



تقييم مقارن لكفاءة مواد مازة محضرة من نوى التمر ونوى الزيتون في إزالة الأصباغ من المحاليل المائية

حسام الدين صالح إمام الشريف¹، وفاء سالم سليم حموده²، أحلام خليفة علي خليفة³، ذهيبية محمد أبوبكر⁴
^{1,2} كلية التربية زوارة - جامعة الزاوية
^{3,4} قسم الكيمياء كلية العلوم الزاوية - جامعة الزاوية

HUSSAMEDDIN S EM SHARIF,¹ Wafa Salim Saeem Hammoudah,² Ahlam khalifa ali,³

Dheba Mohammed Abobaker⁴

^{1,2} Faculty of Education, Zuwara – University of Zawia – Libya

^{3,4} Department of Chemistry, Faculty of Science, Zawia – University of Zawia – Libya

Corresponding Author's Email: h.sharif@zu.edu.ly - <https://orcid.org/0009-0008-3607-6468>

تاريخ الاستلام: 2026/09/02 - تاريخ المراجعة: 2026/09/08 - تاريخ القبول: 2026/10/06 - تاريخ النشر: 2026/10/29

الملخص

هدفت هذه الدراسة إلى تقييم كفاءة مادتين مازتين محضرتين من نوى التمر ونوى الزيتون ومقارنتهما في إزالة أزرق الميثيلين وبرتقالي الميثيل من محاليل مائية أحادية الصبغة. تم إجراء تجارب امتزاز دفعية لدراسة تأثير الأس الهيدروجيني الابتدائي وجرعة المادة المازة وزمن التلامس والتركيز الابتدائي ودرجة الحرارة وإضافة كلوريد الصوديوم وإعادة الاستخدام، وتم تحديد تراكيز الأصباغ المتبقية بالقياس الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية، وتحليل البيانات الحركية وبيانات الاتزان باستخدام الملاءمة غير الخطية. عند تركيز ابتدائي قدره 20 ملغم/لتر، وجرعة مقدارها 1 غرام/لتر، وأس هيدروجيني ابتدائي 7، ودرجة حرارة 25 °م، وزمن تلامس 24 ساعة، بلغت إزالة أزرق الميثيلين 82.97% لنوى التمر و74.68% لنوى الزيتون، بينما بلغت إزالة برتقالي الميثيل 46.74% و58.80% على التوالي، وحقق نموذج الرتبة الثانية الكاذبة ملاءمة أفضل للبيانات الحركية مقارنة بنموذج الرتبة الأولى الكاذبة، كما تفوق نموذج لانغمير على فروندليخ في وصف الاتزان، وبلغت السعات القصوى المقدرة بلانغمير لأزرق الميثيلين 69.73 و57.00 ملغم/غرام لنوى التمر ونوى الزيتون، على التوالي، مقابل 29.65 و37.52 ملغم/غرام لبرتقالي الميثيل بالترتيب نفسه، وأدت زيادة الجرعة إلى ارتفاع الإزالة وانخفاض الكمية الممتزة لكل غرام، وتحسنت الإزالة بدرجة محدودة بارتفاع الحرارة، بينما انخفضت عند إضافة كلوريد الصوديوم بتركيز 50 ملليمول/لتر مقارنة بعدم إضافته، وبعد خمس دورات، احتفظت نوى التمر بنسبة 84.19% من كفاءة إزالة أزرق الميثيلين في الدورة الأولى، واحتفظت نوى الزيتون بنسبة 69.47% لبرتقالي الميثيل، وتدعم النتائج اختيار نوى التمر لأزرق الميثيلين ونوى الزيتون لبرتقالي الميثيل ضمن الظروف المدروسة.

الكلمات المفتاحية: نوى التمر، نوى الزيتون، امتزاز الأصباغ، أزرق الميثيلين، برتقالي الميثيل، إعادة الاستخدام.

Abstract

This study compared the performance of adsorbents prepared from date pits (DP) and olive stones (OS) for removing methylene blue (MB) and methyl orange (MO) from single-dye aqueous solutions. Batch experiments examined the effects of initial pH, adsorbent dosage, contact time, initial dye concentration, temperature, sodium chloride addition, and reuse. Residual dye concentrations were determined by UV-visible spectrophotometry, and kinetic and equilibrium data were analyzed using nonlinear regression. At an initial dye concentration of 20 mg/L, an adsorbent dosage of 1 g/L, initial pH 7, 25 °C, and a contact time of 24 h, MB removal reached 82.97% with DP and 74.68% with OS, whereas MO removal reached 46.74% and 58.80%, respectively. The pseudo-second-order equation fitted the kinetic data better than the pseudo-first-order equation, while the Langmuir isotherm provided a better fit than the Freundlich isotherm. Maximum adsorption capacities estimated using the Langmuir equation were 69.73 and 57.00 mg/g for MB and 29.65 and 37.52 mg/g for MO using DP and OS, respectively. Increasing dosage improved removal but reduced adsorption per unit adsorbent mass. Higher temperatures modestly improved removal, whereas adding 50 mmol/L sodium chloride reduced removal compared with no salt addition. After five cycles, DP retained 84.19% of its initial MB removal efficiency, while OS retained 69.47% for MO. These findings support selecting DP for MB and OS for MO under the conditions studied.

Keywords: Date pits; Olive stones; Dye adsorption; Methylene blue; Methyl orange; Adsorbent reuse.

1. المقدمة

تسهم الصناعات التي تستخدم الأصباغ، ولا سيما صناعات النسيج والصباغة والورق، في إنتاج مياه صرف تحتوي على مركبات ملونة تختلف في تركيبها الكيميائي وثباتها وقابليتها للتحلل، ويؤدي وجود هذه المركبات في المياه إلى تغير خصائصها البصرية والحد من نفاذ الضوء، مما قد يؤثر في البناء الضوئي والتوازن البيئي داخل النظم المائية. كما تزيد مقاومة بعض الأصباغ للتحلل من صعوبة معالجتها، الأمر الذي يستدعي تطوير طرائق فعالة لإزالتها والحد من انتقالها إلى البيئة [1].

يعتمد الامتزاز على انتقال جزيئات الصبغة من المحلول وارتباطها بمواقع متاحة على سطح المادة المازة، وتتحدد فعالية هذه العملية بخصائص المادة المستخدمة، وطبيعة الصبغة، وظروف الوسط المائي، بما يشمل الأس الهيدروجيني والتركيز وزمن التلامس، وقد بين Ojike وزملاؤه أن تعديل المجموعات الوظيفية على سطوح الدياتوميت والسيليكا غير ألفتها تجاه أزرق الميثيلين وبرتقالي الميثيل، وأثر في كفاءة إزالتها، وتوضح هذه النتائج أهمية كيمياء السطح في اختيار المواد المازة وتفسير أدائها [2].

وتوفر المخلفات الزراعية مصادر متنوعة لتحضير مواد مازة والاستفادة من مكوناتها الطبيعية في معالجة المياه، وتعد نوى التمر من هذه المصادر، إذ تحتوي على مكونات لجنوسليلوزية ومجموعات وظيفية أكسجينية يمكن أن تشارك في التفاعل مع الأصباغ، وفي دراسة نشرت عام 2025، قيم Bendada وزملاؤه امتزاز أزرق الميثيلين باستخدام نوى التمر الخام وقشور الموز، وأظهروا قابلية المادتين للإزالة دون تنشيط كيميائي. كما كشف توصيف نوى التمر عن وجود مجموعات الهيدروكسيل والكربونيل، وأبرز ارتباط استجابتهما الامتزازية بخصائص السطح وظروف المحلول [1].

وتمثل نوى الزيتون مصدرا آخر للمواد المازة ذات الأصل النباتي. فقد درس Al-Ghouti وAl-Absi امتزاز أزرق الميثيلين على نوى الزيتون الأسود والأخضر، وفحصا تأثير الأس الهيدروجيني والتركيز الابتدائي ودرجة الحرارة وحجم الجسيمات، وأظهرت نتائجهما اختلاف أداء العينتين ضمن الظروف المختبرة، واقترحا مشاركة التجاذب الكهروستاتيكي والروابط الهيدروجينية في الامتزاز، مع تغير إسهام هذه التفاعلات تبعا للأس الهيدروجيني، وتدعم هذه النتائج تقييم نوى الزيتون على أساس خصائصها الكيميائية واستجابتها لظروف التشغيل [3].

ويعد اختيار الصبغة عاملا أساسيا في تقييم المادة المازة، فأزرق الميثيلين صبغة كاتيونية، بينما يصنف برتقالي الميثيل ضمن أصباغ الأزو الأنيونية، وتتأثر حالته الأيونية بالأس الهيدروجيني، وقد أظهرت تجارب Ojike وزملائه اختلاف ألفة المواد ذات المجموعات السطحية السالبة والموجبة تجاه الصبغتين، ولذلك، فإن اختبار المادتين المازتين باستخدام هاتين الصبغتين يتيح فحص مدى ارتباط أدائهما بطبيعة الصبغة وشحنة السطح، ويساعد على تحديد ملائمة كل مادة لكل صبغة على حدة [2].

ويطلب تفسير الامتزاز الجمع بين وصف الأداء وفحص الخصائص المؤثرة فيه. ففي تقييم مواد مازة حيوية باستخدام أزرق الميثيلين وبرتقالي الميثيل، استخدم éSan Jos وزملاؤه عام 2026 تحليل حركية الامتزاز إلى جانب توصيف المواد بالتحليل الطيفي وتحديد نقطة الشحنة الصفري، ويوفر هذا التكامل أساسا لربط تغير الامتزاز مع الزمن بطبيعة المواقع السطحية واستجابتها للأس الهيدروجيني، بدلا من الاكتفاء بوصف مقدار الإزالة عند شرط تجريبي واحد [4].

وفي مقارنة مباشرة نشرت عام 2025، اختبر Raif وزملاؤه امتزاز أزرق الميثيلين على ثلاث مواد خام مشتقة من مخلفات الأركان والتمر والزيتون، وسجلت نوى التمر أعلى سعة امتزاز بين المواد الثلاث ضمن شروط الدراسة، مع اختلاف الأزمنة اللازمة للوصول إلى الاتزان، وتبين هذه المقارنة أن مصدر المادة النباتية قد يؤثر في سعة الامتزاز وسرعته، وتدعم توسيع التقييم ليشمل أصباغا مختلفة في خصائصها الكيميائية [5].

وتتمثل مشكلة الدراسة الحالية في تحديد الفروق بين كفاءة المادتين المحضرتين من نوى التمر ونوى الزيتون، ومدى تغير هذه الفروق باختلاف الصبغة والظروف التشغيلية، وتستلزم المقارنة إجراء الاختبارات تحت شروط متناظرة واستخدام مؤشرات متكاملة للأداء، فنسبة الإزالة تتأثر بجرعة المادة المازة والتركيز الابتدائي، بينما تعبر سعة الامتزاز عن كمية الصبغة الممتزة لكل وحدة كتلة من المادة، وقد أكد Ateia وزملاؤه أهمية ضبط تصميم تجارب الامتزاز وتفسير مؤشرات الأداء ضمن ظروف القياس، بما يسمح بإجراء مقارنات قابلة للتفسير بين المواد المختلفة [6].

وبناء على ذلك، تهدف هذه الدراسة إلى إجراء تقييم مقارن لكفاءة مواد مازة محضرة من نوى التمر ونوى الزيتون في إزالة أزرق الميثيلين وبرتقالي الميثيل من المحاليل المائية، مع مقارنة المادتين لكل صبغة على حدة، وتشمل الدراسة تقييم تأثير الأس الهيدروجيني، وجرعة المادة المازة، وزمن التلامس، والتركيز الابتدائي، وفحص أثر درجة الحرارة والملوحة وإعادة الاستخدام. كما تتناول تحليل بيانات الحركية والاتزان باستخدام النماذج المناسبة، ومناقشة الفروق في الأداء في ضوء طبيعة الصبغتين وخصائص المادتين، لتحديد ملائمة كل مادة للظروف المدروسة وتقييم إمكانات الاستفادة من هذين المصدرين في إزالة الأصباغ من المياه.

2. الدراسات السابقة والفجوة البحثية

قيم Bendada وزملاؤه (2025) كفاءة نوى التمر وقشور الموز في امتزاز أزرق الميثيلين بعد الغسل والتجفيف والطحن والنخل، دون تنشيط كيميائي، وأجريت تجارب الاتزان عند أس هيدروجيني قدره 6.5 ودرجة حرارة 20 ± 2 °م، وقدر نموذج لانغموير السعة القصوى لنوى التمر بنحو 15.65 ملغم/غرام، بينما قدرها نموذج سيبس بنحو 23.36 ملغم/غرام،

وكان الأخير أفضل ملائمة لبيانات الاتزان ضمن النماذج المختبرة، وتبرز هذه النتائج قابلية نوى التمر المحضرة بعمليات فيزيائية بسيطة لامتزاز الصبغة، كما توضح ضرورة تحديد النموذج المستخدم في تقدير السعة عند مقارنة القيم المنشورة [1]. وبحث Al-Ghouti و (2020) Al-Absi امتزاز أزرق الميثيلين باستخدام نوى الزيتون الأخضر والأسود غير المنشطة كيميائياً، مع تقييم تأثير الأس الهيدروجيني والتركيز الابتدائي ودرجة الحرارة وحجم الجسيمات، وفي اختبارات تأثير الأس الهيدروجيني، بلغت نسبة الإزالة عند $\text{pH} = 10$ نحو 80.2% لنوى الزيتون الأخضر و70.9% لنوى الزيتون الأسود، واقترح الباحثان مشاركة التجاذب الكهروستاتيكي والروابط الهيدروجينية في الامتزاز، مع تغيير إسهام هذه التفاعلات بحسب ظروف الوسط، وتوضح الدراسة أن تفسير أداء المخلف الزيتوني يستلزم مراعاة خصائص المادة وظروف المحلول معاً، وأن نتائج صنف واحد لا تمثل بالضرورة جميع المواد المشتقة من الزيتون [3].

وفي دراسة Alardhi وزملائه (2023) استخدمت نوى الزيتون بعد الغسل والتجفيف والطحن والنخل لإزالة أزرق الميثيلين من المحاليل المائية، وبلغت السعة القصوى المقدرة بنموذج لانغموير 44.5 ملغم/غرام، وسجلت إزالة قدرها 93.65% عند تركيز ابتدائي للصبغة مقداره 20 ملغم/لتر، وكتلة من المادة المازة قدرها 0.2 غرام، وزمن تلامس بلغ 90 دقيقة. كما كان نموذج الرتبة الثانية الكاذبة أفضل النماذج الحركية المختبرة، وامتد التقييم إلى خمس دورات امتزاز، بلغت نسبة الإزالة في خامستها 78% وفق بروتوكول التجديد المستخدم، وبذلك قدمت الدراسة بيانات عن الأداء الأولي وقابلية إعادة الاستخدام، مع ضرورة مراعاة اختلاف شروط اختبار نسبة الإزالة عن شروط تقدير سعة الاتزان [7].

أما تأثير التنشيط الكيميائي في نوى التمر، فقد درسه Mahmoudi وزملاؤه (2015) بمقارنة المادة الخام بكاربون منشط محضر باستخدام كلوريد الزنك عند 400 °م لمدة ساعتين تحت جو من النيتروجين، واختبار المادتين مع أزرق الميثيلين وبرتقالي الميثيل، وبلغت سعتا لانغموير للمادة الخام 42.5 و46.0 ملغم/غرام للصبغتين، على التوالي، مقابل 434 و455 ملغم/غرام للكاربون المنشط، وأظهرت المقارنة داخل الدراسة أثراً واضحاً للتنشيط في زيادة السعة المقدرة لكلتا الصبغتين، وتقتضي هذه النتيجة التمييز بين أداء النوى الخام وأداء الكربون المشتق منها عند الاستفادة من القيم المرجعية في تقييم مواد محضرة بطرائق مختلفة [8].

وبالمثل، قارن Mahmoudi وزملاؤه (2020) امتزاز الصبغتين باستخدام نوى الزيتون الطبيعية وكربون منشط مشتق منها بواسطة كلوريد الزنك عند 400 °م، وبلغت سعتا لانغموير للنوى الطبيعية 59.2 ملغم/غرام لأزرق الميثيلين و34.2 ملغم/غرام لبرتقالي الميثيل، وارتفعتا في الكربون المنشط إلى 303.0 و277.8 ملغم/غرام، على التوالي، وأجريت تجارب الاتزان عند أس هيدروجيني قدره 9 لأزرق الميثيلين و3.5 لبرتقالي الميثيل، ودرجة حرارة 25 ± 2 °م، وتقدم الدراسة مقارنة مباشرة لأثر التنشيط في إزالة الصبغتين، غير أن تفسير الفروق بين ساعتها يستلزم مراعاة اختلاف الأس الهيدروجيني المستخدم لكل منهما [9].

وتناول Guemgam وزملاؤه (2025) أثر المعالجة بحمض الكبريتيك في امتزاز أزرق الميثيلين على كربون مشتق من نوى التمر، وحضر الكربون أولاً بالتفجيم عند 600 °م لمدة ساعتين، ثم عولج جزء منه بحمض الكبريتيك بتركيز 1 مول/لتر لمدة 24 ساعة، وبلغت سعة لانغموير عند 25 °م نحو 270.27 ملغم/غرام للكربون قبل المعالجة الحمضية و327.86 ملغم/غرام بعدها، مع أفضلية نموذج الرتبة الثانية الكاذبة في وصف الحركية. كما أظهرت اختبارات التجديد تراجع الأداء خلال أربع دورات، وتبين هذه النتائج أن تحسين السعة بالمعالجة الكيميائية يحتاج إلى تقييم مواز لاستمرار الأداء عند إعادة الاستخدام، مع الانتباه إلى أن المادة السابقة للمعالجة الحمضية كانت كربوناً مفحماً وليست نوى خاماً [10].

وفي المقارنات بين مصادر الكتلة الحيوية، اختبر Raif وزملاؤه (2025) امتزاز أزرق الميثيلين على نوى التمر وقشور الأركان والزيتون، بجرعة من المادة المازة قدرها 1 غرام/لتر ودون تنشيط كيميائي، وبلغت السعات القصوى المقدرة بنموذج لانغموير 55.27 و49.26 و45.66 ملغم/غرام، على التوالي، وكانت نوى التمر الأعلى أداءً ضمن المواد المختبرة، وعند تركيز صبغة قدره 15 ملغم/لتر، بلغت أزمدة الامتزاز المثلى المعلنة 50 و90 و120 دقيقة للمواد بالترتيب نفسه، وتدعم الدراسة أهمية المقارنة المباشرة بين المخلفات الزراعية، مع بقاء استنتاجاتها مرتبطة بأزرق الميثيلين وبأنواع المخلفات المحددة المستخدمة فيها، ومنها قشور الزيتون [5].

تشير الموازنة بين الدراسات المعروضة إلى أن اختلاف طرائق التحضير وشروط التشغيل ونماذج تقدير السعة يحد من استخدام القيم المنشورة لترتيب أفضلية نوى التمر ونوى الزيتون ترتيباً عاماً. كذلك، فإن نتائج الامتزاز لصبغة واحدة لا تكفي لتحديد استجابة المادتين لأصباغ تختلف في خصائصها الأيونية، وبناءً على ذلك، تتمثل الفجوة التي تعالجها الدراسة الحالية في الحاجة إلى تقييم مقارن للمواد المازة المحضرة من نوى التمر ونوى الزيتون تجاه أزرق الميثيلين وبرتقالي الميثيل، كل صبغة على حدة، ضمن شروط تشغيلية متكافئة لكل صبغة، وتتمثل إضافة الدراسة في الجمع بين نسبة الإزالة وسعة الامتزاز، وتحليل تأثير الأس الهيدروجيني وجرعة المادة المازة وزمن التلامس والتركيز الابتدائي ودرجة الحرارة والملوحة، إلى جانب حركية الامتزاز واتزان وقابلية إعادة الاستخدام، بما يوفر أساساً تجريبياً لاختيار المادة الأنسب لكل صبغة وتحديد حدود أدائها.

المواد والطرق

تم إجراء الدراسة في مختبر جامعة الزاوية لتقييم كفاءة مادتين مازتين محضرتين من نوى التمر ونوى الزيتون في إزالة أزرق الميثيلين وبرتقالي الميثيل من المحاليل المائية، وتم اختبار كل صبغة بصورة منفصلة، مع إجراء المقارنة بين المادتين المازتين تحت شروط تشغيلية متكافئة داخل كل نظام صبغي.

1.3 المواد الكيميائية والمواد الخام

تم استخدام نوى التمر ونوى الزيتون لتحضير المادتين المازتين، مع اعتماد الرمزين DP و OS، على التوالي، وتم استخدام أزرق الميثيلين (MB) وبرتقالي الميثيل (MO) لتحضير محاليل مائية أحادية الصبغة، بالتراكيز الابتدائية المحددة لكل سلسلة تجريبية. كما تم استخدام كلوريد الصوديوم (NaCl) لدراسة تأثير الإضافة الملحية في أداء المادتين. تم إعداد محاليل العمل بالتراكيز المطلوبة، وضبط الأس الهيدروجيني الابتدائي عند المستوى المحدد لكل تجربة، وتم اعتماد التركيز الابتدائي وحجم المحلول وكتلة المادة المازة المسجلة لكل حالة في حساب نسبة الإزالة وسعة الامتزاز.

2.3 المواد المازة وتحديد الجرعات

تم استخدام كل من نوى التمر ونوى الزيتون في صورته المحضرة بوصفه مادة مازة مستقلة، مع الاحتفاظ بالتمييز بين المادتين في جميع مراحل التجارب ومعالجة البيانات، وتم تحديد جرعة المادة المازة بدلالة كتلتها المضافة إلى حجم معلوم من محلول الصبغة.

تراوحت كتل المادة المازة بين 0.025 و 0.200 غرام لكل 50 مل من المحلول، بما يقابل جرعات حجمية تراوحت بين 0.5 و 4.0 غرام/لتر، وتم اعتماد كتلة مرجعية مقدارها 0.050 غرام في 50 مل، أي جرعة مقدارها 1.0 غرام/لتر، في السلاسل التجريبية التي لم تكن الجرعة فيها هي العامل المدروس.

3.3 القياس الطيفي ومعايرة محاليل الأصباغ

تم تحديد تراكيز الأصباغ المتبقية في المحاليل باستخدام القياس الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) عند طول موجي قدره 664 نانومتر لأزرق الميثيلين و 464 نانومتر لبرتقالي الميثيل.

تم إعداد منحنيات المعايرة باستخدام تراكيز قياسية مقدارها 0 و 2 و 5 و 8 و 10 و 15 و 20 ملغم/لتر، بواقع ثلاث قراءات لكل تركيز، أي 21 قراءة لكل صبغة، وتم حساب الامتصاصية المصححة بطرح امتصاصية العينة الفارغة المسجلة من امتصاصية العينة، وفق المعادلة:

$$A_{\text{corr}} = A_{\text{sample}} - A_{\text{blank}} \quad (1)$$

ثم تم حساب تركيز الصبغة في المحلول الأصلي باستخدام معادلة المعايرة الخطية وعامل التخفيف:

$$C = DF \left(\frac{A_{\text{corr}} - b}{a} \right) \quad (2)$$

حيث a ميل منحنى المعايرة، و b الجزء المقطوع، و DF عامل التخفيف، و C تركيز الصبغة بوحدة ملغم/لتر، وتم استخدام عامل التخفيف المسجل لكل عينة، وشملت عوامل التخفيف المستخدمة في تجارب الاتزان القيم 1 و 2 و 5 و 10 بحيث تقع القراءات المستخدمة ضمن مجال المعايرة.

الجدول 1. معاملات المعايرة الخطية المستخدمة في تقدير تراكيز الأصباغ.

الصبغة	الطول الموجي (نانومتر)	الميل a	الجزء المقطوع b	R^2
أزرق الميثيلين	664	0.0391417	0.0072360	0.99997
برتقالي الميثيل	464	0.0337423	0.0097360	0.99995

تعبير معاملات المعايرة عن العلاقة بين الامتصاصية المصححة والتركيز بوحدة ملغم/لتر، وتم عرض المعاملات مقربة في الجدول، مع استخدام دقتها الكاملة في الحسابات.

ونظرا لتغير الاستجابة الطيفية لبرتقالي الميثيل بتغير الأس الهيدروجيني، خصوصا في الوسط الحمضي عند $\text{pH} \leq 4$ ، تم التعامل مع نسب إزالته المحسوبة عند $\text{pH} = 3$ و $\text{pH} = 4$ باستخدام معايرة 464 نانومتر بوصفها قيم إزالة ظاهرية، وتم تمييز هذه القيم عند عرض النتائج وتفسيرها عن نتائج المجال $\text{pH} = 5 - 10$ ، دون اعتمادها وحدها لتحديد الأس الهيدروجيني الأنسب للامتزاز [11].

4.3 تقدير نقطة الشحنة الصفرية

تم تقدير نقطة الشحنة الصفرية pH_{pzc} للمادتين المازتين اعتمادا على قياسات الأس الهيدروجيني الابتدائي والنهائي، باستخدام طريقة انجراف الأس الهيدروجيني لتوصيف السلوك الشحني لسطحي المادتين [12].

تقييم مقارن لكفاءة مواد مازة محضرة من نوى التمر ونوى الزيتون في إزالة الأصباغ من المحاليل المائية

شملت قيم الأس الهيدروجيني الابتدائي 2 و3 و4 و5 و5.5 و6 و7 و8 و9 و10 و11 بواقع ثلاث قراءات لكل مستوى ولكل مادة، وتم حساب تغير الأس الهيدروجيني وفق المعادلة:

$$\Delta pH = pH_f - pH_i \quad (3)$$

حيث pH_i و pH_f القيمتان الابتدائية والنهائية، على التوالي، وتم حساب متوسط ΔpH والانحراف المعياري عند كل مستوى، ثم تم تمثيل المتوسط مقابل الأس الهيدروجيني الابتدائي، وتم تقدير pH_{pzc} بالاستيفاء الخطي بين النقطتين المحيطتين بتقاطع المنحنى مع الخط $\Delta pH = 0$.

5.3 التصميم التجريبي وتجارب الامتزاز الدفعية

تم تنفيذ تجارب الامتزاز بنظام الدفعات لأربعة أنظمة: DP-MB و OS-MB و DP-MO و OS-MO، وتكونت كل سلسلة تجريبية من مستويات متعددة لعامل واحد، مع تثبيت بقية العوامل عند قيمها المرجعية.

شملت الشروط المرجعية حجم محلول قدره 50 مل، وكتلة مادة مازة قدرها 0.050 غرام، وتركيز صبغة ابتدائي قدره 20 ملغم/لتر، وأسا هيدروجيني ابتدائي قدره 7، ودرجة حرارة قدرها 25 °م، وتم اعتماد زمن تلامس مقداره 1440 دقيقة، أي 24 ساعة، للتجارب المخصصة للقياسات النهائية وبيانات الاتزان، بينما تم تغيير زمن التلامس في السلسلة الحركية.

بعد انتهاء زمن التلامس المحدد، تم تحليل الطور السائل بعد فصل المادة المازة، وقياس امتصاصيته عند الطول الموجي الخاص بكل صبغة. ثم تم حساب التركيز المتبقي باستخدام المعادلة (2) مع تطبيق عامل التخفيف المسجل للعينة.

الجدول 2. مستويات العوامل المدروسة في تجارب الامتزاز.

العامل	المستويات المستخدمة
الأس الهيدروجيني الابتدائي	3، 4، 5، 6، 7، 108
كتلة المادة المازة في 50 مل	0.025، 0.040، 0.050، 0.075، 0.100، 0.2000 غرام
زمن التلامس	2، 5، 10، 20، 30، 45، 60، 90، 120، 180، 360 دقيقة
التركيز الابتدائي للصبغة	5، 10، 15، 20، 30، 40، 60، 80، 100، 150، 200 ملغم/لتر
درجة الحرارة	20، 25، 4030 °م
تركيز كلوريد الصوديوم (NaCl)	0، 5، 10، 5025 ملليمول/لتر
دورات إعادة الاستخدام	1، 2، 3، 54

قابلت كتل المادة المازة المدروسة جرعات حجمية مقدارها 0.5 و0.8 و1.0 و1.5 و2.0 و4.0 غرام/لتر، على التوالي، وتضمنت السلاسل السبع 200 حالة تجريبية مسجلة، بواقع ثلاث قراءات لكل حالة، أي 600 سجل قياس للامتزاز.

6.3 حساب نسبة الإزالة وسعة الامتزاز

تم حساب نسبة إزالة الصبغة عند الزمن t من الفرق بين التركيز الابتدائي والتركيز المتبقي، وفق المعادلة:

$$R_t(\%) = 100 \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \quad (4)$$

وتم حساب كمية الصبغة الممتزة لكل وحدة كتلة من المادة المازة عند الزمن t ، وعند القياس المعتمد للاتزان، وفق المعادلتين:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (5)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (6)$$

حيث C_0 التركيز الابتدائي للصبغة، و C_t تركيزها المتبقي عند الزمن t ، و C_e تركيزها المتبقي في القياس المعتمد للاتزان، وجميعها بوحدة ملغم/لتر، و V حجم المحلول باللتر، و m كتلة المادة المازة بالغرام، و q_t و q_e سعتا الامتزاز بوحدة ملغم/غرام.

تم استخدام حجم المحلول وكتلة المادة المازة المسجلين لكل قياس في حساب السعة. كما تم حساب نسبة الإزالة عند الاتزان باستبدال C_t بالقيمة C_e في المعادلة (4).

7.3 تحليل حركية الامتزاز واتزان

1.7.3 النماذج الحركية

تم وصف العلاقة بين سعة الامتزاز وزمن التلامس باستخدام الصيغ غير الخطية لنموذجي الرتبة الأولى الكاذبة (PFO) والرتبة الثانية الكاذبة (PSO) وتم استخدام معادلة الرتبة الأولى الكاذبة بالصورة الآتية:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (7)$$

وتم استخدام معادلة الرتبة الثانية الكاذبة بالصورة الآتية:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (8)$$

حيث k_1 ثابت معدل الرتبة الأولى الكاذبة بوحدة min^{-1} ، و k_2 ثابت معدل الرتبة الثانية الكاذبة بوحدة $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ، و q_e سعة الامتزاز المقدرة عند الاتزان تحت شروط التجربة الحركية [13].

2.7.3 نماذج اتزان الامتزاز

تم تحليل العلاقة بين سعة الامتزاز عند الاتزان q_e والتركيز المتبقي C_e لكل نظام على حدة باستخدام نموذج لانغمير:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (9)$$

حيث $q_{\max}$ السعة القصوى المقدرة بالنموذج بوحدة ملغم/غرام، و K_L ثابت لانغمير بوحدة لتر/ملغم [14]. كما تم استخدام نموذج فروندليتش لوصف بيانات الاتزان:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (10)$$

حيث K_F ثابت فروندليتش، ووحدته:

$$\left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right) \left(\frac{\text{L}}{\text{mg}}\right)^{\frac{1}{n}}$$

ويمثل n معاملا بلا وحدة يرتبط بشكل منحنى الاتزان، وتم تطبيق النموذجين على الأنظمة الأربعة باستخدام التراكيز المتبقية المقاسة وقيم السعة المحسوبة منها، مع إجراء التحليل لكل نظام بصورة منفصلة [9].

3.7.3 الملاءمة غير الخطية وتقييم النماذج

تم تقدير معاملات النماذج باستخدام المربعات الصغرى غير الخطية غير الموزونة، من خلال تقليل مجموع مربعات الفروق بين قيم الامتزاز المحسوبة من القياسات والقيم المقدرة بالنموذج، مع تقييد المعاملات بقيم موجبة.

تم استخدام القراءات الفردية في الملاءمة، بواقع 36 نقطة لكل منحنى حركي موزعة على 12 زمنا، و33 زوجا من قيم C_e و q_e لكل منحنى اتزان موزعة على 11 تركيزا ابتدائيا، وتم استخدام الصيغ غير الخطية الأصلية لتجنب التغير في بنية الأخطاء الإحصائية الذي قد ينتج عن تحويل معادلات الامتزاز إلى صور خطية [15].

تم تقييم جودة الملاءمة باستخدام الجذر التربيعي لمتوسط مربع الخطأ RMSE ومعامل التحديد R^2 ، وفق المعادلتين:

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (q_i - \hat{q}_i)^2} \quad (11)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (q_i - \hat{q}_i)^2}{\sum_{i=1}^N (q_i - \bar{q})^2} \quad (12)$$

حيث N عدد القراءات المستخدمة في الملاءمة، و q_i قيمة الامتزاز المحسوبة من القياس، و $\hat{q}_i$ القيمة المقدرة بالنموذج، و $\bar{q}$ متوسط قيم الامتزاز المقاسة.

استندت المفاضلة بين النماذج إلى انخفاض RMSE، وارتفاع R^2 ، ومعقولية المعاملات المقدرة، وتم استخدام هذه المؤشرات لتقييم جودة الوصف الرياضي، دون اعتبار تفوق أحد النماذج دليلا مستقلا على آلية الامتزاز.

8.3 تأثير الملوحة وقابلية إعادة الاستخدام

تمت دراسة تأثير الإضافة الملحية باستخدام كلوريد الصوديوم (NaCl) بتركيزات نهائية مقدارها 0 و5 و10 و25 و50 ملليمول/لتر، مع تثبيت بقية الشروط عند القيم المرجعية المبينة في القسم 3.5. وتم التعبير عن التركيز الملحي بدلالة تركيز NaCl المضاف إلى محلول الاختبار.

تقييم مقارن لكفاءة مواد مازة محضرة من نوى التمر ونوى الزيتون في إزالة الأصباغ من المحاليل المائية

تمت مقارنة نسبة الإزالة وسعة الامتزاز عند كل تركيز ملحي بمستوى عدم إضافة NaCl، مع إجراء المقارنة بصورة منفصلة لكل نظام من أنظمة المادة المازة والصبغة.

تم تقييم قابلية إعادة الاستخدام خلال خمس دورات امتزاز لكل نظام، تحت الشروط المرجعية نفسها، وتم اعتماد كتلة المادة المازة المسجلة، والبالغة 0.050 غرام في كل دورة، في حسابات الأداء، وتم حساب الاحتفاظ بكفاءة الإزالة بالنسبة إلى الدورة الأولى وفق المعادلة:

$$\text{Retention}_j(\%) = 100 \left(\frac{R_j}{R_1} \right) \quad (13)$$

حيث R_j نسبة الإزالة في الدورة j ، و R_1 نسبة الإزالة في الدورة الأولى، وتم حساب نسبة الاحتفاظ باستخدام قيم الإزالة غير المقربة.

9.3 المعالجة الإحصائية وضبط جودة البيانات

تم تلخيص القراءات الثلاث لكل حالة باستخدام المتوسط الحسابي والانحراف المعياري للعينة، وتم عرض النتائج في الجداول والرسوم البيانية، بحيث تمثل النقاط المتوسطات وتمثل أشرطة الخطأ الانحراف المعياري.

تم إجراء المقارنة بين نوى التمر ونوى الزيتون لكل صبغة بصورة مستقلة، واستندت المقارنة الوصفية إلى نسبة الإزالة وسعة الامتزاز واستجابتهما للعوامل التشغيلية ودورات إعادة الاستخدام، وتم تنفيذ الحسابات ومعالجة البيانات والملاءمة غير الخطية باستخدام Python ومكتبتَي NumPy و SciPy.

شملت المراجعة الحسابية التحقق من طرح امتصاصية العينة الفارغة، وتطبيق معادلة المعايرة وعامل التخفيف، وتحويل حجم المحلول من الملليتر إلى اللتر، واتساق حسابات الإزالة والسعة مع التراكيز والكتل المسجلة. كما تم التحقق من ارتباط كل قراءة بنوع المادة المازة والصبغة ومستوى العامل المدروس، ومن اكتمال القراءات الثلاث لكل حالة.

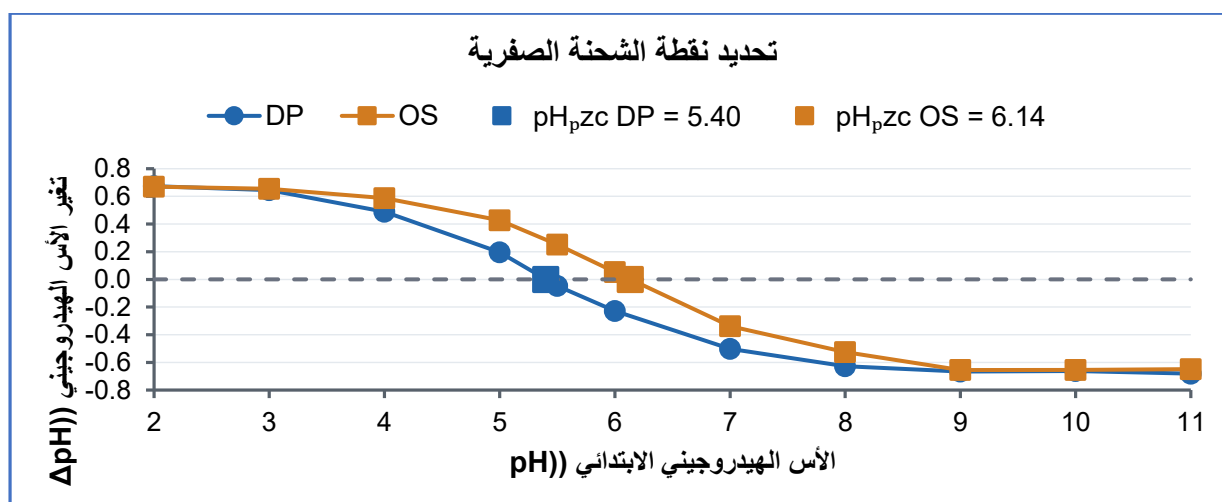
تم استخدام القيم غير المقربة في جميع الحسابات، مع تقريب النتائج عند العرض وفقاً لدقة كل متغير، والحفاظ على توحيد الوحدات والاختصارات بين الجداول والرسوم والنص.

4. النتائج

تعرض النتائج مقارنة المادتين المازتين المحضرتين من نوى التمر (DP) ونوى الزيتون (OS) في إزالة أزرق الميثيلين (MB) وبرتقالي الميثيل (MO) من حيث نقطة الشحنة الصفيرية، والأداء تحت الشروط المرجعية، والاستجابة لتغير الأس الهيدروجيني الابتدائي وجرعة المادة المازة.

1.4 نقطة الشحنة الصفيرية للمادتين المازتين

بلغت نقطة الشحنة الصفيرية pH_{pzc} المحسوبة بالاستيفاء الخطي عند تقاطع منحنى متوسط ΔpH مع خط الصفر، 5.40 لنوى التمر و 6.14 لنوى الزيتون، بفارق قدره 0.73 وحدة pH، وأظهرت القياسات انتقال متوسط ΔpH من قيم موجبة إلى قيم سالبة مع ارتفاع الأس الهيدروجيني الابتدائي، ووقع التقاطع بين 5.0 و 5.5 لنوى التمر، وبين 6.0 و 7.0 لنوى الزيتون، كما يوضح الشكل 1.



الشكل 1. نقطة الشحنة الصفرية للمادتين المازتين

يعرض الشكل 1. تغير متوسط ΔpH ، المحسوب من الفرق بين الأس الهيدروجيني النهائي والابتدائي، مع الأس الهيدروجيني الابتدائي لنوى التمر (DP) ونوى الزيتون (OS). تمثل النقاط متوسط ثلاث قراءات، وتمثل أشرطة الخطأ الانحراف المعياري. يوضح الخط الأفقي موضع $\Delta pH = 0$ ، وتشير علامتا التقاطع إلى قيم نقطة الشحنة الصفرية المقدرة بالاستيفاء الخطي. الخطوط الواصلة بين المتوسطات أدلة بصرية للاتجاه.

2.4 الأداء المقارن تحت الشروط المرجعية

عند تركيز ابتدائي قدره 20 ملغم/لتر، وكتلة مادة مازة قدرها 0.050 غرام في 50 مل من المحلول، وأس هيدروجيني ابتدائي مقداره 7، ودرجة حرارة 25 °م، وزمن تلامس 24 ساعة، اختلف ترتيب المادتين باختلاف الصبغة (الجدول 3). فقد سجلت نوى التمر نسبة إزالة أعلى لأزرق الميثيلين من نوى الزيتون بفارق 8.29 نقطة مئوية، بينما سجلت نوى الزيتون نسبة إزالة أعلى لبرتقالي الميثيل بفارق 12.06 نقطة مئوية، واتباع ترتيب ساعات الامتزاز الاتجاه نفسه لكل صبغة.

الجدول 3. الأداء المقارن لنوى التمر ونوى الزيتون تحت الشروط المرجعية.

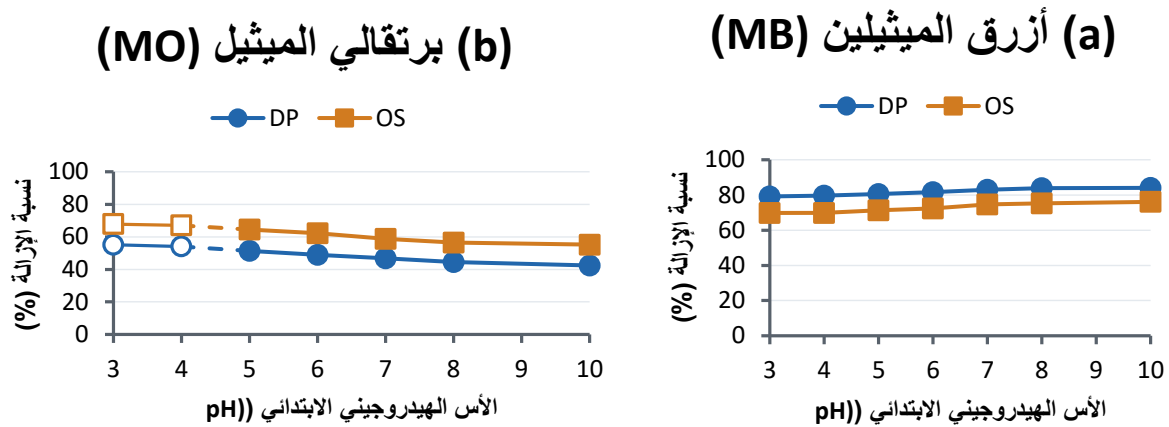
الصبغة	المادة المازة	نسبة الإزالة، %	سعة الامتزاز q_e ، ملغم/غرام
أزرق الميثيلين (MB)	نوى التمر (DP)	82.97 ± 0.57	16.59 ± 0.11
أزرق الميثيلين (MB)	نوى الزيتون (OS)	74.68 ± 0.38	14.94 ± 0.08
برتقالي الميثيل (MO)	نوى التمر (DP)	46.74 ± 0.57	9.35 ± 0.11
برتقالي الميثيل (MO)	نوى الزيتون (OS)	58.80 ± 0.54	11.76 ± 0.11

القيم معبر عنها بالمتوسط $\pm$ الانحراف المعياري لثلاث قراءات. تستند المقارنة المرجعية إلى قراءات $pH = 7$ في سلسلة تأثير الأس الهيدروجيني. تشير q_e إلى كمية الصبغة الممتزة لكل وحدة كتلة عند زمن التلامس المعتمد.

3.4 تأثير الأس الهيدروجيني الابتدائي

أظهرت إزالة أزرق الميثيلين اتجاهها عاما نحو الارتفاع مع زيادة الأس الهيدروجيني الابتدائي من 3 إلى 10، إذ ارتفعت من (79.17 ± 0.47) % إلى (84.03 ± 0.22) % باستخدام نوى التمر، ومن (69.83 ± 0.50) % إلى (76.07 ± 0.32) % باستخدام نوى الزيتون، واحتفظت نوى التمر بنسبة إزالة أعلى عند جميع مستويات الأس الهيدروجيني المدروسة (الشكل 2a).

أما بروتقالي الميثيل، فقد انخفضت نسبة إزالته في المجال $pH = 5-10$ من (51.36 ± 0.47) % إلى (42.41 ± 0.23) % لنوى التمر، ومن (64.47 ± 0.18) % إلى (55.23 ± 0.43) % لنوى الزيتون، مع بقاء القيم الأعلى لنوى الزيتون ضمن هذا المجال (الشكل 2b)، وتم عرض القيم عند $pH = 3$ و4 بوصفها قيما ظاهرية محسوبة من معايرة 464 نانومتر، ثم عرض قيم إزالة بروتقالي الميثيل عند $pH = 3$ و4 بوصفها قيما ظاهرية محسوبة باستخدام معايرة عند 464 نانومتر، نظرا لتأثير الاستجابة الطيفية للصبغة في الوسط الحمضي، واستندت مقارنة تأثير الأس الهيدروجيني في امتزاز هذه الصبغة إلى النتائج ضمن المجال $pH = 5-10$.



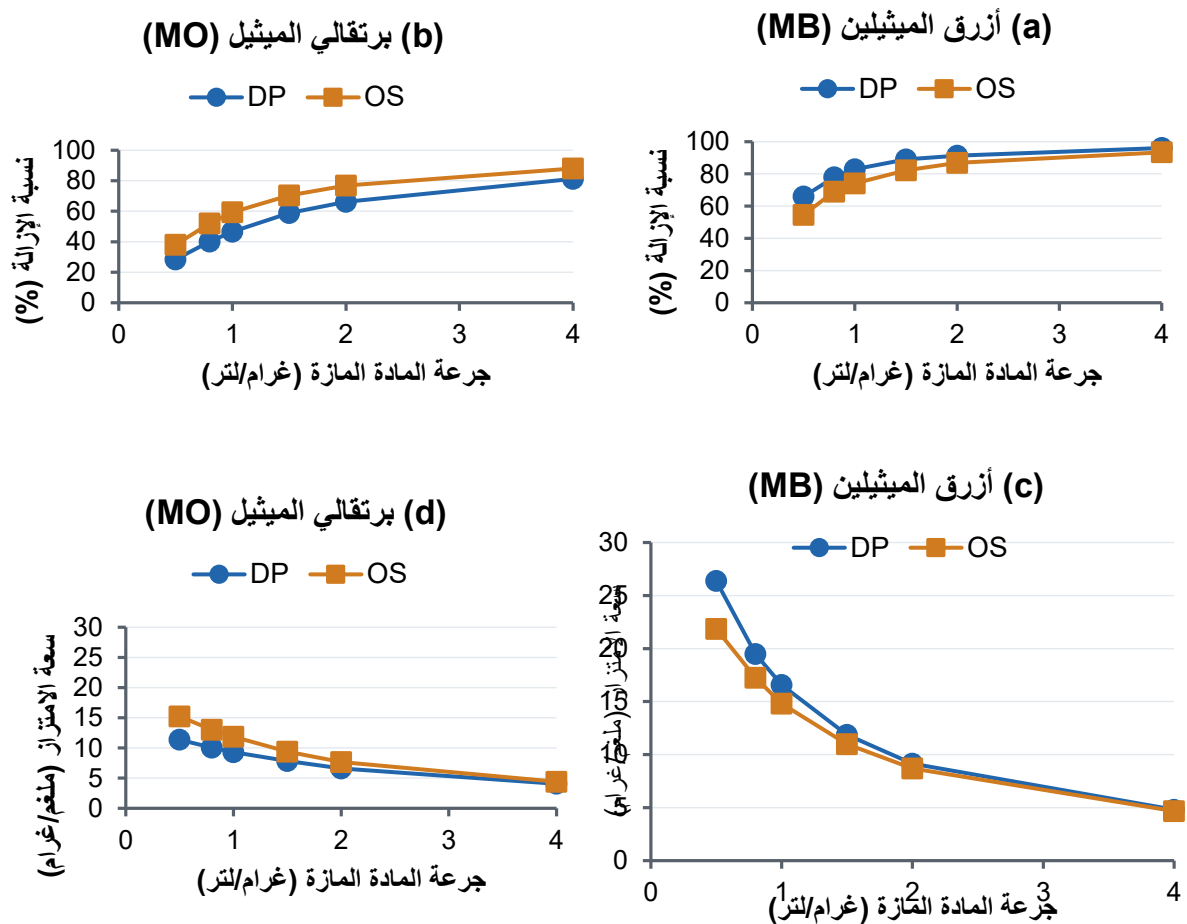
الشكل 2. تأثير الأس الهيدروجيني الابتدائي

يعرض الشكل 2. تأثير الأس الهيدروجيني الابتدائي في نسبة إزالة (a) أزرق الميثيلين و (b) برتقالي الميثيل باستخدام نوى التمر (DP) ونوى الزيتون (OS) الشروط الثابتة: تركيز ابتدائي 20 ملغم/لتر، وكتلة 0.050 غرام في 50 مل، ودرجة حرارة 25 °م، وزمن تلامس 24 ساعة. تمثل النقاط متوسط ثلاث قراءات، وأشرطة الخطأ الانحراف المعياري. تشير العلامات المفرغة في لوحة برتقالي الميثيل عند $pH = 3$ و 4 إلى قيم إزالة ظاهرية محسوبة بمعايرة 464 نانومتر، وتصلها خطوط متقطعة. الخطوط الواصلة أدلة بصرية للاتجاه.

4.4 تأثير جرعة المادة المازة

أدت زيادة جرعة المادة المازة من 0.5 إلى 4.0 غرام/لتر إلى ارتفاع نسبة إزالة الصبغتين باستخدام المادتين. ففي حالة أزرق الميثيلين، ارتفعت الإزالة من 65.93% إلى 96.06% لنوى التمر، ومن 54.63% إلى 93.41% لنوى الزيتون (الشكل 3a)، وفي حالة برتقالي الميثيل، ارتفعت من 28.39% إلى 81.24% لنوى التمر، ومن 38.05% إلى 88.05% لنوى الزيتون (الشكل 3b).

وانخفضت سعة الامتزاز لكل وحدة كتلة مع زيادة الجرعة ضمن المجال نفسه، إذ تراجعت سعة امتزاز أزرق الميثيلين من 26.37 إلى 4.80 ملغم/غرام لنوى التمر، ومن 21.85 إلى 4.67 ملغم/غرام لنوى الزيتون (الشكل 3c). كما تراجعت سعة امتزاز برتقالي الميثيل من 11.36 إلى 4.06 ملغم/غرام لنوى التمر، ومن 15.22 إلى 4.40 ملغم/غرام لنوى الزيتون (الشكل 3d)، وظلت نوى التمر أعلى أداء لأزرق الميثيلين، ونوى الزيتون أعلى أداء لبرتقالي الميثيل، عبر الجرعات المدروسة.

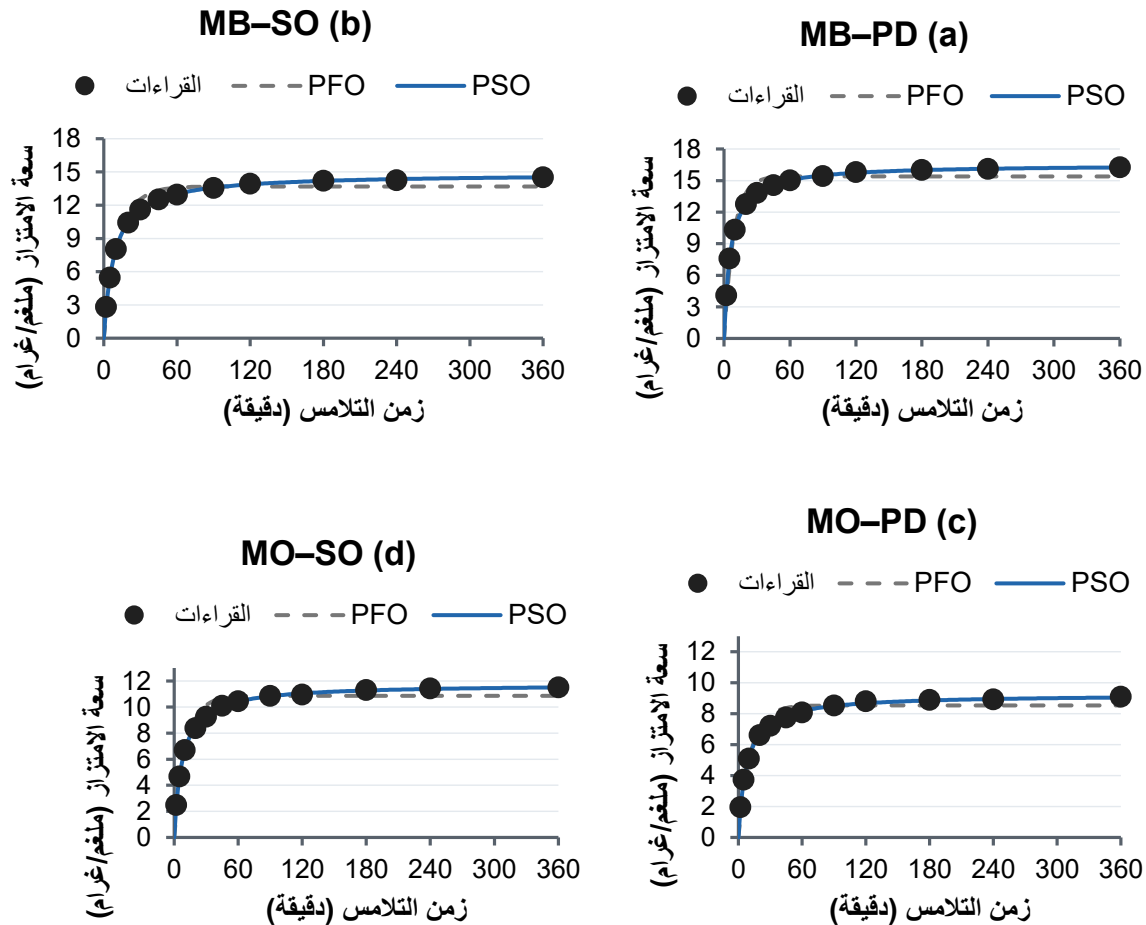


الشكل 3. تأثير جرعة المادة المازة

يعرض الشكل 3. تأثير جرعة المادة المازة في نسبة إزالة (a) أزرق الميثيلين و (b) برتقالي الميثيل، وفي سعة امتزاز (c) أزرق الميثيلين و (d) برتقالي الميثيل، باستخدام نوى التمر (DP) ونوى الزيتون (OS). الجرعات: 0.5 و 1.0 و 1.5 و 2.0 و 4.0 غرام/لتر. الشروط الثابتة: تركيز ابتدائي 20 ملغم/لتر، وحجم محلول 50 مل، وأس هيدروجيني ابتدائي 7، ودرجة حرارة 25 °م، وزمن تلامس 24 ساعة. تمثل النقاط متوسط ثلاث قراءات، وأشرطة الخطأ الانحراف المعياري. الخطوط الواصلة أدلة بصرية للاتجاه.

5.4 حركية الامتزاز وملاءمة النماذج الحركية

ارتفعت سعة الامتزاز مع زيادة زمن التلامس، مع انخفاض مقدار الزيادة في الأزمنة المتأخرة ضمن المجال المدروس، من دقيقتين إلى 360 دقيقة، وعند 360 دقيقة، بلغت سعة امتزاز أزرق الميثيلين 16.25 ± 0.07 ملغم/غرام لنوى التمر و 14.54 ± 0.03 ملغم/غرام لنوى الزيتون، بينما بلغت سعة امتزاز برتقالي الميثيل 9.10 ± 0.12 و 11.52 ± 0.09 ملغم/غرام، على التوالي، وعند 120 دقيقة، وصلت السعات إلى 95.20–97.26% من قيمها المسجلة عند 360 دقيقة، مع استمرار زيادات محدودة حتى آخر زمن قياس (الشكل 4)



الشكل 4. حركية الامتزاز وملاءمة النماذج

يعرض الشكل 4. تطور سعة الامتزاز q_t مع زمن التلامس وملاءمة نموذجي الرتبة الأولى الكاذبة (PFO) والرتبة الثانية الكاذبة (PSO) للأنظمة: (a) DP-MB، و (b) OS-MB، و (c) DP-MO، و (d) OS-MO. الشروط الثابتة: تركيز ابتدائي 20 ملغم/لتر، وكتلة 0.050 غرام في 50 مل، وأس هيدروجيني ابتدائي 7، ودرجة حرارة 25 °م. تمثل كل نقطة متوسط ثلاث قراءات، وأشرطة الخطأ الانحراف المعياري. تستند كل ملاءمة إلى 36 قراءة فردية موزعة على 12 زمناً. امتداد منحنيات النماذج إلى الزمن صفر تمثيل رياضي، ولا يمثل نقطة قياس إضافية.

أظهرت مقارنة الملاءمة غير الخطية نموذج الرتبة الثانية الكاذبة (PSO) على نموذج الرتبة الأولى الكاذبة (PFO) في الأنظمة الأربعة (الجدول 4). فقد تراوحت قيم R^2 لنموذج PSO بين 0.9965 و 0.9996، وانخفضت قيم RMSE إلى 0.075–0.130 ملغم/غرام، مقابل R^2 مقداره 0.9511–0.9678 و RMSE مقداره 0.490–0.736 ملغم/غرام لنموذج PFO، وبلغت السعات المقدرة بنموذج PSO لأزرق الميثيلين 16.52 و 14.86 ملغم/غرام لنوى التمر ونوى الزيتون، على التوالي، ولبرتقالي الميثيل 9.24 و 11.75 ملغم/غرام بالترتيب نفسه، وتحدد هذه المقارنة النموذج الأعلى دقة في وصف البيانات الحركية ضمن ظروف التجربة.

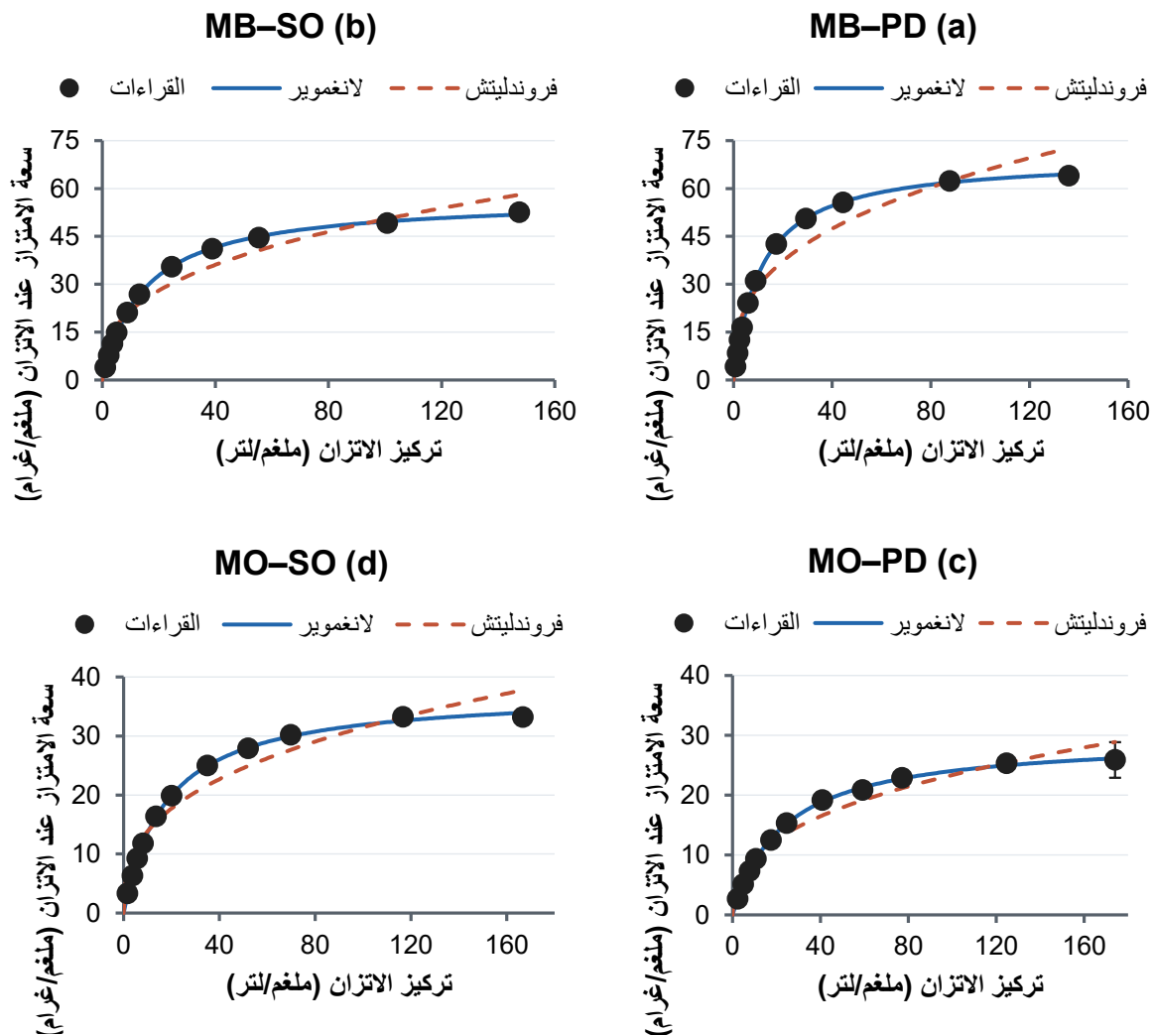
الجدول 4. معاملات النماذج الحركية ومعايير جودة الملاءمة.

الصبغة	المادة المازة	النموذج	q_e المقدرة	ثابت المعدل	R^2	RMSE
MB	DP	PFO	15.39	0.1144	0.9608	0.736
MB	DP	PSO	16.52	0.01015	0.9996	0.075
MB	OS	PFO	13.69	0.08202	0.9678	0.658
MB	OS	PSO	14.86	0.007911	0.9996	0.076
MO	DP	PFO	8.53	0.08818	0.9511	0.490
MO	DP	PSO	9.24	0.01379	0.9965	0.130
MO	OS	PFO	10.86	0.0903	0.9590	0.570
MO	OS	PSO	11.75	0.01114	0.9981	0.124

السعة q_e و RMSE بوحدة ملغم/غرام. يمثل ثابت المعدل k_1 في نموذج PFO بوحدة min^{-1} ، و k_2 في نموذج PSO بوحدة $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$. المعاملات قيم مقدرة بالملاءمة غير الخطية للقراءات الفردية، بواقع $N = 36$ لكل نموذج ولكل نظام.

6.4 ائزان الامتزاز وملاءمة نماذج الائزان

اتجهت سعة الامتزاز q_e إلى الارتفاع مع زيادة التركيز المتبقي C_e ، مع ظهور تسطح تدريجي للمنحنيات عند التراكيز المرتفعة (الشكل 5)، ومع زيادة التركيز الابتدائي من 5 إلى 200 ملغم/لتر، ارتفعت سعة امتزاز أزرق الميثيلين من 4.24 إلى 64.05 ملغم/غرام لنوى التمر، ومن 3.94 إلى 52.59 ملغم/غرام لنوى الزيتون. كما ارتفعت سعة امتزاز برتقالي الميثيل من 2.67 إلى 25.89 ملغم/غرام لنوى التمر، ومن 3.32 إلى 33.22 ملغم/غرام لنوى الزيتون، وبذلك سجلت نوى التمر سعة أعلى لأزرق الميثيلين، وسجلت نوى الزيتون سعة أعلى لبرتقالي الميثيل، عند طرفي مجال التركيز الابتدائي المدروس.



الشكل 5. ائزان الامتزاز وملاءمة النماذج

يعرض الشكل 5. منحنيات ائزان الامتزاز وملاءمة نموذجي لانغموير وفروندليتش للأنظمة: (a) DP-MB، و (b) OS-MB، و (c) DP-MO، و (d) OS-MO. الشروط الثابتة: كتلة 0.050 غرام في 50 مل، وأس هيدروجيني ابتدائي 7، ودرجة حرارة 25 °م، وزمن تلامس 24 ساعة، مع تراكيز ابتدائية بين 5 و 200 ملغم/لتر. تمثل النقاط متوسطات q_e و C_e لثلاث قراءات، وأشرطة الخطأ الانحراف المعياري للسعة. تستند كل ملاءمة إلى 33 زوجاً من القراءات الفردية عند تركيز ابتدائي.

قدم نموذج لانغموير وصفاً أدق لبيانات الاتزان في الأنظمة الأربعة، إذ تراوحت قيم R^2 بين 0.9891 و 0.9994، وقيم RMSE بين 0.511 و 0.830 ملغم/غرام (الجدول 5)، وبلغت السعات القصوى المقدرة q_{max} لأزرق الميثيلين 69.73 ملغم/غرام لنوى التمر و 57.00 ملغم/غرام لنوى الزيتون، بينما بلغت لبرتقالي الميثيل 29.65 و 37.52 ملغم/غرام، على التوالي، وتشير q_{max} إلى السعة القصوى المقدرة بالنموذج، في حين بلغت أعلى متوسطات السعات المحسوبة من القياسات 64.05 و 52.59 و 25.89 و 33.24 ملغم/غرام للأنظمة DP-MB و OS-MB و DP-MO و OS-MO، على التوالي، وسجلت أعلى قيمة للنظام الأخير عند تركيز ابتدائي 150 ملغم/لتر.

الجدول 5. معاملات نموذج لانغموير ومعايير جودة الملازمة.

الصبغة	المادة المازة	q_{max}	K_L	R^2	RMSE
MB	DP	69.73	0.08997	0.9994	0.511
MB	OS	57.00	0.06752	0.9983	0.683
MO	DP	29.65	0.04291	0.9891	0.830
MO	OS	37.52	0.05668	0.9975	0.522

السعة q_{max} و RMSE بوحدة ملغم/غرام، وثابت لانغموير K_L بوحدة لتر/ملغم. تمثل q_{max} السعة القصوى المقدرة بالنموذج. تم حساب معايير الملازمة من $N = 33$ زوجا من القراءات الفردية لكل نظام.

تراوحت قيم معامل فروندليتش n بين 2.620 و 2.872، بينما تراوحت قيم R^2 بين 0.9203 و 0.9367، وقيم RMSE بين 2.097 و 5.983 ملغم/غرام (الجدول 6)، وبالمقارنة داخل كل نظام، سجل نموذج فروندليتش خطأ أعلى ومعامل تحديد أقل من نموذج لانغموير، وبناء على هذين المؤشرين، كان لانغموير النموذج الأفضل لوصف بيانات الاتزان ضمن مجال التراكيز المختبر، دون إسناد تفسير لآلية الامتزاز إلى جودة الملازمة وحدها.

الجدول 6. معاملات نموذج فروندليتش ومعايير جودة الملازمة.

الصبغة	المادة المازة	K_F	n	R^2	RMSE
MB	DP	13.13	2.872	0.9203	5.983
MB	OS	9.417	2.746	0.9367	4.190
MO	DP	4.029	2.620	0.9302	2.097
MO	OS	6.078	2.802	0.9271	2.825

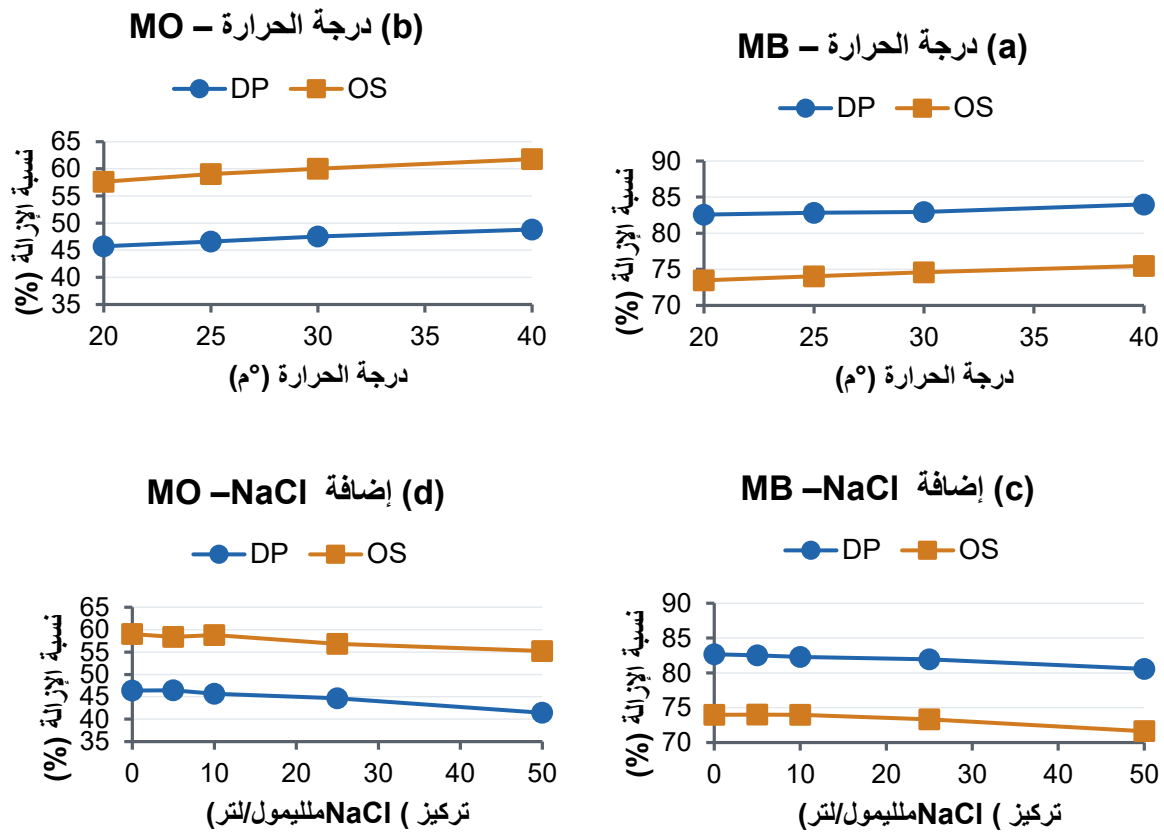
وحدة K_F هي $(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{\frac{1}{n}}$ ، و n بلا وحدة، و RMSE بوحدة ملغم/غرام. تم حساب معايير الملازمة من $N = 33$ زوجا من القراءات الفردية لكل نظام. DP: نوى التمر، OS: نوى الزيتون، MB: أزرق الميثيلين، MO: برتقالي الميثيل.

7.4 تأثير درجة الحرارة

أظهرت الأنظمة الأربعة زيادة في متوسط نسبة الإزالة مع ارتفاع درجة الحرارة من 20 إلى 40 °م (الشكل 6، اللوحان a و b). فقد ارتفعت إزالة أزرق الميثيلين من 82.58% إلى 84.00% باستخدام نوى التمر، ومن 73.47% إلى 75.48% باستخدام نوى الزيتون، وارتفعت إزالة برتقالي الميثيلين من 45.72% إلى 48.82% لنوى التمر، ومن 57.62% إلى 61.79% لنوى الزيتون، وتراوحت الزيادة بين 1.42 و 4.17 نقطة مئوية عبر الأنظمة الأربعة، وظلت نوى التمر أعلى إزالة لأزرق الميثيلين، ونوى الزيتون أعلى إزالة لبرتقالي الميثيل، عند جميع درجات الحرارة المختبرة.

8.4 تأثير الإضافة الملحية

أظهرت المقارنة بين عدم إضافة كلوريد الصوديوم (NaCl) وإضافته بتركيز 50 ملليمول/لتر انخفاض نسبة الإزالة في الأنظمة الأربعة (الشكل 6، اللوحان c و d). فقد انخفضت إزالة أزرق الميثيلين من 82.67% إلى 80.57% لنوى التمر، ومن 73.96% إلى 71.62% لنوى الزيتون، بانخفاض مقداره 2.10 و 2.34 نقطة مئوية، على التوالي، وانخفضت إزالة برتقالي الميثيلين من 46.37% إلى 41.43% لنوى التمر، ومن 59.01% إلى 55.23% لنوى الزيتون، بانخفاض مقداره 4.94 و 3.78 نقطة مئوية، على التوالي، واستمر ترتيب المادتين داخل كل صبغة عبر التراكيز المدروسة، مع بقاء الإزالة الأعلى لأزرق الميثيلين على نوى التمر ولبرتقالي الميثيل على نوى الزيتون.



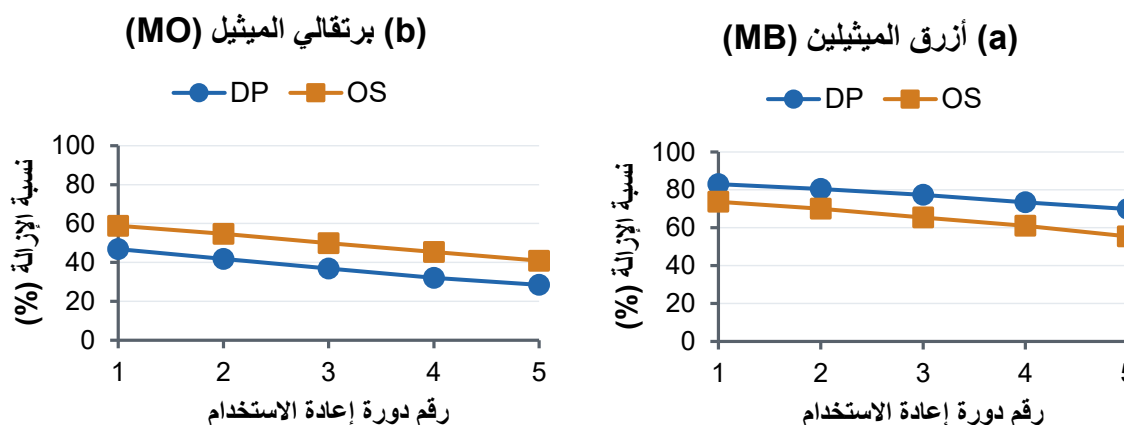
الشكل 6. تأثير درجة الحرارة والإضافة الملحية

يعرض الشكل 6. تأثير درجة الحرارة في نسبة إزالة (a) أزرق الميثيلين و (b) برتقالي الميثيل، وتأثير تركيز كلوريد الصوديوم في نسبة إزالة (c) أزرق الميثيلين و (d) برتقالي الميثيل، باستخدام نوى التمر (DP) ونوى الزيتون (OS) الشروط المشتركة: تركيز صبغة ابتدائي 20 ملغم/لتر، وكتلة 0.050 غرام في 50 مل، وأس هيدروجيني ابتدائي 7، وزمن تلامس 24 ساعة. تم تثبيت درجة حرارة تجارب NaCl عند 25 °م. تمثل النقاط متوسط ثلاث قراءات، وأشرطة الخطأ الانحراف المعياري. الخطوط الواصلة بين المتوسطات أدلة بصرية للاتجاه.

9.4 قابلية إعادة الاستخدام والاحتفاظ بكفاءة الإزالة

أظهرت دورات إعادة الاستخدام الخمس تناقصاً متتالياً في متوسط نسبة الإزالة للأنظمة الأربعة (الشكل 7)، وبلغ الانخفاض بين الدورتين الأولى والخامسة لأزرق الميثيلين 13.13 نقطة مئوية لنوى التمر و 18.26 نقطة مئوية لنوى الزيتون، بينما بلغ لبرتقالي الميثيل 18.37 و 17.97 نقطة مئوية، على التوالي.

بلغ الاحتفاظ بكفاءة إزالة أزرق الميثيلين في الدورة الخامسة، مقارنة بالدورة الأولى، 84.19% لنوى التمر و 75.22% لنوى الزيتون، وبلغ الاحتفاظ بكفاءة إزالة برتقالي الميثيل 60.79% لنوى التمر و 69.47% لنوى الزيتون (الجدول 7)، وبذلك سجلت نوى التمر نسبة احتفاظ أعلى لأزرق الميثيلين، وسجلت نوى الزيتون نسبة احتفاظ أعلى لبرتقالي الميثيل، واحتفظت المادتان بترتيبهما في نسبة الإزالة المطلقة لكل صبغة عبر الدورات الخمس، رغم تراجع الأداء مع تكرار الاستخدام.



الشكل 7. إعادة الاستخدام والاحتفاظ بكفاءة الإزالة

الشكل 7. تغير نسبة إزالة (a) أزرق الميثيلين و (b) برتقالي الميثيل عبر خمس دورات لإعادة استخدام نوى التمر (DP) ونوى الزيتون (OS). شروط الامتزاز في كل دورة: تركيز ابتدائي 20 ملغم/لتر، وكتلة مسجلة 0.050 غرام في 50 مل، وأس هيدروجيني ابتدائي 7، ودرجة حرارة 25 °م، وزمن تلامس 24 ساعة. تمثل النقاط متوسط ثلاث قراءات، وأشرطة الخطأ الانحراف المعياري. الخطوط الواصلة بين المتوسطات أدلة بصرية للاتجاه.

الجدول 7. كفاءة الإزالة في الدورتين الأولى والخامسة والاحتفاظ بالأداء.

الصبغة	المادة المازة	الإزالة في الدورة الأولى R_1 %	الإزالة في الدورة الخامسة R_5 %	الاحتفاظ بكفاءة الإزالة، %
MB	DP	83.01 ± 0.48	69.88 ± 0.46	84.19
MB	OS	73.71 ± 0.24	55.44 ± 0.40	75.22
MO	DP	46.84 ± 0.24	28.47 ± 0.89	60.79
MO	OS	58.86 ± 0.24	40.89 ± 0.37	69.47

القيم في عمودي R_5 و R_1 معبر عنها بالمتوسط $\pm$ الانحراف المعياري لثلاث قراءات. تم حساب الاحتفاظ بكفاءة الإزالة بقسمة متوسط R_5 على متوسط R_1 وضرب الناتج في 100 باستخدام القيم غير المقربة. DP: نوى التمر، OS: نوى الزيتون، MB: أزرق الميثيلين، MO: برتقالي الميثيل.

5. مناقشة النتائج

أظهرت النتائج أن أفضلية المادة المازة ترتبط بنوع الصبغة، فقد تفوقت نوى التمر في إزالة أزرق الميثيلين بفارق 8.29 نقطة مئوية، بينما تفوقت نوى الزيتون في إزالة برتقالي الميثيل بفارق 12.06 نقطة مئوية، تحت الشروط المرجعية (الجدول 3)، وتوافق هذا الترتيب مع نتائج الاتزان وإعادة الاستخدام، بما يدعم اتساق المقارنة ويؤكد ضرورة اختيار المادة وفقاً للصبغة وظروف التشغيل.

تساعد قيم نقطة انعدام الشحنة، البالغة 5.40 لنوى التمر و 6.14 لنوى الزيتون، في تفسير السلوك الملحوظ. فعند الأس الهيدروجيني الابتدائي 7، يتوقع أن تكون محصلة الشحنة السطحية سالبة، بما يدعم التجاذب مع أزرق الميثيلين الكاتيوني، ويتفق ذلك مع دور كيميائ السطح الذي بينه Faria وزملاؤه، ومع ذلك، لا تحدد هذه القيم كثافة الشحنة، كما أن استمرار امتزاز برتقالي الميثيل الأنبوني يشير إلى احتمال مساهمة تأثيرات إضافية تحتاج إلى توصيف مستقل، ولا يبرر اختلاف نقطة انعدام الشحنة وحده نسبة تفوق إحدى المادتين إلى شحنة سطحية أكبر [12].

يتسق تحسن إزالة أزرق الميثيلين بارتفاع الأس الهيدروجيني، وانخفاض إزالة برتقالي الميثيل بين 5 و 10، مع مساهمة التأثيرات الكهروستاتيكية (الشكل 2). أما قيم برتقالي الميثيل عند 3 و 4 فتتمثل إزالة ظاهرية.

أدت زيادة الجرعة من 0.5 إلى 4 غرام/لتر إلى ارتفاع الإزالة وانخفاض الكمية الممتزة لكل غرام (الشكل 3)، ويرتبط ذلك بزيادة كتلة المادة المازة مقابل ثبات كتلة الصبغة الابتدائية عند 1 ملغم، فتوزيع الكمية الممتزة على كتلة أكبر يخفض السعة

تقييم مقارن لكفاءة مواد مازة محضرة من نوى التمر ونوى الزيتون في إزالة الأصباغ من المحاليل المائية

المحسوبة لكل غرام، ولذلك، ينبغي تحديد الجرعة بالموازنة بين مستوى الإزالة واستهلاك المادة، دون تفسير انخفاض السعة بوصفه دليلاً على تدهور خصائصها.

بلغ الامتزاز عند 120 دقيقة نحو 95.20-97.26% من قيمته عند 360 دقيقة، مما يشير إلى تقارب عملي مع نهاية المجال الزمني المختبر، دون إثبات الاتزان التام عند 120 دقيقة (الشكل 4)، ورغم تفوق نموذج الرتبة الثانية الكاذبة في الملاءمة، فإن ذلك لا يثبت الامتزاز الكيميائي أو يحدد الخطوة المتحكم في السرعة، وهو ما يتفق مع نقد Xiao وزملائه للاستدلال الآلي من جودة الملاءمة وحدها [15].

حقق نموذج لانغموير وصفاً أفضل لبيانات الاتزان مقارنة بفروندليخ، لكن سعته تقديرات رياضية لا تثبت تجانس السطح أو التغطية أحادية الطبقة، وبلغت سعته نوى الزيتون 57.00 و 37.52 ملغم/غرام لأزرق الميثيلين وبرتقالي الميثيل، على التوالي، مقارنة بقيمتي 59.2 و 34.2 ملغم/غرام لنوى الزيتون الطبيعية في دراسة Mahmoudi وزملائه، ويضع التقارب النتائج ضمن نطاق منشور، مع مراعاة اختلاف الأس الهيدروجيني في الدراسة المذكورة، البالغ 9 و 3.5 للصبتين، مقابل 7 حالياً، إضافة إلى اختلاف الجرعة والزمن ومجال التركيز [9].

وبلغت سعة نوى التمر المقدرة لأزرق الميثيلين 69.73 ملغم/غرام، متجاوزة قيمة لانغموير البالغة 15.65 ملغم/غرام في دراسة Bendada وزملائه، التي فضلت نموذج سيسيس بسعة 23.36 ملغم/غرام، ويبرز هذا التباين ضرورة مراعاة خصائص العينات وظروف التجربة والنموذج المعتمد عند مقارنة السعات، قبل استنتاج أفضلية عامة [1].

كان التحسن الحراري محدوداً نسبياً، إذ ارتفعت الإزالة بمقدار 4.17-4.42 نقطة مئوية بين 20 و 40 °م. غير أن هذه الزيادة لا تكفي لإثبات الطبيعة الماصة للحرارة أو حساب المعاملات الترموديناميكية القياسية. كما لا تفصل قياسات الإزالة الحالية بين تغير الاتزان وتأثير الحرارة في انتقال الكتلة، ويتطلب التحليل الترموديناميكي ثوابت اتزان لا بعدية وحالات قياسية واضحة، وفقاً للأسس المنهجية التي ناقشها [16] Tran.

أدت إضافة كلوريد الصوديوم بتركيز 50 ملليمول/لتر إلى انخفاض الإزالة بمقدار 4.94-2.10 نقطة مئوية مقارنة بعدم إضافته، وقد يرتبط تراجع إزالة أزرق الميثيلين بتدريج التجاذب الكهروستاتيكي أو منافسة أيونات الصوديوم. إلا أن انخفاض إزالة برتقالي الميثيل أيضاً يحد من تفسير الأثر بآلية واحدة، ولا تسمح هذه السلسلة بالفصل بين تأثير القوة الأيونية ونوع الأيونات.

أكدت إعادة الاستخدام أهمية الاحتفاظ بالأداء، فقد احتفظت نوى التمر في الدورة الخامسة بنسبة 84.19% من كفاءة إزالة أزرق الميثيلين في الدورة الأولى، مقابل 75.22% لنوى الزيتون، بينما احتفظت نوى الزيتون بنسبة 69.47% لبرتقالي الميثيل، مقابل 60.79% لنوى التمر، وهذه نسب احتفاظ وليست نسب الإزالة المطلقة (الجدول 7)، وبلغت الإزالة المطلقة في الدورة الخامسة 69.88% لنوى التمر مع أزرق الميثيلين، و 40.89% لنوى الزيتون مع برتقالي الميثيل، وقد يعكس التراجع عدم اكتمال التجديد أو تغير المادة، دون دليل يحدد السبب. كما ينبغي مراعاة بروتوكول التجديد عند المقارنة، إذ استخدم Alardhi وزملاؤه حمض الهيدروكلوريك بتركيز 0.1 مول/لتر مدة ست ساعات [7].

6. الاستنتاجات

1. أظهرت المقارنة تحت الظروف المختبرة تفوق نوى التمر في إزالة أزرق الميثيلين، وتفوق نوى الزيتون في إزالة برتقالي الميثيل، مما يؤكد ارتباط اختيار المادة المازة بنوع الصبغة المستهدفة.
2. حقق نموذج لانغموير ملاءمة أفضل لبيانات الاتزان مقارنة بفروندليخ، وبلغت السعات القصوى المقدرة لأزرق الميثيلين 69.73 و 57.00 ملغم/غرام لنوى التمر ونوى الزيتون، على التوالي، مقابل 29.65 و 37.52 ملغم/غرام لبرتقالي الميثيل بالترتيب نفسه.
3. تحسنت إزالة أزرق الميثيلين عموماً بارتفاع الأس الهيدروجيني، بينما انخفضت إزالة برتقالي الميثيل ضمن المجال من 5 إلى 10 ويدعم هذا السلوك احتمال مساهمة التأثيرات الكهروستاتيكية، دون إثبات أنها الآلية الوحيدة للامتزاز.
4. أدت زيادة جرعة المادة المازة من 0.5 إلى 4 غرام/لتر إلى ارتفاع نسبة الإزالة وانخفاض الكمية الممتزة لكل غرام، مما يستلزم الموازنة بين كفاءة المعالجة واستهلاك المادة عند تحديد الجرعة المناسبة.
5. وصف نموذج الرتبة الثانية الكاذبة البيانات الحركية بصورة أفضل من نموذج الرتبة الأولى الكاذبة، وبلغ الامتزاز عند 120 دقيقة نحو 95.20-97.26% من قيمته عند 360 دقيقة، دون أن تثبت ملاءمة النموذج وحدها طبيعة الارتباط أو الخطوة المتحكم في السرعة.
6. أدى رفع درجة الحرارة من 20 إلى 40 °م إلى تحسن محدود في الإزالة، بينما خفضت إضافة كلوريد الصوديوم بتركيز 50 ملليمول/لتر الأداء مقارنة بعدم إضافته، مع استمرار أفضلية المادة نفسها داخل كل صبغة.
7. استمر الامتزاز خلال خمس دورات مع تراجع تدريجي في الكفاءة، واحتفظت نوى التمر بنسبة 84.19% من كفاءة الدورة الأولى لأزرق الميثيلين، بينما احتفظت نوى الزيتون بنسبة 69.47% لبرتقالي الميثيل، مما يدعم تقييم إعادة الاستخدام ضمن المفاضلة بين المادتين.

7. التوصيات

1. استكمال توصيف المادتين المازتين باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء والمجهر الإلكتروني الماسح وقياسات المساحة السطحية والمسامية، لدعم تفسير اختلاف الأداء وتحديد التغيرات المصاحبة للامتزاز وإعادة الاستخدام.
2. إجراء تجارب مستقلة متكررة، وتطبيق تحليل إحصائي مناسب لتقييم الفروق بين المادتين، مع إعداد منحنيات معايرة ليرتقالي الميثيل تراعي الأس الهيدروجيني وقت القياس، خصوصاً في الوسط الحمضي.
3. توسيع التقييم ليشمل مياه صرف فعلية ومخاليط صيغية، للتحقق من تأثير المكونات المصاحبة والتنافس على مواقع الامتزاز، ثم دراسة الأداء في أعمدة امتزاز مستمرة لتحديد ملائمة النتائج للتشغيل التطبيقي.
4. مقارنة بدائل تجديد المادتين المازتين من حيث وسط نزع الصبغة وزمن التلامس وظروف الغسل والتجفيف، وتقييم أثرها في الاحتفاظ بكفاءة الإزالة وفقد الكتلة، مع تقدير تكلفة المعالجة والتجديد وتحديد طرق مناسبة للتعامل مع محاليل التجديد والمادة المستهلكة.

المراجع

- [1] A. Bendada, O. Berkani, A. Dib, and C. Annab, "Sustainable adsorption of methylene blue using untreated date pits and banana peels: Kinetics, isotherms, and characterization," *Water Practice & Technology*, vol. 20, no. 12, pp. 2792–2808, 2025. doi: 10.2166/wpt.2025.175.
- [2] C. A. Ojike, V. Hagen, B. Beszteri, and A. Galstyan, "Surface-functionalized diatoms as green nano-adsorbents for the removal of methylene blue and methyl orange as model dyes from aqueous solution," *Advanced Sustainable Systems*, vol. 9, no. 3, Art. no. 2400776, 2025. doi: 10.1002/adsu.202400776.
- [3] M. A. Al-Ghouti and R. S. Al-Absi, "Mechanistic understanding of the adsorption and thermodynamic aspects of cationic methylene blue dye onto cellulosic olive stones biomass from wastewater," *Scientific Reports*, vol. 10, Art. no. 15928, 2020. doi: 10.1038/s41598-020-72996-3.
- [4] M. J. San José, R. López, S. Alvarez, and F. J. Peñas, "Bioadsorbents for the removal of pollutants in wastewater: Adsorption kinetics, validation test using methylene blue and methyl orange," *Applied Sciences*, vol. 16, no. 3, Art. no. 1512, 2026. doi: 10.3390/app16031512.
- [5] F.-E. Raif, A. Akouz, A. Hasib, B. Tbib, M. Bouzaid, R. Elkacmi, and O. Boudouch, "Adsorption of methylene blue onto raw wastes of argan, date, and olive: Study of kinetics and isotherms," *Environmental Engineering Science*, vol. 42, no. 4, pp. 166–176, 2025. doi: 10.1089/ees.2024.0316.
- [6] M. Ateia, D. E. Helbling, and W. R. Dichtel, "Best practices for evaluating new materials as adsorbents for water treatment," *ACS Materials Letters*, vol. 2, no. 11, pp. 1532–1544, 2020. doi: 10.1021/acsmaterialslett.0c00414.
- [7] S. M. Alardhi, H. G. Salih, N. S. Ali, A. H. Khalbas, I. K. Salih, N. M. C. Saady, S. Zendehboudi, T. M. Albayati, and H. N. Harharah, "Olive stone as an eco-friendly bio-adsorbent for elimination of methylene blue dye from industrial wastewater," *Scientific Reports*, vol. 13, Art. no. 21063, 2023. doi: 10.1038/s41598-023-47319-x.
- [8] K. Mahmoudi, K. Hosni, N. Hamdi, and E. Srasra, "Kinetics and equilibrium studies on removal of methylene blue and methyl orange by adsorption onto activated carbon prepared from date pits—A comparative study," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 32, no. 2, pp. 274–283, 2015. doi: 10.1007/s11814-014-0216-y.
- [9] K. Mahmoudi, N. Hamdi, M. Ben Ali, S. Jellali, and E. Srasra, "Enhanced adsorptive removal of cationic and anionic dyes from aqueous solutions by olive stone activated carbon," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 23, no. 11–12, pp. 689–704, 2020. doi: 10.5802/crchim.54.
- [10] A. Guemgam, A. Gherbia, B. Bakchiche, and H. Guenane, "Effect of treating activated carbon derived from date pits with H₂SO₄ on the adsorption of methylene blue dye molecules: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies," *Global NEST Journal*, vol. 27, no. 5, pp. 1–13, 2025. doi: 10.30955/gnj.06869.

- [11] D. Keskin and N. Ülgüdür, "Single and binary adsorption of methyl orange and phosphate onto magnesium oxysulfite/sulfate: Equilibrium, kinetics, and surface interactions," *Water*, vol. 18, no. 19, Art. no. 2478, 2026. doi: 10.3390/w18192478.
- [12] P. C. C. Faria, J. J. M. Órfão, and M. F. R. Pereira, "Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries," *Water Research*, vol. 38, no. 8, pp. 2043–2052, 2004. doi: 10.1016/j.watres.2004.01.034.
- [13] Y. S. Ho and G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes," *Process Biochemistry*, vol. 34, no. 5, pp. 451–465, 1999. doi: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5.
- [14] I. Langmuir, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, 1918. doi: 10.1021/ja02242a004.
- [15] Y. Xiao, J. Azaiez, and J. M. Hill, "Erroneous application of pseudo-second-order adsorption kinetics model: Ignored assumptions and spurious correlations," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 57, no. 7, pp. 2705–2709, 2018. doi: 10.1021/acs.iecr.7b04724.
- [16] H. N. Tran, "Improper estimation of thermodynamic parameters in adsorption studies with distribution coefficient K_D (q_e/C_e) or Freundlich constant (K_F): Considerations from the derivation of dimensionless thermodynamic equilibrium constant and suggestions," *Adsorption Science & Technology*, vol. 2022, Art. no. 5553212, 2022. doi: 10.1155/2022/5553212.