Al-Farouk journal of sciences
Volume (2), Issue (5) (Nov, 2026)
ISSN: 3135-2359

مجلة الفاروق للعلوم
المجلد (2) العدد 5 نوفمبر 2026
عدد خاص بالمؤتمر العلمي الرابع للعلوم والتقنية
28–29 نوفمبر 2026 مصراتة – ليبيا
إدارة المعاهد العليا – وزارة التعليم التقني

نشارة الخشب المعالجة كيميائياً كمادة مازة حيوية لإزالة الكروم سداسي التكافؤ من المحلول المائي: دراسة لأيزوترم وكينتية الامتزاز

علي الطاهر س. الرعريفي
[1] الأكاديمية الليبية، طرابلس، ليبيا.

Chemically Treated Sawdust as a Biosorbent for the Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution: A Study of Adsorption Isotherms and Kinetics.

Ali El-Tahir. S. El-Rarefy
[1] The Libyan Academy, Tripoli, Libya, ali.ta.libya@gmail.com
Corresponding email ali.ta.libya@gmail.com

Received: 29/7/2026 Revised: 20/8/2026 Accepted: 28/8/2026 Publication: 28/11/2026

الملخص:

تهدف هذه الدراسة إلى تقييم كفاءة وجدوى استخدام نشارة الخشب (Saw Dust, SD) نوع الموهوجني الخام والمعالج كيميائياً بواسطة هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) (Modified Saw Dust, MSD) لإزالة أيونات الكروم (Cr6+) من المحلول المائي عبر عملية امتزاز بنمط الدفعة الواحدة (Batch mode adsorption). أجريت العملية بدراسة تأثير المتغيرات التشغيلية المؤثرة على عملية الامتزاز، والتي شملت: رقم هيدروجيني (pH = 3–11)، سرعة اهتزاز بلغ (50–250 rpm)، كتلة المادة المازة من (0.1–0.6 g)، زمن التلامس من (15–150 min.)، وتراكيز ابتدائية لأيونات الكروم (Cr6+) من (25–300 mg/l) تحت درجة حرارة الغرفة.

أوضحت النتائج اعتماد إزالة الكروم سداسي التكافؤ (Cr6+) على الرقم الهيدروجيني (pH) حيث كانت اعلى نسبة للإزالة عند رقم هيدروجيني بلغ (pH = 3). وكان زمن الاتزان لإزالة الكروم البالغ تركيزه 75 ملجم/لتر هي 120 دقيقة. كانت أعلى نسبة إزالة للكروم (Cr6+) باستخدام نشارة الخشب الخام (SD) هي 87% في حين كانت باستخدام النشارة المعالجة (MSD) تبلغ 93%. أوضحت النتائج ايضاً أن النتائج تفوقاً ملحوظاً للمادة المازة المعالجة كيميائياً (MSD) في كفاءة الازالة.

ولتحديد سلوك وآلية عملية الامتزاز، تم تطبيق النماذج الخطية لتعادلات الحرارة (Isotherm models) باستخدام معادلتي لونقمور (Langmuir) وفريندليش (Freundlich)؛ حيث أكدت قيم معاملات الارتباط (R2) بتوافق البيانات التجريبية بشكل مثالي مع نموذج لونقمور (R2 = 0.9791) للنشارة المعالجة (MSD) و (R2 = 0.9658) للنشارة الخام (SD)، مما يؤكد أن آلية الإزالة تعتمد على الامتزاز أحادي الطبقة (Monolayer) فوق سطح متجانس الطاقة، بسعة امتزاز قصوى نظرية (Maximum adsorption capacity, qmax) بلغت (41.16 mg/g) للمادة المعالجة (MSD) مقارنة بقيمة بلغت (31.15 mg/g) للمادة الخام (SD).

تقترح النتائج المتحصل عليها اعتماد نشارة الخشب المعالجة كيميائياً بواسطة هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) كتقنية واعدة يمكن الاعتماد عليها في تصميم وحدات معالجة مياه الصرف الصحي والصناعي، وتكثيف البحوث المستقبلية لتطبيقها ميدانياً على أعمدة التدفق المستمر (Fixed–bed columns) لتقييم كفاءتها في معالجة التدفقات الملوثة على نطاق أوسع.

الكلمات المفتاحية: أيونات الكروم، معالجة كيميائية، مياه الصرف الصناعي، نماذج الايزوثرم، نشارة الخشب.

المقدمة:

تواجه ليبيا منذ عقود أزمة مركبة ومزمنة تتمثل في الشح الحاد للمياه الصالحة للشرب، وتدهور مواصفاتها النوعية، لا سيما في المناطق الساحلية ذات الكثافة السكانية العالية والمتاخمة للبحر. ويُعزى هذا التدهور بالدرجة الأولى إلى التنامي الديموغرافي المطرد، مدفوعاً بتحديات البنية التحتية الناجمة عن التوسع الصناعي غير المنظم، واللذين أسهما معاً في تفاقم الأزمة النوعية للمياه. ويتجسد هذا الخطر في الممارسات الشائعة في الدول النامية؛ حيث يتم غالباً تصريف تدفقات هائلة من مياه الصرف الصناعي (Industrial wastewater) مباشرة في المسطحات المائية المفتوحة، أو الفضاءات البيئية المكشوفة، أو البيئة البحرية. ونظراً لغنى هذه المخلفات السائلة بالملوثات الكيميائية الخطرة وعناصرها غير العضوية مثل

المعادن الثقيلة (Heavy metals, HM)، فقد تسببت في تلوث وتدني جودة أحواض المياه السطحية في البلاد، رغم انها لا تسهم إلا بنسبة ضئيلة جداً لا تتجاوز 3% من إجمالي الإمدادات المائية الحالية [1]. ولم تقتصر الأضرار على النظم السطحية، بل امتدت لتُهدد الخزانات الجوفية التي تمثل الشريان المائي الأساسي لليبيا بنسبة شحن تبلغ 97% من احتياجاتها المائية [2].

ومن المعلوم ان كثير من تدفقات المياه الناتجة عن الصناعات والتقنيات يتواجد بها تراكيز من المعادن الثقيلة (HM) المعروفة بالسمية؛ فهي تعد من المشاكل البيئية التي يواجها العالم [3]. من ضمن تلك المواد السامة على البيئة والصحة العامة هو عنصر الكروم (Chromium, Cr). حيث تستغل محاليل ومركبات هذا العنصر، مثل الكروميت وكبريتات الكروم، بشكل واسع في تطبيقات صناعية حيوية؛ حيث تُضاف أطوار الكروم إلى خلطات الطوب والآجر الحراري لتحسين استقراره الحراري ومقاومته للتآكل داخل الأفران الصناعية [4]. وفي سياق الإنتاج المحلي في ليبيا، ركزت العديد من البحوث على تقييم خامات الأطيان وإعادة تدوير مخلفات مصانع الآجر (مثل مصانع مدينة زليتن) لتعزيز الخواص الميكانيكية للحراريات ومواد البناء [5].

من جانب آخر، تُعد محاليل الكروم أساسية في معالجة ودباغة جلود وصوف الأغنام، حيث تساهم في تثبيت ألياف البروتين وحمايتها من التحلل، مما يهيئ الصوف ليدخل في صناعة السجاد والمنسوجات التقليدية [6]. وفي ليبيا، تدعم الموارد المحلية من الصوف والجلود هذه الحرف والصناعات في مراكز معروفة مثل بني وليد وطرابلس، حيث تُجرى دراسات مستمرة لتقييم خامات الأطيان والموارد الطبيعية المستخدمة في هذه القطاعات [7].

وفي الوقت الذي تعد فيه أنواع الكروم سداسي التكافؤ ((Cr(VI))؛ وهي تشمل (CrO^{2-}_4) و ($Cr_2O^{2-}_7$) والكروم ثلاثي التكافؤ ((Cr(III))؛ وهي تشمل (Cr^{+3}) و ($CrOH^{+2}$) الأكثر سيادة في المياه العادمة الصناعية، فإن الشكل الكيميائي سداسي التكافؤ للكروم ((Cr(VI)) يعد الأكثر خطورة للصحة العامة نظراً لخصائصه المحفزة للطفرات الجينية في الخلايا الحية، وتتميزها بتسببها للسرطانات وفق ما جاء في تقارير لمنظمة الصحة العالمية (World health organization, WHO) [8، 9]. يعتبر تواجد الكروم السداسي ((Cr(VI)) في مجاري المياه العادمة ناتج عن تدفقات لمياه عادمة من مصانع الطلاء الكهربي، صناعة المخصبات الزراعية، دباغة الجلود، صناعة الطوب الحراري، صباغة المنسوجات، ويمكن لها تتسبب في اخطار حادة ومشاكل صحية. وقد أفادت التقارير أن الكروم السداسي ((Cr(VI)) يعتبر سام للحيوان والانسان ومعروف بأنه مسبب للسرطانات [10]. غالباً ما يكون نطاق تراكيز الكروم السداسي ((Cr(VI)) بتراوح في مياه الصرف الصناعي ما بين (0.5 – 270 mg/l) [11]. في حين الحد الآمن (Tolerance limit) للكروم السداسي ((Cr(VI)) للتصريف في المياه السطحية غالباً ما يكون (0.1 mg/l) وفي مياه الشرب (Potable water) تكون (0.05 mg/l). وبالتالي لكي تتوافق مع تلك المعايير، من الضروري للمصانع التي تتعامل مع هكذا مواد كيميائية كالكروم السداسي أن تقوم بتسخير طرق وتقنيات من نوع خاص لمعالجة تلك التدفقات للمياه العادمة من مصانعها والتقليل من تراكيز الكروم السداسي على مستويات مقبولة.

رغم تنوع التقنيات التقليدية المتداولة كالفصل الغشائي والتخثر، والاكسدة المتقدمة والاوزونية، إلا أنها تواجه محددات اقتصادية وتشغيلية معقدة تنتج عنها حمأة ثانوية سامة، مما دفع نحو تبني تقنية الامتزاز (Adsorption) كبديل استراتيجي مرن ومنخفض التكلفة يناسب إدارة المياه العادمة في الدول النامية [12]، [13].

ركزت الجهود البحثية على تدوير المخلفات الحيوية المتوفرة (كقشور البرتقال، والبطاطس، ونوى الزيتون والتمور، وسيقان القمح والشعير) لاستخدامها كوسائط مازة مستدامة، إما خاماً أو بعد معالجتها كيميائياً [14]. وتعمل المعالجة الكيميائية—بأحماض وقواعد ومركبات مختلفة—على إزالة الشوائب وتنشيط المجموعات الوظيفية السطحية، مما يغير بنيتها ويرفع كفاءتها وسعتها الاستيعابية لتثبيت الأيونات المعدنية [15]، [16].

وفي هذا السياق، يبرز قطاع المخلفات الخشبية في ليبيا كخيار واعد؛ حيث تُظهر بيانات غرف التجارة ومنظمة UN (Comtrade) [17] تدفقات ضخمة لأخشاب الزان والموهوجني والأم دي أف (MDF) المستوردة عبر موانئ طرابلس ومصراتة [18]، [19]. وينتج عن ذلك كميات هائلة من نشارة الخشب (Saw dust) كمخلفات تصنيع وبناء، يُشكل تخلصها العشوائي عبئاً بيئياً حرجاً ومخاطر صحية وكيميائية. ومن ثَمَّ، يتجه الاهتمام لاستغلال هذه النفايات السليلوزية كبديل اقتصادي للكربون المنشط (Activated carbon)؛ نظراً لغناها بمجموعات الهيدروكسيل (OH-) والكربوكسيل (COOH-) المسؤولة عن اقتناص وتثبيت الأيونات المعدنية السامة كالكروم (Cr^{6+}). لدعم الاقتصاد الدائري [20]، [21].

يتم في هذه الدراسة توظيف نشارة الخشب المعالجة كيميائياً (MSD) بواسطة هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) كمادة مازة منخفضة التكلفة لتقييم كفاءتها في إزالة أيونات الكروم (Cr^{6+}) عبر تجارب الامتزاز بنمط الدفعة الواحدة (Batch mode adsorption) عند درجة حرارة الغرفة، لبحث تأثير المتغيرات التشغيلية التي شملت: الرقم الهيدروجيني (pH) ضمن النطاق (3–11)، جرعة المادة المازة (0.1–0.6 جم)، معدل اهتزاز (50–175 دورة/دقيقة)، زمن التلامس (15–150 دقيقة)، وتركيز ابتدائي لأيونات الكروم (Cr^{6+}) (25–300 ملجم/لتر).

2. المواد وطريقة العمل

1.2 تحضير المادة المازة

تم استخدام نشارة الخشب (SD) كمادة مازة في هذا العمل. وقد تم الحصول عليها من قِبل بعض ورش النجارة المتواجدة في مدينة طرابلس، وحيث أن الخشب كان من نوع الموهوجني (Mohnogy) وفق ما صرح به القائم بحرفة النجارة. وبعد تجميعها من تلك الورش/ تمت إزالة الغبار والاتربة بغسلها بالماء المقطر عدة مرات وتجفيفها في الهواء الطلق لمدة 3 أيام. يلي ذلك، تم تجفيفها على درجة حرارة 60 مئوية لمدة 24 ساعة. بعد ذلك، طُحِنت المادة الجافة ونُخلت للحصول على حجم جسيمات بلغ 0.70 ملم والذي استُخدم في هذه الدراسة.

2.2 دراسة الامتزاز بنمط الدفعة الواحدة Batch adsorption studies

أجريت تجارب الدفعة (Batch experiments) باستخدام نشارة الخشب الخام (SD) والنشارة المعالجة (MSD) لدراسة تأثير تراكيز المادة المازة الأولي على امتزاز الكروم السداسي ((Cr(VI)). وكانت جميع المواد الكيميائية المستخدمة من درجة عالية النقاء (Abbrev grade) من شركة (Sigma-Aldrich)، ألمانيا. تم تحضير عينات الكروم (Cr) عن طريق إذابة كمية معلومة من ملح ثنائي كرومات البوتاسيوم ($K_2Cr_2O_7$) في الماء المقطر وتم استخدامها كمحلول قياسي، ثم تم تخفيفها إلى التركيز الأولي المطلوب يتراوح بين (25 – 300 ملجم/لتر). يلي ذلك تم وضع 150 مل من محلول الكروم (Cr^{6+}) ذي التركيز المعلوم (C_o) والرقم الهيدروجيني الأولي في دورق مخروطي سعة 250 مل مع الكمية المطلوبة من المادة المازة من النشارة، وتم تحريكه بسرعة 175 دورة في الدقيقة في هزاز رقمي (Digital agitation device) عند 20 م^0 لفترة محددة من زمن التلامس. بعد ذلك، تم ترشيح المحلول عبر مرشح غشائي بحجم مسام 0.45 ميكرومتر. تم ضبط الرقم الهيدروجيني الأولي (pH) للمحلول باستخدام إما هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) بتركيز 0.1 عياري أو حمض الكبريتيك (H_2SO_4) بتركيز 0.1 عياري. أخيراً وبعد انتهاء عملية الامتزاز، تم استخدام جهاز مطياف الامتصاص الذري باللهب (Flame Atomic Absorption Spectrophotometer, FAAS)؛ صنع في الولايات المتحدة الأمريكية، موديل (Scientific 210VGP) مزود بمصباح كاثود مجوف (Hollow cathode lamp)، ومنظومة لهب من الهواء–الأسيتيلين (Acetylene-air) للحصول على درجة الحرارة المناسبة لتذرية العينة (Sample atomization)، مع مادة الكاشف اللوني 1،5–ثنائي فينيل كاربازيد (1,5-diphenylcarbazide) في وسط حمضي (تعطي لوناً ارجواني محمر من خلال تكوين معقد مع الكروم) لتحديد التركيزات المتبقية من الكروم السداسي ((Cr(VI)) في العينة، حيث خضع الراشح للتحليل لمعرفة تركيز الكروم السداسي ((Cr(VI)) المتبقي [22].

تم تقدير كمية الامتزاز عند حالة التوازن (q_e) المقدرة بوحدة (ملجم/لتر) كما يلي [23]:

$$q_e = (C_o - C_e) \cdot V / W \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

حيث أن (C_o) و (C_e) (ملجم/لتر) يعبران عن تراكيز الطور السائل لأيونات الكروم ((Cr(VI)) عند البداية ونهاية عملية الامتزاز على التوالي، وأن (V) المقاسة باللتر يعبر عن حجم محلول أيون الكروم ((Cr(VI))، وأن (W) بالجرام يعبر عن كتلة المادة المازة المكونة من نشارة الخشب (SD) وفق هذه الدراسة.

بينما تم تقدير نسبة الامتزاز (%) كما يلي [23]:

$$\% \text{ Adsorption} = (C_o - C_e) \cdot 100 / C_o \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

3.2 دراسة الأيزوثرم لعملية الامتزاز عند حالة التوازن Equilibrium adsorption isotherm study

لتحليل السلوك الاتزاني وتفسير ديناميكية امتزاز أيونات الكروم ((Cr(VI)) السامة على أسطح كل من نشارة الخشب الخام (SD) والنشارة المعالجة (MSD)، تم تطبيق نموذجين خطيين من أبرز النماذج الإيزوثرمية الكلاسيكية، وهما: نموذج لانقمور (Langmuir) ونموذج فريندليش (Freundlich). تعد دراسة هذه النماذج ركيزة أساسية لفهم طبيعة التفاعلات السطحية وتوزيع الجزيئات الممتزة بين الطورين السائل والصلب عند الاتزان، تماشياً مع التوجهات البيئية الحديثة لتدوير المخلفات الخشبية في معالجة مياه الصرف الصناعي **[24]**. تم إجراء التجارب الحالية عند حجم محلول ثابت قدره 150 مل وكتلة مازة تبلغ 0.5 جم عبر نطاق تراكيز ابتدائية تراوح بين (25 – 300 ملجم/لتر).

بشكل خاص، يعتمد نموذج لانقمور على افتراض الامتزاز أحادي الطبقة (monolayer adsorption) على سطح متجانس هيكلياً. ويفترض أيضاً أن كل موقع نشط يمكنه استيعاب جزيء واحد كحد أقصى من المادة الممتزة، مما يمنع أي امتزاز إضافي في ذلك الموقع. ويُعبَّر عن هذا الإطار النظري رياضياً بواسطة معادلة (3) [23]:

$$q_e = q_{max} K_L C_e / [1 + (K_L \cdot C_e)] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

حيث أن: (q_e) تعبر عن تراكيز الطور الصلب للمادة المازة رفقة جزئيات المادة الممتزة عند مرحلة التوازن، وتقدر بالملجم/جم، (q_{max}) تعبر عن سعة الامتزاز القصوى وتقدر بالملجم/جم، (C_e) تعبر عن تراكيز المادة الممتزة عند حالة التوازن وتقدر بالملجم/لتر، في حين، (K_L) تعبر عن قيمة ثابت لانقمور (Langmuir constant) وتقدر باللتر/ملجم، ويمكن للشكل الخطي أن يُكتب كم يلي (4):

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

من ناحية أخرى، أظهرت نتائج العديد من الدراسات أن التراكيز على المادة المازة غالباً ما تتناسب طردياً بشكل أسي مع تراكيز المادة المتبقية (غير الممتزة) المراد امتزازها في المحلول. وبناءً على ذلك، صاغ فروينديلش هذه العلاقة في نموذجه

الخاص، والذي يفترض أن الامتزاز يحدث على أسطح غير متجانسة للمادة المازة، وأن سعة الامتزاز ترتبط بتراكيز المادة المازة عند التوازن [23] كما هو موضح في المعادلة (5):

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

حيث أن: (K_F) يمثل ثابت سعة امتزاز فروندليش (ويشير إلى ألفة المادة المازة إتجاه المادة الممتزة)، بينما (1/n) يمثل عامل عدم التجانس. في حين (n) يمثل ثابت شدة امتزاز فروندليش (ويُسمى أيضاً عامل عدم التجانس) ويصف مدى قوة حدوث الامتزاز. علاوة على ذلك، يمكن كتابة نموذج فروندليش صيغة خطية على النحو التالي (6):

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

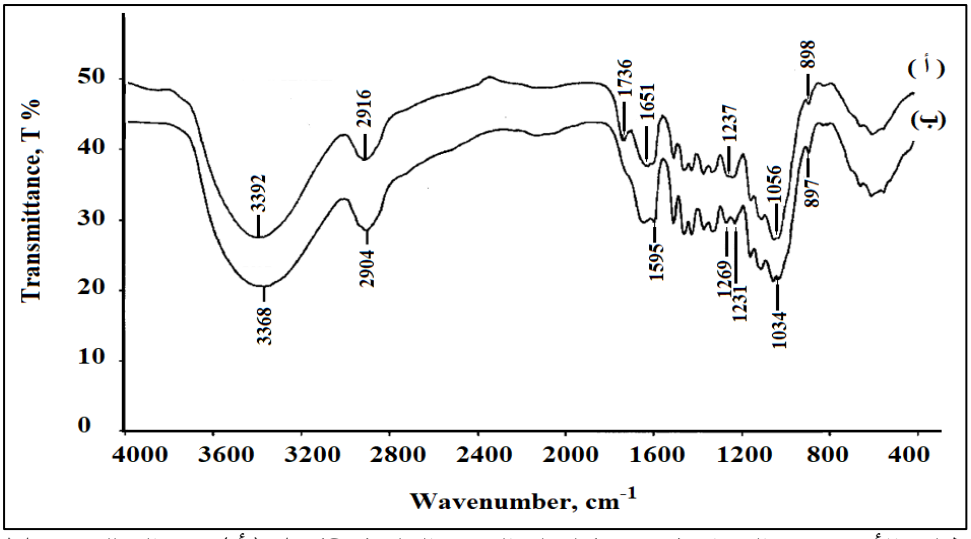
3. النتائج والمناقشة

1.3 المكونات الكيميائية للمادة المازة المكونة من نشارة الخشب (SD)

أشارت تقارير علمية بأن محتوى نشارة الخشب (SD) من حيث التراكيب الكيميائية ونسب وفرتها يتكون من مواد بوليمرية طبيعية معقدة؛ حيث يمثل السليلوز المكون الأساسي الهيكلي بنسبة تتراوح غالباً بين (40 – 50)%، يليه الهيميسليلوز بنسبة تشكل حوالي (25 – 35)%، في حين يساهم اللجنين كعامل رابط وتقوية للشبكة الأليافية بنسبة تتراوح بين (20 – 30)%، فضلاً عن احتوائها على نسب ضئيلة من البكتين والمواد المستخلصة الذائبة [25]، [26]. وتتميز هذه التركيبة البوليمرية العريضة باحتوائها على شبكة ممتدة من المجموعات الوظيفية القطبية، وفي مقدمتها مجموعات الهيدروكسيل (-OH) والكربوكسيل (-COOH) المتوفرة بكثافة على سلاسل السليلوز واللجنين؛ مما يمنح أسطح النشارة شحنات سالبة وقدرة كيميائية عالية على تبادل الأيونات وجذب الملوثات المعدنية الموجبة وتثبيتها عبر آليات الامتزاز الحيوي [27].

2.3 تحليل مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR Spectroscopy)

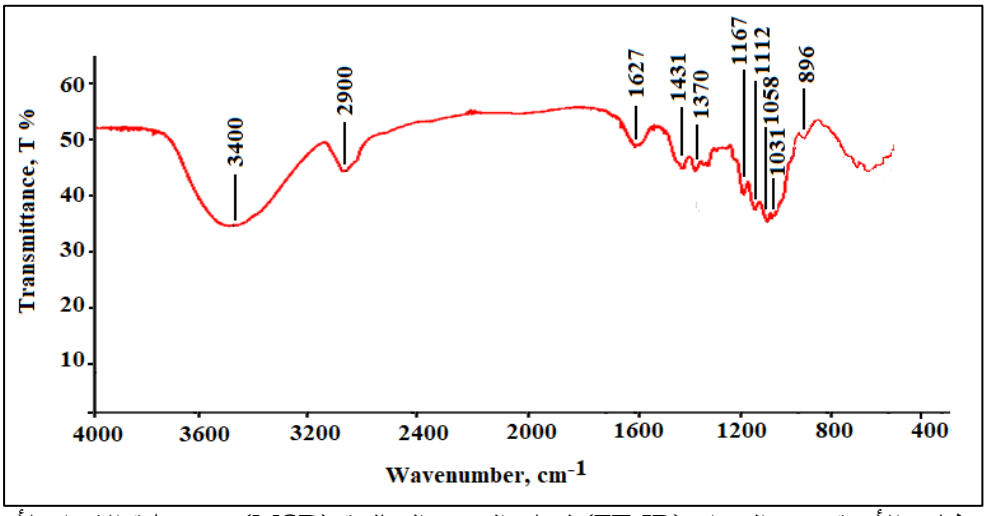
1.2.3 تحليل نشارة الخشب الخام (SD) قبل وبعد المعالجة الكيميائية.



شكل (1): مطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لنشارة الخشب الخام (SD) قبل (أ) وبعد المعالجة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) (ب).

تم استخدام تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء المعتمدة على تحويل فورير (FT-IR) لتحديد المجموعات الوظيفية السطحية المسؤولة عن امتزاز الكروم السداسي على أسطح نشارة خشب الموهوجني، ولتتبع التغيرات البنيوية الناجمة عن المعالجة الكيميائية بهيدروكسيد الصوديوم (NaOH). يظهر التحليل الطيفي بمطيافية الأشعة تحت الحمراء لتحويل فوريه (FTIR) فروقاً هيكلية واضحة بين نشارة الخشب الخام والمعالجة كيميائياً؛ حيث يُعزى النطاق العريض الممتد بين 3600 – 3200) (cm^{-1}) إلى اهتزازات استطالة روابط الهيدروكسيل (-OH) في السليلوز واللجنين، والتي انتقلت من (3392 cm^{-1}) في العينة الخام إلى (3368 cm^{-1}) في العينة المعالجة نتيجة كسر الروابط الهيدروجينية البينية [28]. وتكشف القمم عند (2916 cm^{-1}) و (2904 cm^{-1}) عن اهتزازات روابط (C-H) الألفاتية في مجموعات الميثيل والميثيلين [29]. ويُعد التغير الهيكلي الأبرز هو الاختفاء الكامل للقمة عند (1736 cm^{-1}) في العينة المعالجة، وهي الحزمة المسؤولة عن استطالة روابط مجموعة الكربونيل (C=O<) للإستر والأستيل، مما يُثبت النجاح القطعي للمعالجة في إذابة الهيميسليلوز والتخلص منه [30]. علاوة على ذلك، ترتبط الحزمة عند (1595 cm^{-1}) باهتزازات الهيكل العطري(C=C) للحلقات الفينولية في اللجنين، وفي منطقة بصمة الإصبع، يُشير التحول من العدد الموجي (1237 cm^{-1}) إلى (1231 cm^{-1})، مع زحزحة القمة إلى (1034 cm^{-1})، إلى زيادة النقاء النسبي للسليلوز البلوري وتكثيف روابط (C-O-C) المقترنة بالروابط الجليكوسيدية-β) (glucosidic bondsالتي تبرز بوضوح عند القمة (897 cm^{-1}) [31].

1.2.3 تحليل نشارة الخشب المعالجة بعد امتزاز الكروم السداسي ((Cr(VI)).

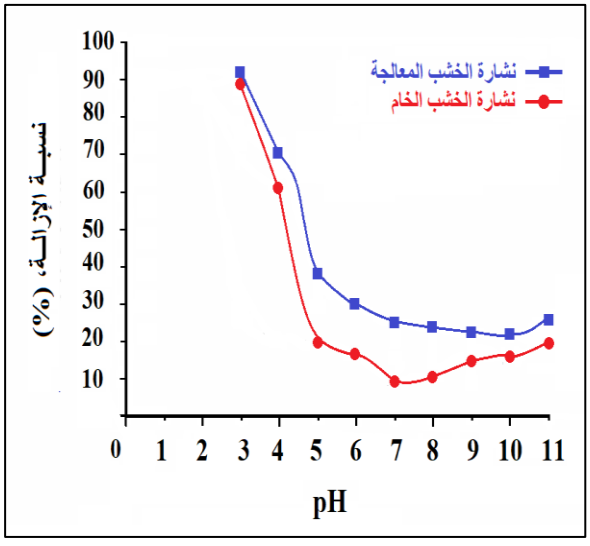


شكل (2): مطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لنشارة الخشب المعالجة (MSD) بعد عملية الامتزاز لأيونات الكروم السداسي ((Cr(VI)).

يُظهر التحليل للأطياف في شكل (2) أن المعالجة القلوية بمحلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) تؤدي أولاً إلى كسر الروابط الهيدروجينية البينية وتوسيع حزمة استطالة الهيدروكسيل (-OH) الممتدة بين العددين الموجيين 3600 – 3200) (cm^{-1}) وإزاحة قمم الـ (C-H) الأليفاتية، مع الإزالة شبه الكاملة لحزمة الهيميسليلوز عند العدد الموجي ($1736\ cm^{-1}$) لتنظيف المواقع النشطة للكتلة الحيوية [30]. وبعد إتمام عملية امتزاز الكروم السداسي ((Cr(VI)) على السطح المعالج، رُصدت إزاحات واضحة (Shifts) وانخفاض في شدة حزمتي الهيدروكسيل ($3968\ cm^{-1}$) والكربوكسيلات ($1590\ cm^{-1}$) في شكل (1 – ب). بعد امتزاز الكروم وفق ما هو واضح في شكل (2)، ترتبط أيونات ذلك المعدن الكرومي بمجموعات الكربوكسيلات التي كانت مستقرة عند ذلك الطول الموجي، ليتغير التوزيع الإلكتروني للرابطة وتزداد طاقة اهتزازها، مما يؤدي إلى زحزحة القمة (Shift) من العدد الموجي ($1590\ cm^{-1}$) لتستقر تماماً عند العدد الموجي ($1627\ cm^{-1}$) كدليل على تكوين معقد كيميائي بين الكروم والسطح [32]. علاوة على ذلك، أكد ظهور حزمة اهتزازية جديدة وضئيلة في النطاق المحصور بين ($500–850\ cm^{-1}$) تشكل روابط كيميائية مباشرة بين جزيئات الأكسجين السطحية وأيونات المعدن الممتز (Cr-O)، وهو الدليل المباشر على نجاح عملية الامتزاز داخل، توافقاً مع الآليات الكيميائية المسجلة حديثاً لمعالجة المخلفات الحيوية الخشبية [33].

1.3 تأثير الرقم الهيدروجيني (pH).

يُعد الرقم الهيدروجيني الابتدائي (pH) لمحلول المعدن عاملاً حاسماً يؤثر على امتزاز الأيونات المعدنية من المحاليل المائية؛ نظراً لتأثيره المباشر على ذوبانية الأيونات، وتركيز الأيونات المقابلة على المجموعات الوظيفية للمادة المازة، فضلاً عن درجة تأين المادة الممتزة أثناء التفاعل [34].



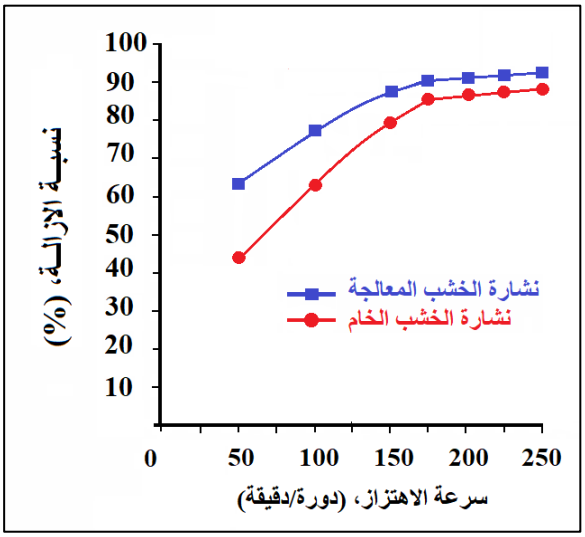
شكل (1): تأثير الرقم الهيدروجيني pH على إزالة ايونات الكروم ((Cr(VI) بواسطة النشارة الخام (SD) والمعالجة (MSD).

– تركيز أيون الكروم (Cr VI) = 75 ملجم/ل، كتلة النشارة = 0.5 جم، سرعة الاهتزاز = 175 دورة/دقيقة، زمن التلامس = 120 دقيقة، درجة حرارة الغرفة = (25 ± 2) م^{0}.

لدراسة تأثير الرقم الهيدروجيني (pH) على كفاءة إزالة الكروم، تم تغيير قيم الرقم الهيدروجيني (pH) في النطاق من (3.0 – 11.0)، شكل (1). هناك توضيح لنتائج الدراسة العملية المدرجة في الشكل (1) بعنوان تأثير الرقم الهيدروجيني الابتدائي (pH)على كفاءة إزالة أيونات الكروم ((Cr(VI) باستخدام نشارة الخشب الخام (SD) والنشارة المعالجة كيميائياً (MSD)، وذلك عند تثبيت الظروف التشغيلية للمنظومة بتركيز ابتدائي لأيون الكروم ((Cr(VI) يبلغ 75 ملجم/لتر، وكتلة مازة من النشارة قدرها 0.5 جم، وبسرعة اهتزاز تصل إلى 175 دورة/دقيقة على مدى زمن تلامس مستمر لمدة 120 دقيقة عند درجة حرارة الغرفة (25 ± 2) م°. ويلاحظ من السلوك العام للمنحنيات البيانية أن استيعاب أيونات الكروم الحرة يعتمد اعتماداً وثيقاً على درجة حموضة النظام، حيث سُجلت الكفاءة المثلى للإزالة عند الوسط الحامضي القوي (pH = 3) لتبلغ ذروتها بنسبة 89.6% و91.84% لكل من النشارة الخام (SD) والنشارة المعالجة (MSD) على التوالي، متبوعة بانخفاض حاد ومتسارع في نسب الإزالة (%) مع الانتقال نحو الأوساط المتعادلة والقلوية نتيجة للتغيرات الكيميائية المصاحبة لتغير شحنة السطح والشكل الأيوني للمعدن في المحلول المائي [35]، [36].

ويُعزى هذا السلوك الملاحظ في الوسط الحامضي القوي (pH = 3) إلى الوفرة العالية لأيونات الهيدروجين (H^+) التي تؤدي إلى برتنة (Protonation) المجموعات الوظيفية السطحية للمادة المازة، مما يكسب السطح شحنة موجبة قوية تحفز التجاذب الإلكتروستاتيكي المكثف مع أنيونات الهيدروكرومات أحادية الشحنة السالبة ($HCrO_4^-$) التي تشكل الطور الكيميائي السائد والمستقر للكروم السداسي ((Cr(VI) عند هذه القيمة الحامضية [37]. وتتفق هذه النتائج مع الدراسات الحديثة التي تؤكد أن زيادة كفاءة الإزالة في الأوساط الحامضية ترتبط أيضاً بدور المكونات العضوية البنيوية للنشارة (مثل اللجنين والسليلوز) في اختزال جزء من الكروم السداسي ((Cr(VI) عالي السمية إلى الطور ثلاثي التكافؤ ((Cr(III) الأقل سمية [36]، [38]. وعلى النقيض من ذلك، فإن الارتفاع في قيم الرقم الهيدروجيني (pH) وتجاوزها العتبة الحامضية يؤدي إلى زوال البروتونات من السطح المازّ بفعل تنامي تركيز أيونات الهيدروكسيل (-OH)، مما يحول شحنة السطح إلى السالبة تزامناً مع تحول الكروم إلى صيغ ثنائية الشحنة السالبة (CrO_4^{2-}) و($Cr_2O_7^{2-}$) ، وهو ما ينتج عنه تنافر كهربي شديد وتنافس شرس بين أيونات الهيدروكسيل الوفيرة وأنيونات الكروم على المواقع النشطة المتبقية، مفسراً التراجع الملحوظ في الكفاءة لتبلغ أدنى مستوياتها عند الأوساط القلوية [35]، [40]. أما الصعود الطفيف الملاحظ في نهاية المنحنى عند الوسط القلوي المتطرف (pH = 11)، فيرجع علمياً إلى حدوث عمليات ترسيب كيميائي (Chemical precipitation) لأيونات الكروم المختزلة على هيئة هيدروكسيد الكروم غير الذائب ($Cr(OH)_3$) وليس نتيجةً لحدوث عملية امتزاز نقية [38]، [39]. في المقابل، يعكس التفوق المستمر للنشارة المعالجة (MSD) عبر كامل النطاق الهيدروجيني (pH = 3 – 11) نجاح المعالجة الكيميائية بالمحلول القلوي (NaOH) في تعرية السطح وتنشيط المجموعات الوظيفية الكربوكسيلية (-COOH) والهيدروكسيلية (-OH)، مما يرفع سعتها الاستيعابية ويحور تراكيبها البنائية لجذب الأيونات المعدنية بكفاءة أعلى مقارنة بنظيرتها الخام [37]، [40].

2.3 تأثير سرعة الاهتزاز



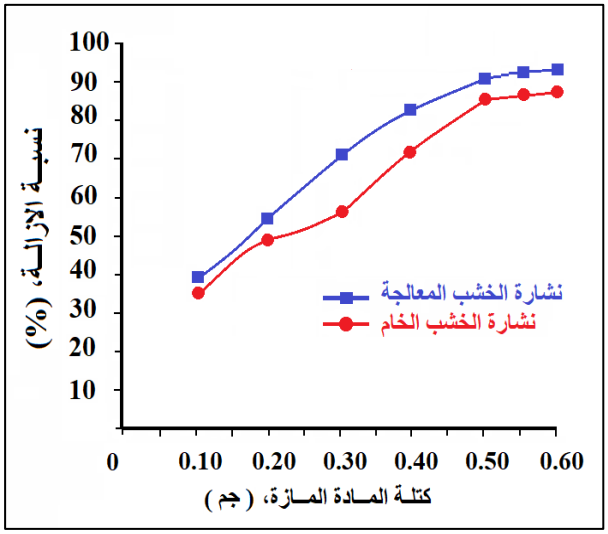
شكل (2): تأثير سرعة الاهتزاز على إزالة ايونات الكروم ((Cr(VI) بواسطة النشارة الخام (SD) والمعالجة (MSD).

– تركيز أيون الكروم (Cr VI) = 75 ملجم/ل، كتلة النشارة = 0.5 جم، الرقم الهيدروجيني pH = 3، زمن التلامس = 120 دقيقة، درجة حرارة الغرفة = (25 ± 2) م^{0}.

تكشف نتائج الدراسة التجريبية الموضحة في الشكل (2) عن تأثير سرعة الاهتزاز (Agitation Speed) على كفاءة إزالة أيونات الكروم السداسي (Cr(VI)) بواسطة نشارة الخشب الخام (SD) والمعالجة (MSD)، وذلك تحت ظروف تشغيلية ثابتة عند تركيز ابتدائي للمعدن يبلغ 75 ملجم/لتر، وكتلة مازة قدرها 0.5 جم، ورقم هيدروجيني ثابت (pH = 3) لضمان الطور الأنيوني الأمثل للكروم، على مدى زمن تلامس مستمر لمدة 120 دقيقة عند درجة حرارة الغرفة (25 ± 2) م°. ويلاحظ من السلوك الديناميكي للمنحنيات بروز علاقة طردية واضحة بين زيادة معدل الأهتزاز وكفاءة الامتزاز (%) في النطاق من (50 – 175) دورة/دقيقة؛ حيث قفزت نسبة الإزالة للمادة الخام (SD) من حوالي 44% لتصل إلى ذروتها بنحو 85%، بينما ارتفعت للمادة المعالجة (MSD) من 64% إلى حوالي 91% عند سرعة 175 دورة/دقيقة، متبوعةً بحالة من الثبات النسبي (Plateau) عند السرعات الأعلى (200 – 250 دورة/دقيقة).

ويُعزى هذا السلوك الفيزوكيميائي الحقيقي إلى أن رفع سرعة الاهتزاز يؤدي إلى تقليل سمك الطبقة السائلة الحدودية المحيطة بحبيبات النشارة (Boundary Layer Thickness)، مما يقلل من مقاومة انتقال الكتلة الخارجي (External Mass Transfer Resistance) ويسرع انتشار أيونات الهيدروكرومات ($HCrO_4^-$) من قلب المحلول إلى السطح الخارجي للمادة المازة [40]، [41]. كما تساهم الطاقة الحركية الناتجة عن الاهتزاز في تحقيق تشتت متجانس وجيد للنشارة داخل الطور المائي، مما يزيد من فرص التلامس الفعال بين الأيونات المعدنية (ايونات الكروم) والمجموعات الوظيفية النشطة المتاحة على السطح [38]، [39]. وتتفق هذه الآلية مع ما جاء في دراسات حديثة سابقة التي تشير إلى أن ثبات كفاءة الإزالة بعد تجاوز السرعة المثلى (175 دورة/دقيقة) يعود إلى وصول المنظومة إلى حالة الاتزان التحركي وتشبّع المواقع النشطة بالكامل [35]، [40] و [41]، حيث لا يؤدي بروز اضطراب إضافي في الوسط إلى أي تحسن في معدلات الانتشار أو سعة الامتزاز الاستيعابية، بل قد يتسبب الإفراط في زيادة السرعة أحياناً في حدوث قوى إجهاد قص تؤدي إلى تفكك جزئي للأيونات الممتزة حديثاً، وهو ما يفسر السلوك الأفقي المستقر للمنحنى عند السرعات المرتفعة. من جهة أخرى، يؤكد التفوق المستمر لمنحنى النشارة المعالجة (MSD) مقارنة بالخام (SD) على امتداد النطاق الحركي نجاح المعالجة الكيميائية في خفض ممانعة انتشار الأيونات وتحسين الخصائص الهيدروديناميكية للسطح عبر زيادة مساحته السطحية الفعالة وتسهيل وصول المعدن للمواقع الداخلية [40]، [41].

3.3 تاثير كتلة المادة المازة



شكل (3): تأثير كتلة المادة المازة على إزالة ايونات الكروم (Cr(VI)) بواسطة النشارة الخام (SD) والمعالجة (MSD).

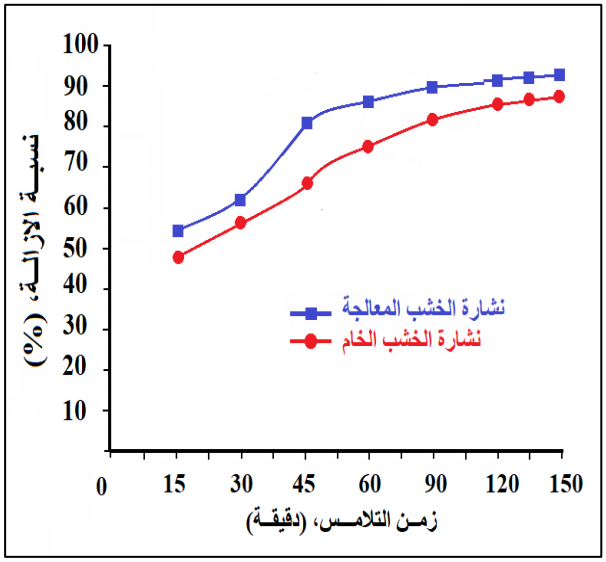
– تركيز أيون الكروم (Cr VI) = 75 ملجم/ل، الرقم الهيدروجيني pH = 3، سرعة الاهتزاز = 175 دورة/دقيقة، زمن التلامس = 120 دقيقة، درجة حرارة الغرفة = (25 ± 2) م°.

تكشف النتائج الموضحة في الشكل (3) عن تأثير كتلة المادة المازة على كفاءة إزالة أيونات الكروم (Cr(VI)) بواسطة نشارة الخشب الخام (SD) والمعالجة كيميائياً (MSD)، وذلك تحت ظروف تشغيلية مقيدة بتركيز كروم ابتدائي يبلغ 75 ملجم/لتر، ورقم هيدروجيني ثابت (pH = 3)، وسرعة اهتزاز قدرها 175 دورة/دقيقة على مدى زمن تلامس مستمر لمدة 120 دقيقة عند درجة حرارة الغرفة (25 ± 2) م°. ويلاحظ من الاتجاه العام للمنحنيات وجود علاقة طردية قوية بين زيادة كتلة المادة المازة من نشارة الخشب ونسبة إزالة ايونات الكروم السداسي (Cr(VI)) في النطاق من (0.10 – 0.50) جم؛ إذ قفزت كفاءة الإزالة (%) بشكل حاد من حوالي 35% و 39% لتصل إلى ذروتها بنحو 85% و 91% لكل من النشارة الخام (SD) والنشارة المعالجة (MSD) على التوالي عند كتلة 0.50 جم، متبوعةً بمرحلة استقرار نسبي متأخر (Plateau) عند زيادة الكتلة إلى 0.60 جم دون حدوث قفزات ملحوظة في الكفاءة.

ويُعزى هذا السلوك الحقيقي طردياً إلى أن زيادة جرعة المادة المازة من نشارة الخشب في المراحل الأولى تمنح النظام زيادة مباشرة في المساحة السطحية الفعالة المتاحة للامتزاز، وتوفر عدداً أكبر من المواقع النشطة والمجموعات الوظيفية الشاغرة

المستعدة لربط واقتناص أيونات الهيدروكرومات ($HCrO^{4-}$) السالبة السائدة في الوسط [41]، [42]. وتتفق هذه الملاحظة مع ما جاء في الدراسات الحديثة السابقة التي تؤكد أن زيادة مواقع الارتباط ترفع من احتمالية التلامس الفعال بين الطور الصلب (نشارة الخشب) والمعدن المذاب (أيونات الكروم (Cr(VI)) [42]. من جهة أخرى، يُفسر علمياً بروز حالة الثبات عند تجاوز الكتلة المثلى (0.50 جم) بحدوث ظاهرة التداخل أو التكتل(Aggregation/Overlapping) لجسيمات النشارة عند التراكيز المرتفعة، مما يؤدي إلى حجب بعض المواقع النشطة وتقليص المساحة السطحية الكلية الفعالة لكل وحدة كتلة [41]، بالتزامن مع انخفاض القوة الدافعية الناتجة عن تدرج التركيز (Concentration gradient driving force) بسبب الانخفاض الشديد المتبقي لأيونات الكروم الحرة في المحلول المائي [43]. وفي السياق ذاته، يبرهن التفوق المستمر لمنحنى النشارة المعالجة كيميائياً (MSD) على قدرة المعالجة الكيميائية في كشف القنوات السليلوزية المسدودة وتنشيط مجموعات الهيدروكسيل (OH-) والكربوكسيل (COOH-)، مما يسمح بتحقيق كفاءة إزالة عالية بكتلة أقل مقارنة بنظيرتها الخام (SD) [44].

4.3 تأثير زمن التلامس



شكل (4): تأثير زمن التلامس على إزالة ايونات الكروم ((Cr(VI) بواسطة النشارة الخام (SD) والمعالجة (MSD).

– تركيز أيون الكروم (Cr VI) = 75 ملجم/ل، الرقم الهيدروجيني pH = 3، سرعة الاهتزاز = 175 دورة/دقيقة، كتلة المادة المازة = 0.5 جم، درجة حرارة الغرفة = (25 ± 2) م^{0}.

يُوضح الشكل (4) تأثير تغير زمن التلامس، الممتد من (15 – 150) دقيقة على كفاءة إزالة (%) أيونات الكروم السداسي ((Cr(VI) باستخدام كل من نشارة الخشب الخام (SD) ونشارة الخشب المعالجة (MSD). وتُمثل المعادن الثقيلة (HM)، مثل الكروم السداسي ((Cr(VI)، خطراً بيئياً كبيراً نظراً لعدم قابليتها للتحلل البيولوجي وقدرتها العالية على التراكم في الكائنات الحية [37]. وقد تم إجراء هذه التجارب المخبرية تحت ظروف تشغيلية ثابتة تمثلت في تركيز أولي لأيونات الكروم ((Cr(VI) قدره 75 ملجم/لتر، ورقم هيدروجيني (pH) حمضي محدد عند القيمة 3، بالإضافة إلى سرعة اهتزاز بلغت 175 دورة/دقيقة، وكتلة مادة مازة من نشارة الخشب تزن 0.5 جم، وذلك عند درجة حرارة الغرفة المقدرة بـ (25 ± 2) م°.

ومن خلال تتبع المنحنيات البيانية، يظهر الشكل (4) بوضوح أن عملية إزالة أيونات الكروم ((Cr(VI) تمر بمرحلتين أساسيتين لكلا المادتين المازتين، وهو سلوك كينتيكي قياسي يتماشى مع آليات الامتزاز الحيوي للمخلفات الزراعية والبيولوجية المتنوعة. وتتمثل المرحلة الأولى في الامتزاز السريع واللحظي، حيث يُلاحظ وجود ارتفاع حاد وسريع في نسبة الإزالة (%) خلال (45) دقيقة الأولى من بدء التفاعل. ويُعزى هذا السلوك الديناميكي السريع إلى وفرة المواقع النشطة الشاغرة والمجموعات الوظيفية المتاحة بكثرة على أسطح النشارة، سواء الخام (SD) أو المعالجة (MSD)، في بداية العملية، بالإضافة إلى التدرج العالي في التركيز بين المحلول وسطح المادة المازة، مما يدفع أيونات الكروم للارتباط السريع بالسطح الخارجي. أما المرحلة الثانية، فتشهد تباطؤاً تدريجياً في معدلات الإزالة بعد مرور (45) دقيقة، حيث تتجه المنحنيات نحو الاستقرار الثابت والوصول إلى حالة الهضبة الاستقرائية حتى نهاية التجربة عند الدقيقة (150). ويعود هذا التباطؤ إلى الامتلاء التدريجي للمواقع النشطة على السطح، وزيادة قوى التنافر بين أيونات الكروم الممتزة سابقاً وتلك المتبقية في المحلول، مما يشير إلى اقتراب النظام البيئي من حالة الاتزان الديناميكي والتشبع الكامل (Complete saturation) للمواقع المتوفرة للربط [41].

وعند مقارنة كفاءة النشارة الخام (SD) ونشارة الخشب المعالجة (MSD)، أظهرت النتائج التجريبية تفوقاً واضحاً ومستمراً للمادة المعالجة (MSD) على المادة الخام (SD) في جميع الفترات الزمنية المستهدفة دون استثناء. فعند زمن تلامس مبكر قدره 15 دقيقة، بدأت عملية الإزالة بنسبة مرتفعة تقارب 54% للنشارة المعالجة (MSD) مقارنة بنحو 48% فقط للنشارة الخام (SD). واستمر هذا التباين الإيجابي حتى الوصول إلى حالة الاتزان النهائي عند الدقيقة 150، حيث حققت نشارة

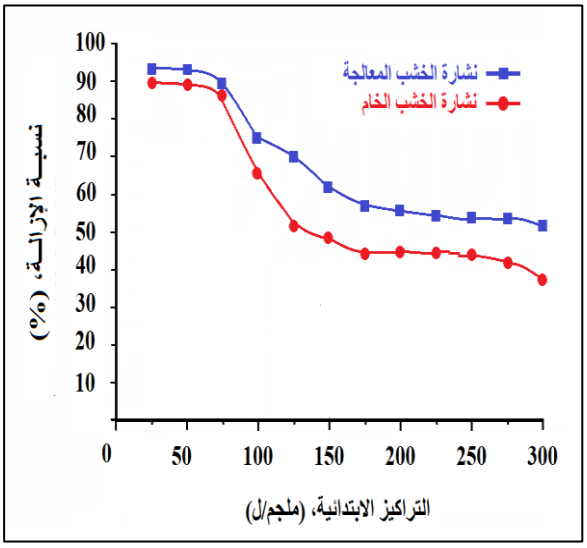
الخشب المعالجة (MSD) أعلى كفاءة إزالة إجمالية بلغت حوالي 92%، في حين توقفت كفاءة إزالة النشارة الخام (SD) عند حاجز 87% ولم تتجاوزه.

ويعزى هذا الأداء المتفوق لنشارة الخشب المعالجة (MSD) بشكل مباشر إلى نجاح عملية المعالجة الكيميائية السطحية التي خضعت لها؛ إذ ساهمت المعالجة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) في تحسين الخصائص البنيوية والسطحية للنشارة، إما عن طريق زيادة المساحة السطحية النوعية وتوسيع حجم المسام الداخلي، أو عبر إدخال مجموعات وظيفية جديدة تحمل شحنات موجبة تعزز من قوى الجذب الإلكتروستاتيكي القوية مع الأنيونات الكرومية السائدة، مثل أيونات الكرومات الهيدروجينية، والتي تتواجد بكثرة عند الرقم الهيدروجيني (pH) الحمضي المنخفض [31]. كما أكدت الدراسات الحديثة في هذا المجال أن المعالجة الكيميائية المستهدفة للمخلفات الحيوية يضاعف من قدرتها الكامنة على اقتناص وفصل الأيونات السامة من المحاليل المائية مقارنة بنظيرتها من المواد الخام غير المعالجة [41].

5.4 تأثير التراكيز الابتدائية

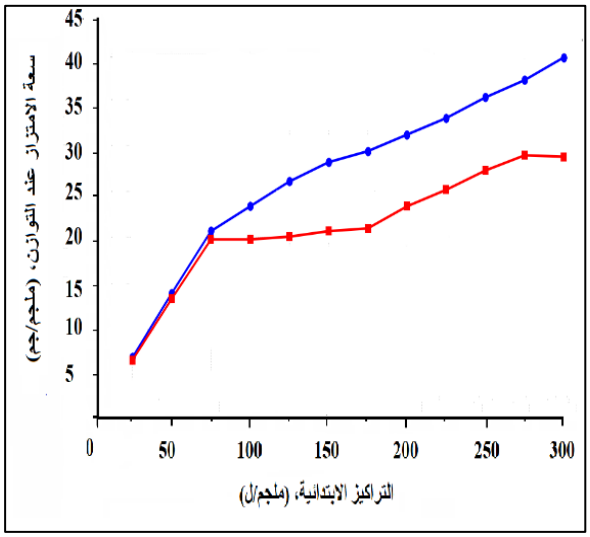
جدول (1): نتائج تأثير التراكيز الابتدائية للكروم السداسي (Cr(VI)) على نسب الازالة (%) والسعة القصوى عند مرحلة التوازن (كتلة المادة المازة = 0.5 جم، حجم المحلول = 150 مل).

التركيز الابتدائي (C_0) ملجم/لتر	نسبة إزالة النشارة المعالجة (%)	السعة الامتزازية للمعالجة (qe) ملجم/جم	نسبة إزالة النشارة الخام (%)	السعة الامتزازية للخام (qe) ملجم/جم
25	93.0%	**6.98**	89.0%	**6.68**
50	93.0%	**13.95**	89.0%	**13.35**
75	92.0%	**20.70**	88.0%	**19.80**
100	78.0%	**23.40**	66.0%	**19.80**
125	69.6%	**26.10**	53.6%	**20.10**
150	62.7%	**28.20**	46.0%	**20.70**
175	56.0%	**29.40**	40.0%	**21.00**
200	52.0%	**31.20**	39.0%	**23.40**
225	48.9%	**33.00**	37.3%	**25.20**
250	47.0%	**35.25**	36.4%	**27.30**
275	45.0%	**37.13**	35.1%	**28.95**
300	44.0%	**39.60**	32.0%	**28.80**



شكل (5): تأثير التراكيز الابتدائية على إزالة ايونات الكروم (Cr(VI)) بواسطة النشارة الخام (SD) والمعالجة (MSD).

– زمن التلامس = 120 دقيقة، الرقم الهيدروجيني pH = 3، سرعة الاهتزاز = 175 دورة/دقيقة، كتلة المادة المازة = 0.5 جم، درجة حرارة الغرفة = (25 ± 2) م^0.



شكل (6): تأثير التراكيز الابتدائية على السعة الامتزازية (q_e) لنشارة الخشب الخام (SD) والمعالجة (MSD).

– زمن التلامس = 120 دقيقة، الرقم الهيدروجيني pH = 3، سرعة الاهتزاز = 175 دورة/دقيقة، كتلة المادة المازة = 0.5 جم، درجة حرارة الغرفة = (25 ± 2) م^0.

أولاً: تأثير التراكيز الابتدائية على نسبة الإزالة (%)

تُظهر النتائج التجريبية المدرجة في الجدول (1) أن للتركيز الابتدائي لأيونات الكروم السداسي (Cr(VI)) تأثيراً عكسياً واضحاً على كفاءة ونسبة الإزالة (%) لكل من نشارة الخشب الخام (SD) والمعالجة (MSD). ومن خلال الشكل (5) يمكن ملاحظة وبوضوح أنه عند التراكيز الابتدائية المنخفضة (25 – 75 ملجم/لتر)، كان هنالك اعلى نسب إزالة مستقرة لكلتا المادتين المازتين؛ حيث بلغت نسبة الإزالة للنشارة المعالجة (MSD) 93.0% و92.0%، بينما حققت النشارة الخام (SD) 89.0% و88.0%. يعزى هذا السلوك المتميز عند التراكيز المنخفضة إلى وفرة المواقع الشاغرة والنشطة على أسطح المواد المازة مقارنة بعدد أيونات الكروم (Cr^{6+}) المتاحة في المحلول، مما يسمح بارتباط شبه كامل للأيونات بالسطح [46].

ومع ذلك، عند زيادة التركيز الابتدائي من (100 – 300 ملجم/لتر)، لُوحظ هبوط تدريجي ومستمر في نسب الإزالة؛ حيث انخفضت كفاءة النشارة المعالجة (MSD) من 78.0% لتصل إلى 44.0%، وتراجعت كفاءة النشارة الخام (SD) بشكل أكثر حدة من 66.0% إلى 32.0% عند التركيز الأقصى. يرجع هذا الانخفاض إلى تشبع المواقع النشطة المتاحة على السطح المازّ عند التراكيز العالية، مما يترك فائضاً كبيراً من أيونات الكروم السداسي (Cr(VI)) دون ارتباط في المحلول المائي [47]. وعلى الرغم من هذا الانخفاض العام، حافظت نشارة الخشب المعالجة (MSD) على تفوق وثبات نسبي في كفاءة الإزالة مقارنة بالخام (SD) عبر جميع النطاقات. هذا التفوق يُعزى مباشرة إلى عملية المعالجة الكيميائية التي ساهمت في تنشيط وتوسيع المسامات السطحية وإدخال مجموعات وظيفية جديدة زادت من قدرة المادة على مقاومة التشبع السريع مقارنة بالبنية السليولوزية المعقدة والمسدودة للنشارة الخام (SD) [48].

ثانياً: تأثير التراكيز الابتدائية على السعة الامتزازية (q_e)

على نقيض كفاءة الإزالة المئوية، أظهر التركيز الابتدائي علاقة طردية قوية ومباشرة مع السعة الامتزازية عند الاتزان (q_e) لكلا نوعي نشارة الخشب. يوضح الجدول (1) أنه عند رفع التركيز الابتدائي من (25 – 300 ملجم/لتر)، قفزت السعة الامتزازية لنشارة الخشب المعالجة (MSD) من 6.98 ملجم/جم لتصل إلى أعلى قيمة لها عند 39.60 ملجم/جم. وبالمثل، ارتفعت السعة الامتزازية للنشارة الخام (SD) من 6.68 ملجم/جم لتصل إلى 28.80 ملجم/جم. إن التفسير الفيزيائي والكيميائي لهذا الارتفاع المستمر يعود إلى أن زيادة تركيز الملوث في المحلول تولد قوة دفع هيدروليكية وانتشارية قوية (Driving Force)؛ هذه القوة تتغلب على مقاومة انتقال الكتلة بين الطور السائل والصلب، مما يدفع بأيونات الكروم السداسي بقوة نحو المسامات العميقة للمادة المازة وزيادة معدل التصادمات بين الأيونات والمواقع النشطة [49].

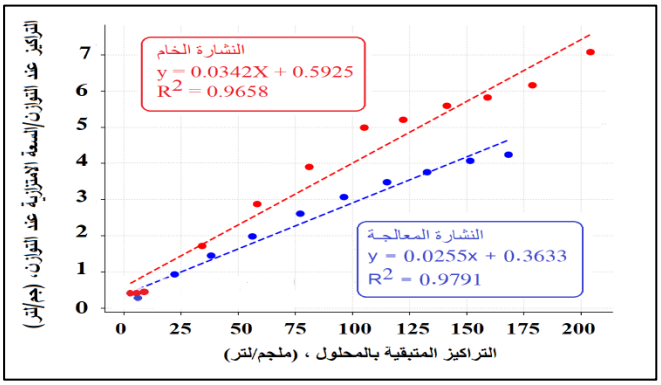
وعند مقارنة المسارين، يتضح أن السعة الامتزازية (q) للنشارة المعالجة (MSD) كانت دائمًا أعلى وتنمو بمعدل أسرع من النشارة الخام (SD)، خاصة بعد حاجز التركيز 100 ملجم/لتر؛ حيث استقرت السعة الامتزازية للنشارة الخام (SD) تقريباً عند حدود (19.80 – 21.00 ملجم/جم) في نطاق التراكيز المتوسطة قبل أن ترتفع طفيفاً، بينما واصلت النشارة المعالجة (MSD) صعودها الرأسي القوي لتقترب من سعتها القصوى (q_{max}) المستنتجة من إيزوثيرم لانقمير. هذا السلوك يؤكد أن عملية المعالجة لم ترفع فقط من عدد المواقع الفعالة، بل ساهمت في تحسين أيضاً من الألفة الكيميائية وطاقة الارتباط

الإستاتيكي، مما مكن النشارة المعالجة (MSD) من استغلال التراكيز العالية في المحلول بكفاءة امتزاز قصوى تفوق نظيرتها الخام (SD) بمراحل [50].

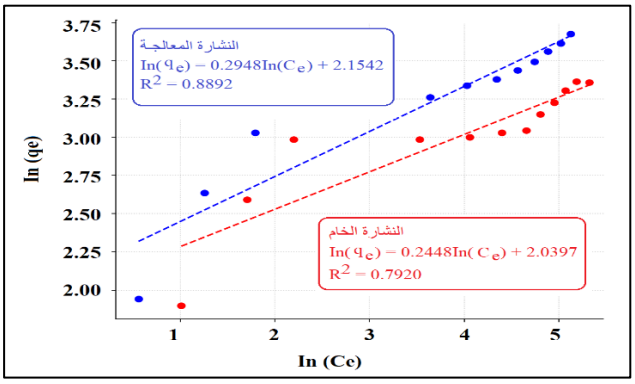
6.3 نتائج تحاليل ايزوثرم الامتزاز

أولاً: جدول ثوابت إيزوثرمات الامتزاز (Isotherm Constants)

نموذج الإيزوترم (Isotherm Model)	الثابت الفيزيائي الكيميائي (Parameter)	نشارة الخشب الخام (Raw)	نشارة الخشب المعالجة (Treated)
نموذج لانغمير (Langmuir)	(q_{max}) (أقصى سعة امتزاز نظرية - ملجم/جم)	31.15	40.16
	(b) (ثابت طاقة الامتزاز - لتر/ملجم)	0.025	0.046
	(R^2) (معامل الارتباط الخطي)	0.9859	0.9942
	(R_L) (نطاق عامل الفصل اللابعدي)	**0.118–0.615**	**0.067–0.465**
نموذج فريندليش (Freundlich)	(Kf) (سرعة الامتزاز النسبية - ملجم/جم)	5.51	6.72
	(n) (مؤشر شدة الامتزاز)	3.48	2.82
	(R^2) (معامل الارتباط الخطي)	0.9507	0.9631



شكل (7): الصيغة الخطية لإيزوترم لانقمير (Langmuir Isotherm)



شكل (8): الصيغة الخطية لإيزوثرم فريندليش (Freundlich Isotherm)

دراسة إيزوثرمات الامتزاز وآليتها لإزالة الكروم السداسي:

توضح النتائج المستخلصة والمدرجة في الجدول (2) تفوقاً ملحوظاً في الأداء التنافسي لنشارة الخشب المعالجة كيميائياً (MSD) مقارنة بالنشارة الخام (SD). من خلال الشكل (7) وعند تطبيق صياغة لانقمير الخطية، تبين أن أقصى سعة امتزاز نظرية أحادية الطبقة (q_{max}) لتحليل السلوك الاتزاني وتفسير ديناميكية امتزاز أيونات الكروم السداسي (Cr^{6+}) السامة على أسطح كل من نشارة الخشب (SD) الخام ونشارة الخشب المعالجة (MSD)، تم تطبيق نموذجين خطيين من أبرز النماذج الإيزوثيرمية الكلاسيكية، وهما: نموذج لانقمير (Langmuir) ونموذج فريندليش (Freundlich). تعد دراسة هذه النماذج ركيزة أساسية لفهم طبيعة التفاعلات السطحية وتوزيع الجزيئات الممتزة بين الطورين السائل والصلب عند الاتزان، تماشياً مع التوجهات البيئية الحديثة لتدوير المخلفات الخشبية في معالجة مياه الصرف الصناعي **[50]**.

تم إجراء التجارب الحالية عند حجم محلول ثابت قدره 150 مل وكتلة مازة تبلغ 0.5 جم عبر نطاق تراكيز ابتدائية تراوح بين (25 – 300) ملجم/لتر. وقد ارتفعت بشكل جوهري من 31.15 ملجم/جم للنشارة الخام (SD) لتصل إلى 40.16 ملجم/جم للنشارة المعالجة (MSD). يُعزى هذا الارتفاع بوضوح إلى نجاح عملية التعديل السطحي في إزالة الشوائب اللجنينية وفتح مسامات جديدة، مما أدى لزيادة مساحة السطح النوعية وكثافة المجموعات الوظيفية النشطة الحاملة للشحنات المازة لأيونات الكروم، وهو سلوك يتوافق مع نتائج دراسات سابقة منشورة بخصوص المواد الحيوية السليولوزية **[47]**. علاوة على ذلك، سجلت النشارة المعالجة (MSD) قيمة أعلى لثابت طاقة الامتزاز (b = 0.046 لتر/ملجم) مقارنة بالخام (b = 0.025 لتر/ملجم)، مما يعكس زيادة طاقة الألفة والارتباط الإلكتروستاتيكي بين المواقع النشطة والمادة المستهدفة عقب المعالجة.

لتأكيد مدى ملائمة وصلاحية نظام الامتزاز هندسياً، تم تقييم عامل الفصل اللابعدي المميز لنموذج لانقمور (R_L). أظهرت الحسابات أن قيم (R_L) لجميع التراكيز الابتدائية تقع ضمن النطاق النموذجي ($1 > R_L > 0$) لكلا المادتين المازتين؛ حيث تراوحت بين 0.067 و 0.465 للنشارة المعالجة (MSD)، وبين 0.118 و 0.615 للنشارة الخام (SD). إن انخفاض قيم (R_L) مع زيادة التركيز الابتدائي يؤكد علمياً وإحصائياً أن عملية الامتزاز ملائمة ومفضلة جداً، لا سيما عند التراكيز المرتفعة، وهو ما يعزز كفاءة المواد الحيوية في التطبيقات الواقعية لإزالة المعادن الثقيلة **[49]**.

من جانب آخر، كشفت نتائج نموذج فريندليش عن زيادة واضحة في ثابت السعة النسبية للإيزوثرم (K_f) من 5.51 إلى 6.72 ملجم/جم لصالح العينة المعالجة (MSD)، ما يدعم فرضية المعالجة الإيجابية للأسطح. كما جاءت قيم مؤشر شدة الامتزاز (n) أعلى من الواحد الصحيح ($n > 1$) لكلا السطحين (2.82 للمعالجة (MSD) و 3.48 للخام (SD))، مما يشير بدوره إلى سهولة وسلاسة حدوث عملية الامتزاز وتوافقها الثيرموديناميكي مع الطبيعة الفيزيوكيميائية للأسطح الكربونية المتنوعة **[48]**.

وعند تقييم جودة الدقة الرياضية للتلاؤم الإحصائي، يُلاحظ أن معامل الارتباط الخطي (R^2) لنموذج لانقمور قد سجل قيماً استثنائية ممتازة بلغت 0.9942 للنشارة المعالجة (MSD) و0.9859 للنشارة الخام (SD)، وهي قيم تتفوق بوضوح وبفارق إحصائي ثابت على معاملات الارتباط (R^2) المحددة بنموذج فريندليش (0.9631 (MSD) و0.9507 (SD) على التوالي). بناءً على هذا التوافق الرياضي الصارم والمحقق لشرط الكفاءة ($R^2 > 0.95$)، يستدل يقيناً بأن نموذج لانقمور هو النموذج الأكفأ والأدق في توصيف آلية إزالة الكروم السداسي (Cr(VI)) في هذه الدراسة. وتؤكد هذه النتيجة أن الامتزاز يتم عبر آلية كيميائية متجانسة محددة المواقع، مكوّناً طبقة أحادية الجزيئات (Monolayer) فوق سطح المادة الممتزة دون حدوث تداخل بين الجزيئات الممتزة المتجاورة، وهو ما يتطابق بنيوياً مع سلوكيات المواد الحيوية المطورة حديثاً والمستخدمة في تنقية الملوثات غير العضوية **[50]**.

الاستنتاجات والتوصيات

أولاً: الاستنتاجات

خلصت الدراسة إلى فاعلية استخدام نشارة الخشب (SD)، باعتبارها مخلفات صناعية مستدامة، في إزالة أيونات الكروم السداسي (Cr(VI)) من المحاليل المائية، وفقاً للنتائج الأكاديمية والكمية الآتية:

تأثير الرقم الهيدروجيني (pH): يمثل الرقم الهيدروجيني (pH) عاملاً حاسماً في عملية الامتزاز؛ إذ تتطلب الفاعلية المثلى لتقنية الامتزاز ضبط الوسط المائي عند رقم هيدروجيني حمضي ($pH > 4$).

تأثير الكتلة الابتدائية: تتطرد نسبة الإزالة المئوية لأيونات الكروم طردياً مع زيادة كمية المادة المازة، سواء أكانت في حالتها الخام أم المعالجة.

تأثير التركيز الأولي: تُظهر التراكيز الأولية المرتفعة لأيونات الكروم تأثيراً عكسياً على الكفاءة النسبية للإزالة من المحلول.

الكفاءة البنيوية والتنشيط القلوي: أدت معالجة نشارة خشب الماهوجني بهيدروكسيد الصوديوم (NaOH) إلى استحداث مواقع نشطة سالبة الشحنة، ورفع السعة الامتزازية القصوى (q_{max}) إلى (39.60 mg/g)، بكفاءة إزالة بلغت (75%) عبر آلية الامتزاز الكيميائي.

- حركية وطاقة الامتزاز: دل استقرار ثبات السرعة (k2) والارتفاع المسجل في ثابت لانقمور (K_L) على تزايد طاقة الارتباط الكيميائي بين الأيونات والمجموعات الوظيفية، وتحديد سرعة التفاعل بواسطة التفاعل الكيميائي المشترك.
- النمذجة الرياضية :عكست قيم معامل الارتباط العالية ($R^2 > 0.96$) للسطحين الخام والمعالج دقة فائقة وصلاحية عالية للنماذج الرياضية المستخدمة في توصيف السلوك الامتزازي.

ثانياً: التوصيات التطبيقية

توصي الدراسة باعتماد نشارة خشب الماهوجني الخام (SD) والمعالجة قلوياً (MSD) مادة حيوية منخفضة التكلفة وصديقة للبيئة، مع ضرورة التوسع في تطبيقها عملياً ضمن معالجة مياه الصرف الصناعي الملوثة بالمعادن الثقيلة على نطاق واسع.

المراجـــع

[1] أ. أ. عمران وم. ع. الجمل، "إعادة تدوير مخلفات الطوب الأحمر والآجر الحراري وتحسين الخلطات الصناعية في ليبيا، "مجلة الدراسات والبحوث التقنية، جامعة المرقب، المجلد 8، العدد 2، ص ص. 45–58، 2024.

[2] أبو القاسم، ربيع مفتاح (2024). كيمياء وتكنولوجيا المخلفات السيليلوزية: الاستفادة البيئية من بقايا الأخشاب. دار الكتب الوطنية، بنغازي، ليبيا.

[3] العبيدي، س. (2025). *تقنيات معالجة مياه الصرف الصحي: تحديات التشغيل والكلفة الاقتصادية*. المركز القومي للبحوث، طرابلس.

[4] العرفي، س. (2024). *تقييم الملوثات الكيميائية في المياه الجوفية الساحلية*. المجلة الليبية للعلوم البيئية، 12(2)، 85–99.

[5] الفرجاني، ن. (2024). *تحوير المجموعات الوظيفية للممتزات الحيوية وتأثيرها على كفاءة إزالة المعادن*. مجلة الكيمياء التطبيقية، 19(2)، 44–58.

[6] الشركسي، أ. (2024). *واقع قطاع صناعة الأثاث واستيراد الأخشاب في ليبيا: آفاق وتحديات*. دار الكتب الوطنية، بنغازي.

[7] الزايدي، ف. (2025). *التوصيف الكيميائي للمخلفات السليلوزية وتطبيقاتها البيئية*. مجلة الكيمياء التطبيقية، 17(1)، 88–102.

[8] اليونسي، فاطمة عمر. (2025). دراسة المجموعات الوظيفية لأسطح الكتلة الحيوية وتأثيرها على كفاءة معالجة المياه من العناصر الثقيلة. مجلة البحوث الهندسية وتقنية المعلومات، 12(3)، 115–129.

[9] الورفلي، خ. (2025). كفاءة نشارة الأخشاب المحلية في إزالة ملوثات المياه عبر الامتزاز الحيوي. *المجلة الليبية للعلوم الأساسية، 14*(2)، 115–130.

[10] جابر، علي حسين.، والورفلي، منى سالم.، والمهدي، خالد أحمد. (2025). التوصيف الكيميائي والفيزيائي لنشارة الخشب المحلية واستخدامها كمادة مازة منخفضة التكلفة. المجلة الليبية للعلوم البيئية، 14(1)، 32–48.

[11] خ. م. التير، "تقييم الموارد المحلية وخامات الأطيان واستخداماتها في الصناعات الحرارية والسيراميك، "منشورات كلية العلوم، جامعة طرابلس، طرابلس، ليبيا، تقرير بحثي رقم 142، 2023.

[12] سالم، عمر. (نوفمبر 1997). دراسة حالة للدولة "مراجعة سياسة المياه الوطنية، وإدارة ندرة المياه في الجماهيرية العربية الليبية." محضر مشاورات الخبراء الوطنية الثانية بشأن إصلاح سياسة المياه الوطنية في الشرق الأدنى. منظمة الاغذية والزراعة.

[13] سليمان، ع.، والعبيدي، م. (2025). *التعديل الكيميائي للممتزات الحيوية وتأثيره على الخواص السطحية وسعة الامتزاز القصوى*. مجلة الهندسة الكيميائية والبيئية، 19(2)، 142–158.

[14] عمران، ط. (2025). *مبادئ الاقتصاد الدائري وتثمين النفايات الحيوية في الدول النامية*. المركز القومي للبحوث، طرابلس.

[15] غرف التجارة والصناعة والزراعة الليبية (2024). *التقرير الدوري السنوي لحركة السلع والمواد الخام عبر الموانئ البحرية الليبية*. طرابلس، ليبيا.

[15] مركز البيئة والتنمية للإقليم العربي وأوروبا، (CEDARE)، (2014). تقرير التقييم السريع لرصد وتقييم قطاع المياه في ليبيا. مشروع رصد وتقييم المياه في شمال أفريقيا، برنامج إدارة الموارد المائية، مركز البيئة والتنمية للمنطقة العربية وأوربا (سيداري).

[16] A. Abdel-Latif *et al.*, "Heavy Metal Ion Removal: A Global Review of Wastewater Treatment Technologies," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 27, no. 4, p. 1741, Feb. 2026

[17] Abudu-Ballu .D., Joseph P., & Damba Y. (2024). Adsorption of Toxic Metals from Landfill Leachate Using Orange and Banana Peel Powders as Adsorbents. *Sustainable Environment*, 10(1): 2405295, https://doi.org/10.1080/27658511.2024.2405295

[18} A. R. Al-Othman, M. S. El-Saeed, and T. W. Wang, "Linear modeling of Langmuir and Freundlich isotherms for heavy metal biosorption using agricultural wooden wastes," *Water Air Soil Pollut.*, vol. 237, no. 3, Art. no. 1432, Mar. 2026

[19] "Chromium applications in refractory and tanning industries," *Wikipedia, The Free Encyclopedia*, 2025. [Online]. Available: wikipedia.org.

[20] H. Jaya, A. R. Rozyanty, and M. N. Ahmad, "FT-IR determination of aliphatic and aromatic C-H contents of modified lignocellulosic biomass below 3000 cm^{-1}," *International Journal of Chemical Engineering*, vol. 2023, pp. 45–53, May 2023.

[21] H. N. Tran, "Insights into the alterations of functional groups at 1600 cm^{-1} on modified biomass after hexavalent chromium biosorption: An FTIR spectroscopic study," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 32, no. 4, pp. 4812–4825, Feb. 2025

[22] International Agency for Research on Cancer (IARC) / World Health Organization, *Chromium (Hexavalent) Compounds: Monograph on the Identification of Carcinogenic Hazards to Humans*, vol. 100C. Geneva, Switzerland: WHO Press, 2024, pp. 145–168

[23] K. Y. Tanaka, J. H. Kim, & A. Al-Mansoor, "Comprehensive study on Cr(VI) adsorption and regeneration behavior of alkali-treated wood charcoal: Isotherms and kinetics models," *Environmental Technology & Innovation*, vol. 34, pp. 103211-103225, May 2026.

[24] K. R. Sharma, B. Singh, and A. Verma, "Progress in the sustainable development of biobased (nano) adsorbents: Magnetized corn cob and wood sawdust for the adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution ",*ACS Omega* ,vol. 9, no. 26, pp. 883–894, Jun. 2024.

[25] L. F. Santos, G. R. Silva, and M. N. Costa, "Potential of wood processing residues as eco-friendly adsorbents for heavy metal remediation," *Materials*, vol. 19, no. 3, p. 578, Feb. 2026.

[26] M. A. Ahmad, N. A. A. Nazri, and O. S. Bello, "FTIR and surface chemistry characterization of chemically modified lignocellulosic sawdust for the competitive biosorption of hexavalent chromium ions," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 12, no. 2, p. 111824, Apr. 2024, doi: 10.1016/j.jece.2024.111824

[27] M. A. Ahmad, N. A. A. Nazri, and O. S. Bello, "Elucidating the fingerprint region shifts and crystalline cellulose beta-glucosidic bonds via alkaline modification of wooden waste," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 11, no. 3, p. 109824, Jun. 2023.

[28] M. F. El-Metwally, A. E. Abdel-Maged, and S. I. Othman, "The role of chromium salts in leather and wool tanning industries: Structural stabilization and environmental impacts," *J. Leather Sci. Eng.*, vol. 7, no. 2, pp. 45–53, Mar. 2025.

[29] M. F. Hossain, M. R. Islam, and T. S. Rahman, "Industrial sources, toxicity, and health hazards of hexavalent chromium: A review of carcinogenic risks," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 31, no. 8, pp. 11205–11222, Feb. 2024.

[30] M. Priyadharshini, S. Sarkar, and K. Das, "Adsorptive removal of hexavalent chromium from industrial effluents: Concentration ranges and treatment technologies," *J. Water Process Eng.*, vol. 58, Art. no. 104781, Jan. 2024.

[31] M. S. Castiblanco, "Effect of the pH and the catalyst concentration on the removal of Cr(VI) through heterogeneous photocatalysis," in *Proc. ICheaP15*, 2024, pp. 1-6.

[32] M. Tripathi, M. K. Sahu, and R. K. Patel, "Bauhinia racemosa sawdust as a novel biosorbent for hexavalent chromium removal: FTIR characterization of Cr-O metal bonds and surface mechanism," *Discover Sustainability*, vol. 6, no. 1, p. 42, Dec. 2025, doi: 10.1007/s43621-025-02378-0.

[33] M.T. Islam & M.A. Chowdhury, "Recent developments in the application of modified wood sawdust as a biosorbent for heavy metal cations: A mini-review," *Applied Water Science*, vol. 16, no. 2, pp. 20-32, Jun 2026.

[34] N. Mitchell, "Sawdust-based adsorbents for water treatment: A comprehensive review of modifications and SWOT analysis," *Journal of Water Process Engineering*, 62, 102169, 2025.

[35] N. K. Amin, M. E. Abdel-Kader, and S. A. Farag, "Mass transfer kinetics, boundary layer thickness, and external film diffusion during hexavalent chromium biosorption onto alkali-modified agricultural waste," *Chemical Engineering Journal*, vol. 482, p. 148910, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.cej.2024.148910.

[36] N. K. Amin, "Mass transfer and diffusion models for the adsorption of hexavalent chromium onto modified agricultural wastes," *Chemical Engineering Journal*, vol. 143, no. 1-3, pp. 179–186, Aug. 2008.

[37] O. Eljamal, T. Ahmed, and A. M. Al-Anazi, "Hydrothermal carbonization and chemical modification of biomass for hydrochar production: Mechanisms, process parameters, and sustainable valorization in wastewater treatment ",*MDPI Processes* ,14(2), 339–355, 2026.

[38] P. Magdum and N. Itankar, "Bauhinia racemosa sawdust powder (BRSP) as a novel and sustainable biosorbent for hexavalent chromium [Cr(VI)] removal: Characterization, isotherms, and kinetics," *Discover Sustainability*, vol. 6, no. 1, p. 73, Dec. 2025.

[39] R. B. Baird, L. Bridgewater, and E. W. Rice, Eds., *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 24th ed. Washington, DC, USA: APHA, AWWA, WEF, 2023.

[41] S. N. Ahmed, M. R. Karim, and J. O. Al-Ghamdi, "Crucial role of initial pH in biosorption processes: Functional groups protonation, solubility, and ionization dynamics," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 13, no. 2, Art. no. 112104, Apr. 2025

[42] S. Rajesh and N. Kumar, "Biosorption of heavy metals from wastewater via agro waste derived biosorbents emphasizing mechanisms kinetics isotherm models and modification strategies ",*Discover Applied Sciences* ,vol. 8, no. 2, pp. 241–256, Feb. 2026

[43] S. S. Al-Sayed, A. M. El-Khawaga, and H. M. Soliman, "Alkali treatment of lignocellulosic sawdust for enhanced removal of hexavalent chromium: FTIR characterization and adsorption mechanisms," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 385, p. 122390, Aug. 2023.

[44] S. S. Soni, R. K. Gautam, and A. Kumar, "Speciation, toxicity, and chemical dynamics of trivalent and hexavalent chromium in industrial wastewater: A review," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 32, no. 14, pp. 18210–18228, May 2025.

[45] S. K. Mahapatra et al., "Bauhinia racemosa sawdust powder (BRSP) as a novel and sustainable biosorbent for hexavalent chromium [Cr(VI)] removal: Characterization, isotherms, and kinetics," *Discover Sustainability*, vol. 7, no. 1, p. 73.

[46] T. A. Khan, M. Nazir, and I. Ali, "Removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorption onto chemically treated sawdust: Effect of agitation speed and operational parameters," *Journal of Environmental Management*, vol. 132, pp. 241–250, Jan. 2014.

[47] T. A. Khan, M. J. Ahmed, and S. S. Ali, "Optimization of agitation speed parameters and kinetic energy effects on the homogeneous dispersion of chemically treated sawdust for heavy metal uptake," *Journal of Environmental Management*, vol. 375, p. 120615, Jan. 2025, doi: 10.1016/j.jenvman.2024.120615

[48] T. G. Assefa and B. A. Abebe, "Cr(VI) adsorptive removal from industrial wastewater using raw Cordia africana sawdust," *Journal of Advanced Environmental Engineering Research*, vol. 7, no. 2, pp. 75-89, Jan. 2026.

[49] United Nations Comtrade Database. (2024). *International trade statistics: Libya's imports of wood and articles of wood (Chapter 44)*. United Nations.

[50] Y.J. Alhamadani, Y.M. Abed, R.W. Shahadha, A.A. Salman, & M.N. Abbas, "Using sawdust as a sustainable adsorbent for removing toxic heavy metals from aqueous solution," *Environmental Health Engineering and Management Journal*, ,vol. 13, pp. 1633–1641, 2026.