



دولة ليبيا

وزارة التعليم الليبية

جامعة سبها/ كلية العلوم

قسم الكيمياء



بحث تخرج مقدم لاستكمال متطلبات الحصول على درجة البكالوريوس

بغنوان

إزالة بقع الزيت من مياه البحر بواسطة الفحم الحيوي المغناطيسي المُحضّر من لحاء
شجرة الهجليج وأكسيد السبينل

**Oil spills removal from seawater surface by magnetic biochar
prepared from heglig tree bark and spinel oxide**

إعداد الطالبتان

وجدان يحي عبدالله محمد

عائشة محمد أحمد الزروق

تحت إشراف

د. إبراهيم علي عمار

العام الجامعي

2022-2021م

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
﴿ظَهَرَ الْفَسَادُ فِي الْبَرِّ وَالْبَحْرِ بِمَا كَسَبَتْ أَيْدِي النَّاسِ
لِيُذِيقَهُمْ بَعْضَ الَّذِي عَمِلُوا لَعَلَّهُمْ يَرْجِعُونَ﴾

(سورة الروم، الآية 41)

الإهداء

بذلنا الجهد، أخطأنا وأصيبنا، تجاوزنا المشاغل والصعاب، وها نحن اليوم ولله الحمد، نطوي تعب الأيام وسهر الليالي، مكللين بتوفيق الله مسيرة دراستنا الجامعية بهذا البحث المتواضع، الذي نهدي

ثمرته

إلى من علمونا أن الدنيا كفاح وسلاحها العلم والمعرفة

إلى من يسعون لأجل راحتنا ونجاحنا، إلى أعظم وأعز رجال في حياتنا

" أبائنا الأعزاء "

إلى من كن سنداً لنا في صلاتهم ودعائهم، إلى من سهرن الليالي، إلى نبع العطف والحنان، إلى

أجمل إبتسامة في حياتنا، إلى حبيبات العمر

" أمهاتنا الغاليات "

إلى اللآلئ الساطعة

" إخوتنا وأخواتنا "

إلى من يبتهج بنجاحنا وتقدمنا

" أصدقائنا الأوفياء "

كلمة شكر وتقدير

عن أبي هريرة رضي الله عنه أن النبي صلى الله عليه وسلم قال:

«لا يَشْكُرُ اللهُ مَنْ لا يَشْكُرُ النَّاسَ»

(رواه أحمد وأبو داود والبخاري في الأدب المفرد وابن حبان والطيالسي، وصححه العلامة الألباني)

في البداية، نحمد الله تعالى حمداً كثيراً طيباً مباركاً، ملئ السموات والأرض، على أكرمه لنا بإتمام بحثنا هذا، والذي نرجو أن يكون خالصاً لوجه الكريم.

ثم نتوجه بجزيل الشكر وعظيم الإمتنان إلى الدكتور الفاضل: **إبراهيم علي عمار** لتفضله بالإشراف على هذا البحث، وتكريمه بنصحنا وتوجيهنا حتى إتمام هذه المرحلة.

ولابد من التوجه بالشكر الخاص والإمتنان لكل من الأستاذ: **علوه رشاد** والأستاذ: **منصور فرج** على مساعدتهما لنا وإجراء تحاليل طيفي الأشعة تحت الحمراء (FTIR) وفلورية الأشعة السينية (XRF) للعينات الخاصة بهذا البحث.

كما نتوجه أيضاً بالشكر والتقدير للأستاذ: **محمد نجم** وطالبات الدارسات العليا بقسم الكيمياء **نورهان الحسن** و **مريم صالح** على مساعدتهم لنا خلال فترة إجراء التجارب العملية الخاصة بهذا البحث.

وعرفاناً منا بالجميل، نتقدم بجزيل الشكر والتقدير لرئاسة قسم الكيمياء وجميع أساتدتنا الأفاضل "أعضاء هيئة التدريس بقسم الكيمياء" الذين مهدوا لنا الطريق وحملوا أشرف رسالة "رسالة التعليم".

كما نتقدم أيضاً بالشكر لكلية العلوم/جامعة سبها وقسم المباحث الجنائية/فرع المنطقة الجنوبية على توفير الأجهزة والمواد المستخدمة في هذا البحث.

وأخيراً نتقدم بالشكر والتقدير للموظفين والفنيين والمعيدين بقسم الكيمياء ولكل من أسهم في إخراج هذا البحث بهذا المستوى، ولكل من ساعدنا من قريبٍ أو بعيدٍ في إنجازه.

الباحثان

المحتويات

III.....	الإهداء
IV.....	كلمة شكر وتقدير
VII.....	قائمة الاختصارات
VIII.....	قائمة الأشكال
X.....	قائمة الجداول
XI.....	الملخص بالعربي
XII.....	الملخص بالانجليزي
1.....	1. المقدمة
1.....	1.1 التلوث البيئي
1.....	1.1.1 الملوثات البيئية
2.....	2.1.1 درجات التلوث البيئي
2.....	3.1.1 أنواع التلوث البيئي
3.....	4.1.1 تلوث المياه
3.....	5.1.1 تصنيف تلوث المياه
3.....	6.1.1 مصادر تلوث المياه
4.....	2.1 النفط وتلوث المياه
4.....	1.2.1 مصادر التلوث بالنفط
5.....	2.2.1 آثار و أضرار التلوث النفطي
6.....	3.2.1 أشهر حوادث التسرب النفطي في العالم
7.....	4.2.1 طرق مكافحة التلوث النفطي
9.....	3.1 المخلفات الزراعية الصلبة
11.....	4.1 أكاسيد السببيل النانوية المغناطيسية
14.....	5.1 الفحم الحيوي المغناطيسي
17.....	6.1 شجرة الهلج
19.....	7.1 الدراسات السابقة
20.....	8.1 أهداف البحث
21.....	2. الجزء العملي
21.....	1.2 المواد والأجهزة

21	1.1.2 المواد الكيميائية
22	2.1.2 الأجهزة
23	3.1.2 عينات الزيوت النفطية (النفط الخام ومشتقاته)
23	2.2 طرق تحضير المركبات
23	1.2.2 تحضير الفحم الحيوي
24	2.2.2 تحضير أكسيد السببيل
25	3.2.2 تحضير الفحم الحيوي المغناطيسي
27	3.2 تشخيص و توصيف المواد
27	1.3.2 تشخيص و توصيف الفحم الحيوي، أكسيد السببيل و الفحم الحيوي المغناطيسي
28	2.3.2 تشخيص و توصيف الزيوت المستخدمة و عينة ماء البحر
28	4.2 تجارب الازالة الوزنية للزيوت
31	3. النتائج و المناقشة
31	1.3 توصيف و تشخيص المواد
31	1.1.3 توصيف و تشخيص الفحم الحيوي، أكسيد السببيل و الفحم الحيوي المغناطيسي
36	2.1.3 توصيف و تشخيص الزيوت المستخدمة و ماء البحر
38	2.3 الإزالة الوزنية للزيوت من سطح مياه البحر
43	4. الخلاصة و التوصيات
43	1.4 الخلاصة
45	2.4 التوصيات
46	المراجع
51	الملاحق

قائمة الاختصارات

الإختصار	الإسم الكامل بالإنجليزي	الإسم الكامل بالعربي
BC	Biochar	الفحم الحيوي
CFO	Cobalet Ferrite Oxide, $CoFe_2O_4$	أكسيد فيرايت الكوبلت
CFO-BC 1step	Cobalet Ferrite Oxide-Biochar 1step	الفحم الحيوي لمغناطيسي المحضر في خطوة واحدة
CFO-BC 2step	Cobalet Ferrite Oxide-Biochar 2step	الفحم الحيوي المغناطيسي المحضر في خطوتين
CTAB	Cetyltrimethylammonium Bromide	سيتيل ثلاثي ميثيل أمونيوم بروميد
EC	Electic Conductivity	الموصلية الكهربائية
FCC	Face Centred Cubic	مكعب مركز الوجه
FTIR	Fourier Transform Infrared	مطياف الأشعة تحت الحمراء
GC	Ground Coffee	البن المطحون
GOR	Gravimetric Oil Removal	الازالة الوزنية لبقع الزيت
HTB	Heglig Tree Bark	لحاء شجرة الهجليج
HTBP	Heglig Tree Bark Powder	مسحوق لحاء شجرة الهجليج
LMBC	Lauric Acid-Coated Magnetite- Bearing Biochar	الفحم الحيوي المغناطيسي المغلف بحمض اللوريك
MBC	Magnetic Biochat	الفحم الحيوي المغناطيسي
MLBC	Magnetite-Bearing Magnetic Biochar Coated with Lauric Acid	المغنتيت-الفحم الحيوي المغناطيسي المغلف بحمض اللوريك
MNPs	Magnetic Nanoparticles	الجسيمات النانوية المغناطيسية
MSDS	Material Safety Data Sheet	أوراق بيانات السلامة للمادة
PS	Polysulfone	بولي سلفون
PVDF	Polyvinylidene	بوليفينيليدين
SD	Standard Deviation	الإنحراف المعياري
SEM	Scanning Electron Microscopy	المجهر الإلكتروني الماسح
SF	Spinel Ferrite	السبينل فيرايت
XRF	X-Ray Fluorescence	طيف فلورية الأشعة السينية

قائمة الأشكال

- شكل 1. التلوث البيئي. (أ) تلوث الهواء، (ب) تلوث المياه، (ج) تلوث التربة [5-7]..... 2
- شكل 2. آثار التلوث النفطي على: (أ) التربة، (ب) الهواء، (ج) الطيور المائية، (د) النباتات [13-16]. 6
- شكل 3. صور فوتوغرافية لحادثة التسرب النفطي في خليج المكسيك (ديب ووتر هورايزون) [17].... 6
- شكل 4. طرق مكافحة التلوث بالنفط [3]..... 8
- شكل 5. صور لبعض النفايات الزراعية الصلبة [22]..... 9
- شكل 6. لحاء الشجر [26]..... 10
- شكل 7. البنية البلورية للسبينيل فيرايت [30]..... 12
- شكل 8. بعض تطبيقاتها أكاسيد السبينيل فيرايت في المجالات المختلفة..... 13
- شكل 9. تطبيقات الفحم الحيوي المغناطيسي..... 16
- شكل 10. (أ) شجرة الهجليج [41]، (ب) لحاء شجرة الهجليج، (ج) فروع شجرة الهجليج [35]، (د) ثمار شجرة الهجليج [35]..... 18
- شكل 11. صورة فوتوغرافية لعينات الزيوت تحت الدراسة..... 23
- شكل 12. مخطط توضيحي لتحضير الفحم الحيوي (BC)..... 24
- شكل 13. مخطط توضيحي لتحضير أكسيد السبينيل (CFO)..... 25
- شكل 14. مخطط توضيحي لتحضير الفحم الحيوي المغناطيسي (CFO-BC)..... 26
- شكل 15. رسم توضيحي لمراحل تجارب الإزالة الوزنية للزيوت من سطح ماء البحر..... 30
- شكل 16. طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR). (أ) مسحوق لحاء شجرة الهجليج، (ب) الفحم الحيوي 34
- شكل 17. طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR). (أ) أكسيد السبينيل، (ب) الفحم الحيوي المغناطيسي المحضر في خطوتين، (ج) الفحم الحيوي المغناطيسي المحضر في خطوة واحدة، (د) الفحم الحيوي.. 34
- شكل 18. سلوك المواد المحضرة عند التعرض المباشر للمغناطيس. (أ) الفحم الحيوي (BC)، (ب) أكسيد السبينيل (CFO)، (ج) الفحم الحيوي المغناطيسي (CFO-BC)..... 35
- شكل 19. سلوك المواد المغناطيسية المحضرة الموجودة في عند تعرضها للمغناطيس. (أ) أكسيد السبينيل (CFO)، (ب) الفحم الحيوي المغناطيسي (CFO-BC)..... 36
- شكل 20. طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للنفط الخام و مشتقاته..... 37
- شكل 21. تأثير كمية المادة الماصة على الإزالة الوزنية للنفط الخام من سطح مياه البحر..... 39
- شكل 22. تأثير كمية المادة الماصة على الإزالة الوزنية لزيت محرك الديزل من سطح مياه البحر..... 39
- شكل 23. تأثير كمية المادة الماصة على الإزالة الوزنية لزيت محرك الجازولين من سطح مياه البحر. 40
- شكل 24. صورة فوتوغرافية توضح عملية الإزالة الوزنية لبقعة الزيت من سطح ماء البحر..... 40

شكل 25. العلاقة بين كثافة الزيت المستخدم و الإزالة الوزنية. (أ) وزن المادة الماصة 0.01g، (ب) وزن المادة الماصة 0.05g 41

قائمة الجداول

- جدول 1. أشهر حوادث التسرب النفطي على مستوى العالم [4].....7
- جدول 2. المزايا والعيوب للطرق الشائعة المستخدمة في تحضير الفحم الحيوي المغناطيسي [34].....15
- جدول 3. التصنيف النباتي لشجرة الهجليج [42].....18
- جدول 4. بعض المواد النانوية المغناطيسية المستخدمة في إزالة الزيوت المختلفة.....19
- جدول 5. المواد الكيميائية المستخدمة.....21
- جدول 6. الأجهزة المستخدمة.....22
- جدول 7. نتائج تحليل العناصر لمسحوق لحاء شجرة الهجليج (HTBP) و الفحم الحيوي (BC).....31
- جدول 8. نتائج تحليل العناصر لأكسيد السببيل (CFO) و الفحم الحيوي المغناطيسي المحضر في خطوتين (CFO-BC 2step) والمحضر في خطوة واحدة (CFO-BC 1step).....32
- جدول 9. مقارنة نتائج الازالة الوزنية التمحصل عليها من هذه الدراسة مع بعض الدراسات السابقة....42

الملخص بالعربي

في هذا البحث، تم دراسة إمكانية إزالة بقع أو إنسكابات الزيوت من سطح ماء البحر باستخدام الفحم الحيوي المغناطيسي المكون من لحاء شجرة الهجليج وأكسيد السببيل فيرايت (CoFe_2O_4 , CFO). في البداية تم الحصول الفحم الحيوي (BC) بعد حرق مسحوق لحاء شجرة الهجليج عند 600°C لمدة ساعتين في بيئة محدودة الأكسجين. كما تم تحضير أكسيد السببيل فيرايت (CFO) والفحم الحيوي المغناطيسي (CFO-BC) باستخدام طريقة الترسيب المشترك ثم حرق الراسب المتحصل عليه تحت نفس الظروف المستخدمة في تحضير الفحم الحيوي (BC). لتحضير الفحم الحيوي المغناطيسي في خطوتين (CFO-BC 2step) تم استخدام الفحم الحيوي (BC)، بينما مسحوق لحاء شجرة الهجليج لتحضير الفحم الحيوي المغناطيسي في خطوة واحدة (CFO-BC 1step). تم تشخيص وتوصيف المواد المحضرة بواسطة طيف فلورية الأشعة السينية (XRF) ومطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، كما تم تقدير كثافتها الظاهرية. تم استخدام طريقة الإزالة الوزنية (Gravimetric oil removal, GOR) لإزالة بقع الزيوت (النفط الخام، زيت محرك الديزل، زيت محرك الجازولين) من ماء البحر واستخدام أكسيد السببيل والفحم الحيوي المغناطيسي المُحضّر في خطوة واحدة والمُحضّر في خطوتين كمواد ماصة. أظهرت النتائج أن الإزالة الوزنية للزيوت تختلف باختلاف نوع المادة الماصة المستخدمة، حيث كانت أعلى إزالة وزنية للنفط الخام وزيت محرك الديزل تم الحصول عليها باستخدام الفحم الحيوي المغناطيسي المُحضّر في خطوة واحدة (CFO-BC 1step) ثم يليه الفحم الحيوي المغناطيسي المُحضّر في خطوتين (CFO-BC 2step) ثم يأتي بعد ذلك أكسيد السببيل (CFO). بالنسبة لزيت محرك الجازولين فإن أعلى إزالة وزنية له تم الحصول عليها باستخدام أكسيد السببيل ثم بعد ذلك الفحم الحيوي المغناطيسي المُحضّر في خطوة واحدة ثم يليه الفحم الحيوي المغناطيسي المُحضّر في خطوتين. كما أظهرت هذه الدراسة ان للفحم الحيوي المغناطيسي المحضر قدرة على إزالة النفط الخام ومشتقاته من سطح مياه البحر. بالإضافة لذلك، فإن استخدام لحاء الأشجار ككتلة حيوية (متاحة بسهولة، منخفضة التكلفة وصديقة للبيئة) في تحضير الفحم الحيوي المغناطيسي تعتبر طريقة واعدة في التقليل من المخلفات الصلبة الزراعية كالحاء شجرة الهجليج.

الكلمات المفتاحية:

التلوث النفطي، المخلفات الزراعية، الكتلة الحيوية، لحاء الأشجار، الفحم الحيوي، أكاسيد السببيل فيرايت، الفحم الحيوي المغناطيسي

Abstract

In this research, the possibility of using magnetic biochar (MBC) composed of heglig tree bark powder and spinel ferrite (CoFe_2O_4 , CFO) for oil spills removal from seawater surface was investigated. Firstly, the biochar (BC) was obtained after firing the heglig tree bark powder at $600\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 hours in a limited oxygen environment. Then, the preparation of spinel ferrite (CFO) and magnetic biochar (CFO-BC) *via* the co-precipitation method using the same operating conditions employed for BC preparation. The BC was used in the preparation of magnetic biochar in two steps (CFO-BC 2step), whereas the heglig tree bark powder was used for preparing the magnetic biochar in one step (CFO-BC 1step). The prepared materials were characterized by X-ray fluorescence (XRF) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and their apparent densities were also estimated. In addition, the gravimetric oil removal (GOR) method was used oil spill removal (crude oil, diesel engine oil and gasoline engine oil) from seawater using CFO, CFO-BC 1step and CFO-BC 2step as sorbent materials. The obtained results demonstrated that gravimetric oil removal varies according to the type of sorbent material and the highest gravimetric oil spill values for crude oil and diesel engine oil were obtained using CFO-BC 1step, CFO-BC 2step and CFO, respectively. For gasoline engine oil, the highest gravimetric oil removal values were obtained using CFO, CFO-BC 1step and CFO-BC 2step, respectively. This study revealed that the prepared magnetic biochar was able to remove the crude oil and its derivatives from the seawater surface. In addition, using tree bark as biomass (readily available, low-cost and environmental-friendly) for magnetic biochar preparation is a promising method for minimizing agricultural solid waste materials such as heglig tree bark.

Keywords:

Oil pollution, agricultural solid waste, biomass, tree bark. Biochar, spinel ferrites, magnetic biochar

1. المقدمة

1.1 التلوث البيئي

تُعرّف البيئة (Environment) على أنها "الإطار الذي يعيش فيه الإنسان ويحصل منه على مقومات حياته من غذاء وكساء ودواء ومأوى ويمارس فيه علاقاته مع أقرانه من بني البشر" [1]. أما النظام البيئي (Ecosystem) فهو مصطلح "يوضح عناصر البيئة المختلفة أو مكوناتها والتي تشمل الماء والهواء والتربة بالإضافة إلى مختلف الكائنات الحية الدقيقة والجمادات ذات العلاقة" [2].

ويعد التلوث من المشاكل البيئية الكبيرة التي برزت بوضوح خاصة مع مجيء عصر الصناعة، وقد حظيت بالدراسة والإهتمام لما لها من آثار ضارة شملت الإنسان وكذلك ممتلكاته، كما أخلت بالكثير من الأنظمة البيئية السائدة. ونتيجة لخطورته، يوصف التلوث على أنه الوريث الذي حل محل الأوبئة والمجاعات، ويعتقد الكثيرون أن التلوث هو المشكلة الوحيدة للبيئة وبمكافحته يستقيم الحال. وقد إمتد أذى التلوث إلى جميع مناحي حياة الإنسان (المادية والصحية والنفسية والاجتماعية) مما جعله يعيش في قلق وإضطراب مما أدى إلى ما يُعرف بحالة "التمزق البيئي" [1].

ويمكن تعريف التلوث البيئي (Environmental pollution) بأنه "أي تغير فيزيائي أو كيميائي أو بيولوجي مميز يؤدي إلى تأثيراً ضاراً على الهواء أو الماء أو الأرض أو يضر بصحة الإنسان أو الكائنات الحية الأخرى، وكذلك يؤدي إلى الإضرار بالعملية الإنتاجية كنتيجة للتأثير على حالة الموارد المتجددة". ويُعرّف أيضاً بأنه "إدخال أي مادة غير مألوفة إلى أي من الأوساط البيئية، وتؤدي هذه المادة الدخيلة عند وصولها لتركيز ما إلى حدوث تغيير في نوعية وخواص تلك الأوساط" [3]. وبحسب الموسوعة البريطانية (Britannica)، يُعرّف التلوث في البيئة بأنه "إضافة أية مادة (صلبة أو سائلة) أو أي شكل من أشكال الطاقة (مثل الحرارة أو الصوت أو النشاط الإشعاعي) إلى البيئة بمعدل أسرع مما يمكن تفريقه أو تخفيفه أو تحلله أو إعادة تدويره أو تخزينه في شكل غير مؤذ" [4].

1.1.1 الملوثات البيئية

يمكن تصنيف الملوثات حسب نشأتها إلى ملوثات طبيعية وملوثات مستحدثة.

1. **الملوثات الطبيعية:** هي تلك الملوثات التي تنتج من مكونات البيئة ذاتها دون تدخل الإنسان، كالعازات والأتربة التي تقذفها البراكين وحبوب لقاح بعض النباتات الزهرية والجراثيم وغيرها.
2. **الملوثات المستحدثة:** هي تلك الملوثات التي تتكون نتيجة لما إستحدثه الإنسان في البيئة من تقنيات وما إبتكره من إكتشافات، كالمولوثات الناتجة عن الصناعات المختلفة و وسائل المواصلات والتفجيرات النووية وكذلك النفايات الناتجة عن النشاطات البشرية العادية في الريف والمدن [1].

2.1.1 درجات التلوث البيئي

نظراً لأهمية التلوث وخطورته فقد تم تقسيمه إلى عدة درجات متميزة، هي:

1. **التلوث المقبول:** هو درجة من درجات التلوث التي لا تؤدي إلى إخلال توازن النظام البيئي. والتلوث المقبول لا يكون مصحوباً بأي أخطار قد تسبب أي مشاكل بيئية رئيسية.
2. **التلوث الخطر:** هو مرحلة متقدمة من مراحل التلوث والتي عندها تتعدي كمية أو نوعية الملوثات الحد الحرج والذي بدوره سوف يؤثر سلباً على العناصر البيئية الطبيعية والبشرية. وهذه المرحلة من التلوث تتطلب معالجة سريعة وإزالة والملوثات للحد من تأثيراتها السلبية.
3. **التلوث المدمر:** وتمثل هذه الدرجة من التلوث المرحلة التي ينهار فيها النظام البيئي كلياً نظراً لإختلال مستوى إترانه بشكل جذري. بعد حدوث التلوث المدمر يحتاج النظام البيئي وقتاً طويلاً وتدخل بشرياً وتكلفة باهضة لإعادة إترانه. ومن أبرز الأمثلة للتلوث المدمر حادثة تشيرنوبل التي وقعت في المفاعلات النووية في الإتحاد السوفيتي عام 1986م [3].

3.1.1 أنواع التلوث البيئي

يمكن تقسيم التلوث البيئي حسب المكان الذي يحدث فيه التلوث (شكل 1) إلى [3]:

1. تلوث الهواء Air pollution
2. تلوث المياه Water pollution
3. تلوث التربة Soil pollution



شكل 1. التلوث البيئي. (أ) تلوث الهواء، (ب) تلوث المياه، (ج) تلوث التربة [5-7]

4.1.1 تلوث المياه

يقال أن الماء ملوث إذا ما احتوى على مواد غريبة (سائلة أو صلبة، عضوية أو غير عضوية، ذائبة أو غير ذائبة أو كائنات دقيقة) تغير من خواصه الطبيعية والكيميائية والبيولوجية بحيث يلحق أضراراً بالكائنات الحية التي تستعمل الماء أو تتعامل معه ويصبح الماء غير صالحاً للإستهلاك المنزلي أو الزراعة أو الصناعة، وغيرها [3].

5.1.1 تصنيف تلوث المياه

يمكن تصنيف تلوث المياه على أساس خصائص المواد الملوثة وما لتلك الملوثات من آثار مباشرة على البيئة إلى أربعة أصناف هي:

1. **التلوث الفيزيائي (Physical pollution):** ويشمل التغير في اللون، الكثافة، الحرارة، الجسيمات الصلبة، الفاعلية الإشعاعية.
2. **التلوث الفسيولوجي (Physiological pollution):** ويشمل الذوق والرائحة، وتنتج من امتزاج الملوثات بالمياه.
3. **التلوث الكيميائي (Chemical pollution):** ويشمل المواد الكيميائية التي تطرح في المياه وتصنف إلى:
 - أ. المواد العضوية وهي التي تستنفذ الأوكسجين وبالتالي تؤثر في نباتات وحيوانات المنطقة.
 - ب. المواد غير العضوية: كالألاح الذائبة والتي تعد من طبيعية الماء أو كالمواد (العناصر) الثقيلة فيها تسبب السمية مثل الكاديوم والرصاص.
4. **التلوث الأحيائي أو البيولوجي (Biological pollution):** وهو أكثر أنواع التلوث أهمية لتأثيره على الصحة العامة، ويشمل التلوث بالبكتيريا والفيروسات والطفيليات والفطريات [8].

6.1.1 مصادر تلوث المياه

مع إزدياد معدلات النمو السكاني الذي يشهد العالم اليوم، خاصة في البلدان النامية والفقيرة، ترتفع كميات المواد الملوثة للبيئة المائية (صلبة أو سائلة أو غازية) والناجمة من مصادر مختلفة، منها [9]:

- مياه الصرف الصحي.
- استخراج وحرق الوقود الأحفوري.
- تسرب وانسكاب النفط.
- صرف الأسمدة والمبيدات الزراعية.
- صرف المخلفات الصناعية.

2.1 النفط وتلوث المياه

النفط أو البترول (Petroleum) كلمة يونانية الأصل مُركّبة من مقطعين "Petro" و تعني الصخر و "Oleum" و تعني الزيت، أي ان كلمة بترول تعني زيت الصخر نتيجة لتكوينها بين الصخور. كما يُعرف النفط بأنه ذلك المزيج من الهيدروكربونات الذي يتكون بشكل رئيسي من الكربون والهيدروجين، بالإضافة لبعض الشوائب العضوية و الغير عضوية. كما يحتوي النفط أيضاً على كميات ضئيلة من مركبات معقدة من النيتروجين و الأكسجين و الكبريت. يعتبر النفط عنصراً أساسياً في مجتمعنا الصناعي الحديث و حياتنا اليومية، حيث يعد أحد مصادر الطاقة الرئيسية وشريات الحياة لقطاعات عديدة. عرف الإنسان النفط منذ زمن بعيد حيث تم إستخراجه من باطن الارض لأول بصورة تجارية في بولندا عام 1858 ثم في الولايات المتحدة الأمريكية عام 1859م ثم إنتشر في مناطق أخرى على مستوى العالم. و تشمل الصناعة النفطية خمس مراحل أساسية و هي البحث والتنقيب، الاستخراج، النقل، التكرير ثم التوزيع والتسويق [10].

يُعرف التلوث بالنفط عموماً بأنه إطلاق مواد نفطية (عناصر أو مركبات أو مخاليط غازية أو سائلة أو صلبة) إلى عناصر البيئة (الهواء والماء والتربة) مما يسبب تغييراً في وجود هذه العناصر. ويعد التلوث بالنفط من أكثر مصادر تلوث المياه إنتشاراً وتأثيراً، و يؤدي تلوث البحار و المحيطات بالنفط إلى كوارث بالغة الخطورة منها ما يمكن ملاحظته و السيطرة عليه في غضون أيام أو شهور من بداية التلوث، ومنها ما لا يمكن حصره و السيطرة عليه لأن الأثاره البيئية الخطرة المترتبة عليه لا تظهر إلا بعد مرور عدة سنوات [4].

1.2.1 مصادر التلوث بالنفط

توجد العديد من مصادر التلوث البحري بالنفط و مشتقاته، نذكر منها الآتي:

1. إفراغ مياه التوازن لناقلات البترول في البحر. و مياه التوازن هي كمية من مياه البحر تملأ بها ناقلات البحر جزءاً من صهاريجها أثناء رحلتها و هي فارغة للمحافظة على توازنها.
2. الحوادث التي تحدث أثناء عمليات الحفر و التنقيب، و هي تتسبب في تلوث المياه بكميات هائلة.
3. تسرب النفط إلى البحر أثناء عمليات التحميل أو التفريغ في الموانئ النفطية.
4. اشتعال النيران والحرائق بناقلات النفط في عرض البحر.
5. تسرب النفط الخام بسبب حوادث التآكل في الجسم المعدني للناقلة.
6. التسرب بإنفجار آبار النفط في البحر أو بأجهزة إنتاج النفط الموجودة في البحر أو على الشواطئ، أو حدوث تآكل كيميائي في خطوط أنابيب النفط البحرية.
7. الحوادث و التي من أهمها إرتطام ناقلات النفط ببعضها البعض أو بالشعاب المرجانية.

8. تسرب النفط إلى البحر أثناء الحروب كما حدث في حرب الخليج الثانية.

9. التلوث الناتج تنظيف الناقلات، حيث يتم رمي المياه المستخدمة في تنظيف الناقلات و المحتوية على المنظفات و بعض المذيبات في البحر مسببة التلوث لمياهه [3, 4].

2.2.1 آثار و أضرار التلوث النفطي

يؤدي التلوث بالنفط إلى مجموعة من الأضرار أو الآثار البيئية بالغة الخطورة، منها مايمكن السيطرة عليه من بداية التلوث و بعضها الآخر لا يمكن السيطرة عليه وتمتد آثاره لسنوات، كما ذكرنا مسبقاً. من الآثار البيئية مايلي [11, 12]:

1. آثار التلوث النفطي على التربة

يعتبر النفط من أخطر مصادر تلوث التربة (شكل 2أ) وتحويلها إلى تربة عقيمة غير صالحة للحياة النباتية والحيوانية، فالنفط الخام يحتوي على مركبات نفطية ضارة (عضوية أو غير عضوية).

2. آثار التلوث النفطي على الغلاف الجوي

يؤدي إحتراق النفط (شكل 2ب) إلى انبعاث العديد من أخطر الغازات والمركبات السامة مثل أول اكسيد الكربون وثاني اكسيد الكربون وثاني اكسيد الكبريت واكاسيد النيتروجين وكبريتيد الهيدروجين والمركبات الهيدروكربونية والهالوجينات والمواد المشعة، ناهيك عن الأضرار التي يلحقها بالنباتات وصعوبة التنفس بالنسبة للإنسان والحيوان.

3. آثار التلوث النفطي على البيئة البحرية

اصبحت ظاهرة تلوث البحار والمحيطات بالنفط من المشكلات الخطرة لما له من سمية واضحة وتأثيرات ضارة على البيئة البحرية نفسها (شكل 2ج)، ومن أهم هذه الآثار:

أ. التأثير على الاحياء البحرية.

ب. التأثير على الثروة السمكية وصيد الأسماك

ج. التأثير على الطيور المائية.

د. التأثير على العوالق النباتية (شكل 2د) والطحالب البحرية.

هـ. التأثير على مشاريع مياه الشرب، حيث يعتبر النفط ومخلفاته من أصعب المشاكل التي تواجه

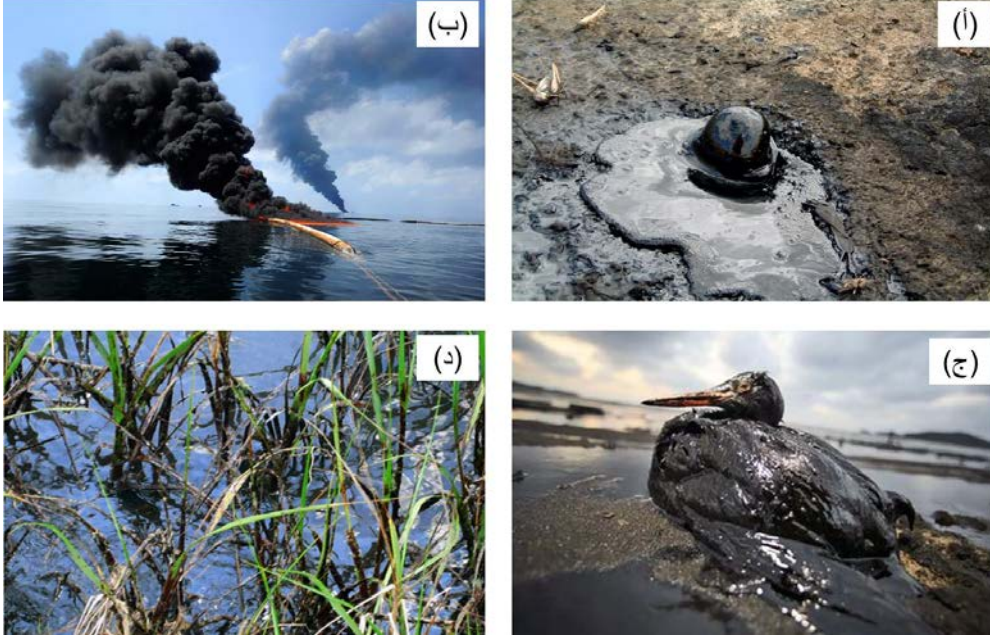
القائمين على معامل التقطير والتحلية لمياه البحر، حيث ان البقع النفطية الناتجة من التسرب

النفطي لها إمكانية تأثير على جودة المياه المنتجة للشرب.

و. فساد وخرق السلاسل الغذائية للمياه البحرية.

4. آثار التلوث النفطي على الإقتصاد

يؤدي تلوث البحار و المحيطات بالنفط إلى إضراراً بالأنشطة السياحية (الساحلية و البحرية)، كما يتسبب في تعطل أنشطة الصيد و سلامة الأغذية البحرية. التلوث بالنفط يتسبب في خسائر إقتصادية كبيرة بسبب تعطل حركة السفن و التبادلات التجارية، إضافة للتكلفة المرتفعة لعملية تنظيف الأماكن المتضررة.



شكل 2. آثار التلوث النفطي على: (أ) التربة، (ب) الهواء، (ج) الطيور المائية، (د) النباتات [13-16]

3.2.1 أشهر حوادث التسرب النفطي في العالم

العديد من حوادث تسرب النفط وقعت على مستوى العالم أدت إلى كوارث بيئية خطيرة، و إستمر بعضها لفترات طويلة، منها ما كان بسبب الحروب و بعضها كان بسبب أخطاء من قبل شركات استخراج النفط. من أشهرها حادثة ديب ووتر هورايزون في خليج المكسيك عام 2010م، (شكل 3). الجدول 1 يضم بعض أشهر حوادث تسرب النفط على مستوى العالم [4].



شكل 3. صور فوتوغرافية لحادثة التسرب النفطي في خليج المكسيك (ديب ووتر هورايزون) [17]

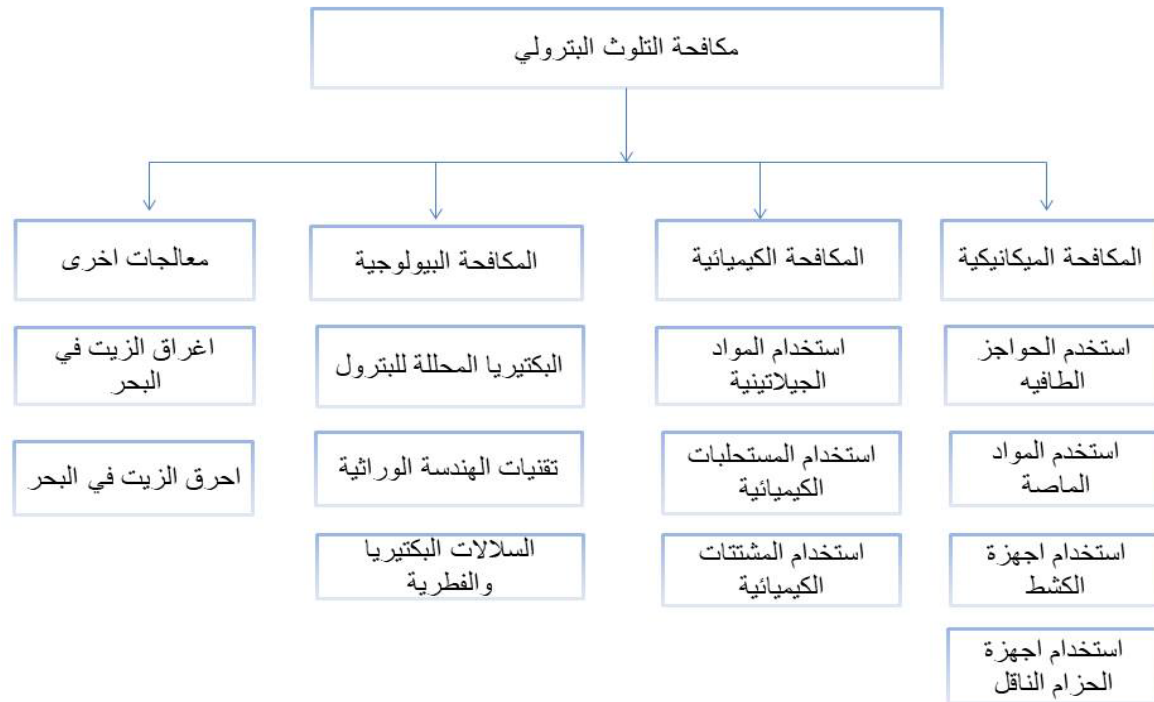
جدول 1. أشهر حوادث التسرب النفطي على مستوى العالم [4]

الكمية المسربة	الضحايا	المكان	التاريخ	التسرب النفطي
3.33 مليون برميل (140 مليون جالون)	لا يوجد	المكسيك	1979/6/3	بئر إكستوك 1 Ixtoc 1
2.14 مليون برميل (90 مليون جالون)	26 حالة وفاة	قبالة ساحل ترينيداد وتوباغو مقابل سواحل فنزولا	1979/7/19	الناقلتان "أتلانتيك إمبريس/أيجيان"
1.9 مليون برميل (80 مليون جالون)	11 حالة وفاة	الخليج العربي، إيران	1983/1/24	الناقلة "نوروز"
1.88 مليون برميل (حوالي 79 مليون جالون)	لا يوجد	80 كيلومتراً قبالة خليج "تابل" - جنوب إفريقيا	1983/8/6	الناقلة "كاستيلودي بيلفر"
12.4-9.05 مليون برميل (380-520 مليون جالون)	لا يوجد	الخليج العربي والكويت- ميناء الأحمدى والجزر الصناعية الكويتية	1991/1/19	آبار منطقة الخليج
50 ألف طن (حوالي 350 برميلاً)	وفاة 6 أشخاص	7 أميال عن ساحل جنوة- إيطاليا	1991/4/11	الناقلة "أم تي هيفن"
1.21 مليون برميل (81 مليون جالون)	وفاة 5 أشخاص	1300 كيلومتر قبالة ساحل أنجولا	1991/5/28	الناقلة "إيه بي تي سمر"
4.9 مليون برميل (395 مليون جالون)	11 حالة وفاة	خليج المكسيك	2010/4/22	الناقلة "ديب ووتر هورايزن"

4.2.1 طرق مكافحة التلوث النفطي

وصول النفط أو الانسكابات النفطية إلى الشاطئ قد يكون آخر مؤشر على وقوع حادث تلوث نفطي داخل البحر، وطبقاً لكمية ونوع النفط قد يتطلب الأمر تنظيم استجابة لإجراء عملية التنظيف لإزالة النفط و للحيلولة دون إعادة تجمعه وتأثيره على المناطق المحيطة. ويُشكّل التقييم السريع لحجم وكمية بقايا النفط ومدى انتشاره على الساحل وطبيعته وإمكانية الوصول إليه قيمة كبيرة في تحديد النطاق المناسب لعملية التنظيف وتنظيم القوى البشرية والمعدات المناسبة لإزالة التلوث [12]. هناك العديد من أنظمة مكافحة التلوث النفطي أو التسرب النفطي الحادث (شكل 4)، فمنها ما هو ميكانيكي (كاستخدام

المواد الماصة) يتم البحث فيه وتطويره باستمرار وما هو كيميائي يعتمد على المواد الكيميائية (كإستخدام المشتتات الكيميائية) لإزالة التلوث، وما هو بيولوجي يعتمد على الكائنات الدقيقة كالبكتيريا [3]. من بين هذه الطرق، إستخدام المواد الماصة لإزالة بقع الزيت تعتبر من الطرق المفضلة وذلك لأنها صديقة للبيئة، كذلك لإمكانية توفر العديد من المواد الماصة، تكلفتها المنخفضة، إستهلاك المنخفض للطاقة وكفاءتها العالية في إزالة الزيوت، وغيرها [18, 19]. وتعتبر المواد النانوية المغناطيسية من بين المواد الواعدة كمادة ماصة لإزالة البقع أو الانسكابات النفطية نظراً لخصائصها الفريدة التي سوف يتم ذكرها لاحقاً.



شكل 4. طرق مكافحة التلوث بالنفط [3]

3.1 المخلفات الزراعية الصلبة

المخلفات الزراعية الصلبة (Agricultural solid wastes) هي كل ما يتخلف أو يتبقى بعد الحصول على المنتج الزراعي الرئيسي، أي أنها عبارة عن بقايا المنتجات الزراعية (نباتية أو حيوانية أو سمكية) والتي تبقى أثناء المراحل المختلفة التي تمر بها المنتجات الزراعية لتصل لصورتها النهائية الصالحة للاستهلاك و الاستعمال الأدمي، لذا من الأفضل تسميتها بالنواتج الثانوية (By-products) [20].

يعتبر القطاع الزراعي من القطاعات الرئيسية التي تتسبب في إنتاج أكبر كميات من المخلفات الزراعية الصلبة (شكل 5)، والتي بالسماح بتراكمها بشكل عشوائي قد تشكل مصدر إزعاج للصحة العامة وتهديد للأمن الغذائي، كما يمكن إستخدامها كمواد خام للإقتصاد الحيوي. ان إعادة تدوير المخلفات الزراعية الصلبة له فوائد عديدة تشمل الحد من انبعاثات غازات الاحتباس الحراري، واستخدامها كوقود أحفوري كمساهمة بشكل كبير في تطوير التقنيات الصديقة للبيئة، وخلق الوظائف، وإنتاج الطاقة الحيوية والتحويل الحيوي للنفايات الزراعية الصلبة إلى علف الحيوانات، وغيرها [21].



شكل 5. صور لبعض النفايات الزراعية الصلبة [22]

لحاء الأشجار (شكل 6) هو الطبقة الخارجية لسيقان وفروع النباتات الخشبية، وهو أحد أكثر المصادر الحيوية وفرة على مستوى العالم. لحاء الأشجار عادة ما يتم الحصول عليه من العمليات الصناعية مثل

إنتاج الأخشاب المستديرة (الاعمدة الخشبية)، وغيرها [23]. في عام 2008م، بلغ الإنتاج العالمي من الأخشاب المستديرة حوالي 1.542 مليون متر مكعب، وبالتالي تم إنتاج ما يقرب من 200 مليون متر مكعب من اللحاء [24]. في العديد من العمليات الصناعية (على سبيل المثال معالجة الأخشاب)، يعد اللحاء كأحد النفايات أو المخلفات الزراعية الصلبة التي قد تكون أحد مصادر التلوث البيئي. في استراتيجيات إدارة النفايات الصلبة، يتم استخدام مدافن النفايات والحرق في بعض البلدان للتخلص من لحاء الأشجار، إلا ان مدافن النفايات ليس الخيار الأفضل في البلدان ذات المساحات الصغيرة المتاحة حيث يجب أن تؤخذ جودة التربة والهواء في الاعتبار عند حرق اللحاء [23]. ونظراً لتركيبه الكيميائي المعقد (اللجنين، السليلوز و الهيميسليلوز)، يجد لحاء الأشجار تطبيقات على نطاق واسع كإنتاج العديد من المواد مثل الفلين، الألياف، الزيوت الحيوية وغيرها. كما يمكن استخدامه في إنتاج الطاقة والاسمدة وفي مجال تنقية المياه من الملوثات. إن استخدام لحاء النباتات في مجال تنقية المياه من الملوثات (الأصباغ، المعادن الثقيلة و التلوث بالنفط) يوفر وسيلة منخفضة التكلفة وفعالة للتقليل من النفايات الزراعية الصلبة وإعادة تدويرها، وبالتالي الاستفادة منها من الناحيتين البيئية والاقتصادية [23, 25].



شكل 6. لحاء الشجر [26]

4.1 أكاسيد السبينيل النانوية المغناطيسية

المواد النانوية (Nanomaterials) يمكن تعريفها بأنها تلك الفئة المتميزة من المواد المتقدمة التي يمكن إنتاجها بحيث تتراوح مقاييس أبعادها أو أبعاد حبيباتها الداخلية بين 1 نانومتر إلى 100 نانومتر. وقد أدى صغر أحجام ومقاييس تلك المواد إلى أن تسلك سلوكاً مغايراً للمواد التقليدية كبيرة الحجم التي تزيد أبعادها على 100 نانومتر، وأن تتوفر بها صفات وخصال شديدة التميز. وتجد المواد النانوية تطبيقات عديدة في مجالات مختلفة، مثل مجال الطب و صناعة الأدوية، و الفحص الطبي وكذلك في مجال حماية البيئة وإزالة ملوثاتها. ويعد مجال حماية البيئة وإزالة الملوثات (مثل ملوثات المياه) من أبرز التطبيقات التي توليها تكنولوجيا النانو (Nanotechnology) إهتماماً كبيراً، حيث تهدف هذه التقنية إلى [9]:

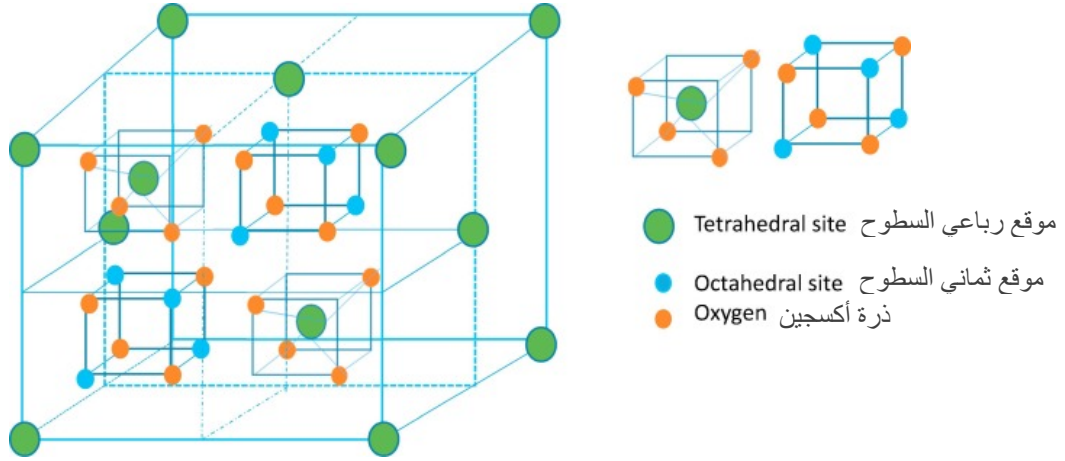
- إزالة الملوثات البيئية المتركمة على مدار السنوات السابقة وتنظيف البيئة منها.
- تطوير و تحديث الطرق والتقنيات الحالية المستخدمة في إزالة الملوثات.
- حماية البيئة من أي مشاكل بيئية مستقبلية وذلك بإبتكار أنظمة تنبؤ حديثة.
- الحصول على طاقة نظيفة وذلك بإنتاج مواد نانوية متقدمة وتقديم طرق فعالة ورخيصة.

الجسيمات النانوية المغناطيسية (Magnetic nanoparticles, MNPs) هي فئة من الجسيمات متناهية الصغر والتي يمكن معالجتها باستخدام المجال المغناطيسي. تتألف هذه الجزيئات عادة من العناصر المغناطيسية مثل الحديد (Fe)، النيكل (Ni) و الكوبالت (Co) والمركبات الكيميائية المرتبطة بها. لقد تم التركيز في الآونة الأخيرة على هذه الجسيمات نظراً لإمتلاكها للعديد من الخصائص المميزة، مثل المغناطيسية العالية حيث يمكن فصلها عن المحاليل المائية بإستخدام مغناطيس دون الحاجة إلى إستخدام طرق الفصل التقليدية كالترشيح أو الطرد المركزي، المساحة السطحية العالية، تكلفة التحضير المنخفضة، السمية المنخفضة، الأستقرار الكيميائي، الملائمة البيولوجية (biocompatibility) وسهولة تغليف سطحها بمواد عضوية أو غير عضوية أو بوليمرات [27].

أكاسيد السبينيل (Spinel oxides) أو السبينلات (Spinel) تعتبر من بين أهم المواد النانوية المغناطيسية. وهي أكاسيد العناصر الانتقالية المختلطة ذات الصيغة العامة AB_2O_4 وتأخذ هذه الأكاسيد أسماها من معدن السبينيل ($MgAl_2O_4$). وبصورة عامة فإن A يمثل أيون ثنائي التكافؤ (Zn^{2+} ، Mg^{2+} ، Fe^{2+} ، Co^{2+} ، Ni^{2+} ، وغيرها) بينما يمثل B أيون ثلاثي التكافؤ (Fe^{3+} ، Co^{3+} ، Cr^{3+} ، Mn^{3+} ، Al^{3+} وغيرها [28].

مركبات السبينيل فيرايت (Spinel ferrite, SF) النانوية المغناطيسية تعتبر من أكاسيد السبينيل التي تحتوي على أيونات الحديد الثلاثي. هذه الأكاسيد لها الصيغة العامة ($M^{2+}Fe_2^{3+}O_4$) حيث M^{2+} تمثل

(Unit cell) وحدة الخلية (29, 30]. Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} وغيرها). للسينيل فيرايت (MFe_2O_4) يوجد بها ستعة و تسعون (96) فجوة أو موقعاً متداخلاً (64 في رباعي السطوح و32 في ثماني السطوح) بين ذرات الأكسجين المرصوصة. يحتوي التركيب البلوري لـ MFe_2O_4 على نظام مكعبي ممتثل و فضاء مجموعة (Space group) أو زمرة فراغية $Fd3m$. وتحتوي وحدة الخلية لأكسيد السينيل فيرايب على ثمانية صيغ تركيبية ($8(MFe_2O_4)$ أو $M_8Fe_{16}O_{32}$) حيث يشكل اثنان و ثلاثون (32) أنيون أكسجين بنية مكعبية ممركرة الوجه (Face centred cubic,) مع 8 كاتيونات تشغل أربعة وستون (64) فجوة متداخلة في رباعي السطوح (Tetrahedral site) أو (مواقع A) و يبقى 16 كاتيونات تشغل نصف 32 موقعاً في ثماني السطوح (Octahedral site) أو (مواقع B) تضيي للبنية البلورية للسينيل فيرايت [30]. شكل 7 عبارة عن مخطط توضيحي للبنية البلورية للسينيل فيرايت [30].



شكل 7. البنية البلورية للسينيل فيرايت [30]

ومن الجدير بالذكر أن أكاسيد السينيل فيرايت تمتلك الخواص أو المواصفات التالية [29, 30]:

- الخواص المغناطيسية الممتازة.
- مساحة السطح النوعية الكبيرة.
- يمتلك سطحها عدد كبير من المواقع الفعالة.
- الثبات الكيميائي العالي.
- سهولة تحضيرها وتحويلها إلى الشكل المطلوب.
- الفعالية من حيث التكلفة (Cost-effectiveness).
- سهولة إستعادتها وإعادة إستعمالها (Easily recovered and reused).
- إمكانية تحويل سطحها أو إضافة مجموعة وظيفية له.

نظراً لخواصها المتعددة، تجد أكاسيد السببيل فيرايت تطبيقات واسعة في عدة مجالات [30]، منها: مجال حساسات الغازات، الأجهزة المغناطيسية، تنقية المياه من الملوثات العضوية (كالاصباغ، المبيدات المضادات الحيوية، الفينولات، بقع النفط) والغير عضوية (الكاتيونية كالعناصر الثقيلة والانيونية كمجموعة الفوسفات)، الطب، الحفارات غير المتجانسة، التحفيز الضوئي، بطاريات إعادة الشحن وتصنيع الأمونيا كهروكيميائياً، كما هو موضح بالشكل 8 بعض مجالات استخدام مركبات فيرايت السببيل، كما يوضح بعض تطبيقاتها في هذه المجالات.



شكل 8. بعض تطبيقاتها أكاسيد السببيل فيرايت في المجالات المختلفة

5.1 الفحم الحيوي المغناطيسي

الفحم الحيوي (Biochar, BC) هو منتج صلب غني بالكربون يتم الحصول عليه من الانحلال الحراري للكتلة الحيوية (Biomass) ذات المنشأ النباتي في غياب أو في وجود جزئي للأكسجين [31]. للفحم الحيوي العديد من الخواص مثل قدرته العالية للأحفاظ بالمياه، مساحة سطحه و مسامية العاليتين و السطح الغني بالمجموعات الوظيفية المحتوية على الأكسجين [32]. بسبب هذه الخواص تم استخدام الفحم الحيوي في العديد من التطبيقات مثل التقليل من انبعاث الغازات الضارة (CO_2 ، N_2O و CH_4)، تخزين الطاقة، التحسين من خصائص التربة الزراعية للرفع من إنتاجيتها، في مجال الحفازات وكذلك في مجال تنقية المياه من الملوثات العضوية (كالأصبغ، المضادات الحيوية و المبيدات الحشرية) والغير عضوية (كالعناصر الثقيلة و العناصر المشعة)، و غيرها [31, 32]. بالرغم من استخدام الفحم الحيوي بنجاح في إزالة الملوثات من المياه، إلا ان فصل مسحوق الفحم الحيوي بعد إزالة الملوثات من المحاليل المائية يتطلب عملية الطرد المركزي أو الترشيح، وتعتبر من عيوب الفحم الحيوي التي تحد من استخدامه على نطاق واسع (Large-scale) في معالجة المياه الملوثة. لذلك فانه من الضروري التغلب هذا القصور حتى يمكن الاستفادة منه في مجال معالجة المياه [33]. وقد تم اقتراح استخدام الفحم الحيوي المغناطيسي للتغلب على هذه المشكلة المتعلقة بفصل الفحم الحيوي من المحاليل المائية.

الفحم الحيوي المغناطيسي (Magnetic biochar, MBC) هو نوع من الفحم الحيوي المركب (Composite) المحمل أو المحتوي على مواد مغناطيسية (مثل Fe، Co، Ni). الفحم الحيوي المغناطيسي لا يحتفظ فقط بالخصائص الممتازة سالفة الذكر للفحم الحيوي، لكن أيضاً يمتلك خصائص الفصل المغناطيسي حيث يمكن فصله بسهولة من المحاليل المائية باستخدام مغناطيس خارجي. بفضل خصائص الفصل المغناطيسي، أصبح من الممكن تجديد و إعادة استخدام الفحم الحيوي [33, 34]. توجد العديد من المواد الأولية التي يمكن استخدامها في تحضير الفحم الحيوي المغناطيسي. يمكن تقسيمها هذه المواد الأولية إلى [34]:

- مزيج من الكتلة الحيوية و المواد البادئة المغناطيسية (أملاح العناصر الانتقالية).
- نفايات الكتلة الحيوية المحتوية على الحديد.

يوجد العديد من الطرق الشائعة لتحضير الفحم الحيوي المغناطيسي منها:

1. التثريب - الانحلال الحراري Impregnation-pyrolysis

في هذه الطريقة يتم تثريب الكتلة الحيوية أولاً في المحلول المحتوي على المواد المغناطيسية ثم يتم معالجتها حرارياً في بيئة محدودة الأكسجين.

2. الترسيب الكيميائي المشترك Chemical co-precipitation

في هذه الطريقة يتم وضع الفحم الحيوي في المحلول المحتوي على المواد المغناطيسية ثم يتم إضافة محلول قلوي مثل هيدروكسيد الصوديوم حيث يتكون راسب على سطح الفحم الحيوي.

3. الطريقة الحرارية غير المائية Solvothermal method

في هذه الطريقة يتم خلط الفحم الحيوي مع محلول المواد المغناطيسية ثم يتم إجراء تفاعل غير متجانس في الأوتوكليف عند 100-300 °C للحصول على الفحم الحيوي المغناطيسي.

4. الترسيب المشترك المختزل Reductive co-precipitation

عادةً ما يحضر الفحم الحيوي المغناطيسي بهذه الطريقة عن طريق إضافة عامل مختزل (مثل NaBH_4) إلى محلول مختلط من ملح الحديد والفحم الحيوي، يتم إختزال $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ إلى Fe^0 حيث يترسب على سطح الفحم الحيوي ويتم الحصول على الفحم الحيوي المغناطيسي.

جدول 2 يوضح أهم مزايا وعيوب الطرق الشائعة المستخدمة في تحضير الفحم الحيوي المغناطيسي (MBC).

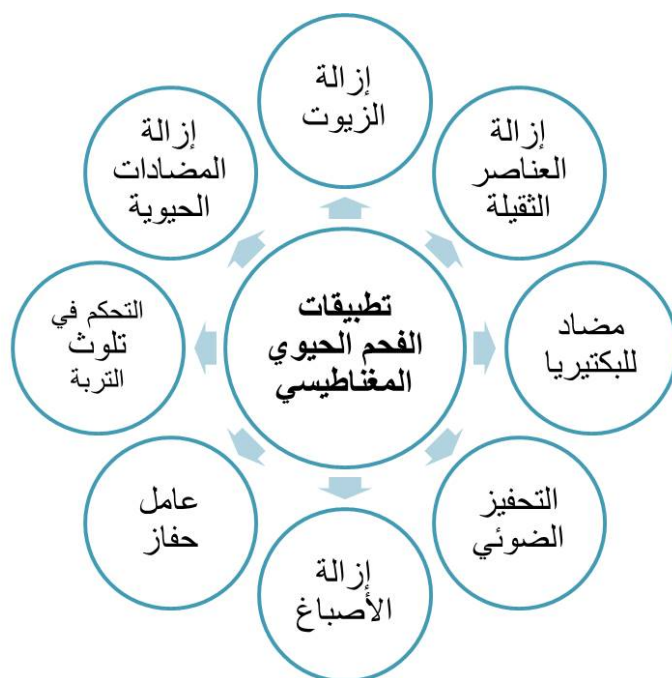
جدول 2. المزايا والعيوب للطرق الشائعة المستخدمة في تحضير الفحم الحيوي المغناطيسي [34].

العيوب	المزايا	طريقة التحضير
<ul style="list-style-type: none">- سيتم إنتاج ملوثات الغاز والقطران أثناء الإنحلال الحراري- سيحدث التلوث الثانوي بسبب المعالجة الغير السليمة- تحتاج إلى درجة حرارة انحلال حراري أعلى من ($300^{\circ}\text{C}-1000^{\circ}\text{C}$) مما يؤدي الى ارتفاع استهلاك الطاقة	<ul style="list-style-type: none">- يتم الانتهاء من مغنطة الانحلال الحراري لـ BC في نفس الوقت- يمكن تحضير MBC من خطوة واحدة، والعملية بسيطة- يتمتع MBC المتحصل عليه بثبات جيد وترشيح أقل للمعادن- ينتج سائل نفايات أقل أثناء التحضير	التشريب الانحلال الحراري Impregnation-pyrolysis
<ul style="list-style-type: none">- يجب إدخال عدد كبير من الكواشف القلوية ، مما يزيد من التكلفة- تحتاج مياه الصرف القلوية إلى المعالجة	<ul style="list-style-type: none">- يتميز MBC المتحصل علي بثبات ممتاز وتقليل ترشيح المعادن- لا يلزم وجود درجة حرارة عالية	الترسيب الكيميائي المشترك Chemical co-precipitation

<ul style="list-style-type: none"> - استقرار MBC بشكل عام أسوأ قليلاً من الطريقتين المذكورتين أعلاه - تحتاج عادةً إلى إدخال الكواشف القلوية أو المواد المختزلة أو المواد الخافضة للتوتر السطحي لتحسين استقرار MBC 	<ul style="list-style-type: none"> - يكون التفاعل خفيفاً ولا يحتاج إلى درجة حرارة عالية (100-300 °C) - لا حاجة للجفاف عند استخدام الحمأة ككتلة حيوية 	<p>الطريقة الحرارية الغير مائية Solvothermal method</p>
<ul style="list-style-type: none"> - المواد المختزلة المضافة سامة، لذلك يجب تخزينها واستخدامها بشكل صحيح، وينبغي النظر في المعالجة اللاحقة - يتولد الهيدروجين عادة أثناء عملية التحضير، لذا يجب تجنب بعض مخاطر المحتملة 	<ul style="list-style-type: none"> - يمكن تحميل MBC بمعدن صفري التكافؤ - الـ MBC المتحصل علي لديه قابلية اختزال قوية واستقرار جيد - كفاءة إنتاج عالية 	<p>الترسيب المشترك المختزل Reductive co-precipitation</p>

BC = Biochar, MBC = Magnetic biochar

الفحم الحيوي المغناطيسي يجد استخدامات واسعة في العديد من المجالات المختلفة مثل تنقية المياه من الملوثات (كالاصباغ وبقع الزيوت)، وكعامل مضاد للبكتيريا وفي مجال الحفازات الضوئية وغيرها من المجالات، كما هو موضح بالشكل 9 [31].



شكل 9. تطبيقات الفحم الحيوي المغناطيسي

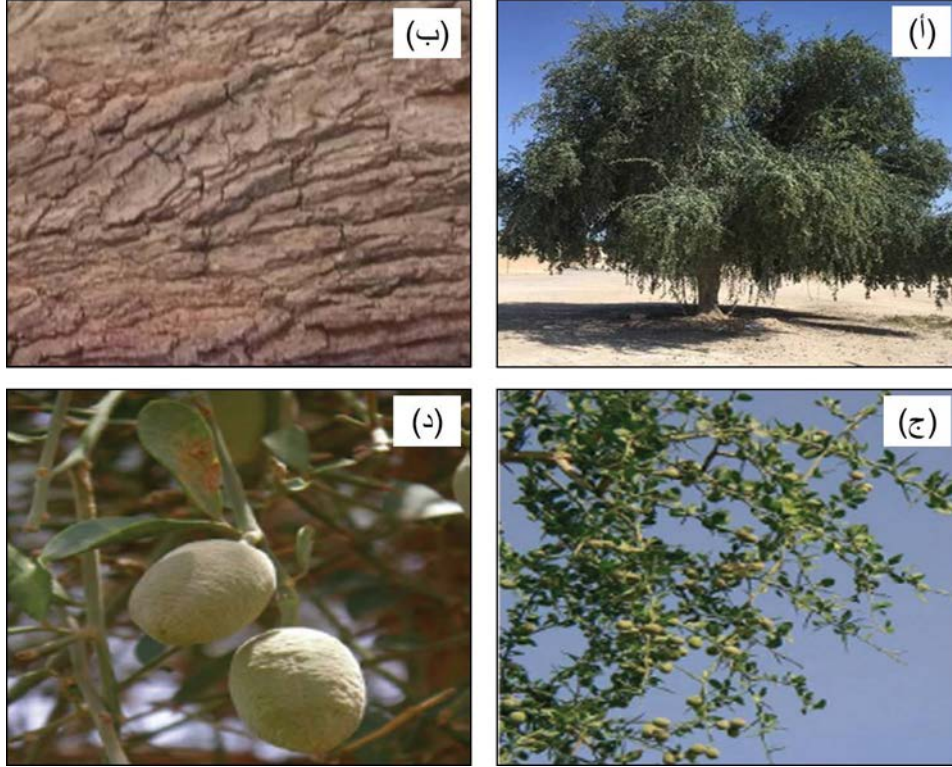
6.1 شجرة الهجليج

شجرة الهجليج (Heglig tree)، وتُعرف أيضاً بثمره الصحراء (Desert date)، تتواجد و تنتشر بشكل واسع في الاراضي الجافة في إفريقيا وجنوب آسيا. تمتاز هذه الشجرة بالمرونة حيث انها تتكيف أو تتلائم مع الظروف المناخية المختلفة [35]. لهذه الشجرة مجموع جذرى عميق يغوص إلى داخل التربة ولها لحاء قوى يحميها من الجفاف كما انها لا يمكن أن تتأثر بحرائق الحشائش. شجرة الهجليج (شكل 10أ) دائمة الخضرة يصل طولها إلى 10 أمتار وتفقد أوراقها فقط عند شدة الجفاف ولكنها تستعيدتها بسرعة. للشجرة جذع قصير غالبا ما يتفرع من قرب القاعدة، وفروعها مسلحة بأشواك صفراء أو خضراء شائكة يصل طولها إلى 8 سم (شكل 10ج)، ولون لحائها (شكل 10ب) من رمادي إلى بني غامق شديد التشقق. أما ثمارها (شكل 10د) فهي خضراء صغيرة وتتحول إلى اللون الأصفر الباهت عندما تنضج ولها مذاق بين المر والحلو، علماً بأن الشجرة تبدأ بالزهور في سن 5 إلى 7 سنوات ويبلغ الحد الأقصى لإنتاج البذور عندما تكون الأشجار من 15 إلى 25 عام [36]. تحتوي أوراق شجرة الهجليج على الصابونين، فورانوكومارين، وفلافونويد وهي كيرسيتين، 3-جلوكوزيد، كيرستين-3-روتينوسيد، 3-جلوكوزايد. كما تحتوي الفاكهة من 1.2 إلى 1.5% من البروتين و35 إلى 37% من السكريات و15% من الأحماض العضوية، بينما تحتوي الحبوب من 45 إلى 46.1% زيت وبروتين بنسبة 32.4%. يحتوي الزيت بشكل أساسي على أحماض (بالميتيك، ستاريك، أوليك، ولينوليك). كما تحتوي أوراقها وحبوب الفاكهة على ستة غلوسيدات ديوسجينين بما في ذلك ثنائي وثلاثي ورباعي كلوكوسيدات. أما اللحاء يحتوي على فورانوكومارين بيغيتين وثنائي هيدروفيورانوكامين د- مارميرين وحمض الفانيليك وحمض السرينجيك ومركب اليفاتي طويل السلسلة [35]. جدول 3 يتضمن التصنيف النباتي لشجرة الهجليج.

تستخدم هذه الشجرة على نطاق واسع في طب الأعشاب التقليدي وإعداد الطعام، خاصة في إفريقيا وجنوب آسيا، حيث يمكن استخدامها في علاج الكثير من الامراض منها: تنظيف الجروح المصابة و كجيرة للكسور المصحوبة بجروح، علاج الجمره الخبيثة، اليرقان، وعدوى الديدان المعوية، الملاريا، الزهري، الصرع، الإمساك، الإسهال والبواسير، آلام المعدة، علاج آلام الأسنان، الربو والحمى وغيرها من الأمراض الأخرى. بالإضافة لذلك، يستخدم الزيت المستخرج من نبات الهجليج في صناعة محضرات التجميل و الصابون، كما تستخدم أغصانها الشائكة كسياج، و تستخدم أخشابها و لحاء في صناعة فحم حيوي جيد النوعية [37].

بالإضافة للإستخدامات السالفة الذكر لشجرة الهجليج، فقد تم مؤخراً دراسة إمكانية استخدامها في مجال تنقية المياه من الملوثات العضوية (الأصباغ) و الغير عضوية (العناصر الثقيلة). في بعض الدراسات تم استخدام الكربون المنشط المحضر من قشور ثمار شجرة الهجليج في إزالة كل من صبغة الميثيلين الأزرق

وأيونات المعادن الثقيلة (Ni^{2+} and Cu^{2+}) من المحاليل المائية [38, 39]. كما تم مؤحراً إزالة صبغة الميثيلين الأزرق من المحاليل المائية باستخدام مسحوق لحاء شجرة الهجليج ومسحوق قشور ثمرة الهجليج المنشط بحمض الفوسفوريك [36, 40].



شكل 10. (أ) شجرة الهجليج [41]، (ب) لحاء شجرة الهجليج، (ج) فروع شجرة الهجليج [35]، (د) ثمار شجرة الهجليج [35]

جدول 3. التصنيف النباتي لشجرة الهجليج [42]

النبات	المملكة
النباتات الوعائية	القسم
الرطريضية	الفصيلة
الرطريديات	الرتبة
القطباوات	العائلة
الهجليج	الجنس
ثنائية الفلقة	الصف

7.1 الدراسات السابقة

في الدراسات السابقة، تم استخدام العديد من المواد النانوية المغناطيسية كأكاسيد الحديد (Iron oxides) وأكاسيد فيرايت السبينل (Spinel ferrites) ومركباتها (Composites) كمواد ماصة لازالة بقع او انسكابات الزيوت (oil spills) من اسطح المياه نظراً للخصائص المميزة سالفة الذكر. الجدول 4 يستعرض بعض الأمثلة لإستخدام المواد النانوية المغناطيسية لإزالة أنواع مختلفة من الزيوت [27, 43-50]. من الجدول يمكن أيضاً ملاحظة ان عدد قليل جداً من الدراسات تم فيها إستخدام الفحم الحيوي المغناطيسي لازالة الزيوت من أسطح المياه، و هو ما يمثل أحد الفجوات البحثية في هذا المجال.

جدول 4. بعض المواد النانوية المغناطيسية المستخدمة في إزالة الزيوت المختلفة

المرجع Reference	الازالة الوزنية (GOR) (g/g)	نوع الزيت (Oil type)	مادة الامتصاص (Absorbent)
[43]	2.16	Crude oil	Fe ₃ O ₄
[43]	3.52	Motor oil	Fe ₃ O ₄
[44]	25.1	Crude oil	γ-Fe ₂ O ₃ /GC
[45]	3.31	Crude oil	Fe ₃ O ₄ -BC (MBC)
[45]	5.70	Crude oil	Fe ₃ O ₄ -BC (LMBC)
[45]	6.18	Crude oil	Fe ₃ O ₄ -BC (MLBC)
[46]	6.13-23.00	Crude oil	ZnFe ₂ O ₄
[46]	7.42-27.65	Diesel oil	ZnFe ₂ O ₄
[46]	7.01-22.62	Gasoline oil	ZnFe ₂ O ₄
[46]	9.93-30.54	Used motor oil	ZnFe ₂ O ₄
[47]	5.50-13.72	Crude oil	CoFe _{1.9} Zn _{0.1} O ₄
[47]	8.86-14.99	Diesel oil	CoFe _{1.9} Zn _{0.1} O ₄
[47]	8.06-18.23	Motor oil	CoFe _{1.9} Zn _{0.1} O ₄
[47]	5.24-10.58	Hydraulic oil	CoFe _{1.9} Zn _{0.1} O ₄
[48]	15.11	Motor oil	PS/NiFe ₂ O ₄
[49]	18.07	Motor oil	PVDF/CoFe ₂ O ₄
[50]	11.50	Lubricant oil	CoFe ₂ O ₄ /sawdust
[27]	1.45-11.29	Crude oil	ZnFe ₂ O ₄ -CTAB
[27]	8.96-48.54	Diesel oil	ZnFe ₂ O ₄ -CTAB
[27]	8.82-51.80	Gasoline oil	ZnFe ₂ O ₄ -CTAB
[27]	1.45-17.73	Used motor oil	ZnFe ₂ O ₄ -CTAB

BC = Biochar, CTAB = Cetyltrimethylammonium bromide, GC = Ground Coffee, LMBC = Lauric Acid-Coated Magnetite-Bearing Biochar, MLBC = Magnetite-Bearing Magnetic Biochar Coated with Lauric Acid, PS = Polysulfone, PVDF = Polyvinylidene

8.1 أهداف البحث

تجد أكاسيد السببيل فيرايت النانوية المغناطيسية ولحاء الاشجار (كالحاء شجرة الهجليج) إستخدامات واسعة في عدة مجالات خاصة في مجال تنقية المياه من الملوثات نظراً لخصائصهما المميزة سألفة الذكر. لذا من المتوقع الحصول على فحم حيوي مغناطيسي بموصفات جيدة بإستخدام مسحوق لحاء شجرة الهجليج الحيوية وأكسيد السببيل النانوي المغناطيسي من نوع فيرايت الكوبلت (CoFe_2O_4 , CFO) وذلك لإستخدامه كمادة ماصة لإزالة بقع النفط من سطح ماء البحر. وفي نطاق معلومات ومعرفة الباحثين، حتى توقيت هذه الدراسة، لا يوجد فحم حيوي مغناطيسي مُحضّر بإستخدام لحاء شجرة الهجليج وأكسيد السببيل فيرات (CFO) كمواد بادئة، عليه تهدف هذه الدراسة إلى:

- تحضير الفحم الحيوي المغناطيسي بإستخدام مسحوق لحاء شجرة الهجليج كمصدر للكتلة الحيوية وأكسيد السببيل فيرايت كمادة مغناطيسية بطريقة الترسيب المشترك نظراً لبساطتها وسهولة إجرائها.
- تحضير الفحم الحيوي المغناطيسي في خطوتين و خطوة واحدة
- دراسة إمكانية إستخدام الفحم الحيوي المحضّر كمادة ماصة لإزالة بقع الزيوت (النفط الخام، زيت محرك الديزل، زيت محرك الجازولين) من مياه البحر.

2. الجزء العملي

1.2 المواد والأجهزة

1.1.2 المواد الكيميائية

في هذا البحث تم استخدام العديد من المواد الكيميائية، هذه المواد كانت على درجة عالية من النقاوة وتم استخدامها كما أستلمت بدون أي تنقية إضافية، والجدول 5 يضم قائمة بهذه المواد الكيميائية. كما يوضح الجدول الاضرار التي قد تسببها المواد الكيميائية المستخدمة في هذا البحث، و للتعرف على المزيد من المخاطر وكذلك احتياطات السلامة لهذه المواد يمكن الإطلاع على أوراق بيانات السلامة لهذه المواد (Material safety data sheet, MSDS) بتصفح موقع سيجما ألدريش (Sigma-Aldrich) [51].

جدول 5. المواد الكيميائية المستخدمة

الرقم	المادة الكيميائية	الصيغة الكيميائية	الوزن الجزيئي (g/mol)	الشركة المصنعة	المخاطر التي قد تسببها
1	كلوريد الكوبلت	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	237.93	MERCK	- ضار إذا ابتلع - قد يسبب حساسية الجلد - قد يسبب السرطان عن طريق الاستنشاق
2	كلوريد الحديدك	FeCl_3	162.2	BRECKLAND SCIENCE SUPPLIES	- ضار إذا ابتلع - يسبب ضرراً خطيراً للعين - يسبب تهيج الجلد
3	حمض الأوليك	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	282.47	CARLO ERBA	- يسبب تهيج الجلد
4	هيدروكسيد الصوديوم	NaOH	40	Scharlau	- يسبب حروق شديدة - تلف بالعين

2.1.2 الأجهزة

الجدول 6 يضم قائمة بالأجهزة المختلفة المستخدمة في هذا البحث.

جدول 6. الأجهزة المستخدمة

الرقم	إسم الجهاز	نوعه
1	مطياف فلورية الأشعة السينية (XRF)	Rigaku NEX QC + QuantEZ
2	جهاز الأشعة تحت الحمراء (FTIR)	Bruker Tensor 27 spectrometer
3	جهاز الأشعة تحت الحمراء (FTIR)	Nicolet 380 spectrometer
4	جهاز قياس الأس الهيدروجيني والموصلية	Orion 3 Star, Thermo Electron corporation
5	مسخن كهربائي مغناطيسي هزاز	Marienfeld (M16.5)
6	ميزان حساس	OHAUS, GA 110
7	جهاز الطرد المركزي	Labnet Hermle Z 200 M/H
8	فرن الحرق	Muffle Furnace (Stuart)
9	فرن التجفيف	Memmert Oven

XRF = X-ray Fluorescence, FTIR = Fourier Transform Infrared

بالإضافة إلى الكيماويات والأجهزة المستخدمة تم استخدام الأدوات التالية: كؤوس سعة (25 mL)، (250، 500، 1000) مطحنة "هاون"، بواتق خزفيه لحرق العينات، ساق زجاجي لتحريك، قطعة مغناطيس، مقلب مغناطيسي، قطارة بلاستيكية، دوارق قياسي سعة (250، 500)، قمع فصل، حامل لتثبيت القمع، أطباق بتري، قمع عادي صغير، قمع بوخنر، ورق ترشيح سعته 250 mL، ملعقة صغيرة، مخبار مدرج سعة (5، 10، 20).

4. الخلاصة و التوصيات

1.4 الخلاصة

- في هذا البحث تم إستخدام مسحوق لحاء شجرة الهجليج (HTBP) و أكسيد السبيلل (CoFe₂O₄, CFO) لتحضير الفحم الحيوي المغناطيسي (CFO-BC)، وذلك لغرض إستخدامه في إزالة بقع أو إنسكابات الزيت من سطح مياه البحر.
- في البداية تم جمع عينات لحاء الهجليج و بعد عملية الغسيل و الطحن و الغربلة تم الحصول على مسحوق لحاء شجرة الهجليج (HTBP) الذي تم لاحقاً حرقه عند 600 °C لمدة ساعتين في بيئة محدودة الأكسجين للحصول على الفحم الحيوي (BC).
- تم إستخدام طريقة الترسيب المشترك لتحضير كل من أكسيد السبيلل (CoFe₂O₄, CFO)، الفحم الحيوي المغناطيسي في خطوتين (CFO-BC 2step) و كذلك في خطوة واحدة (CFO-BC 1step)، وقد تم أيضاً حرق المواد المستخدمة في تحضيرها عند 600 °C لمدة ساعتين في بيئة محدودة الأكسجين.
- تم تشخيص و توصيف المواد المحضرة بإستخدام فلورية الأشعة السينية (XRF) للتعرف على عناصرها، و طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للتعرف على المجموعات الوظيفية، كما تم أيضاً تقدير كثافتها الظاهرية.
- الكثافة الظاهرية (g/cm³) للمواد المحضرة، حيث كانت 0.3800، 0.8475، و 0.6128 و 0.7992 للفحم الحيوي، أكسيد السبيلل، الفحم الحيوي المغناطيسي المحضر في خطوتين و الفحم الحيوي المغناطيسي المحضر في خطوة واحدة، على التوالي. تعتبر قيم الكثافة هذه أقل من كثافة ماء البحر (1.0227 g/cm³)، مما يعني ان المواد الماصة سوف تطفو بكل سهولة فوق سطح الماء الملوث ببقع الزيت.
- تم أيضاً إستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لتشخيص الزيوت النفطية المستخدمة (النفط الخام، زيت محرك الديزل و زيت محرك الجازولين)، وتبين من النتائج أن لجميع الزيوت المستخدمة نفس الطيف تقريباً.
- تم أيضاً تقدير الكثافة للنفط الخام، و زيت محرك الديزل و زيت محرك الجازولين و أوضحت أن لزيت محرك الجازولين أعلى كثافة (0.8817 g/cm³) ثم يليه زيت محرك الديزل (0.8127g/cm³)، بينما كانت أقل كثافة للنفط الخام (0.8777 g/cm³).

- تم إستخدام طريقة الإزالة الوزنية (Gravimetric oil removal, GOR) لإزالة الزيوت من مياه البحر (مصراتة) بواسطة أكسيد السبيلن (CFO)، الفحم الحيوي المغناطيسي (CFO-BC) كمادة ماصة.
- أوضحت نتائج الإزالة الوزنية للزيوت ان للفحم الحيوي المغناطيسي المحضر في خطوة واحدة أعلى إزالة وزنية للنفط الخام و زيت الديزل ثم يليه الفحم الحيوي المغناطيسي المحضر في خطوتين، بعد ذلك يأتي أكسيد السبيلن. أما بالنسبة لزيت محرك الجازولين نلاحظ ان ميوله كان أكبر لأكسيد السبيلن ثم بعد ذلك للفحم الحيوي المغناطيسي المحضر في خطوة واحدة ثم يليه الفحم الحيوي المغناطيسي المحضر في خطوتين.
- أظهرت النتائج المتحصل عليها انه بإستخدام لحاء شجرة الهجليج ككتلة حيوية (متاحة بسهولة و منخفضة التكلفة و صديقة لبيئة) للحصول على الفحم الحيوي المغناطيسي، تم بنجاح إزالة بقع الزيت من سطح مياه البحر.
- إستخدم لحاء الأشجار في تحضير الفحم الحيوي المغناطيسي سوف يؤدي بدوره إلى التقليل من الآثار البيئية المترتبة على المخلفات الزراعية الصلبة.

2.4 التوصيات

بناءً على النتائج المتحصل عليها في هذا البحث، نقترح التوصيات و الدراسات المستقبلية التالية:

- دراسة الخواص السطحية (البنوية) للفحم الحيوي المغناطيسي المحضر بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (Scanning electron microscopy, SEM)، وكذلك دراسة المساحة السطحية النوعية و الخواص المغناطيسية (كالقوة المغناطيسية).
- دراسة إمكانية إعادة استخدام الفحم الحيوي المغناطيسي المحضر (المادة الماصة) وذلك بإزالة كمية الزيت من الممتصة، لان المقدرة على استخدام المادة الماصة لمرات عديدة سوف تسهم بشكل أساسي في التقليل من التكلفة الكلية لعملية إزالة النفط الخام و مشتقاته من المحاليل المائية.
- دراسة استخدام الفحم الحيوي المحضر في هذه البحث في إزالة أنواع أخرى من الملوثات كالعناصر الثقيلة، المبيدات و الاصبغ.
- استخدام مخلفات زراعية صلبة أخرى متوفرة محلياً كمصدر كتلة حيوية (مثل أوراق الأشجار، نواة ثمار شجرة النخيل، عظام الحيوانات) و في تحضير الفحم الحيوي المغناطيسي، لما لذلك من أهمية في التقليل الأضرار البيئية لهذه المخلفات.
- استخدام طريقة التنشيط لمسحوق الكتلة الحيوية أو الفحم الحيوي قبل إضافته لمحلول المواد المغناطيسية مما قد يساعد في الحصول على فحم حيوي مغناطيسي يمتلك مسامية و مساحة كبيرتين.
- تشريع قوانين صارمة لحماية البيئة المائية (الأنهار و البحار و المحيطات) من التسريبات، و الإنسكابات و الحوادث النفطية، لما لها من آثار خطيرة للغاية على الكائنات الحية.
- الصيانة الدورية للسفن و خطوط نقل النفط الخام و ذلك لمنع أو التقليل من التسربات النفطية.
- الاستفادة قدر الإمكان من استخدام التقنيات الصديقة للبيئة كاستخدام الكتلة الحيوية النباتية (مثل لحاء و أوراق الأشجار، قشور ونواة الثمار) في إزالة التسربات أو الإنسكابات النفطية من المياه.

المراجع

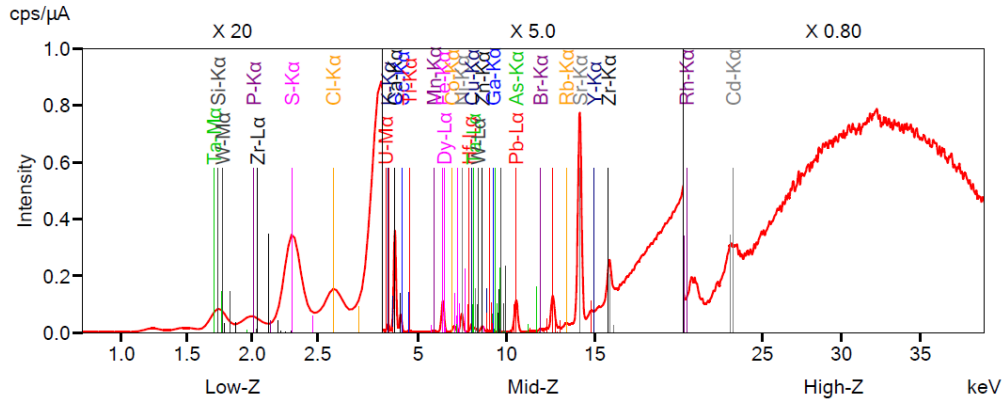
- [1] ر. الحمد و م. س. صباريني, البيئة ومشكلاتها: المجلس الوطني للثقافة والفنون والآداب, 1979.
- [2] ع. ر. ه. ب. صادق, جرائم البيئة وسبل المواجهة, الطبعة الأولى. الرياض/السعودية: جامعة نايف العربية للعلوم الأمنية, مركز الدراسات والبحوث, 2006.
- [3] أ. السروي, الملوثات الطبيعية و الصناعية (المصادر - التأثيرات السلبية - وسائل التحكم و المكافحة), الطبعة الأولى. القاهرة-جمهورية مصر العربية: المكتبة الأكاديمية, 2011.
- [4] م. ل. جمول, "الآثار البيئية للتلوث بالنفط: الواقع وخطط الطوارئ و التشريعات المطلوبة في لبنان", بيروت/لبنان, 2019.
- [5] M. Denchak. (2018). *Water Pollution: Everything You Need to Know*. Available: <https://www.nrdc.org/stories/water-pollution-everything-you-need-know>
- [6] C. P. Weinstock. (2019). *Rising Air Pollution May Be Hurting Your Health*. Available: <https://www.aarp.org/health/conditions-treatments/info-2019/air-pollution-effects.html>
- [7] M. Srour. (2018). *FAO Releases Alarming Report on Soil Pollution*. Available: <http://www.ipsnews.net/2018/05/fao-releases-alarming-report-soil-pollution/>
- [8] ا. جابر, "تلوث الهواء والماء أنواعه، مصادر، آثاره", مجلة جامعة بابل, vol. 18, 2011.
- [9] أ. د. م. ش. الإسكندراني, تكنولوجيا النانو. الكويت, 2010.
- [10] أ. رحمان و م. ا. طواهر, "تأثير النفط على البيئة خلال مرحلة النقل -حالة الجزائر. مجلة الباحث, 2013.
- [11] س. ع. ا. محمد, التلوث البيئي و بقاء عصر العولمة, الطبعة الأولى: وكالة الصحافة العربية, 2019.
- [12] "الدليل التوجيهي لتنظيف السواحل من التلوث بالنفط", وزارة التغير المناخي و البيئة, الإمارات العربية المتحدة, 2017.
- [13] N. Orujova. (2013). *Oil-polluted soil may be cleaned by plants and microorganisms*. Available: <https://www.azernews.az/nation/59016.html>
- [14] L. Wright and S. Braun. (2020). *Oil spill disasters: Ways to limit environmental damage*. Available: <https://www.dw.com/en/mauritius-oil-spill-disaster-tanker/a48095315->
- [15] S. Jafarinejad, "Environmental Impacts of the Petroleum Industry, Protection Options, and Regulations," in *Petroleum Waste Treatment and Pollution Control*, S. Jafarinejad, Ed., ed: Butterworth-Heinemann is an imprint of Elsevier, 2017, pp.116-85 .
- [16] *Chemistry of an Oil Spill*. Available: <https://response.restoration.noaa.gov/about/media/chemistry-oil-spill.html>
- [17] M. Kaushik. (March 3, 2021). *11 Major Oil Spills of the Maritime World*. Available: <https://www.marineinsight.com/environment-11/major-oil-spills-of-the-maritime-world/>
- [18] K. Zhu, Y.-Y. Shang, P.-Z. Sun, Z. Li, X.-M. Li, J.-Q. Wei, K.-L. Wang, D.-H. Wu, A.-Y. Cao, and H.-W. Zhu, "Oil spill cleanup from sea water

- by carbon nanotube sponges," *Frontiers of Materials Science*, vol. 7, pp. 170-176, 2013.
- [19] J. Jiang, Q. Zhang, X. Zhan, and F. Chen, "Renewable, biomass-derived, honeycomblike aerogel as a robust oil absorbent with two-way reusability," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 5, pp. 10307-10316, 2017.
- [20] <https://bu.edu.eg/portal/uploads/Agriculture/Agricultural%20Engineering/1225/crs-12499/Waste%20Management.pdf>.
- [21] I. O. Adejumo and O. A. Adebisi, "Agricultural Solid Wastes: Causes, Effects, and Effective Management," in *Strategies of Sustainable Solid Waste Management*, ed: IntechOpen, 2020.
- [22] *Agricultural waste solutions / LCDRI CN*. Available: <http://www.lcdri.com/applications/agricultural-waste/>
- [23] A. Şen, H. Pereira, M. A. Olivella, and I. Villaescusa, "Heavy metals removal in aqueous environments using bark as a biosorbent," *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 12, pp. 391-404, 2014.
- [24] S. FAO, "State of the World's Forests 2011," *Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), Rome*, 2011.
- [25] X.-f. Tan, Y.-g. Liu, Y.-l. Gu, Y. Xu, G.-m. Zeng, X.-j. Hu, S.-b. Liu, X. Wang, S.-m. Liu, and J. Li, "Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: A review," *Bioresource Technology*, vol. 212, pp. 318-333, 2016.
- [26] *Forest Technology*. Available: <https://forestech.com.ua/>
- [27] هـ. الكيلاني و س. بشير, "تخليق وتشخيص مسحوق حبيبات أكسيد السبيل النانوية المغناطيسية من نوع فيرايت الزنك بطريقة السول-جل المُساعدة بالسيتاب و تطبيقاتها في إزالة بقع الزيوت من الأسطح المائية و نشاطها ضد البكتيريا," قسم الكيمياء, جامعة سبها, سبها, 2019.
- [28] L. E. Smart and E. A. Moore, *Solid state chemistry: an introduction*, Third Edition ed.: CRC, 2005.
- [29] D. H. K. Reddy and Y.-S. Yun, "Spinel ferrite magnetic adsorbents: alternative future materials for water purification?," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 315, pp. 90-111, 2016.
- [30] K. K. Kefeni, B. B. Mamba, and T. A. Msagati, "Application of spinel ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment: a review," *Separation and Purification Technology*, vol. 188, pp. 399-422, 2017.
- [31] K. Thines, E. Abdullah, N. Mubarak, and M. Ruthiraan, "Synthesis of magnetic biochar from agricultural waste biomass to enhancing route for waste water and polymer application: a review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 67, pp. 257-276, 2017.
- [32] S. Patel, S. Kundu, P. Halder, N. Ratnayake, M. H. Marzbali, S. Aktar, E. Selezneva, J. Paz-Ferreiro, A. Surapaneni, and C. C. de Figueiredo, "A critical literature review on biosolids to biochar: an alternative biosolids

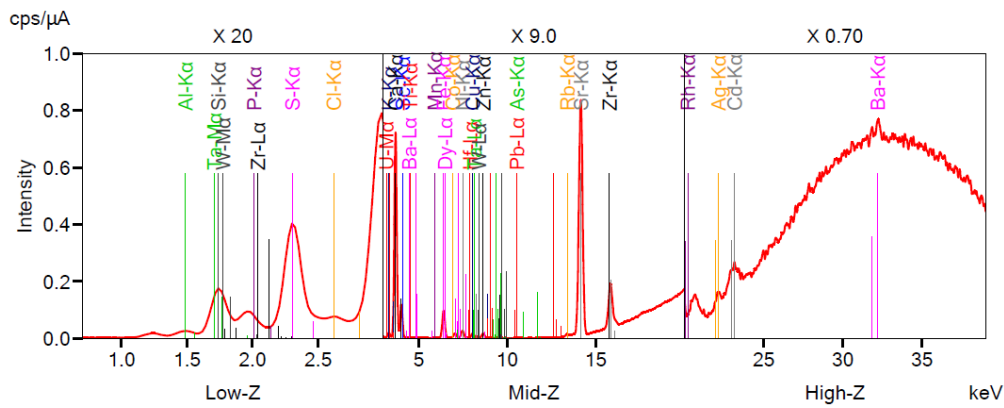
- management option," *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, pp. 1-35, 2020.
- [33] Y. Yi, Z. Huang, B. Lu, J. Xian, E. P. Tsang, W. Cheng, J. Fang, and Z. Fang, "Magnetic biochar for environmental remediation: A review," *Bioresource Technology*, vol. 298, p. 122468, 2020.
- [34] Z. Feng, R. Yuan, F. Wang, Z. Chen, B. Zhou, and H. Chen, "Preparation of magnetic biochar and its application in catalytic degradation of organic pollutants: A review," *Science of The Total Environment*, p. 142673, 2020.
- [35] D. L. Chothani and H. Vaghasiya, "A review on *Balanites aegyptiaca* Del (desert date): phytochemical constituents, traditional uses, and pharmacological activity," *Pharmacognosy reviews*, vol. 5, p. 55, 2011.
- [36] إ. ع. الغواري و س. ع. دهيكيل, "إزالة صبغة الميثيلين الأزرق من المحاليل المائية باستخدام قشور بذرة شجرة الهجليج المنشطة بحمض الفسفوريك " بكالوريوس, قسم الكيمياء, جامعة سبها, سبها/ليبيا, 2019.
- [37] K. Gaur, R. Nema, M. Kori, C. Sharma, and V. Singh, "Anti-inflammatory and analgesic activity of *Balanites aegyptiaca* in experimental animal models," *International Journal of Green Pharmacy (IJGP)*, vol. 2, 2008.
- [38] M. Najem, H. Maauof, M. Erhayem, and M. Farj, "Removal of methylene blue dye from aqueous solution using activated seed shell of *balanites aegyptiaca* L delile," *Journal of Pure & Applied Sciences*, vol. 18, pp. 13-17, 2019.
- [39] H. Massai, L. Nlondok, C. Tcheka, B. Loura, I. D. Nistor, and J. Ketcha, "Kinetic and Batch Equilibrium Adsorption of Nickel (II) and Copper (II) Ions from Aqueous Solution On to Activated Carbon Prepared from *Balanites aegyptiaca* Shells," *Chemical Science International Journal*, pp. 38-50, 2015.
- [40] س. م. الفيتوري و ف. ح. محمد, "إزالة صبغة الميثيلين الأزرق من المحاليل المائية باستخدام مسحوق لحاء شجرة الهجليج," قسم الكيمياء, جامعة سبها, سبها/ليبيا, 2021.
- [41] (2020). فوائد اللالوب. /Available: <https://rjeem.com/benefits-of-lalup-5>
- [42] ويكيبيديا. هجليج (نبات). Available: [https://ar.wikipedia.org/wiki/%D9%87%D8%AC%D9%84%D9%8A%D8%A7%D8%AA%88%AC_\(%D9%86%D8%A](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D9%87%D8%AC%D9%84%D9%8A%D8%A7%D8%AA%88%AC_(%D9%86%D8%A)
- [43] K. B. Debs, D. S. Cardona, H. D. T. da Silva, N. N. Nassar, E. N. V. M. Carrilho, P. S. Haddad, and G. Labuto, "Oil spill cleanup employing magnetite nanoparticles and yeast-based magnetic bionanocomposite," *Journal of Environmental Management*, vol. 230, pp. 405-412, 2019/01/15/ 2019.
- [44] F. D. Marques, F. G. Souza Jr, and G. E. Oliveira, "Oil sorbers based on renewable sources and coffee grounds," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 133, 2016.

- [45] C. M. Navarathna, N. Bombuwala Dewage, C. Keeton, J. Pennisson, R. Henderson, B. Lashley, X. Zhang, E. B. Hassan, F. Perez, and D. Mohan, "Biochar adsorbents with enhanced hydrophobicity for oil spill removal," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 12, pp. 9248-9260, 2020.
- [46] I. A. Amar, S. Faraj, M. Abdulqadir, I. Abdalsamed, F. Altohami, and M. Samba, "Oil Spill Removal from Water Surfaces using Zinc Ferrite Magnetic Nanoparticles as A Sorbent Material," *Iraqi Journal of Science*, pp. 718-728, 2021.
- [47] I. A. Amar, Z. M. Alshibani, M. A. Abdulqadir, I. A. Abdalsamed, and F. A. Altohami, "Oil Spill Removal from Water by Absorption on Zinc-Doped Cobalt Ferrite Magnetic Nanoparticles," *Advanced Journal of Chemistry-Section A*, vol. 2, pp. 365-376, 2019.
- [48] C. Cojocaru, P. P. Dorneanu, A. Airinei, N. Olaru, P. Samoila, and A. Rotaru, "Design and evaluation of electrospun polysulfone fibers and polysulfone/NiFe₂O₄ nanostructured composite as sorbents for oil spill cleanup," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 70, pp. 267-281, 2017/01/01/ 2017.
- [49] P. P. Dorneanu, C. Cojocaru, N. Olaru, P. Samoila, A. Airinei, and L. Sacarescu, "Electrospun PVDF fibers and a novel PVDF/CoFe₂O₄ fibrous composite as nanostructured sorbent materials for oil spill cleanup," *Applied Surface Science*, vol. 424, pp. 389-396, 2017/12/01/ 2017.
- [50] W. Gan, L. Gao, W. Zhang, J. Li, L. Cai, and X. Zhang, "Removal of oils from water surface via useful recyclable CoFe₂O₄/sawdust composites under magnetic field," *materials & Design*, vol. 98, pp. 194-200, 2016.
- [51] <https://www.sigmaaldrich.com/> .
- [52] M. Ahiduzzaman and A. S. Islam, "Preparation of porous bio-char and activated carbon from rice husk by leaching ash and chemical activation," *SpringerPlus*, vol. 5, pp. 1-14, 2016.
- [53] N. Adeela, K. Maaz, U. Khan, S. Karim, A. Nisar, M. Ahmad, G. Ali, X. Han, J. Duan, and J. Liu, "Influence of manganese substitution on structural and magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 639, pp. 533-540, 2015.
- [54] M. Asif Tahir, H. N. Bhatti, and M. Iqbal, "Solar Red and Brittle Blue direct dyes adsorption onto Eucalyptus angophoroides bark: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4, pp. 2431-2439, 2016 /01/06/2016 ,
- [55] M. A. Khan, M. M. Alam, M. Naushad, Z. A. Alothman, M. Kumar, and T. Ahamad, "Sol-gel assisted synthesis of porous nano-crystalline CoFe₂O₄ composite and its application in the removal of brilliant blue-R from aqueous phase: An ecofriendly and economical approach," *Chemical Engineering Journal*, vol. 279, pp. 416-424, 2015.

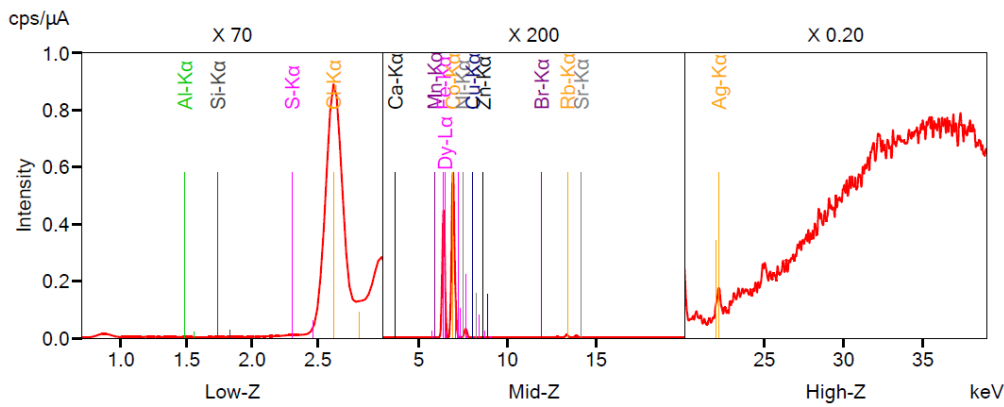
- [56] L. S. Krishna, A. S. Reddy, W. Zuhairi, M. R. Taha, and A. V. Reddy, "Indian Jujuba seed powder as an eco-friendly and a low-cost biosorbent for removal of acid blue 25 from aqueous solution," *The Scientific World Journal*, vol. 2014, 2014.
- [57] E. W. Yihunu, M. Minale, S. Abebe, and M. Limin, "Preparation, characterization and cost analysis of activated biochar and hydrochar derived from agricultural waste: a comparative study," *SN Applied Sciences*, vol. 1, pp. 1-8, 2019.
- [58] Y. Tu, Z. Peng, P. Xu, H. Lin, X. Wu, L. Yang, and J. Huang, "Characterization and application of magnetic biochars from corn stalk by pyrolysis and hydrothermal treatment," *BioResources*, vol. 12, pp. 1077-1089, 2017.
- [59] R. Gurav, S. K. Bhatia, T.-R. Choi, Y.-L. Park, J. Y. Park, Y.-H. Han, G. Vyavahare, J. Jadhav, H.-S. Song, and P. Yang, "Treatment of furazolidone contaminated water using banana pseudostem biochar engineered with facile synthesized magnetic nanocomposites," *Bioresource technology*, vol. 297, p. 122472, 2020.
- [60] B. K. Wilt, W. T. Welch, and J. G. Rankin, "Determination of Asphaltenes in Petroleum Crude Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy," *Energy & Fuels*, vol. 12, pp. 1008-1012, 1998/09/01 1998.
- [61] S. Kumar and V. Mahto, "Emulsification of Indian heavy crude oil in water for its efficient transportation through offshore pipelines," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 115, pp. 34-43, 2016/11.2016 /01/
- [62] V. R. Ognjanovic, G. Aleksic, and L. Rajakovic, "Governing factors for motor oil removal from water with different sorption materials," *Journal of Hazardous Materials (2008)* vol. 154, pp. 558-563, 2008.



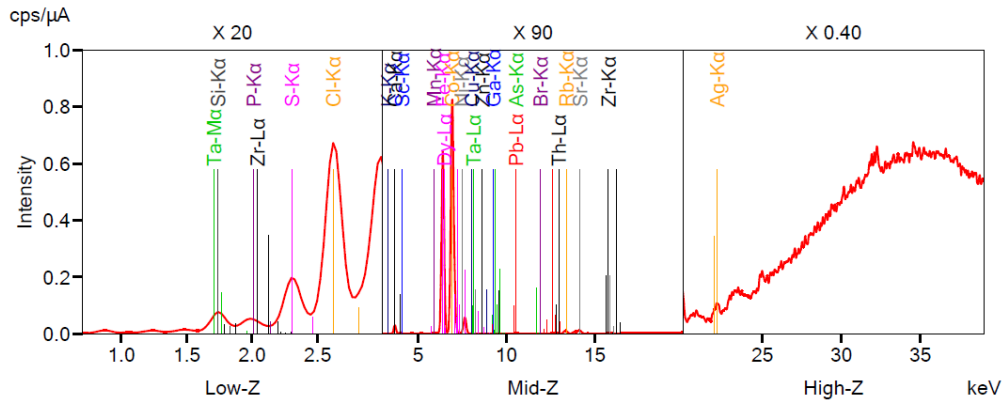
شكل م 1. طيف الأشعة فلورية الأشعة السينية (XRF) لمسحوق لحاء شجرة الهجليج (HTBP)



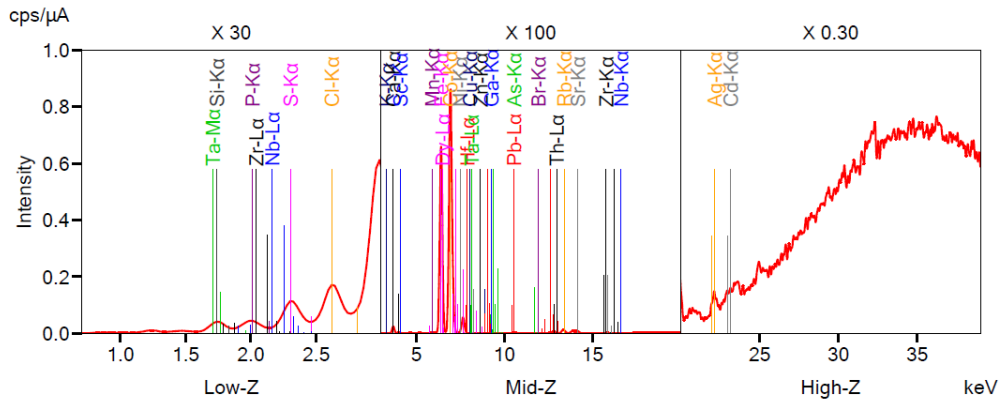
شكل م 2. طيف الأشعة فلورية الأشعة السينية (XRF) للفحم الحيوي (BC)



شكل م 3. طيف الأشعة فلورية الأشعة السينية (XRF) لأكسيد السبينيل (CFO)



شكل م 4. طيف الأشعة فلورية الأشعة السينية (XRF) للفحم الحيوي المغناطيسي المحضر في خطوة وحدة (CFO-BC 1step)



شكل م 5. طيف الأشعة فلورية الأشعة السينية (XRF) للفحم الحيوي المغناطيسي المحضر في خطوتين وحدة (CFO-BC 2step)