

تقييم كفاءة مخلفات أوراق الشاي الأحمر في امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق من النفايات السائلة: دراسة تجريبية لعوامل الأيزوثيرم والحركية والديناميكية الحرارية

عبد الفتاح محمد الخراز¹، خالد مفتاح الشريف^{2,3*}، عائشة حسين مادري¹،
محمد سليمان ساسي⁴

¹قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة مصراتة، مصراتة، ليبيا

²الهيئة الليبية للبحث العلمي، طرابلس، ليبيا

³قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة بنغازي، بنغازي، ليبيا

⁴قسم الكيمياء، كلية التربية، جامعة مصراتة، مصراتة، ليبيا

Email: elsherif27@yahoo.com*

الملخص

هدف هذا البحث إلى دراسة كفاءة مواد مازة تم تحضيرها من مخلفات أوراق الشاي الأحمر في امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق (MB) من المحلول المائي. فتم تحضير سطحين من مخلفات أوراق الشاي؛ وهما المسحوق الجاف DM ومسحوق الفحم CM. وتم تقييم تأثير زمن التلامس، وكمية المادة المازة، والأس الهيدروجيني، والتركيز الابتدائي على عملية الامتزاز. كما تم مقارنة النتائج العملية مع بعض النماذج النظرية للاتزان الحراري والديناميكية الحرارية وعمليات الامتزاز. وأظهرت النتائج أن أعلى سعة امتزاز كانت للمسحوق الجاف (11.50 ملغم/غم) عند pH 7.0، بينما كانت لفحم الأوراق (10.60 ملغم/غم) عند pH 10.0. كما أظهرت النتائج أن عملية إزالة الصبغة كانت سريعة جداً للسطحين، حيث تم الوصول إلى حالة الاتزان خلال 10-15 دقيقة. ووجد أن نموذج الرتبة الثانية الزائفة ونموذج فريندليش يتطابقان بشكل جيد مع النتائج العملية، بينما كان نموذج لانجمير للاتزان الحراري غير ملائم للسطح الجاف. كما أوضحت دراسة الديناميكية الحرارية أن عملية الامتزاز كانت ماصة للحرارة وتعتمد على درجة الحرارة، حيث إن قيم التغير في العشوائية (ΔS^0) كانت موجبة لكلا السطحين، بينما التغير في الطاقة الحرة (ΔG^0) كانت سالبة للسطح الجاف وموجبة لسطح الفحم ومنخفضة عند الظروف القياسية؛ مما يدل على زيادة طفيفة في العشوائية وتلقائية العملية عند الدرجات العالية. وهذا البحث يوضح أن مخلفات أوراق الشاي الأحمر يمكن استخدامها كمادة مازة فعالة ورخيصة لإزالة الصبغات من المياه الملوثة.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، الصبغات، الاتزان الحراري، الحركية، دوال الديناميكية الحرارية.

Title

Evaluating the efficiency of red tea leaves residues in adsorption of methylene blue dye from liquid wastes: isotherms, kinetics, and thermodynamics studies

Abdulfattah Mohamed Alkherraz¹, Khaled Muftah Elsherif^{2,3*}, Aisha Hussien Madiry¹, Mohamed Suliman Sasi⁴

¹Chemistry Department, Faculty of Sciences, Misurata University, Misurata, Libya

²Libyan Authority for Scientific Research, Tripoli, Libya

³Chemistry Department, Faculty of Sciences, University of Benghazi, Benghazi, Libya

⁴Chemistry Department, Faculty of Education, Misurata University, Misurata, Libya

Received 24 December 2023; accepted 05 March 2024; published 30 April 2024

© 2024 The Author(s), licensee HBKU Press. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License CC BY 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Cite this as: Alkherraz AM, Elsherif KM, Madiry AH, Sasi MS. Evaluating the efficiency of red tea leaves residues in adsorption of methylene blue dye from liquid waste: isotherms, kinetics, and thermodynamics studies. Arabian Journal of Scientific Research 5:1.2. <https://doi.org/10.5339/ajsr.2024.2>

Abstract

This research aimed to study the efficiency of adsorbent materials prepared from red tea leaves residues in the adsorption of methylene blue (MB) dye from an aqueous solution. Two surfaces were prepared from tea leaves residues; namely, the dry powder DM and the charcoal powder CM. The effect of contact time, adsorbent amount, pH, and initial concentration on the adsorption process were evaluated. The experimental results were also compared with some theoretical models of isotherms, thermodynamics, and kinetics of adsorption processes. The results showed that the highest adsorption capacity was for the dry powder (11.50 mg/g) at pH 7.0, while it was for the charcoal (10.60 mg/g) at pH 10.0. The results also showed that the dye removal process was very fast for both surfaces, where the equilibrium state was reached within 10-15 minutes. It was found that the pseudo-second-order model and the Freundlich model fit well with the experimental results, while the Langmuir model for isotherms was not suitable for the dry surface. The thermodynamic study showed that the adsorption process was endothermic and temperature-dependent, where the values of entropy change (ΔS°) were positive for both surfaces, while the free energy change (ΔG°) was negative for the dry surface and positive for the charcoal surface and low at standard conditions, indicating a slight increase in randomness and spontaneity of the process at high temperatures. This research shows that red tea leaves residues can be used as effective and cheap adsorbent materials for removing dyes from polluted water.

Keywords: adsorption, dyes, isotherms, kinetics, thermodynamic parameters

1- المقدمة

وارتفاع ضغط الدم والقيء؛ لذلك، يجب معالجة المياه الملوثة بهذه الأصباغ وفصلها عن مياه الصرف الصناعي.¹⁵

هناك عدة طرق مختلفة لإزالة الأصباغ من المياه مثل عمليات الترشيح بالأغشية، والترسيب الكيميائي، والترسيب الكهربائي، والأكسدة الكيميائية، والتبادل الأيوني، والتناضح العكسي، والامتزاز، وبعض التقنيات الحيوية الأخرى.¹⁶⁻²² ووفقاً لمصادر علمية مختلفة، فإن طريقة الامتزاز هي الطريقة الأكثر استخداماً وفعالية في معالجة ملوثات السوائل؛ حيث إنها فعالة في استخلاص أنواع مختلفة من الملوثات، سواء العضوية منها وغير العضوية، وخصوصاً الأصباغ.²³ وتتميز طرق الامتزاز بكثرة المواد مختلفة المصدر والتي يمكن استخدامها كأسطح مازة، كما تتميز بالسهولة، وأنها ذات تكلفة منخفضة، ويمكن استخدامها للتركيز المنخفضة، كما أنها صديقة للبيئة.^{24,25}

أكثر المواد المازة التجارية والمستخدمة بشكل واسع في معالجة مياه الصرف الصناعي هو الكربون المنشط؛ لفعاليتها في معالجة التركيزات العالية والمنخفضة بفضل مساحته السطحية الكبيرة، وقدرته على امتزاز المركبات العضوية وغير العضوية على حدٍ سواء، ووجود المجموعات الوظيفية الفعالة على سطحه التي تسهل عملية امتزاز مختلف الأصباغ.²⁶ ومع ذلك، فإنه يعاني من عيب التكلفة العالية؛ نظراً لمتطلبات عمليات إنتاجه.²⁷ في الآونة الأخيرة تم اللجوء إلى دراسة استخدام مواد مازة من مصادر مختلفة من المنتجات الزراعية والمخلفات، وكذلك تحضير الكربون المنشط من هذه المواد. ومن هذه المنتجات الزراعية والمخلفات، وقشور الرز، وقشور البرتقال، وقشور الرمان، وأوراق النباتات، وغيره.²⁸⁻³² وتتميز هذه المواد بأنها ذات تكلفة منخفضة ومتوفرة، كما أنها أثبتت فعالية عالية في امتزاز العديد من المواد العضوية وغير العضوية، والتي من بينها الأصباغ.³³

تهدف الدراسة الحالية إلى دراسة كفاءة مواد مازة تم تحضيرها من مخلفات أوراق الشاي الأحمر، والتي هي الأوراق الجافة والفحم المحضر منها، على امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق من المحلول المائي. وتمت دراسة تأثير بعض العوامل على عملية الامتزاز والتي كانت: زمن التلامس، وكمية المادة المازة، والأس الهيدروجيني، والتركيز الابتدائي. كما تهدف الدراسة إلى مقارنة النتائج العملية مع بعض النماذج النظرية الخاصة بدراسة الاتزان الحراري والديناميكية الحرارية والحركية لعمليات الامتزاز. هذه المقارنة تهدف إلى دراسة ملاءمة هذه النماذج النظرية للنتائج العملية المتحصل عليها، والتي من خلالها يمكن فهم ميكانيكية ومدى تلقائية عملية الامتزاز، كما أنها تمكن من حساب الدوال الديناميكية الحرارية، وثوابت معدل التفاعل.

هذه الدراسة تقدم العديد من المساهمات الملحوظة في مجال تنقية

الماء هو أحد أهم المكونات الأساسية المطلوبة لتقدم القطاعات الزراعية والصناعية؛ حيث تعتمد معظم الأنشطة البشرية على توفره في حالته النقية الخالية من الملوثات. علاوةً على ذلك، يلعب الماء دوراً مهماً في بعض الأنشطة الترفيهية الأخرى.^{1,2} ومع ذلك، يلاحظ أن النسبة الأكبر من المياه المتوفرة على الكرة الأرضية ملوثة بشكل كبير بوساطة الأنشطة البشرية المختلفة من الصناعة، والزراعة، وكذلك الأنشطة المنزلية، يتضمن ذلك تفرغ مياه الصرف المنبعث من المنازل، والمستشفيات، والمصانع.^{3,4} حيث يشكل تصريف كميات كبيرة من الملوثات إلى المسطحات المائية من قبل الصناعات المختلفة والأنشطة الأخرى خطراً بيئياً كبيراً،^{5,6} ومن هنا تأتي ضرورة معالجة المياه قبل عملية طرحها.

إن تطوير الصناعات المحلية له تأثير إيجابي على رفع الاقتصاد الوطني. إلا أنه يترتب على تطوير بعض الصناعات، مثل صناعة الأنسجة، والطلاء، والمنظفات، والأدوية، والورق، ومستحضرات التجميل، والصناعات الغذائية، تدهور جودة البيئة المائية. ويعود السبب في ذلك إلى أن هذه الصناعات تنتج مياه صرف تحتوي على نسبة عالية من الملوثات غير العضوية والعضوية، والتي تشكل الأصباغ النسبة الأعلى منها.^{7,8} وهذه الأصباغ لا تغير لون الماء فقط، بل تمنع أيضاً اختراق الضوء من خلال الماء؛ وبالتالي تعطل عملية التمثيل الضوئي في الطحالب والنباتات المائية الأخرى، وتُلحق ضرراً بالنظام البيئي المائي، وتؤثر على حياة عدة أنواع من الكائنات المائية، بالإضافة إلى التأثيرات الصحية الخطيرة.^{9,10}

الأصباغ هي مركبات عضوية معقدة، قد تكون متعادلة أو أيونية، تتسبب في تلون الأسطح، وهي تستخدم في صناعات عديدة، منها الأنسجة، والطلاء، ومواد التنظيف، والأدوية وغيرها. ويتم تصريف سنوياً حوالي $10^5 \times 7$ طن (تمثل 5-10% من الإنتاج) من الأصباغ المنتجة كل عام مع مياه الصرف الناتجة من هذه الصناعات، مما يتسبب في أضرار كبيرة للبيئة المائية والصحة البيولوجية.^{11,12} من بين أهم الأصباغ المستخدمة في الصناعة، صبغة الميثيلين الأزرق، والتي تعتبر من أصباغ الثيازين المنتمة للأصباغ الكاتيونية، وتستخدم بشكل واسع في صباغة الأقمشة والظن والحبر والديكورات. والميثيلين الأزرق مركب حلقي غير متجانس، صيغته البنائية: $(C_{16}H_{18}N_3S)$ ، ويؤدي تحلل صبغة الميثيلين الأزرق إلى تولد غازات خطيرة مثل أكاسيد النيتروجين وثاني وأول أكسيد الكربون وأكاسيد الكبريت، والتي قد تسبب الإسهال والتهابات المعدة والتهاب الجلد التحسسي والسرطانات وأمراض القلب.¹⁴ كما يمكن أن يسبب التعرض طويل الأمد لهذه الصبغة إلى الغثيان وفقر الدم

حرق الأوراق الجافة في فرن الحرق عند درجة حرارة (550° م) لمدة 40 دقيقة، ومن ثم نخله كما سبق للحصول على حجم الحبيبات المطلوب.^{34,35}

2-4 تجارب الامتزاز

استخدم أسلوب الامتزاز بالحصاة (Batch adsorption) من أجل دراسة امتزاز صبغة أزرق الميثيلين على السطحين المازين. وتمت دراسة تأثير كل من: زمن التلامس - الأس الهيدروجيني - كمية المادة المازة - التركيز الابتدائي على عملية الامتزاز.

دراسة تأثير الأس الهيدروجيني: تم استخدام (0.1 غم) من المادة المازة، في 50 مل من محلول الصبغة بتركيز 40 ملغم/لتر، حيث كان زمن التلامس 15 دقيقة. واستخدم مدى الأس الهيدروجيني بين (3.0 - 10.0)، حيث كانت الزيادة في كل مرة بمقدار 1.

دراسة تأثير زمن التلامس: استخدمت نفس الكمية من المادة المازة والتركيز وحجم المحلول كما في حال دراسة تأثير الأس الهيدروجيني، بينما تم ضبط الأس الهيدروجيني بناءً على نتائج التجربة السابقة. وتراوحت الفترة الزمنية المدروسة بين 0 إلى 30 دقيقة.

دراسة تأثير كمية المادة المازة: كان المدى المستخدم من المادة المازة (0.1 - 1.0 غم)، في 50 مل من محلول الصبغة بتركيز 40 ملغم/لتر. وتم ضبط الأس الهيدروجيني وزمن التلامس بناءً على التجارب السابقة.

دراسة تأثير التركيز الابتدائي: تم باستخدام مدى تراكيز من (5 ملغم/لتر - 200 ملغم/لتر). وتم ضبط المتغيرات الأخرى بناءً على ما تم الحصول عليه فيما سبق.

دراسة تأثير درجة الحرارة: كان المدى المستخدم من درجات الحرارة (25 - 50°م)، بزيادة مقدارها خمس درجات، بينما المتغيرات الأخرى فكانت بناءً على أفضل النتائج السابقة.

في جميع التجارب التي تم إجراؤها يتم ترشيح المحلول بعد اكتمال عملية الامتزاز باستخدام ورق ترشيح (Whatman No. 1)، ثم يتم قياس امتصاص المحلول عند الطول الموجي 660 نانومتر، ومن قيمة الامتصاص يتم حساب تركيز الصبغة المتبقي في المحلول (C_e) باستخدام منحني التعبير القياسي.

من أجل دراسة تأثير العوامل السابقة على عملية الامتزاز تم حساب كل من نسبة الامتزاز (R%) وسعة الامتزاز (Q_e)، ملغم/غم) من المعادلات التالية:^{36,37}

$$\%R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M} \quad (2)$$

حيث إن: (C_e): تمثل التركيز الابتدائي للصبغة، (V): حجم المحلول (لتر)، (M): كتلة المادة المازة (غم).

3- النتائج والمناقشة

1-3 تأثير الأس الهيدروجيني (pH)

تلعب قيمة pH الوسط المائي دوراً حيوياً في عملية امتزاز الأصباغ على الأسطح المازة. وقيمة الأس الهيدروجيني للمحلول تؤثر على شحنة السطح الماز؛ حيث إنه عند قيمة الأس الهيدروجيني (Point of Zero) pH_{ZPC} يكون السطح الماز متعادلاً الشحنة (الشحنة تساوي صفراً). وعند الأس الهيدروجيني الأعلى من هذه القيمة يكتسب السطح الماز شحناً سالبة، وعند القيمة الأقل يكون السطح مشحوناً بشحنة موجبة. من خلال الدراسات

المياه من الملوثات العضوية وغير العضوية. أولاً، تبحث في مدى فعالية استخدام مواد مازة طبيعية محضرة من بقايا أوراق الشاي الأحمر لإزالة الملوثات العضوية (الأصباغ). ثانياً، تقارن الدراسة البيانات التجريبية المتحصل عليها عملياً مع النماذج النظرية المهمة والمعترف بها للأيزوثيرم، والحركية، والديناميكية الحرارية. وتعرّض هذه المقارنة عملية فهم ميكانيكية حدوث هذه العملية، ومدى حدوثها بشكل تلقائي من عدمه. أخيراً، تسلط الدراسة الضوء على إمكانية التطبيق العملي لبقايا أوراق الشاي الأحمر كمادة امتزاز فعالة وبأسعار معقولة لمعالجة المياه الملوثة. وذلك من خلال إظهار القدرة العالية على امتزاز المواد العضوية وبشكل سريع. وبشكل عام، تسهم هذه الدراسة في تقدم المعرفة في مجال عمليات الامتزاز وتقدم تطبيقات عملية لإستراتيجيات معالجة المياه المستدامة.

2- المواد وطرائق البحث

1-2 المواد الكيميائية والكواشف

صبغة الميثيلين الأزرق (MB) والمواد الكيميائية الأخرى المستخدمة في هذه الدراسة كانت من فئة الكواشف التحليلية (Analytical Grade) التي تم الحصول عليها من شركة (Sigma Aldrich). واستخدمت بشكل أساسي دون تنقية إضافية: صبغة MB ذات الصيغة الكيميائية C₁₆H₁₈N₃SCl، ووزن جزيئي (319.86 غم/مول)، وامتصاص عند الطول الموجي (λ_{max}) 660 نانومتر؛ وهي مسحوق صلب قابل للذوبان في الماء. وتم استخدام ماء منزوع الأيونات لتحضير جميع المحاليل. وتم تحضير المحلول الأساس بتركيز 500 ملغم/لتر عن طريق إذابة 0.5 غم من مسحوق الصبغة في لتر من الماء منزوع الأيونات، ومن ثم تم تحضير المحاليل القياسية الأخرى عن طريق العملية التخفيفية من المحلول الأساس. وتم استخدام محلول هيدروكسيد الصوديوم ومحلول حمض الهيدروكلوريك بتركيز 0.1 مولاري؛ وذلك لضبط الأس الهيدروجيني للمحاليل المستخدمة.

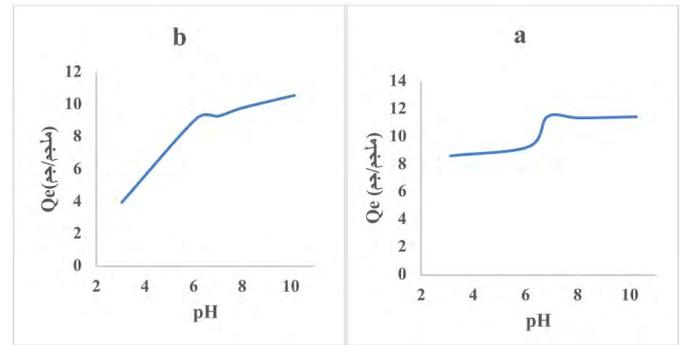
2-2 تقدير تركيز الصبغة

تم تقدير تركيز الصبغة قبل وبعد عملية الامتزاز عن طريق قياس طيف امتصاص الأشعة المرئية، وذلك باستخدام جهاز (Spectrophotometer 6305) من شركة JENWAY عند الطول الموجي (660 نانومتر). ومدى تراكيز الصبغة المستخدم لتحضير منحني التعبير القياسي كان من 1 ملغم/لتر إلى 10 ملغم/لتر. واستخدم جهاز (pH meter 3505) من شركة JENWAY لقياس الأس الهيدروجيني للمحاليل.

2-3 تحضير المادة المازة

استخدمت بقايا أوراق الشاي الأحمر في تحضير الأسطح المازة المستخدمة في هذه الدراسة؛ والتي كانت المسحوق الجاف للأوراق (DM) وفحم الورق (CM). وتم جمع بقايا أوراق الشاي الأحمر المتبقية بعد تحضير الشاي، وغسلها بالماء الساخن عدة مرات، ثم غسلها بالماء المقطر عدة مرات. وجففت الأوراق بعد ذلك عند درجة حرارة (70° م) لمدة ساعة في فرن التجفيف. بالنسبة لمسحوق الأوراق الجافة، وتم طحنها ونخلها باستخدام غرابيل قياسية من النوع (American Society for Testing and Materials ASTM)؛ للحصول على حجم حبيبات يتراوح بين (75 مايكرومتر - 200 مايكرومتر). أما السطح الماز الثاني (مسحوق الفحم)؛ فتم تحضيره عن طريق

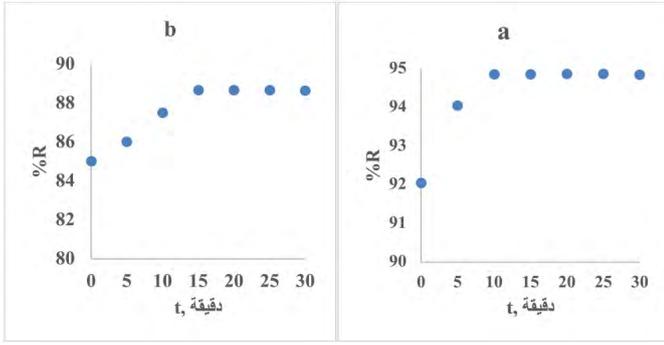
السابقة³⁸ فإن قيمة pH_{ZPC} تراوحت بين 6-7، وبالتالي فإن السطح يكتسب شحنات موجبة عندما يكون $pH > 6$ ، وشحنات سالبة عندما يكون $pH < 7$. وحيث إن صبغة الميثيلين الأزرق هي من الأصباغ الكاتيونية، لذا فإن امتزازها سيكون مفضلاً عند قيم pH الأعلى من 7. وتمت متابعة سعة امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على كلا السطحين عند مدى الأس الهيدروجيني من 3.0 إلى 10.0 كما هو موضح في شكل 1. يلاحظ زيادة سعة امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق بواسطة كلا السطحين مع زيادة قيمة pH من 3.0 إلى 7.0، ثم ثباتها في حالة المسحوق الجاف. أما في حالة مسحوق الفحم، استمرت في الزيادة حتى قيمة pH 10.0. حيث كانت أعلى سعة امتزاز للمسحوق الجاف 11.30 ملغم/غم عند pH 7.0، بينما كانت لفحم الأوراق 10.60 ملغم/غم عند pH 10.0. ويعود هذا إلى حقيقة أن زيادة قيمة pH تؤدي إلى إزاحة البروتونات عن سطح الماز واكتسابه شحنات سالبة، وهذا يعزز عملية الامتزاز من خلال التجاذب الكهروستاتيكي بين أيونات الصبغة ذات الشحنات الموجبة والسطح الماز. على العكس من ذلك، عند قيم pH المنخفضة (وسط حمضي)، يكون هناك زيادة لأيونات الهيدرونيوم الموجبة والتي تنافس أيونات الصبغة على المواقع النشطة المتاحة على السطح الماز.³⁹ من ناحية أخرى، تغيرت سعة الامتزاز بشكل طفيف عندما كانت قيمة pH 6-7؛ نظراً لأن السطح الماز عند هذه القيم (pH_{ZPC}) يكون متعادلاً كهربائياً لوجود عدد متساوٍ من الشحنات الكهربية السالبة والموجبة.⁴⁰



شكل 1. تأثير الـ pH على عملية الامتزاز: (a) السطح الجاف (b) سطح الفحم

2-3 تأثير الزمن

دراسة زمن التلامس من المتغيرات المهمة في دراسة تجارب الامتزاز، حيث يوضح بداية الارتباط المحتمل بين الجزئيات الممتزة والسطح الماز، وكذلك الزمن اللازم للوصول للنظام إلى حالة الاتزان، وبالتالي الوقت الأمثل لإزالة الملوثات في التطبيقات العملية.¹³ لفحص تأثير زمن التلامس على نسبة إزالة صبغة الميثيلين الأزرق بواسطة السطح الجاف (DM) و سطح الفحم (CM)، وتم اختبار تجارب الامتزاز عند فترات زمنية مختلفة (0-30 دقيقة)، كما هو موضح في شكل 2. وتظهر الأشكال البيانية أن عملية إزالة الصبغ كانت سريعة جداً للسطحين، فخلال أول 10 دقائق (DM) و 15 دقيقة (CM) تم الوصول إلى حالة الاتزان، مع نسبة إزالة وصلت إلى 94.9% و 88.7% لكل من DM و CM، على التوالي. لكنها بعد ذلك الزمن تتباطأ تدريجياً نتيجة للوصول إلى حالة الاتزان؛ بسبب توافر عدد كبير من المواقع النشطة الفارغة في المراحل الأولى، ومع مرور الوقت يصبح من الصعب ملء المواقع السطحية الفارغة المتبقية، وذلك يُعزى إلى قوة التنافر بين أيونات الصبغة الموجود في المحلول وعلى السطح الماز.²²



شكل 2. تأثير زمن التلامس على عملية الامتزاز: (a) السطح الجاف (b) سطح الفحم

3-3 دراسة حركية الامتزاز

من المهم دراسة حركية الامتزاز؛ لأنها تساعد في تحديد قابلية تطبيق آليات الامتزاز وكذلك في توفر بيانات تساعد في تصميم التقنيات التجريبية. ومعدلات الامتزاز السريعة مطلوبة لمجموعة متنوعة من التطبيقات العملية مثل إزالة الألوان من المياه ومعالجة مياه الصرف الصحي وإزالة الملوثات العضوية. ولفهم معدلات الامتزاز للدراسة الحالية بشكل أفضل، تمت دراسة ملاءمة النتائج العملية المتحصل عليها مع بعض النماذج النظرية الخاصة بدراسة الحركية؛ وهي نموذج الرتبة الأولى الزائفة (Pseudo First Order) ونموذج الرتبة الثانية الزائفة (Pseudo Second Order). والحكم على ملاءمة كل نموذج كان من خلال قيمة معاملات الارتباط للعلاقة الخطية الخاصة بكل نموذج. الأشكال البيانية للمعادلات الخطية لكل نموذج موضحة بالشكلين 3 و 4.

معادلة نموذج الرتبة الأولى الزائفة المقترحة من Lagergren يمكن

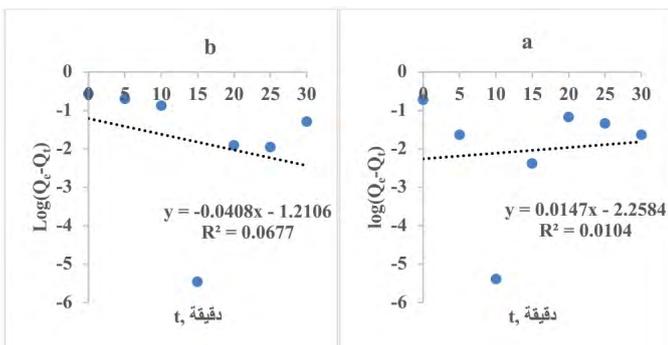
التعبير عنها بالمعادلة التالية:³⁶

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (3)$$

حيث Q_e و Q_t هما سعة الامتزاز عند الاتزان وعند الزمن t على التوالي.

k_1 ثابت المعدل للرتبة الأولى. المعادلة الخطية لهذا النموذج تأخذ الشكل التالي:

$$\text{Log} (Q_e - Q_t) = \text{Log} Q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (4)$$



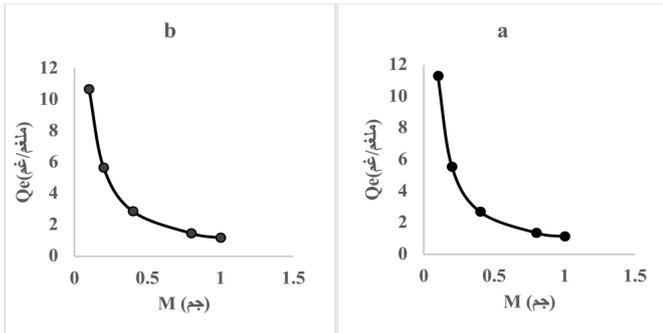
شكل 3. نموذج الرتبة الأولى الزائفة لأنظمة الامتزاز المدروسة: (a) السطح الجاف (b) سطح الفحم

لدراسة مدى ملاءمة نموذج الرتبة الأولى الزائفة للنتائج العملية

المتحصل عليها، تم رسم العلاقة البيانية بين $\text{Log} (Q_e - Q_t)$ ضد الزمن (الدقائق) t (موضح بالأشكال 3a و 3b). يلاحظ من الأشكال عدم ملاءمة هذا النموذج لأنظمة الامتزاز المدروسة وذلك من خلال قيم معاملات الارتباط

4-3 تأثير كمية المادة المازة

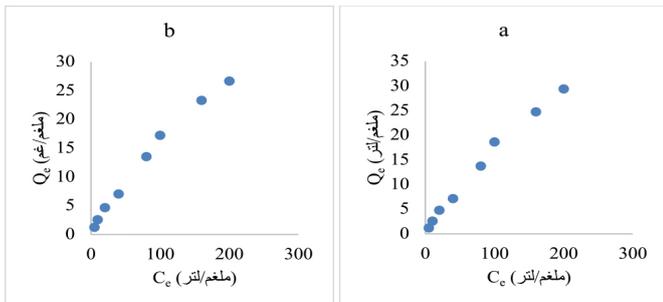
دراسة جرعة المادة المازة والتي تعطي أعلى سعة امتزاز يعد من المتغيرات المهمة التي تحدد كفاءة المواقع النشطة على السطح الماز. في الواقع، يؤدي زيادة جرعة المادة المازة إلى تحسين كفاءة الامتزاز (زيادة نسبة الإزالة)؛ بسبب زيادة المساحة السطحية للمادة المازة، لكن في نفس الوقت يلاحظ انخفاض سعة الامتزاز. كما هو موضح بشكل 5؛ والذي يمثل التغير في سعة امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق مع تغير كمية المادة المازة (0.1 إلى 1.0 غم) لكلا السطحين المازين، وتقل سعة الامتزاز مع زيادة كمية المادة المازة، حيث قلت من 11.30 ملغم/غم و 10.70 ملغم/غم (لكل من DM و CM) إلى 1.10 ملغم/غم و 1.20 ملغم/غم (لكل من DM و CM) عندما زادت الكمية من 0.1 غم إلى 1.0 غم. وسبب هذا الانخفاض يعود إلى نقص المساحة المتاحة للامتزاز بسبب تجمع وتداخل جسيمات المادة المازة في المحلول، مما يقلل التفاعل بين المواقع النشطة على السطح وأيونات الصبغة في المحلول.⁴¹



شكل 5. تأثير كمية المادة المازة على عملية الامتزاز: (a) السطح الجاف (b) سطح الفحم

5-3 تأثير التركيز الابتدائي

تمت دراسة تأثير التركيز الابتدائي للمادة الممتزة على عملية امتزاز الصبغة على الأسطح المدروسة، وذلك من خلال قياس سعة الامتزاز باستخدام تراكيز مختلفة في المدى (5-200 ملغم/لتر)، كما هو موضح بشكل 6. يلاحظ من الشكل زيادة سعة الامتزاز من 1.22 ملغم/غم إلى 29.40 ملغم/غم؛ في السطح الجاف DM، ومن 1.20 ملغم/غم إلى 26.60 ملغم/غم؛ في سطح الفحم CM. مع زيادة التراكيز الابتدائية من 5 ملغم/لتر إلى 200 ملغم/لتر. والسبب في هذه الزيادة يعود إلى أن التركيز الابتدائي للصبغة يوفر القوة الدافعة اللازمة للتغلب على مقاومة انتقال الكتلة الجزيئية للصبغة من الوسط المائي إلى السطح الماز؛ فكلما زاد التركيز الابتدائي زادت هذه القوة الدافعة، كما أن الزيادة في تركيز الصبغة الابتدائي يعزز أيضاً التفاعل بين جزيئات الصبغة والسطح الماز.⁴²



شكل 6. تأثير التركيز الابتدائي على عملية الامتزاز: (a) السطح الجاف (b) سطح الفحم

المنخفضة الموضحة بجدول 1؛ (0.0104-0.0677)، للسطح الجاف والفحم على التوالي. يلاحظ أيضاً أن قيمة سعة الامتزاز المحسوبة (181.30 ملغم/غم و 16.24 ملغم/غم) نظرياً بعيدة عن القيمة المتحصل عليها عملياً (11.30 ملغم/غم و 10.60 ملغم/غم).

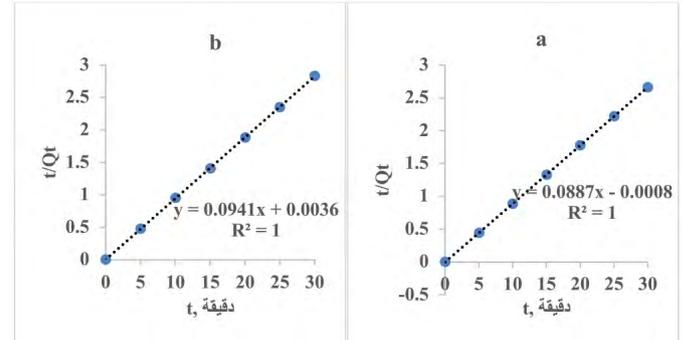
بالنسبة لمعادلة الرتبة الثانية الزائفة والتي استُخدمت لتحليل نتائج حركية الامتزاز العملية للأنظمة المدروسة يمكن التعبير عنها كالتالي:³²

$$\frac{dQ}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t) \quad (5)$$

عند الحدود من $Q_t = 0$ إلى Q_t ، وعند $t = 0$ إلى t ، يصبح الشكل الخطي للمعادلة كالتالي:³²

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e} + \frac{1}{Q_e} t \quad (6)$$

حيث k_2 ثابت معدل الرتبة الثانية للامتزاز (غم/ملغم.دقيقة).



شكل 4. نموذج الرتبة الثانية الزائفة لأنظمة الامتزاز المدروسة: (a) السطح الجاف (b) سطح الفحم

كذلك الحال، لدراسة ملاءمة نموذج الرتبة الثانية لأنظمة الامتزاز المدروسة، تم رسم العلاقة البيانية بين t/Q_t ضد الزمن t والتي يجب أن تكون علاقة خطية. ويمكن من خلال معادلة الخط المستقيم حساب الثوابت k_2 و Q_e عن طريق ميل الخط المستقيم ونقطة التقاطع. من الأشكال البيانية (4a و 4b)، يلاحظ أن هذا النموذج يتطابق بدرجة كبيرة مع النتائج العملية المتحصل عليها لنظامي الامتزاز تحت الدراسة؛ حيث إن معاملات الارتباط R^2 لكلا المعادلتين تساوي 1.00 لكلا السطحين الجاف والفحم. جدول 1 يوضح قيم ثوابت المعدل للرتبة الثانية، وسعة الامتزاز المحسوبة نظرياً (11.27 ملغم/غم و 10.63 ملغم/غم) والتي تتوافق نتائجها مع القيم العملية (11.30 ملغم/غم و 10.60 ملغم/غم).

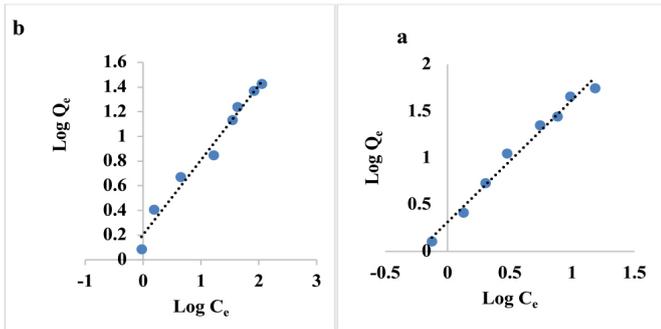
جدول 1: المعاملات الحركية لنموذج الرتبة الأولى والثانية لامتزاز صبغة MB على الأسطح المدروسة

الرتبة الأولى	k_1	Q_e (Est.)	Q_e (Exp.)	R^2
الزائفة	(دقيقة ⁻¹)	(ملغم/غم)	(ملغم/غم)	
DM	0.034	181.30	11.30	0.010
CM	0.094	16.24	10.60	0.068
الرتبة الثانية	k_2	Q_e (Est.)	Q_e (Exp.)	R^2
الزائفة	(غم.ملغم ⁻¹ .دقيقة ⁻¹)	(ملغم/غم)	(ملغم/غم)	
DM	9.84	11.27	11.30	1.000
CM	2.46	10.63	10.60	1.000

وهو من العلاقات القديمة والمعروفة والتي تستخدم لوصف عملية الامتزاز.¹⁷ هذا النموذج ينطبق على عمليات الامتزاز على الأسطح غير المتجانسة. أيضاً يقترح النموذج أن طاقة الامتزاز تتناقص حتى اكتمال عملية الامتزاز. هذا النموذج يعطي معادلة تجريبية يمكن تطبيقها على الأنظمة غير المتجانسة، والمعادلة الخطية لفريندليش تأخذ الشكل التالي:¹⁹

$$\text{Log } Q_e = \text{Log } K_f + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad (9)$$

حيث إن K_f هي ثابت فريندليش، وهو مرتبط بطاقة الترابط. $1/n$ معامل عدم التجانس و n (غم/لتر) هي مقياس للانحراف عن خطية الامتزاز. ويمكن حساب ثابت فريندليش من خلال الميل ونقطة تقاطع العلاقة البيانية بين $\text{Log } Q_e$ ضد $\text{Log } C_e$ كما هو موضح بشكل 8. حيث إن n تمثل درجة الانحراف عن الخطية بين تركيز المحلول والامتزاز، فإذا كانت $n = 1$ فإن الامتزاز يكون خطياً، وإذا كانت $n < 1$ فإن الامتزاز يكون عملية كيميائية، وإذا كانت $n > 1$ فإن الامتزاز يكون عملية فيزيائية.⁴⁰ وقيمة n لامتزاز صبغة MB على السطح الجاف DM كانت أقل من 1.0 (0.72) للدلالة على أن عملية الامتزاز كانت فيزيائية، بينما كانت أكبر من 1.0 في حالة سطح الفحم CM (13.1)، أي أن الامتزاز هنا هو عملية كيميائية. وحيث قيم معاملات الارتباط للمعادلات الخطية لصبغة MB على السطحين الجاف والفحم أكبر من 0.9، فهذا يدل على ملاءمة نموذج فريندليش لوصف عملية الامتزاز على كلا السطحين، وأن عملية الامتزاز كانت عديدة الطبقات. وقيم ثابت فريندليش الخاصة بالمعادلة الخطية موضحة بجدول 2.



شكل 8. العلاقة الخطية لنموذج فريندليش: (a) السطح الجاف (b) سطح الفحم

جدول 2: ثابت لانجمير وفريندليش لامتزاز صبغة MB على السطحين الجاف DM والفحم CM

Langmuir	(Q_m (Est) (ملغم/غم)	(Q_m (Exp) (ملغم/غم)	b (لتر/ملغم)	R^2
DM	55.25	26.70	0.040	0.440
CM	33.00	26.60	0.029	0.890

Freundlich	K_f (لتر/ملغم)	n (غم/لتر)	R^2
DM	2.057	0.77	0.980
CM	1.598	1.65	0.980

7-3 تأثير درجة الحرارة والديناميكية الحرارية لعملية الامتزاز

أجريت دراسة تأثير درجة الحرارة على امتزاز صبغة MB على السطحين الجاف DM والفحم CM، عند الظروف المثالية لـ pH وزمن التلامس وكمية المادة المازة. حيث تم تقدير سعة الامتزاز عند ست درجات حرارة مختلفة

يصف الاتزان الحراري لعملية الامتزاز نسبة الجزئيات الممتازة، والتي سوف تتوزع بين الطورين السائل والصلب عند الاتزان. تمت دراسة الاتزان الحراري لامتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على السطحين الجاف والفحم لمخلفات أوراق الشاي الأحمر، وذلك من خلال ملاءمة النتائج العملية المتحصل عليها؛ ضمن الظروف العملية التالية: مدى تراكيز 5-200 ملغم/لتر، 0.1 غم من المادة المازة، ودرجة حرارة 25° م، وزمن تلامس 10 دقيقة و 15 دقيقة، مع نموذجي فريندليش (Freundlich) ولانجمير (Langmuir). وقياس مدى ملاءمة النموذج للنتائج العملية تم من خلال حساب معامل الارتباط للعلاقة الخطية لكل نموذج.

1-6-3 نموذج لانجمير

حيث يفترض لانجمير حدوث امتزاز أحادي الطبقة على سطح متجانس يحتوي على عدد محدود من مواقع الامتزاز. وحيث إنه باحتلال هذا الموقع لن يحدث امتزاز إضافي عليه، سوف يحدث تشبع للسطح ونصل عندها إلى أقصى امتزاز ممكن حدوثه على هذا السطح. الشكل الخطي لنموذج لانجمير يمكن التعبير عنه بالمعادلة التالية:²⁵

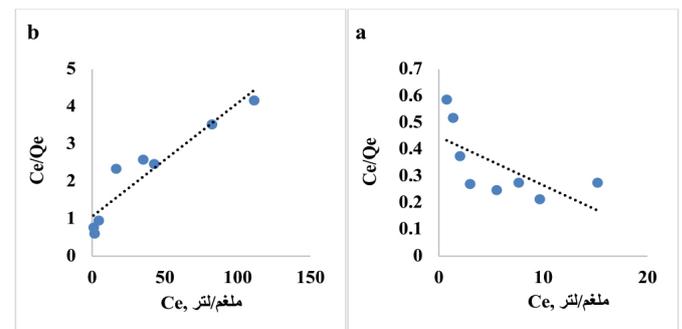
$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{b Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (7)$$

حيث: b ثابت لانجمير وهو مرتبط بطاقة الامتزاز (لتر.ملغم⁻¹)، و Q_m سعة الامتزاز القصوى (ملغم/غم)، و Q_e سعة الامتزاز عند الاتزان (ملغم/غم)، و C_e تركيز الصبغة المتبقي في المحلول عند الاتزان. وقيم كل من Q_m و b يمكن حسابها من خلال الميل ونقطة التقاطع للعلاقة الخطية بين كل من C_e/Q_e و C_e ، كما هو موضح بشكل 7. وقيم كل من Q_m و b ومعاملات الارتباط R^2 المتحصل عليها موضحة بجدول 2. ومن خلال قيم معاملات الارتباط المتحصل عليها يتضح أن نموذج لانجمير للامتزاز غير ملائم لنتائج امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على السطح الجاف DM ($R^2 = 0.4473$)، ولكنه ملائم لدرجة مقبولة لنتائج امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على سطح الفحم CM ($R^2 = 0.8898$). ويلاحظ أن سعة الامتزاز القصوى على سطح الفحم CM المقدر من نموذج لانجمير (33 ملغم/غم) مقارنة للنتيجة العملية (26.60 ملغم/غم).

في نموذج لانجمير، يمكن حساب معامل الفصل R_L ، وهو معامل بدون وحدة يدل على إذا ما كانت عملية الامتزاز مفضلة أم لا. فإذا كانت قيمته تقع في المدى: $0 < R_L < 1$ ، فهذا يدل على أن عملية الامتزاز مفضلة.²¹ ويمكن حساب معامل الفصل من العلاقة التالية:²⁵

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (8)$$

قيمة معامل الفصل لامتزاز صبغة MB على سطح الفحم CM كانت 0.143، وهي تقع في المجال الذي يكون عنده عملية الامتزاز مفضلة. وقيم معاملات لانجمير للأنظمة المدروسة موضحة بجدول 2.



شكل 7. العلاقة الخطية لنموذج لانجمير: (a) السطح الجاف (b) سطح الفحم

وهي (298-303-308-313-318-323 كلفن). لوحظ أن سعة الامتزاز تزيد مع زيادة درجة الحرارة لكلا السطحين الجاف والفحم (شكل 9). ومن أجل توصيف الديناميكية الحرارية لعملية الامتزاز، تم حساب الثوابت الخاصة بذلك والمتضمنة لكل من: التغير في الطاقة الحرة (ΔG°)، والتغير في المحتوى الحراري (ΔH°)، والتغير في العشوائية (ΔS°)، باستخدام المعادلات التالية:^{34,34}

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (10)$$

حيث R ثابت الغازات العام (8.314 جول/مول.كلفن)، T درجة الحرارة المطلقة، K_D ثابت التوزيع. ويمكن ربط التغير في الطاقة الحرة مع التغير في المحتوى الحراري والتغير في العشوائية عند درجة حرارة ثابتة باستخدام معادلة فان هوف:^{34,43}

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (11)$$

يمكن دمج المعادلتين (10) و (11)؛ للحصول على المعادلة 12:^{5,12}

$$\ln K_D = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (12)$$

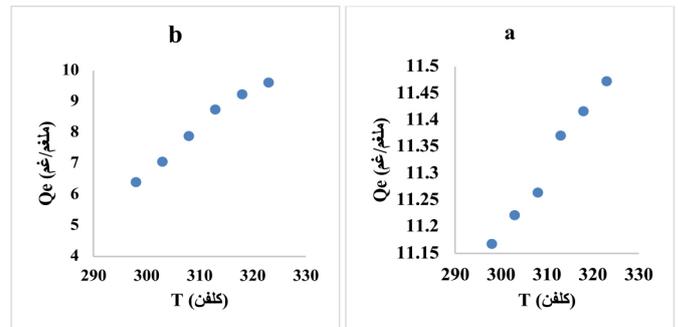
قيمة K_D يمكن حسابها من المعادلة:

$$K_D = \frac{Q_c}{C_c} \quad (13)$$

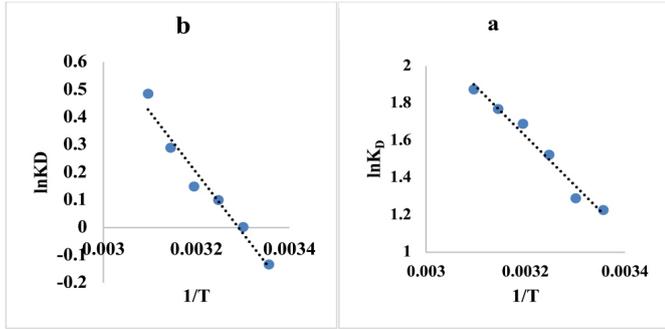
يمكن حساب قيم التغير في المحتوى الحراري (ΔH°) والتغير في الإنتروبي (ΔS°) من خلال الميل ونقطة التقاطع للعلاقة البيانية بين $\ln K_D$ ضد $1/T$ (شكل 10). والدوال الثيرموديناميكية تم حسابها لعملية امتزاز صبغة MB على السطحين الجاف DM والفحم CM وهي موضحة في جدول 3. لوحظ أن سعة الامتزاز على كلا السطحين تزداد مع زيادة درجة الحرارة؛ مما يوضح أن عملية الامتزاز ماصة للحرارة. وللتأكيد على ذلك، تم حساب قيم المحتوى الحراري (ΔH°) لعمليات الامتزاز على كلا السطحين والتي كانت موجبة؛ مما يؤكد أن عملية الامتزاز كانت ماصة للحرارة.⁴⁴

قيم التغير في العشوائية (ΔS°) كانت موجبة ومنخفضة (0.085 و 0.061 كيلوجول/مول.كلفن) لكلا عمليتي الامتزاز وتدل على الزيادة الطفيفة في العشوائية، كما يدل على أن الأنظمة المدروسة تعتمد على درجة الحرارة، وستكون غير تلقائية عند درجات الحرارة المنخفضة، وتلقائية عند الدرجات العالية.⁴⁵

قيم التغير في الطاقة الحرة (ΔG°) كانت سالبة في حالة السطح الجاف (-3.13 كيلوجول/مول)، بينما موجبة ومنخفضة بالنسبة لسطح الفحم (0.092 كيلوجول/مول) وذلك عند الظروف القياسية، وهذا يؤكد أن الامتزاز على السطح الجاف هو عملية تلقائية عند الظروف القياسية، بينما الامتزاز على سطح الفحم غير تلقائي عند نفس الظروف، ولكن عند درجات الحرارة الأعلى تصبح كلا العمليتين تلقائية، كما هو واضح من القيم السالبة للطاقة الحرة.⁴⁶



شكل 9. تأثير درجة الحرارة على عملية الامتزاز: (a) السطح الجاف (b) سطح الفحم



شكل 10. حساب الدوال الثيرموديناميكية: (a) السطح الجاف (b) سطح الفحم

جدول 3: الدوال الثيرموديناميكية لعملية امتزاز صبغة MB على السطحين الجاف (DM) والفحم (CM)

السطح الماز	T (كلفن)	ΔG° (كيلوجول/مول)	ΔH° (كيلوجول/مول)	ΔS° (كيلوجول/مول.كلفن)	R^2
DM	298	-3.13	22.2	0.085	0.9742
	303	-3.56			
	308	-3.98			
	313	-4.41			
	318	-4.83			
	323	-5.26			
CM	298	0.092	18.27	0.061	0.9639
	303	-0.213			
	308	-0.518			
	313	-0.823			
	318	-1.128			
	323	-1.433			

4- الاستنتاج

في هذا البحث، تمت دراسة كفاءة مواد مازة تم تحضيرها من مخلفات أوراق الشاي الأحمر في امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق من المحلول المائي. وتم تقييم تأثير بعض العوامل على عملية الامتزاز ومقارنة النتائج العملية مع بعض النماذج النظرية. ووجد أن المسحوق الجاف وفحم الأوراق يمتلكان سعة امتزاز عالية وسرعة اتزان سريعة للصبغة. كما وجد أن نموذج الرتبة الثانية الزائفة ونموذج فريندليش يصفان بشكل جيد عملية الامتزاز، بينما كان نموذج لانجمير غير ملائم للسطح الجاف. وأظهرت الدراسة الديناميكية الحرارية أن عملية الامتزاز كانت ماصة للحرارة وتعتمد على درجة الحرارة، كما أنها تلقائية عند درجات الحرارة العالية. وهذه النتائج تدل على أن مخلفات أوراق الشاي الأحمر يمكن استخدامها كمادة مازة فعالة ورخيصة لإزالة الصبغات من المياه الملوثة.

شكر وتقدير

أود أن أتقدم بخالص الشكر والتقدير لقسم الكيمياء، بكلية العلوم، جامعة مصراتة، على تهيئة الظروف والمواد اللازمة لإجراء هذا البحث، كما أشكر كل الأساتذة والموظفين والزملاء في القسم على دعمهم وتعاونهم وتشجيعهم.

1. Elsherif KM, Yaghi MM. Studies with model membrane: The effect of temperature on membrane potential. Moroccan Journal of Chemistry. 2017;5(1):131–138.
2. Egwuatu CI, Okafor PC, Ndubuisi JO, Ezeagwu PC. Optimized adsorption of Pb(II) ion from aqueous solution using sharp sand: Ann and RSM modelling. Asian Journal of Applied Chemistry Research. 2023;14(2):1–15.
3. Dakhil IH. Adsorption of methylene blue dye from wastewater by spent tea leaves. Journal of Kerbala University. 2013;11(3):5–14.
4. Zghal S, Jedidi I, Cretin M, Cerneaux S, Abdelmouleh M. Adsorptive removal of rhodamine B dye using carbon graphite/CNT composites as adsorbents: Kinetics, isotherms and thermodynamic study. Materials. 2023;16(3):1015.
5. Alkherraz AM, Elsherif KM, Blayblo NA. Safranin adsorption onto Acasia plant derived activated carbon: Isotherms, thermodynamics and kinetic studies. Chemistry International. 2023;9(4):134–145.
6. Lafi R, Montasser I, Hafiane A. Adsorption of congo red dye from aqueous solutions by prepared activated carbon with oxygen-containing functional groups and its regeneration. Adsorption Science & Technology. 2019;37(1–2):160–181.
7. Elsherif KM, Yaghi MM. Membrane potential studies of parchment supported silver oxalate membrane. Journal of Materials and Environmental Sciences. 2017;8(1):356–363.
8. Özyaman MN, Çağşirli S, Özüdoğru Y. Adsorption and kinetic studies of methylene blue from aqueous solution using modified spent tea leaves. Hittite Journal of Science and Engineering. 2023;10(2):145–151.
9. Korus I. Separation of chosen heavy metals from multi-component mixtures and galvanic wastewater in adsorption on unmodified and modified magnetite. Desalination and Water Treatment. 2023;301:197–208.
10. Duran M, Arar Ö, Arda M. Removal of phthalic acid and isophthalic acid from aqueous solution by anion exchange resin. Journal of the Chilean Chemical Society. 2019;64(1):4399–4403.
11. Elsherif KM, El-Hashani A, El-Dali A, Saad M. Ion-permeation rate of (1:1) electrolytes across parchment-supported silver chloride membrane. International Journal of Chemistry and Pharmaceutical Sciences. 2014;2(6):890–897.
12. Alkherraz AM, Elsherif KM, El-Dali A, Blayblo NA, Sasi M. Thermodynamic, equilibrium and kinetic studies of safranin adsorption onto *Carpobrotus edulis*. Asian Journal of Nanoscience and Materials. 2022;4(2):118–131.
13. Sahu S, Pahi S, Tripathy S, Singh SK, Behera A, Sahu UK, et al. Adsorption of methylene blue on chemically modified lychee seed biochar: Dynamic, equilibrium, and thermodynamic study. Journal of Molecular Liquids. 2020;315:113743.
14. Tang X, Ran G, Li J, Zhang Z, Xiang C. Extremely efficient and rapidly adsorb methylene blue using porous adsorbent prepared from waste paper: Kinetics and equilibrium studies. Journal of Hazardous Materials. 2021;402:123579.
15. Han Q, Wang J, Goodman BA, Xie J, Liu Z. High adsorption of methylene blue by activated carbon prepared from phosphoric acid treated eucalyptus residue. Powder Technology. 2020;366:239–248.
16. Elsherif KM, El-Hashani A, El-Dali A, El-kailany R. Bi-ionic potential studies for thallium chromate parchment-supported membrane. International Journal of Research in Pharmacy and Chemistry. 2014;4(2):267–273.
17. Alkherraz AM, Ali AK, Elsherif KM. Removal of Pb(II), Zn(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solutions by adsorption onto olive branches activated carbon: Equilibrium and thermodynamic studies. Chemistry International. 2020;6(1):11–20.
18. Elsherif KM, Yaghi MM. Studies with model membrane: Determination of fixed charge density of silver sulfite membrane. American Journal of Polymer Science and Technology. 2016;2(2):28–33.
19. Alkherraz AM, Ali AK, Elsherif KM, El-Dali A. Equilibrium and thermodynamic studies of Pb(II), Zn(II), Cu(II) and Cd(II) adsorption onto mesembryanthemum activated carbon. Journal of Medicinal and Chemical Sciences. 2020;3(1):1–10.
20. Sivakumar R, Lee NY. Adsorptive removal of organic pollutant methylene blue using polysaccharide-based composite hydrogels. Chemosphere. 2022;286:131890.
21. El-Hashani A, Elsherif KM, Edbey K, Alfaqih F, Alomammy M, Alomammy S. Biosorption of Eriochrome Black T (EBT) onto waste tea powder: Equilibrium and kinetic studies. *To Chemistry Journal*. 2018;1(3):263–275.
22. Meili L, Lins PVS, Costa MT, Almeida RL, Abud AK, Soletti JI, et al. Adsorption of methylene blue on agroindustrial wastes: Experimental investigation and phenomenological modelling. Progress in Biophysics and Molecular Biology. 2019;141:60–71.
23. Elsherif KM, Saad RAA, Ewlad-Ahmed AM, Treban AA, Iqneebir AM. Adsorption of Cd(II) onto olive stones powder biosorbent: Isotherms and kinetic studies. Advanced Journal of Chemistry, Section A. 2024;7(1):59–74.
24. Zaidi Z, Manchanda A, Sharma A, Choudhry A, Sajid M, Khan SA, et al. Adsorptive removal of methylene blue using fruit waste activated carbon and its binary metal oxide nanocomposite. Chemical Engineering Journal Advances. 2023;16:100571.
25. Elsherif KM, El-Dali A, Alkarewi AA, Ewlad-Ahmed AM, Treban A. Adsorption of crystal violet dye onto olive leaves powder: Equilibrium and kinetic studies. Chemistry International. 2021;7(2):79–89.
26. Li H, Budarin VL, Clark JH, North M, Wu X. Rapid and efficient adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by hierarchically porous, activated starbons[®]: Mechanism and porosity dependence. Journal of Hazardous Materials. 2022;436:129174.
27. Elsherif KM, El-Hashani A, Haider I. Biosorption of Fe(III) onto coffee and tea powder: Equilibrium and kinetic study. Asian Journal of Green Chemistry. 2018;2(4):380–394.
28. Miyah Y, Lahrichi A, Idrissi M, Khalil A, Zerrouq F. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions onto walnut shells powder: Equilibrium and kinetic studies. Surfaces and Interfaces. 2018;11:74–81.

29. Üner O, Geçgel Ü, Bayrak Y. Adsorption of methylene blue by an efficient activated carbon prepared from *Citrullus lanatus* rind: Kinetic, isotherm, thermodynamic, and mechanism analysis. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2016;227(7):247.
30. Adesina AO, Elvis OA, Mohallem NDS, Olusegun SJ. Adsorption of methylene blue and Congo red from aqueous solution using synthesized alumina–zirconia composite. *Environmental Technology*. 2021;42(7): 1061–1070.
31. Elsherif KM, Ewlad-Ahmed AM, Treban A. Removal of Fe (III), Cu (II), and Co (II) from aqueous solutions by orange peels powder: Equilibrium study. *World Journal of Biochemistry and Molecular Biology*. 2017;2(6):46–51.
32. Elsherif KM, Haider I, El-Hashani A. Adsorption of Co (II) ions from aqueous solution onto tea and coffee powder: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Fundamental and Applied Sciences*. 2019;11(1):65–81.
33. Thang NH, Khang DS, Hai TD, Nga DT, Tuan PD. Methylene blue adsorption mechanism of activated carbon synthesised from cashew nut shells. *RSC Advances*. 2021;11(43):26563–26570.
34. Alkherraz AM, Ali AK, El-Dali A, Elsherif KM. Biosorption study of Zn(II), Cu(II), Pb(II) and Cd(II) ions by palm leaves activated carbon. *To Chemistry Journal*. 2019;4:8–17.
35. Elsherif KM, El-Dali A, Ewlad-Ahmed AM, Treban A, Alttayib I. Removal of safranin dye from aqueous solution by adsorption onto olive leaves powder. *Journal of Materials and Environmental Science*. 2021;12(3):418–430.
36. Elsherif KM, El-Hashani A, Haider I. Equilibrium and kinetic studies of Cu (II) biosorption onto waste tea and coffee powder (WTCP). *Iranian Journal of Analytical Chemistry*. 2018;5(2):31–38.
37. Elsherif KM, El-Dali A, Ewlad-Ahmed AM, Treban AA, Alqadhi H, Alkarewi S. Kinetics and isotherms studies of safranin adsorption onto two surfaces prepared from orange peels. *Moroccan Journal of Chemistry*. 2022;10(4):639–651.
38. Vargas AMM, Cazetta AL, Kunita MH, Silva TL, Almeida VC. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. *Chemical Engineering Journal*. 2011;168(2):722–730.
39. He X, Male KB, Nesterenko PN, Brabazon D, Paull B, Luong JHT. Adsorption and desorption of methylene blue on porous carbon monoliths and nanocrystalline cellulose. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2013;5:8796–8804.
40. Derakhshan Z, Baghapour MA, Ranjbar M, Faramarzian M. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions by modified pumice stone: Kinetics and equilibrium studies. *Health Scope*. 2013;2(3):136–144.
41. El-Shafie AS, Karamshahi F, El-Azazy M. Turning waste avocado stones and montmorillonite into magnetite-supported nanocomposites for the depollution of methylene blue: Adsorbent reusability and performance optimization. *Environmental Science and Pollution Research*. 2023;30:118764–118781.
42. Amode JO, Santos JH, Alam ZM, Mirza AH, Mei CC. Adsorption of methylene blue from aqueous solution using untreated and treated (*Metroxylon* spp.) waste adsorbent: Equilibrium and kinetics studies. *International Journal of Industrial Chemistry*. 2016;7:333–345.
43. Djama C, Bouguettoucha A, Chebli D, Amrane A, Tahraoui H, Zhang J, et al. Experimental and theoretical study of methylene blue adsorption on a new raw material, *Cynara scolymus* – A statistical physics assessment. *Sustainability*. 2023;15(13):10364.
44. Modi S, Yadav VK, Ali D, Choudhary N, Alarifi S, Sahoo DK, et al. Photocatalytic degradation of methylene blue from aqueous solutions by using nano-ZnO/kaolin-clay-based nanocomposite. *Water*. 2023;15(22):3915.
45. Kuang Y, Zhang X, Zhou S. Adsorption of methylene blue in water onto activated carbon by surfactant modification. *Water*. 2020;12(2):587.
46. Turp SM, Turp GA, Ekinci N, Özdemir S. Enhanced adsorption of methylene blue from textile wastewater by using natural and artificial zeolite. *Water Science & Technology*. 2020;82(3):513–523.