين الحراري حوالي (54.0%) هي الأعلى. ويعزى إلى بنية اللجين، والتي تتكون من شبكة معدقة من الجزيئات العطرية المترابطة التي يصعب تحللها وبالتالي تنتهي 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% و 3% لكل من مخلفات الزيتون والبن على التوالي بين درجة الحرارة الأولية و 100 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 اللقوسليلوز. 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 الامتازار لايونات النترات، تم استخدام كميات معينة من المواد المازة في نطاق (0.4-0.05) جم) في سلسلة

للتراز بمقدار 92% و 89% على التوالي عند درجة الحموضة 3، والتي انخفضت إلى 51% و 47% عند درجة الحموضة 8. إن وجود موقع سطحية بروتونية يفضل امتصاص أيونات التراز في نطاقات حمضية [30].

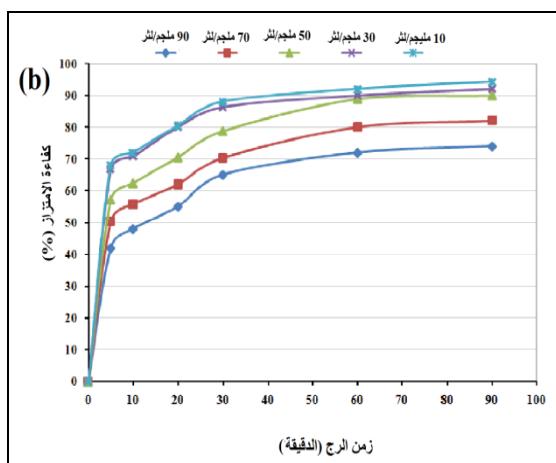
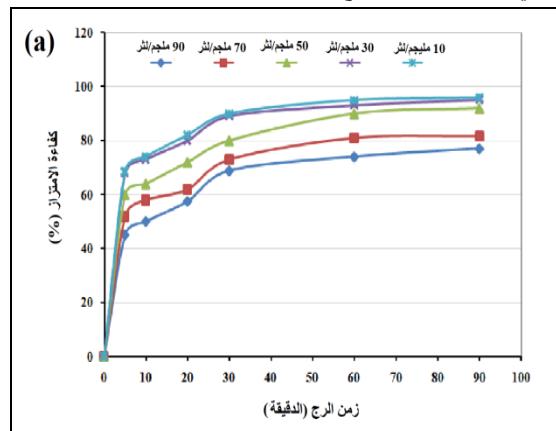


الشكل 5- بين تأثير الأس الهيدروجيني على كفاءة الامتصاص.

7.3 دراسة نماذج تماثل الحرارة

فيما يتعلق بمعادلة خطى نقاط تعادل الحرارة الخاصة بـ مخلفات البن ونموذج فرنكلج، فإنه في حالة نموذج لنقرن ثابتان يمثلان سعة الامتراز القصوى (q_{max}) بوحدة (mg/g) والانجداب الخاص بالموقع النشطة (k) بوحدة (L/mg). من خلال الرسم البياني الذي يربط العلاقة (C_e/q_e) مع (q_{max})، المبين بالشكل (6) و(7) تم الحصول على سعة امتراز قصوى (q_{max}) لايونات التراز على مخلفات البن بقدر بقيمة 12.7 و 12.66 ملجم/جم لكل من مخلفات البن والزيتون على التوالي. بينما تم تغيير قيمة الانجداب الخاص بالموقع 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 بـ 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 الامتراز، وتثبت 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 الامتصاص يكون كيميائيا وأن الخصائص وكفاءة الامتصاص جيدة. في حين قيمة $\ln K_f$ تقدر بقيمة 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 فرنكلج وفرنكلج، يمكن ملاحظة أن قيمة الأول كانت أعلى قليلاً من تلك الخاصة بـ مخليف فرنكلج لكل من مخلفات البن والزيتون، وعليه فإن هذا التوافق للقيم مع نموذج فرنكلج يقترح أن معادلة خط نقاط تعادل الحرارة يقدم نموذج جيد لـ نظام الامتراز (بمثيل الافتراض القائم على أن الامتراز يتم بفعل التعطيل ذات الطبيعة الواحدة للمادة الممتزة على سطح غير متوازن 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].

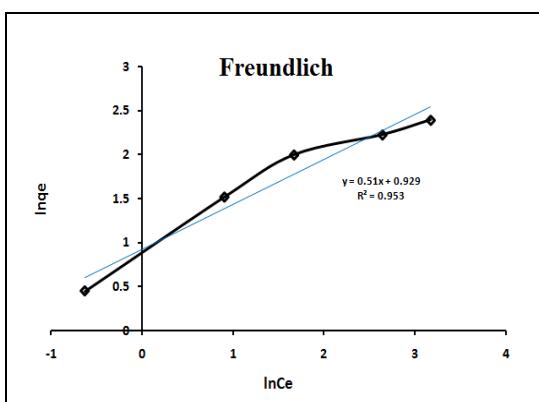
الشكل البياني، أظهرت النتائج بأن النسبة المئوية (%) لإزالة أيونات التراز من محلول المائي ارتفعت مع الزيادة في زمن الـ رج لكل التركيز. في حين، تتحفظ كلما زادت تركيزات أيونات التراز من 10 إلى 90 ملجم/لتر. عند التركيز المنخفض من المادة الممتزة المكونة من أيونات التراز المتواجدة في محلولها المائي، يمكن لتلك الأيونات أن تتدخل مع الأماكن النشطة وبالتالي الوصول إلى نسبة إزالة أعلى. في المقابل فإن الارتفاع في تركيز التراز يساعد في تشبع الأماكن النشطة على سطح المواد المازة وبالتالي نقل نسبة الإزالة عند قدر ثابت من كمية المادة المازة [6, 15, 27, 28]. أيضاً كان معدل الامتصاص سريعاً في المرحلة الأولى بسبب مساحة السطح الأكبر وتوافر موقع الرابط النشطة للمادة المازة والقدرة الدافعة التي يوفرها التركيز الأولى في المرحلة الأولى والتي تتغلب على مقاومة انتقال الكتلة المنقولة لـ أيونات التراز في الخليط وهذا يتفق مع عدد من الدراسات [16, 19].



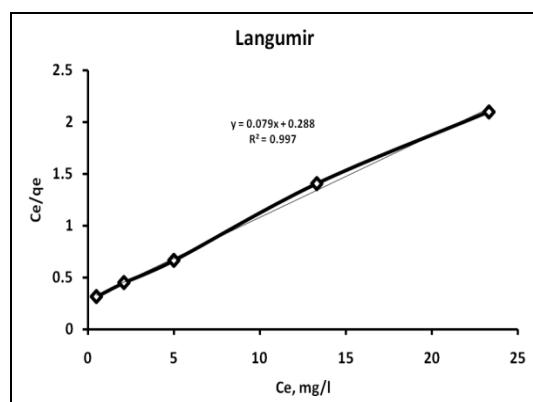
الشكل 4- بين العلاقة بين تركيز أيونات التراز وكفاءة الامتصاص (%) مع التغير في الزمن (مخلفات البن a و مخلفات الزيتون b).

6.3 تأثير درجة الأس الهيدروجيني (pH)

تعتبر درجة الأس الهيدروجيني (pH) لـ محلول التركيز ذو أهمية كبيرة لما لها من مساهمة في تحفيز عملية الامتراز لـ أيونات التراز (NO_3^-) تحت ظروف تشغيلية كالآتي: تركيز المحلول وقدره 70 ملجم/لتر، في حين كانت كمية المادة المازة 0.3 جم وـ زمن رج 90 دقيقة. أكدت النتائج إن درجة حموضة المحلول تؤثر على إزالة التراز [29]. بشكل عام، يفضل الرقم الهيدروجيني الحمضي الامتصاص الأيوني، مع انخفاض سعة الامتصاص مع زيادة الرقم الهيدروجيني. على سبيل المثال، أظهرت مخلفات البن والزيتون امتصاصاً



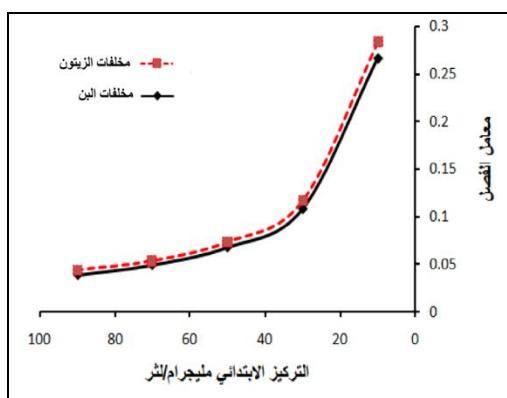
الشكل 9- يوضح العلاقة الخطية لنموذج فرنندج لمخلفات الزيتون.
جدول 3- يعرض نتائج معادلة خط تعاون الحرارة لنموذج فرنندج.



الشكل 6- يوضح العلاقة الخطية لنومودج لنقمر لمخلفات البن.

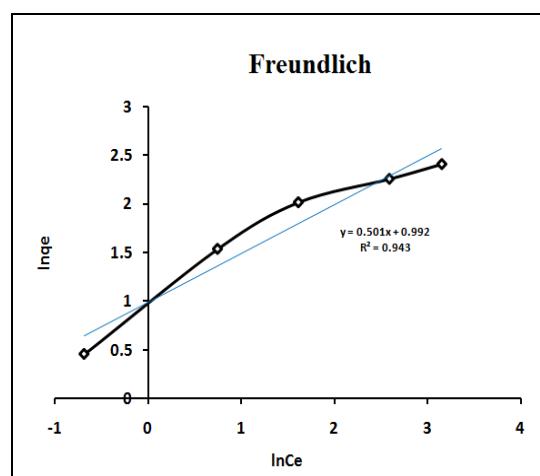
المادة المازة					
نومودج فرنندج لمخلفات البن			نومودج فرنندج لمخلفات الزيتون		
R ²	n (L/mg)	lnK _f (mg/g)	R ²	n (L/mg)	lnK _f (mg/g)
0.953	1.96	0.929	0.945	2	0.943

الشكل (10) يمثل نتائج العلاقة بين معامل الفصل والتركيز الابتدائي للأيونات المدمصنة 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 адمساص 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 адمساص [19]، وهذا الأخير يتفق مع نتائج هذه الدراسة حيث كانت قيمة معامل الفصل محصورة بين 0.267 و 0.0389 في حالة مخلفات البن، وكانت محصورة بين القيمة 0.283 والتي كانت قيمه 0.0439 في حالة استخدام مخلفات الزيتون. أشارت دراسات عديدة لمثل هذا السلوك . [13, 27, 31, 32, 33,34]



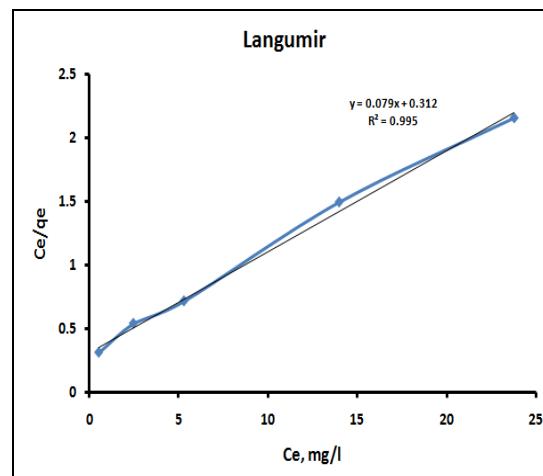
الشكل 10- يوضح العلاقة بين معامل الفصل والتركيز الابتدائي للأيونات.

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



الشكل 7- يوضح العلاقة الخطية لنومودج فرنندج لمخلفات البن.
جدول 2- يعرض نتائج معادلة خط نقاط تعاون الحرارة لنومودج لونقمير.

المادة المازة					
نومودج لونقمير لمخلفات البن			نومودج لونقمير لمخلفات الزيتون		
R ²	b (L/mg)	q _{max} (mg/g)	R ²	b (L/mg)	q _{max} (mg/g)
0.995	0.253	12.66	0.997	0.274	12.7



الشكل 8- يوضح العلاقة الخطية لنومودج لونقمير لمخلفات الزيتون.

- [1] عون س ن (2019) استغلال مخلفات الين المطحون كمادة امترازية 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 (طبقه حاوية غير محصورة) لبعض آبار مياه منطقة مصراتة ومدى ملائمتها للشرب والري، مجلة علوم البحار والتقييمات البيئية المجل 2، العدد 2.
- [3] المظفر ص ع (2007). التباين المكاني لنثروت التربة بمحافظة 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(CO₃)₂ Decorated MagneticBiochar 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 Phospours 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] Sulymian, 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., Thirumaramurugan, 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., Abdulraheem 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., Sulymian 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] Sulymian M., Al-Marog S., Al-Azabi K., Dawed E. & Abukrain A. (2020) Economical and Eco-Friendly

سوائل مخلوطة بالمادة الممتزة والتي بذلك لا يمكن أن تنتج أو تساعد في إنتاج منتج نهائي يتميز بما يطلق عليها بـ " صفرية النفايات " (Zero waste). وبالتالي يجب البحث على طرق أكثر امن 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 سلبية وأمنة للبيئة كالمواد المضافة للخطة الإسمانية او الإسفنجية او أحياناً كمواد مخصبة للتربي الزراعية (Fertilizer) ومحذى للنباتات (Plant nourishing) ، الأمر الذي يؤدي إلى خفض سميتها على البيئة. إن استخدام المخلفات الزراعية كمخلفات الين المستهلكة في إزالة ايونات النترات ومن ثم استخدام تلك المخلفات المستفيدة بعد عملية الادمصاص كأسمدة نيتروجينية يعتبر من المواقع الجديدة اليوم والتي تهدف إلى بيئه مستدامة. في هذه الفقرة سيتم توضيح كيفية التخلص من المواد المازة المستفيدة بعد عملية الادمصاص لأيونات النترات على سطح المخلفات المستمددة من الزراعة ومخلفات صناعة الأغذية، بالرغم من عدم دراستها في هذه الدراسة ولكن ستكون الجزء المكمل لها مستقبلا لأنها تحتاج إلى وقت والتعاون مع العلوم الزراعية لإنجاز هذا الجزء المهم. ولكن تم الإشارة إليها وفق دراسات سابقة حيث أفاد فريق بحثي وفق الدراسة [35] بإن نسبة جزيئات الفوسفات والنترات من أوساطها المائية بواسطة مواد مازة مكونة من مخلفات القهوة، ومن ثم إعادة استعمالها كمواد مخصبة. كانت سعة الامتراز القصوى تقدر بحوالي 36.7 ملجم/جم و 20.21 ملجم/جم لامتراز جزيئات الفوسفات والنترات على التوالي. أشارت نتائج الدراسة إلى إن إعادة استعمال الناتج النهائي للمادة المازة رفقة المادة الممتازة في تغذية النباتات ساهم في تثبيت الناتج النهائي في التربة على هيئة مواد مخصبة للنبات إضافية بنسبة 60.3 %، الأمر الذي ساهم في زيادة قيمة معامل إنبات (Value of germination index) إلى 203%. كذلك عند المقارنة بين النبات المدعوم بالأسمدة المستمددة من مخلفات القهوة المستفيدة بعد عملية الادمصاص لأيونات البنزوجين والفسفور أدى إلى الزيادة في ارتفاع جعد النبات وأيضاً في زيادة حجم الجذور مع الوقت. حيث ازداد ارتفاع الجعد من حوالي 6 سم في حالة النبات الغير مدعوم بالأسمدة إلى حوالي 11 سم في حالة استخدام نسبة 0.3% من مخلفات القهوة المستفيدة بعد مرور فترة زمنية قدرها عشرة أيام. في حين زاد عرض أوراق النبات من حوالي 1 سم للنبات بدون أسمدة إلى 1.5 سم بعد استخدام نسبة 0.3% من مخلفات القهوة المستفيدة.

5. الاستنتاجات

- بالاعتماد على نتائج الدراسة الحالية، تم التوصل إلى الاستنتاجات التالية:
1. أفادت نتائج التحليل بمضياف FTIR إلى وجود المجموعات الوظيفية مثل الهيدوكسيل والكربونيل مما تساعده في الادمصاص الكيميائي.
 2. تم الوصول إلى زمن الاتزان في غضون 90 دقيقة.
 3. أفضل درجة أس هيدروجيني في إزالة ايونات النترات كانت القيمة 3.
 4. تم الحصول على سعة الادمصاص قصوى من خلال تطبيق نموذج لنقر و كانت قيمتها 12.7 و 12.66 ملagram/جرام لكل من مخلفات الين والزيتون، على التوالي.
 5. أشارت نتائج معامل الفصل إلى ان نظام الايزوتروم ملائم للادمصاص، حيث كانت قيمته أكبر من الصفر واقل من الواحد الصحيح.
 6. ان التقارب الكبير في النتائج المتحصل عليها لكل من مخلفات عصر ثمار الزيتون ومخلفات القهوة المستهلكة يرجع الى التقارب في الخصائص الكيميائية والفيزيائية.
 7. أشارت نتائج تطبيق نموذج فرنديج الى 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 BheeterS. 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: 10.1524/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., Iliopoulos 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., Pirsahab, 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 Corncob 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