

دراسة تقييم كفاءة أمتزاز أوراق الشاي المستهلكة في معالجة أصباغ المحاليل المائية الملوثة

كريمة ر. السويح¹, اكرم م. الحجاجي², فتحي أ. الشريف²

فاروق م ابوراوي³, ربيع م. ابوراوي⁴

¹ كلية التربية / جامعة طرابلس / قصر بن غشير

² مركز البحوث النووية / تاجوراء

³ المعهد العالي للعلوم والتقنية / الخمس

⁴ كلية التربية جامعة المرقب / الخمس

E-mail: Karimara672@gmail.com

الملخص:

تهدف هذه الدراسة لاستخدام مادة مازة مكونة من "أوراق الشاي المستهلكة" (Consumed Tea Leaves) لإزالة تراكيز من صبغة البلورة البنفسجية (Crystal Violet) من محلولها المائي. حيث تم التحقق من فاعلية هذه المادة المازة من أوراق الشاي المستهلك (CTL) من خلال إجراء سلسلة من الاختبارات بنظام الدفعة الواحدة (Batch mode system) كتأثير جرعات من المادة المازة "أوراق الشاي المستهلكة" (CTL) (10 إلى 50) ملجم/لتر و درجة الاس الهيدروجيني pH (3.5 إلى 8.5) وزمن التماس (5 إلى 30) دقيقة، وأخيراً تراكيز المادة الممتزة من صبغة البلورة البنفسجية (CV) (50 إلى 100) ملجم/لتر. ومن خلال النتائج أوضحت ان عملية الامتزاز قدرة عالية لإمتزاز صبغة البلورة البنفسجية (CV) وأن حالة التوازن (Equilibrium state) تم فيها الحصول عليه خلال 20 دقيقة تقريباً لمختلف تراكيز صبغة البلورة البنفسجية (CV) قيد الدراسة. إضافة إلى ذلك، تؤكد عملية إمتزاز صبغة البلورة البنفسجية (CV) أن امتزازها يزداد بزيادة جرعة (CTL) بدرجة الأس الهيدروجيني pH، زمن الالتماس، بينما تتخفف بزيادة تراكيز صبغة البلورة البنفسجية الأولية (CV). إضافة إلى ذلك تم أيضاً التحقق من إمكانية استخدام معادلتى خط نقاط تعادل الحرارة (Isotherm equations) وهما (Lungmuir) و (Freundlich)، حيث كانت

معادلة خط نقاط تعادل الحرارة (Lungmuir) الأكثر ملائمة للنتائج المتحصل عليها بقيمة ارتداد خطية (Linear regression value) قدرها $(R^2) = 0.9935$. في حين كانت قيمة سعة الامتزاز القصوى (Maximum adsorption capacity) ذات الغطاء الأحادي (Monolayer coverage) للمادة الممتزة على سطح متناسق للمادة المازة والمتحصل عليها من نموذج معادلة خط نقاط تعادل الحرارة لنموذج (Lungmuir) تساوي 119 ملجم/جم من صبغة البلورة البنفسجية (CV). استنتجا من ذلك، فقد اتضح أن للمادة المازة "أوراق الشاي المستهلكة" (CTL) القدرة للاستخدام كمادة كثيرة الوفرة لاسيما على المستوى المحلي ويمكن الحصول عليها بدون أي تكلفة والأكثر من ذلك صديقة للبيئة.

الكلمات الرئيسية: البلورة البنفسجية، أوراق الشاي المستهلكة، الامتزاز، نظام الدفعة الواحدة، المحاليل المائية الملوثة.

Abstract:

The present study aims the feasibility of applying Consumed Tea Leaves (CTL) as adsorbents for the removal/decreasing the concentration of Crystal Violet (CV) dye from its aqueous solution. The efficiency of such CTL adsorbents was checked through a number of assessments using Batch mode system. Those assessments included the effect of : CTL dose from (10 – 50) mg/l , pH from (3.5 – 8.5) , contact time from (5 to 30) min , and finally the concentration of CV from (50-100) mg/l. From the results obtained, it was concluded that the CTL had the ability to adsorb CV concentration within 20 min. Besides, the adsorption process insures that the adsorption of CV increases with the increase of CTL quantity, pH, and contact time, while the adsorption decreases with the increase of CV concentration.

According to mathematical results, the Langmuir isotherm model exhibited a better fit by experimental data with linear regression value (R^2) of 0.9935. While , the maximum homogenous capacity (q_m) with monolayer coverage by the CV on the surface of CTL adsorbents , obtained from Langmuir isotherm model was 119 $mg.g^{-1}$ for CV. Thus, it can be concluded that CTL has the potential

to be used as an eco-friendly adsorbents for the removal of CV from aqueous solutions with no cost.

1. مقدمة

أن الصرف المستمر للمياه الملونة ومياه الأصباغ العادمة من مصانع الطباعة الورقية، المخصبات الزراعية، الطلاءات، الأغذية، والمنسوجات، تمثل أحد المصادر المهمة. حيث تعتبر الأخيرة إحدى أضخم الصناعات الإستراتيجية للعديد من الدول وفي المقابل فهي تعد أيضاً أحد أضخم الصناعات التي تسهم في إنتاج كميات هائلة جداً من المياه الملوثة عند نهاية عمليات الصباغة. وفي الوقت الذي تتواجد فيه الأصباغ الصناعية كجزء من مكونات تلك المياه، يمكن لها وعبر المياه العادمة أن تنتشر داخل مكونات البيئة من تربة ومياه (سطحية أو جوفية)، كما يمكن لها أيضاً ان تسهم في الإضرار بالكائنات الحية داخل المحيط المائي؛ الحاضن النهائي من المياه. عبر السلسلة الغذائية، تتميز الأصباغ بخاصية التراك مداخل خلايا الكائنات الحية لتسبب مخاطر صحية على البشر والحيوان [1]. إن هذه الحقيقة تدفع الحاجة لتنفيذ عمليات معالجة للمياه الحاوية على تلك الملوثات من الأصباغ قبل صرفها للبيئة.

في هذا الصدد، ونتيجةً للمجهودات الجادة للباحثين والمبتكرين حول العالم في مجال التحكم في التلوث وإدارته، تم ابتكار عدد من التقنيات والأساليب الخاصة بالتحكم في التلوث وإدارته مع درجات متفاوتة من النجاحات. من ضمن التقنيات العديدة المتوفرة للتحكم في تلوث المياه، تعتبر عملية "الامتزاز" Adsorption الأفضل مقارنة بأخرى نظراً لكونها ملائمة جداً، سهلة التشغيل والتعامل، والبساطة في التصميم، والرخص في التكلفة الإجمالية. إضافة إلى ذلك، يمكن لعملية الامتزاز أن تزيل/تقلل العديد من أشكال الملوثات [2، 3]، وبالتالي فإنها تمتلك تطبيقات واسعة في مجال التحكم في الملوثات.

في الآونة الأخيرة، واحد من أهم المواد المازة التي يتم التركيز على استغلالها وهي متوفرة بشكل كبير جداً في الطبيعة ورخيصة التكلفة هي مخلفات المنتجات الزراعية. تعتبر تلك المخلفات غير مضرّة بشكل كبير بالنسبة للبيئة ويمكن أن تحل محل المواد المازة التقليدية والباهظة في الثمن كالكاربون المنشط الصناعي (Industrial activated

(carbon, AC) ، أي أنها بمعنى آخر يتم الاستغلال لتلك المواد على أسس اقتصادية وبيئية صحيحة [4]. تلك المزايا تخص بالذكر ما يسمى بالمواد المازة الخضراء Green Adsorbent Materials. ومن أمثلة المواد المازة الخضراء المنشورة في المراجع العلمية: أوراق الشجر المتساقطة Posidonia Oceanic L. [5]، أوراق أشجار الصنوبر [6]، أوراق شجر الصمغ العربي Acacia Nilotica L. [8]، قشور البرتقال [9]، أنوية الزيتون [10]، أنوية النلح أو التمر [11]، بقايا القهوة المستهلكة [12]، وكذلك أوراق الشاي المستهلك (CTL). يعتبر الشاي الأكثر استهلاكاً بعد مياه الشرب كما يشهد على ذلك الانتاج السنوي من أوراق الشاي الذي يقدر بحوالي 3,000,000 طن [13]. بعد تحضير شراب الشاي، تصبح أوراق الشاي المستهلكة (CTL) من البقايا وتصنف ضمن المخلفات الزراعية الصلبة Agricultural solid waste. غالباً ما يتم التخلص من تلك المخلفات عبر رميها في الفضاءات الترابية أو حرقها.

كغيرها من المواد الزراعية، تحتوي مخلفات الشاي المستهلكة (CTL) على كميات عالية من المركبات العضوية مثل اللجنين (Lignin)، السيليلوز (Cellulose)، الهيميسيليلوز (Hemi-cellulose)، وأنواع من السكريات المختلفة إلى جانب الأحماض الدهنية [13]. ونتيجةً لمكوناتها المذكورة، فهي تتميز بإمكانية تشكيلها على هيئة مادة مازة. هذا التحول من مخلفات شاي مستهلك (CTL) إلى مادة مازة يمكن أن يساهم في خفض حجم المخلفات، وفي الوقت ذاته الحصول على مادة غير مكلفة مادياً وسهلة التحضير إذا ما تم مقارنتها بمواد الكربون المنشط (AC) المحضر صناعياً الذي يعتبر من مواد الامتزاز الباهظة في الثمن والمكلفة في التحضير، وتحتاج إلى أدوات من نوع خاص لتحضيرها [14].

حديثاً أنجز الكثير من الباحثين والمهتمين في مجال الكيمياء البيئية (Environmental chemistry) عدد من الدراسات والأعمال لغرض اكتشاف وتطوير مواد مازة رخيصة الثمن ومتوفرة بشكل سهل الحصول عليها بدون جهد كبير. من ضمن ما تم دراسته ما هو ناشئ من مواد طبيعية مثل بقايا ومخلفات المنتجات الزراعية والغذائية والتحقق من إمكانية استغلالها كمادة مازة في إزالة الملوثات بجميع أشكالها وفي جميع

أوساطها البيئية المختلفة. في الفقرات التالية إيضاحات مستخلصة من عدة دراسات سابقة أنجزت في هذا المجال ومنها ما يلي:

في أحدها الدراسات تبين أن سيقان القطن (Cotton stalk, CS)، غبار القطن (Cotton dust, CD)، مخلفات القطن (Cotton waste, CW) يمكن أن تستخدم بنجاح كمادة لإزالة صبغة الميثيلين الأزرق (MB) من محاليلها المائية بتقنية الامتزاز. تبين أن نسبة الإزالة القصوى (%) للصبغة بواسطة تلك المواد كانت ما بين (26.0% و 48.36%) وما بين (50.0% و 85.41%) وما بين (62.0% و 97.50%)، وأن سعة الإمتزاز القصوى (q_{max}) كان قدرها (4.52، 8.33، 9.75) ملجم/جم على التوالي [15].

كما تم في تقارير علمية التحقق من قدرة وإمكانية استخدام قشور جوز الهند (Coconut Husk) في إزالة صبغة الميثيلين الأزرق (MB) بسعة امتزازية (q_e) قدرها 99 ملجم/جم كحد أعلى. إضافة إلى ذلك، تم التأكيد على أن شكل الامتزاز كان أحادي الطبقة من نموذج تعادل حرارة لانغموير (Langmuir isotherm model) [16].

وفي دراسة معملية تتعلق باستخدام عملية الامتزاز بنمط الدفعة الواحدة (Batch mode) لإزالة صبغة الميثيلين الأزرق (MB) بواسطة مادة مازة مكونة من جزيئات مطحونة من أنوية المانجو (Mango seed kernel particles). تم فيها التوصل إلى أن للجزيئات المطحونة سعة إمتزاز (q_e) قدرها 142.857 ملجم/جم عند درجة حرارة قدرها 303 كلفن [17].

وفي دراسة أخرى تتعلق باستخدامات بقايا مسحوق القهوة المستهلكة (Consumed coffee powdered residue) من مصانع القهوة وتقدير كفاءتها كمادة مازة لإزالة صبغة الميثيلين الأزرق (MB) من محلولها المائي وأظهرت النتائج سعة إمتزاز لبقايا مسحوق القهوة المستهلكة بقيمة قدرها 18.7 ملجم/جم [18].

كما تم بالمملكة السعودية التحقق من مدى فاعلية مخلفات نوي التمر المطحونة (Ground date stones, GDS) في إزالة صبغة الميثيلين الأزرق (MB) من محلولها المائي. تم الخوض معملياً في كل من الكينيتية وتعادل الحرارة (الإيزوترم) بنظام الدفعة الواحدة (Batch kinetics and isotherm experiments) وذلك لغرض معاينة

سلوكيات الامتزاز للصبغة المستخدمة. أتضح من خلال النتائج أن قدرة الامتزاز عند حالة التوازن (q_e) ارتفعت من (3.5–12.8) ملجم/جم بزيادة التراكيز الأولية من الصبغة من (27.5–108.5) ملجم/لتر وأن نسبة الإزالة (%) أنخفضت من (79.7–88)% على التوالي. بينما تم انخفاض سعة الامتزاز (q_e) وارتفاع نسبة الإزالة من (26.7–89)% بزيادة جرعة المادة المازة (GDS) من (0.19–1.18) جم. وبالمقارنة، كان ارتفاع سعة الامتزاز (q_e) كنتيجة لخفض حجم جزئيات المادة المازة وبالتالي عدم إمكانية اختراق جزئيات الصبغة داخل تقوَّب جزئيات المادة المازة (DS). أظهرت النتائج توافق عملية الامتزاز بنموذج نقاط تعادل الحرارة لفرودليخ (Freundlich isotherm model) ذات طبقات الامتزاز المتعددة. بينما أوضحت النتائج المتحصل عليها بخصوص الحركية بأنها متوافقة بشكل جيد مع كينيتية بدالة من الدرجة الثانية (Pseudo-second order function) [19].

ولدراسة أهمية دور المادة الحيوية المازة الخاصة ببقايا نوي الزيتون (Olive stones, OS)، قام أكار ورفاقه (Akar et al., 2009) بدراسة إمكانية استخدام نوي الزيتون (OS) لإزالة الصبغ التفاعلي (Reactive dye) الخاص بالنسيج ويرمز له بـ (PR198) من مجاريه المائية. أوضحت النتائج بأن أعلى امتزاز للصبغ حدث عند تركيز صبغ قدره 300 ملجم/لتر ودرجة أس هيدروجيني (pH) قدره 2 وزمن وصول لحالة توازن (Equilibrium state) قدره 40 دقيقة. تم استنتاج أن عملية الامتزاز الحيوي كانت تلقائية (Spontaneous) وماصة للحرارة (Endothermic) [20].

كما قام طاهر ورفاقه (Tahir et al., 2008) بدراسة مدى كفاءة استخدام مسحوق ورقة النيم (Powdered Neem leaf)؛ إحدى النباتات بمنطقة جنوب شرق آسيا ويطلق عليها (Azadirachta indica)، لمعالجة صبغة الأخضر الراسخ (سي أي 42053) (Fast green dye, (C.I. 42053)). تم تشكيل ورقة النيم على هيئة مسحوق، تم غسله بالماء المقطر، ثم تجفيفه عند 60 م° للاستخدام كمادة إمتزازية. أشارت الدراسة إلى أن نسبة الامتزاز القصوى (q_{max}) كانت تقدر بحوالي 92.6% عندما كانت كتلة المادة الإمتزازية تعادل 1.0 جم في 30 مل من حجم محلول الصبغة المستهدف للإمتزاز [21].

2. الأجهزة وأدوات العمل

في هذه الدراسة، تم استخدام عدد من الأجهزة ومنها ما يلي: (1) مطياف القياس بالأشعة فوق البنفسجية/المرئي (UV-Visible Spectrophotometer) من نوع (Specord 205, UV-Analytikjena, Germany) لقياس تراكيز صبغة البلورة البنفسجية (CV) عند طول الموجي $(\lambda) = 586$ نانومتر؛ (2) جهاز قياس الأس الهيدروجيني (pH) من نوع (740 Inolab) موديل (WTW model) وباستعمال إلكترود مزدوج من موديل (Sentix 20 pH model double electrode) الذي تتمعايرته بواسطة محلول منظم عياري وذلك لغرض قياس درجة الأس الهيدروجيني (pH) للمحاليل المعنية بالدراسة؛ (3) جهاز هزاز رقمي من نوع (GFL 3005 model, Germany) وذلك لاستعماله في عملية الإمتزاز بنمط الدفعة الواحدة (Batch Single Mode). إضافة إلى ذلك، تم الحصول على المادة الممتزة المعنية بالدراسة وهي صبغة البلورة البنفسجية (CV) تجارياً من شركة (B.D.H.) المحدودة للكيمائيات بإنجلترا، بينما تم الحصول على المادة المازة "أوراق الشاي المستهلكة" (CTL) من نوع الشاي الأسود المستوردة من دولة سيريلانكا.

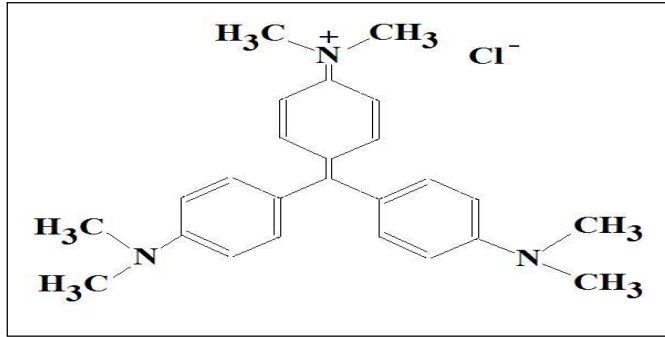
3. عمليات التحضير للمادة الإمتزازية ومحلول المادة الممتزة.

تم غسل أوراق الشاي المستهلكة (CTL) جيداً بالماء الساخن لإزالة العوالق واللون الخاص بشراب الشاي وتم تكرار الخطوة السابقة عدة مرات حتى افتراضياً تكون المادة خالية من اللون. يلي ذلك، تم غسل أوراق الشاي بالمياه المقطرة عدة مرات وتجفف في الهواء الطلق لفترة 24 ساعة. وأخيراً، تم تجفيف أوراق الشاي في الفرن عند درجة حرارة 105 م° لمدة 24 ساعة.

يسمى مركب صبغة البلورة البنفسجية (CV) كيميائياً كاتيون ثلاثي الفينيل المثلث (Triphenylmethyl cation)، وله تركيبة كيميائية مكونة من $(C_{22}H_{30}N_3Cl)$ ، ووزنه الجزيئي 407.99 جم/مول، وذوبانية في الماء بقيمة تقدر بحوالي 16 جم/لتر عند 25 م°، ودرجة انصهار عند 205 م° وكثافة قدرها 1.19 جم/سم³ عند 20 م° وأخيراً طول موجي أقصى يساوي $(\lambda_{max} = 586 \text{ nm})$ [22].

تم استخدام هذه المادة الصبغية في هذه الدراسة كمركب نموذج عن صنف الأصباغ القاعدية (Basic Dyes) بشكل خاص وكمركب عضوي بشكل عام، وبالتالي لم يكن هناك حاجة لإجراء أي عمليات تنقية أو ما شابه. الشكل (1) يبين التركيبة الجزيئية لصبغة البلورة البنفسجية (CV).

تم تحضير المحلول الرئيسي لصبغة البلورة البنفسجية (CV) (1000 ملجم/لتر) بإذابة الكمية الوزنية بشكل دقيق لصبغة البلورة البنفسجية (CV) في ماء ثنائي التقطير. تم تحضير محاليل الدراسة ذات التراكيز المختلفة من صبغة البلورة البنفسجية (CV) بتخفيف محلول الصبغة الرئيسي لإنتاج التركيز المناسب وكل المواد الكيميائية المستخدمة في هذه الدراسة كانت من المواد عالية النقاوة.



شكل (1) التركيبة الكيميائية لصبغة البلورة البنفسجية (CV) [22]

4. طريقة العمل "الامتزاز بنمط الدفعة الواحدة"

في هذه الدراسة، تم تنفيذ عمليات الامتزاز بواسطة هزاز رقمي عند معدل رج ثابت قدره 150 دورة في الدقيقة الواحدة، ودرجة حرارة غرقة (25 ± 2) م° لفترات زمن التماس مختلفة (5 - 30) دقيقة ورقم أس هيدروجيني من (3.5 إلى 8.5) باستخدام دوارق مخروطية سعتها 250 مل. تم القيام بكل عمليات الامتزاز من خلال خلط كميات مختلفة من المادة المازة من أوراق الشاي المستهلكة (CTL) وهي (10 - 50) ملجم مع محاليل تحتوي على تراكيز أولية مختلفة من صبغة البلورة البنفسجية (CV) من (50 إلى 100) ملجم/لتر. وبعد الانتهاء من عمليات الامتزاز، تم تقدير التراكيز المتبقية من صبغة

البلورة البنفسجية (CV) في كل دورق مخروطي معني بالدراسة بواسطة جهاز مطياف القياس بالأشعة فوق البنفسجية/المرئي (UV/Visible Spectrophotometer) وذلك بعد إتمام عملية الترشيح لكل دورق باستخدام ورقة ترشيح من نوع (Whatman Filter Paper).

- تم تقدير سعة الامتزاز "لأوراق الشاي المستهلكة (CTL)" عند حالة التوازن، q_e (ملجم/جم) كما يلي:

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot V / W \quad \dots \dots \dots (1)$$

حيث أن (C_0) و (C_e) (ملجم/لتر) يعبران عن تراكيز الطور السائل للصبغة عند البدء والنهائية من عملية الامتزاز على التوالي، وأن (V) التي تقاس باللتر يعبر عن الحجم الخاص بمحلول الصبغة المعني بالدراسة، وأن (W) بالجرام يعبر عن كتلة المادة المازة لأوراق الشاي المستهلكة (CTL) المستخدمة لعملية الامتزاز.

- بينما تم تقدير نسبة الامتزاز (%) كما يلي:

$$\% \text{ Adsorption} = (C_0 - C_e) \cdot 100 / C_0 \quad \dots \dots \dots (2)$$

في هذه الدراسة، تم تقييم كفاءة اوراق الشاي المستهلكة مع بعض العوامل والمتغيرات الفيزيائية مثل: كتلة المادة المازة (CTL)، التراكيز الأولية للمادة الممتزة (CV)، درجة الأس الهيدروجيني (pH)، زمن الالتصاق وتأثيراتها في عملية الامتزاز.

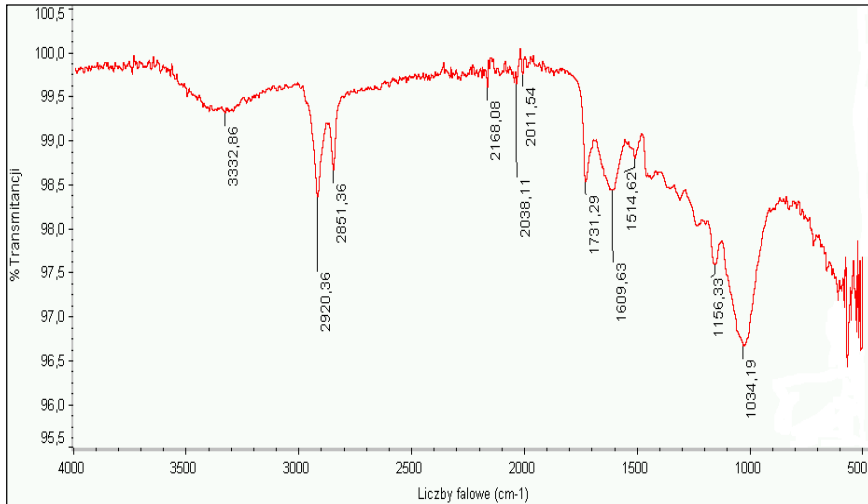
5. النتائج والمناقشة

1.5 خصائص المادة الامتزازية "أوراق الشاي المستهلك"

1.1.5 التحليل بجهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء

تم استعمال مطياف الأشعة تحت الحمراء (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) لتعيين المجموعات الوظيفية المتواجدة ضمن تراكيب المواد العضوية لأوراق الشاي المستهلكة في حدود (4000 – 400) لكل سم عدد موجي (سم⁻¹) [14]. الشكل (2) يوضح الأطياف المميزة "لأوراق الشاي المستهلكة (CTL)" المعني بالدراسة

لاسيما وجود حافة عريضة عند طول موجي 3332 سم⁻¹ دلالة على وجود مجموعة الكحول المنعزلة (Isolated -OH) [15]. كما يوضح المطياف وجود حافة أخرى ضعيفة مع كثف عند طول موجي 3920 سم⁻¹ دلالة إلى وجود مجموعة (-CH) بنمط الامتداد في السلسلة الأليفاتية [15]. أن وجود حافة أمتصاص لأوراق الشاي المستهلكة (CTL) عند 1609 سم⁻¹ كنتيجة إلى وجود مجموعة الكربونيل (-C=O) الامتدادية لمجموعة الاميد (I) (Amide group)، وعند 1731 سم⁻¹ كنتيجة إلى وجود مجموعة الكربونيل (-C=O) الخاصة بمجموعة الكربوكسيل (-COOH) [16]. إضافة إلى ذلك، الشكل يشير إلى وجود حافة صغيرة عند طول موجي 1514 سم⁻¹ كنتيجة إلى وجود مجموعة (-N-H) ذو الرابطة الألتوانية الخاصة بمجموعة الأميد (2) (Amide (II)). وأخيراً يُرجح أن تكون الحافة الناتجة عند طول موجي (1156 - 1034) سم⁻¹ دلالة على وجود مجموعة (C-O) الامتدادية في الكحول. من خلال ذلك، يمكن استنتاج أن دراسة مطياف أوراق الشاي المستهلكة (CTL) اثبتت وجود وبشكل اساسي مجموعة كحولية (-OH) ومجموعة كربونيلية (-C=O) والتي يرجح أن تكون المسؤولة عن عمليات الامتزاز والترابط مع صبغة البلورة البنفسجية (CV) عبر روابط كيميائية.

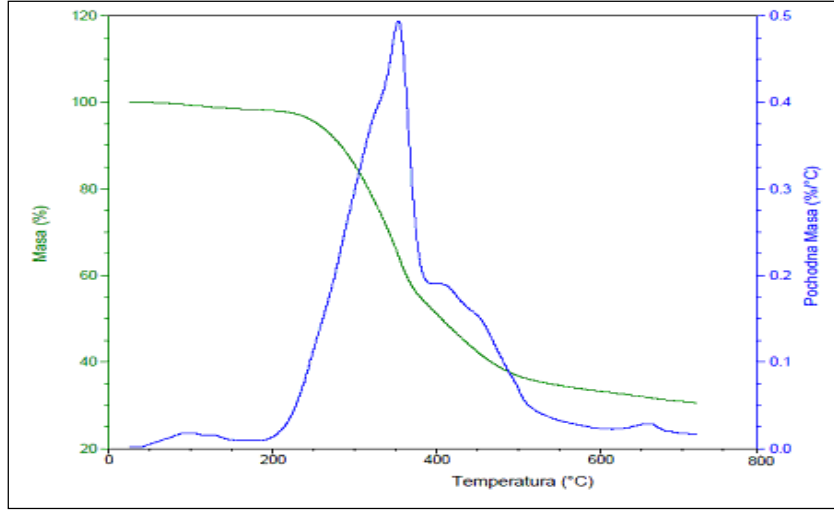


شكل (2): مطياف الأشعة تحت الحمراء للمادة الامتزازية STL قبل عملية الامتزاز

2.1.5 التحليل القياس الحراري الوزني

تم العمل بالتحليل القياسي الحراري الوزني (Thermo-Gravimetric Analysis) للمادة المازة "أوراق الشاي المستهلكة، (CTL)" بتسخين العينة حتى درجة حرارة قدرها 600 م° تحت دفع من غاز النيتروجين يعادل 100 مل/دقيقة في فرن من نوع خاص بدرجة حرارة من (30 - 800) م°. بدايةً، ومن خلال الشكل (3) يمكن ملاحظة وجود هبوط قليل في وزن العينة المازة بنسبة تصل إلى 3.0% تقريباً بين بداية درجة الحرارة وحتى 200 م° تتسبب إلى الفاقد من الماء والرطوبة وبعض المواد المتطايرة بأوراق الشاي المستهلكة (CTL) والتي تم تقديرها في جزء إضافي (من الدراسة) بواسطة التقديرات الوزنية. أدت الحرارة ما فوق ذلك (< 200 م°) إلى هبوط حاد جداً في وزن المادة المازة بنسبة 65% لتمثل إزالة وهضم المكونات الرئيسية للعينة بفعل إزالة الماء (Dehydration) وإزالة مجموعات الكربوكسيل (Decarboxylation) وإزالة المجموعات الكربونية (Decarbonisations) [17]. وبالتالي عند درجات حرارة التجفيف بالفرن العادي وهي 105 م°، لن يكون هناك أي تغيرات كيميائية ولا تغيرات هيكلية لتحدث بفعل تلك الدرجة من الحرارة.

بالإضافة إلى أن درجات الحرارة المنخفضة (> 105 م°) المستعملة للتجفيف، ستسهم في تفادي إزالة وهضم كل من السليلوز (Cellulose) واللجنين (Lignin)، المسئولتين عن عملية إمتزاز صبغة البلورة البنفسجية (CV). إضافة إلى ما سبق ذكره، تبين منحنيات اشتقاق الأوزان أثنتين من حواف الحرارة الماصة (Endothermic peaks)؛ أحدها حافة حادة عند درجة حرارة 300 م° وتنسب إلى كسر وهضم السليلوز والأخرى كحافة كتفية عند درجة حرارة 450 م° وتنسب إلى كسر وهضم اللجنين (Lignin) كما ظهرت في نتائج دراسة سابقة [18].



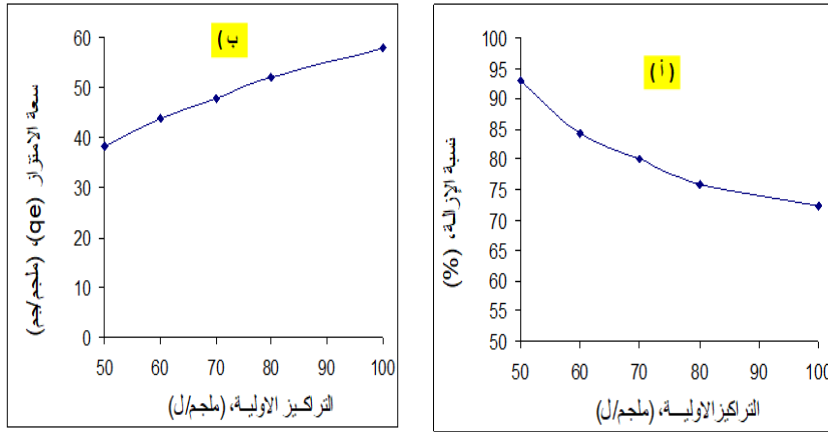
شكل (3): منحنى التحليل القياسي الحراري الوزني (TGA) عند 650 م°، الوزن الأولي للمادة المازة 15 ملجم.

2.5 تأثير تراكيز أولية من صبغة البلورة البنفسجية (CV)

تم استخدام تراكيز (50، 60، 70، 80، 100) ملجم/ل من "أوراق الشاي المستهلكة" (CTL) عند درجة حرارة الغرفة (25 ± 2) م°، أس هيدروجيني (pH) 6.5، زمن التماس قدره 30 دقيقة، معدل رج يساوي 150 دورة/دقيقة وباستعمال جرعة من أوراق الشاي المستهلكة (CTL) كتلتها 50 ملجم. تم إيضاح تأثير هذه التراكيز على النسب المئوية من الامتزاز لصبغة البلورة البنفسجية (CV) في الشكل (4، أ)، بينما تم إيضاح العلاقة بين تلك التراكيز من المادة الممتزة (CV) والسعة الامتزازية لأوراق الشاي المستهلكة (CTL) في الشكل (4، ب).

من الشكل (4، أ)، يمكن ملاحظة أن نسبة إمتزاز صبغة البلورة البنفسجية (CV) انخفضت من 92,9% إلى 79,2% (معادلة 2) مع زيادة التراكيز الأولية لصبغة البلورة البنفسجية (CV) من 50 ملجم/ل إلى 100 ملجم/ل. بالرغم من ذلك، أظهرت تحاليل إضافية للبيانات باستخدام المعادلة (1)، بأن كمية الصبغة الممتزة لكل وحدة كتلة

من المادة المازة (q_e) ارتفعت من 38.14 ملجم/جم إلى 57.90 ملجم/جم (شكل 4، ب)، مع زيادة التراكيز الأولية من 50 ملجم/ل إلى 100 ملجم/ل. يمكن أن ينسب ذلك إلى حقيقة إن التراكيز الأولية تعمل على تزويد قوى دافعة مهمة (Driving Force) للتغلب على مقاومة الكتلة المتحركة لجزئيات صبغة البلورة البنفسجية (CV) بين المحلول المائي والطور الصلب، كما تم تفسيره في بعض الدراسات العلمية [19-21].



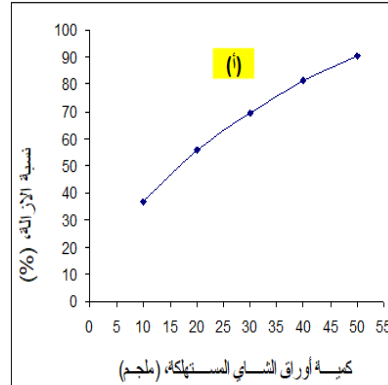
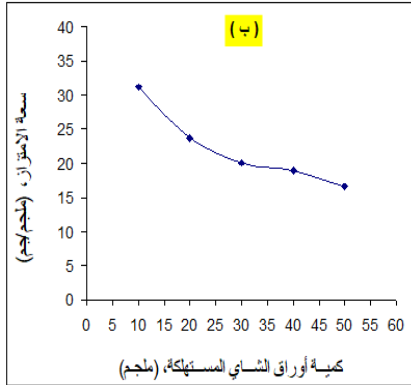
شكل (4). (أ) الاختلاف في إمتزاز صبغة البلورة البنفسجية. (ب) تأثير تراكيز صبغة البلورة البنفسجية على سعة الامتزاز (q_e).

3.5 تأثير جرعة المادة المازة "أوراق الشاي المستهلكة (CTL).

في الشكل (5) تم توضيح تأثير واختبار كميات مختلفة من المادة المازة لأوراق الشاي المستهلكة (CTL) من (10 إلى 50) ملجم على سعة الامتزاز لصبغة البلورة البنفسجية (CV)، (q_e). تم الحصول على هذه البيانات من خلال معطيات الدراسة: درجة أس هيدروجيني (pH) ثابتة قدرها 6.5، معدل رج قدره 150 دورة في الدقيقة، زمن التماس قدره 30 دقيقة، درجة حرارة محلول عند درجة حرارة الغرفة العادية (26 ± 2) م°، وتركيز صبغة البلورة البنفسجية (CV) قدره 50 ملجم/لتر.

من خلال الشكل (5)، يمكن ملاحظة أنه كلما تم زيادة كمية أوراق الشاي المستهلكة (CTL) من (10 إلى 50) ملجم، انخفضت معها تراكيز المادة الممتزة لصبغة

البلورة البنفسجية (CV) المتبقية في المحلول بالدورق من 50 ملجم/ل إلى 4.8 ملجم/ل. يرجع السبب في ذلك إلى زيادة عدد الأماكن النشطة المتوفرة لإمتزاز جزيئات صبغة البلورة البنفسجية (CV) بوفرة كمية المادة المازة من أوراق الشاي المستهلكة (CTL) لتسبب بدورها ارتفاع في نسبة الإزالة (%) لجزيئات البلورة البنفسجية (CV) [21، 23]. بالإضافة إلى ذلك، تم استخدام معادلة (3) لحساب سعة الامتزاز (q_e) لأوراق الشاي المستهلكة (CTL) والتي من خلالها يمكن ملاحظة بأن السعة كانت بقيمة قدرها 27.3 ملجم/جم عند استخدام 10 ملجم من أوراق الشاي المستهلكة (CTL)، وقيمة قدرها 19.4 ملجم/جم عند استخدام 50 ملجم من أوراق الشاي المستهلكة (CTL). يرجح عدم وفرة الأماكن النشطة في أوراق الشاي المستهلكة (CTL) إثناء عملية الامتزاز للبلورة البنفسجية (CV) كنتيجة لتشابك وتتداخل الأماكن النشطة عند زيادة كمية الجرعات الخاصة بالمادة المازة والتي بدورها تسهم في خفض المساحة السطحية وبالتالي كمية المادة الممتزة من البلورة البنفسجية (CV) المراد إمتزازها بواسطة المادة المازة من أوراق الشاي المستهلكة (CTL) [24، 25]..



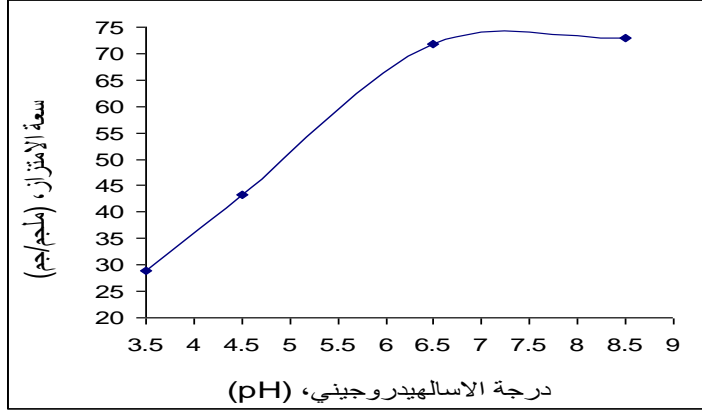
شكل (5). (أ) تأثير جرعة المادة المازة لأوراق الشاي (CTL) على عملية الامتزاز (نسبة الإزالة). (ب) الاختلاف في إمتزاز صبغة البلورة البنفسجية (CV) كدالة مع كمية المادة المازة لأوراق الشاي المستهلكة (CTL).

4.5 تأثير درجة الأس الهيدروجيني (pH)

تعتبر درجة الأس الهيدروجيني (pH) عامل مهم جداً في تحفيز عملية الامتزاز لجزيئات صبغة البلورة البنفسجية (CV) تحت ظروف التشغيل، عبر تأيين مجموعات الأمين المتمركزة في الحلقات العطرية بالجزئي (شكل 1). يتم تأيين المجموعات الأمينية الثلاثة عند درجة أس هيدروجيني (pH) منخفض (حامضي) وأن عددها يقل من ثلاثة إلى واحد بارتفاع درجة الأس الهيدروجيني (pH).

تم تعديل درجة الأس الهيدروجيني (pH) لمحلول الامتزاز من صبغة البلورة البنفسجية (CV) (بتركيز 100 ملجم/لتر) عند 3.5، 5.0، 6.5 و 8.5، بينما تم إجراء عملية الامتزاز بنمط الدفعة الواحدة عند درجة حرارة الغرفة (26 ± 2) م°، معدل رج عند 150 دورة في الدقيقة، وزمن ألتماس قدره 30 دقيقة (شكل 6).

من خلال التجارب المعملية، تم ملاحظة وجود ألوان مختلفة لمحلول صبغة البلورة البنفسجية (CV) بتغيير درجة الأس الهيدروجيني (pH) من 3.5 إلى 8.5 والتي توافقت مع ما جاء في أحد التقارير العلمية [26]. الشكل (6) يثبت أن سعة الامتزاز (q_e) لصبغة البلورة البنفسجية (CV) تزداد بزيادة درجة الأس الهيدروجيني (pH)؛ عند درجة الأس الهيدروجيني (pH) أقل من 6.5 ينخفض تركيز المتبقي من صبغة البلورة البنفسجية (CV) بزيادة درجة الأس الهيدروجيني (pH) من 3.5 إلى ما هو أقل أو يساوي 6.5، وأن عند درجة الأس الهيدروجيني (pH) أعلى من ذلك يبقى تركيز المتبقي من صبغة البلورة البنفسجية (CV) في ثبات إلى حد ما. يعزى ذلك إلى حقيقة أن: عند درجة الأس الهيدروجيني (pH) منخفضة (3.5 و 5.0)، فإن تأيين أماكن الارتباط النشطة يكون محفز وبالتالي فإن عدد تلك الأماكن النشطة الفاعلة في الارتباط بصبغة البلورة البنفسجية (CV) يكون في انخفاض. وفي المقابل، عندما تكون درجة الأس الهيدروجيني (pH) مرتفعة (أكثر من 6.5) فإن احتمالية أن تكون أوراق الشاي المستهلكة (CTL) منزوعة التأيين (أي مشحونة بشحنة سالبة) وأن ذلك بلا شك يسهم في تحفيز عملية التجاذب الألكتروستاتيكية (Electrostatic process) الخاصة بجذب جزيئات صبغة البلورة البنفسجية (CV) الكاتيونية [25 - 27].



شكل (6). تأثير درجة الأس الهيدروجيني pH على سعة الامتزاز لأوراق الشاي المستهلكة (CTL).

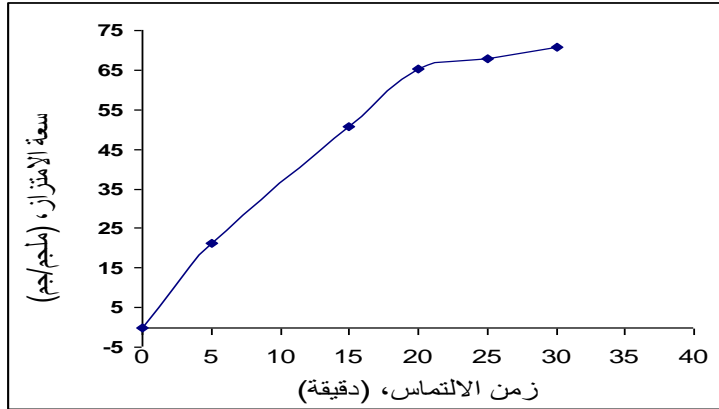
5.5 تأثير زمن الالتماس

تم إجراء عملية الامتزاز بنمط الدفعة الواحدة عند أزمنة ألتماس مختلفة من (5-30) دقيقة. تم إيضاح تأثير زمن الالتماس على سعة الامتزاز (q_e) لصبغة البلورة البنفسجية (CV) عند تركيز أولي لصبغة البلورة البنفسجية (CV) قدرها 100 ملجم/لتر في الشكل (7).

من خلال الشكل (7)، يمكن ملاحظة أن سعة الامتزاز (q_e) تزداد بسرعة بزيادة زمن الالتماس حتى 20 دقيقة. يتبين فيما بعد أن عملية الامتزاز تستمر بشكل بطيء حتى تدريجياً تصل العملية مرحلة التشبع (Saturation) وفي هذه الحالة يمكن القول أن سعة الامتزاز وصلت حالة التوازن (Equilibrium) والتي تم التوصل إليها بعد زمن قدره 20 دقيقة عند ظروف التشغيل.

عند بداية عملية الامتزاز، كان معدل سعة الامتزاز أعلى نظراً للمساحة السطحية الأعلى ولوفرة الأماكن النشطة المعنية بالترابط للمادة المازة أوراق الشاي المستهلكة (CTL) [26، 28]، بالإضافة للقوى المحركة التي زُودت بفعل التركيز الأولي عند البداية. هذه القوى تعمل على التغلب على مقاومة الكتلة الانتقالية الخاصة بصبغة البلورة البنفسجية

(CV) بين المحلول والطور الصلب [23]. والجدير بالذكر أن البيانات كانت توافق عدد التقارير العلمية المنشورة منها على سبيل المثال ما توصل إليها شارما ورفاقه (Sharma *et al.*, (2009)) عندما استنتجوا أن صبغة المثلين الأزرق (MB) تم امتزازها على الكربون المنشط وأن حالة التوازن تم التوصل إليها بعد 60 دقيقة عندما كانت التراكيز الأولية للصبغة تقدر بحوالي 150 ملجم/ل [29]. بينما أستنتج رامل ورفاقه (Rammel *et al.*, 2011) أن زمن الالتماس وقدره 15 دقيقة كان كافياً للحصول على حالة التوازن لإمتزاز صبغة البلورة البنفسجية (CV) على المادة المازة "طحلب *Chaetophora elegans algae* [26]. وفي تقرير علمي آخر، استنتج الباحثين عليا والقدساوي (Alaa and Al-gidsawi, 2011) حقيقة أن حالة التوازن في محلول صبغة للبلورة البنفسجية (CV) قد تم التوصل إليها في خلال 30 دقيقة عندما تم استخدام الكربون المنشط المكون من أنوية التمور "Activated carbon date stones, ACDS" كمادة مازة [30]. إلا أن في سنة 2006 مول ورفاقه (Mall *et al.*, 2006) استنتجوا أن زمن الالتماس ولمدة 4 ساعات كانت كافية للوصول إلى حدا ما إلى حالة التوازن لإمتزاز كل من صبغة البلورة البنفسجية (CV) وصبغة جي البرتقالي (Orange-G) بواسطة رماد الباقاز المتطاير (Bagaase fly ash) [31].



شكل (7): تأثير زمن الالتماس على نسبة الإزالة لصبغة البلورة البنفسجية (CV) بواسطة أوراق الشاي المستهلكة (CTL).

6.5 تحليل تعادل الحرارة (Isotherm Analysis).

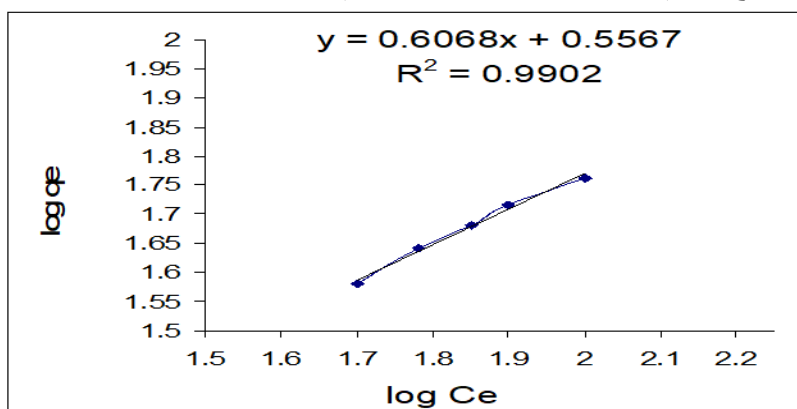
يوضح الشكل (8) و (9) رسم بياني خطي تم الحصول عليه من خلال العلاقة ما بين (C_e/q_e) و (C_e) والعلاقة ما بين $(\log q_e)$ و $(\log C_e)$. قدرت قيمة الارتداد الخطي (Linear regression value) لكل علاقة بحوالي (0.9935) و (0.9902) على التوالي. تم استخدام كل من قيمة المنحدر (Slope) وقيمة التقاطع (Intercept) من خلال العلاقة الخطية وذلك لحساب الثوابت في معادلتني خط نقاط تعادل الحرارة (Isotherm equations) وهما (Lungmuir) و (Freundlich) [32]. تم عرض البيانات المتحصل عليها من خلال المعادلتين في الجدول (1).

الجدول (1): القيم الواردة في معادلتني خط نقاط تعادل الحرارة (Isotherm equations) وهما (Lungmuir) و (Freundlich) ذات العلاقة بتعادل الحرارة عند امتزاز صبغة البلورة البنفسجية (CV) بواسطة المادة المازة (CTL)

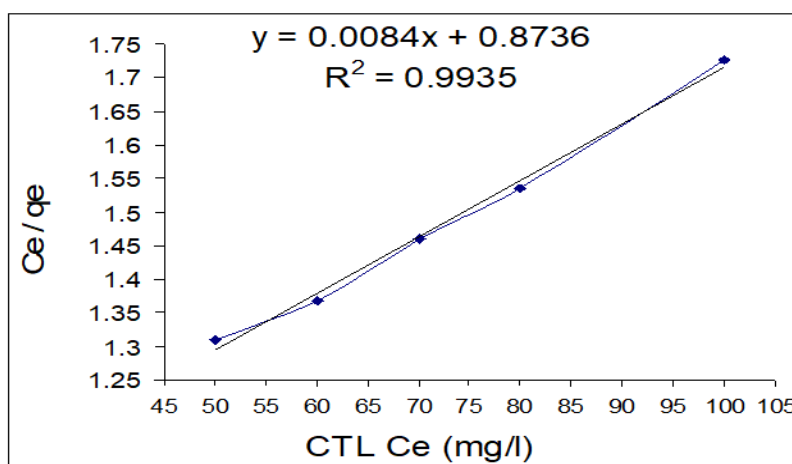
Module Freundlich			Lungmuir Module		
R ²	N	K _f (l/g)	R ²	1/C _e (l/mg)	q _{max} (mg/g)
0.9902	1.648	1.745	0.9935	0.0096	119

تم عرض قيم الثوابت الخاصة بمعادلتني خط نقاط تعادل الحرارة الخاصة بنموذج (Lungmuir) و (Freundlich) على أساس البيانات المتحصل عليها في الجدول (1). تم تقدير قيم ثوابت معادلة خط نقاط تعادل الحرارة الخاصة بنموذج (Lungmuir) وهما يمثلان سعة الامتزاز القصوى (q_{max} (mg/g)) والانجذاب الخاص بالمواقع النشطة ($1/C_e$ (l/mg)) من خلال الرسم البياني الذي يربط العلاقة بين (C_e/q_e) و (C_e) . يتضح أن سعة الامتزاز القصوى (q_{max}) لصبغة البلورة البنفسجية (CV) بواسطة أوراق الشاي المستهلكة (CTL) كانت تقدر بحوالي 119 ملجم/جم. بينما تم تقدير قيمة الانجذاب الخاص بالمواقع النشطة ($1/C_e$) بحوالي 0.00962 ل/ملجم.

وبالمقارنة، فإن قيمتي $(K_f(l/g))$ و (n) لمعادلة خط نقاط تعادل الحرارة الخاصة بنموذج (Freundlich) تم استخدامهما لتمثالا السعة الإمتزازية وشدة الامتزاز وصلاحيتها على التوالي. أنه من المعروف جداً أنه كلمت كانت القيمة الخاصة بـ (n) قريبة للصفر، كلما يصبح النظام الخاص بتفاعلات الامتزاز نظام متغاير الخواص [33].



شكل (8) رسم بياني يمثل تعادل الحرارة لنموذج (Freundlich) لإمتزاز الصبغة (CV) بأوراق الشاي المستهلكة (CTL)



شكل (9) رسم بياني يمثل تعادل الحرارة لنموذج (Langmuir) لإمتزاز الصبغة (CV) بأوراق الشاي المستهلكة (CTL)

من خلال الأشكال (8) و (9) يتضح أن قيمة (R^2) الخاصة بمعامل الارتداد الخطي لنموذج (Langmuir) كانت اعلي من تلك الخاصة بنموذج (Freundlich) وعليه فهي تقترح أن معادلة خط نقاط تعادل الحرارة لنموذج (Lungmuir) يقدم نموذج جيد لنظام الامتزاز (وهي تقترض ان الامتزاز يتم بفعل التغطية ذات الغطاء الأحادي (Monolyer coverage) للمادة الممتزة على سطح متناسق للمادة المازة.

الجدول (2): بعض ساعات الامتزاز القصوى (q_m , (mg/g) الخاصة بمواد الامتزاز المستعملة لإمتزاز الأصباغ الكاثيونية المسجلة في التقارير العلمية

المادة الامتزازية	سعة الامتزاز (q_{max} (mg/g) المرجع	
<i>Citrus</i>	11.99 (at 50 °C)	21
<i>Lanatus Rind For CV</i>	(1)	8
<i>Acacia</i>	33	8
<i>nilotica leaves for CV</i>	(2)	12
Coffee	23	12
ground activated carbon	(3)	34
Arundo	8.7	34
donax root carbon	(4)	119
Spent tea leaves for CV	(5)	119

الجدول (2) يوضح مقارنة السعة القصوى (q_{max}) لأوراق الشاي المستهلكة (CTL) لإمتزاز صبغة البلورة البنفسجية (CV) المسجلة في هذه الدراسة مع تلك المسجلة في التقارير العلمية لأنظمة إمتزاز أخرى. ويتضح من خلال تلك المقارنة بأن أوراق الشاي المستهلكة (CTL) لها سعة امتزاز عالية وهي تمثل مادة مازة جيدة خاصة لامتزاز صبغة البلورة البنفسجية (CV).

6. الاستنتاجات

من خلال نتائج الدراسة، تم استنتاج أن معادلة خط نقاط تعادل الحرارة (Lungmuir) كانت أكثر ملائمة للنتائج المتحصل عليها بقيمة ارتداد خطية قدرها $(R^2) = 0.9935$. في حين كانت قيمة سعة الامتزاز القصوى (q_{max}) ذات الغطاء الأحادي للمادة الممتازة على سطح متناسق للمادة المازة تساوي 119 ملجم/جم من صبغة البلورة البنفسجية (CV). تم التأثير على فاعلية عملية الامتزاز بفعل مجموعة من العوامل الفيزيائية مثل تراكيز المادة الممتازة، كمية المادة المازة، درجة الأس الهيدروجيني (pH)، وزمن الالتماس. إضافة إلى ذلك، تم استنتاج أن أقصى نسبة إزالة تم الحصول عليها عند درجة أس هيدروجيني (pH) قدرها 6.5. ترتفع نسبة الإزالة لصبغة البلورة البنفسجية (CV) بزيادة كمية أوراق الشاي المستهلكة (CTL)، زمن الالتماس، وزيادة التراكيز الأولية للصبغة. وعليه فإنه بالإمكان استعمال بقايا أوراق الشاي المستهلكة (CTL) بنجاح وفاعلية كمادة مازة لإزالة وخفض تراكيز صبغة البلورة البنفسجية (CV) من المحاليل المائية، ناهيك عن كونها مواد غير مكلفة بالمطلق وصديقة للبيئة.

المراجع والمصادر:

- [1] Kadirvelu K. and Namsivayam, C. (2003). “ Activated Carbon from Coconut Coirpith as Metal Adsorbent: Adsorption of Cd (II) from Aqueous Solution.” *Advances in Environmental Research*.7: 471-478.
- [2] Senthilkumar S.P., Kalaamani, K.P., Porkodi, P.R. Varadarajan and C.V. Subburaam (2006). “ Adsorption of Dissolved Reactive Red Dye from phase onto Activated Carbon Prepared from Agricultural Waste.” *Bioresource. Technol.*, 971: 1618 – 1625.
- [3] Sharma, Y.C., Uma, S.N. Upadhyay, F. Gode, (2009). “ Adsorptive Removal of a Basic Dye from Water and Wastewater by Activated carbon.” *J. Appl. Sci. Environ. Sanit*.4: 21-28.

- [4] Bailey, S.E., Olin, T.I., Bricka, M., Adrian, D. (1999). "A Review of Potentially Low-Cost Sorbent for Heavy Metals." *water res.*33: 2469-2479.
- [5] Cavas L. Karabay Z. Alyuruk H., Dogan H., Demir G.K., (2011). "Thomas and Artificial Neural Network Models for the Fixed-bed Adsorption of Methylene Blue by a Beach Waste *Posidonia Oceanica L. Dead Leaves*." *Chem. Eng. J.*,171: 557-562.
- [6] Deniz, F., and Karaman S. (2011). "Removal of Basic Red 46 Dye from Aqueous Solution by Pine Tree Leaves." *Chem. Eng. j.*,170: 67-74.
- [7] Ashly, L.P, and Thirumalisamy S. (2012). "Adsorption of Hazardous Cationic Dyes from Aqueous Solution onto *Acacia Nilotica* Leaves as an Eco Friendly Adsorbent," *Sustain. Environ. Res.*,22(2): 113-122.
- [8] Xiaomin, L., Yang, T., Xiuju, C., Dandan, L., Fang, L., and Wenjing, S. (2008). "Preparation and Evaluation of Orange Peel Cellulose Adsorbents for Effective Removal of Cadmium, Zinc, Cobalt, and Nickle," *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, 317: 512 – 521.
- [9] Amjad H. El-Sheikh, Alan P. Newman, Hafid K. Al-daffae, Suki Phull, Neil Cresswell. (2004). "Characterization of Activated Carbon Prepared from a Single Cultivar of Jordanian Olive Stones by Chemical and Physicochemical Techniques." *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, 71: 151 – 164.
- [10] Abudaia, J.A., Al-Ezzaby, K., Suliman, M., Al-Shreide, A., Dawad, E., (2014). "Assessments of Activated Carbon Prepared from Date Stones in Adsorption of Indoor Radon," *Al-Nawah Journal*, Tajoura Nuclear Research Center, The Libyan Atomic Energy Establishment, Tripoli-Libya, 11(15): 33 - 42.
- [11] Reffas, A., V. Benarde, B. David, L. Reinert, M.B. Lehocine, M. Dubois, N. Batisse and L. Duclaux (2010). "Carbons Prepared from Coffee Grounds by H3PO4

- Activation: Characterization and Adsorption of Methylene Blue and Nylosan Red N-2RBL,” *J. Hazard. Mater.*, 175(1-3): 779-788.
- [12] Pujol, D., Liua, C., Gominhoc, J., Olivellab, A., Fiola, N., Villaescusaa, I, (2013). “The Chemical Composition of Exhausted Coffee Waste,” *Industrial Crops and Products Journal*, 50: 423 – 429.
- [13] Sakineh, E., Heshmatollah, N., Omid, R., Fazel, M.M., Samira, N., and Mohsen, H., (2016), “ Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Raw and NaOH-Modified Date Fruit Waste.” *Der Parma Chemica*, 8(19): 233-242.
- [14] Ertas, M., Acemioglu, B., Alma, M. H., Usta, M., (2010), “ Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution Using Cotton Stalk, Cotton Waste and Cotton Dust,” *J. Hazard Mater.* 183: 421–427.
- [15] Low, K.S., and Lee, C.K., (1990). “The Removal of Cationic Dyes Using Coconut Husk as an Adsorbent.” *Pertanika*, 13: 221-228.
- [16] Kumar, K.V., and Kumaran, A., (2005), “ Removal of Methylene Blue by Mango Seed Kernel Powder.” *Biochem. Eng. J.* 27: 83–93.
- [17] Franca, A.S., Oliveira, L.S., and Ferreira, M.E., (2009). “ Kinetics and Equilibrium Studies of Methylene Blue Adsorption by Spent Coffee Grounds,” *Desalination*, 249: 267–272.
- [18] Hossam Altaher, and Emad El-Qada, (2011), “ Investigation of the Treatment of Colored Water Using Efficient Locally Available Adsorbent,” *International Journal Of Energy And Environment*, 2(6): 1113-1124.
- [19] Akar T., Tosun I., Kaynak Z., Ozkara E., Yeni O., Sahin N., and Akar T. (2009). “An Attractive Agro-Industrial By-product in Environmental Cleanup: Dye Bio-sorption Potential of Untreated Olive Pomace,” *J Hazard. Mater.* 166: 1217–1225.

- [20] Tahir, H., Hammed, U., Jahanzeb, G. and Sultan, M., (2008). “ Removal of Fast Green Dye from Aqueous Solution Using *Azadirachta* Leaf Powder as Low Cost Adsorbent,” *Asian Technology of Biotechnology*,7(21): 2906-2911.
- [21] Zhang, J., Y. Li, C.L. Zhang and Y.M. Jing, (2008). “ Adsorption of Malachite Green from Aqueous Solution onto Carbon Prepared from *Arudo donax* Root.” *J. Hazard. Mater.*, 150(3): 774-782.
- [22] Wang, X., Li, D., and Zhang, Z., (2008). Green Tea and Black Tea, In: Tea and Tea Products: Chemistry and Health-Promoting Properties, Ho, C.T., J.K. Lin and F. Shahidi (EDs). *CRC Press*, Poca Raton, FL., ISBN: 9780849380822, pp. 1-8.
- [23] Speight James G. (2005). *Lange`s Handbook of chemistry*, 16th ed. pp. (8-41) – (8-61), by McGraw – Hill, Inc.
- [24] Puziy, M., Poddubnaya, OJ., Martinez-Alonso, A., Suarez-Garcia, F. and Tascon, L.M., (2002). Synthetic Carbons Activated with Phosphoric Acid I. Surface Chemistry and Ion Binding Properties, *Carbon*, 40: 1439-1505.
- [25] Jia, Y.F. & Thomas, K.M., (2006). Adsorption of Cadmium Ions on Oxygen Surface Sites in Activated Carbon. *Langmuir*, 16: 1114-1122.
- [26] Miller and Ballan, (1997). A generalized Biomass Purolusis Model Based on Superimposed Cellulose, Hemi-Cellulose and Lignin Kinetics, *Combust. Sci. Technol.*, 126: 97-137.
- [27] Antonio Zuorro, Roberto Lavecchia, Franco Medici, Luigi Piga, (2013). Spent Tea Leaves as a Potential Low-Cost Adsorbent for the Removal of Azo Dyes from Wastewater. *Chemical Engineering Transactions*, 32: 19-24.
- [28] Sharma C., Uma, N. Upadhyay, F. Gode, (2009). “ Adsorptive Removal of a Basic Dye from Water and Wastewater by Activated Carbon.” *J. Appl. Sci. Environ. Sanit.*4: 21-28.

- [29] Alaa Jewad K. Al-gidsawi (2011). “ A study of ability of Adsorption of Some Dyes on Activated Carbon from Date Stones.” *Australian Journal of Basic and Applied Science*, 5(11): 1397-1403.
- [30] Mall, I.D., V.C. Srivatava and N.K. Agarwal, (2006). “ Removal of Orange-G and Methyl Violet Dyes by the Adsorption onto Bagasse Fly Ash: Kinetics Study and Equilibrium Isotherm Analysis.” *Dyes Pigments*, 69(3): 210-223.
- [31] Haurul, N., and Kelly, L.K.M., (2011), “ Adsorption of Basic Red 46 by Granular Activated Carbon in a Fixed Bed Column.” *International inference on Environment and Industrial Innovation (PCBEE)*, 12: IACSIT Press. Singapore.
- [32] Muhammed Ahmed, Misbahul A. Khan, Umar Farooq and Makshoof Athar (2012). “ Carbonized Green Tea Dredge, a Potential Adsorbent for Removal of Remazol Brilliant Yellow Dye.” *J. Mater. Environ. Sci.* 3(1): 149-156.