در دسترس بصورت الکترونیک @ www.jscw.icrc.ac.ir

نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ، جلد ۹، شماره ۳، (۱۳۹۸) ۲۶-۱۵

نوع مقاله: مروری

مطالعه عوامل مؤثر بر حذف فلزات سنگین از پساب با استفاده از مواد جاذب (زیستی- طبیعی)

محمد خواجه مهریزی[۱*]، زهرا شاهی[۲]

۱- دانشیار، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه یزد، یزد، ایران، صندوق پستی: ۷۴۱ -۸۹۱۹۵.

۲- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه یزد، یزد، ایران، صندوق پستی: ۷۴۱ -۸۹۱۹۵

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۳/۲۰ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۸/۰۵/۱۷ تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۶/۰۳ در دسترس به‌صورت الکترونیک: ۹۸/۰۸/۱۴

چکیده

پساب‌های صنعتی حاوی یون‌های فلزی و ترکیبات رنگی می‌باشند که می‌توانند برای سلامتی انسان‌ها و حیوانات، مضر و موجب بیماری‌های جدی مانند سرطان، آسیب سیستم‌های عصبی، اندام‌ها و حتی مرگ شوند. بنابراین حذف این مواد از آب و فاضلاب بسیار مهم می‌باشد. روش‌های مختلفی شامل ته‌نشینی، تبادل یون، الکترودیالیز و اسمز معکوس جهت حذف فلزات سنگین از فاضلاب‌ها استفاده می‌شود که این روش‌ها ناکارآمد و گران می‌باشند. از میان این روش‌ها، جذب، روشی مؤثر در تصفیه آب و رنگ‌بری پساب، به‌علت هزینه پایین، اجرای آسان‌تر، دوست‌دار محیط‌زیست، بازده بالا و مصرف کم انرژی می‌باشد. جاذب‌های مورد استفاده اغلب، مواد طبیعی اصلاح‌شده، ضایعات کشاورزی و برخی از میکروارگانیسم‌ها می‌باشند. در این مطالعه به معرفی برخی از جاذب‌های طبیعی و زیستی شامل باگاس نیشکر، پوست پیاز، جلبک و غیره پرداخته شده است.

واژه‌های کلیدی

جذب، پساب، جاذب‌های طبیعی، ضایعات کشاورزی، جاذب‌های زیستی.

چکیده تصویری

*نویسنده مسئول: mkhajeh@yazd.ac.ir

Ministry of Science, Research and Technology
Institute for Color Science and Technology

Available online @ www.jscw.icrc.ac.ir

Journal of Studies in Color World, Vol. 9, No. 3, (2019) 15-26
Type: Review paper

مطالعات در دنیای رنگ
Journal of Studies in Color World
www.jscw.icrc.ac.ir

The Study of Effective Factors on the Removal of Heavy Metals from Wastewater by Using Adsorbents Materials (Biosorbents- Natural)

Mohammad Khajeh Mehrizi*, Zahra Shahi
Textile Engineering Department, Yazd University, P. O. Box: 89195-741, Yazd, Iran.

Abstract
Industrial wastewater have metal ions and colour compounds which can be harmful for human and animals and causing serious diseases such as cancer, damaging of nervous system, organ damage and even death. So, the removal of these materiales from waters and wastewaters is very important. Different methods have been used to remove heavy metals from wastewater such as precipitation, ion exchange, electrodialysis and reverse osmosis, that these methods are inefficient and expensive. Among these methods, adsorption is an efficient method for water treatment and wastewater decolorization, because of its low cost, easy operation, environmental friendly, high efficiency and low energy. The adsorbents used are mostly natural modified materials, agricultural waste and many micro-organism species. In this article, some of the natural adsorbents and biosorbents including bagasse, onion skin, algae, etc. have been introduced

Keywords
Adsorption, Wastewater, Natural adsorbents, Agricultural waste, Biosorbents.

Graphical abstract

Corresponding author: mkhajeh@yazd.ac.ir

۱- مقدمه

امروزه با رشد فزاینده فناوری و فعالیت‌های صنعتی، تصفیه پساب به‌منظور بازیابی مجدد آب مصرفی و حفاظت از محیط‌زیست اهمیت روز افزونی یافته است [۱]. پساب، آبی آلوده، آغشته به انواع مواد آلی، معدنی و ترکیبات بیماری‌زا است که از مراکز مسکونی، صنعتی، تجاری و اداری تخلیه می‌شود [۲]. صنعت نساجی، مصرف‌کننده دو سوم از مواد رنگزای سنتزی می‌باشد که سالیانه بیش از ۱۰۰۰۰ تن از این مواد، وارد پساب این صنایع می‌شود. این گروه از مواد رنگزا ماکرومولکول‌هایی می‌باشند که به‌راحتی شکسته‌نشده و موجب اثرات سمی بر روی موجودات زنده از جمله انواع سرطان، جهش (تغییر ژنتیکی)، حساسیت پوستی و همچنین به‌خطر انداختن زندگی آبزیان می‌شوند [۵-۳]. به‌عبارتی حضور مواد رنگزای شیمیایی با کاهش نفوذ نور خورشید و انتقال اکسیژن از جریانات آبی، موجب اختلال در عملکرد فتوسنتز گیاهان آبزی، مرگ موجودات زنده و صدمه‌های جدی به محیط‌زیست می‌گردند [۶].

همچنین با توجه به روند سریع توسعه صنایع مختلف مانند ساخت رنگ و پلاستیک، آبکاری فلزات، پتروشیمی، باطری‌سازی و غیره مقادیر زیادی از فلزات سنگین به‌عنوان آلاینده های اولویت‌دار زیست‌محیطی در محیط‌زیست رها شده و یک تهدید جدی برای سلامتی انسان و نیز محیط‌زیست محسوب می‌شوند [۷].

از دلایل خطرآفرین‌بودن فلزات سنگین، قدرت تجمع زیستی آن‌ها می‌باشد که موجب تجمع در سیستم بدن موجود زنده شده و غلظت آن‌ها به مرور زمان و با تماس بیشتر با آلاینده‌ها افزایش می‌یابد. بنابراین تصفیه کارآمد و مؤثر فاضلاب جزء الزامات اساسی زیست‌محیطی به‌شمار می‌رود [۸].

۲- فلزات سنگین، صنایع تولیدکننده، مضرات آن‌ها

آلودگی آب توسط فلزات سنگین از طریق تخلیه فاضلاب‌های صنعتی مشکل بزرگی در سراسر جهان به‌شمار می‌آید [۹]. فاضلاب صنایع ذوب فلزات یا صنایع شیمیاییِ تهیه انواع آلیاژ فلزات، رنگ و مواد پلاستیکی، دارای فلز کادمیم است. دردهای استخوانی طاقت‌فرسا در لگن و شکستگی‌های متعدد استخوان‌ها از عوارض این فلز می‌باشد.

فلز سنگین سرب بر اثر تخلیه فاضلاب‌های صنعتی یا کشاورزی حاوی سرب و ترکیبات آن به مقدار قابل توجهی وارد آب می‌شود. همچنین تترا اتیل سرب که به‌عنوان ماده کمکی احتراق به بنزین اضافه می‌شود، پس از احتراق در موتور وسایل نقلیه و پخش‌شدن در هوا روی منابع آب سطحی نشسته و آن‌ها را تدریجاً به سرب آلوده می‌کند. این فلز سمی اختلالات متعددی در اعضا حساس بدن مانند اعضای سازنده خون، آنزیم‌ها، استخوان‌ها و اعصاب ایجاد می‌کند.

جیوه از طریق استخراج معادن جیوه، کارخانه‌های تهیه کلر و سود، کاغذسازی، تهیه دفع آفات نباتی و بیمارستان‌ها وارد محیط‌زیست انسان می‌شود. عبور ترکیبات آلی جیوه از جفت در زنان باردار و ورود آن به بدن باعث ناهنجاری‌های شدید در نوزاد می‌شود [۱۰]. کرم از استخراج فلزات، فرآیندهای استفاده‌کننده از کرومات و واحدهای تولیدکننده چرم تولید می‌شود که موجب اثراتی از جمله اختلالات کروموزومی، تحریک مجاری بینی و سرطان می‌شود [۱۱]. در جدول ۱ برخی از فلزات سنگین، حد استاندارد و تأثیرات مضر آن‌ها آورده شده است [۱۲، ۱۳].

۳- روش‌های حذف پساب و فلزات سنگین

روش‌های معمول برای حذف پساب و فلزات سنگین شامل ته‌نشینی[1]، تبادل یون[2]، الکترودیالیز[3]، اسمز معکوس[4] و اکسایش شیمیایی[5] می‌باشد. محدودیت‌های این روش‌ها شامل هزینه بالا، ساختار خطرناک محصولات جانبی، مصرف زیاد انرژی، کارایی پایین و عدم انتخابی عمل‌کردن فرآیند تصفیه می‌باشد [۱۲، ۱۴]. یکی از روش‌های مؤثر برای حذف فلزات سنگین از زباله‌های صنعتی فرآیند جذب می‌باشد. مزایای این روش شامل هزینه پایین عملیات و مقرون به‌صرفه‌بودن، خاصیت جذب انتخابی فلزات، بالا بودن سرعت فرآیند، عدم تولید لجن سمی و مصرف کم انرژی می‌باشد. فرآیند جذب سطحی، جذب اتم‌ها یا مولکول‌های موجود در یک مایع یا گاز در تماس با سطح جامد (جاذب) می‌باشد. در عمل جذب سطحی نیروهای مختلفی اعم از فیزیکی و شیمیایی مؤثرند که در جذب سطحی فیزیکی نیروهای ضعیف واندروالس و در جذب شیمیایی پیوندهای شیمیایی موجب جذب می‌شوند [۱۲].

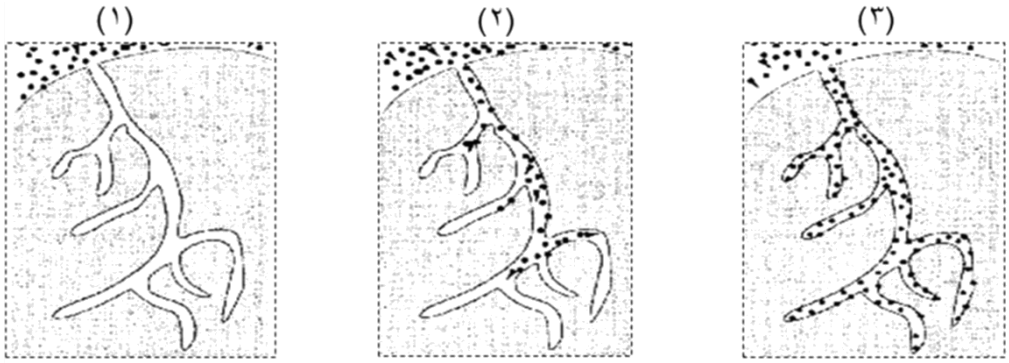
سازوکار جذب سطحی طی سه مرحله اتفاق می‌افتد: ۱) انتقال مواد جذب‌شونده (فلزات سنگین و مواد رنگزا) از محلول به سطح جاذب، ۲) انتقال این مواد به فضای داخلی حفره‌های ماده جاذب و ۳) نفوذ کامل به داخل حفرات و اتصال مواد به سطح جاذب (شکل ۱) [۱۵].

[1] Precipitation
[2] Ion Exchange
[3] Electrodialysis
[4] Reverse Osmosis
[5] Chemical Oxidation

جدول ۱- فلزات سنگین، حد استاندارد و تأثیرات مضر آن‌ها [۱۲، ۱۳].

نام فلز	اثرات	حد استاندارد (mg/l)
سرب (Pb)	آسیب کلیوی- مغزی، از دست دادن اشتها	۰/۰۰۶
روی (Zn)	گیجی، مشکلات تنفسی، درد قفسه سینه، مشکلات عصبی	۰/۸۰
نیکل (Ni)	سرطان ریه، تهوع، سرفه، ناباروری	۰/۲۰
کرم (Cr)	ریزش مو، اختلال در خصوصیات فیزیولوژیک و بیوشیمیایی گیاهان	۰/۰۵
کادمیم (Cd)	سرطان‌زا، آسیب کلیوی	۰/۰۱
جیوه (Hg)	مشکلات تنفسی، آسیب کلیوی، اختلال در گردش خون	۰/۰۰۰۳

مقاله



شکل ۱- سازوکار جذب سطحی [۱۵]

۴- عوامل مؤثر بر فرآیند جذب و حذف فلزات سنگین

میزان و کیفیت سطح تماس، غلظت و نوع آلاینده، قطر ذرات جاذب، زمان تماس، مقدار جاذب، درجه حرارت، سرعت اختلاط و pH بر کارایی فرآیند جذب موثر است [۱۶، ۱۷].

- میزان اسیدی‌بودن

با توجه به اینکه سطح بیشتر جاذب‌ها دارای بار منفی است، پدیده یونی‌شدن سرعت جذب را افزایش می‌دهد. در pHهای پایین، یون H^+ (گروه عاملی فعال) با یون فلزات سنگین برای قرارگیری بر روی مکان‌های فعال جاذب به‌شدت رقابت می‌کند و مکان‌های جاذب توسط H^+ اشغال و یون‌های فلزی به دلیل نیروی دافعه، کمتر به جاذب نزدیک می‌شوند در pH های بالاتر، سطح جاذب بار منفی بیشتری می‌گیرد و میزان جذب یون فلزی افزایش می‌یابد [۱۸].

- زمان تماس

در مراحل اولیه، عملیات جذب فلزات سنگین بر روی سطح جاذب به‌سرعت انجام می‌شود زیرا اکثر مکان‌های جاذب خالی است. در حالی که با افزایش زمان و پرشدن حفرات سطح جاذب و اشباع‌شدن آن، میزان جذب تغییر نمی‌کند و ثابت می‌ماند [۱۹].

- غلظت آلاینده

با افزایش غلظت یون فلزی، میزان جذب افزایش می‌یابد و در نهایت با اشباع‌شدن جاذب، میزان جذب به مقدار ثابتی می‌رسد. در نتیجه بعد از آن اضافه‌نمودن غلظت تأثیری بر میزان جذب نخواهد داشت [۱۹].

- مقدار جاذب

با افزایش مقدار جاذب، مقدار جذب آلاینده در واحد جرم جاذب (mg/g) کاهش می‌یابد که به دلیل مکان‌های جذبی است که در طی واکنش جذب غیراشباع می‌ماند [۲۰].

- سرعت اختلاط

با افزایش سرعت اختلاط، سرعت حرکت یون‌های فلزی افزایش یافته و کمتر در معرض مکان‌های فعال جاذب قرار می‌گیرند و علاوه بر این به‌دلیل افزایش سرعت اختلاط احتمال جداشدن یون‌های فلزی از روی مکان‌های فعال جذب هم وجود دارد [۲۱].

جاذب‌های مختلفی برای حذف فلزات از پساب توسعه یافته اند، ولی در این میان توجه به دو عامل کلیدی به‌صرفه‌بودن از لحاظ اقتصادی و کاربردی بودن از نظر فنی تأثیر زیادی در انتخاب جاذب مناسب برای تصفیه پساب دارد [۱۱].

به‌طور کلی جاذب ایده‌آل برای حذف یون‌های فلزات سنگین، باید دارای ویژگی‌هایی مانند سطح ویژه بزرگ، ظرفیت جذب بالا، پایداری مکانیکی، دسترسی آسان، کم‌هزینه‌بودن، دوست‌دار محیط‌زیست و انتخاب‌پذیری زیاد باشد. جاذب‌های ایده‌آل شامل جاذب‌های طبیعی و زیستی می‌باشند که در ادامه به برخی از مهم‌ترین این جاذب‌ها اشاره می‌شود [۲۲].

۵- جاذب‌های طبیعی

ضایعات کشاورزی و پسماندهای گیاهی (تفاله نیشکر، کاه برنج، خاک اره و غیره) و همچنین پسماندهای صنعتی (لیگنین، تفاله چایی و غیره) به علت مزایایی از قبیل فراوانی در طبیعت، قابلیت دسترسی در مقادیر زیاد، روش‌های ساده، قیمت کم، ظرفیت جذب بالا و فرآیند کوتاه، به‌عنوان جاذب‌های طبیعی در فرآیند تصفیه آب مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۲]. در اینجا برخی از این جاذب‌های طبیعی معرفی شده است.

۵-۱-باگاس[1]

باگاس نیشکر محصول جانبی یا به‌عبارتی جزء زائدات کارخانه‌های قند و شکر می‌باشد [۱۲]. یک تن نیشکر، ۲۸۰ کیلوگرم باگاس تولید می‌کند [۲۳]. باگاس به‌عنوان منبعی طبیعی، ارزان قیمت و قابل دسترس برای تولید کاغذ، منبع سوخت در کوره‌های بخار و حذف یون‌های فلزات سنگین و مواد رنگزا از آب است [۲۴]. باگاس شامل سلولز (۵۰٪)، پولیوزیس[2] (همی سلولز) (۲۷٪) و لیگنین (۲۳٪) می‌باشد. حضور این سه پلیمر موجب غنی‌شدن باگاس از گروه‌های هیدروکسیل و فنولی می‌شوند [۲۵].

باگاس شامل درصد بالایی از پیوندهای [C-O- C] , [N-] , [C=O-], [O- H] و [C=C] می‌باشد. جفت الکترون‌های موجود در اتم اکسیژن و نیتروژن موجب تشدید بار منفی در این جاذب شده و قادر به جذب فلزاتی مانند کادمیم (II) ، آهن (II) و روی (II) می‌باشد [۲۶]. همچنین در تحقیقی

[1] Bagasse
[2] Polyoses

توسط ژانگ[1] و همکارانش، باگاس نیشکر، بازده بالایی را در حذف مواد رنگزای رودامین بی[2] (۹۹/۱٪) و بازیک آبی ۹ [3] (۹۴٪) در محدوده pH ۶ تا ۷ نشان داد [۱۵]. از طرفی اصلاحات شیمیایی مختلفی جهت اتصال گروه‌های عاملی مختلف (فسفات، کربوکسیل و سولفونات) بر روی باگاس به‌منظور بالابردن ظرفیت جذب و افزایش توانایی حذف یون‌های فلزات سنگین از فاضلاب انجام می‌شود (شکل ۲) [۹].

۵-۲- پوست پیاز[4]

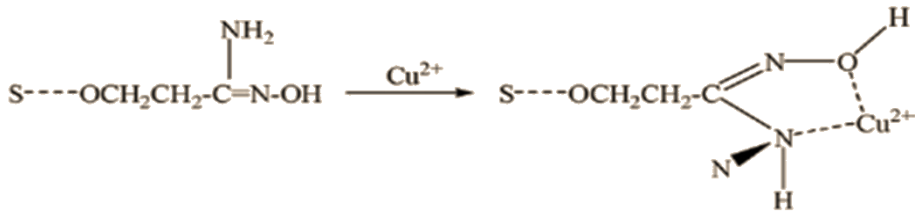
پوست پیاز یک جاذب طبیعی است که برای حذف فلزات مس، کادمیم و سرب از فاضلاب‌ها استفاده می‌شود. گروه های عاملی S=O, -OH, C-H--, COOH, C=O,-NH در پوست پیاز، سبب اتصال جاذب با کاتیون های فلزی می‌باشند. در تحقیقی توسط واویرو[5] و همکارانش، بالاترین ظرفیت جذب (مقدار جذب آلاینده در واحد جرم جاذب) فلزات مس، سرب و کادمیم توسط پیاز اصلاح شده با اتیلن دی آمین (EDA) به‌ترتیب mg/g ۷۹/۳۶، ۷۱/۸۵ mg/g و ۶۸/۰۳ mg/g می‌باشد، در حالی‌که برای پوست پیاز اصلاح‌نشده به‌ترتیب، ۹۰/۸ mg/g، ۸۷/۴۹ mg/g و ۹۶/۹۹ mg/g است. ظرفیت جذب پایین با جاذب اصلاح‌شده در مقایسه با جاذب اصلاح‌نشده به‌علت حذف پیوندهای S=O، C=O می‌باشد که منجر به کاهش قابلیت اتصال جاذب با فلزات می‌شود. سرعت جذب با این جاذب بسیار بالا بوده، به‌گونه‌ای که بیش از ۹۰٪ از یون‌های فلزی در ۲۰ دقیقه اول توسط این جاذب حذف شدند. همچنین pH مناسب جهت حذف این فلزات با پوست پیاز در محدوده ۶-۴ گزارش شد [۲۷].

۵-۳-کاه برنج[6]

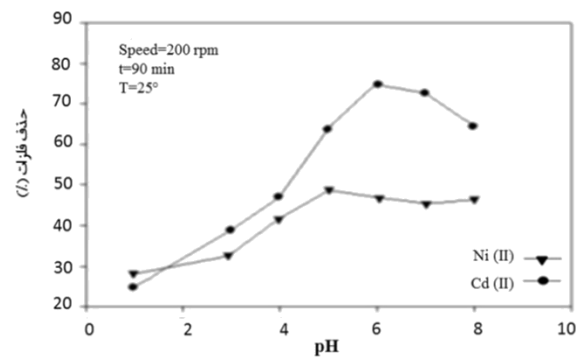
کاه برنج یکی از زائدات کشاورزی از تولید برنج و از مواد جاذب کم هزینه به‌حساب می‌آید [۱۲]. کاه برنج شامل سلولز (۳۷/۴٪)، همی‌سلولز (۴۴/۹٪)، لیگنین (۴/۹٪) می‌باشد [۲۸]. به‌طور معمول اسید هیدروکلریک، هیدروکسید سدیم، کربنات‌سدیم و اسید تارتاریک در اصلاح شیمیایی جاذب کاه برنج استفاده می‌شوند. به‌طور کلی اکثر اسیدهایی که در اصلاح ضایعات گیاهی استفاده می‌شوند به شکل رقیق شده اسید سولفوریک، اسید هیدروکلریک و اسید نیتریک می‌باشند [۲۵].

در تحقیقی توسط دسوکی[7] و همکارانش، کاه برنج به‌عنوان جاذب طبیعی در حذف فلزات نیکل و کادمیم مورد مطالعه قرار گرفت. بالاترین ظرفیت جذب برای نیکل و کادمیم به‌ترتیب ۳۵/۰۸ mg/g و ۱۴۴/۱۹ mg/g گزارش گردید. همچنین نتایج این تحقیق نشان داد که ظرفیت جذب به‌شدت وابسته به غلظت اولیه یون‌های فلزی و pH می‌باشد. شکل ۳ اثر تغییر pH را در محدوده ۸-۱ نشان می‌دهد. pH محلول تأثیر قابل توجهی بر مقدار جذب یون‌های فلزی توسط جاذب دارد. وابستگی جذب به میزان اسیدی‌بودن به‌دلیل رقابت برای اشغال مکان‌های سطح جاذب میان یون‌های فلزات سنگین موجود در محلول و یون‌های هیدروژن است [۲۹]. دومین عامل مؤثر، غلظت اولیه یون‌های فلزی می‌باشد. افزایش غلظت اولیه یون‌ها، باعث افزایش میزان جذب می‌شود ولی با افزایش غلظت اولیه ماده جذب شونده، به‌دلیل اشباع‌شدن موقعیت‌های جذب، این مقدار کاهش می‌یابد (شکل ۴) [۲۹].

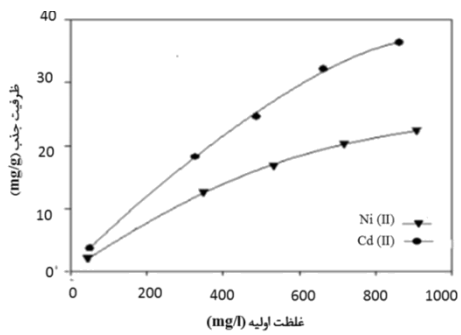
[1] Zhang
[2] Rhodamine B
[3] Basic Blue 9
[4] Onion Skin
[5] Waweru
[6] Rice Straw
[7] Dessouki



شکل ۲- واکنش سطح جاذب باگاس اصلاح‌شده با فلز سنگین مس [۹].



شکل ۳- تأثیر pH بر حذف فلزات نیکل و کادمیم با استفاده از کاه برنج [۲۹].



شکل ۴- تأثیر غلظت اولیه یون‌ها بر ظرفیت جذب [۲۹].

همچنین در تحقیقی توسط انگ[1] و همکارانش از کاه برنج جهت حذف ماده رنگزای راکتیو نارنجی ۱۶[2] (۶۰/۲۴ mg/g) و بازیک آبی ۳[3] (۱۴/۶۸ mg/g) در pH= ۴ نیز استفاده شد [۳۰].

۵-۴- زغال زیستی[4]

زغال زیستی محصولی کربن‌دار حاصل از پیرولیز چوب، ضایعات کشاورزی و غیره می‌باشد [۳۱]. زغال زیستی دارای سطح ویژه بالا و تخلخل مطلوبی است که در فرآیند جذب، دو عامل مهم در جذب فلزات سنگین، فسفات‌ها، نیترات‌ها و غیره می باشد. این ماده به‌علت داشتن گروه‌های عاملی مانند هیدروکسیل و کربوکسیلات، به‌عنوان جاذب ارزان شناخته شده است و کاربرد آن به ۴۵ درصد رسیده است [۱۲].

در تحقیقی توسط کومکین[5] و همکارانش از زغال زیستی گونه‌ای از کاج[6] و توس نقره‌ای[7] در حذف فلزات کادمیم، سرب، مس و روی استفاده شد. نتایج نشان داد بالاترین ظرفیت جذب زغال زیستی کاج و توس نقره‌ای به‌ترتیب مربوط به فلز روی ۱۰۷ µg/g و مس ۱۲۸/۷ µg /g می‌باشد [۳۲]. همچنین نتایج تحقیقی دیگر نشان داد که زغال زیستی تهیه‌شده از برگ نخل اصلاح‌شده با بی‌کربنات سدیم می‌تواند به‌عنوان یک جاذب ارزان قیمت در حذف آلودگی فلزات سنگین کادمیم و روی از آب مورد استفاده قرار گیرد [۳۳].

در مطالعه‌ای توسط قانی[8] و همکارانش، از زغال زیستی خاک اره برای حذف ماده رنگزای متیلن آبی استفاده شد و ظرفیت جذب نیز ۳۳۳/۳۳ mg/g گزارش شد. همچنین نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس مقدار جذب ماده رنگزای متیلن آبی توسط جاذب افزایش می‌یابد و جذب ماده رنگزا بعد از گذشت مدت زمانی به تعادل رسیده و میزان جذب آن ثابت شده است (شکل ۵). دلیل این امر به‌علت زیاد بودن جایگاه فعال جذب در سطح جاذب در ابتدای فرآیند می‌باشد که با گذشت زمان و پر شدن مکان‌های جذب، میزان جذب ثابت می‌شود [۵].

۵-۵- سبوس گندم[9]

سبوس گندم یک ماده زیستی اقتصادی و قابل دسترس است که می‌تواند به‌عنوان یک جاذب عالی برای تصفیه فاضلاب صنعتی مورد استفاده قرار گیرد. سبوس گندم جاذب خوبی برای حذف فلزات سنگین مانند سرب، مس و کادمیم می‌باشد [۱۲]. در تحقیقی توسط باشکیم[10] و همکارانش از سبوس گندم جهت حذف فلز کادمیم استفاده شد. نتایج نشان داد که بالاترین ظرفیت جذب با استفاده از ۳۰ mg/dm^3 سبوس گندم، در ۳۰ دقیقه اول و pH= ۵/۳۰ حاصل شد (شکل ۶) [۳۴].

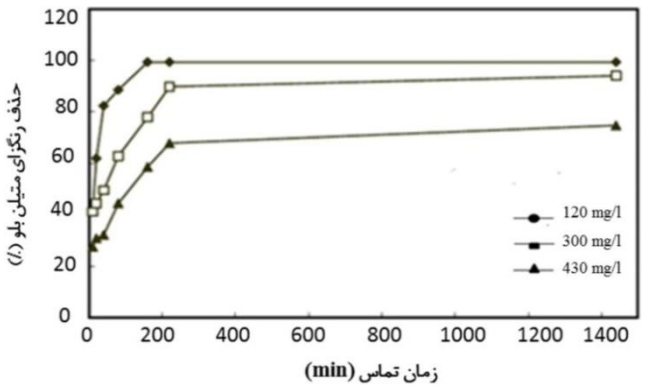
همچنین در تحقیقی دیگر از سبوس گندم و سبوس گندم اصلاح‌شده با اسید تارتاریک جهت حذف فلز کرم استفاده شد. بالاترین میزان حذف با ۲۰۰ mg/l سبوس گندم و سبوس اصلاح شده به‌ترتیب در pH= ۲ برابر با ۵۱٪ و ۹۰٪ گزارش شد [۳۵].

در تحقیقی توسط بولوت[11] و همکارانش از پوسته گندم برای حذف ماده رنگزای مستقیم آبی ۷۱ استفاده گردید (ظرفیت جذب ۴۶/۵ mg/g، ۸-۶ pH=، مقدار جاذب ۰/۵ g، غلظت اولیه ماده رنگزا ۱۰۰ mg/L، دمای K ۳۱۳، ۱۵۰ rpm). تصاویر میکروسکوپی نشان‌دهنده تخلخل و منافذ زیاد در پوسته گندم می‌باشد که امکان جذب و به دام انداختن رنگزا را فراهم می‌کند (شکل ۷) [۲۰].

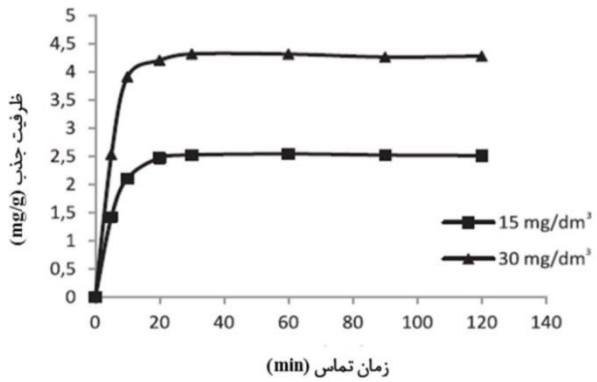
۵-۶- لیگنین[12]

لیگنین رایج‌ترین ترکیب در ساختار گیاهان چوبی و غیرچوبی است و به‌عنوان محصول جانبی در تولید کاغذ می‌باشد. لیگنین پلیمر پیچیده‌ای است که به‌علت گروه‌هایی مانند فنل‌ها وکتون‌ها قادر به جذب فلزات سنگین از فاضلاب‌ها می‌باشد [۱۲]. این ترکیب از جمله جاذب‌های ارزان و قابل دسترس در حذف فلزات مضر می‌باشد.

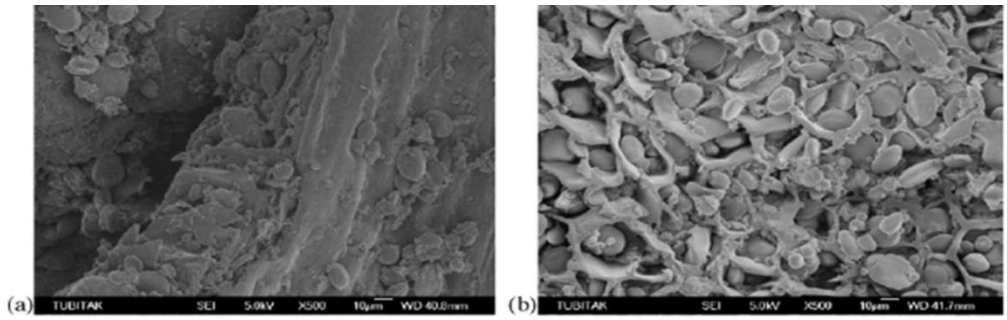
[1] Ong
[2] Reactive Orange 16
[3] Basic Blue 3
[4] Biochar
[5] Komkiene
[6] Scots Pine (Pinus sylvestris L.)
[7] Silver Birch (Betula pendula)
[8] Ghani
[9] Wheat Bran
[10] Bashkim
[11] Bulut
[12] Lignin



شکل ۵- تأثیر زمان تماس فرآیند بر روی حذف ماده رنگزای متیلن آبی (٪) [۵].



شکل ۶- تأثیر زمان تماس فرآیند بر ظرفیت جذب سبوس گندم [۲۵].



شکل ۷- تصاویر SEM a) سبوس گندم و b) سبوس گندم (جاذب) + ماده رنگزای مستقیم (جذب شونده) [۲۰].

در تحقیقی توسط لوکاز[1] و همکارانش، میزان ظرفیت جذب هیبرید سیلیس/لیگنین در حذف سرب، ۸۹/۰۲ mg/g در مدت زمان ۵ دقیقه و در pH =۵ گزارش شد. [۳۶]. همچنین نتایج تحقیقی نشان داد لیگنین دارای بازده جذب بالایی جهت حذف ماده رنگزای کاتیونی متیلن آبی در pH =۶ می‌باشد [۳۷].

۵-۷-ضایعات چای[2]

تفاله چای جاذبی ارزان در حذف فلزات سنگین آهن، کرم، سرب و نیکل می‌باشد. دیواره سلولی این ماده شامل سلولز، لیگنین و کربوهیدرات‌هایی مانند هیدروکسیل و گروه‌های فنلی است که جاذب زیستی خوبی برای حذف فلزات از فاضلاب‌ها می‌باشد [۱۲]. در تحقیقی توسط آیکپوکپودیون[3] و همکارانش، بالاترین بازده حذف (۹۸٪) فلز نیکل (II) توسط تفاله چای، در غلظت اولیه نیکل ۱۰ g/L و در pH =۵ گزارش شد [۳۸].

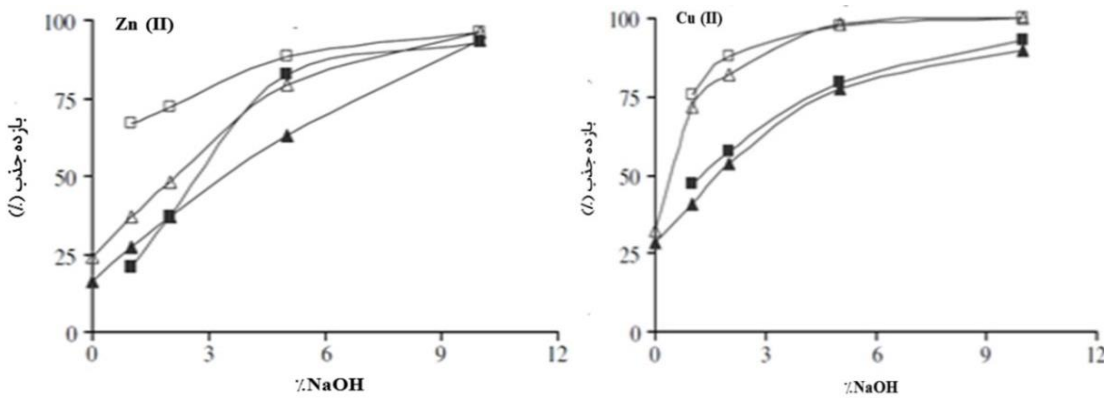
در تحقیقی توسط قراقی[4] و همکارانش از برگ درخت چایی در حذف فلز سرب استفاده شد. نتایج نشان‌دهنده بیشینه ظرفیت جذب (۱۶۶/۶ mg/g) در ۶۰ دقیقه اول و در pH=۶ بود [۳۹]. در تحقیقی دیگر توسط ویلیامز[5] و همکارانش، تفاله چای عملکرد خوبی را در حذف فلزات سنگین مس (۶۵ mg/g) و سرب (۴۸ mg/g) در محدوده pH= ۵-۶ و مدت زمان ۲۰-۱۵ دقیقه نشان داد [۱۹]. همچنین در تحقیقی توسط اکتا[6] و همکارانش از ضایعات چایی در حذف ماده رنگزای اسیدی نارنجی ۷[7] و بازیک زرد ۲[8] به‌ترتیب با با ظرفیت جذب ۵/۷۳ mg/g و ۴۳/۸۸ mg/g استفاده شد [۴۰].

۵-۸-خاک اره[9]

خاک اره یکی از ارزان‌ترین و فراوان‌ترین جاذب‌هایی است که توانایی جذب فلزات سنگین از آب و پساب را دارد. خاک اره شامل ترکیباتی مانند سلولز، لیگنین و همی‌سلولز همراه با گروه‌های فنلی هستند که قادر به جذب فلزات کاتیونی موجود در فاضلاب‌ها می‌باشد [۱۲]. نتایج تحقیقی توسط مارینا[10] و همکارانش نشان داد که خاک اره (حاصله از چوب درخت اقاقیا و بلوط) اصلاح شده با سود، ظرفیت جذب بالاتری را نسبت به خاک اره تکمیل‌نشده در حذف فلزات مس و روی نشان می‌دهد. شکل ۸ میزان ظرفیت جذب خاک اره اصلاح‌شده را نشان می‌دهد [۴۱]. از طرفی دیگر در تحقیقی بازده حذف بالایی (۹۲٪) با استفاده از خاک اره جهت حذف ماده رنگزای قرمز مستقیم ۸۱[11] نیز مشاهده شد [۴۲].

[1] Łukasz
[2] Tea Waste
[3] Aikpokpodion
[4] Cheraghi
[5] Williams

[6] Ekta
[7] Acid Orange-7
[8] Basic Yellow-2
[9] Saw Dust
[10] Marina
[11] Direct Red 81



شکل ۸- میزان بازده جذب (٪) خاک اره اصلاح شده با سود در حذف فلزات روی و مس □ بلوط (۸۰°)، Δ بلوط (۲۰°)، ■ اقاقیا (۸۰°)، ▲ اقاقیا (۲۰°) [۴۱].

۵-۹- خاک‌رس[1]

خاک‌رس جاذبی ارزان و مقرون به‌صرفه برای حذف فلزات سنگین است که شامل ٪۳۹/۱۰ SiO_2، ٪۱۱/۹۸ Al_2O_3، ٪۵/۵۳ Fe_2O_3، ٪۱۷/۳۰ CaO، ٪۴/۲۸ MgO، ٪۱/۲۳ K_2O و ٪۰/۶۹ Na_2O می‌باشد [۴۳]. در تحقیقی توسط هبا[2] و همکارانش، خاک‌رس در حذف فلزات سنگینی مانند Fe^{+2}، Zn^{+2} و Ni^{+2} از فاضلاب مورد استفاده قرار گرفت. بازده حذف بالایی برای فلز آهن و سپس فلزات روی و نیکل (Fe> Zn > Ni) با مقدار gm ۰/۱ خاک رس، غلظت فلزات mg/l ۵۰ ، زمان تماس min ۶۰ و pH= ۱/۵ مشاهده شد [۴۴]. همچنین در تحقیقی از خاک رس جهت حذف ماده رنگزای اسیدی زرد ۱۹۴[3] (mg/g ۷۱/۱) به‌مدت ۳ ساعت استفاده شد [۴۵].

۵-۱۰- زئولیت[4]

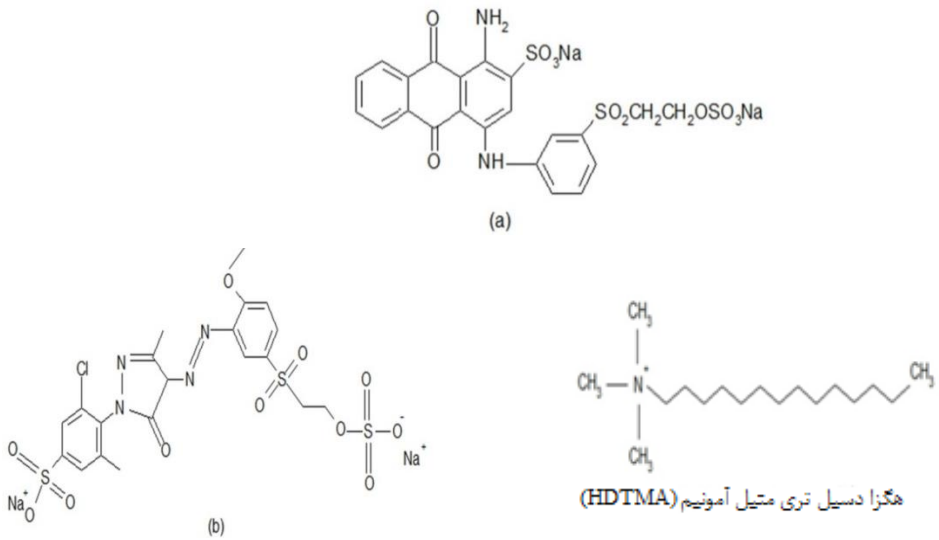
از دیگر ترکیبات آلومینو سیلیکات، زئولیت‌ها می‌باشند [۴۶]. زئولیت‌ها جاذب‌های طبیعی با ساختار متخلخل می باشند که جهت حذف آمونیم، فلزات سنگین (سرب، مس، کادمیم و سزیم) و ترکیبات رنگی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴۷]. در تحقیقی از زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت[5] به‌عنوان یک جاذب کارآمد و ارزان جهت حذف فلز کادمیم از محیط آبی استفاده شد، به‌طوری که در زمان ۹۰ دقیقه بالاترین بازده حذف حدود ٪۹۳/۱ مشاهده شد [۴۸].

در تحقیقی دیگر توسط اردم[6] و همکارانش از زئولیت طبیعی در حذف فلزات سنگین Mn^{2+}، Zn^{2+}، Cu^{2+} و Co^{2+} استفاده شد. نتایج، عملکرد بالای زئولیت در جذب کبالت در مدت زمان ۵ ساعت و pH= ۶-۷ نسبت به سایر فلزات را نشان داد (Co^{2+}> (Cu^{2+}> Zn^{2+}> Mn^{2+}) [۴۹]. با توجه به وجود بار منفی در ساختار زئولیت و تمایل کم آن به جذب آنیون‌ها، از فعال‌کننده‌های سطحی کاتیونی جهت اصلاح سطح زئولیت استفاده می‌شود [۴۷]. در تحقیقی توسط کولیین[7] و همکارانش از زئولیت طبیعی خام و اصلاح‌شده با فعال‌کننده سطحی هگزا دسیل‌تری‌متیل آمونیم برمید (HDTMA- Br) در جذب رنگ‌های Remazol Brilliant Blue (۶۰ دقیقه اول) و Remazol Yellow (۳۰ دقیقه اول) استفاده شد. شکل ۹، ساختار شیمیایی مواد رنگزا و فعال‌کننده سطحی کاتیونی را نشان می‌دهد [۴۶]. نتایج تحقیق نشان داد که زئولیت خام تقریباً تأثیری در حذف مواد رنگزا نداشته و اصلاح با فعال‌کننده سطحی سبب افزایش کارایی حذف مواد رنگزا می‌شود (شکل ۱۰) [۴۶].

۵-۱۱-پوست میوه[8]

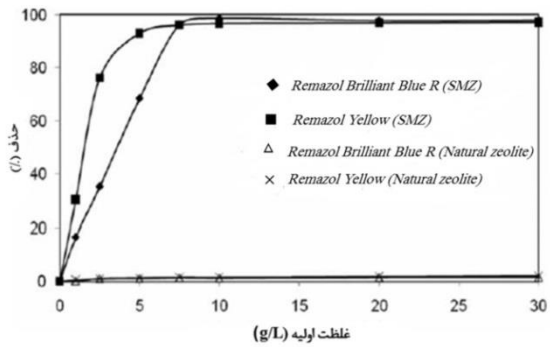
پوست میوه‌ها قادر به جذب فلزات سنگین نیز می‌باشند. دیواره سلولی آن‌ها غنی از پلی ساکاریدها، ترکیبات سلولز و پکتین می‌باشد که در محیط قلیایی یونیزه‌شده، تولید بار منفی می‌کنند و موجب اتصال کاتیون‌های فلزی می‌شوند [۱۲]. در تحقیقی توسط آنادورا[9] و همکارانش از جاذب‌های طبیعی پوست موز و پرتقال در حذف فلزاتی مانند Pb^{+2}، Ni^{+2}، Co^{+2}، Zn^{+2} و Cu^{+2} استفاده شد. پوست موز بازده جذب بالاتری را نسبت به پوست پرتقال در حذف فلزات سنگین نشان داد (ظرفیت جذب برای هر دو جاذب $Pb^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+}$). همچنین در تحقیقی دیگر نشان داده شد که حضور گروه‌های فعال کربوکسیل و فنلی در پوست هویج، موجب حذف فلزاتی مانند Cr^{+3}، Zn^{+2} و Cu^{+2} می‌شود (ظرفیت جذب $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cr^{3+}$) [۵۰].

[1] Clay
[2] Heba
[3] Acid Yellow194
[4] Zeolite
[5] Clinoptilolite
[6] Erdem
[7] Kuleyin
[8] Fruit Peels
[9] Annadurai



a) Remazol Brilliant Blue, b) Remazol Yellow

شکل ۹- ساختار شیمیایی مواد رنگزا و فعال‌کننده سطحی کاتیونی [۴۶].



شکل ۱۰- میزان حذف مواد رنگزای راکتیو بوسیله زئولیت طبیعی و اصلاح‌شده (SMZ) [۴۶].

همچنین علاوه بر پوست میوه‌ها، برخی میوه‌ها نیز در حذف مواد رنگزا و فلزات سنگین از پساب می‌توانند مؤثر باشند. به‌عنوان مثال نتایج تحقیقی نشان داد که هسته و میوه زیتون تلخ، جاذبی مناسب و مقرون به‌صرفه جهت حذف ماده رنگزای متیلن آبی از فاضلاب‌های نساجی می‌باشد (بیشینه حذف ماده رنگزا ۸۵٪، pH=۸/۵ ، مقدار جاذب g/L ۰/۸۵، غلظت رنگ mg/L ۳۲/۵، مدت زمان min ۴۵) [۴].

۶- جذب زیستی به‌وسیله جاذب‌های زیستی

حذف زیستی[1] به‌صورت جمع‌آوری و تغلیظ آلاینده‌ها از محلول‌های آبی با استفاده از مواد زیستی تعریف می‌شود [۵۱]. به‌عبارتی، توانایی جذب فلزات سنگین با استفاده از میکروارگانیسم‌ها، به عنوان جذب زیستی[2] شناخته شده است که توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۵۲]. زیست‌جاذب‌های معمول شامل زیست توده[3] جلبکی، زیست توده میکروبی مانند باکتری‌ها، قارچ‌ها و مخمرها می‌باشند [۵۳]. اکثر جاذب‌های‌زیستی را می‌توان در حجم زیاد، ارزان و به‌آسانی تهیه نمود. به‌عنوان مثال بسیاری از انواع جلبک‌ها نظیر جلبک‌های سبز و قهوه‌ای به‌آسانی از سطح بسیاری از آب‌ها قابل جمع‌آوری هستند. مزیت عمده دیگر استفاده از جاذب‌زیستی بر سایر روش‌ها، امکان بازیافت جاذب و آلاینده با روش‌های ساده و ارزان است [۲].

جاذب‌های زیستی را می‌توان به‌عنوان مواد تبادل یونی طبیعی، شامل گروه‌های اسید و باز در نظر گرفت. این مواد به‌دلیل تشکیل کمپلکس با یون‌های فلزی، سبب حذف فلزات سنگین از آب می‌شوند. به‌عبارتی فلز سنگین مانند پروتئین به سطح مولکول چسبیده که این اتصال بر اساس یک یا ترکیبی از فرآیندهای جذب فیزیکی، نیروهای واندروالس، تبادل یون و یا تشکیل کمپلکس اتفاق می‌افتد [۱۱].

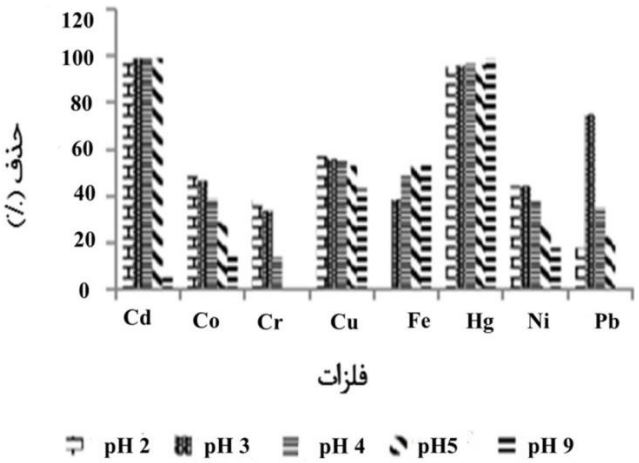
۶-۱- جلبک‌ها[4]

جلبک‌ها به‌عنوان جاذب برای جذب فلزات سنگین استفاده می شوند. ظرفیت جذب زیستی جلبک‌ها را می‌توان به مساحت سطح و تمایل بالای آنها نسبت داد. به‌علت حضور پلی‌ساکاریدها، پروتئین‌ها و چربی‌ها بر روی دیواره سلولی‌شان، شامل گروه‌های عاملی مانند هیدروکسیل، کربوکسیل، آمینو، فسفات و سولفات می‌باشند که به‌عنوان عاملی برای جداسازی آلاینده‌ها از پساب به‌شمار می‌روند [۵۴]. همچنین آزولا[5] یک جلبک آبزی است که به‌علت حضور گروه‌های کربوکسیل و فسفات در آن، این جلبک قادر به جذب فلزات سنگین در آب‌های آلوده می باشد [۲۵].

در تحقیقی توسط پوتری[6] و همکارانش از جلبک دریایی سارگاسوم[7] جهت حذف فلزات سنگین مختلف استفاده شد. نتایج بازده حذف بالایی (۷۹٪ تا ۹۹/۰۵٪) را برای فلزات Cd، Hg و Pb، در شرایط اسیدی و در مدت زمان ۶۰ دقیقه نشان داد (شکل ۱۱) [۵۵]. همچنین جلبک‌ها می‌توانند نقش مهمی در حذف مواد رنگزای آزو و آروماتیک آمین‌ها داشته باشند [۵۶].

۶-۲-قارچ‌ها[8]

زیست‌توده‌های قارچی دارای درصد بالایی از مواد دیواره سلولی می‌باشند که خواص فوق‌العاده‌ای را در اتصال فلزات نشان می‌دهند.



شکل ۱۱- میزان حذف فلزات سنگین با استفاده از جلبک دریایی [۵۵].

[1] Bioremoval
[2] Biosorption
[3] Biomass
[4] Algae
[5] Azolla
[6] Putri
7 Sargassum Crassifolium
[8] Fungus

نتایج تحقیقاتی نشان داده است که جذب زیستی فلزات سنگین توسط قارچ‌ها، بیشتر از میزان جذب توسط جاذب‌های مرسوم نظیر کربن فعال و رزین‌های تبادل‌یونی می‌باشد [۷].

نتایج تحقیقی نشان داد که گونه قارچ *Saccharomyces cerevisia* جاذبی مناسب جهت حذف فلز سرب از فاضلاب‌های نساجی می‌باشد (ظرفیت جذب ۲۷۰/۳ mg/g، pH=۵ ، مقدار جاذب ۱ g/L، غلظت اولیه فلز ۲۰۰ mg/L ، دما ۲۵°C). شکل ۱۲ تأثیر دما بر ظرفیت جذب زیست توده قارچی را نشان می‌دهد [۵۷].

کاهش ظرفیت جذب در دماهای بالاتر از ۲۵ درجه ممکن است ناشی از تخریب مکان‌های اتصال فعال در جاذب باشد [۵۷]. همچنین مطالعات نشان می‌دهند که برخی از گونه‌های قارچ‌ها به‌عنوان یک جاذب ماده رنگزا عمل کرده و قادر به تخریب این مواد می‌باشند. به‌عنوان مثال قارچ *Kluyveromyces marxianus IBM3* جهت تخریب زیستی ماده رنگزای ریمازول سیاه بی[1]، بازده حذف بالایی داشته و قادر به حذف کامل این ماده رنگزا می‌باشد [۵۶].

۶-۳- باکتری‌ها[2]

باکتری‌ها فراوان‌ترین میکروارگانیسم‌ها هستند و بخش قابل توجهی از کل زیست‌توده‌ها را تشکیل می‌دهند. باکتری‌ها به‌دلیل نسبت سطح به حجم بالا و مکان‌های شیمیایی فعال، جاذب‌های خوبی به‌شمار می‌روند. دیواره سلولی آن‌ها که متشکل از پلی‌ساکاریدها و پروتئین‌ها است، شامل گروه‌های عاملی مانند کربوکسیلات، هیدروکسیل، آمینو و فسفات جهت اتصال با فلزات سنگین می‌باشد. در تحقیقی از فیلم زیستی باکتریایی *Escherichia coli* بر روی کانی رسی جهت حذف فلزات سنگین Cr(VI)، Cd(II)، Fe(III) و Ni(II) استفاده شد. نتایج، عملکرد بالای فیلم زیستی حاصله در جذب آهن نسبت به سایر فلزات را نشان داد (Fe(III) > Cd(II) > Ni(II) > Cr(VI)). نتایج FTIR نشان داد که گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیل و فسفات در باکتری E. coli مکان‌های مناسبی برای اتصال یون‌های فلزات سنگین می‌باشند [۵۸]. در تحقیقی دیگر توسط لو[3] و همکارانش نشان داده شد، باکتری *Enterobacter sp.J1* قادر به جذب فلزات سمی سرب و مس با ظرفیت جذب ۵۰ mg/g و ۳۲/۵ mg/g در pH=۲ و کادمیم با ظرفیت جذب ۴۶/۲ mg/g در pH=۳ می‌باشد [۵۲]. همچنین گونه‌های مختلف باکتریایی قادر به جذب و تخریب مواد رنگزا نیز می‌باشند. به‌عنوان مثال بازده حذف بالایی (۸۶٪) برای حذف ماده رنگزای متیلن آبی با استفاده از باکتری *Streptomyces rimosus* در مدت زمان ۵ min مشاهده شده است [۵۶].

۷- نتیجه‌گیری

امروزه خطر پساب‌های حاوی فلزات سنگین، مهم‌ترین مشکل زیست‌محیطی در سراسر جهان می‌باشد. یون‌های فلزات سنگین به دلیل سمیت یک تهدید جدی برای سلامت موجودات زنده شناخته شده و حذف این فلزات از محیط امری ضروری می باشد. به‌منظور پاسخگویی به مقررات شدید زیست‌محیطی، طیف وسیعی از فناوری‌ها مانند ته‌نشینی شیمیایی، انعقاد، تبادل یونی و فرآیندهای غشایی برای حذف فلزات سنگین از پساب‌ها گسترش یافته‌اند. از میان این روش‌ها، روش جذب سطحی با استفاده از جاذب‌های زیستی- طبیعی یک روش مؤثر، اقتصادی و ساده جهت حذف فلزات سنگین می‌باشد. از طرفی جاذب‌های طبیعی به علت برخورداری از دو عامل به‌صرفه‌بودن از لحاظ اقتصادی و کاربردی بودن از نظر فنی می‌توانند جایگزین مناسبی برای دیگر جاذب‌ها باشند. در این مقاله برخی از جاذب‌های طبیعی و زیستی مورد مطالعه قرار گرفت. حضور تخلخل و گروه های عاملی در این جاذب‌ها موجب افزایش توانایی آن ها در حذف فلزات سنگین می‌شود. همچنین عوامل مختلفی نظیر pH محلول، غلظت اولیه ماده جذب شونده، مقدار جاذب، درجه حرارت و زمان تماس در عملکرد فرآیند جذب دخیل می‌باشند که هر کدام از این موارد می توانند باعث تغییر کارایی جاذب طی فرآیند جذب شوند.

[1] Remazol Black-B
[2] Bacteria
[3] Lu

۸- مراجع

۱. ت. ابراهیمی سالاری، م. عطاریان شاندیز، م. صادق ادیبیان، "مرور و بررسی مراحل مختلف و روش تصفیه پساب"، همایش ملی پژوهش‌های محیط زیست ایران، همدان، دانشگاه شهید مفتح، ۱۳۹۲.

۲. س. خلقی، خ. بدیعی، س. ح. احمدی، "رنگبری پساب با استفاده از جاذب های زیستی"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۳، ۵۰-۴۱، **۱۳۹۰**.

۳. ف. مهدوی زفرقندی، م. ع. آموزگار، ص. اسد، م. سیروسی، " بررسی رنگبری زیستی مواد رنگزای آزو توسط اکتینومیست های نمک دوست و تحمل پذیر نمک"، نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۱۱، ۱۵۲-۱۴۵، **۱۳۹۶**.

۴. ع. ا. نجف پور، م. داوودی، ع. ا. دهقان، س. بختی، ش. قادری فر، ا. احمدی، "بررسی کارایی جاذب هسته و میوه زیتون تلخ در حذف رنگ متیلن بلو از فاضلاب سنتتیک"، طنین سلامت، ۴، ۱۶-۸، **۱۳۹۵**.

5. W. A. Karim Ghani, A. Mohd, D. K. Mahmoud, N. Z. Rebitanim, L. Sanyang, R. B. Zainudin, "Adsorption of methylene blue on sawdust-derived biochar and its adsorption isotherms", J. Purity. Utility. Reac. Envir. 2, 34-50, **2013**.

۶. ف. والی نیا، ن. رسولی، م. یوسفی فرد، "بررسی ویژگی جذبی جاذب طبیعی خاک رس سپیولایت اصلاح‌شده مغناطیسی ($Ni0.5Zn0.5\ Fe_2O_4$ /Sepiolite) در حذف رنگ کاتیونی متیلن بلو از محلول آبی"، مجله علمی پژوهشی شیمی کاربردی، ۱۳، ۴۷، **۱۳۹۷**.

۷. ب. شیرود حیدری، و. چراغچی، آ. مرفع، "بررسی روش های حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی"، ششمین همایش ملی مهندسی محیط زیست، **۲۰۱۲**.

۸. ج. کاظم زاده خویی، ا. نوری، ن. پورنگ، م. علیزاده، ح. قریشی، ا. پاداش، "بررسی و اندازه گیری نیکل، سرب، منگنز، روی، کادمیم و وانادیوم در سبزی های خوراکی جنوب پالایشگاه تهران"، پژوهش های محیط زیست، ۳، ۶، **۱۳۹۱**.

۹. Y. Jiang, H. Pang, B. Liao, "Removal of copper (II) ions from aqueous solution by modified bagasse", J. Hazar,Mat. 164. 1-9, **2009**.

۱۰. س. هاشمیان، "*اصول تصفیه آب و پساب‌های صنعتی*"، جلد اول، انتشارات جنگل، **۱۳۸۲**.

۱۱. م. ح. فاتحی، ج. شایگان، م. ذبیحی، "مروری بر روش های حذف فلزات سنگین از محیط های آبی"، اکوهیدرولوژی، ۵، ۳، ۸۷۴-۸۵۵، **۱۳۹۷**.

۱۲. A. Kaur, S. Sharma, "Removal of heavy metals from waste water by using various adsorbents- a review", Ind. J. Sci. Techno. 10, 1-14, **2017**.

۱۳. M. A. Barakat, "New trends in removing heavy metals from industrial wastewater", Arabian. J. Chem. 4, 361–377, **2011**.

14. H. Guo, Sh. Luo, L. Chen, X. Xiao, Q. Xi, W. Wei, G. Zeng, Ch. Liu, Y. Wan, J. Chen, Y. He, " Bioremediation of heavy metals by growing hyperaccumulaor endophytic bacterium Bacillus sp. L14", Bio. Techno. 10, 8599–8605, **2010**.

15. Z. Zhang, I. M. O'Hara, G. A. Kent, W. O.S. Doherty, " Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse", Indust. Crops. Pro. 42, 41-49, **2013**.

۱۶. س. ع. موسوی، م. خشیج، پ. شهبازی، "مطالعه ایزوترم و عوامل مؤثر بر رنگ‌بری متیلن بلو با استفاده از پودر کربن فعال تهیه شده از برگ درخت انگور"، ارتقای ایمنی و پیشگیری از مصدومیت‌ها، ۳، ۲۵۶-۲۴۹، **۱۳۹۴**.

۱۷. م. هاشمی، ع. ع. ناصری، ا. تکدستان، "بررسی کارایی جاذب باگاس نیشکر در حذف نیترات از زهاب خروجی کشاورزی"، علوم و مهندسی آبیاری، ۴۰، ۳، ۱۰-۱، **۱۳۹۶**.

18. R. Djeribi, O. Hamdaoui, "Sorption of copper (II) from aqueous solutions by cedar sawdust and crushed brick", Desa. 225, 95-112, **2008**.

۱۹. B. M. W. P. K. Amarasinghe, R. A. Williams, " Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater", Chem. Eng. J. 132, 299-309, **2007**.

20. Y. Bulut, N. G¨oz¨ubenli, H. Aydın, " Equilibrium and kinetics studies for adsorption of direct blue 71 from aqueous solution by wheat shells", J. Hazar. Mat. 144, 300-306, **2007**.

۲۱. ر. فروتن، ح. اسماعیلی، م. کوثری فرد، " بررسی رفتار سینتیکی جذب یون سرب از محلول های آبی با استفاده از برگ درخت کنار زغالی شده"، محیط زیست طبیعی، منابع طبیعی ایران، ۶۹، ۱۰۷۵-۱۰۶۱، **۱۳۹۵**.

۲۲. م. ح. نوری شمسی، م. جعفری، م. شاهین، "مروری بر جاذب‌ها و نانو جاذب های طبیعی کیتوسان مورد استفاده در حذف آلاینده های فلزی آب"، ۳، ۴۴-۶۰، **۱۳۹۷**.

23. D. R. Mulinari, M. L. C. P. Silva, "Adsorption of sulphate ions by modification of sugarcane bagasse cellulose", Carbo. Poly. 74, 617–620, **2008**.

۲۴. A. M. A. Nada, M. L. Hassan, "Ion exchange properties of carboxylated bagasse", 8th Arab International Conferenceon Polymer Science & Technology, Cairo-Sharm El-Shiekh, Egypt, **2005**.

25. W. S. Wan Ngah, M. A. K. M. Hanafiah, " Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review", Bio. Techno. 99, 3935–3948, **2008**.

26. A. Kumar, O. Sahu, "Sugar industry waste as removal of toxic metals from waste water", World. J. Chem. Edu. 1, 17-20, **2013**.

27. B. W. Waweru, I. W. Mwangi, J. Murungi, R. N. Wanjau, T. A. M. Msagati, R. Manohah, "Remediation of lead, cadmium and copper polluted waters by onion skins (Allium Cepa)", Int. J. Agri. Inno. Res. 4, 2319-1473, **2016**.

28. S. Rungrodnimitchai, "Modification of rice straw for heavy metal ion adsorbents by microwave heating", Macro. Symp. 295, 100-106, **2010**

29. G. O. El-Sayed, H. A. Dessouki, S. S. Ibrahim, "Biosorption Of Ni (II) and Cd (II) ions from aqueous solutions onto rice straw", Chem. Sci. J. 1-11, **2010**.

۳۰. S. T. Ong, C. K. Lee, Z. Zainal, "Removal of basic and reactive dyes using ethylenediamine modified rice hull**",** Bio. Techno. 98, 2792–2799, **2007.**

31. M. Zhang, B. Gao, "Removal of arsenic, methylene blue, and phosphate by biochar/AlOOH nanocomposite", Chem. Engi. J. 226, 286–292, **2013**.

32. J. Komkiene1, E. Baltrenaite, "Biochar as adsorbent for removal of heavy metal ions [Cadmium(II), Copper(II), Lead(II), Zinc(II)] from aqueous phase", Int. J. Environ. Sci. Technol. 13, 471–482, **2016.**

۳۳. ل. زارع، ر. قاسمی فسایی، " تاثیر دمای پیرولیز و بی کربنات سدیم بر کارایی بقایاس برگ نخل در حذف کادمیم و روی از محیط آبی"، مجله منابع طبیعی ایران، ۱،۷۰، ۹۸-۸۷، **۱۳۹۶**.

34. B. S. Thaçi, S. T. Gashi, " Reverse osmosis removal of heavy metals from wastewater effluents using biowaste materials pretreatment", Pol. J. Environ. Stud. 28, 1, 337-341, **2019**.

۳۵. K. Kaya, E. Pehlivan , C. Schmidt, M. Bahadir, "Use of modified wheat bran for the removal of chromium (VI) from", Food. Chem. 158 , 112–117, **2014.**

36. L. Klapiszewski, P. Bartczak, T. Szatkowski, T. Jesionowski, "Removal of lead (II) ions by an adsorption process with the use of an advanced SiO_2/lignin biosorbent", Polish. J. Chem. Techno. 19, 1, 48-53, **2017**.

۳۷. D. Suteu, C. Zaharia, "*Application of lignin materials for dye removal by sorption processes*", In book: Lignin: Properties and Applications in Biotechnology and Bioenergy, Nova Science Publishers Inc., New York**. 2012**.

۳۸. P. E. Aikpokpodion, R. R. Ipinmoroti, S. M. Omotoso, "Biosorption of nickel (II) from aqueous solution using waste tea (Camella cinencis) materials", J. Toxi. Sci. 2, 72-82, **2010**.

39. M. Cheraghi, S. Sobhanardakani, R. Zandipak, B. Lorestani, H. Merrikhpour, "Removal of Pb (II) from aqueous solutions using waste tea leaves", Iranian. J. Toxicolo. 9, 28**, 2015**

۴۰. E. Khosla, S. Kaur, P. N. Dave, "Tea waste as adsorbent for ionic dyes", Desalin. Water. Treat. 51 , 6552–6561, **2013.**

41. M. Sciban, M. Klasnja, B. Skrbic, " Modified hardwood sawdust as adsorbent of heavy metal ions from water", Wood. Sci. Techno. 40, 217–227, **2006**.

۴۲. T. A. KHan, S. Dahiya , I. Ali, "Removal of Direct Red 81 dye from aqueous solution by native and citric acid modified bamboo sawdust - kinetic Study and equilibrium isotherm analyses", *G. U. J. Sci*. 25, 1, 59-87, **2012.**

۴۳. S. I, A. Eishah, "Removal of Zn, Cd, and Pb ions from water by sarooj clay", Appli. Clay. Sci. 42, 201–205, **2008**.

۴۴. H. H. El-Maghrabi, S. Mikhail, "Removal of heavy metals via adsorption using natural clay material", J. Enviro. Earth. Sci. 4, 38-46, **2014**.

۴۵. S. Pandey, J. Ramontja, "Natural bentonite clay and its composites for dye removal: current state and future potential", Ameri. J. Chem. Appli. 3, 2, 8-19, **2016**.

۴۶. A. Kuleyin, F. Aydin, "Removal of reactive textile dyes (remazol brillant Blue R and remazol yellow) by surfactant-modified natural zeolite", Enviro. Progress. Sustainable Energy. 30, 141-151, **2011**.

۴۷. ک. ندافی، م. غلامی، "حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰ از محلول های آبی بوسیله زئولیت طبیعی اصلاح شده با فعال کننده سطحی"، فصلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایران، ۳، ۲۸۸-۲۷۷، **۱۳۹۳**.

۴۸. م. ج. احمدی، س. جرفی، ا. تکدستان، ن.جعفر زاده حقیقی فرد، "بررسی کارایی زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت در حذف فلز کادمیم از محلول‌های ابی و تعیین ایزوترم های جذب"، ۲۳، ۲، ۸-۱، **۱۳۹۴**.

۴۹. E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat, " The removal of heavy metal cations by natural zeolites", J. Colloid. Interface. Sci. 280, 309–314, **2004**.

50. G. Annadurai, R. S. Juang, D. J. Lee, " Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels", Water. Sci. Techno. 185-190, **2003**.

51. E. W. Wilde, J. R. Benemann, "Bioremoval of heavy metals by the use of microalgae", Biotechno. Advances. 11, 781-812, **1993**.

۵۲. W. B. Lu, J. J. Shi, Ch. H. Wang, J. Sh. Chang, "Biosorption of lead, copper and cadmium by an indigenous isolate *Enterobacter* sp. J1 possessing high heavy-metal resistance", J. Hazar. Mat. 134, 80–86, **2006**.

53. F. Fu, Q. Wang, "Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review", J. Enviro. Manag. 92, 407-418, **2011**

۵۴. V. K. Gupta, A. Rastogi, "Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species: Kinetics and equilibrium studies", J. Hazar. Mat. 152, 407–414, **2008**.

55. L. S. E. Putri, E. Syafiqa, "The adsorption of heavy metals from industrial wastewater using sargassum crassifolium", Int. J. Geomate. 17, 59, 21-27, **2019**

۵۶. ا. جلیل نژاد، م. علیزاده، س. فخر الدین فخری آذر، "کاربرد روش‌های زیستی در رنگبری پساب‌های حاوی مواد رنگزای آزو"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۸، ۳، ۴۰-۲۷، **۱۳۹۷**.

57. A. Ozer, D. Ozer, "Comparative study of the biosorption of Pb(II), Ni(II) and Cr(VI) ions onto *S. cerevisiae*: determination of biosorption heats",27, J. Hazar. Mat. 219–229, **2003**.

58. C. Quintelas, Z. Rocha, B. Silva, B. Fonseca, H. Figueiredo, T. Tavares, "Removal of Cd(II), Cr(VI), Fe(III) and Ni(II) from aqueous solutions by an E. coli biofilm supported on kaolin", Chem. Eng. J. 149, 319–324, **2009**.

1.