

HẤP PHỤ As(III) TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC BẰNG VẬT LIỆU HẤP PHỤ BÃ CHÈ BIẾN TÍNH KOH

Đến tòa soạn 10 - 08 - 2016

Đỗ Trà Hương, Nguyễn Thanh Hải, Nguyễn Quốc Dũng

Trường Đại học Sư phạm- Đại học Thái Nguyên,

Đặng Văn Thành

Trường Đại học Y dược- Đại học Thái Nguyên

SUMMARY

ADSORPTION OF As(III) FROM AQUEOUS SOLUTION BY KOH-MODIFIED TEA RESIDUE

The KOH-modified tea residue (KTR) was used as a adsorbent to remove efficiently As(III) from aqueous solution. Scanning electron microscopy (SEM) images of KTR reveal a highly porous surface structure of the adsorbent. The adsorption properties for Cr(VI) of KTR were investigated by batch method. The influence of pH (1-9), contact time (60-300 min), and the amount of adsorbent (0.1-0.5g) on As(III) removal efficiency by the KTR were also determined. The results show that the time to reach adsorption equilibrium, the optimal pH value, and mass of adsorbent are 210 min, 2.0, and 0.1g, respectively. The maximum monolayer adsorption capacity of KTR is 6.489mg/g. KTR acts as a promising adsorbent for the removal of heavy metal ions from aqueous solution.

Keywords: Adsorption; tea waste residue; Langmuir isotherm; heavy metals; alkali treated tea residue

1. MỞ ĐẦU

Asen là một chất độc, sự ô nhiễm asen trong nguồn nước ngầm hiện nay đang là một vấn nạn toàn cầu và thường được ví như một tai họa trong thế kỉ 21. Theo một báo cáo gần đây, các nước Mỹ, Trung Quốc, Chile, Bangladesh, Đài Loan, Mexico, Argentina, Ba Lan, Canada, Hungary, Nhật Bản và Ấn Độ là các quốc gia có nồng độ asen trong nguồn nước ngầm vượt quá mức cho phép. Tại Việt Nam, theo các nghiên

cứu gần đây, người dân Hà Nội và một số tỉnh miền Bắc (thuộc đồng bằng Sông Hồng), miền Nam (thuộc đồng bằng Sông Cửu Long) đang phải sử dụng nước có hàm lượng asen cao gấp từ 10 đến hàng trăm lần tiêu chuẩn nước sạch. Điều này ảnh hưởng nghiêm trọng và trực tiếp tới sức khỏe con người. Nhiễm độc asen gây ra đột biến gen, ung thư, thiếu máu, các bệnh về tim mạch (cao huyết áp, rối loạn tuần hoàn máu, viêm tắc mạch ngoại vi...), các loại bệnh ngoài da (biến đổi sắc tố, sạm da, sừng hóa, ung thư da...). Đây là vấn đề đáng báo động đối với chúng ta. Vì vậy, việc loại bỏ asen trong nước đặc biệt là trong nguồn nước ngầm là vô cùng cần thiết và cấp bách. Nhìn chung, để xử lý, tách loại kim loại nặng nói chung và As(III) trong nước thải nói riêng, các phương pháp sau hay được sử dụng: phương pháp kết tủa, phương pháp trao đổi ion, phương pháp hấp phụ... Gần đây, sử dụng các vật liệu tái chế từ phụ phẩm nông nghiệp hoặc các chất thải tái chế có khả năng hấp phụ đã và đang được sử dụng rất nhiều cho các xử lý hấp phụ kim loại nặng trong nước [3,5]. Theo hướng này, sử dụng bã chè tái chế làm vật liệu hấp phụ đã cho thấy khá hiệu quả và rất khả thi do nguồn vật liệu hấp phụ đa dạng, phong phú, chế tạo đơn giản [1-2]. Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu sự hấp phụ của As(III) trong môi trường nước bằng vật liệu hấp phụ bã chè biến tính KOH.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

KOH, $K_2Cr_2O_7$, NH_3 25%, H_3PO_4 85%, Br_2 bão hòa, H_2SO_4 , 1,5 -diphenylcarbazine, nước cất hai lần. Tất cả hóa chất đều có độ tinh khiết PA.

2.2. Phương pháp nghiên cứu thực nghiệm

2.2.1. Chế tạo vật liệu hấp phụ bã chè biến tính kiềm (VLHP)

Bã chè sau khi thu thập từ các hộ gia đình, các quán nước được rửa sạch với nước máy và nước cất nhiều lần để loại bỏ tất cả các hạt bụi bẩn, sau đó được đun sôi nhiều lần để loại bỏ cafein, tanin. Tiếp tục rửa sạch bằng nước cất đến khi nước rửa không có màu. Sau đó bã chè này được ngâm trong KOH 0,5M với thời gian là 0,5 giờ, để thủy phân hết protein, tiếp theo được rửa sạch bằng nước cất đến môi trường trung tính và sấy khô trong 12 giờ ở $95^{\circ}C$. Sau đó vật liệu được nghiền, rây đến kích thước khoảng 180 - 300 μm và bảo quản trong bình hút ẩm [7]. Vật liệu này được kí hiệu là VLHP được sử dụng cho các phép đo khảo sát đặc điểm bề mặt, tính chất vật lý và nghiên cứu sự hấp phụ As(III) trong môi trường nước.

2.2.2. Khảo sát tính chất vật lý, đặc điểm bề mặt của VLHP

Hình thái học của VLHP được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét JEOL JSM-6500 hoạt động tại điện thế 15 kV. Phép đo trên được tiến hành tại khoa Khoa học và Kỹ thuật Vật liệu, Đại học Giao thông Quốc gia Đài Loan. Các nhóm chức bề mặt của VLHP được phân tích bằng phổ hồng ngoại IR trên máy Impact - 410 (Germany) tại

Viện Hoá học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2.3. Nghiên cứu hấp phụ As(III) của VLHP bằng phương pháp hấp phụ tĩnh

***Khảo sát ảnh hưởng của pH**

Cho vào mỗi bình 0,1g VLHP và 50ml dung dịch As(III) có nồng độ đầu là 1,074mg/L (đã được xác định chính xác nồng độ), có pH thay đổi từ 1,05 đến 9,06 được giữ ổn định bởi dung dịch HNO₃ và NaOH. Tiến hành lắc trong 210 phút, với tốc độ 200 vòng/phút, ở nhiệt độ phòng (~ 25°C). Sau đó các dung dịch được quay li tâm bằng máy li tâm, tốc độ là 4000 vòng/phút, với thời gian 100 phút, rồi sử dụng micropipet để hút dung dịch sau li tâm và xác định lại nồng độ As(III) sau hấp phụ.

***Khảo sát ảnh hưởng của thời gian**

Cho vào mỗi bình 0,1g VLHP và 50ml dung dịch As(III) có nồng độ đầu là 1,090mg/L (đã được xác định chính xác nồng độ). Đem lắc đều trên máy lắc trong các thời gian 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 300 phút; ở nhiệt độ phòng (~ 25°C), với tốc độ lắc 200 vòng/phút. Sau đó các dung dịch được quay li tâm bằng máy li tâm, tốc độ là 4000 vòng/phút, với thời gian 100 phút, rồi sử dụng micropipet để hút dung dịch sau li tâm và xác định lại nồng độ As(III) sau hấp phụ.

***Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng VLHP**

Cân VLHP vào bình tam giác có dung tích 100ml với khối lượng lần lượt là: 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5g VLHP, cho tiếp vào bình tam giác 50ml dung dịch As(III) có nồng độ 1,095mg/L (đã được xác định chính xác nồng độ). Các dung dịch trên được giữ ổn định ở pH = 2,0. Tiến hành lắc trong 210 phút, với tốc độ 200 vòng/phút, ở nhiệt độ phòng (~ 25°C). Sau đó dung dịch được quay li tâm bằng máy li tâm, tốc độ là 4000 vòng/phút, với thời gian 100 phút, rồi sử dụng micropipet để hút dung dịch sau li tâm và xác định lại nồng độ As(III) sau hấp phụ.

***Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ đầu**

Cho vào mỗi bình 0,1g VLHP và 50ml dung dịch As(III) có nồng độ đầu thay đổi: 1,095; 5,635; 11,30; 22,60; 28,24; 55,44mg/L (đã được xác định chính xác nồng độ). Các dung dịch trên được giữ ổn định ở pH = 2,0 bằng dung dịch HNO₃. Tiến hành lắc trong 210 phút, với tốc độ 200 vòng/phút, ở nhiệt độ phòng (~ 25°C). Sau đó dung dịch được quay li tâm bằng máy li tâm, tốc độ là 4000 vòng/phút, với thời gian 100 phút, rồi sử dụng micropipet để hút dung dịch sau li tâm và xác định nồng độ As(III) sau hấp phụ.

*** Xử lý mẫu nước thải chứa As(III) của xã Bản Thi, Huyện Chợ Đồn, Tỉnh Bắc Kạn**

Các mẫu nước thải chứa As(III) được lấy và bảo quản theo đúng TCVN 4574 -88. Dụng cụ lấy mẫu là chai polyetylen sạch. Mẫu nước thải được cố định bằng dung dịch HNO₃. Thực hiện sự hấp phụ ở nhiệt độ phòng (~ 25°C), lấy 0,1g VLHP cho vào bình tam giác 100ml và thêm vào đó 50ml nước thải có nồng độ As(III) là 0,066 mg/L (đã được xác định chính xác nồng độ), thời gian khuấy là 210 phút, điều chỉnh pH tối ưu là 2,0 bằng dung dịch HNO₃. Sau đó dung dịch được quay li tâm bằng máy li tâm, tốc độ là

4000 vòng/phút, với thời gian 100 phút, rồi sử dụng micropipet để hút dung dịch sau li tâm và xác định nồng độ của ion As(III) sau hấp phụ.

Nồng độ trước và sau khi hấp phụ của ion As(III) trong dung dịch được xác định bằng phương pháp ICP-OS. Trên thiết bị OPTIMA DV7300 Perkin Elmer của Mỹ tại Trung tâm Phân tích Thí nghiệm địa chất- Hà Nội.

- Dung lượng hấp phụ tính theo công thức:

$$q = \frac{(C_0 - C_{cb})V}{m}$$

Trong đó: V là thể tích dung dịch (l). m là khối lượng chất hấp phụ (g), C_0 là nồng độ dung dịch ban đầu (mg/l), C_{cb} là nồng độ dung dịch khi đạt cân bằng hấp phụ (mg/l), q là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g).

- Dung lượng hấp phụ cực đại được xác định theo phương trình hấp phụ Langmuir dạng tuyến tính:

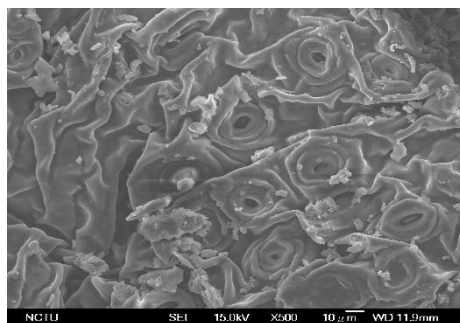
$$\frac{C_{cb}}{q} = \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_{cb} + \frac{1}{q_{\max} \cdot b}$$

Trong đó: $q_{\max}$ là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g),
b là hằng số Langmuir.

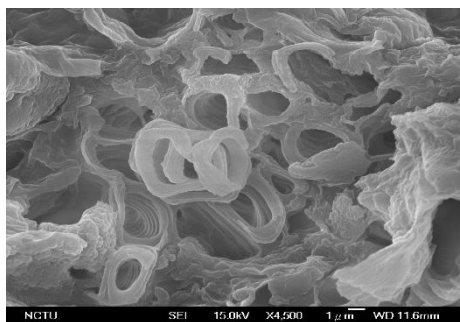
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả khảo sát đặc điểm bề mặt, tính chất vật lý của VLHP

Hình 1 và 2 là kết quả chụp SEM của bã chè và VLHP.



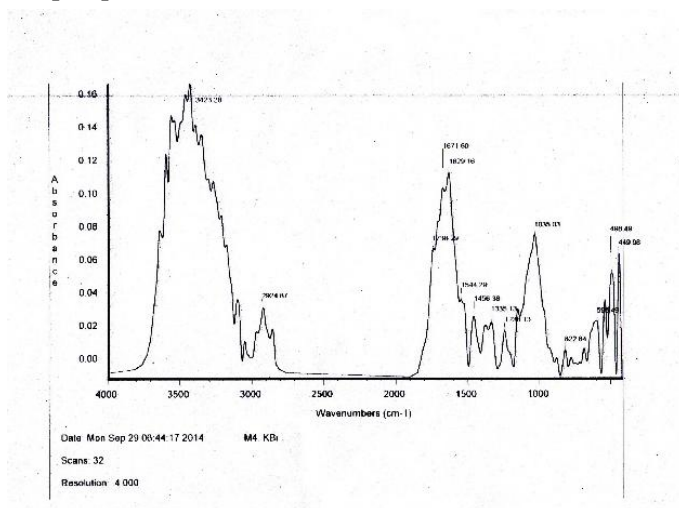
Hình 1: Hình thái học bề mặt của bã chè



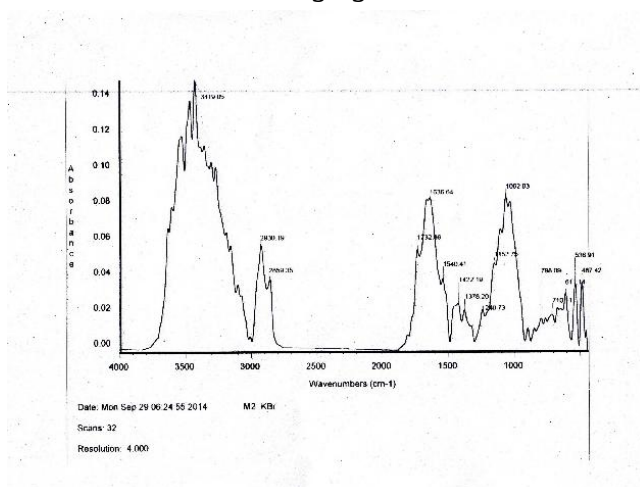
Hình 2: Hình thái học bề mặt của VLHP

Từ hình 1, 2 nhận thấy rằng, bã chè sau khi được hoạt hóa bằng KOH đã có hình thái học bề mặt thay đổi rõ rệt so với khi chưa hoạt hóa. Cụ thể, trước khi hoạt hóa, bã chè có cấu trúc chứa các mao quản với kích thước rất lớn, cỡ micron. Sau khi được hoạt

hóa, các mao quản lớn này bị mất đi một phần, cùng sự phát triển mao quản dạng lớp, tạo nên nhiều khoảng trống bề mặt trên bề mặt hơn dẫn đến tiềm năng ứng dụng làm chất hấp phụ tốt hơn [5,7].



Hình 3: Phổ hồng ngoại của bã chè



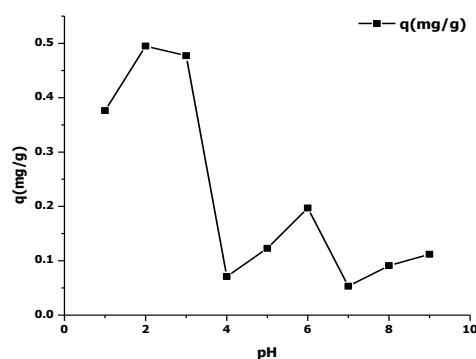
Hình 4: Phổ hồng ngoại của VLHP

Hình 3,4 là sự thay đổi các nhóm chức trên bề mặt của các vật liệu được kiểm tra thông qua chụp phổ hồng ngoại củabã chè chưa biến tính và sau khi biến tính bằng KOH. Trước khi hoạt hóa, bã chè chưa biến tính KOH (hình 3) xuất hiện các đỉnh phổ rộng ở $3423,28\text{cm}^{-1}$, đại diện cho nhóm-OH, $2924,87\text{cm}^{-1}$ liên hệ với sự hấp thụ của nhóm C-H no. Đỉnh phổ tại tần số $1736,29\text{cm}^{-1}$ được cho là của nhóm cacboxylic C=O (cacboxylic). Dải hấp thụ có tần số từ $1671,60$ và $1629,16\text{cm}^{-1}$ tương ứng với sự hấp thụ của nhóm C=O kéo dài liên hợp với NH_2 . Đỉnh ở $1544,29\text{cm}^{-1}$ tương ứng với nhóm amin bậc hai. Sự hấp thụ hồng ngoại của nhóm CH_3 đối xứng được chỉ ra tại đỉnh phổ $1456,38; 1335,13\text{cm}^{-1}$. Các đỉnh phổ xung quanh $1236,13; 1036,03\text{cm}^{-1}$ có thể gán cho dao động của nhóm SO_3 và C-O [5, 7]. Khi so sánh phổ hồng ngoại VLHP trước và sau khi biến tính bằng KOH ở hình 3 và 4 cho thấy một số đỉnh phổ đã bị biến mất và một số

khác lại xuất hiện trên bề mặt VLHP sau khi biến tính. Cụ thể đã xuất hiện các đỉnh phổ trên bề mặt VLHP sau khi biến tính tại các tần số 2859,35; 1152,75; 822,84 cm^{-1} và các đỉnh phổ biến mất trên bề mặt VLHP sau khi biến tính KOH được phát hiện tại các tần số 2930,18; 1671,64; 798,09 cm^{-1} . Những thay đổi này cho thấy đã biến tính thành công bề mặt bằng KOH và các nhóm chức trên bề mặt cacboxylate, phenolic, nhóm hydroxyl và oxyl thiom trên bề mặt VLHP vẫn chiếm ưu thế [7].

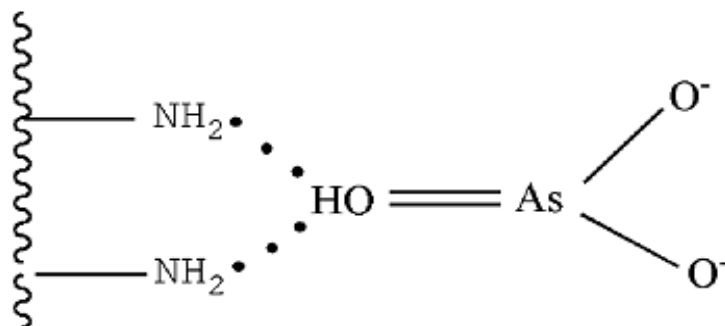
3.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ As(III) được chỉ ra ở hình 5.



Hình 5: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của pH đến dung lượng hấp phụ As(III) của VLHP

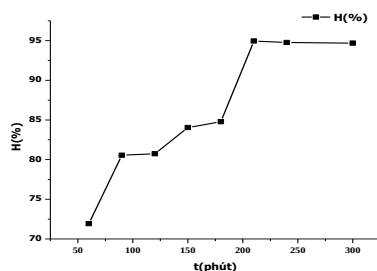
Nhìn chung khi pH tăng từ 1,05 ÷ 9,06 thì dung lượng hấp phụ của VLHP đều giảm. Điều này được giải thích như sau: Trong khoảng pH từ 2- 6,5 thì dạng H_3AsO_3 chiếm tỉ lệ chính. Do đó, không có tương tác tĩnh điện giữa H_3AsO_3 và điện tích dương của bề mặt VLHP (khi giá trị $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ bề mặt VLHP tích điện dương do có sự hấp phụ ion H^+). Như vậy, lực hút giữa bề mặt VLHP và As(III) có thể được giải thích là do lực phân tử Van der Waals. Khi pH tăng, thì dung lượng hấp phụ giảm là do khi đó dạng H_2AsO_3^- bắt đầu chiếm ưu thế và xuất hiện lực đẩy giữa H_2AsO_3^- với VLHP mang điện tích âm. Ngoài ra, cơ chế hấp phụ As(III) còn được giải thích rằng ion As(III) tương tác với nhóm amin trên bề mặt VLHP, cụ thể là đã xảy ra liên kết hidro giữa ion As(III) với các nhóm amino. Quá trình tương tác có thể được thể hiện như sau [8]:



Do vậy, chúng tôi lựa chọn pH hấp phụ tốt nhất đối với dung dịch As(III) của VLHP là khoảng pH = 2,0.

3.3. Khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ của VLHP

Hình 6 là kết quả khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ của VLHP.

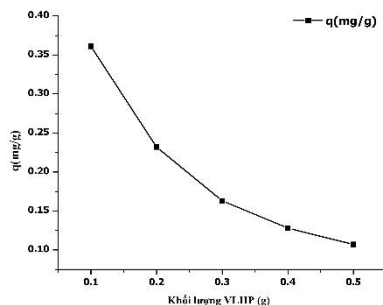


Hình 6: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hấp phụ As(III) của VLHP

Thời gian là một trong những yếu tố ảnh hưởng đến khả năng loại bỏ ion kim loại trong dung dịch nước của VLHP. Trong khoảng thời gian khảo sát từ 60 ÷ 300 phút thì dung lượng hấp phụ của VLHP đều tăng theo thời gian. Trong đó, dung lượng hấp phụ tăng nhanh từ 60 ÷ 210 phút, từ 210 ÷ 300 phút, dung lượng hấp phụ dần ổn định. Do đó, chúng tôi lựa chọn thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 210 phút.

3.4. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng VLHP

Ảnh hưởng của khối lượng lên kết quả hấp phụ được chỉ ra ở hình 7.



Hình 7: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của khối lượng VLHP đến dung lượng hấp phụ As(III) của VLHP

Từ kết quả trên cho thấy, khi tăng khối lượng VLHP thì hiệu suất hấp phụ tăng và dung lượng hấp phụ giảm. Hiệu suất hấp phụ tăng khi khối lượng VLHP tăng là do có sự tăng số lượng vị trí các trung tâm hấp phụ. Tuy nhiên, khối lượng ion kim loại đã bị hấp phụ trên một đơn vị trọng lượng của VLHP giảm do sự tăng khối lượng của VLHP, khi khối lượng VLHP tăng từ 0,1g lên 0,5g, lúc đầu thì dung lượng hấp phụ giảm nhanh khi khối lượng VLHP tăng từ 0,1g lên 0,3g, sau đó giảm chậm hơn khi khối lượng VLHP tăng từ 0,4g lên 0,5g. Chính vì vậy, chúng tôi lựa chọn khối lượng vật liệu tối ưu là 0,1g.

3.5. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ đầu

Trong khoảng nồng độ khảo sát, khi tăng nồng độ đầu của dung dịch thì dung lượng hấp phụ tăng, còn hiệu suất hấp phụ của VLHP lại giảm (bảng 1). Điều này được

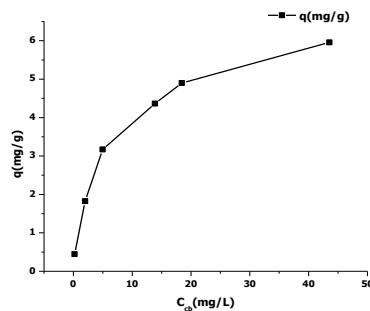
giải thích như sau: Tốc độ hấp phụ tuân theo quy luật $V_{hp}=k_{hp}.C.(1-\theta)$; θ : Độ che phủ. Ở nồng độ thấp (dung dịch loãng), $1-\theta=const$, khi nồng độ tăng thì V_{hp} tăng tuyến tính. Tuy nhiên, giai đoạn này chỉ tồn tại ở một giới hạn nhất định tùy thuộc vào bản chất ion và chất hấp phụ. Sau đó, nếu tiếp tục tăng nồng độ thì V_{hp} tăng không đáng kể và đến một mức nào đó nếu tiếp tục tăng nồng độ thì V_{hp} hầu như không tăng nữa thậm chí có thể giảm đi.

Bảng 1: Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu đến dung lượng, hiệu suất hấp phụ của VLHP

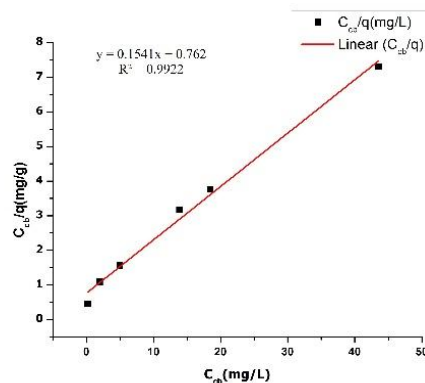
C_o (mg/L)	C_{cb} (mg/L)	q (mg/g)	H(%)
1,095	0,203	0,446	81,461
5,635	1,988	1,824	64,720
11,30	4,960	3,170	56,106
22,60	13,870	4,365	38,628
28,24	18,440	4,900	34,703
55,44	43,530	5,955	21,483

3.6. Khảo sát dung lượng hấp phụ As(III) của VLHP

Chúng tôi tiến hành khảo sát cân bằng hấp phụ theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir. Kết quả được thể hiện trong các hình 8 và 9.



Hình 8: Đường đẳng nhiệt Langmuir của VLHP đối với As(III)



Hình 9: Sự phụ thuộc C_{cb}/q vào C_{cb} của As(III)

Từ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của C_{cb}/q (g/l) vào C_{cb} (mg/l) đối với As(III) tính được các giá trị dung lượng hấp phụ cực đại q_{max} và hằng số Langmuir b như sau:

Bảng 2: Dung lượng hấp phụ cực đại và hằng số Langmuir

Dung lượng hấp phụ cực đại $q_{\max}$ (mg/g)	6,489
Hằng số Langmuir b	0,202

Từ các kết quả thực nghiệm cho thấy hệ số hồi quy tuyến tính $R^2 > 0,99$, như vậy quá trình hấp phụ As(III) tuân theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir.

3.7. Kết quả xử lý mẫu nước thải chứa As(III)

Kết quả được trình bày ở bảng 3:

Bảng 3: Kết quả tách loại As(III) khỏi nước thải

ion	C_0 (mg/L)	C_{cb} (mg/L)	H%
As(III)	0,066	<0,002	96,96%

Kết quả thực nghiệm cho thấy, VLHP có khả năng tách loại ion As(III) khỏi nước thải tương đối tốt. Các mẫu nước thải chứa ion As(III) với nồng độ là 0,066mg/L, sau khi hấp phụ lần một nồng độ As(III) đã đạt tiêu chuẩn cho phép đối với nước thải đổ vào các khu vực lấy nước cung cấp cho sinh hoạt theo QCVN24:2009/BTNMT.

4. KẾT LUẬN

- Đã chế tạo thành công VLHP từ bã chè được biến tính bằng KOH.
 - Đã xác định được đặc điểm bề mặt, một số nhóm chức của các VLHP bã chè biến tính bằng KOH qua ảnh hiển vi điện tử quét và phổ hồng ngoại.
 - Đã khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ của VLHP đối với các ion As(III) bằng phương pháp hấp phụ tĩnh, kết quả thu được như sau:
 - + Thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 210 phút.
 - + pH hấp phụ tốt nhất đối với là 2,0.
 - + Trong khoảng khối lượng vật liệu hấp phụ đã khảo sát thì khối lượng vật liệu tối ưu cho sự hấp phụ là 0,1g.
 - + Khi tăng nồng độ As(III) trong khoảng nồng độ khảo sát thì hiệu suất hấp phụ giảm, dung lượng hấp phụ tăng.
 - Xác định được dung lượng hấp phụ cực đại của VLHP đối với As(III); $q_{\max} = 6,489\text{mg/g}$.
 - Dùng VLHP chế tạo được xử lý mẫu nước thải chứa ion As(III) tại xã Bản Thi, Huyện Chợ Đồn, Tỉnh Bắc Kạn. Kết quả cho thấy, khi hấp phụ lần một nồng độ As(III) đã đạt tiêu chuẩn cho phép đối với nước thải đổ vào các khu vực lấy nước cung cấp cho sinh hoạt theo QCVN24:2009/BTNMT.
- Các kết quả thu được cho thấy vật liệu hấp phụ bã chè biến tính KOH có khả năng hấp phụ các ion As(III) tốt và có thể triển khai nghiên cứu ứng dụng nó cho việc xử lý các nguồn nước bị ô nhiễm bởi những ion kim loại khác.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Đỗ Trà Hương. Lê Xuân Quế. (2014) “Nghiên cứu hấp phụ Cr(VI), Ni(II) bằng vật liệu hấp phụ oxit từ tính nano Fe_3O_4 phân tán trên bã chè”. *Tạp chí Hóa học*, tập 52, số 5A, tr 41-46.
- [2]. Đỗ Trà Hương. Lê Xuân Quế, Đặng Văn Thành. (2014) “Nghiên cứu hấp phụ màu phẩm đỏ hoạt tính DH 120 bằng vật liệu bã chè”. *Tạp chí Hóa học*, tập 52, số (6ABC), tr 46-52.
- [3]. Rajesh Madhu, Kalimuthu Vijaya Sankar, Shen-Ming Chen, Ramakrishnan Kalai Selvan, (2014) “Eco-friendly synthesis of activated carbon from dead mango leaves for the ultra high sensitive detection of toxic heavy metal ions and energy storage applications”, *RSC Advances.*, 4, pp 1225-1233.
- [4]. S. Senthilkumaar, P.R. Varadarajan, K. Porkodi, C.V. Subbhuraam, (2005) “Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies”, *J. Colloid Interf. Sci.* 284, pp 78-82.
- [5]. T Celal Durana, Duygu Ozdesa, Ali Gundogdub, Mustafa Imamogluc, Hasan Basri Senturk, (2011) “Tea- industry waste activated carbon, as a novel adsorbent for separation, preconcentration and speciation of chromium”. *Analytica Chimica Acta* .688, pp 75-83.
- [6]. V. Vadivelan, K.V. Kumar, (2005) “Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk”, *J. Colloid Interf. Sci.* 286, pp 90-100.
- [7]. Xiaoping Yang, Xiaoning Cui, (2013) “Adsorption characteristics of Pb(II) on alkali treated tea residue”. *Water Resources and Industry*, 3, pp 1-10.
- [8]. Yang, Shengxin, et al. (2016) "Mono/competitive adsorption of Arsenic(III) and Nickel(II) using modified green tea waste." *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 60: p. 213-221.