

*M.Sc. thesis abstract***Biosorption of Inorganic Contaminants from Water using Different Types of Woody-Sawdust Nanoparticles**Asmaa M. A. Ali<sup>1</sup>, Ahmed M. Mahdy<sup>1</sup>, Mohamed Z. M. Salem<sup>2</sup>*1 Department of Soil and Water Sciences, Faculty of Agriculture (EL-Shatby), Alexandria University, Alexandria 21545, Egypt;**2 Forestry and Wood Technology Department, Faculty of Agriculture (El-Shatby), Alexandria University, Alexandria 21545, Egypt***ABSTRACT**

The research aimed to measure the trends of agricultural extension workers towards the application of A batch biosorption experiments were conducted to investigate and characterize some chemical properties of sawdust nanoparticles (nSD) that produced from mechanically milling and the bulk sawdust collected; to evaluate the potential of different woody sawdust nanoparticles for phosphate biosorption capacity; study the operating parameters including contact time, initial concentration, pH, temperature, dosage, size, competing ion, and the possible mechanisms responsible for phosphate removal from water by the high-sorptive biosorbent; to test the stability, regeneration and reusability of phosphate-loaded biosorbent; and to test the phosphate removal efficiency of the high-sorptive biosorbent on real agricultural wastewater. To achieve these objectives, series of experiments were conducted. *Bougainvillea spectabilis* (stem wood), *Eucalyptus camaldulensis* L. (wood-branch), and *Psidium guajava* L. (wood-branch) were collected from Alexandria, Egypt during pruning processes. Bark of the woody species was removed, and the wood was transferred to flakes or sawdust in a sawmill in Alexandria. Stock solution of 1000 mg/L  $\text{PO}_4^{3-}$  or  $\text{NH}_4^+$  was prepared using  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{NH}_4\text{Cl}$  salts. Different concentrations of phosphate/ammonium solutions were prepared freshly prior to its use. The woody-sawdust was oven-dried at approximately 50-60 °C, and then mechanically ground by a RETSCH RMI00 electrical mortar grinder (Ball mill) to produce nanoscale sawdust particles (diminish the particle size to <100 nm). The characteristics and element contents of all sawdust nanoparticles were investigated using scanning electron microscopy (SEM), and quipped with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The surface structure of sawdust nanoparticles (nSD) was explored with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) to illustrate the functional groups of the nanoparticle surfaces. The specific surface area of nanoparticles was determined using the method of Brunauer et al., (1938). All these measurements were carried out by standardized methods that have been routinely used for nanomaterial studies. Conducting biosorption experiments was performed by shaking 0.1 g of nSD with 10 mL (1:100 ratio) of phosphate/ammonium solutions with various concentrations (5, 10, 20, 40, 80, 160 and 320 mg/L). The agitation was conducted at 400 rpm for 2 hours to reach sorbate-sorbent equilibrium. At 0.5, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 90 and 120 minutes, aliquot was taken for phosphate/ammonium kinetics determination. Then, centrifugation and filtration of supernatant were done. To assess quantitatively and qualitatively the adsorption efficiency of the sawdust nanoparticles, the most famous isotherm models (Langmuir, Freundlich, Temkin, Elovich, Fowler-Guggenheim, Kiselev, and Hill-de Boer) were investigated. Moreover, the most well-known kinetic models (power function, parabolic diffusion, first order, and Elovich) were used to test the fitness of experimental data. Both determination coefficient ( $R^2$ ) and standard error of estimate (SE) were the basis to select the best-fit model.

The effect of hot water extraction method and solution pH on phosphate biosorption by nSD was studied at various pH values ranged from 7 to 11. The desired solution pH was adjusted by diluted concentrations of hydrochloric acid and sodium hydroxide solutions.

FTIR analysis was used before and after hot water extraction of un-saturated and phosphate/ammonium-saturated nSD to identify the possible active sites modifications occurred in nSD after biosorption. To study the impact of nSD dosage on phosphate/ammonium biosorption, various biosorbent doses from 0.5 to 2 g were tested for 40 mg/L phosphate/ammonium concentration at normal pH. The effect of the particle size on phosphate/ammonium biosorption was examined by conducting trials on different sawdust particle sizes of 2 mm, < 21  $\mu\text{m}$ , and < 100 nm. The used phosphate/ammonium concentration was 40 mg/L and the nSD dose was 0.5 g during the trials. To study the effect of ammonium/phosphate ions on phosphate/ammonium

biosorption, single and multi-systems were prepared and examined. To conduct this assay, the initial ammonium or phosphate concentrations was 160 mg/L and nSD dose was 0.5 g at normal pH solution. To 0.50 g of the nSD at natural pH, suitable amounts (10 ml) of a 160 mg/L  $\text{NH}_4^+$  or  $\text{PO}_4^{3-}$  ions was added.

To provide information about the effect of temperature on spontaneity of the sorption process, the standard Gibbs free energy ( $\text{DG}_0$ , J/mol), standard enthalpy ( $\text{DH}_0$ , J/mol) and standard entropy ( $\text{DS}_0$ , J/(mol K)) parameters were calculated. To study the removal of phosphate/ammonium from wastewater effluents using nSD, agricultural wastewater samples (3) were collected from drains around agricultural fields at Abees area in one-liter pre-cleaned Teflon bottles washed with acid and deionized (DI) water. To prevent bacterial growth, ice-packed containers were used for storing the samples after collection during transit to the laboratory. All samples were filtered through 0.45 $\mu$  membrane filters (cellulose acetate) and sulfuric acid (2N) was added to adjust the pH to 4 and then stored at 4°C for further analysis. Efficiency of nSD for phosphate/ammonium removal from typical agricultural wastewater samples was examined by conducting batch technique at laboratory temperature. Known weight of dried nSD was added to 40 ml of agricultural wastewater solution of known concentration and pH. The optimized conditions obtained from pure system batch sorption were used and the mixtures were vigorously stirred using a magnetic stirrer at a constant temperature for two-hour time to ensure equilibrium. At different contact times, the mixtures were centrifuged and filtered. The phosphate/ammonium concentration in the filtrates was determined using the appropriate methods for phosphate/ammonium. Column experiment was carried out to investigate the phosphate removal efficiency of nSD. A glass column ( $\varnothing$  2 cm, 30 cm) filled with 5 g fine sand, 2 g coarse sand and 1 g of nSD was fed with 50 mL of 164-166 mg/L phosphate/ammonium concentration. The flow rate was controlled at about 5 ml/min.

To test the stability of phosphate/ammonium-loaded nSD, a desorption behavior of phosphate/ammonium-loaded nSD was studied. A 10.0 mL of DW was added to 1.0 g phosphate/ammonium-loaded nSD and shaken for two hrs, then filtered and analyzed for phosphate/ammonium. Regeneration of the nSD spent was performed by shaking phosphate/ammonium-loaded nSD in a specific volume (50 ml) of hydrochloric acid (0.1 mol/L) for 2 hrs. The sorbent was filtered and washed with DW after full desorption of the phosphate/ammonium. In the subsequent trials, the regenerated nSD spent was reused. Four cycles of sorption and regeneration were repeated. The percentage of recovery was calculated from initial sorbed amount and desorbed amount of phosphate/ammonium. Moreover, reusability of nSD was conducted by adding 1.0 g doses into 10.0 mL aliquots of 10.0 mg/L or 100.0 mg/L phosphate/ammonium solutions. After shaking the suspension for 30 min, centrifugation and filtration were done. Another 10.0 mL portion of phosphate/ammonium solution was agitated with the spent of nSD. After shaking time 30 minutes, the liquid phase was separated again. These trails were repeated five times for each phosphate/ammonium solution. All data were statistically analyzed using the Statistical Analysis System. The results revealed that:

#### For ammonium biosorption,

- The  $\text{NH}_4^+$  sorption capacity of nSD-GU was much higher than that of nSD-KF and nSD-GH (nSD-GU > nSD-KF > nSD-GH).
- The Langmuir model was the best fit to the experimental sorption data suggesting that the  $\text{NH}_4^+$  removal from the surface of nSD-GU, nSD-KF, and nSD-GH sorbents was monolayer mode of adsorption.
- The maximum adsorption capacity ( $q_{\text{max}}$ ) value of nSD-GU was 3 and 4 times higher than those of nSD-KF and nSD-GH sorbents, respectively.
- The maximum  $\text{NH}_4^+$  removed by nSD-GU, nSD-KF, and nSD-GH were 94-96, 82-90 and 75-79%, respectively as the equilibrium reached after 2 h.
- The first-order equation has been proved to be one of the best studied kinetic equations that capable of describing the sorption kinetics and sorption rate of  $\text{NH}_4^+$  onto the nSD-GU, nSD-KF, and nSD-GH biosorbents as affected by initial  $\text{NH}_4^+$  concentrations and this was confirmed by relatively high  $R^2$  and low SE values.
- The XRD patterns of hot water extracted and not-extracted nSD-GU indicating that nSD-GU sample is mainly containing high percentage of nitrogen and phosphorus. Moreover, presence of amorphous materials was observed.
- The SEM images of nSD-GU samples clearly showed that the representative single particle size dimension lies in the range 1-100 nm (nanostructure). After saturation with  $\text{NH}_4^+$ , a layer of sorbed  $\text{NH}_4^+$  on the nSD-GU surface was observed which ascertained adsorption of  $\text{NH}_4^+$  by nSD-GU.
- The SSA of nSD-GU was much higher than that of the bulk bSD-GU sample. Indeed, the high SSA could supply nSD-GU with highly reactive sites for  $\text{NH}_4^+$  sorption.
- The solution pH played a crucial rule in the adsorption process, since it greatly affects the charges of the active sites of nSD-GU and influence the ammonium behavior in the solution.
- The  $\text{NH}_4^+$  sorption increased on the studied biosorbent with the increase of reaction temperature from 298 to 318 K, with constant of all other reaction conditions.

- The highest efficiency of  $\text{NH}_4^+$  removal by nSD-GU was at temperature of 318K at pH 11.
- The results of this study revealed that the ion exchange process, high specific surface area of nSD-GU, and ion complexation between ammonium and sawdust nanoparticles may be occurred in ammonium biosorption.
- The FTIR analysis confirmed this issue depending on that the chemical constituents of any plant contain many functional groups such as carboxylic, phenolic, hydroxyl and carbonyl groups.
- In conclusion, woody sawdust is a promising ligno-cellulosic biomaterial used for the removal of different contaminants from waters as biosorption process. Because of the large reactive surface area of nanoparticles, the application of nanoscale sawdust particles in wastewater or wastewater-irrigated soils would substantially increase ammonical nitrogen sorption on amorphous nanoparticles and further decrease N runoff and eutrophication.
- The removal efficiency of nSD-GU significantly increased with the increase of initial ammonium concentration, pH, temperature, and dosage. However, it decreased in double-system solution in presence of phosphate ions.
- At application study, the nSD-GU successfully removed 98.65%  $\text{NH}_4^+$  from real agricultural wastewater in a batch experiment and 95.21% in a column experiment.
- Adsorption efficiency of nSD-GU for  $\text{NH}_4^+$  increased after first and second regeneration cycles, but decreased after 3<sup>d</sup>, and 4<sup>th</sup> cycles.
- The poor to moderate  $\text{NH}_4^+$  desorption from nSD-GU sorbent indicates the stability of  $\text{NH}_4^+$  bound to nSD-GU materials. Eventhough, biodegradability of nSD-GU-loaded ammonium is possible and it will be a good source of ammonium to plant when added to agricultural soil as a supplement fertilizer.
- In conclusion, the ion exchange process, high specific surface area of nSD-GU, and ion complexation between ammonium and sawdust nanoparticles may be occurred in ammonium biosorption.
- The FTIR analysis confirmed the issue depending on that the chemical constituents of any plant contain many functional groups such as carboxylic, phenolic, hydroxyl and carbonyl groups can be involved in the reactions.
- The removal efficiency of woody sawdust nanoparticles used in this study is very high and it is considered as a promising lingo-cellulosic biomaterial used for the removal of ammonium from waters as biosorption process. Because of the large reactive surface area of nanoparticles, the application of nanoscale sawdust particles in wastewater or wastewater-irrigated soils would substantially increase ammonical nitrogen sorption on amorphous nanoparticles and further decrease N runoff and eutrophication.

#### **For phosphate biosorption,**

- The maximum adsorption capacity ( $q_{\text{max}}$ ) value of nSD-KF for phosphate was higher than other sorbents. Consequently, the maximum removal efficiency of  $\text{PO}_4^{3-}$  by nSD-KF was higher .
- the removal efficiency of woody sawdust nanoparticles is very high and successfully removed 87.82% and 92.09%  $\text{PO}_4^{3-}$  from real agricultural wastewater in the batch and column experiments and it is considered a promising lingo-cellulosic biomaterial used for the removal of phosphate from agricultural wastewaters via bio-sorption process.
- The removal efficiency of nSD-KF significantly increased with the increase of initial phosphate concentration, temperature, and dosage. However, it decreased with the increase of pH and in a double-system solution in the presence of ammonium ions.
- The solution pH and temperature played a crucial rule in the adsorption process, since they greatly affect the charges of the active sites of nSD-KF and influence the phosphate behavior in the solution.
- Adsorption efficiency of nSD-KF for phosphate increased from 7978 to 8834 and 9448 mg/kg after the first and second regeneration cycles but decreased after the third and fourth cycles.
- Biodegradability of nSD-KF-loaded phosphate is possible, and it will be a good source of phosphate to plant when added to agricultural soil as a supplemental P-fertilizer.
- According to FTIR and other analyses, the ion exchange process, high specific surface area of nSD-KF, and ion complexation between phosphate and sawdust nanoparticles may be occurred in phosphate biosorption.
- In conclusion, woody sawdust is a promising ligno-cellulosic biomaterial used for the removal of phosphate from water as biosorption process. So, the application of nanoscale sawdust particles in wastewater or wastewater-irrigated soils would substantially decrease P runoff and eutrophication. Moreover, the P-enriched nSD-KF can be used as a supplemental P-fertilizer required for plant growth to overcome high cost of mineral fertilizers applied to the agricultural soils.

## الإمتصاص الحيوى للملوثات غير العضوية من المياه باستخدام الحبيبات النانومترية لأنواع مختلفة من نشارة الخشب

اسماء محمد على على، أحمد محمد مهدي، محمد زيدان محمد سالم

### الملخص

من أجل إيجاد طرق فعالة اقتصاديا وصديقة للبيئة لمعالجة مياه الصرف الزراعى أجريت تجربة معملية للإمتصاص الحيوى على الحبيبات النانوية من نشارة خشب أشجار الجوافة nSD-GU والجهنمية nSD-GH والكافور nSD-KF وذلك بهدف جمع عينات مياه الصرف الزراعي من مواقع مختلفة في منطقة أبيس بالإسكندرية وتجميع أنواع مختلفة من نشارة الخشب من ورش النجارة المختلفة في الإسكندرية وإنتاج وتوصيف جزيئات نانوية من نشارة الخشب باستخدام طريقة الطحن (من أعلى إلى أسفل) وتقييم قدرة الأنواع المختلفة من نشارة الخشب النانوية في إزالة الفوسفات والأمونيوم من مياه الصرف و دراسة كل ظروف التشغيل المثلى اللازمة لإزالة الفوسفات والأمونيوم من مياه الصرف وشملت زمن التلامس والتركيز الإبتدائى ودرجة الحموضة والقلوية ودرجة الحرارة والجرعة المستخدمة وتأثير الأيونات المصاحبة وتأثير حجم المادة الممتصة. ولتحقيق هذه الأهداف تم استخدام تراكيز مختلفة من الأمونيوم أو الفوسفات تراوحت من 5-320 مجم/لتر وأجريت تجربة إدمصاص في المعمل وتم تطبيق معادلات الإدمصاص والحركية وحساب ثوابت الديناميكا الحرارية وعمل FTIR لمعرفة ميكانيكية الإمتصاص لعناصر الأمونيوم والفوسفات بواسطة المواد النانوية. أيضا تم دراسة إمكانية إعادة الإستهلاك reusability بعد حدوث التنشيط للمادة بعد الإدمصاص regeneration . كما تم دراسة كفاءة هذه المواد على إزالة الأمونيوم أو الفوسفات من خلال تجربة العمود column.

وكانت أهم النتائج كمايلي:

1. تمت دراسة تأثير زمن التلامس على كمية الأمونيوم والفوسفات المدمصة باستخدام ثلاثة أنواع من نشارة الخشب النانوية (nSD-GU, nSD-KF, nSD-GH) وذلك لتحديد أفضل مادة ماصة نانومترية. وقد لوحظ أن نشارة الخشب النانوية لأشجار الجوافة كانت أفضل مادة ماصة لإزالة الأمونيوم يليها الناتجة من الكافور ثم الجهنمية كالتالى:  
nSD-GU > nSD-KF > nSD-GH  
بينما لوحظ أن نشارة الخشب النانوية لأشجار الكافور كانت أفضل مادة ماصة لإزالة الفوسفات يليها الناتجة من الجوافة ثم الجهنمية كالتالى:

$$nSD-KF > nSD-GU > nSD-GH$$

2- كانت قيمة  $q_m$  للأمونيوم الممتص بواسطة nSD-GU حوالي 100000 ميكروجرام / جرام و33300 ميكروجرام / جرام بواسطة nSD-KF و25000 ميكروجرام / جرام بواسطة nSD-GH . مما يوضح أن القيمة القصوى لإدمصاص الأمونيوم على nSD-GU كانت أعلى 3-6 مرات من القدرة الإدمصاصية القصوى لل nSD-KF و nSD-GH. فى حين أن قيمة  $q_m$  للفوسفات الممتص بواسطة nSD-KF حوالي 50000 ميكروجرام / جرام و 33300 ميكروجرام / جرام بواسطة nSD-GU و18800 ميكروجرام / جرام بواسطة nSD-GH. مما يوضح أن القيمة القصوى لإدمصاص الفوسفات على nSD-KF كانت أعلى 2-3 مرات من القدرة الإدمصاصية القصوى لل nSD-GU و nSD-GH. ويرجع ذلك إلى ارتفاع مساحة السطح النوعى للحبيبات النانوية الناتجة من الجوافة nSD-GU والكافور nSD-KF مقارنة بالناتجة من الجهنمية nSD-GH .

3- استنادًا إلى قيم معامل التقدير ( $R^2$ ) وقيم الخطأ القياسى (SE)، وجد أن البيانات التجريبية لإدمصاص أيونات الأمونيوم والفوسفات بواسطة الثلاثة أنواع المختلفة من نشارة الخشب النانوية كانت أكثر ملائمة مع نموذج

Langmuir و Freundlich و Temkin مقارنة بالنماذج الأخرى التي تم دراستها. وتم وصف حركية الإدمصاص باستخدام النماذج الحركية حيث استخدمت لدراسة ووصف آلية الإدمصاص بين العنصر والمادة الماصة في المحلول المائي. وكانت أفضل النماذج لوصف آلية إدمصاص الأمونيوم أو الفوسفات بواسطة المواد الماصة هي Power function و First order حيث كان معامل الارتباط عاليًا وكان الخطأ القياسي منخفضًا مقارنة بالنماذج الأخرى.

4- اعتماداً على نتائج الإمتصاص الحيوي ومعرفة أفضل المواد النانوية الماصة سواء للأمونيوم أو الفوسفات تم دراستها تفصيلاً. حيث أشارت نتائج توصيف عينات الحبيبات النانوية لنشارة الخشب الناتجة من أشجار الجوافة والكافور باستخدام ال XRD و FTIR و SEM و SSA و Zetasizer أن:

- أظهرت نتائج XRD للعينات المستخلصة بالماء الساخن وغير المستخلصة من أشجار الجوافة nSD-GU ومن أشجار الكافور nSD-KF أنها تحتوي على نسبة عالية من النيتروجين (N) والفوسفور (P). أيضاً، وجود كمية كبيرة من المواد غير المتبلورة بسبب وجود اللجنين والسليلوز. بينما ، بعد الأستخلاص بالماء الساخن، أشارت النتائج إلى وجود الفوسفور فقط. كما تحتوي العينة على كمية كبيرة من المادة غير المتبلورة.
- أشارت صورة الميكروسكوب الإلكتروني الماسح SEM الى ظهور مسام مختلفة في الحجم و الشكل ذات هيكل غير منتظم وذلك في كلا العينتين من أشجار الجوافة nSD-GU ومن أشجار الكافور nSD-KF حيث كانت الأحجام أقل من 100 نانومتر وقد تم تأكيد النتائج بجهاز Zetasizer حيث بلغت الأحجام 98 و 95 نانوميتر لكلا العينتين بالترتيب.
- بلغت قيمة مساحة السطح النوعي لكلا العينتين من أشجار الجوافة nSD-GU ( $14.58 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) و ( $2.45 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) للعينة العادية مما يوضح الفرق الكبير بين العينتين. أما في أشجار الكافور nSD-KF كانت القيمة ( $11.33 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) و ( $1.53 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) على الترتيب. مما يساهم في زيادة قدرة الإدمصاص للمواد النانومترية أكثر من العادية.
- قيمة جهد زيتا للجسيمات النانوية من نشارة خشب الجوافة nSD-GU كانت -28,50 مللي فولت قيمة جهد زيتا للجسيمات النانوية من نشارة خشب الجوافة nSD-GU كانت -28,50 بينما بلغت القيمة في حالة الحبيبات النانوية الناتجة من نشارة خشب الكافور nSD-KF -26,36 مما تشير إلى زيادة شحنة السطح على الجسيمات وزيادة القدرة الإمتصاصية للمواد المدروسة.

5- وعند دراسة ظروف التشغيل المثلى لكلا المادتين تبين الآتي:

- مع زيادة جرعة nSD-GU من 0,50 إلى 2,00 جم، زادت نسبة أيون الأمونيوم المزالة من 59,38 إلى 97,39%.
- بينما في حالة زيادة جرعة nSD-KF من 0,50 إلى 2,00 جم، زادت نسبة أيون الفوسفات المزالة من 45 إلى 86%.
- حيث تؤدي زيادة كتلة المواد الماصة إلى مساحة سطح أكبر وزيادة عدد المواقع النشطة المتاحة للأمونيوم أو الفوسفات.
- وعند دراسة أثر حجم الحبيبات على الكمية الممتصة سواء من الأمونيوم أو الفوسفات أتضح أنه بزيادة حجم نشارة خشب الجوافة من 2 مم bSD-GU إلى أقل من 51 ميكرون  $\mu\text{SD-GU}$  وإلى مدى النانوميتر nSD-GU إزدادت الكمية الممتصة من الأمونيوم من 4250 الى 7880 و 15419 مجم/كجم على الترتيب وذلك عند تركيز 160 مجم/لتر. أيضاً عند زيادة حجم نشارة خشب الكافور من 2 مم bSD-KF إلى أقل من 51 ميكرون  $\mu\text{SD-KF}$  وإلى مدى النانوميتر nSD-KF إزدادت الكمية الممتصة من الفوسفات من 2200 الى 5100 و 9977 مجم/كجم على الترتيب وذلك عند تركيز 160 مجم/لتر.

- وعند دراسة أثر ال pH على عملية الامتصاص الحيوى أختبر مدى من 7-11 وذلك فى العينات المستخلصة وغير المستخلصة بالماء الساخن لكلا العينتين nSD-GU و nSD-KF وذلك عند درجة حرارة المعمل وتركيز 160 مجم/لتر. وتبين أن الرقم الهيدروجيني للمحلول يؤثر بشكل كبير على إمتصاص كلا العنصرين موضع الدراسة. بالنسبة للأمونيوم حيث بلغت الكمية الممتصة من الأمونيوم فى حالة ل nSD-GU غير المستخلص بالماء الساخن، 13585 عند الرقم الهيدروجيني 7 وتزيد حتى 15419 و15700 و15882 مجم /كجم عند الرقم الهيدروجيني العادي، 9 و11، على التوالي. وعلى الجانب الأخر بالنسبة ل nSD-GU المستخلصة بالماء الساخن، كانت كمية الأمونيوم الممتص أقل بكثير عند مقارنتها بمثلتها غير المستخلصة وذلك عند كل قيم الرقم الهيدروجيني المدروسة. وعند مقارنة كمية الأمونيوم التي تمت إزالتها بواسطة nSD-GU قبل وبعد الإستخلاص عند رقم pH 11 كانت صغيرة نسبياً وقد يكون هذا الاختلاف الصغير بين المستخلص وغير المستخرج عند الأس الهيدروجيني 11 بسبب ترسيب الأمونيوم بدلاً من تكوين معقد بين أيون الأمونيوم والمجاميع الوظيفية الموجودة فى تكوين nSD-GU.
- أما بالنسبة للفوسفات حيث بلغت الكمية الممتصة من الفوسفات فى حالة ل nSD-KF غير المستخلص بالماء الساخن، 9977 عند الرقم الهيدروجيني العادى وتقل حتى 9474 و9186 و6985 مجم /كجم عند الرقم الهيدروجيني 7، 9 و 11، على التوالي. وعلى الجانب الأخر بالنسبة ل nSD-KF المستخلص بالماء الساخن، كانت كمية الفوسفات الممتص أقل بكثير عند مقارنتها بمثلتها غير المستخلصة وذلك عند كل قيم الرقم الهيدروجيني المدروسة. وعند مقارنة كمية الفوسفات التي تمت إزالتها بواسطة nSD-KF قبل وبعد الإستخلاص وجد أنها أقل بكثير. وقد يكون هذا الاختلاف الكبير بين الكمييتين بسبب تكوين معقدات بين أيون الفوسفات والمجاميع الوظيفية الموجودة فى تكوين nSD-KF. والسبب فى انخفاض كمية الفوسفات الممتصة عند قيم pH العالية يرجع إلى المنافسة بين أيونات الفوسفات والأنيونات الأخرى الموجودة عند درجة الحموضة عالية.
- وعند دراسة تأثير درجة الحرارة على كمية الفوسفات والأمونيوم أتضح أنه بزيادة درجة الحرارة من 298 كلفن الى 308 و318 زادت الكمية الممتصة من كلا الأيونين.
- وعند دراسة أثر كلاً من الأيونين على الأخر أتضح إنخفاض الكمية الممتصة من كلاهما مقارنة بسلوكهما بمفرده حيث أنخفضت كفاءة الإزالة من 94% الى 60% فى حالة الأمونيوم وانخفضت من 82% الى 59% فى حالة الفوسفات. ويرجع السبب الى تنافس كلا الأيونين على مواقع الإدمصاص فى كلا المادتين nSD-GU و nSD-KF.
- استناداً على ثوابت الديناميكية الحرارية لتفاعلات الإدمصاص، يمكن الاستنتاج أن الإدمصاص الحيوى للأمونيوم أو الفوسفات على كلا من nSD-GU و nSD-KF انه تقاعل ماص للحرارة ويحدث تلقائياً عند درجات الحرارة العادية والمرتفعه.
- 6- لاستكشاف آلية إزالة الأمونيوم أو الفوسفات على كلا من nSD-GU و nSD-KF تم تحليل عينات nSD-GU و nSD-KF قبل وبعد التشبع بالعناصر وذلك قبل وبعد الإستخلاص بالماء الساخن بواسطة FTIR. أشارت التحليلات الى: وجود مجاميع الفينول والكربوكسيل والهيدروكسيل والكربونيل وذلك قبل حدوث الإدمصاص وقبل الإستخلاص بالماء الساخن . بينما بعد إدمصاص كلا من الأمونيوم أو الفوسفات على nSD-GU و nSD-KF حدث إختفاء لبعض المجاميع الوظيفية و ترحيل فى أماكن البعض الأخر مما يثبت دخولها فى التفاعل بين العنصر المدمص والمادة الماصة وذلك مثل المجموعات O-H و C-O التي تحولت بوضوح إلى أماكن أخرى. أما بعد الإستخلاص بالماء الساخن إختلف تماماً شكل منحنى FTIR حيث أختفت تماماً معظم المجاميع الوظيفية التي كانت موجودة قبل الإستخلاص مما يؤكد دخولها فى عملية تكوين المعقدات مع الأيونات موضع الدراسة.

7- لتحديد ثبات وتحرر الأمونيوم أو الفوسفات الذي تمت إزالته بواسطة كلا من nSD-GU و nSD-KF ، تم دراسة سلوك العنصر المدمص على هذه المواد أثناء تعرضه لعملية التحرر عند تركيزات مختلفة حيث وجد أن: كمية الأمونيوم المدمص على nSD-GU تتميز بالثبات وعدم التحرر بكمية ملحوظة لأن أقل من 03% من الأمونيوم المدمص تم تحرره بعد التعرض لأربعة دورات تحرر متتالية عند أعلى تركيز للأمونيوم. بينما كانت كمية الفوسفات المتحررة أقل من 4% مما معدل التحرر المتوسط مما يشير الى امكانية إستخدامها كسماد تكميلي مع الأسمدة المعدنية المضافة خاصة أن نسبة الكربون الى النيتروجين بها أصبحت قليلة بعد التشبع بالأمونيوم.

8- عند تقييم إعادة استخدام reusability لكلا من nSD-GU و nSD-KF في ادمصاص الأمونيوم أو الزنك، تم إجراء سلسلة من التجارب المتكررة على نفس الكتلة بعد إعادة تنشيطها regeneration حيث وجد: زيادة امتصاص الأمونيوم أو الفوسفات التراكمي من المحلول في كل محاولة جديدة (5 إضافات على التوالي). بينما إزدادت كفاءة الإمتصاص لكلا من nSD-GU و nSD-KF بعد الدورة الأولى والثانية من التنشيط وإعادة الإستهلاك ثم إنخفضت بعد الثالثة والرابعة. والسبب في ذلك يرجع الى إزالة الشوائب من سطح كل من nSD-GU و nSD-KF مما يزيد من قدرتهما على الإدمصاص.

9- عند إختبار كفاءة كلا من nSD-GU و nSD-KF فى إزالة الأمونيوم أو الفوسفات باستخدام نظامى الرج batch والاعمدة column مع مياه صرف الفعلية التى أخذت من أحد المصارف وتبين التى:

- تم حساب كفاءة الإزالة لـ nSD-GU للأمونيوم من عينات مياه الصرف المدروسة وتبين أنها 98,65% في حالة الرج . بينما كانت كفاءة الازالة تحت ظروف التدفق المستمر باستخدام الأعمدة 95,21%.
  - بالنسبة للفوسفات تم حساب كفاءة الإزالة لـ nSD-KF للفوسفات من عينات مياه الصرف المدروسة وتبين أنها 87,82% في حالة الرج . بينما كانت كفاءة الازالة تحت ظروف التدفق المستمر باستخدام الأعمدة 92,09%.
- وأخيرا يمكن القول أن استخدام طريقة منخفضة التكلفة لإنتاج مواد ماصة من الأنواع المختلفة لنشارة الخشب النانومترية لادمصاص الأمونيوم والفوسفات من مياه الصرف الزراعى تعتبر أحد الحلول الجيدة حيث أنها مادة متوسطة الثبات وقابلة للتحلل الميكروبي مما يؤهلها أن تستخدم كسماد عضوى تكميلي ليقبل من إستخدام السمدة المعدنية عالية التكاليف.