

دراسة بنمط الدفعة الواحدة لإمتزاز صبغة المثلين الأزرق من محلولها المائي باستخدام بقايا القهوة المستهلكة

خالد ي. العزابي، جمال أ. أبودية، سالم ع. الفيتوري، صلاح بن علي، و يونس ع. الغنودي

إدارة الكيمياء، مركز البحوث النووية بتاجوراء. صندوق بريد 30436، طرابلس ليبيا

المستخلص

تعتبر صناعة الجلود والمنسوجات بمختلف الألوان إحدى أضخم الصناعات المساهمة في إنتاج كميات هائلة جداً من المياه الملوثة بالأصباغ والتي من ضمنها الأصباغ القاعدية Basic dyes والتي من ضمنها صبغة المثلين الأزرق Methylene blue dye (MB). إن مهمة إزالة هذا النوع من الملوثات يعتبر هاجس يورق المهتمين بشئون البيئة لما لها من أخطار على البيئة والصحة العامة. في هذه الدراسة، تم البحث والتحقيق من فاعلية استخدام بقايا القهوة المستهلكة Consumed coffee residue (CCR) في إزالة صبغة المثلين الأزرق MB من محلولها المائي. كما تمت دراسة كل من حركية الامتزاز بنمط الدفعة الواحدة Batch kinetics وكذلك تعادل الحرارة Isotherm Experiments لغرض معاينة سلوكيات الصبغة المعنية بالدراسة. تم أيضاً التحقق من تأثير بعض المتغيرات الفيزيائية مثل التراكيز الأولية للصبغة، كمية المادة الإمتزازية، حجم حبيبات المادة الإمتزازية، وزمن الرج على عملية الامتزاز. أظهرت النتائج أن عملية الامتزاز تتوافق مع نموذج الحركية من الرتبة الثانية Pseudo Second Order Kinetic Models. كان لكمية المادة الإمتزازية وحجم جزيئات حبيبات بقايا القهوة CCR تأثير مهم على عملية الامتزاز. إضافة إلى ذلك، تم إيجاد ارتباط واضح بين زيادة التراكيز الأولية للصبغة وما ينشأ عنها من ارتفاع في سعة الامتزاز Adsorption Capacity (q) من خلال النتائج أيضاً، تبين أن النتائج المتحصل عليها تتوافق مع نموذج لونغمير لتعادل الحرارة Langmuir Isotherm Model.

Abstract

The field of leathers and textiles with diversity of colours is considered the biggest industries contributing to the production of huge amounts of waters polluted with dyes. Basic dyes are among many classes of dyes and coloring materials; methylene blue dye (MB) is one type of such class. The removal of dyes from industrial wastewater has represented an obsession which alarmed people to the environmental issues. Industrial wastewater polluted with dyes can impose risk to the environment and people's health. In this study, investigations on the feasibility of using consumed coffee residue (CCR) in removal of MB from its aqueous solution were carried out.

خالد ي. العزابي، جمال أ. أبودية، سالم ع. الفيتوري، صلاح بن علي، و يونس ع. الغنودي

Batch kinetics mode adsorption and equilibrium isotherm experiments were studied for the investigation of the studied dye. The effect of some physical variables such as initial concentration of MB dye, mass of adsorbent, size of adsorbent, time of shaking on the adsorption process were analyzed. The final results showed that equilibrium data of the adsorption process fitted to the Pseudo second order kinetic model. The mass of the adsorbents (CCR) and their sizes can significantly have an effect on the adsorption process. Besides, a clear correlation was found between the increment of initial concentration of MB dye and its result on the increment of adsorption capacity (q). From the results, it was proved that the equilibrium data is also consistent with Langmuir Isotherm Model.

Keywords: Adsorption; Basic dyes; Consumed coffee residue; Isotherm, Kinetics.

مقدمة

أن الصرف المستمر لمياه الأصباغ العادمة Dyestuff wastewater من مصانع الطباعة الورقية، المخصبات الزراعية، الطلاءات، صناعات البلاستيك، ودباغة الجلود والمنسوجات يمثل أحد المصادر المهمة. وتعتبر الأخيرة إحدى أضخم الصناعات التي تسهم في إنتاج كميات هائلة جداً من المياه الملوثة. من ضمن مواد الدباغة وتلوين المنسوجات ما يسمى بالأصباغ القاعدية Basic dyes و صبغة الميثيلين الأزرق MB تمثل أحداها.

إن من التحديات التي تواجه مرافق التصنيع هو المعالجة الفعالة لمياه الصرف الخاصة بها الحاوية على بقايا التصنيع من أصباغ. إن القذف العشوائي لمياه الصرف الصناعي غير مقبول نظراً للتأثيرات السلبية الناتجة عنها. تعتبر معظم الأصباغ الصناعية سامة جداً للحياة المائية [1]. وتمثل إزالة صبغة الميثيلين الأزرق من مياه الصرف الصناعي ضرورة قصوى ومهمة نتيجة تسببها بأضرار بيئية جادة. بالتالي، يعد مجال التحكم في التلوث وإدارته Pollution Control and Management Area في السنوات الأخيرة أولوية قصوى، ويبقى توفير المياه النظيفة للعديد من النشاطات من أعظم التحديات التي يهدف إليها الباحثون في جميع أرجاء العالم.

في هذا الصدد، ونتيجةً للمجهودات الجادة للباحثين والمبتكرين في مجال التحكم في التلوث وإدارته، تم ابتكار عدد من التقنيات من ضمنها: الترسيب الكيميائي Chemical precipitation [2]، الترشيح الغشائي Membrane filtration [3]، التبادل الأيوني Ion exchange [4]، التحلل الكهربائي Electrolysis [5]، التشنر Coagulation [6] و الأكسدة الكيميائية Chemical oxidation [7].

بالرغم من ذلك، تمتلك كل واحدة من تلك التقنيات عيوبها وقصورها من ناحية ومزاياها من ناحية أخرى عند الاستخدام [8]. وبالتالي فإن البحث عن تقنيات أكثر فاعلية ومجدية اقتصادياً يضيف تحدٍ آخر. تعتبر عملية الامتزاز Adsorption الأفضل مقارنة بأخرى نظراً لكونها سهلة التشغيل والتعامل مع بساطة في التصميم، ورخص في التكلفة الإجمالية. إضافة إلى ذلك، يمكن لعملية الامتزاز أن تزيل/تقلل العديد من أشكال الملوثات [9]، [10]، وبالتالي فإنها تمتلك تطبيقات واسعة في مجال التحكم في الملوثات.

دراسة بنمط الدفعة الواحدة لإمتزاز صبغة الميثيلين الأزرق من محلولها المائي باستخدام بقايا القهوة المستهلكة

في محاولة لجعل المعالجة أكثر جدوى اقتصادياً، لجأ المهتمين إلى البحث عن مواد امتزازية أرخص من تلك المسماة بالكربون المنشط Activated carbon تكون مصادرها من بقايا المنتجات الزراعية والغذائية. من أمثلة المواد الإمتزازية الخضراء أوراق أشجار الصنوبر [11]، أوراق الشاي المستهلكة [12]، قشور البرتقال [13]، أنوية التمر [14] و أنوية الزيتون [15].

في ليبيا وتحديداً في العاصمة طرابلس، لوحظ مؤخراً انتشار عدد من المقاهي الخاصة بتحضير شراب القهوة كنتيجة طبيعية لزيادة الطلب عليها. أن الزيادة الملحوظة في عدد المقاهي والطلب على احتساء القهوة يسهم في توليد كميات هائلة من المخلفات الصلبة لاسيما بقايا القهوة CCR. على سبيل المثال، أوضحت تقارير دولية أن كميات هائلة جداً من القهوة المطحونة، والتي تعتبر من البقايا الصلبة المتحصل عليها من خلال عملية صنع شراب القهوة الفورية، يتم إنتاجها عبر العالم وهي تقدر بحوالي 600.000.000 طن في السنة [16].

وفق مسح إحصائي في مدينة طرابلس وضواحيها [17] شمل عدد 25 مقهى، تبين أن متوسط الكمية المستهلكة من القهوة كانت حوالي 3.5 كجم من القهوة للمقهى الواحد يومياً، أي حوالي 32.025 طن من البقايا يمكن توليدها سنوياً بواسطة 25 مقهى.

في هذه الدراسة، تم التحقق من مدى فاعلية استخدام بقايا القهوة في إزالة صبغة الميثيلين الأزرق من محلولها المائي بواسطة تجارب معملية من نمط الامتزاز بالدفع الواحدة Batch adsorption mode. تم دراسة تأثير التراكيز الأولية من الصبغة، جرعة المادة الإمتزازية لبقايا القهوة و زمن التلامس، وحجم حبيبات المادة الإمتزازية على سعة الامتزاز (q_e). بالإضافة إلى ذلك، تم استخدام نماذج من حالات التوازن Equilibrium و الكينيتية Kinetic لمعينة مدى توافقها مع البيانات المتحصل عليها.

الأجهزة والأدوات وطريقة العمل

الأجهزة وأدوات العمل

تم استخدام عدد من الأجهزة ومنها : (أ) مطياف الأشعة تحت الحمراء Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) لتعيين المجموعات الوظيفية المتواجدة ضمن تراكيب بقايا القهوة في حدود 400-4000 لكل سم عدد موجي (سم^{-1})، موديل TENSOR-27 نوع BRUKER؛ (ب) مطياف القياس بالأشعة فوق البنفسجية/المرئي UV/visible spectrophotometer من نوع UV-Analytikjena Specord 205، لقياس تراكيز صبغة الميثيلين الأزرق عند طول الموجي (λ) = 665 نانومتر؛ (ج) جهاز قياس الأس الهيدروجيني pH من نوع 740 Inolab موديل WTW model وباستعمال إلكترود مزدوج من موديل SenTix 20 pH model double electrode؛ (د) جهاز هزاز رقمي من نوع GFL 3005 model.

تم الحصول على صبغة الميثيلين الأزرق تجارياً من شركة B.D.H. المحدودة للكيمياويات بإنجلترا بنقاوة كيميائية قدرها 91%، بينما تم الحصول على بقايا القهوة (نوع خاص بآلات تحضير القهوة بالكافيتريات والمقاهي

خالد ي. العزابي، جمال أ. أبودية، سالم ع. الفيتوري، صلاح بن علي، و يونس ع. الغنودي

العامة) من إحدى المقاهي المنتشرة بأحد أحياء مدينة طرابلس، وهي مستوردة من إحدى دول أمريكا الجنوبية. تم استخدام مياه ثنائية التقطير لتحضير المحاليل المعنية بالدراسة العملية.

عمليات التحضير

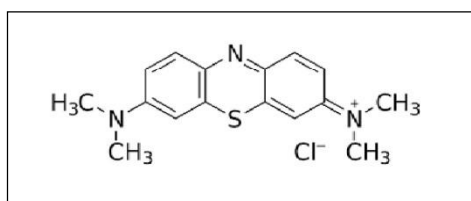
المادة الإمتزازية: بقايا القهوة المستهلكة

تم غسل بقايا القهوة جيداً بالماء الساخن لإزالة العوالق واللون الخاص بشراب القهوة. وتكرر الخطوة السابقة عدة مرات حتى تكون المادة ، افتراضياً، خالية من اللون. يلي ذلك غسل بقايا القهوة بالمياه المقطرة عدة مرات وتجفيفها في الهواء الطلق لفترة 24 ساعة تم تجفيف بقايا القهوة في الفرن عند درجة حرارة 105 م° لمدة 24 ساعة. أخيراً تم غربلة وقياس حجم حبيباتها الذي قدر حوالي ما بين (125 – 800) نانومتر.

المادة الممتزة: صبغة المثلين الأزرق

تسمى صبغة المثلين الأزرق كيميائياً بكاتيون 3، 7(ثنائي أمين المثل) الزوجي لكلوريد-5-الثايزين الفينيل (3, 7-bis(dimethylamino)phenolthiazin-5-ium chloride cation). تتكون التركيبة الكيميائية للصبغة كما هي موضحة في جدول 1. للمركب صيغة كيميائية مكونة من (C₁₆H₁₈N₃SCl)، ووزن جزيئي 319.85 جم/مول، وطول موجي أقصى (λ_{max}) يساوي 665 نانومتر [18]. شكل 1 يوضح التركيبة الجزيئية لصبغة المثلين الأزرق.

تم تحضير المحلول الرئيسي لصبغة المثلين الأزرق (1000 ملجم/لتر) بإذابة الكمية الوزنية بشكل دقيق للصبغة في ماء ثنائي التقطير. تم تحضير محاليل الدراسة ذات التراكيز المختلفة من الصبغة بتخفيف المحلول الرئيسي لإنتاج التركيز المناسب باستخدام ماء ثنائي التقطير. كل المواد الكيميائية المستخدمة في هذه الدراسة كانت من صنف Analytical-grade reagents وتم الحصول عليها تجارياً من شركة B.D.H. المحدودة بانجلترا.



شكل 1. التركيبة الكيميائية لصبغة المثلين الأزرق (MB) [18].

الامتزاز بنمط الدفعة الواحدة

تم تنفيذ عمليات الامتزاز في هذه الدراسة بواسطة جهاز رج رقمي Digital shaker عند معدل رج ثابت قدره 200 دورة في الدقيقة الواحدة، ودرجة حرارة غرفة (26±2)° م لفترات زمن التماس مختلفة (5-40 /دقيقة) ودرجة أس هيدروجيني ثابتة وقدرها 6.0 باستخدام دوارق مخروطية سعتها 250 مل. تم القيام بكل عمليات الامتزاز من

دراسة بنمط الدفعة الواحدة لإمتزاز صبغة الميثيلين الأزرق من محلولها المائي باستخدام بقايا القهوة المستهلكة

خلال خلط كميات مختلفة من المادة الإمتزازية وهي من 0.075-0.300 جرام من بقايا القهوة مع محاليل تحتوي على تراكيز أولية مختلفة للصبغة من 70-200 ملجم/لتر. بعد الانتهاء من عمليات الامتزاز، تم تقدير التراكيز المتبقية من صبغة الميثيلين الأزرق في كل ورق مخروطي معني بالدراسة مطيافياً وذلك بعد إتمام عملية الترشيح لكل محتوى ورق باستخدام ورقة ترشيح من نوع Whatman. المعادلة رقم 1 توضح كيفية تقدير كمية الامتزاز عند حالة التوازن، (q_e) المقدرة بوحدة ملجم/جم وهي كما يلي:

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

حيث المتغيران C_0 و C_e (ملجم/ل) يعبران عن تراكيز الطور السائل للصبغة عند البدء والنهاية من عملية الامتزاز على التوالي، وأن V مقاسة بوحدة اللتر تعبر عن الحجم الخاص بمحلول الصبغة المعني بالدراسة، وأن W مقاسة بوحدة الجرام تعبر عن كتلة المادة الإمتزازية وهي بقايا القهوة المستخدمة لعملية الامتزاز. وفي المقابل، المعادلة 2 توضح كيفية تقدير نسبة الامتزاز (%) وهي كما يلي:

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

في هذه الدراسة، تم دراسة عدد من المتغيرات الفيزيائية وتأثيراتها على عملية الامتزاز. هذه المتغيرات هي التراكيز الأولية للمادة الممتزة، كتلة المادة الإمتزازية، زمن الالتصاق، وكذلك حجم جزيئات المادة الإمتزازية.

دراسة حالة التوازن (تعادل الحرارة)

إن دراسة تعادل الحرارة Isotherm study في عملية الامتزاز مهم جداً لأنه يوضح بالضبط كيف يتم تفاعل المادة الممتزة مع المادة الإمتزازية. بالتالي، تكون علاقة البيانات المتحصل عليها عند حالة التوازن Equilibrium state بشكل نظري أو بواسطة المعادلات الحسابية ضرورية ومهمة للمهام العملية [19]. وفقاً لتقارير علمية، تكون تعادلات الحرارة في عمليات الامتزاز عند حالات التوازن مهمة عند تصميم منظومة إمتزاز [20]. يوجد هناك عدد من معادلات خط نقاط تعادل الحرارة (الأيزوترم) الخاصة بالإمتزاز، إلا أن نموذجي لانغموير Langmuir و فرنديلخ Freundlich يعتبران الأكثر شيوعاً واستخداماً [21].

في النموذج الأول، يفترض لانجوميير نوع متناسق ومحدد Specific homogeneous من الامتزاز للمادة الإمتزازية [22]. أي بمعنى، عندما تقوم أحد جزيئات المادة الممتزة بحجز مكان نشط معين Specific active site على حبيبات المادة الإمتزازية، لا يمكن لجزء آخر أن يعمل على حجز ذات المكان النشط. يمكن توضيح ذلك من خلال المعادلة التالية رقم (3) [22].

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

خالد ي. العزابي، جمال أ. أبودية، سالم ع. الفيتوري، صلاح بن علي، و يونس ع. الغنودي

حيث أن q_e تعبر عن تراكيز الطور الصلب لمادة الامتزاز رفقة جزئيات المادة الممتزة عند مرحلة التوازن، CCR + MB وتقدر بالملجم/جم، و q_{max} تعبر عن سعة الامتزاز القصوى وتقدر بالملجم/جم، و C_e تعبر عن تراكيز المادة الممتزة عند حالة التوازن وتقدر بالملجم/لتر، و K_L تعبر عن قيمة ثابت لانجوميير Langmuir Constant وتقدر باللتر/ملجم، ويمكن للشكل الخطي أن يكتب كما يلي:

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

أظهرت الكثير من النتائج أن التراكيز على المادة الإمتزازية غالباً ما تتناسب بشكل أسّي Exponentially مع تراكيز المادة المراد إمتزازها (من صبغة المثلين الأزرق) المتبقية في المحلول (غير الممتزة). بالتالي قام فريندلخ بتأسيس هذا العلاقة في نموذج خاص به يفترض فيه بأن عملية الامتزاز تتم على أسطح غير متناسقة Heterogeneous surfaces من المادة الإمتزازية وأن سعة الامتزاز تُنسب لتراكيز المادة الإمتزازية (بقايا القهوة) عند حالة التوازن كما هو موضح بالمعادلة (5) [22]:

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

حيث أن K_F تعبر عن قيمة ثابت فريندلخ، و $1/n$ يعبر عن معامل عدم التجانس Heterogeneity factor وأخيراً n ترمز إلى شدة الامتزاز Intensity of Adsorption. يمكن لنموذج فريندلخ أن يكتب بشكل خطي كما يلي (6):

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

دراسة الحركية

إن دراسة الحركية لعمليات الامتزاز عامل مهم يعمل على توضيح المذاب Solute والذي بدوره يتحكم ويضبط زمن استبقاء المادة القابلة للإمتزاز عند الجدار البيئي للطور الصلب-الطور السائل [23]. تعد حركية الامتزاز أحد أهم الخصائص عند التعريف بمدى فاعلية عملية الامتزاز ولفهم سلوك المادة الإمتزازية. في هذه الدراسة، تم معاناة حركية إمتزاز صبغة المثلين الأزرق على حبيبات بقايا القهوة باستخدام نموذج حركية من الرتبة الأولى Pseudo-first order kinetic ونموذج حركية من الرتبة الثانية Pseudo-second order kinetic. تم استخدام معامل الارتباط Correlation coefficient (R^2) لغرض إيجاد التوافق بين البيانات المتحصل عليها والبيانات الافتراضية.

توضح معادلة (7) كيفية معادلة نموذج حركية من الرتبة الأولى [24]:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_L t \quad (7)$$

دراسة بنمط الدفعة الواحدة لإمتزاز صبغة الميثيلين الأزرق من محلولها المائي باستخدام بقايا القهوة المستهلكة

حيث K_L يعبر عن ثابت معدل الامتزاز من الرتبة الأولى ويقدر بوحدة 1 / دقيقة وأن المتغيران q_t و q_e يعبران عن كمية الامتزاز عند حالة التوازن وعند زمن معين (t) من العملية على التوالي. بينما المعادلة (8) توضح معادلة نموذج حركية من الرتبة الثانية [25]:

$$t / q_t = 1 / k_2 q_e^2 + t / q_e \quad (8)$$

حيث أن (K_2) يعبر عن ثابت معدل الامتزاز لنموذج الحركية من الرتبة الثانية ويقدر بوحدة جم / ملجم دقيقة.

النتائج والمناقشة

خصائص المادة الإمتزازية "بقايا القهوة"

التحليل بجهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء

بشكل عام، غالباً ما تكون مواد مثل اللجنين Lignin، السيليلوز Cellulose، الهيمسلييلوز Hemicellulose، الأحماض الدهنية Fatty acids وكذلك الأحماض الأمينية Amino acids من ضمن التراكييب الكيميائية للمواد الزراعية وبالتالي فهي ضمن مكونات بقايا القهوة التي تتواجد بكميات كبيرة [26]. في إحدى الدراسات [27]، تم تقدير محتوى حبيبات القهوة من حيث التراكييب الكيميائية ونسب وفرتها وأتضح بأنها تتكون من ماء (44%)، بروتينات (12%)، دهون (14%)، كربوهيدرات (25%)، ورماد (5%). وقد كان حجم الحبيبات بعد طحن وغريلة هذه البقايا يدوياً يتراوح ما بين (125 – 800) ميكرومتر.

التحليل بجهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء

يوضح شكل 2 - أ أطياف مميزة لبقايا القهوة قبل عملية الامتزاز حيث يمكن ملاحظة وجود مجموعة من الحواف (ضمن حافة عريضة) ما بين 3078 – 3660 سم⁻¹ وهو دلالة إما على وجود مجموعة الكحول المنعزلة Isolated -OH [26,27] أو مجموعة الأمين -NH₂ [28، 29] أو معاً [30]. كما يوضح المطياف أيضاً وجود حافة امتصاص حادة عند 1731 سم⁻¹ ربما كنتيجة إلى وجود مجموعة الكربونيل C=O الخاصة بمجموعة الكربوكسيل -COOH [31]. وخلاف ذلك، إن وجود حافة امتصاص أخرى أصغر عند 1653 سم⁻¹ ربما أيضاً كنتيجة إلى وجود مجموعة الكربونيل C=O الامتدادية لمجموعة الاميد 1 (Amide group I) [32]. كما يرجح أن تكون الحافة الناتجة عند 1164 سم⁻¹ دلالة إما على وجود مجموعة C-O الامتدادية في الكحول C-OH أو مجموعة C-H الامتدادية في الحلقة العطرية Aromatic ring [32].

خالد ي. العزابي، جمال أ. أبودية، سالم ع. الفيتوري، صلاح بن علي، و يونس ع. الغنودي

يمكن من خلال ذلك استنتاج أن دراسة مطياف مادة الامتزاز لبقايا القهوة أثبتت وجود مجموعة كحولية OH- ومجموعة كربونيلية C=O- ويرجح أن تكون في معظم الأحيان المسئولة عن عمليات الامتزاز والترابط مع صبغة الميثيلين الأزرق عبر إحدى آليات الامتزاز المشار إليها في إحدى التقارير العلمية [33]. يظهر في شكل 3-ب مطياف الأشعة تحت الحمراء لبقايا القهوة وعليها صبغة الميثيلين الأزرق المتمزة حواف أخرى قد تكون مميزة لصبغة الميثيلين الأزرق إلى جانب تلك المذكورة سابقاً في مطياف الأشعة تحت الحمراء لبقايا القهوة مصحوبة بقليل من الإزاحة فيما يتعلق بالعدد الموجي للأشعة تحت الحمراء. هذا الاختلاف بين مطياف الأشعة تحت الحمراء في شكل 2-أ ومطياف الأشعة تحت الحمراء في شكل 2-ب إشارة إلى حدوث عملية الامتزاز بمساهمة البعض من تلك المجموعات الوظيفية التي بدورها قامت بتشكيل روابط بين الصبغة ومادة الامتزاز لبقايا القهوة.

تأثير تراكيز أولية من صبغة الميثيلين الأزرق

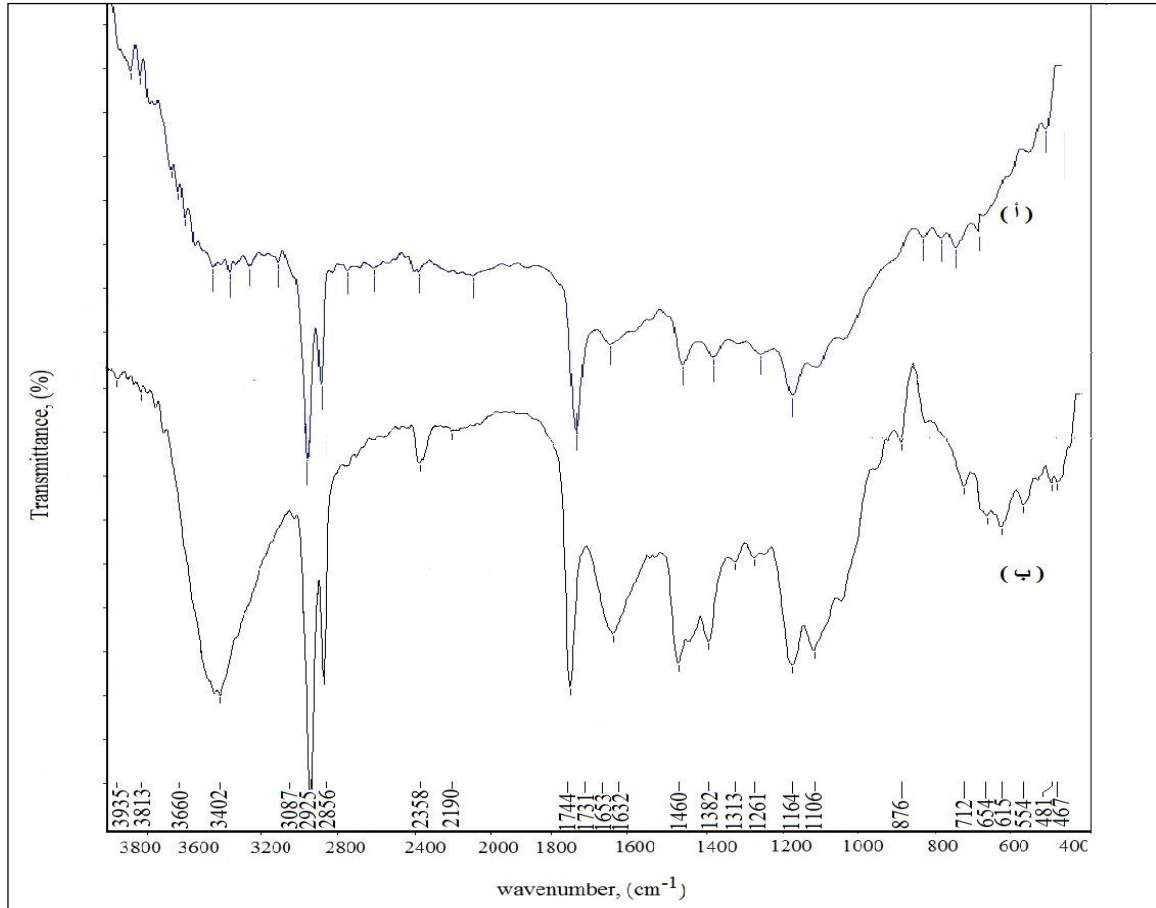
تم استخدام تراكيز بقيمة 60، 80، 100، 120، 150، 170، 200 ملجم/لتر من صبغة الميثيلين الأزرق عند درجة حرارة الغرفة، درجة أس هيدروجيني pH 6.0، زمن ألتماس قدره 30 دقيقة، معدل رج قدره 200 دورة/دقيقة، حجم حبيبة بقايا القهوة قدرها ما بين 350-650 ميكرومتر، وباستعمال كمية من مادة الامتزاز المكونة من بقايا القهوة كتلتها 25 ملجم. تم إيضاح تأثير هذه التراكيز على النسب المئوية من الامتزاز لصبغة الميثيلين الأزرق في شكل 4-يمين، بينما تم إيضاح العلاقة بين تلك التراكيز من المادة المتمزة وسعة الإمتزاز لبقايا القهوة في شكل 4-يسار.

من شكل 4-يسار، يمكن ملاحظة أن كمية الصبغة المتمزة لكل وحدة كتلة من المادة الامتزازية عند حالة التوازن q_e ارتفعت من قيمة قدرها 11.00-22.321 ملجم/جم، مع زيادة التراكيز الأولية للصبغة من 60-200 ملجم/لتر. ان التراكيز الأولية لصبغة الميثيلين الأزرق تعمل على تزويد قوى دافعة للتغلب على مقاومة الكتلة المتنتلة لجزيئات صبغة الميثيلين الأزرق بين المحلول المائي والطور الصلب، كما جاء تفسيره في عدد من التقارير والدراسات [34-36].

في إحدى الدراسات، تم الإقرار عن وجود ميول مشابه فيما يتعلق بإمتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على بذور البابايا **Papaya seeds**، حيث وجد الباحث بأنه كلما ارتفعت تراكيز صبغة الميثيلين الأزرق، ازدادت نسبة الامتزاز (%) [37].

أظهرت النتائج بأن النسبة المئوية لإزالة صبغة الميثيلين الأزرق من محلولها المائي انخفضت من 91.68-55.80% كلما زادت التراكيز من 60-200 ملجم/لتر. عند التراكيز المنخفضة، يمكن لكل جزيئات صبغة الميثيلين الأزرق المتواجدة في محلول الامتزاز أن تتداخل مع الأماكن النشطة **Active sites** وبالتالي كان بالإمكان التوصل إلى نسبة إزالة أعلى. وعلى خلاف ذلك، عند تراكيز أعلى، كانت الأماكن النشطة الخاصة بالإمتزاز مشبعة، الأمر الذي أدى إلى انخفاض في نسبة الإزالة [38].

دراسة بنمط الدفعة الواحدة لإمتزاز صبغة الميثيلين الأزرق من محلولها المائي باستخدام بقايا القهوة المستهلكة



شكل 2. مطياف الأشعة تحت الحمراء لمادة الامتزاز من بقايا القهوة، (أ) قبل عملية الامتزاز، (ب) بعد الامتزاز.

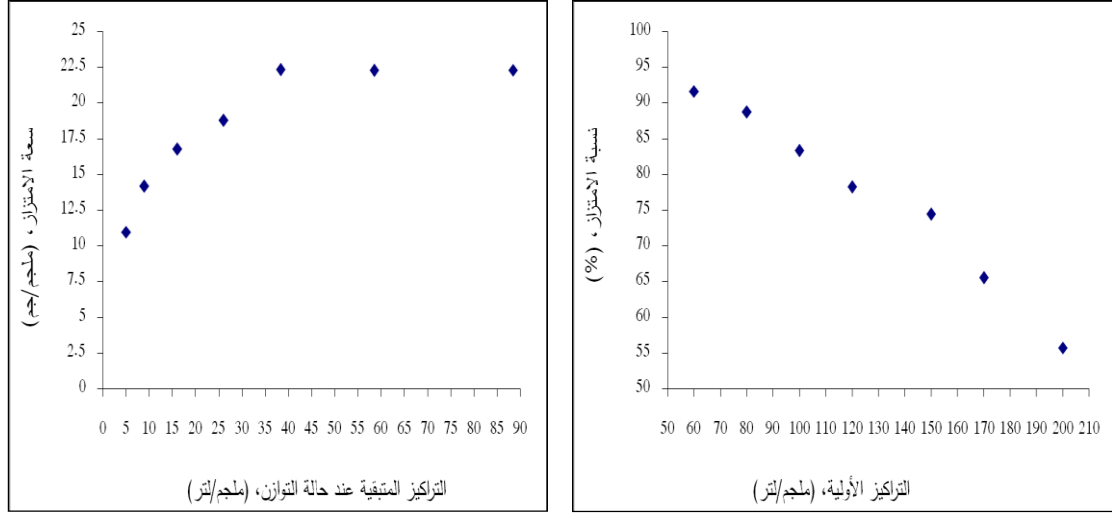
تأثير جرعة المادة الإمتزازية "بقايا القهوة"

يوضح شكل 5 العلاقة بين كميات مختلفة من مادة الامتزاز لبقايا القهوة من 0.075-0.325 جم وتأثيرها على سعة الامتزاز q_e لصبغة الميثيلين الأزرق. تم الحصول على هذه البيانات من خلال عملية الامتزاز لصبغة الميثيلين الأزرق بنمط الدفعة الواحدة عند درجة حرارة الغرفة، درجة أس هيدروجيني pH قدرها 6.0، معدل رج قدره 200 دورة/دقيقة، زمن ألتماس قدره 30 دقيقة، تركيز للصبغة قدره 150 ملجم/لتر، وأخيراً حجم حبيبات بقايا القهوة قدرها ما بين 350-650 ميكرومتر.

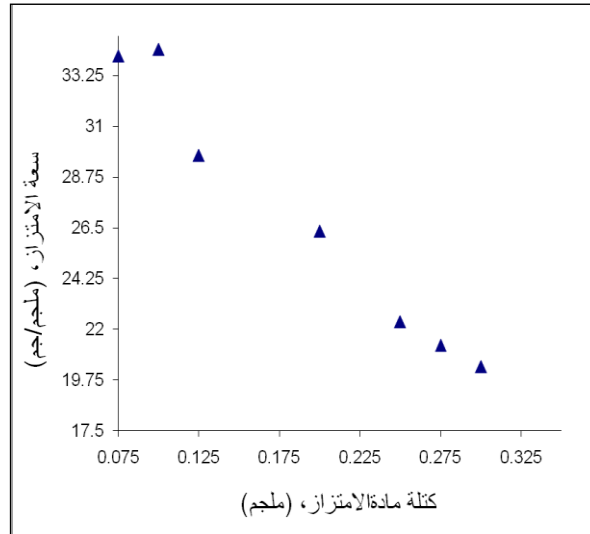
من خلال شكل 5، يمكن ملاحظة أنه كلما زادت كمية مادة الإمتزاز لبقايا القهوة من 0.075-0.325 ملجم، أدى ذلك إلى انخفاض في تراكيز الطور الصلب للمادة الإمتزازية عند حالة التوازن q_e ، أي في شكلها المكون من CCR+MB من 20.00-34.12 ملجم/جم، بالرغم من ارتفاع نسبة الإزالة للمادة الممتزة من 34.12-86.65%. يمكن أن تعزى الزيادة في نسبة الإزالة إلى الزيادة والوفرة في أسطح الامتزاز وكذلك وفرة الأماكن خالدي.

خالد ي. العزابي، جمال أ. أبودية، سالم ع. الفيتوري، صلاح بن علي، و يونس ع. الغنودي

النشطة [34، 38]. بينما حجم حبيبات المادة الإمتزازية ثابت (350-650 ميكرومتر)، فإن المساحة السطحية تتناسب بشكل طردي ومباشر مع كتلة المادة الإمتزازية في المحلول.



شكل 4. (يمين) تأثير تراكيز أولية C_i لصبغة الميثيلين الأزرق على نسبة إمتزاز بقايا القهوة. (يسار) تراكيز صبغة الميثيلين الأزرق عند حالة التوازن C_e على سعة الإمتزاز q_e لبقايا القهوة.

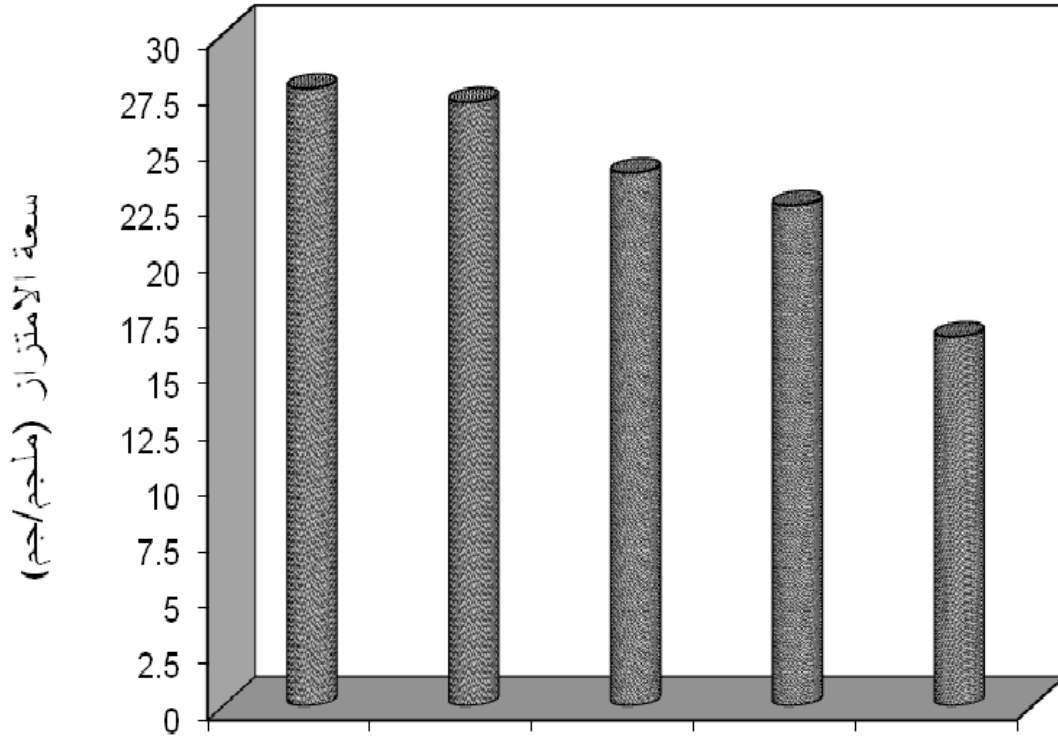


شكل 5. تأثير كتلة بقايا القهوة على عملية الامتزاز لصبغة الميثيلين الأزرق.

دراسة بنمط الدفعة الواحدة لإمتزاز صبغة الميثيلين الأزرق من محلولها المائي باستخدام بقايا القهوة المستهلكة

تأثير حجم حبيبات المادة الإمتزازية "بقايا القهوة"

يظهر شكل 6 رسم بياني للعلاقة بين تراكيز الطور الصلب وحجم حبيبات بقايا القهوة. كلما انخفض حجم الحبيبات تزداد سعة الامتزاز لبقايا القهوة. ارتفعت سعة الامتزاز من 16.480-27.559 ملجم/جم بخفض حجم الحبيبات من 800 - 125 ميكرومتر. إن ذلك يكافئ الزيادة في نسبة الإزالة من 54.93-91.86% عند انخفاض حجم الحبيبات.



شكل 6. تأثير حجم حبيبات بقايا القهوة على عملية الامتزاز لصبغة الميثيلين الأزرق.

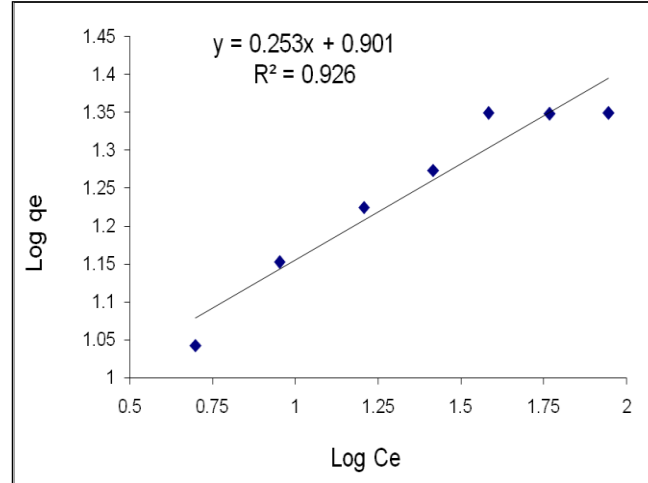
من المقترح أن الزيادة في سعة الامتزاز q_e الناشئة عن خفض حجم الحبيبات يعزى إلى حقيقة أنه لم يتم اختراق جزيئات الصبغة بشكل كامل لتقوب حبيبات بقايا القهوة أو أن الامتزاز تم بشكل جزئي وتفضيلي بالقرب من السطح الخارجي لحبيبات بقايا القهوة كما جاء في إحدى الدراسات السابقة [39]. يُنسب ذلك إلى عملية الطحن لحبيبات بقايا القهوة ، حيث أُستنتج أن عملية طحن الحبيبات الكبيرة من البقايا ساهمت في فتح قنوات صغيرة جداً كانت مغلقة في حبيبات بقايا القهوة والتي عندها أصبحت متأثرة بعلمية الامتزاز [40]. بينما كان هناك استنتاج آخر لأحد الباحثين [36]، الذي أعتقد أن الزيادة في سعة الامتزاز q_e بزيادة حجم الحبيبات عندما تم

خالد ي. العزابي، جمال أ. أبودية، سالم ع. الفيتوري، صلاح بن علي، و يونس ع. الغنودي

معالجة محلول مائي من صبغة المثلين الأزرق بالمادة الإمتزازية المكونة من قشور البندق Hazelnuts shell adsorbents تُعزى إلى المساحة السطحية الأعلى higher surface area التي ترافقت مع الحجم الأصغر من الحبيبات. بالنسبة للحبيبات الأكبر، تكون مقاومة الاختراق لانتقال الكتلة أعلى ويمكن أيضاً للأسطح الداخلية Internal surface للحبيبات أن لا تكون مستغلة في عملية الامتزاز وبالتالي تكون كمية الامتزاز للصبغة قليلة.

تحليل تعادل الحرارة

شكلي 7 و 8 رسمين بيانيين خطيين تم الحصول عليهما من خلال العلاقة بين $\log q_e$ و $\log C_e$ وكذلك العلاقة بين C_e و C_e/q_e الممثلتان لتعادل تعادل الحرارة لنموذجي فريندليخ و لونقمير على التوالي. قدرت قيمة الارتداد الخطي R^2 لكل علاقة بحوالي 0.926 و 0.997 على التوالي. تم استخدام كل من قيمة المنحدر وقيمة التقاطع من خلال العلاقة الخطية وذلك لحساب الثوابت في معادلتين خط نقاط تعادل الحرارة لكل نموذج [21]. تم عرض البيانات المتحصل عليها من خلال المعادلتين في جدول 1.



شكل 7. تعادل الحرارة لنموذج فريندليخ الخطي لإمتزاز صبغة المثلين الأزرق على بقايا القهوة..

تم عرض قيم الثوابت الخاصة بمعادلتين خط نقاط تعادل الحرارة الخاصة بنموذج لونقمير ونموذج فريندليخ على أساس البيانات المتحصل عليها في جدول 1. نتيجة لذلك، يتبين بشكل واضح أن معادلة خط نقاط تعادل الحرارة لنموذج لونقمير كانت الأكثر توافقاً مع النتائج المتحصل عليها مع قيمة ارتداد خطية Linear regression قدرها $R^2 = 0.997$. تم تقدير قيم ثوابت معادلة خط نقاط تعادل الحرارة الخاصة بنموذج لونقمير وهما يمثلان سعة الامتزاز القصوى q_{max} المقدرة بوحدة mg/g وشدة الانجذاب نحو المواقع النشطة $1/C_e$ (أو ثابت لانقوميير، K_L) المقدرة بوحدة l/mg من خلال الرسم البياني الذي يربط العلاقة بين C_e/q_e و C_e على التوالي.

دراسة بنمط الدفعة الواحدة لإمتزاز صبغة الميثيلين الأزرق من محلولها المائي باستخدام بقايا القهوة المستهلكة

يتضح أن سعة الامتزاز القصوى للصبغة بواسطة مادة الامتزاز كانت حوالي 24.390 ملجم/جم. بينما كانت قيمة الانجذاب الخاص بالمواقع النشطة حوالي 0.164 لتر/ملجم.

جدول 1. نتائج معادلتتي خط نقاط تعادل الحرارة لكل من Langmuir و Freundlich المتعلقة بتعادل الحرارة عند إمتزاز صبغة الميثيلين الأزرق بواسطة مادة الامتزاز لبقايا القهوة.

نموذج Freundlich			نموذج Langmuir		
R ²	n	K _f (l/g)	R ²	K _L (l/mg)	q _{max} (mg/g)
0.926	0.125	7.962	0.997	0.164	24. 390

مقارنة سعة الامتزاز لبقايا القهوة المستهلكة مع أخريات

يوضح جدول 2 مقارنة السعة القصوى لمخلفات بعض المواد الزراعية والغذائية [42-48]؛ البعض منها مجهز على هيئة كربون منشط [42، 43]، وآخر معالج بمحلول عضوي يطلق عليه محلول الإي دي تي أي EDTA شكل 8. تعادل الحرارة لنموذج لونغمير الخطي لإمتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على بقايا القهوة.

جدول 2. سعة الامتزاز القصوى q_{max} لبقايا القهوة المستهلكة لإمتزاز صبغة الميثيلين الأزرق المسجلة في هذه الدراسة مع تلك المسجلة في دراسات سابقة.

المرجع	نموذج Freundlich			نموذج Langmuir			مادة الامتزاز - (المادة الممتزة)
	R ²	n	K _f (l/g)	R ²	K _L (l/mg)	q _{max} (mg/g)	
42	0.9928	1.74	2.82	0.9178	0.485	36.6	ACDS - (CV)
43	0.94	2.06	6.77	0.970	0.06	62.5	ACCR 25%, - (phenol)
44	0.9411	1.27	3.70	0.9904	0.0307	202.43	EB-EDTA - (MB)
45	0.9742	2.350	4.306	0.9656	0.0266	42.46	TW - (Cr ⁺⁶)
46	0.968	1.46	0.4518	0.986	0.0015	85.99	EPSP - (CV)
47	0.9416	3.3	5.1926	0.9642	0.2687	18.73	SCG - (MB)
48	0.983	1.838	7.613	0.968	0.120	49.51	CWS - (MB), (50 °C)

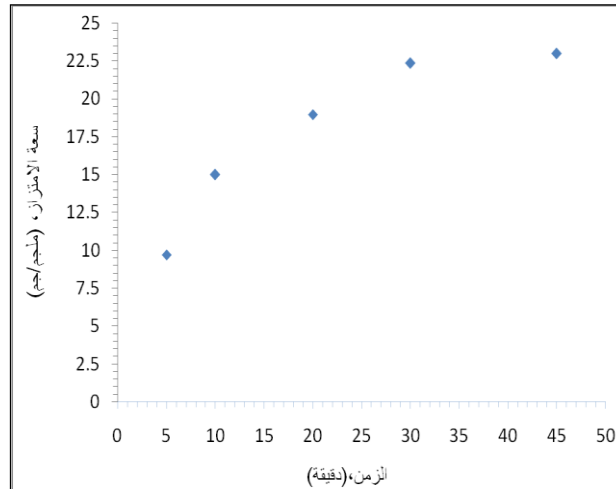
ACDS: Activated carbon date stones; ACCR: Activated carbon coffee residue; EB-EDTA: Modified sugar bagass with EDTA; TW: Tea waste; EPSP: Formosa papaya seed powder; SCG: Spent coffee grounds; CWS: Crofton weed stalk.

[44]، في حين بقية المواد في الجدول تمثل مواد إمتزاز بدون أي معالجة [45-48]، تم استخدامها لإمتزاز إما مركب الفينول العضوي [43]، أيون الكروم السداسي [45]، أو الأصباغ مثل صبغة الميثيلين الأزرق وصبغة البلورة البنفسجية CV [42، 46-48] بأنظمة إمتزاز شبه مماثلة لتلك المتداولة قيد الدراسة والمدونة في جدول 1.

خالد ي. العزابي، جمال أ. أبودية، سالم ع. الفيتوري، صلاح بن علي، و يونس ع. الغنودي

تحليل الحركة

يوضح شكل 9 نتائج تأثير زمن الالتماس على إمتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على بقايا القهوة. من خلال الشكل، يمكن ملاحظة أن عملية الامتزاز للصبغة كانت سريعة في 20 دقيقة الأولى ثم استمرت عند معدل منخفض حتى وصلت مرحلة التشبع Saturation. من المحتمل أن السرعة في الامتزاز عند البداية تعزى إلى وفرة الأماكن النشطة الفارغة لبقايا القهوة عند مرحلة البدء. إن سرعة الامتزاز لصبغة الميثيلين الأزرق عند تراكيز قدرها 150 ملجم/لتر إشارة إلى أن عملية الامتزاز تمت على أسطح حبيبات القهوة، كما تم الإشارة إليها في إحدى الدراسات [41].

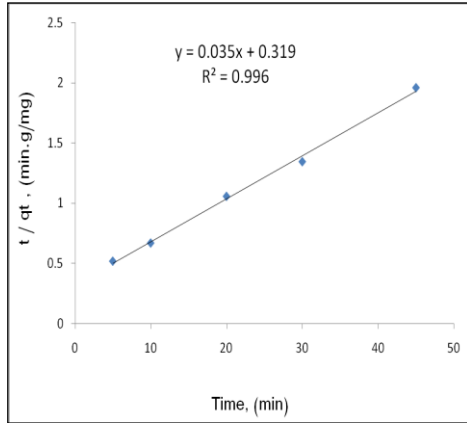
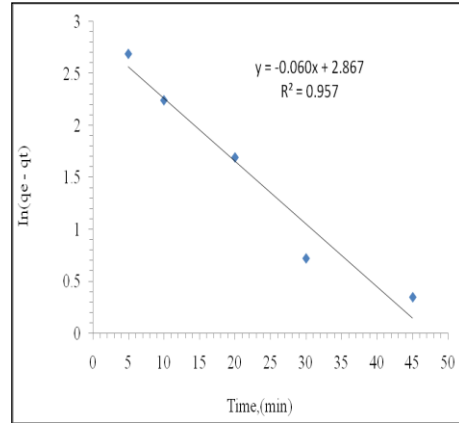


شكل 9. تأثير زمن الالتماس لإمتزاز صبغة الميثيلين الأزرق بواسطة بقايا القهوة.

يوضح الشكلين (10، يمين و يسار) العلاقتين الخطيتين بين t/q_t مقابل t ، وكذلك t مقابل $\ln(q_e - q_t)$ على التوالي. من خلال هذين الشكلين، يتبين بوضوح وجود توافق بين نموذج الحركة من الرتبة الثانية والنتائج المتحصل عليها معملياً من خلال معامل الارتباط المقدر بحوالي $R^2 = 0.996$. بالتالي يشير ذلك إلى إمكانية الاستدلال بأن خطوة تحديد معدل التفاعل Rate-limiting step كانت إمتزازاً بآلية من نوع المص الكيميائي Chemosorption (يمثل إحدى آليات الامتزاز المشار إليها في إحدى التقارير العلمية [33]) ناشئ بفعل إما قوى التكافؤ Valency forces عبر المشاركة بالإلكترونات بين مادة الامتزاز والمادة الممتزة، أو قوى الترابط Covalent forces بينهما، كما جاء في إحدى الدراسات [41]. تم تقدير ثابت معدل الامتزاز من الرتبة الثانية K_2 وسعة الامتزاز عند حالة التوازن وعند زمن معين (q_e) من خلال تعيين المنحدر Slope ونقطة التقاطع في الرسم البياني أعلاه على التوالي. من خلال تقدير قيمة سعة الامتزاز التي قدرتها بحوالي 28.57 ملجم/جم، يتضح

دراسة بنمط الدفعة الواحدة لإمتزاز صبغة الميثيلين الأزرق من محلولها المائي باستخدام بقايا القهوة المستهلكة

أيضاً أنها تتوافق مع النتائج المتحصل عليها معملياً. قدر ثابت معدل الحركية للنموذج من الرتبة الثانية k_2 ، لبقايا القهوة بحوالي 0.003927 جم/ملجم.دقيقة.



شكل 10. (يمين) نموذج حركية الامتزاز من الرتبة الأولى و(يسار) نموذج حركية الامتزاز من الرتبة الثانية، لإمتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على بقايا القهوة.

الاستنتاجات

تمحور الهدف من هذه الدراسة حول التحقق من إمكانية استخدام "بقايا القهوة كمادة إمتزاز لإزالة صبغة الميثيلين الأزرق من محلولها المائي. تم استغلال عملية الامتزاز وتجهيز خط نقاط تعادلات الحرارة للعملية. بالإضافة إلى ذلك، تم التحقق من تأثير عدد من العوامل الفيزيائية على مدى كفاءة المادة الإمتزازية لبقايا القهوة. من أهم الاستنتاجات التي تم التوصل إليها يتم أيجازها في النقاط التالية:

- أظهرت النتائج الدور الذي تلعبه بقايا القهوة في عمليات إزالة الملوثات العضوية الملونة للمياه مثل الأصباغ من محاليلها المائية،
- أظهرت النتائج الدور الذي يلعبه حجم جزيئات المادة الإمتزازية على خصائص الامتزاز لبقايا القهوة ، بحيث أنه كلما انخفض حجم الجزيئات للمادة الإمتزازية، تزداد سعة الامتزاز للمادة الإمتزازية،
- كلما تزداد التراكيز الأولية للميثيلين الأزرق من 60-200 ملجم/لتر، كلما تزداد السعة الإمتزازية لبقايا القهوة من 11.00-22.321 ملجم/جم،
- تم التوصل إلى حقيقة أن خط نقاط تعادل الحرارة الخاص بنموذج لونغومير كان أكثر توافقاً مع النتائج المعملية المتحصل عليها في هذه الدراسة خلال كل نطاق التراكيز الأولية قيد الدراسة. أظهرت دراسة عملية الامتزاز استحسان العملية Favorable adsorption لصبغة الميثيلين الأزرق كما تم الإشارة إليه من خلال انخفاض قيمة R_L التي كانت محصورة بين 0.0 و 1.0،

خالد ي. العزابي، جمال أ. أبودية، سالم ع. الفيتوري، صلاح بن علي، و يونس ع. الغنودي

- كان معدل إمتزاز الصبغة سريع في المراحل الأولى. يلي ذلك، أظهرت النتائج بطء تدريجي في العملية لتقترح بذلك أن الامتزاز تم عبر تجاذبات سطحية. تميزت منطقة معدل التسارع بالتجاذب السريع للصبغة على سطح المادة الإمتزازية. بينما تميزت منطقة معدل البطء بالإقرار بأن السطح كان متشبعاً بجزئيات الصبغة.
- لغرض التقدير الكمي لحجم الانجذاب في حركية الامتزاز Adsorption kinetics تم استنتاج أن نموذج الحركية من الرتبة الثانية أكثر توافقاً لربط علاقة البيانات المعملية المتحصل عليها بالبيانات النظرية.

المراجع

- [1] Dawood, S. and Sen, T. K. (2014). Review on dye removal from its aqueous solution into alternative cost effective and non-conventional adsorbents, J. Chem. Proc. Eng., **1**, 1-11.
- [2] Manaham, E. S. (2000). Environmental Chemistry. 7th ed., CRC Press, Boca Raton, Fl. USA.
- [3] Ciardelli, G., Corsi, L. and Marucci, M. (2000). Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry. Resource Conservation and Recycling, **31**, 189-197.
- [4] Labanda, J., Sabate, J. and Liorens, J., (2009). Modeling of the dynamic adsorption of an anionic dye through ion-exchange membrane adsorber. Journal of Membrane Science, **340**, 234-240.
- [5] Fan, L., Zhou. Y., Yang, W., Chen, G. and Yang, F. (2008). Electrochemical degradation of aqueous solution of amarath azo dye on acf under potentio-static model. Dyes Pigments, **76**, 440.
- [6] Verma, A. K., Roshan, D. R. and Bhunia, P. (1212). A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of color from textile wastewaters. Journal of Environmental Management, **93**, 154-168.
- [7] Jiang, C., Gao, Z., Qu, H., and Wang, X. (2013). A new insight into fenton and fenton-like processes for water treatment: part ii. influence of organic compounds on fe(iii)/fe(ii) interconversion and the cpurse of reaction. J. Hazard Mater., **250-251**, 76-81.
- [8] Ahluwalia, S. and Goyal, D. (2007). Microbial and plant derived removal of heavy metals from wastewater. Bioresource Technol. J., **98**(12), 2243-2257.
- [9] Kaewprasit, C. E., Hequet, N., Abidi, N. and Gurlot, J. P. (1998). Application of methylene blue adsorption to cotton fiber specific surface area measurement: part i methodology. The journal of cotton science, **2**, 164.
- [10] Khan, A. R., Hajira, T., Uddin, F. and Hameed, U. (2005). Adsorption of methylene blue from aqueous solution on the surface of wool fiber and cotton fiber. J. Appl. Environ. Mgt., **9**(2), 29.
- [11] 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.

دراسة بنمط الدفعة الواحدة لإمتزاز صبغة الميثيلين الأزرق من محلولها المائي باستخدام بقايا القهوة المستهلكة

[12] أبودية، ج . أ.، سكيب، أ. و عبد العزيز، أ. ع. (2018). المادة الممتازة غير المكلفة والصدقية للبيئة لأوراق الشاي المستهلكة لمعالجة المحاليل المائية الملوثة بالأصبغ، المؤتمر الأول للتلوث البحري والمياه الجوفية، طرابلس – ليبيا.

[13] 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.

[14] Abudaia, A., Al-Ezzaby, J., Khalad, Y., Al-Shreide, A., Dawad, M. E., (2014). Assessments of activated carbon prepared from date stones in adsorption of indoor radon. *Al-Nawah*, **11**(15), 33 - 42.

[15] 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.

[16] Mussatto, S. I., Machado, E. M. S., Martins, S. and Teixeira, J. A. (2011). Production, composition, and application of coffee and its industrial residues. *Food Bioprocess Technol.*, **4**, 661–672.

[17] عون، س. ن. م. (2018). استغلال مخلفات البن المطحون كمادة إمتزازية في إزالة الأصباغ العضوية من الأوساط المائية، دراسة ماجستير غير منشورة، مدرسة العلوم الأساسية-قسم الكيمياء، الأكاديمية الليبية.

[18] Saeedeh, H., Majeed, K.A. and Hamila, S. (2013). Kinetics and thermodynamics of adsorption methylene blue onto tea waste/cufe₂o₄ composite. *American Journal of Analytical Chemistry*, **4**, 1-7.

[19] Silvia, A., Jose, L.S., Gabriel, O. and Araceli, R. (2013). Low-cost adsorbent for emerging contaminant removal in fixed bed columns. *Chemical Engineering Transactions*, **32**, 61-66.

[20] Abbas H. S., Thamer J. M. and Jenan A. (2012). Equilibrium and kinetics studies of adsorption of metals onto activated carbon. *Canadian Journal on Chemical Engineering and Technology*, **3**(4), 86-92.

[21] Hairul, N. A., and Kelly, L. K. M. (2011). Adsorption of basic red 46 by granular activated carbon in a fixed bed column. *Intern. Conf. Environ. and Indust. Innovation*, **12**, IACSIT Press, Singapore.

[22] Muhammed, A., Misbahul, A. K., Umar, F., and Makshoof, A. (2012). Carbonized green tea dredge, a potential adsorbent for removal of remazol brilliant yellow dye. *J. Mater. Environ. Sci.*, **3**(1), 149-156.

[23] Abbas H. S., Thamer, J. M., and Jwnan, A. (2012). Equilibrium and kinetics studies of adsorption of heavy metals onto activated carbon. *Canadian Journal on Engineering and Technology*, **3**(4), 86-92.

[24] Ho, Y. S., and McKay, G. (1999). The sorption of Lead(II) ions onto peat. *Water Research Journal*, **33**, 578-584.

- [25] Kula, I., Ugurlu, M., Karaoglu, H., and Celik, A. (2008). Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solution using activated Carbon prepared from Olive Stone by ZnCl₂ activation. *Bioresource Technology*, **99**, 492-501.
- [26] Pujol, D., Liua, C., Gominhoc, J., Olivellab, M. A., Fiola, N. and Villaescusaa, I. (2013). The chemical composition of exhausted coffee waste. *Industrial Crops and Products Journal*, **50**, 423 – 429.
- [27] Chiou, M. S. and Li, H. Y. (2003). Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. *Chemosphere*, **50**, 1095.
- [28] Puziy, M., Poddubnaya, O. J., 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.
- [29] Rammel, R. S., Ziti, S.A. and Jamal, M. M. (2011). Bio-sorption of crystal violet by *Chaetophora Alegans* algae. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, **46**(3), 283-292.
- [30] 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.
- [31] Jia, Y. F. and Thomas, K. M. (2006). Adsorption of Cadmium ions on oxygen surface sites in activated Carbon. *Langmuir*, **16**, 1114-1122.
- [32] Sunil K. B. and Arti, J. (2012). Equilibrium and thermodynamic studies for adsorption of crystal violet onto spent tea leaves. *Water*, **4**, 52-71.
- [33] Seema, P. (2012). Potential of fruit and vegetable wastes as novel biosorbents: Summarizing the recent studies. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, **11**(4), 365-380.
- [34] Aksu, Z., and Dönmez, G. (2003). A comparative study on the bio-sorption characteristics of some yeast for Remazol Blue reactive dye. *Chemosphre*, **50**, 1075.
- [35] Zhao, M., Tang, Z. and Liu, P. (2008). Removal of methylene blue from aqueous solution with silica nanosheets derived from vermiculite. *Journal of Hazardous Materials*, **158**, 43.
- [36] Dogan, M., Abak, H. and Alkan, M. (2009). Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: Kinetics, mechanism and activation parameters. *Hazard. Mater. J.*, **164**, 172.
- [37] Hameed, B. H. (2009). Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue. *Journal of Hazardous Materials*, **162**, 939.
- [38] Özer, D., Dursun, G., and Özer, A. (2007). Methylene blue adsorption from aqueous solution by dehydrated peanut hull. *Journal of Hazardous Materials*, **144**, 171.
- [39] Juang, R. S., Tseng, R. L., Wu, F. C. and Lee. S. H. (1997). Adsorption behavior of reactive dyes from aqueous solution on chitosan. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **70**, 391.

- [40] Walker, G. (1995) Industrial Wastewater Treatment Using Biological Activated Carbon. PhD Thesis, Queen`s University Belfast, UK.
- [41] Oliveira, L. S., Franca, A. S., Alves, M. and Rocha, F. (2008). Evaluation of untreated coffee husks as potential bio-sorbent for treatment of dye contamination water. *J. Hazard. Mater.*, **155**, 507–512.
- [42] Jamal, A. Abudaia, E. M., Marooque, S. A., El-Feetory, A.S. and El-Ghanody, Y. A. (2018). Low cost activated carbon for removal of crystal violet from aqueous solutions, *Industrial Research Journal*, **30**(1), 22-30.
- [43] Lamia K. and Farida B. (2012). Adsorptive removal of phenol by coffee residue activated carbon and commercial activated carbon. Equilibrium, kinetics, and thermodynamics, *J. Chem. Eng.*, **55**, 4677–4686.
- [44] Karla A. G., Leandro V. G., Tânia M. M. and Laurent F. G. (2013). Adsorption studies of methylene blue and gentian violet on sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD) in aqueous solutions: Kinetic and equilibrium aspects. *J. Environ. Manag.*, **118**, 135-143.
- [45] Attia, H. G. (2012). A comparison between cooking tea-waste and commercial activated carbon for removal of Chromium from artificial wastewater. *J. Eng. Develop.*, **16**(1), 1813- 7822.
- [46] Flávio A. P., Eveline, S. C., Eder, C. L., Guilherme, L. D., Vivian, T. A. B. and Silvio L. P. D. (2013). Formosa papaya seed powder (FPSP): Preparation, characterization and application as an alternative adsorbent for the removal of crystal violet from aqueous phase. *J. Chem. Eng.*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.12.017>.
- [47] Adriana, S. F., Leandro, S. O. and Mauro, E. F. (2009). Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. *Desalination*, **249**, 267–272.
- [48] Lijuan, W., and Jian, L. (2013). Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto Crofton weed stalk. *Journal of Biosources*, **8**(2), 2521-2536.