

## A review on renewable biosorbents for the removal of pollutants by the adsorption process

Sogand Shams <sup>a</sup>, Ehsan Salehi <sup>b\*</sup>

<sup>a</sup> Ph.D. student, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, Arak University, Iran

<sup>b</sup> Associate Professor, Faculty of Engineering, Chemical Engineering Department, Arak University, Iran

### Review Article

Use your device to scan  
and read the article online



**Citation:** Shams S, Salehi E. A review on renewable biosorbents for the removal of pollutants by the adsorption process *Mechanics of Advanced and Smart Materials*. 2022; 2: 257-298.

 <https://10.52547/masm.2.3.257>

### KEYWORDS

Renewable biosorbent,  
Modification of adsorbent  
properties,  
Polymeric adsorbents,  
Agricultural waste recycling.

### ABSTRACT

This article reviews various researches in the field of eco-friendly and cost-effective renewable biosorbents, modification of their surface properties, adsorption operating conditions, adsorption isothermal and maximum adsorption capacity of these adsorbents. Among the renewable biosorbents, green adsorbents can better achieve the goal of the circular economy of the future, where there will be no waste. Among the examined renewable biosorbents, the adsorbents obtained from agricultural wastes are the best candidates for their high adsorption capacities, originated from the presence of abundant carboxyl and hydroxyl groups on the surface of their pores, easy access, non-toxicity and low price. Modification of biosorbents by using minerals and organic acids leads to an increase in the number of active sites in the adsorbent, which increases their adsorption capacity. Some methods of modifying the properties to increase the absorption capacity of the biosorbents like combination of green adsorbents with other adsorbents, modification with acidic compounds, introduction of different functional groups on the surface of the adsorbent, and the combination of mineral and metal adsorbents with natural and synthetic polymers have been used in order to increase the adsorption capacity. By chemically modifying green adsorbents and creating cross-links, the properties of these adsorbents and their adsorption capacity and selectivity can be improved. The isothermal models of Langmuir and Freundlich have shown better agreements with the adsorption equilibrium data of renewable biosorbents. The optimal value of the mass ratio of adsorbent to pollutant has a significant impact on the removal.

### Extended Abstract

Environmental pollutants and their elimination, as well as the problem of removing pollutants from water and industrial effluents, are receiving more attention with the rapid growth of population and industries. Heavy metals, paints, oil pollutants and other toxic substances that are obtained from various industries such as dyeing, printing, mining, metallurgy, power plants and battery manufacturing have caused serious environmental concerns. Therefore, pollutants that are produced in a large volume must be treated before being discharged into the environment [1]. The main advantage of green adsorbents is their low cost, high efficiency in removing all kinds of pollutants from aqueous media, the ability to regeneration and wide availability. The cost of synthesis of green adsorbents is almost zero. Also, in the case of synthesizing these adsorbents in the form of nanoparticles, they are of great interest due to the increased catalytic effects and increased surface area. Modification of green adsorbents increases their adsorption capacity. Because it leads to an increase in the number of active sites on the adsorbent surface and the generation of new functional groups. Modification of these adsorbents can be done using basic solutions made from minerals, organic acids and organic compounds. Among the effective factors in the efficiency of

\* Corresponding author. Tel.: 086-32625020

E-mail address: [e-salehi@araku.ac.ir](mailto:e-salehi@araku.ac.ir)

DOI: <https://10.52547/masm.2.3.257>

Received: September 18, 2022; Received in revised form: October 31, 2022; Accepted: November 13,

2022 Published by Arak University Press. All rights reserved.



green adsorbents, adsorbent dose, pH, temperature increase and pollutant concentration are of greater importance. These factors have been investigated in many studies. Based on the general survey in this field, one can conclude that the effects of pH on the adsorbents properties (like ionization state) and adsorbing solute characteristics (like surface charge) are conspicuous. By changing the pH of the solution, it is possible to remove the pollutants with different ionic charges using the green adsorbents. An increase in temperature can also lead to an increase in kinetic energy and an increase in the surface activity of the biological adsorbent. Based on the exo-/endo-thermic nature of adsorption, temperature can have adverse impacts. The optimal amount of adsorbent dose is also one of the effective factors in adsorption efficiency, because excessive use of adsorbent mass may cause a decrease in adsorption. Increasing the concentration of the pollutant is another effective parameter in increasing the percentage of removal. The multi-purpose feature of green adsorbents obtained from agricultural wastes for adsorption of different pollutants from aqueous solutions is facilitated by the combined processes like ion exchanges and electrostatic interactions. The adsorption isotherms in most of the researches correspond to the Langmuir and Freundlich isotherms and follow second-order kinetic pattern. The presence of carboxyl, hydroxyl, carbonyl, amide, amine, sulfhydryl and potential other functional groups enables the surface of biological wastes for making complexes and chelates with heavy metals in water. In agricultural waste, citrus peel has the highest adsorption capacity for heavy metals [2]. Common suggestions for future research directions in biosorption can be summarized as follows. 1. Identification of better and more selective biosorbents. 2. Further development of biosorption isotherm and kinetic models. 3. Better identification of biological adsorption mechanisms using molecular simulation and quantum chemistry approaches. 4. More evaluations and development of market size and cost. 5. Solutions such as mixing metal oxides with biosorbents, loading metal nanoparticles on their surface, combining with different polymers to modify them are also under progress by researchers. Renewable biosorbents showed a very good performance in the process of surface adsorption and are considered as one of the best and safest adsorbents. The adsorption process using renewable adsorbents is cost-effective and economically favorable. The development of a group of renewable biological adsorbents, which are considered green adsorbents, are an excellent alternative to the classical adsorbents derived from valuable fossil fuels [3]. The biosorbents investigated in this research include carbon nanostructures, biomass, cellulose, polymers and chelating materials. Green adsorbents synthesized from poultry products have OH and NH<sub>2</sub> functional groups, which are useful for interacting with heavy metal ions. In adsorption, apart from temperature, pH also plays very important role in the adsorption and desorption behaviors. Some of the methods of modifying the properties to increase the adsorption capacity of biosorbents such as the combination of green adsorbent with other adsorbents, modification with acidic and basic compounds, inoculation of different functional groups on the surface of the adsorbent, and the combination of mineral and metal adsorbents with natural and synthetic polymers have been investigated in order to improve the adsorption properties of these adsorbents. By chemically modification of green adsorbents and creating transverse connections, the main properties of these adsorbents can be served beside improving adsorption capacity and selectivity [2]. The adsorption capacity and antibacterial activity can be increased by combining green adsorbents with metal nanoparticles, especially bimetallic nanoparticles. Although choosing a suitable biosorbent for a specific removal purpose involves a lot of investigation regarding its suitable removal efficiency, low cost, and availability. Green adsorbents as a subset of bio-adsorbents can actually better achieve the goal of the circular economy of the future, where there will be no waste. With more environmental-friendly and cheaper treatment methods, it is possible to convince small and large industries to apply suitable and safe wastewater treatment methods for the safety and well-being of humans and the environment. By using cheap and renewable biosorbent materials, this goal will be achievable.



## مروری بر جاذب‌های زیستی تجدیدپذیر جهت حذف آلاینده‌ها توسط فرآیند جذب سطحی

سوگند شمس الف، احسان صالحی ب\*

الف دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه اراک، ایران، [S\\_shams1991@outlook.com](mailto:S_shams1991@outlook.com)  
ب دانشیار مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه اراک، ایران، [e-salehi@araku.ac.ir](mailto:e-salehi@araku.ac.ir)

چکیده	واژگان کلیدی
مقاله حاضر به مرور پژوهش‌های مختلف در زمینه‌ی جاذب‌های زیستی تجدیدپذیر سازگار با محیط‌زیست و مقرون‌به‌صرفه، اصلاح خواص انجام‌شده روی سطح آن‌ها، شرایط عملیاتی جذب، هم‌دمای جذب و بیشینه ظرفیت جذب این جاذب‌ها پرداخته است. در میان جاذب‌های زیستی تجدیدپذیر، جاذب‌های سبزی بهتر می‌توانند به هدف اقتصاد دایره‌ای آینده برسند. از جاذب‌های زیستی تجدیدپذیر بررسی‌شده، جاذب‌های حاصل از پسماندهای کشاورزی با ظرفیت جذب بالا و به دلیل وجود گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل فراوان در سطح منافذشان، دسترسی آسان، عدم سمیت و قیمت ناچیز بهترین جاذب‌های زیستی شناخته شده هستند. اصلاح جاذب‌های زیستی با استفاده از مواد معدنی و اسیدهای آلی، افزایش تعداد مکان‌های فعال در جاذب را در پی دارد که موجب افزایش ظرفیت جذب آن‌ها می‌شود. برخی از روش‌های اصلاح خواص جهت افزایش ظرفیت جذب ترکیب جاذب سبزی با سایر جاذب‌ها، اصلاح با ترکیبات اسیدی، تلقیح گروه‌های عاملی مختلف بر سطح جاذب و ترکیب جاذب‌های معدنی و فلزی با پلیمرهای طبیعی و سنتزی به منظور افزایش ظرفیت جذب استفاده شده است. به‌وسیله‌ی اصلاح شیمیایی جاذب‌های سبزی و ایجاد اتصالات عرضی، می‌توان خواص، توانایی جذب و انتخاب‌پذیری آن‌ها را بهبود بخشید. مدل هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ تطابق بیشتری با داده‌های تعادلی جذب در جاذب‌های زیستی تجدیدپذیر نشان داده است. مقدار بهینه نسبت جذب به آلاینده می‌تواند بهترین نتیجه را در حذف داشته باشد. معمولاً با افزایش pH محلول، ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. سنتز جاذب‌های زیستی تجدیدپذیر به‌صورت نانو ذرات با گروه‌های فعال، به دلیل اثرات کاتالیزوری و سطح ویژه بسیار بزرگ موجب افزایش ظرفیت جذب می‌شود.	جاذب زیستی تجدیدپذیر، اصلاح خواص جاذب، جاذب‌های پلیمری، بازیافت پسماند کشاورزی.
	تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۶/۲۷
	تاریخ بازنگری: ۱۴۰۱/۰۸/۰۹
	تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۹/۲۲

### ۱- مقدمه

آلاینده‌های محیط زیست و رفع آن و همچنین مسئله خارج ساختن آلاینده‌ها از آب و پساب‌های صنعتی با رشد سریع صنایع بیشتر مورد توجه قرار می‌گیرند. فلزات سنگین، رنگ‌ها، آلاینده‌های نفتی و سایر مواد سمی که از صنایع مختلفی همچون رنگ‌سازی، چاپ، معدن، آب‌کاری، نیروگاه‌ها، باتری‌سازی و غیره حاصل می‌شوند و زندگی موجودات زنده را به مخاطره می‌اندازند، موجب نگرانی‌های زیست‌محیطی شده است. لذا آلاینده‌هایی که در حجم زیادی تولید می‌شوند قبل از رهاسازی به محیط باید مورد پاک‌سازی و تصفیه قرار بگیرند. امروزه بیشتر تحقیقات در فرآیند تصفیه پساب، به‌منظور یافتن روش‌های ارزان‌تری انجام

می‌گیرد تا بتواند روش‌های پرهزینه را همچون ترسیب شیمیایی، تبادل یونی، الکتروفلاتاسیون<sup>۱</sup>، جداسازی غشایی، اسمز معکوس<sup>۲</sup>، الکترودیالیز<sup>۳</sup>، استخراج حلال و غیره را با آن‌ها جایگزین کند. جذب سطحی یکی از این قبیل فرآیندهای فیزیکوشیمیایی تصفیه پساب است که در حذف آلودگی‌ها بسیار مؤثر عمل می‌کند. در فرآیند جذب سطحی برای انتخاب جاذب پارامترهایی را باید در نظر داشت که عبارت‌اند از: (۱) کارایی بالای جاذب برای حذف آلاینده‌ها (۲) استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت و فراوان در طبیعت یا جاذب‌های حاصل از پسماند صنایع (۳) قابلیت مناسب بازیابی جاذب‌ها و ورود مجدد آن‌ها به چرخه تصفیه پساب (۴) امکان طراحی و استفاده از جاذب برای سیستم‌های صنعتی (۵) تخریب‌پذیری زیستی جاذب [۱].

در چند سال اخیر تحقیقات در زمینه‌ی جذب سطحی برای تأمین مواد ارزان قیمت به‌عنوان جاذب‌های قوی و توسعه آن بر پایه مواد جامد پسماند متمرکز شده است که می‌تواند کارایی حذف بالا و مقرون‌به‌صرفه را نیز تأمین کند. انواع جاذب‌های ارزان قیمت مورد استفاده در تصفیه پساب در فرآیند جذب سطحی با استفاده از جاذب‌های جامدی همچون انواع کیتوسان<sup>۴</sup> حاصل از پوست سخت پوستان، کیتین<sup>۵</sup>، سلولز، زواید و پسماندهای گیاهی، پسماندهای کارخانجات، خاکستر آتش‌فشان، زغال، لیگنین<sup>۶</sup> حاصل از گیاهان، زئولیت<sup>۷</sup>، خاک رس، خاک اره صنعتی و غیره که امروزه توسعه یافته است، به‌طور وسیعی جهت حذف دسته‌ای از آلاینده‌های شیمیایی از آب به‌ویژه آن‌هایی که در روش‌های معمولی تصفیه آب به‌سختی از بین می‌روند به‌کار می‌رود [۴].

از مفاهیم مهم در بحث جذب سطحی، زیست‌پالایی است. از زیست‌پالایی می‌توان در بازیافت و حذف فلزات از آب‌های آلوده استفاده کرد. از آنجایی که ریز جاندارها استراتژی‌های مختلفی جهت زنده ماندن در محیط‌های آلوده به فلزات دارند، بنابراین مکانیسم‌های سمیت‌زدایی آن‌ها متفاوت است. برخی از این استراتژی‌ها عبارت‌اند از تجمع زیستی، جذب زیستی، فروشویی زیستی، معدنی‌سازی زیستی و تبدیل زیستی. ریز جاندارها در تجمع زیستی، فلزات سنگین را به‌صورت فعال جذب می‌نمایند. تجمع زیستی زمانی صورت می‌گیرد که نرخ دفع یک ماده (به‌طور معمول سمی)، کمتر از نرخ جذب آن ماده باشد. جهت زیست‌پالایی فلزات سنگین، می‌بایست بر اساس نوع فلز سنگین، انتخاب نوع ریز جاندار مطلوب انجام پذیرد. راه‌های مختلفی برای جذب فلزات سنگین به داخل سلول شناخته شده است [۵]. این مکانیسم‌ها بسته به نوع فلز و همچنین ترکیبات آن متفاوت است (شکل ۱). فلزات می‌توانند از طریق فرآیندهای انتقال طبیعی و یا از طریق رقابت جهت ایجاد پیوند با محل‌های پروتئین‌های ناقل با تقلید مولکولی یا یونی سایر ترکیبات وارد سلول شوند. ریز جاندارها، فلزات سنگین را به‌صورت فعال (جذب زیستی) و یا به‌صورت غیرفعال (جذب سطحی) جذب می‌نمایند. دیواره سلولی متشکل از پلی‌ساکاریدها، لیپیدها و پروتئین‌ها، دارای گروه‌های عاملی متنوعی جهت پیوند شدن با فلزات سنگین می‌باشد. که شامل گروه‌های کربوکسیلات، هیدروکسیل، آمینو و فسفات می‌باشد. قارچ‌های خانواده پنسیلیوم<sup>۸</sup>، آسپرژیلوس<sup>۹</sup> و رازوپوس<sup>۱۰</sup> به‌صورت گسترده‌ای جهت حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. با توجه به غلظت فلزات در محیط، میکروجلبک‌ها نیز می‌توانند آلاینده را از محیط جذب کنند. تجمع یون‌های فلزی در جلبک‌ها به‌صورت جذب زیستی صورت می‌گیرد که این فرآیند سرعت بالایی داشته و طی آن، یون‌های فلزی در یک دوره زمانی کوتاه به سطح سلول اتصال می‌یابند [۶].

## ۲- جذب زیستی

جذب زیستی یک فرآیند فیزیکوشیمیایی است که به واسطه آن آلاینده به صورت غیرفعال با ساختار سلولی تشکیل گروه<sup>۱۱</sup> می‌دهد. جذب زیستی از طریق مکانیسم‌هایی مانند تبادل یونی، کمپلکس شدن سطح<sup>۱۲</sup> و رسوب انجام می‌شود [۷]. در تبدیل

<sup>1</sup> Electroflotation

<sup>2</sup> reverse osmosis

<sup>3</sup> Electrodialysis

<sup>4</sup> chitosan

<sup>5</sup> chitin

<sup>6</sup> Lignin

<sup>7</sup> Zeolite

<sup>8</sup> Penicillium

<sup>9</sup> Aspergillus

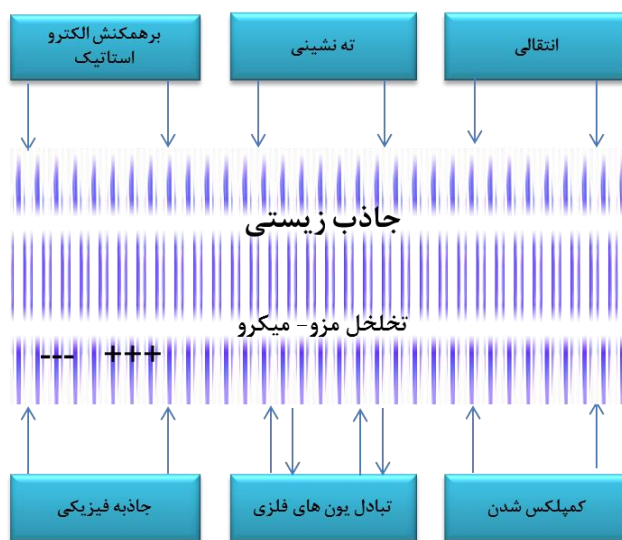
<sup>10</sup> Rhizopus

<sup>11</sup> Group

<sup>12</sup> Surface complexation

زیستی، وضعیت شیمیایی آلاینده در داخل سلول مورد تغییر قرار می‌گیرد [۸]. معدنی‌سازی زیستی نیز تبدیل یک ماده معدنی یا آلی به یک ماده معدنی دیگر می‌باشد.

از جمله مزایای فرآیند جذب زیستی در مقایسه با روش‌های متداول حذف فلزات سنگین به موارد زیر می‌توان اشاره کرد: (۱) مقرون‌به‌صرفه بودن: به دلیل فراوانی بیوجاذب‌ها در طبیعت و ضایعات صنایع مختلف، این مواد ارزان قیمت می‌باشند. قیمت بیوجاذب‌های تجاری حدود ۱۵-۱۰ دلار بر کیلوگرم می‌باشد، در حالی که قیمت رزین‌های تبادل یون ۵۰-۳۰ دلار بر کیلوگرم است. (۲) خاصیت انتخابی در حذف فلزات: بررسی عملکرد انواع بیوجاذب‌ها نشان می‌دهد که این مواد تمایل متفاوتی نسبت به جذب فلزات مختلف از خود نشان می‌دهند که این خاصیت بستگی به عوامل مختلف از جمله نوع بیومس، نوع پیش تصفیه، ترکیب و شرایط فیزیکی‌وشیمیایی محلول دارد. (۳) قابلیت احیای بیوجاذب. (۴) مکان بازیافت فلزات (۵) بالا بودن سرعت فرآیند. (۶) عدم تولید لجن. (۷) درجه تصفیه بسیار بالا و رعایت سخت‌گیرانه‌ترین استانداردهای تخلیه به محیط زیست [۹].



شکل ۱ مکانیسم‌های احتمالی جذب فلزات

فرآیند جذب زیستی شامل یک فاز جامد (جاذب) و یک فاز مایع (حلال) است، لکن می‌تواند شامل انواع دیگری از محلول‌ها نیز باشد. همچنین شامل سایر جذب‌شونده‌ها مانند یون‌های آهن است که به علت میل ترکیبی زیاد جاذب نسبت به جذب‌شونده، به داخل جاذب، جذب شده و با مکانیسم‌های مختلفی به آن متصل می‌شود. این فرآیند تا زمانی ادامه می‌یابد که بین مقدار ماده جذب‌شونده با جامد و بخش باقیمانده آن در محلول تعادل برقرار شود. میل ترکیبی جاذب، تعیین‌کننده توزیع آن بین فازهای جامد و مایع است. زیست‌توده‌های مختلف، محتوای رطوبتی متفاوتی را در خود نگه می‌دارند که ممکن است رطوبت بین سلولی بوده و یا در فضای میان سلول‌ها یا در بافت‌ها به دام افتاده باشد. نظر به اینکه فرآیندهای جذب گرمازا بوده و عمل جذب ممکن است با دما تغییر نماید، فرآیند جذب، نیازمند دمای ثابت است. جذب زیستی مانند سایر واکنش‌های جذب سطحی فیزیکی ممکن است شدیداً گرمازا نباشد. گستره دمایی در فرآیند جذب زیستی نسبتاً کوچک و بین ۷۰-۱۰ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته می‌شود که بدین ترتیب حساسیت دمایی نسبت به درجه حرارت‌های بالا تا حدودی تقلیل می‌یابد [۱].

فن‌آوری جذب زیستی نسبت به سایر فن‌آوری‌ها مانند تبادل یونی، الکترودیالیز، اسمز معکوس قابل‌رقابت است. زیست‌توده حاوی پروتئین‌ها و پلی‌ساکاریدهایی است که محل اتصال زیادی برای فلزات سنگین ایجاد می‌کند. اولین مرحله برهمکنش استوکيومتری در جاذب‌های زیستی بین اجزای سلول و یون‌های فلزی و مرحله دوم تجمع فلزات سنگین در محل اتصال است. توضیح مکانیسم‌های فعال در جذب فلز برای بهره‌برداری موفقیت‌آمیز از پدیده و برای جاذب زیستی ضروری است. بازسازی جاذب زیستی در چرخه‌های چندگانه صورت می‌گیرد که قابلیت استفاده مجدد این جاذب‌ها را فراهم می‌کند. مکانیسم‌های اصلی

جذب پیشنهاد شده عبارت‌اند از: تبادل یونی در محل اتصال بین پروتون‌ها و یون‌های فلزات سنگین، جذب توسط نیروهای فیزیکی، فعل‌وانفعالات الکترواستاتیک، کیلاسیون، کمپلکس و ریز رسوب [۱۰].

روش استفاده از جذب زیستی به تازگی بسیار مورد علاقه محققان قرار گرفته است، زیرا این نوع جذب و بیوجاذب‌های آن بسیار کم هزینه هستند و خود نیز کمترین آلودگی را ایجاد می‌کنند. همچنین قابلیت احیای جاذب‌ها، بازیافت فلزات و عدم تولید لجن را در سرعت بالا دارند و علاوه بر این با استفاده از روش‌های پیش تصفیه فیزیکی و شیمیایی می‌توانند عملکرد جاذب‌ها را بهبود بخشند. لازم به ذکر است که فرآیند جذب نیز مانند هر فرآیند دیگری علاوه بر مزایای ذکر شده فوق دارای معایبی نیز می‌باشد. یکی از این معایب، ماده جاذب باقی‌مانده در انتهای فرآیند می‌باشد که حاوی ماده جذب شده از محلول است. این در حالی است که می‌توان با استفاده از یک محلول شوینده مناسب جاذب را احیا نمود. از طرفی برخی از مواد جاذب ارزان قیمت بوده و استفاده مجدد از آن ضروری نیست که در چنین مواردی خاکسترسازی به عنوان یک گزینه مناسب برای بازیافت فلزات و دفع جاذب مطرح می‌باشد. به عنوان بخشی از اقتصاد دایره‌ای، استفاده از ضایعات زیستی کشاورزی، شیلات و صنعت چوب به عنوان جاذب زیستی مناسب است. معرفی این جاذب‌های طبیعی به صنعت، منجر به تولید برخی محصولات تجاری گردیده که از آن‌ها در مقیاس واقعی برای حذف فلزات سنگین از آب و فاضلاب استفاده می‌شود. بدین ترتیب با رواج این فن‌آوری ارزان قیمت، گام مهمی در جهت بهبود کیفیت محیط زیست برداشته خواهد شد [۱۱].

## ۲-۱- فاکتورهای تاثیرگذار بر روند جذب زیستی

از فاکتورهای مهم مقدار دوز جاذب می‌باشد زیرا می‌تواند باعث کاهش نسبت آلاینده جذب شده به وزن جاذب زیستی و افزایش کارایی حذف جاذب زیستی در صورت استفاده بهینه شود. غلظت اولیه آلاینده‌ها پتانسیل افزایش مقدار جاذب زیستی را دارد اما مقدار بیش از حد آن باعث کاهش کارایی جذب زیستی می‌شود. pH محلول نیز می‌تواند جذب بی‌نظیر کاتیون‌های فلزی را به روشی مثبت و فلزات آنیونی را به روش منفی تحت تأثیر قرار دهد. pH بر بار سطحی جاذب، حالت یونیزاسیون جاذب و همچنین غلظت یون‌ها بر روی گروه‌های عملکردی جاذب تأثیر می‌گذارد [۱۲].

دنگ<sup>۱۳</sup> و همکاران [۱۳] طی بررسی‌هایی که با استفاده از جاذب زیستی ضایعات کارخانه چای جهت حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی داشتند، دریافتند راندمان حذف تحت تأثیر pH محلول است و حداکثر حذف در pH برابر ۲ و دوز جاذب ۵ گرم بر لیتر رخ می‌دهد [۱۳]. افزایش دمای واکنش می‌تواند به طور بالقوه باعث افزایش انرژی جنبشی و فعالیت سطح جاذب زیستی شود. باین حال، دمای بیش از حد بالا می‌تواند مکان‌های فعال موجود در بیوسرژن<sup>۱۴</sup> را از بین ببرد. از آنجاکه فرآیند جذب زیستی به هم زدن نیاز دارد، سرعت همزن نیز می‌تواند به افزایش میزان جذب کمک کند زیرا می‌تواند سرعت انتقال جرم را افزایش دهد. این کار باعث می‌شود که آلاینده در کنار جاذب بهتر قرار گیرد و جذب سطحی بهتر صورت گیرد. سرعت‌های بیشتر برای جذب آلاینده‌های رنگی روی این جاذب‌ها بهتر بوده است. دلیل افزایش جذب در سرعت‌های بالا ممکن است به دلایل زیر باشد: در سرعت‌های بالا دسترسی مولکول‌های رنگ به جاذب بیشتر می‌شود به عبارت دیگر برخوردهای مؤثر بیشتر می‌شود. همچنین در سرعت‌های بالا ممکن است ضربه مکانیکی رنگ باعث نفوذ بیشتر به درون جاذب و در نتیجه حذف بهتر شود. باین حال، سرعت بسیار بالا می‌تواند ساختار زیست جاذب را از بین ببرد. عامل مهم دیگر اندازه زیست جاذب است. ذرات کوچک‌تر از جاذب زیست محیطی سطح بالاتری دارند و به جذب مؤثرتر ماده کمک می‌کنند. این فقط در مورد فرآیندهای دسته‌ای صادق است زیرا ممکن است در اثر گرفتگی روند ستون مختل شود. غلظت آلاینده‌های دیگر در محلول نیز ممکن است بر جذب یون فلز تأثیر بگذارد زیرا می‌تواند با کاتیون‌های فلزی برای محل‌های اتصال در جاذب زیست محیطی رقابت کند [۱۲]. یکی دیگر از فاکتورهای مؤثر، زمان تماس جاذب با محلول می‌باشد. هرچه زمان کمتر باشد، مورد قبول‌تر و کارآمدتر خواهد بود. زمان بهینه باید به اندازه‌ای باشد که فرصت کافی به آلاینده و جاذب داده شود تا جذب سطحی به خوبی انجام گیرد و سایت‌های فعال جذب بر روی جاذب، گونه‌های کاتیونی آلاینده را جذب کنند [۹]. سایت‌های فعال جذب سطح بیوجاذب‌ها به صورت شماتیک آورده شده است (شکل ۲). در این شکل شماتیکی از تغییرات ساختاری گروه‌های عاملی واقع در سطح بیوجاذب‌ها

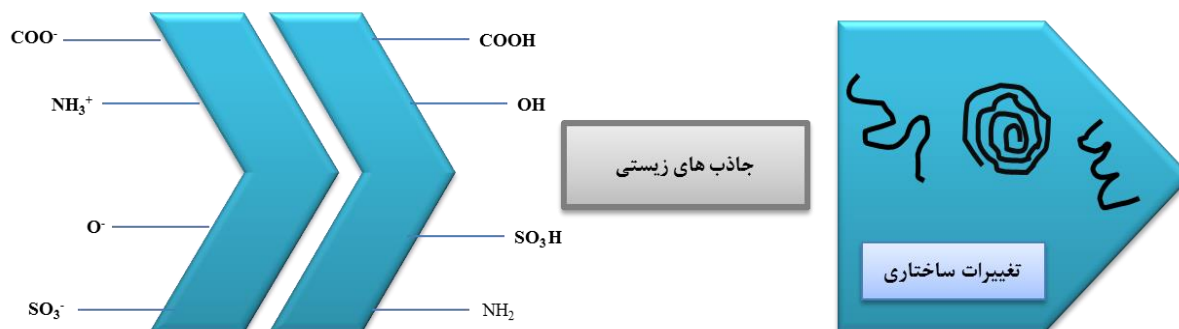
<sup>13</sup> Deng

<sup>14</sup> Biosergen

به صورت اشکال مختلف نشان داده شده است. این خودآرایی در شکل ساختاری می‌تواند به طور خودبه‌خود در طبیعت یا بدون تأثیر محیطی اتفاق بیفتد. خودآرایی به ساختار مولکولی و عملکرد موجود در مولکول‌ها بستگی دارد که تعاملات بین مولکولی را تسهیل می‌کند. از جمله موارد تأثیرگذار در این تغییرات ساختاری دما می‌باشد. هم‌چنین مورفولوژی‌های متنوع با حالت مارپیچ بیشتر در پیوندهای دوگانه‌ی گروه‌های عاملی با سطح جاذب صورت می‌پذیرد [۱۴].

### ۳- جاذب‌های زیستی تجدیدپذیر

جاذب‌های زیستی تجدیدپذیر با توجه به ویژگی‌های تجدیدپذیری، بازدهی بالا، هزینه کم، در دسترس بودن گسترده و ویژگی‌های سازگار با محیط‌زیست در دوره اخیر به یک حوزه تحقیقاتی جذاب تبدیل شده‌اند. سالانه ضایعات زیستی زیادی در مقادیر زیاد تولید می‌شوند؛ بنابراین، تبدیل این زباله‌ها به مواد مؤثر برای کاهش آلودگی محیط‌زیست نه تنها خطرات اکولوژیکی ناشی از ریختن آن‌ها در محیط طبیعی را کاهش می‌دهد، بلکه هزینه‌های مدیریت پسماند را نیز حذف می‌کند. استفاده از جاذب‌های زیستی تجدیدپذیر، تضمین‌کننده کاربرد این مواد در فرآیندهای ایمن‌تر برای پیشگیری از حوادث در حین ساخت جاذب‌ها می‌باشد که این ضمانت به دلیل سبز بودن، غیر سمی و غیر خورنده بودن مواد اولیه می‌باشد. به‌علاوه کار با این جاذب‌ها هیچ خطر عمده‌ای برای کاربران در پی نخواهد داشت [۱۵]. استفاده از مواد خام تجدیدپذیر از جمله مهم‌ترین فواید این جاذب می‌باشد. ویژگی کلی این جاذب‌ها عبارت‌اند از: (۱) این مواد معمولاً ضایعات یا محصولات جانبی و تقریباً بدون هزینه هستند. (۲) نیازی به محیط‌های رشد پرهزینه و شرایط آسپتیک ندارند. (۳) فرآیند جذب با این جاذب‌ها با سرعت بسیار سریع رخ می‌دهد. (۴) فرآیند جذب این جاذب‌ها برگشت‌پذیر است که پس از دفع فلز، مواد را می‌توان جهت بازیافت بیشتر در معرض جاذب زیستی قرار داد. (۵) تشکیل لجن شیمیایی یا زیستی در فرآیند حاصل از جذب زیستی به حداقل می‌رسد [۱۶].



شکل ۲ سایت‌های اتصال در سطح بیوجاذب‌ها

### ۳-۱- ضایعات و پسماندهای کشاورزی

جذب زیستی<sup>۱۵</sup> یک فرآیند فیزیکوشیمیایی است که در آن گیاهان طبیعی اجازه می‌دهند آلاینده روی ساختار سلولی آن‌ها تجمع یابد [۱۷]. امروزه به‌خاطر برخی مزایای استفاده از پسماندهای گیاهی در تصفیه آب نظیر تکنیک ساده، فرآیند کوتاه، ظرفیت جذب بالا، جذب گزینشی، قیمت کم، دسترسی تقریباً رایگان و بازیابی آسان آن، تحقیقات گسترده‌ای بر روی جذب سطحی گیاهانی مانند چوب خربزه درختی، برگ ذرت، پودر برگ ساج، پودر برگ کائوچو، پوست بادام زمینی، برگ درخت سرخس، خاکستر سبوس برنج، سبوس گندم، ساکاو، پسماند ساقه انگور، پوست پرتقال، پوست نارگیل، پوست انار [۱۸]، پوست فندق و غیره انجام گرفته است. زباله‌های گیاهی مستعد فساد میکروبی هستند. بنابراین خشک کردن قبل از بهره‌برداری بیشتر ضروری است [۶]. این پسماندها بسیار ارزان قیمت بوده و از ارزش اقتصادی بسیار کمی برخوردارند و علاوه بر دسترسی آسان،

<sup>15</sup> biological

از قابلیت جذب خوب، گزینش‌پذیری یون‌های فلزی و بازیابی راحت برخوردارند. ضایعات کشاورزی دارای ساختارهای شل و متخلخل هستند و دارای گروه‌های عملکردی مانند هیدروکسیل و کربوکسیل می‌باشند. مزیت عمده این جاذب‌های طبیعی، هزینه پایین، راندمان بالای آن‌ها در حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی، قابلیت تولید مجدد جاذب طبیعی و احتمال احیاء دوباره فلز می‌باشد [۴]. جاذب‌های سبز مشتق شده از گیاهان هنگامی که همه‌ی محل‌های عملکردی موجود در سطح آن‌ها توسط آلاینده اشغال شود، به حالت اشباع می‌رسند. جهت ایجاد زیست توده اشباع مناسب برای فرآیند جذب، لازم است سایت‌های جذب عاری از آلاینده شوند. این پدیده را می‌توان با دفع آلاینده مورد نظر از سطح جاذب اشباع‌شده با تغییر pH محلول، به دست آورد. pH تا حد زیادی بر جذب آلاینده بر سطح گیاه تأثیر می‌گذارد. بنابراین، با افزودن اسید یا باز به محلول، پیوند جاذب و آلاینده می‌تواند شکسته شود تا آلاینده آزاد در محلول ایجاد شود. جاذب سبز اشباع‌شده پس از بازسازی را می‌توان برای چند چرخه استفاده کرد. استفاده از چرخه چندگانه جاذب سبز این فرآیند را مقرون به صرفه می‌کند [۱۹].

دیواره سلولی زیست توده یا پوست ضایعات میوه‌جات شامل گروه‌های عملکردی لازم است که در اتصال فلزات سنگین نقش دارند. ساختار دیواره سلولی گیاهان توسط مولکول‌های سلولزی ساخته شده است که در میکروفیبریل‌هایی قرار دارند که توسط مواد سلولزی زایلان<sup>۱۶</sup>، مانان<sup>۱۷</sup>، گلوکومانان<sup>۱۸</sup>، گالاکتان<sup>۱۹</sup>، آرابینو گالاکتان<sup>۲۰</sup>، لیگنین<sup>۲۱</sup>، پکتین<sup>۲۲</sup> و پروتئین سلولزی محصور شده‌اند و با توجه به درجه تبلور، سطح خاص و درجه پلیمریزاسیون الیاف رفتار می‌کنند [۲۰]. مولکول‌های سلولز به هم پیوسته‌اند و معمولاً به صورت میکروفیبریل با مناطق کریستالی و آمورف<sup>۲۳</sup> یافت می‌شوند. نواحی کریستالی نسبت به مناطق آمورف مرتب‌تر هستند. به دلیل ساختار دیواره سلولی گیاه، آب به مناطق آمورف، سلولز و لیگنین نفوذ می‌کند. هنگامی که این ترکیبات شبه پکتین از طریق تصفیه قلیایی یونیزه می‌شوند، بارهای منفی ایجاد می‌شود که کاتیون‌های فلزی را به هم متصل می‌کند. پکتین عنصر مهمی از پوست‌های زائد میوه است که در از بین بردن فلزات سنگین نقش دارد. در مطالعات صورت گرفته مشخص شد که پوست کیوی و نارنگی حاوی مقادیر کمتری نشاسته، سلولز و ترکیبات نوع پکتین، در مقایسه با پوست موز است. مکانیسم جذب فلزات سنگین روی پوست میوه‌جات به دلیل وجود گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل در سطح منافذ آن‌ها است. گروه‌های عملکردی با یون‌های فلزی هماهنگ می‌شوند و گروه‌های فلزی را تشکیل می‌دهند [۲۱]. فرآیند قلیایی‌سازی هنگام واکنش با ترکیبات سلولز و پکتین مانند در پوست میوه، مکان‌های فعال ایجاد می‌کند. سایت‌های فعال بار منفی خواهند داشت، بنابراین یون‌های فلزی موجود در محلول را می‌پذیرند [۲۲]. پلی فنول‌ها نیز گروه بزرگی از ترکیبات فنلی هستند که در گیاهان یافت می‌شوند که عمدتاً شامل تانن<sup>۲۴</sup> و کاتچین<sup>۲۵</sup> هستند؛ که تانن‌ها طبیعت محلول در آب دارند. ساختارهای هیدروکسی پلی فنول‌ها قادرند با یون‌های فلزی شلات<sup>۲۶</sup> کنند، بنابراین از آن‌ها برای جذب یون‌های فلزی از محلول‌های آبی نیز استفاده می‌شود [۱۳].

از جمله پرکاربردترین ضایعات کشاورزی استفاده از پوسته‌های برنج جهت تصفیه آلاینده‌ها از آب می‌باشد. پوسته برنج لایه محافظتی از دانه شالیزاری است که از نظر کمی ۲۰ درصد وزن شلتوک می‌باشد که طی فرآیند آسیاب از دانه‌های برنج جدا می‌شود. استفاده از پوسته برنج به عنوان سوخت زیست توده و سوخت مشترک در نیروگاه در حال افزایش است. پوسته برنج دارای سطح بسیار بالا و متخلخلی است که حاوی ۹۲-۹۵ درصد محتوای سیلیس است که آن را برای جذب فلزات سنگین مناسب می‌کند. از پوسته‌های برنج فراوری نشده برای حذف آرسنیک استفاده شده است. پوسته برنج تحت درمان با HCl، HNO<sub>3</sub>، مناسب می‌کند. برای حذف آرسنیک از محلول آبی حاوی غلظت ۱۰۰ گرم در لیتر آرسنیک استفاده شد [۲۳]. حذف ستونی به وسیله پوسته برنج درمان‌نشده برای حذف یون‌های As (III) و As (V) در غلظت ۶۰ گرم دوز جاذب، میزان جریان ۶،۷ و

<sup>16</sup> Zaylan

<sup>17</sup> Mannan

<sup>18</sup> Glucomannan

<sup>19</sup> Galactan

<sup>20</sup> Arabino galactan

<sup>21</sup> Lignin

<sup>22</sup> pectin

<sup>23</sup> Amorphous

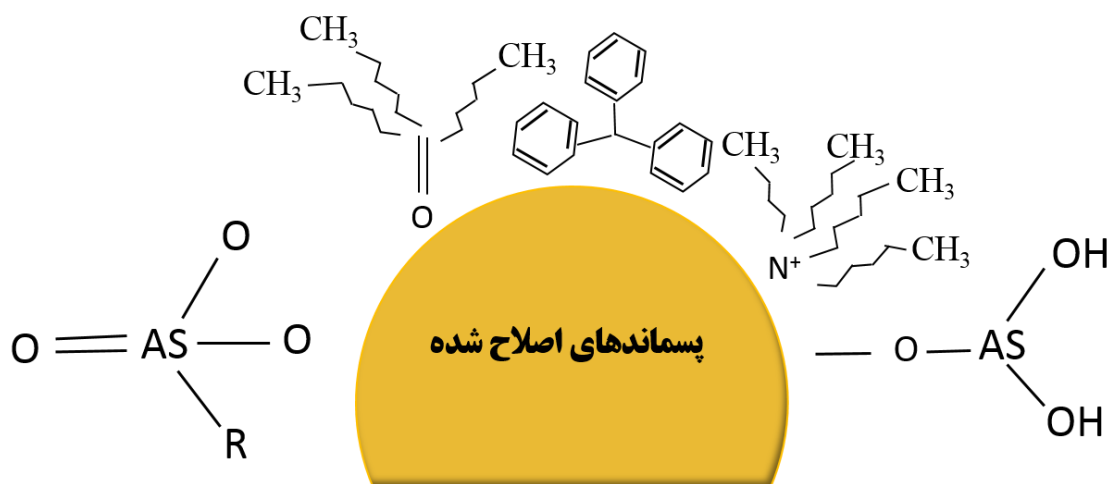
<sup>24</sup> Tanin

<sup>25</sup> catechin

<sup>26</sup> Chelat

۱,۷ میلی‌لیتر در دقیقه و  $\text{pH}=6,0$  مورد مطالعه محققان قرار گرفت. جذب آرسنیک با افزایش دما افزایش یافت و با افزایش غلظت تمام اسیدهای مورد مطالعه، جذب کاهش یافته است. شماتیکی از اتصال یون آرسنیک به جاذب اصلاح‌شده سبز آورده شده است (شکل ۳). داده‌های جذب مطابق با ایزوترم فروندلیچ<sup>۲۷</sup> بوده است. واکنش گرماگیر این فرآیند در زمان تماس به مدت ۵ دقیقه در حضور انواع آنیون‌ها انجام شد. حداکثر جذب پوسته برنج در این مطالعه ۰/۰۱ مولار در حضور  $\text{HNO}_3$  بوده است [۲۳].

نامنی و همکاران [۲۴] نیز جذب کروم شش ظرفیتی را توسط سبوس برنج به صورت ناپیوسته مورد مطالعه قرار دادند و دریافتند که حداکثر جذب پس از ۱۲۰ دقیقه در  $\text{pH}$  برابر ۲ و برای غلظت اولیه کروم ۵ میلی‌گرم بر لیتر، ۸/۹۹ درصد خواهد بود. در نتیجه با توجه به کارایی بالا، اقتصادی بودن، دستیابی راحت و منطبق با استانداردهای زیست محیطی استفاده از جاذب زیستی سبوس برنج در حذف کروم شش ظرفیتی پیشنهاد می‌گردد. بانرجی<sup>۲۸</sup> و همکاران [۲۵] حذف کروم شش ظرفیتی از محلول آبی توسط پوست گردو را مورد مطالعه قرار دادند. در مطالعه صورت گرفته میزان جذب به‌عنوان تابعی از  $\text{pH}$  محلول، زمان تماس، غلظت جاذب، غلظت اولیه یون‌های فلز و دما را بررسی قرار دادند و دریافتند، حذف کروم شش ظرفیتی وابسته به  $\text{pH}$  بوده و رسیدن به حداکثر جذب ۹۷ درصد در  $\text{pH}$  برابر ۱ است و همچنین جذب با افزایش در غلظت جاذب، کاهش غلظت ماده جذب‌شده و افزایش دما افزایش می‌یابد.



شکل ۳. شماتیک اتصال یون آرسنیک به جاذب سبز

پوست موز یکی از جاذب‌های زیستی است که به دلیل در دسترس بودن، سهولت در کار و هزینه پایین، مورد مطالعه قرار گرفته است. در مطالعه‌ای که مهراسبی و همکاران [۲۶] بر روی پوست موز به‌عنوان جاذب ارزان‌قیمت جهت بررسی جذب فلزات سنگین سرب و کادمیوم انجام دادند، به این نتیجه دست یافتند که بهترین روش برای جذب سرب، اصلاح با محلول بازی و برای جذب کادمیوم، اصلاح با محلول اسیدی است. در این مطالعه پوست موز با محلول‌های  $\text{NaOH}$  و  $\text{HNO}_3$  و آب مقطر دو بار تقطیر به‌طور جداگانه اصلاح شد و قدرت جذب سطحی جاذب‌های تهیه‌شده با یکدیگر مقایسه شدند. با توجه به نتایج گزارش‌شده ظرفیت پوست موز اصلاح‌شده در جذب سرب بیشتر است ولی جذب کادمیوم با قدرت بالاتری صورت می‌گیرد. همچنین بهترین مدل جذب در این مطالعه ایزوترم فروندلیچ بوده است که نشان می‌دهد جذب به‌صورت تک لایه اتفاق می‌افتد. این جاذب ارزان قیمت قادر است به ترتیب ۳۶ و ۱۶ میلی‌گرم سرب و کادمیوم را جذب کند. ماکزیمم حذف سرب و کادمیوم در دوز ۲ گرم در لیتر از پوست موز اصلاح‌شده با سدیم هیدروکسید و اسید نیتریک به دست آمد. در  $\text{pH}=6$  راندمان جذب به حداکثر می‌رسد و با

<sup>27</sup> Freundlich

<sup>28</sup> Banerjee

افزایش غلظت اولیه فلز در محلول میزان جذب روی جاذب افزایش می‌یابد. نتایج حاصل از آزمایشات جذب نشان داد که پوست موزهای اصلاح‌شده با محلول بازی ظرفیت بیشتری نسبت به سرب و پوست موزهای اصلاح‌شده با محلول اسیدی ظرفیت بیشتری نسبت به کادمیوم داشته‌اند. همچنین با افزایش دز جاذب میزان جذب یون فلزی در واحد جرم جاذب کاهش می‌یابد ولی راندمان جذب افزایش داشته است زیرا برخی از جایگاه‌های جذب اشباع نشده باقی می‌مانند. مقدار بیشتر نشاسته و سلولز در پوست موز در اتصال Cr و Cd در مقایسه با سایر فلزات کمک می‌کند. احمد و همکاران [۱۲] بر روی پوست موز جهت حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی مطالعه انجام دادند و پوست موز را به‌عنوان کارآمدترین جاذب برای حذف کروم سمی شش ظرفیتی از محلول آبی انتخاب نمودند [۱۲]. در مطالعه‌ای که نرجس آکاتی و همکاران [۲۷] بر روی حذف فلزات سنگین روی و نیکل از محلول‌های آبی با استفاده از جاذب سبز و مقرون‌به‌صرفه پوست پرتقال انجام داد، در این مطالعه پوست‌های پرتقال ابتدا با محلول‌های  $\text{HNO}_3$ ،  $\text{NaOH}$  و آب مقطر دو بار تقطیر به‌طور جداگانه اصلاح شدند و توانایی جذب هر یک از آن‌ها با یکدیگر مقایسه گردید. بیشترین ظرفیت جذب سطحی یون‌های فلزی نیکل  $34\text{mg/g}$  با جاذب اصلاح‌شده با محلول بازی و برای یون‌های روی  $47\text{mg/g}$  با جاذب اصلاح‌شده با محلول اسیدی به دست آمد. هرچه مقادیر غلظت اولیه یون فلزی در محلول افزایش داشته باشد، راندمان جذب کاهش می‌یابد. بهترین مدل ایزوترم  $2^9$  جذب، مدل لانگمویر  $3^0$  بود. مقایسه پارامترهای مدل‌های ایزوترم جذب نشان داد که ظرفیت جذب پوست پرتقال اصلاح‌شده برای فلز روی بیشتر از نیکل می‌باشد. در این تحقیق، پوست‌های پرتقال اصلاح‌شده با محلول بازی ظرفیت جذب بیشتری نسبت به نیکل و پوست‌های پرتقال اصلاح‌شده با محلول اسیدی ظرفیت جذب بیشتری نسبت به روی داشتند. افزایش غلظت اولیه فلز باعث افزایش میزان جذب در واحد جرم جاذب می‌شود ولی این افزایش با کاهش درصد جذب فلز همراه است. علت این است که با افزایش غلظت یون‌های فلزی به دلیل اشغال شدن سریع مکان‌های جذبی (به دلیل زیاد بودن بارگذاری سطحی) ناشی از غلظت زیاد، نفوذ یون فلزی به داخل منافذ جاذب کاهش یافته و در نتیجه راندمان جذب کاهش می‌یابد. نتایج نشان داد که با افزایش دز جاذب میزان جذب یون فلزی در واحد جرم جاذب کاهش می‌یابد زیرا مقدار یون‌های فلزی موجود در سیستم ثابت است، استفاده از مقدار بیشتر جاذب، میزان جذب کمتری را در واحد جرم جاذب انجام می‌دهد. ماکزیمم راندمان جذب نیکل و روی در  $\text{pH} = 6$  رخ داد. کاهش در حذف یون‌های فلزی در  $\text{pH}$  های پایین به علت وجود غلظت بالای یون‌های  $\text{H}^+$  در محلول می‌باشد که با یون‌های فلزی برای مکان‌های جذب در سطح جاذب رقابت می‌کنند. کاهش در جذب در  $\text{pH}$  های بالا به دلیل تشکیل گروه‌های هیدروکسیل قابل حل می‌باشد. در صورتی که مقدار  $\text{pH}$  از ۶ بالاتر رود، یون‌های فلزی رسوب می‌کنند و حذف یون‌های فلزی از محلول و جداسازی آن‌ها باعث کاهش راندمان جذب می‌شود. این مطالعه نشان داد که داشتن غلظت اولیه بالاتر  $\text{Cd}^{2+}$  باعث ایجاد نیروی محرکه بالاتری برای برخورد بین یون‌های  $\text{Cd}^{2+}$  و سایت‌های فعال روی پوست پرتقال می‌شود. از پوست پرتقال اصلاح‌شده با توجه به قیمت ارزان، سادگی تهیه و روش اصلاح راحت آن می‌توان در حذف فلزات سنگین از آب و فاضلاب‌ها استفاده نمود [۲۷]. در مطالعه دیگری که تامبیراج و همکارانش [۱] بر روی پوست پرتقال انجام دادند، استفاده از پوست پرتقال به‌عنوان جاذب سبز بالقوه برای استخراج رنگ‌های آلی در آب مورد بررسی قرار گرفت. پسماندهای پوست پرتقال از کربوهیدرات‌هایی از جمله فروکتوز، گلوکز، ساکارز و سلولز تشکیل شده‌اند. سطح پوست میوه متخلخل پرتقال ماهیت آب‌دوست دارد که می‌تواند ماده جاذب سبز خوبی برای از بین بردن رنگ آلی از آب آلوده باشد. گزارش شده است که، پس از کربن شدن و فعال شدن سطح پوست پرتقال، جذب افزایش می‌یابد. در این زمینه، هدف محققان تولید مواد جاذب سبز از مواد زائد پوست میوه برای کاربرد تصفیه آب است. در این مطالعه مشاهده شد که کارایی جذب با افزایش اندازه مش ذرات افزایش می‌یابد. ظرفیت جذب جاذب با افزایش دوز جاذب کاهش می‌یابد. گروه‌های عملکردی سطح مانند  $\text{OH}$ ،  $\text{NH}_2$  - و  $\text{COOH}$  مسئول خصوصیات جذب افزایش یافته هستند. نتایج نشان می‌دهد که جاذب سبز مبتنی بر پوست پرتقال برای حذف رنگ از آب آلوده بسیار مؤثر است. علاوه بر این، مزایای پوست میوه نارنج نیز همانند پوست پرتقال که تجدیدپذیر، کم‌هزینه و غیر سمی است آن را به ماده جاذب بسیار امیدوارکننده و سبز برای تصفیه آب تبدیل می‌کند [۱].

<sup>29</sup> Isotherm<sup>30</sup> Langmuir

جدول ۱ مقایسه‌ی جاذب‌های سبز ضایعات کشاورزی، شرایط و ظرفیت جذب در پژوهش‌های مختلف

مرجع	ویژگی‌ها	همدمای جذب	بیشینه ظرفیت جذب (mg/g)	آلاینده	جاذب
[۲۸]	pH = 2 - حذف انتخابی Cr(VI) توسط جاذب- امکان استفاده چندگانه مجدد از جاذب تا ۱۰ چرخه- نقش اصلی مولکول‌های پروتئینی آمینه در روند جذب کروم.	لانگمویر	۱۳۱,۵۶	Cr(VI)	پوست موز
[۲۹]	pH=۳,۴ - غلظت اولیه یون کادمیوم ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر- دما ۳۰ درجه سانتی‌گراد- مطلوب بودن جذب زیستی کاتیون‌های کادمیوم در دمای بالا- وجود مکانیسم تبادل یونی بین گروه‌های کربوکسیل آنیونی دانه افاقیا و کاتیون‌های کادمیوم- کارآمدترین جاذب سبز از لحاظ ظرفیت جذب بالا.	فروندلیچ	۸۳۵	Cd	دانه‌های افاقیا
[۲۵]	pH= ۲ - غلظت اولیه یون کروم ۲۰ میلی گرم بر لیتر- قابلیت استفاده مجدد با بازیابی جاذب با محلول ۰,۵ مولار NaOH - جذب مطلوب کروم در ستون بستر ثابت پیوسته با عمق بیشتر بستر، سرعت جریان کمتر و غلظت کمتر - گروه- های مختلف اتصال فلزی و سطح بالای این جاذب موثر در جذب کروم.	لانگمویر	۴۰,۹۹	Cr(VI)	پوست گردو
[۳۰]	pH= ۵ - اصلاح شیمیایی با اسید- بهترین حذف در غلظت اولیه کم- بالاتر بودن راندمان جذب جاذب تصفیه نشده نسبت به نمونه اصلاح شده با اسید.	----	۱,۰۵	Fe(II)	خاک اره چوب جک فروت
[۳۱]	pH= ۷ - زمان تماس ۹۰ دقیقه- مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم- جذب زیستی تک لایه- اصلاح شده با Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - استفاده از لجن جاذب به عنوان کود خاک به دلیل ریز مغذی بودن Ni(II).	لانگمویر	۹۸۶,۲۸	Ni(II)	برگ آلوئه ورا
[۲۲]	pH= ۶ - غلظت ۱۵ میلی گرم برلیتر- راندمان جذب ۷۵ درصد- افزایش راندمان جذب با افزایش جرم جاذب- جاذب آنیونی با سطح ویژه و تخلخل بالا- توانایی بیشتر جاذب نی در حذف نیترات در مقایسه با پوشال	فروندلیچ	نیشکر ۴,۸۷ ۱۰,۵۷ نی	نیترات	نانو ذرات نی و پوشال نیشکر

نیشکر.

[۳۲]	مدل‌سازی داده‌های جذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم- جاذب دارای مقاومت اسیدی با جذب سریع و غیر حساس به دما- راندمان بازسازی بالا با پنج چرخه بازیابی.	----	۳۲,۳۴۶	رنگ کاتیونی نساجی	مغز ساقه آفتابگردان
[۳۳]	دوز جاذب ۰,۹۴ گرم، زمان آسیاب ۹,۱۹ دقیقه، سرعت همزدن ۲۵۵ اینچ در دقیقه، دمای ۲۳,۴۱ درجه سانتی‌گراد و زمان تماس ۳۵ اینچ- درصد حذف ۱۶,۷۵- بهترین توصیف شبه داده‌ها و سینتیک جذب با مدل مرتبه دوم- انرژی آزاد گیبس ۲۲,۶۴ و تغییرات آنتالپی ۲۰,۲۱ اینچ کیلوژول بر مول.	لانگمویر دوبینین- رادوشکوویچ	۱۲,۱۸	تری گلیسرید از سرم خون	دارچین
[۱۳]	pH=۷ - دما ۴۰ درجه سانتی‌گراد- حداکثر غلظت یون سرب ppm ۴۰۰- جذب شیمیایی- سایت‌های جذب فراوان مسئول افزایش ظرفیت جذب- بازیابی آسان جاذب به علت افزایش سایز ذرات بعد از جذب- وقوع فرآیند چنگاله بین گروه هیدروکسیل جاذب و سرب.	لانگمویر	۵۸۴,۸	$Pb^{2+}$	نانو ذرات پلی فنل چای سبز
[۳۴]	دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد- سنتز سبز مبتنی بر آب- جذب تک لایه- پیش تصفیه لופا با سولفات آهن در نتیجه به حداقل رساندن تعداد رادیکال‌های آزاد- سنتز جاذب سبز توسط فیبر لופا با استفاده از واکنش فنتون بهبود یافته $Fe^{2+}/H_2O_2$ بارگذاری شده بر LF - بازده جذب در ۳ دقیقه اول ۶۷ درصد و حداکثر بازده تا ۹۹ درصد.	لانگمویر	۳۰۲,۴	متیلن بلو	فیبر لופا
[۳۵]	pH=۲- غلظت یون کروم ۸۰- ۲۰ میلی‌گرم برلیتر- تعامل گروه‌های عملکردی مانند هیدروکسیل، کربنیک، آمین، سولفونیک و اسید معطر و برهم کنش الکترواستاتیک با یون‌های $Cr(VI)$ - کاهش حذف $Cr(VI)$ با افزایش غلظت نفوذ- افزایش حذف با افزایش عمق بستر- بهم خوردگی تعادل و کاهش ظرفیت جاذب و حذف یون با افزایش نرخ جریان- بازده حذف ۹۹,۶ درصد.	----	۶۹,۵۲	$Cr(VI)$	برگ میوه انبه

[۳۶]	<p>pH=۶- غلظت بهینه جاذب ۲ گرم درلیتر- حداکثر راندمان بدست آمده ۹۹,۲۴ درصد- کاهش دوز جاذب و زمان تماس با افزایش غلظت جیوه اولیه - سطح مقطع عالی و واکنش پذیری عالی جاذب.</p>	فروندلیچ	۰,۲۹	Ag	برگ نخل
[۳۷]	<p>pH=۳- جاذبی زیست سازگار، دارای خاصیت آبگریزی، حلالیت منحصر به فرد، دارای خاصیت تجزیه پذیری زیستی و سمیت کم- بازیابی ۹۴,۶%.</p>	----	۰,۳۸۷۹	آزوروبین	پروتئین ذرت
[۲]	<p>pH= ۶- غلظت منگنز ۳۰ میلی گرم در لیتر- زمان ۶۰ دقیقه- به کار بردن مدل جنبشی معادله شبه درجه دوم- تبادل الکترون بین گروه های عملکردی زیست جاذب و یون های فلزات سنگین- جاذبی با سطح خشن.</p>	فروندلیچ	۵۸,۴۲۶	Mn	گیاه ساحلی مارینا زوسترا
[۳۸]	<p>pH= ۵- افزایش گروه های اسیدی اکسیژن و بهبود ظرفیت جذب تا ۱۰ برابر با اصلاح به وسیله ی اسیدنیتریک (HNO<sub>3</sub>)- بازیابی جاذب تا ۹۵,۱ درصد.</p>	----	۲,۵	آنتیبیوتیک کینولون	پوست سیر
[۳۹]	<p>استفاده از NaCl به عنوان الکترولیت - بی اثر بودن الکترولیت در نتایج خروج رنگ- افزایش درصدخروج رنگ در نتیجه افزایش مقدار جاذب.</p>	لانگمویر	۲۶۳	متیلن بلو	گیاه کنو کارپوس اریپتوس
[۴۰]	<p>فرآیند جذب خود به خود با ویژگی های گرماگیر- مطلوب بودن جذب به علت گروه های عاملی اسیدی و بازی روی سطح جاذب و حذف مولکول های کاتیونی- افزایش ظرفیت جذب با افزایش pH.</p>	لانگمویر	۱۶۱۰,۷۳	متیلن بلو	پوست گردو
[۴۱]	<p>pH=۱- ۸۵ درصد حذف رنگ- فرآیند مطلوب و گرماگیر و جذب خودبه خودی- دوز جاذب زیستی ۰,۵ گرم در لیتر- برهمکنش الکترواستاتیکی بین رنگ ها و جاذب زیستی- ویژگی بالقوه جاذب زیستی گروه های سطحی، حفره ها و برآمدگی ها.</p>	لانگمویر سیپس (Sips)	۵۹۹,۵	رنگ های آبی درخشان-قرمز تاج خروس	پودر هسته انگور
[۴۲]	<p>مطابقت مدل انتشار درون ذره و شبه</p>	لانگمویر	۸۴,۷۴	کلسترول از	اویشن

				سرم خون انسان	درجه دوم با داده‌های جنبشی جذب- زمان لازم برای تعادل حدود ۲ ساعت- نقش مهم گروه‌های هیدروکسیل در جذب کلسترول از طریق پیوند H- افزایش جذب با افزایش جرم جاذب- پودر آوبشن درشت نشان دهنده حذف کلسترول بالاتر (۴۶٪) در مقایسه با آسیاب شده (۳۸٪).
[۴۳]	کربن کروی روی سطح جاذب چروکیده و فلس‌دار - قطر متوسط ذرات ۲-۵ میکرومتر- شش فرآیند بازسازی متوالی- نقش مهم گروه‌های عملکردی سطحی مانند -COOH, -OH و -HC- جذب خود به- خودی و گرماگیر- سنتز سبز از طریق کربونیزاسیون هیدروترمال در دما پایین و زمان کوتاه.	لانگمویر	۷۰,۹۲ ۶۳,۶۹	رودامین بی ایبوپروفن	هیدروچار چای سبز
[۴۴]	سینتیک شبه مرتبه دوم- افزایش ظرفیت جذب زیستی با اصلاح جاذب به وسیله متانول، پلی اتیلن ایمین و گلوترالدئید- کاهش جذب در مقادیر pH پایین به دلیل غلظت پروتون بالا.	لانگمویر	۵۱,۶۸ ۹۹,۷۲	Co(II) Pb(II)	زیست توده پسماند گل سرخ
[۴۵]	pH=۱,۵ - توصیف بهتر داده‌های جذب با مدل سه پارامتری- زمان جذب یک ساعت- راندمان ۱۰۰٪.	سیپس ۳۱	----	Cr(VI)	گل‌های گردو
[۴۶]	pH=۲- باگاس نیشکر اصلاح شده با اسید سوکسینیک ۰,۱ مولار- دوز جاذب ۲۰ گرم در لیتر- درصد حذف کروم ۹۲ درصد.	----	۱,۲۱	Cr(VI)	باگاس نیشکر

جدول ۲ مقایسه کمی تعدادی از جاذب‌های سبز حاصل از پسماندهای کشاورزی

منابع	ثابت سرعت سینتیک جذب (l/mg)	مقدار جاذب مصرفی (mg/l)	مقدار آلاینده (mg/l)	دمای جذب	جاذب
[۲۵]	۰,۶۷۵۴	۱۰۰۰	۲۰	۳۵	پوست گردو
[۳۹]	۰,۵۸۳	۸۰۰	۵۰۰	۲۸	گیاه کنو کارپوس ارپتوس
[۴۶]	۰,۱۳۶	۲۰۰۰	۵۰	۳۰	باگاس نیشکر
[۲]	۱۶,۱۰۹	۱۰۰	۳۰	۲۶	گیاه ساحلی مارینا زوسترا
[۳۶]	۰,۰۰۲۹	۲۰۰۰	۱۵	۲۵	برگ نخل

## ۳-۲- زغال زیستی

کربن فعال به دلیل تخلخل، سطح وسیع، ساختار داخلی پیشرفته و وجود گروه‌های مختلف عملکردی در سطح آن، جاذب بسیار خوبی است و به‌طور گسترده‌ای برای از بین بردن بسیاری از آلاینده‌های آلی و معدنی از جریان‌های آلوده که از نظر زیستی مقاوم هستند، استفاده می‌شود. در این زمینه، نیاز به تولید کربن فعال مقرون‌به‌صرفه از مواد موجود در دسترس مانند محصولات کشاورزی و زغال چوب است که می‌تواند برای تولید کربن فعال به دنبال فعال‌سازی فیزیکی یا شیمیایی در مقیاس صنعتی استفاده شود. اصلاح قلیایی و اسیدی به‌وسیله تولید بیوجارهای<sup>۳۲</sup> حاصل از پسماندهای کشاورزی باعث افزایش تخلخل آن‌ها برای جذب ریز آلاینده‌های آلی می‌شود. هر محصول صنعتی دارای استانداردهای خاص خود می‌باشد که در حین تولید باید بر اساس روش‌های دقیق علمی اندازه‌گیری و کنترل شوند. کربن فعال نیز از این قاعده مستثنی نیست. مهم‌ترین این شاخص‌ها برای کربن فعال عبارت‌اند از سطح ویژه، دانسیته ظاهری، عدد یدی، سختی سایشی، اسیدیته، درصد رطوبت و درصد خاکستر. میزان خاکستر تا حد زیادی به نوع ماده اولیه بستگی دارد. درصد خاکستر را می‌توان با اصلاح شرایط نگهداری مواد اولیه و غربال کردن مواد اولیه قبل از فرآیند بهبود بخشید. رطوبت نمونه‌ها نیز در حد مطلوب بوده و در صورت لزوم می‌توان آن را با خشک کردن به میزان کمتری نیز رساند [۴۷].

از جمله مطالعاتی که در زمینه مقایسه کیفیت زغال زیستی حاصل از پسماندهای کشاورزی صورت گرفته است، بررسی جذب دینامیکی زغال زیستی حاصل از پوسته گردو و پوسته نارگیل توسط صالحی و همکاران [۴۸] پیرامون جذب رنگ متیلن بلو<sup>۳۳</sup> است. نتایج، اثرات پارامترهای مهم یعنی غلظت اولیه، سرعت جریان خوراک و طول بستر در جذب دینامیکی را نشان داد. میانگین درصد حذف برای کربن فعال مبتنی بر پوسته نارگیل و پوسته گردو به ترتیب ۴۲/۰۸ و ۴۱/۷۸ درصد به دست آمد. کربن فعال مبتنی بر پوسته نارگیل به دلیل مساحت سطح بالاتر، چگالی کمتر و اندازه منافذ بزرگ‌تر در مقایسه با کربن فعال مبتنی بر پوسته گردو، کمی بهتر است. از سوی دیگر کربن فعال مبتنی بر پوسته گردو ظرفیت جذب بستر بیشتری را (۰,۶۸۶ mg/g) در مقایسه با کربن فعال مبتنی بر پوسته نارگیل (۰,۵۳۴ mg/g) نشان داد. طبق مطالعاتی از کربن فعال حاصل از پوست گردو، هسته هلو و چوب نارگیل در جذب سیانید طلا نیز استفاده شده است. از آنجایی که پوست گردو و هسته هلو از بقایای کشاورزی فراوان در ایران می‌باشند، کربن فعال تولیدشده از این مواد از نظر اقتصادی برای فرآیند بازیابی طلا ارجحیت دارد. نتایج این مطالعه نشان داد که کربن فعال رسانی جهت کاربرد در صنایع معدن طلا مناسب است. این تحقیق با توجه به در دسترس بودن، ویژگی‌های فنی و جنبه‌های اقتصادی برای تولید کربن فعال جهت بازیافت طلا از محلول سیانید، مورد کاربرد جهت شست‌وشو طلا، هسته هلو را به‌عنوان یک جایگزین بالقوه برای کربن فعال مبتنی بر پوسته نارگیل برای کاربرد در فرآیند استخراج طلا نشان داده است. ایزوترم فروندلیچ<sup>۳۴</sup> به‌خوبی با داده‌های جذب تعادلی در این مطالعه مطابقت داشت و کربن فعال پوست نارگیل بالاترین ظرفیت جذب را در حدود ۴۱ mg/g ثبت کرد [۴۹]. سختی کربن فعال حاصل از پوست گردو نسبت به نمونه‌های خارجی اندکی پایین‌تر است. این مسئله به دلیل درصد بالای لینگوسلولز موجود در ساختار پوست گردو است. کربن تولیدی از پوست گردو علیرغم داشتن شاخص‌های جذبی عالی، از نظر مقاومت مکانیکی اندکی کاستی دارد. این نقص را می‌توان با مخلوط کردن با مواد اولیه دارای سختی بالا مانند هسته هلو بهبود بخشید [۴۷].

یانگ<sup>۳۵</sup> و همکاران [۵۰] پتانسیل پودر کربن فعال و بیوجار فعال شیمیایی تولیدشده تحت شرایط اکسیژن (O-biochar) و بدون اکسیژن (N-biochar) را برای جذب سبز بررسی کردند. مواد شیمیایی مختل‌کننده غدد درون‌ریز مانند بیس فنول<sup>۳۶</sup> A،

<sup>32</sup> biochars

<sup>33</sup> Methylene blue

<sup>34</sup> Freundlich isotherm

<sup>35</sup> Yang

<sup>36</sup> Bisphenol

آترازین<sup>۳۷</sup>،  $\alpha$ -اتیلن استرادیول<sup>۳۸</sup> و ترکیبات فعال دارویی سولفامتوکسازول<sup>۳۹</sup>، کاربامازپین<sup>۴۰</sup>، دیکلوفناک<sup>۴۱</sup> و ایبوپروفن<sup>۴۲</sup> هستند. بیوچار فاقد اکسیژن در مقایسه با بیوچار اکسیژنه، ظرفیت جذب بالاتری را به نمایش می‌گذارد و این نشان می‌دهد که بیوچار فاقد اکسیژن حاصل از تراشه کاج یک جاذب سبز امیدوار کننده برای اصلاح محیط‌زیست، آنتی‌بیوتیک‌ها و برهم زنده‌های غدد درون‌ریز است. گروه‌های عملکردی قطبی بیوچار فاقد اکسیژن به میزان قابل توجهی در جذب اختلالات غدد درون‌ریز و آنتی‌بیوتیک‌ها کمک می‌کنند. بیوچار بدون اکسیژن متشکل از بخش‌های قطبی بالاتر از بیوچار اکسیژنه با محتوای آلکیل<sup>۴۳</sup> (۰-۴۵ ppm)، متوکسیل<sup>۴۴</sup> (۴۵-۶۳ ppm) و کربوکسیل<sup>۴۵</sup> کربن (۱۶۵-۱۸۷ ppm) است. بیوچار فاقد اکسیژن دارای ساختار معطر کمتر و متراکم مناسب برای جذب بیس فنول A و سولفامتوکسازول<sup>۴۶</sup> و گروه‌های عملکردی کربوهیدرات مناسب برای حذف آنتی‌بیوتیک‌های دیکلوفناک است. جذب آنتی‌بیوتیک‌ها توسط جاذب‌های سبز به‌طور کلی از طریق فعل‌وانفعالات با گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل حاصل می‌شود. محققان گزارش کردند بیوچار مشتق شده از الیاف کاکتوس را می‌توان با  $\text{HNO}_3$  اصلاح کرد تا گروه‌های کربوکسیلیک<sup>۴۷</sup> موجود در سطح بیوچار افزایش یابد که در این حالت در مقایسه با بیوچار اصلاح‌نشده، جذب قوی  $\text{Cu}^{2+}$  افزایش می‌یابد [۵۱]. تک‌دستان و همکاران [۵۲] مطالعه‌ای بر روی کربن فعال تهیه‌شده از چوب بلوط به‌عنوان جاذب قوی آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین<sup>۴۸</sup> انجام دادند. در این مطالعه، کربن فعال با استفاده از فعال‌سازی شیمیایی با استفاده از کلرید روی ( $\text{ZnCl}_2$ ) به‌عنوان عامل فعال، از زغال بلوط به‌عنوان پیش ماده کم‌هزینه و کاملاً موجود در ایران تهیه شد [۵۳]. سپس، عملکرد کربن فعال آغشته به  $\text{ZnCl}_2$  به‌عنوان جاذب Zn-AC برای جذب و حذف تتراسایکلین به‌عنوان مدلی از پرکاربردترین آنتی‌بیوتیک‌ها از محلول‌های آبی بررسی شد. نتایج نشان داد که Zn-AC می‌تواند یک جاذب کم‌هزینه مناسب برای حذف TC و سایر آلاینده‌ها از محلول‌های آبی باشد. در این مطالعه pH محلول در محدوده ۳-۹ تأثیر قابل توجهی در جذب TC نداشت و جذب TC بر روی جاذب نسبتاً سریع بود و پس از حدود ۱۲۰ دقیقه به تعادل رسید [۵۲]. استفاده از ضایعات پوسته زیست‌توده‌هایی مانند جاتروفا کورکاس<sup>۴۹</sup> و پوناگامیا پیناتا<sup>۵۰</sup> جهت تهیه مواد مبتنی بر کربن نظیر کربن فعال،  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  پشتیبانی شده بر روی کربن‌های فعال و زغال چوب به کار می‌رود. همچنین مطالعه امکان استفاده از آن‌ها به‌عنوان جاذب مناسب جهت کاهش محتوای اسیدهای چرب آزاد موجود در روغن‌هایی برای تولید بیودیزل صورت گرفته است. بالاترین ظرفیت جذب برای این جاذب را می‌توان به متوسط قطر منافذ بزرگ آن نسبت داد. افزایش دوز جاذب به علت افزایش سطح و در نتیجه افزایش سایت‌های جذب موجب افزایش جذب می‌شود. بیش‌ترین مقدار ظرفیت این دو ماده جاذب ۵۲۶/۷ mg/g بود. همچنین از مزایای این جاذب قابلیت احیای مجدد به‌وسیله‌ی شست‌وشو با هگزان بود.

در مطالعه‌ای که صالحی و همکاران [۵۴] پیرامون بیوچار حاصل از تفاله چای اصلاح‌شده با فسفریک اسید جهت جذب رنگ متیلن بلو (MB) از آب انجام دادند، نتایج این مطالعه نشان داد که افزایش دمای پیرولیز<sup>۵۱</sup> می‌تواند ساختار متخلخل و مساحت سطح جاذب را افزایش دهد، درحالی‌که ممکن است وضعیت گروه‌های عملکردی سطح با جدا شدن بخشی از گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن تا حدی بدتر شود. بیوچار تولیدشده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد حداکثر حذف ۹۹٫۲۶٪ متیلن بلو را در شرایط عملیاتی بهینه pH=۹٫۶۵، غلظت اولیه رنگ ۸۱٫۲۴ میلی‌گرم در لیتر، دوز جاذب ۰٫۲۶ گرم و زمان تماس ۹۷٫۹۲ دقیقه ارائه می‌کند. جذب MB در بیوچار اصلاح‌شده با فسفریک اسید به‌شدت تحت تأثیر pH و زمان تماس است. مطالعات هم‌دما و سینتیک جذب نشان داد که جذب MB در بیوچار چای اصلاح‌شده به ترتیب توسط مدل ایزوترم لانگمویر و مدل شبه مرتبه

<sup>37</sup> Atrazine

<sup>38</sup> Estradiol

<sup>39</sup> Sulfamethoxazole

<sup>40</sup> Carbamazepine

<sup>41</sup> Diclofenac

<sup>42</sup> Ibuprofen

<sup>43</sup> Alkyl

<sup>44</sup> Methoxyl

<sup>45</sup> carboxyl

<sup>46</sup> Sulfamethoxazole

<sup>47</sup> Carboxylic

<sup>48</sup> Tetracycline

<sup>49</sup> Jatropha curcas

<sup>50</sup> Pongamia pinnata

<sup>51</sup> Pyrolysis

دوم به خوبی توصیف شده است. در این مطالعه ظرفیت جذب بیوجار بهینه ۹۱،۱۳ میلی گرم بر گرم به دست آمد.

توسعه بیودیزل کم هزینه، پایدار و سازگار با محیط زیست تمرکز اصلی در صنعت انرژی است. به طور کلی، مواد اولیه تولید بیودیزل می تواند به چهار دسته اصلی طبقه بندی می شوند [۵۵]: (۱) روغن های گیاهی خوراکی به عنوان مثال آفتابگردان، سویا، کلزا، نارگیل و روغن نخل؛ (۲) روغن های گیاهی غیر خوراکی مانند جاتروفایا<sup>۵۲</sup>، کارانجا<sup>۵۳</sup> و جلبک؛ (۳) روغن های زائد که می توانند روغن های پخت و پز یا سرخ کردنی باشند یا گریس زرد و پودر قهوه مصرف شده؛ (۴) چربی های حیوانی به عنوان مثال چربی مرغ و محصولات جانبی غیر قابل خوردن یا غیر قابل استفاده از روغن ماهی، گوشت خوک و پیه. وجود اسیدهای چرب آزاد در روغن ها به دلیل کاهش عملکرد در واکنش ترانس استریفیکاسیون<sup>۵۴</sup> برای تولید بیودیزل نامطلوب است. حذف اسیدهای چرب آزاد از روغن ها قبل از واکنش ترانس استریفیکاسیون برای تولید بیودیزل، به منظور اجتناب از واکنش استری شدن پیشنهاد می شود. جذب اسیدهای چرب آزاد یک روش آسان تر است زیرا می تواند در دمای پایین انجام شود و نیازی به الکل ندارد، بنابراین هزینه مواد اولیه را در این فرآیند می توان کاهش داد [۱۹].

### ۳-۳- پلیمرهای زیستی

پلی ساکاریدهایی مانند کیتوسان (CS)، آلژینات (ALG) و سلولز پتانسیل بالایی برای جذب یون های فلزی، پروتئین ها و رنگ ها دارند. آلژینات، یک پلی ساکارید آنیونی و دارای چندین ویژگی ذاتی است که آن را به عنوان یک جاذب زیستی پلیمری مؤثر برای از بین بردن آلاینده های بی شمار، به ویژه رنگ ها تبدیل می کند. استفاده از آن به عنوان جاذب زیستی با مزایا و خصوصیات بی شماری مانند هزینه کم نسبت به مواد دیگر، تجزیه زیستی، سازگاری با محیط زیست، عدم سمیت و فراوانی توجیه می شود. در واقع آلژینات<sup>۵۵</sup> به عنوان فراوان ترین پلی ساکارید در جهان در نظر گرفته شده است [۵۶]. موجودات زنده توسط بیوپلیمرهای کربوهیدراتی مانند کیتوزان، کربوکسی متیل سلولز، آلژینات و لیگنین ایجاد می شوند [۵۷]. بیوپلیمرهای کربوهیدراتی برای تهیه جاذب های نانوکامپوزیتی مختلف برای تصفیه فاضلاب استفاده شده است. این جاذب ها کارایی حذف آلاینده های معدنی از محلول های آبی را نیز دارند. ظرفیت جذب و خواص ساختاری نرخ جنبشی جذب برای پلیمرهای زیستی تا حد زیادی تحت تأثیر روش های اصلاح آن ها است [۵۸]. کیتوسان، به عنوان یک پلیمر زیستی، قابلیت های بی نظیری را برای تغییرات شیمیایی و مکانیکی برای ایجاد ویژگی ها، عملکردها و کاربردهای نوآورانه، به ویژه در تهیه جاذب های غشایی پیشرفته، ارائه می دهد. جاذب های غشایی مبتنی بر CS به عنوان ابزار مهندسی مؤثر و امیدوارکننده برای حذف آلاینده های مختلف مانند رنگ ها و فلزات سنگین از محیط های آبی ظاهر شده اند [۵۹]. دفع فلزات سنگین از جاذب های بیوپلیمری در محلول های شستشوی اسیدی مطلوب تر از محیط های خنثی و بازی است. اسیدهای HCl و HNO<sub>3</sub> راه حل های بالقوه ای برای استخراج فلزات سنگین از جاذب های مبتنی بر کیتوسان هستند. در واقع، یون های فلزی تمایل زیادی به تشکیل کمپلکس هماهنگی با گروه های جایگزین کند و در صورت وجود یون H<sup>+</sup> کافی، یون فلز را آزاد کند. سپس، بازسازی مکان های فعال روی کیتوسان با محلول های اسید قوی (مانند HCl و HNO<sub>3</sub>) قابل دسترسی خواهد بود [۶۰]. با این حال، ظرفیت جذب پس از هر چرخه بازیابی کاهش می یابد که عمدتاً به دلیل هیدرولیز پلی ساکاریدها در سطح کیتوسان است [۶۱]. در مطالعه ای که دیجلاد و همکاران (۲۰۱۹) بر روی تهیه جاذب سبز و کم هزینه بیوکامپوزیت بر پایه آلژینات و آب پنیر (ALG-Aw) جهت حذف رنگ بنفش کریستالی از محلول های آبی انجام دادند، بیان کردند که این جاذب یک جاذب عالی جهت حذف رنگ بوده است. کریستال ویولت<sup>۵۶</sup> یک رنگ کاتیونی است و زمانی که این رنگ در آب حل می شود بسته به pH آب، رنگ بنفش تولید می کند. در حالی که در محلول های بسیار اسیدی زرد رنگ خواهد بود و هر سه نیتروژن دارای بار مثبت هستند. در محلول هایی با اسیدیته کمتر سبزرنگ و دارای دو پروتون است،

<sup>52</sup> jatropha

<sup>53</sup> Karanja

<sup>54</sup> Esterification

<sup>55</sup> Alginate

<sup>56</sup> Violet

در pH های خنثی دو پروتون اضافی به محلول داده می‌شود و یک نیتروژن با بار مثبت خواهد داشت. کریستال ویولت از طریق استنشاق، نوشیدن و تماس با پوست خطرناک است و باعث ایجاد سرطان و تحریک شدید چشم در انسان می‌شود [۶].

تاکنون، تهیه آلژینات جامد به صورت فیلم‌ها یا غشاها با ریختن محلول آلژینات سدیم در محلول آبی کلرید کلسیم (۳٪ وزنی) انجام شده است. جستجوی عوامل ژل‌زایی جدید کلسیم حاصل از زیست‌توده مانند آب پنیر اسیدی می‌تواند منجر به تشکیل مواد ارزان قیمت و جدید بر پایه آلژینات با خواص جدید شود. آب پنیر اسیدی به صورت تجاری از طریق تخمیر قندهای ذرت، ملاس و آب پنیر همراه با باکتری‌های اسیدلاکتیک تولید می‌شود. این محصول همچنین یکی از محصولات جانبی عمده صنایع لبنی است که به عنوان یک ماده ارزان قیمت برای تولید اسید لاکتیک عمل می‌کند و چندین کاربرد صنعتی دارد که مهم‌ترین آن‌ها استفاده از آن به عنوان ماده نگهدارنده و اسید در مواد غذایی و به عنوان پیش ماده پلیمرهایی مانند اسید پلی لاکتیک است. ماده کامپوزیت آب پنیر - آلژینات با استفاده از روش جدیدی که برای اولین بار در این کار توسعه یافته است تهیه شده است. محلول آب پنیر به عنوان حلال برای انحلال سدیم آلژینات و هم‌زمان فرم اسیدی آن به عنوان عامل ژل زنی که در آن دانه‌های کامپوزیت آلژینات-پنیر تشکیل می‌شود، در این مطالعه استفاده شده است. سپس یک محلول خنثی شده از آب پنیر (pH=7) با افزودن NaOH به دست آمد. از این محلول برای حل ۲٪ (وزنی/وزنی) آلژینات سدیم استفاده شد. سوسپانسیون به صورت قطره‌ای به حمام رسوبی حاوی آب پنیر اسیدی (pH = ۴/۶) اضافه شد. حداکثر ظرفیت جذب آن نزدیک به ۲۲۰ میلی‌گرم در گرم و بیست برابر بیشتر از ماده آلژینات تهیه‌شده با روش‌های ژل زنی معمولی و همچنین بسیاری از مواد دیگر است. این ظرفیت جذب بالا به دلیل تعدد عملکرد گروه‌های تولیدشده توسط حضور باکتری‌های لاکتیک، پروتئین‌ها و سایر ترکیبات موجود در ماتریس ترکیبی ALG-AW است. برای جاذب ALG-AW، ایزوترم غیرخطی ردلیچ - پترسون<sup>۵۷</sup> تشکیل یک لایه را نشان داد [۵۶].

کیتین یک کاپلی‌ساکارید<sup>۵۸</sup> است و به طور گسترده‌ای در سخت‌پوستان، قارچ‌ها، حشرات، گل مینا و نرم‌تنان وجود دارد. در حال حاضر، کیتین تجاری و کیتوزان عمدتاً از سخت‌پوستان (خرچنگ، میگو و غیره) استخراج می‌شوند. سالانه یک میلیون و ۲۰۰ هزار تن پوسته سخت‌پوستان در سراسر جهان به صورت کیتین و پروتئین فرآوری می‌شود که نه تنها مشکل دفع مواد زائد جامد را برطرف می‌کند و آلودگی محیط‌زیست را کاهش می‌دهد، بلکه مزایای اقتصادی و اجتماعی زیادی نیز به همراه دارد. کیتوسان، پلی [ (4 → 1) -2β-آمینو-۲-دئوکسی-دی-گلوکوپیرانوزا]، یک بیوپلیمر طبیعی کاتیونی، سلولزی با وزن مولکولی بالا است که از استیل شدن کیتین که در مواد کیتین فراوان است، به دست می‌آید. کیتوسان یک پلیمر غیر سمی، زیست سازگار، ارزان، آب‌دوست و زیست‌تخریب‌پذیر است [۶۲]. در مقایسه با کربن فعال، کیتوسان با هزینه کمتر، حاوی گروه‌های عملکردی آمینه و هیدروکسیل است و طیف وسیعی از میل جذب با آلاینده‌های مختلف، از جمله ترکیبات فنلی، رنگ‌ها و یون‌های فلزی را دارد. بنابراین با عملکرد جذب عالی، خواص فیزیکی و شیمیایی خوب، عملکرد شیمیایی پایدار، واکنش‌پذیری بالا، رفتار کلاته شدن مطلوب و انتخاب پذیری زیاد، به طور فزاینده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد و همچنین دارای پتانسیل و مزایای بیشتری نسبت به سایر مواد زیستی می‌باشد. از طرف دیگر کیتوزان به علت دارا بودن پیوندهای هیدروژنی با ساختار شبه کریستالی دارای خاصیت انحلال‌پذیری پایین است که از مزیت‌های دیگر آن به شمار می‌آید. مطالعات نشان می‌دهد که از جاذب‌های زیستی کیتوسان بسیار استفاده می‌شود و میل زیادی به جذب رنگ‌های مختلف دارد. کیتین را معمولاً تحت شرایطی به یک ستون جذب بستر ثابت با جذب پویا، به یک بستر یا ورق پودر تبدیل می‌کنند. علاوه بر این کیتوسان معمولاً در یک محلول اسیدی حل شده، بنابراین اگر در شرایط اسیدی اصلاح شیمیایی یا فیزیکی نشود، نمی‌تواند به عنوان یک جاذب تبدیل شود. کیتوسان با استفاده از اصلاح شیمیایی اتصال عرضی، می‌تواند خواص اصلی خود را حفظ کند و توانایی جذب و انتخاب آن را تا حد زیادی بهبود بخشد [۱۱]. همچنین ظرفیت جذب و فعالیت ضد باکتریایی کیتوسان را می‌توان با ترکیب با سایر نانوذرات فلزی، به ویژه نانوذرات دو فلزی مانند نانوذرات Fecore@Agshell افزایش داد. یکی دیگر از راه‌هایی که برای بهبود خواص سطحی کیتوسان انجام شده است، روش حک اثر یون آلاینده بر این پلیمر است که با این روش، جذب انتخابی

<sup>57</sup> Redlich -Patterson

<sup>58</sup> Copolysaccharide

یون آلاینده مورد نظر از میان چندین یون دیگر بهبود می‌یابد [۶۳].

در مطالعه‌ای الاجیر و همکاران [۶۴] به منظور پیشبرد دانش در سنتز جاذب‌های نانوساختاری برای استفاده در تصفیه فاضلاب، دانه‌های کیتوزان را با نانوذرات دو فلزی  $\text{Fecore@Agshell}$  اصلاح کرده و نانوکامپوزیت  $\text{CS-Fe@Ag}$  را تشکیل دادند. اثرات ضد باکتریایی قوی  $\text{Ag}$  در برابر طیف وسیعی از ریز جاندارها باعث می‌شود به‌عنوان یک ضد عفونی‌کننده سبز در نانوکامپوزیت برای تصفیه آب عمل کند در حالی که خواص جذب عالی، رسوب و خواص اکسیداسیون نانوذرات آهن باعث می‌شود که به‌عنوان یک اکسیدان شبیه به فنتون در فرآیند اکسیداسیون پیشرفته مربوط به تصفیه فاضلاب عمل کند. اشباع  $\text{Fecore@Agshell}$  به سطح  $\text{CS}$  موجب اثرات هم‌افزایی ترکیب  $\text{Fecore@Agshell}$  و  $\text{CS}$  می‌شود تا عملکرد نانوکامپوزیت  $\text{CS-Fe@Ag}$  را برای تصفیه فاضلاب بسیار افزایش دهد. با توجه به نتایج این مطالعه و بررسی پارامترهای کیفیت آب در شرایط مطلوب که شامل  $\text{BOD}_5$ ،  $\text{TDS}$  و  $\text{COD}$  با استفاده از نانوکامپوزیت  $\text{CS}$  خالص و  $\text{CS-Fe@Ag}$  هستند، نانوکامپوزیت  $\text{CS-Fe@Ag}$  در  $\text{COD}$  و  $\text{TDS}$ ،  $\text{BOD}_5$  به ترتیب با مقادیر ۵۰، ۶۰ و ۲۰ دارای تأثیر به‌سزایی در حذف آلاینده از فاضلاب است. معرفی نانوذرات  $\text{Fe@Ag}$  به ماتریس کیتوزان، بلورینگی آن را بهبود می‌بخشد و این ویژگی بر خواص فیزیکی و شیمیایی کیتوزان تأثیر بسزایی دارد. هم‌چنین، آغشته شدن  $\text{NP}$ های  $\text{Fecore@Agshell}$  به سطح  $\text{CS}$  ترکیبی از اثرات هم‌افزایی خواص ضد باکتریایی قوی  $\text{NPs}$ ، خواص اکسیداسیون  $\text{Fe NPs}$  و خواص  $\text{CS}$  برای افزایش بیش‌از‌حد عملکرد نانوکامپوزیت  $\text{CS-Fe@Ag}$  در بهبود پارامترهای کیفیت است.

هنگامی که مقادیر  $\text{pH}$  در جذب به‌وسیله کیتوسان بالاتر از ۸ باشد، میزان کاهش کدورت، کاهش می‌یابد و این به دلیل کاهش بارهای مثبت در سطح کیتوسان با افزایش  $\text{pH}$  اتفاق می‌افتد و در نتیجه جاذبه ذرات معلق با بار منفی را کاهش داده یا بار ذرات را معکوس کرده و آن‌ها را مجدداً تثبیت می‌کند. در نتیجه کدورت فاضلاب را افزایش می‌دهد [۶۴]. پس از جذب فلزات سنگین توسط بیوپلیمرها، جاذب، سمی و به‌سختی زیست‌تخریب‌پذیر می‌شود. در نتیجه اقتصاد جذب تا حد زیادی به کارایی بازسازی جاذب‌ها بستگی دارد [۶۵]. بسیاری از پلیمرهای زیستی مانند کیتوزان به‌عنوان پلیمرهای پاسخگو به  $\text{pH}$  طبقه‌بندی می‌شوند. سیستم‌های جذب فلز در مقادیر  $\text{pH}$  پایین، اکثر گروه‌های عاملی می‌توانند پروتونه شوند. این پدیده می‌تواند باعث ایجاد یک سطح دارای بار مثبت شود. در مقادیر  $\text{pH}$  بالاتر، پروتون‌زدایی و تفکیک گروه‌های عاملی، بار منفی سطوح بیوپلیمرها را افزایش می‌دهد. این پدیده می‌تواند جاذبه الکترواستاتیکی و نیروهای بین سطح دارای بار منفی و سطح مثبت یون‌های فلزی باردار را تقویت کند [۵۸].

قدرت و همکاران [۶۶] در زمینه‌ی سنتز کیتوسان- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  به بررسی کارایی این جاذب سبز در حذف آنتی‌بیوتیک اریترومایسین<sup>۵۹</sup> از محیط‌های آبی پرداختند. جهت اصلاح و پوشش‌دار کردن نانوذرات، ابتدا محلول کیتوسان تهیه گردید. ۰/۵ گرم از نانو ذرات آهن به محلول افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن مکانیکی به‌منظور اصلاح نانوذرات با بیوپلیمر کیتوسان هم زده شد. نانوذرات اصلاح‌شده با بیوپلیمر توسط یک میدان مغناطیسی خارجی جدا گردیده و سپس در آون خشک شد. فرآیند روکش‌دار شدن نانو ذرات موجب از بین رفتن خاصیت مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  نگردیده است. بنابراین می‌توان از میدان مغناطیسی خارجی جهت خارج کردن ذرات استفاده نمود. در این فرآیند با افزایش دوز جاذب‌ها میزان راندمان افزایش می‌یابد. این افزایش راندمان جذب در مورد نانوذرات اصلاح‌شده نسبت به نانو ذرات اصلاح‌نشده می‌تواند به دلیل افزایش سطح جاذب و یا افزایش دسترسی مولکول‌های اریترومایسین به منافذ کیتوسان باشد، به این صورت که افزایش جاذب باعث افزایش مکان‌های سطح تماس جاذب و افزایش بیشتر دسترسی به مکان‌های جذب توسط مولکول‌های اریترومایسین شده و منجر به افزایش جذب این ماده می‌شود. افزایش غلظت نانوذرات اصلاح‌شده مساحت بزرگ‌تر یا سایت‌های جذب بیشتری را برای یک غلظت ثابت اریترومایسین تا یک راندمان بهینه نسبت به جاذب کیتوسان فراهم کرده است. اما تأثیر آن روی ظرفیت جذب منفی بوده که ممکن است به دلیل اشباع نشدن جایگاه‌های فعال جاذب در طول فرایند جذب باشد. بررسی زمان تماس نشان داد که با افزایش

<sup>59</sup> Erythromycin

زمان تماس راندمان جذب بهتر شده و حالت افزایشی دارد [۶۷].

این پدیده را به این صورت می‌توان توجیه نمود که افزایش راندمان در زمان‌های اولیه به علت سطح بسستر بزرگ‌تر در دسترس جاذب‌ها است، اما بعد از رسیدن به زمان تعادل محل‌های خالی سطح هر دو جاذب اشغال شده و راندمان کاهش می‌یابد، با این تفاوت که به علت تخلخل‌پذیری بیشتر ساختار کیتوسان اصلاح‌شده، میزان جذب آلاینده به‌طور چشمگیرتری افزایش یافته است. اختلاف معنی‌دار در راندمان حذف اریترومايسين توسط روش جذب با کیتوزان اصلاح‌شده با نانوذرات آهن نسبت به کیتوسان را می‌توان به تخلخل‌پذیری، نسبت سطح بیشتر و تعامل فیزیکوشیمیایی بهتر ساختار نانو با اریترومايسين نسبت به کیتوزان نسبت داد. با توجه به مسائل فوق می‌توان از کیتوسان اصلاح‌شده با نانوذرات مغناطیسی آهن به‌عنوان یک جاذب سبز مؤثرتر نسبت به کیتوسان در حذف آنتی‌بیوتیک اریترومايسين بهره برد [۶۸]. در پژوهش‌های دیگر نیز اثر پوشش دهی با نانوذرات  $Fe_3O_4$  در افزایش ظرفیت جذب و به‌علاوه جداسازی یون‌های سرب از جاذب و احیای مجدد پس از جذب به‌وسیله این روش مورد مطالعه قرار گرفته است [۶۳].

سلولز از فراوان‌ترین بیوپلیمر طبیعی است که تجدیدپذیر و غیر سمی است. ساقه گیاهان از مواد سلولزی هستند که از سلولز، همی سلولز و لیگنین تشکیل شده‌اند. جاذب‌های سلولزی این مهارت را دارند که تقریباً همه شرایط سبز بودن را برآورده کنند [۶۹]. مطالعات نشان می‌دهد که این مواد دارای ظرفیت جذب بالا، سازگار با محیط‌زیست و ارزان هستند. مواد مبتنی بر سلولز به دلیل در دسترس بودن فراوان، سهولت اصلاح و پتانسیل کاربرد و تجزیه زیستی توجه قابل‌ملاحظه‌ای را برای تصفیه آب به دست آورده‌اند. علاوه بر این، سطح سلولز شامل بسیاری از گروه‌های هیدروکسیل است که ترکیب قطعات شیمیایی را تسهیل می‌کند، در نتیجه جذب آلاینده را بهبود می‌بخشد و تعداد بی‌شماری از گروه‌ها یا مولکول‌های عملکردی را بر روی ساختار سلولزی پیوند زده و در نتیجه آلاینده‌ها را بی‌حرکت می‌سازد. هیدروکسیل‌های موجود در سلولز واکنشی هستند و به راحتی می‌توان آن‌ها را از طریق واکنش‌های مختلف مانند استری شدن، هالوژناسیون، اکسیداسیون و اتریفیکاسیون تغییر داد [۷۰]. چنین اصلاحاتی به‌طور قابل توجهی خواص سلولز از جمله قابلیت جذب و تبادل یونی را بهبود می‌بخشد. پس از اصلاح شیمیایی، ظرفیت جذب این جاذب‌ها در نتیجه افزایش مکان‌های اتصال فعال بر روی سطح و افزودن گروه‌های عملکردی جدید که جذب بیشتر آلاینده‌ها را ترجیح می‌دهند، افزایش می‌یابد. هنگامی که اندازه جاذب به مقیاس نانو کاهش می‌یابد، سطح ویژه با خاصیت جاذب پلی‌ساکاریدی به افزایش ظرفیت جذب کمک می‌کند. به کار بردن اصلاحات ساختاری برای بهبود خواص موجود مواد سلولزی یا افزودن پتانسیل‌های جدید به این ماده موجب افزایش کارایی آن در مبحث تصفیه آب می‌شود [۷۱]. همچنین پیش تصفیه جاذب‌های مبتنی بر سلولز می‌تواند لیگنین، همی سلولز را حذف کرده و در نتیجه کریستالینته سلولز را کاهش دهد. برای بهبود خواص جذب سلولز و ایجاد ساختار متخلخل مناسب جاذب‌ها الیاف سلولزی را در حلال‌های منتخب حل کرده و بازسازی آن‌ها را در حضور عامل ایجادکننده منافذ (کربنات کلسیم در اندازه نانو) انجام می‌دهند. پژوهشگران با تبدیل سلولز به سلولز استات<sup>۶۰</sup> و سپس ساخت کامپوزیت سلولز استات - نانومگنزدی اکسید به جاذبی با ظرفیت جذب بالا دست یافتند. ساخت نانو بلور سلولز کربوکسیلاته و کامپوزیت مغناطیسی همین جاذب یکی دیگر از تلاش‌هایی است که برای اصلاح سلولز و بهبود خواص آن انجام شده است که البته ظرفیت جذب نوع غیر مغناطیسی آن بالاتر است [۶۳].

از جمله مطالعات صورت گرفته در زمینه‌ی جاذب‌های سلولزی مشتق شده با سایر ترکیبات می‌توان به مطالعه‌ای که لیانگ و همکارانش [۷۰] در جذب  $CO_2$  به‌وسیله جاذب سبز آئروژل<sup>۶۱</sup> نانو الیاف سلولزی که جاذبی مشتق شده از پلی متاکریلیک<sup>۶۲</sup> اسید-کو-۲- دی متیل آمینو اتیل متاکریلات<sup>۶۳</sup> و نانو الیاف سلولزی کربوکسیله شده است و با استفاده از روش ژلاسیون به‌صورت مرحله‌ای تهیه می‌شود، اشاره کرد. این آئروژل رفتار جذب  $CO_2$  را به سمت رنگ‌های آنیونی با سرعت جذب سریع و ظرفیت جذب بالا و همچنین خواص مکانیکی رضایت بخشی به نمایش می‌گذارد. با تحریک  $CO_2$ ، آئروژل باردار به علت ساختار ریز متخلخل و در نتیجه ایجاد سطوح با سطح خاص بالا می‌تواند به‌طور انتخابی رنگ‌های آنیونی را از محلول‌های آبی بر اساس

<sup>60</sup> Acetate

<sup>61</sup> Aerogel

<sup>62</sup> Methacrylic

<sup>63</sup> Methacrylate

فعل وانفعالات الکترواستاتیک جذب کند. پس از تحریک CO<sub>2</sub>، به دلیل سطح وسیع و مکان‌های فعال فراوان، آئروژل پروتون شده می‌تواند به سرعت از طریق برهم‌کنش الکترواستاتیک، رنگ‌های آنیونی را جذب کند. به علت دارا بودن خواص مکانیکی خوب و قابلیت بازیافت فوق‌العاده این جاذب، به دلیل عملکرد جذب آن حتی بعد از بیست چرخه نیز می‌تواند حفظ شود. به دلیل ویژگی "سبز" این جاذب در واکنش‌پذیری و جذب CO<sub>2</sub>، فرآیندهای چرخه جذب/دفع پی‌درپی هیچ محصول جانبی تولید نکردند. بر این اساس، نانوفیبریل آئروژل سلولز پاسخ‌دهنده CO<sub>2</sub> می‌تواند یک ماده جاذب امیدوارکننده برای حذف رنگ‌های آنیونی در تصفیه پساب باشد [۷۲]. اصلاح مواد سلولزی با محلول‌های بازی باعث می‌شود در خلل و فرج‌های جاذب‌های پایه سلولزی نفوذ کند و سلولز نوع ۱ به نوع ۲ تبدیل شود. از طرفی با ورود عوامل اسیدی و بازی، کریستالیت سلولز کاهش یافته و باعث می‌شود که سطح مخصوص و تخلخل جاذب افزایش یابد که همه این عوامل باعث افزایش میزان جذب می‌شود [۷۱].

اخیراً، مواد هوشمند پلیمری، از جمله مواد مقاوم در برابر حرارت و pH، توسط بسیاری از محققان مورد مطالعه قرار گرفته است و می‌تواند در زمینه‌های فناوری بایو و داروسازی مورد استفاده قرار گیرد. پلی‌ایزوپروپیل آکریل آمید<sup>۶۴</sup>، یک پلیمر منحصر به فرد با دمای بحرانی پایین‌تر محلول (LCST) در ۳۲ درجه سانتی‌گراد، پلیمری معمولاً حساس به حرارت می‌باشد که به‌عنوان یکی از مواد پاسخگو به حرارت استفاده می‌شود. وقتی دمای محیط زیر LCST باشد، زنجیره‌های پلیمری در آب متورم می‌شوند. در بالای LCST، بخش‌های پلیمری آبگریزتر شده و در آب نامحلول می‌شوند. به‌غیر از دما، pH نیز در رفتارهای جذب و دفع جاذب بسیار مهم است. پلیمرهای معمولی پاسخگو به pH، پلی‌اسید اکریلیک (PAA) و پلی (۴-وینیل پیریدین)<sup>۶۵</sup> (P<sub>4</sub>VP) ، پایدارتر هستند و می‌توانند ظرفیت اتصال بالاتری را در مقایسه با انواع پلیمرها با وزن مولکولی کم حاوی کربوکسیل یا تیول<sup>۶۶</sup> ارائه دهند [۷۳].

جدول ۳ مقایسه‌ی جاذب‌های سبز پلیمری، شرایط و ظرفیت جذب در پژوهش‌های مختلف

مرجع	ویژگی‌ها	هم‌دمای جذب	بیشینه ظرفیت جذب (mg/g)	آلاینده	جاذب
[۷۴]	pH=۹ - ۵۵ درجه سانتی‌گراد- غلظت آلاینده ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر - توانایی بازیابی ۸۴٫۵٪ پس از پنج چرخه پی‌درپی جذب و دفع رنگ - مناسب جهت استفاده مجدد در جذب رنگ کاتیونی- افزایش جداسازی به دلیل برهمکنش الکترواستاتیک بین ذرات رنگ‌دانه مثبت و گروه‌های عملکردی منفی.	فروندلیچ	۱۸٫۲۶	رنگ مالاکیت <sup>۶۷</sup> سبز ۶۸	هیدروژل مبتنی بر نشاسته
[۷۵]	pH=۶ - ترکیب شیمیایی خمیر کاغذ مانند لیگنین مؤثر در کیفیت جذب جاذب- عملکرد جاذب سلولزی نزدیک به کانی‌های رسی- آزادسازی لیگنین با افزایش pH.	لانگمویر	۹۱٫۲۱	رنگ نساجی	میکروالیاف سلولزی حاصل از بازیافت کاغذ روزنامه
[۷۶]	pH=۶٫۵- بهترین برازش داده‌های سینتیکی با مدل شبه مرتبه دوم- راندمان حذف جاذب ۹۵٫۳ - بازیابی جاذب با راندمان ثابت تا ۶ سیکل جذب و دفع.	لانگمویر	۱۶۸٫۵ ۱۸۲٫۵	Cd (II) Pb (II)	کیتوسان-کربوکسی متیل سلولز با پیوند متقابل آرژنین <sup>۶۹</sup>

<sup>64</sup> Poly-N-isopropyl acrylamide

<sup>65</sup> Vinyl pyridine

<sup>66</sup> thiol

<sup>67</sup> malachite

<sup>68</sup> malachite green

<sup>69</sup> arginine

[۷۷]	pH=۷- سینتیک جذب مدل شبه مرتبه اول و انتشار درون ذره‌ای- زمان جذب تعادلی ۶ ساعت- جاذبی با عملکرد دوگانه، حذف رنگ سمی کریستال بنفش کاتیونی (CV) از محلول آبی و مهار رشد ریز جاندارهای بیماری‌زا.	لانگمویر	۵۵۵,۶	رنگ کریستال و پولت	شبکه متقابل کیتوسان و صمغ زانتان
[۷۸]	pH=۶,۵- مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم- بازیابی جاذب تا ۱۷ سیکل تکرار با مجموع ۱۲۹۳,۳۸ گرم در گرم جذب در چرخه‌های متعدد - جذب کارآمد با جاذب همی سلولزی استیلته <sup>۷۰</sup> و دی کربوکسیله.	فروندلیچ	۴۵۶,۲۳	مالاکیت گرین (MG)	جاذب رنگی هموسولوز
[۷۹]	معادله سینتیک شبه مرتبه اول- تنظیم درجه اتصال عرضی با نقش مؤثر کمپلکس ضعیف (II) NH <sub>2</sub> -Ca - نقش مؤثر گروه آمینه به‌عنوان مکان فعال برای جذب یون‌های فلزی- جاذبی با مورفولوژی یکنواخت جهت کاربرد در ستون‌های پر شده.	لانگمویر	۴۷,۱	Pb(II)	میکروسفر کلسیم/ کیتوسان Ca(II)-CS
[۸۰]	pH=۵,۸- بازیابی جاذب با محلول شستشوی ۰,۱HCl مولار- حداکثر حذف سرب (II) و مس (II) ۸۷٪ و ۸۳٪- شرایط بهینه جذب مکانیکی ۷ ساعت زمان اکسیداسیون، غلظت اولیه خوراک ۱۰ppm - تمایل بیشتر غشاهای تثبیت‌شده با DETA به یون‌های Pb <sup>2+</sup> نسبت به یون‌های Cu <sup>2+</sup> تحت شرایط غیررقابتی و رقابتی.	لانگمویر فروندلیچ	۳۰۳,۰۳	سرب (II) مس (II)	غشای سلولزی UF بازسازی‌شده با لیگاند دی اتیلن تریامین <sup>۷۱</sup> (DETA)
[۸۱]	pH= ۶,۸- ثابت نگه‌داشتن بیش از ۹۵٪ ظرفیت جذب اولیه جاذب پس از ۱۰ چرخه بازسازی- کاربرد میدانی جاذب برای حذف آرسنیک از آب‌های زیرزمینی.	لانگمویر	۶۵,۵	As(V) As(III)	نانو ذرات کیتوسان مغناطیسی
[۸۲]	pH=۷,۲- فرآیند جذب گرمازا مطابق مدل درجه دوم با کاهش آنتروپی- بازسازی آسان جاذب با پلی اتیلن گلیکول- بازیابی جاذب ۹۷٪	فروندلیچ لانگمویر	۵۰	رنگ مالاکیت سبز	سلولز
[۸۳]	تناسب بهتر مدل شبه مرتبه اول در توصیف سینتیک جذب - جذب جاذب کربن فعال / کیتوزان نسبت به کربن فعال بکر- کامپوزیت‌های AC/CS/PVA علی‌رغم داشتن بازده تولید پایین، نرخ جذب و درجه تورم برتر- کیتوسان مؤثر در افزایش جذب- پلی ونیل الکل مؤثر در افزایش سرعت سینتیک- نقش اتصال متقابل مولکول‌های CS و PVA در بهبود پایداری فیزیکی شیمیایی.	لانگمویر فروندلیچ	۴۶۸,۷	رنگ متیلن بلو	ترکیب کربن فعال دانه‌ای با کیتوسان / پلی ونیل الکل
[۵۸]	pH=۷-۵- جذب مس از محیط‌های آبی به‌شدت وابسته به pH- گرماگیر بودن جذب مس توسط بیوپلیمرها- رایج بودن اسیدهای	لانگمویر	۷۱۹,۳	Cu	کامپوزیت کیتوزان/ کلینوپتیلولیت

<sup>70</sup> acetyl<sup>71</sup> Triamine

	معدنی قوی مانند $HCl$ ، $HNO_3$ ، $H_2SO_4$ و همچنین مشتقات EDTA برای استخراج یون-های مس- گروه‌های عملکردی $-NH_2$ ، $-O$ ، $-COOH$ ، $NH_2$ و جذب گرماگیر- پیروی الگوی جذب از مدل شبه مرتبه دوم.				
[۸۴]	$pH = 5.5$ - در حضور پلی (اتیلن گلیکول) که به‌عنوان عامل مولد تخلخل- افزایش جذب در حالت متخلخل نسبت به حالت متراکم- از اثرات تخلخل افزایش تراکم مکان‌های فعال، میل ترکیبی آب و زبری سطح- افزایش خواص جذبی CS/PVA با درج PEG عمدتاً به دلیل کاهش مقاومت انتقال جرم، افزایش در زبری سطح و افزایش دسترسی یون‌ها به سایت‌های جذب.	-----	۲۶,۲	Cu(II)	کیتوزان/ پلی (وینیل الکل)
[۸۵]	$pH = 4$ - زیست سازگاری بالای هیدروژل با مشاهدات اتصال سلولی- پروتونه شدن گروه‌های آمینو کیتوسان در محیط اسیدی و آب‌دوستی بیشتر جاذب و گسترش شبکه هیدروژل به دلیل دافعه‌های الکترواستاتیکی - انتشار و انحلال به ترتیب به‌عنوان مکانیسم‌های اصلی انتشار دارو- کاربرد جاذب در آزادسازی کنترل‌شده داروها در پانسمان‌های هوشمند زخم و کاربردهای دارویی.	-----	۸۴,۴۹	فعالیت ضد باکتریایی	هیدروژل مبتنی بر کیتوسان حاوی ترکیبات سیکلودکسترین یا نانوامولسیون‌های روغن آویشن
[۸۶]	$pH=4$ - جرم جاذب $0.47$ گرم و غلظت اولیه آلاینده $70$ میلی‌گرم در لیتر - مدل سینتیکی شبه درجه دوم- فرآیند جذب خودبه‌خودی- جاذب اصلاح‌نشده دارای ظرفیت جذب کمتر و سرعت جذب کندتر- انرژی بیشتر برهمکنش جاذب اصلاح‌شده بر اساس محاسبات دینامیک مولکولی.	فروندلیچ	۱۴۲,۸۵	رنگ	کیتوسان/ پلی‌وینیل الکل اصلاح‌شده با نانوساختارهای ZIF-8 و اتیلن دی‌آمین (EDA)
[۸۷]	$pH=8$ - جذب آرسنات توسط کیتوسان بسیار سریع توسط تبادل آنیونی (کمتر از $10$ دقیقه) - راندمان جذب در غلظت‌های پایین $7.97\%$ - جذب گرمازا و کنترل توسط عوامل آنتالپیک- جاذبی با هزینه کم و ضایعات کم- سنتز سبز بدون استفاده از حلال‌های آلی.	لانگمویر	۴۲	As	کیتوسان نامحلول پروتونی شده
[۷۱]	بهبود جاذب با پیوند NIPAM یک مونومر حساس به دما از طریق پلیمریزاسیون رادیکال آزاد روی کره‌های MFC- گروه‌های کربوکسیل پیوندی روی الیاف سلولز عامل کلیدی ظرفیت برتر جاذب- افزایش بازده جاذب با پلیمریزاسیون در ماکروویو.	لانگمویر فروندلیچ تمکین	۳۰۳,۰۳	رنگ متیلن بلو	فیبرهای حل شده سلولز/ سلولزهای میکروفیبریل شده (MFC)
[۷۳]	$pH=7$ - دمای $30$ درجه سانتی‌گراد- غلظت رنگ متیلن بلو $10$ ppm - بازده بازسازی خوب جاذب در چهار چرخه جذب و دفع متوالی- نیتروژن کاتیونی گروه آمین رنگ در تعامل با	لانگمویر	۰,۷۶۱	رنگ متیلن بلو	کو پلیمر پلی وینیل الکل / پلی (متیل متاکریلات)

					بخش آنیونی جاذب سنتز شده از طریق برهم کنش الکترواستاتیک-درصد حذف رنگ ۷۶٪.
					برای pH= ۵,۵ و pH= ۷ جاذب آرد برنج و جاذب آرد گراهام- رفتار انتخابی خوب
[۸۸]	لانگمویر	۱۷۳,۲۴ ۱۵۱,۲۷	رنگ آنیونی سمی کپسوله متیل اورنج	جاذب‌های پلیمری آرد برنج و آرد گراهام	جاذب آرد گراهام- رفتار انتخابی خوب کربوهیدرات طبیعی زیست تخریب پذیر به عنوان جاذب- دفع رنگ جذب شده با استفاده از اتانول.
					pH= ۶- بازیابی جاذب در پنج چرخه- تعامل گروه‌های هیدروکسیل (OH <sup>-</sup> ) و آمینو (NH <sub>2</sub> <sup>-</sup> )
[۸۹]	فروندلیچ لانگمویر	۰,۰۴۵	Cu <sup>2+</sup>	هیدروژل کیتوسان- پلی وینیل الکل- پلی وینیل الکل/کیتوسان	بین جاذب و آلاینده- افزایش ظرفیت جذب مس در جاذب کیتوسان نسبت به جاذب پلی وینیل الکل/کیتوسان و جاذب پلی وینیل الکل- تأثیر مستقیم زمان بر ظرفیت جذب- فرآیند جذب شیمیایی.

جدول ۴ مقایسه کمی تعدادی از جاذب‌های سبز پلیمری

منابع	ثابت سرعت سینتیک جذب (l/mg)	مقدار جاذب مصرفی (mg/l)	مقدار آلاینده (mg/l)	دمای جذب	جاذب
[۷۵]	۰,۰۵	۲۰۰۰	۲۰۰	۲۰	میکروالیاف سلولزی حاصل از بازیافت کاغذ روزنامه
[۷۷]	۰,۰۰۳۶	۹۴,۴	۴۵۰	۳۰	شبکه متقابل کیتوسان و صمغ زانتان
[۸۸]	۱,۴۷	۲۰	۱۰	۲۸	جاذب‌های پلیمری آرد برنج و آرد گراهام
[۷۸]	۱,۰۳۶	۱۰۰	۱۰۰	۵۰	جاذب رنگی هموسولوز

### ۳-۴- پسماندهای حیوانی

نقش پسماندهای حیوانی در حذف یون‌های فلزات سنگین از پساب‌هایی با منشأ صنعتی مبحث مناسبی جهت بررسی است. در میان انواع فضولات حیوانات، استخوان‌های حیوانات، پوسته خرچنگ، پر مرغ، شاخ حیوان و... به عنوان مواد خام امیدوارکننده برای توسعه جاذب با منشأ زیستی<sup>۷۲</sup> برای حذف شناسایی شده‌اند [۹۰]. مصرف جهانی تخم‌مرغ بسیار زیاد است که منجر به در دسترس بودن مقدار زیادی ضایعات دور ریخته شده، به ویژه پوسته تخم‌مرغ (ES) و غشای پوسته تخم‌مرغ (ESM) می‌شود. پوسته تخم‌مرغ و غشای داخلی آن در اشکال طبیعی و همچنین اصلاح شده شیمیایی نتایج عالی برای حذف گروه‌های مختلفی از رنگ‌ها، اسید اگزالیک<sup>۷۳</sup>، فنل، آفت کش‌ها، اسید هیومیک<sup>۷۴</sup>، داروها، سورفکتانت‌ها<sup>۷۵</sup>، PAHها، فلزات سنگین، گران‌بها و سبک، اکتینیدها<sup>۷۶</sup>، فلوراید‌ها و غیره داشته است. در سال‌های اخیر پوسته تخم‌مرغ و غشای داخلی پوسته آن به صورت پودری به نانوذرات تغییر یافته است و به عنوان جاذب در کاربردهای مختلف استفاده می‌شود [۹۱].

در طی پژوهشی که توسط رحمانی و همکارانش [۱۱۲] انجام شد، از پسماندهای حیوانی، مانند پر مرغ برای حذف یون‌های مختلف و فلزات سنگین مانند کادمیوم، سرب، مس، نیکل و روی استفاده شده است. همچنین به منظور فعال‌سازی پر مرغ از ضایعات دیگر همان صنعت مانند پوسته تخم‌مرغ (پس از هضم اسیدی) استفاده کردند. در این تحقیقات همچنین برای کاهش

<sup>72</sup> biological

<sup>73</sup> oxalic

<sup>74</sup> Humic

<sup>75</sup> Surfactants

<sup>76</sup> Actinides

زمان صرف شده و راحتی کار، کربن فعال به دست آمده را مغناطیسی کردند تا بعد از جذب یون‌های فلزی سنگین و سمی، با آهنربا به راحتی از محلول جدا شود. با توجه به آزمایش‌های انجام شده مشخص شد که این نوع از جاذب دارای گروه‌های عاملی  $\text{OH}$  و  $\text{NH}_2$  است که برای تعامل با یون‌های فلزی سنگین مفید است. در این مطالعه تأثیر pH بر روی جاذب را نیز بررسی کردند و مشخص شد که حداکثر جذب در  $\text{pH}=5/5$  برای یون‌های سرب، کادمیوم، روی و مس رخ داده است. چون با تغییر pH گروه‌های عاملی روی سطح جاذب نیز دچار تغییر می‌شوند. مطالعات نشان می‌دهد که جاذب جدید از ظرفیت جذب بالایی برای یون‌های فلزی برخوردار است و روند جذب به صورت سریع و خودبه‌خودی است [۱۲]. لی و همکاران [۹۲] یک  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  مشتق از پوسته تخم‌مرغ را به عنوان یک جاذب سبز مؤثر برای جذب حذف آنتی‌بیوتیک داکسی‌سایکلین<sup>۷۷</sup> و بازیافت بعدی آن برای استفاده دوره‌ای گزارش دادند. جاذب سبز پس از جداسازی مغناطیسی از آب و بهبود با اسید مورد استفاده قرار گرفت. محققان گزارش کردند که جاذب سبز پوسته تخم‌مرغ ساختار چارچوب سه‌بعدی را تشکیل می‌دهد که متشکل از الیاف به هم پیوسته و نفوذی متشکل از نانوذرات  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  با گروه‌های عملکردی حاوی اکسیژن سطحی فراوان بر روی سطح آن‌ها است. در مطالعه‌ای که ال حداد و همکاران [۹۳] بر روی پودر استخوان حیوانات به عنوان جاذب سبز جدید در حذف رودامین بی<sup>۷۸</sup> از محلول‌های آبی انجام دادند، نتایج حاکی از آن بود که پودر استخوان حیوانات یک جاذب کم‌مصرف جدید امیدوارکننده برای حذف رودامین بی از محلول‌های آبی است. رودامین بی اغلب به عنوان مسیر یاب رنگدانه درون آب برای تعیین سرعت و جهت جریان و انتقال استفاده می‌شود. نتایج نشان داد که جذب رودامین بی از ایزوترم مدل لانگمویر پیروی می‌کند. مطالعات ترمودینامیکی نشان داد که جذب رنگ بر روی پودر استخوان حیوانات یک واکنش خود به خودی، گرمازا و فیزیکی است و تعادل جذب رنگ پس از ۶۰ دقیقه از زمان تماس به سرعت حاصل می‌شود. نتایج مشخصه و فاکتورهای جداسازی بدون بعد نشان داد که می‌توان از پودر استخوان حیوانات به عنوان جایگزینی برای جاذب‌های تجاری در حذف رودامین بی از محلول‌های آبی و فاضلاب استفاده کرد [۹۳]. در مطالعه‌ای که انگوین و همکاران [۹۴] بر روی کاربرد پسماندهای کود مرغ در تولید جاذب ستون جذب  $\text{CO}_2$  انجام دادند، در این مطالعه جذب با استفاده از فعال سازی شیمیایی بیوچار با قراردهی پسماند کود مرغ در راکتور پیرولیز و با استفاده از  $\text{HNO}_3$  و  $\text{NH}_3$  و کربن سازی مورد مطالعه قرار گرفت. تحت شرایط جذب بهینه، حداکثر ظرفیت حذف  $\text{CO}_2$  به وسیله جاذب پسماند کود مرغ با کاهش دمای عملیاتی و افزایش غلظت  $\text{CO}_2$  بهبود بیشتری یافت. بیوچار حاصل از پیرولیز پسماند کود مرغ از راکتور جمع‌آوری شده و در ابتدا با یک محلول  $\text{HNO}_3$  با نسبت جامد/مایع ۱:۱۰ مخلوط شده و به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. این ترکیب با سانتریفوژ از فاز آبی جدا شده و کاملاً با مخلوطی از  $\text{NaOH}$  ۰٫۱ مولار و سپس آب دیونیزه شده شست‌وشو داده شد تا pH محلول به ۶ رسید. سرانجام ترکیب اسیدی شده در یک راکتور لوله کوارتز قرار گرفت و با گاز آمونیاک بی آب (حداقل خلوص  $< 99.99\%$ ) به مدت یک ساعت در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد اصلاح شد. اولادیپو و همکاران [۹۵] بیوچارهای پسماند استخوان مرغ را برای حذف آنتی‌بیوتیک (تتراسایکلین) از فاضلاب مصنوعی تهیه کردند. برای افزایش کاربرد بیوچار به عنوان جاذب آماده شده، نویسندگان بیوچار مغناطیسی را از طریق مسیر سنتز زیستی الهام گرفته از سایر مطالعات، در حضور مگنتیت تهیه کردند. قدرت انتخاب و جذب جاذب مغناطیسی برای تتراسایکلین در یک سیستم چند جزئی ترکیبی تتراسایکلین و رنگ رودامین به‌طور قابل توجهی بالاتر از بیوچار اصلاح نشده بود. بیوچارهای اصلاح شده مغناطیسی یک جاذب جایگزین اقتصادی مناسب برای تصفیه فاضلاب‌های دارویی محسوب می‌شوند. در مقایسه با جاذب‌های دیگر، دانه‌های بیوچار پسماند کود مرغ حداکثر ظرفیت جذب  $\text{CO}_2$  را به اندازه چارچوب آلی فلز (MOF) نشان دادند. این نتایج پتانسیل این جاذب را به عنوان جاذب جایگزین برای جذب  $\text{CO}_2$  نشان می‌دهد. افزون بر این از مزایای دیگر آن می‌توان به فرآیند تولید ساده برای دانه‌های بیوچار پسماند کود مرغ، در مقایسه با کربن فعال تجاری، در دسترس بودن گسترده مواد اولیه پسماند و مدیریت هم زمان پسماند اشاره کرد [۹۴].

<sup>77</sup> Doxycycline<sup>78</sup> Rhodamine B

جدول ۵ مقایسه‌ی جاذب‌های سبز حاصل از صنایع طیور، شرایط و ظرفیت جذب در پژوهش‌های مختلف

مرجع	ویژگی‌ها	هم‌دمای جذب	بیشینه ظرفیت جذب (mg/g)	آلاینده	جاذب
[۹۶]	دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد- غلظت آلاینده ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر- سهولت کلسیناسیون و تبدیل $\text{CaCO}_3$ به $\text{CaO}$ - تنظیم pH به حالت خنثی- افزایش ظرفیت جذب با افزایش غلظت آلاینده- جاذب در دسترس- عدم وجود عناصر تشکیل‌دهنده سمی و خطرناک در آن.	----	۲,۱	$\text{H}_2\text{S}$	پوسته تخم‌مرغ کلسینه شده
[۹۷]	pH=۱۱- اثربخشی بهتر پوسته تخم اردک نسبت به پوسته تخم مرغ و پوسته تخم بلدرچین - توانایی بهتر پوسته نانو متخلخل تخم اردک در ایجاد محل اتصال در سطح به منظور جذب فلزات سنگین و خنثی‌سازی اسیدیته آب - افزایش pH و خاصیت قلیایی با اتصال یون‌های بی کربنات به یون‌های هیدروژن- درصد حذف ۶۰٪.	لانگمویر	۱۶۶,۲۵	فلزات سنگین- اسیدیته آب	پوسته تخم مرغ
[۹۸]	پیروی داده‌های جذب از سینتیک درجه دوم نشان‌دهنده تعامل شیمیایی بین $\text{Cu}^{2+}$ و سطح بار منفی بیوجار کود- افزایش ظرفیت جذب به علت ویژگی‌های ساختاری نامنظم و گروه‌های بزرگ حاوی اکسیژن.	فروندلیچ	۴۴,۵۰	$\text{Cu}^{2+}$	بیوجار حاصل از کود طیور
[۹۹]	pH=۵- دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد- جذب شیمیایی- فرآیند جذب سریع و وقوع فرآیند در سطح جاذب- جاذبی اسیدی و متشکل از کراتین با قابلیت جذب عالی.	سیپس	۴,۳۱	$\text{Zn}^{2+}$	پر مرغ
[۱۰۰]	pH=۵- مدل شبه مرتبه دوم با مکانیسم جذب گرماگیر- افزایش جذب یون فلزی با افزایش pH، دما و غلظت یون فلزی- افزایش مقدار دفع مس با کاهش pH و افزایش غلظت سدیم- بیش‌ترین میزان دفع ۲۱,۷ در pH=۲.	لانگمویر	۱۵۰,۷	$\text{Cu}^{2+}$	استخوان ماهی
[۱۰۱]	pH=۷- زمان تعادل ۳۰ دقیقه - افزایش میزان حذف با افزایش غلظت رنگ و زمان تماس- کاهش درصد جذب با افزایش مقدار جاذب.	لانگمویر فروندلیچ	۴۰-۷۰	آلیزارین آمینوآنتراکینون ۷۹	پوسته تخم مرغ
[۱۰۲]	pH=۴- مشاهده اثر مثبت کاتیون‌ها بر ظرفیت جذب- جذب خودبه‌خودی و گرماده- بهترین جاذب زیستی حاصل از صنایع ماهیگیری جهت جذب فلزات سنگین و سزیم از پساب‌های مایع.	لانگمویر لاگرگرن	۱۸,۳۳	Pb	پوسته آرکا <sup>۸۰</sup>
[۱۰۳]	pH=۶,۹- جذب آرسنات را از طریق برهمکنش‌های الکترواستاتیک- تأثیر استری شدن غشای پوسته تخم مرغ در افزایش ظرفیت جذب تا ۲۰۰ برابر- گزینش پذیری بالای جاذب- اصلاح سطح جاذب با تمرکز بر گروه‌های عملکردی خاص.	لانگمویر	۰,۷۹	As	غشای پوسته تخم‌مرغ

<sup>79</sup> Alizarin Aminoanthraquinone<sup>80</sup> Arca

[۱۰۴]	<p>pH=۶- توصیف با مدل‌های شبه مرتبه اول و دوم- حذف فلز توسط جاذب به صورت ریز رسوب کربنات‌های فلزی با جذب روی کیتین در سطح جاذب- امکان دفع و استفاده مجدد از جاذب با استفاده از ۰,۱ مولار هیدروکلراید.</p>	لانگمویر	۶۹,۹ ۱۲۳,۷	Mn (II) Zn (II)	پوسته خرچنگ
[۱۰۵]	<p>pH=۶- تبعیت سینتیک از مدل لاگ‌رگن از مدل شبه درجه دوم- افزایش جذب کادمیوم و افزایش تبادل یونی به دلیل وجود کلسیم در جاذب و شباهت شعاع یونی این دو با یک دیگر- گروه‌های عملکردی اصلی OH, C=O, C-C, C=C.</p>	لانگمویر	۱۶,۶۶	Cd	پوسته حلزون
[۱۰۶]	<p>pH&gt;۴- افزایش ظرفیت جذب زیستی با افزایش غلظت اولیه یون فلزی در محلول و کاهش ظرفیت جذب با افزایش دوز جاذب- وجود برهمکنش الکترواستاتیکی بین گروه‌های دارای بار منفی در دیواره‌های زیر پایه و کاتیون‌های فلزی.</p>	لانگمویر فروندلیچ	۲۹,۱	Pb <sup>2+</sup>	سرگین گاو

### ۳-۵- جلبک‌ها، ریزجلبک‌ها و قارچ‌ها

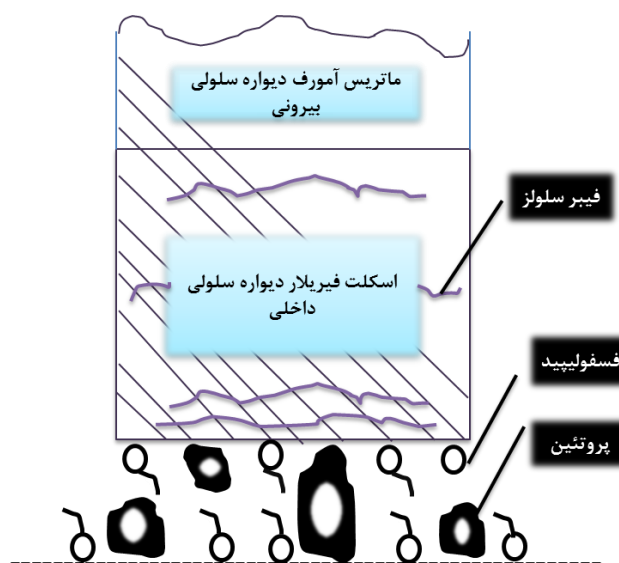
یکی از فراوان‌ترین و در دسترس‌ترین منابع طبیعی در زیست‌بوم‌های گرمسیری جلبک است. جلبک‌ها منابع زیستی هستند که در بسیاری از نقاط جهان در دسترس هستند. جلبک‌های دریایی به دلیل مساحت سطح بزرگ‌تر، مزایای متعددی جهت جذب زیستی دارند. همچنین حاوی بسیاری از مکان‌های اتصال فلزی چندمنظوره برای کمپلکس‌های فلزی، کاتیونی و آنیونی هستند که این یک پایه مناسب برای تولید جاذب زیستی است. مکان‌های بالقوه اتصال کاتیون فلزی اجزای سلول جلبکی شامل کربوکسیل، آمین، ایمیدازول<sup>۸۱</sup>، فسفات، سولفات، سولفیدریل<sup>۸۲</sup>، هیدروکسیل و گروه‌های عاملی شیمیایی موجود در پروتئین‌ها و قندهای سلولی هستند. ساختار و جنبه‌های عملکردی مواد پلیمری خارج سلولی ریزجاندارها با نقش آن‌ها در جذب زیستی فلز مرتبط است؛ بنابراین، گروه‌های شیمیایی/عملکردی (محل‌های جاذب) زیادی وجود دارند که می‌توانند یون‌های فلزی را از اطراف جذب و جدا کنند و با انتخاب جاذب زیستی قابل کنترل باشند. این مکان‌های جذب شامل گروه‌های آمید، آمین، کربونیل<sup>۸۳</sup>، کربوکسیل، هیدروکسیل، ایمین، ایمیدازول، سولفونات، سولفیدریل، تیو اتر<sup>۸۴</sup>، فنولیک، فسفات و فسفودی‌استر می‌باشند. اجزای اصلی این جاذب‌ها عبارت‌اند از: ماننول<sup>۸۵</sup>، لیپیدها، پروتئین، اسید اورونیک<sup>۸۶</sup>، مشتقات فنولیک<sup>۸۷</sup> و فوکوز<sup>۸۸</sup>. اهمیت هر گروه معین برای جذب زیستی یک آلاینده خاص توسط یک زیست‌توده خاص به عوامل مختلفی بستگی دارد، از جمله تعداد مکان‌های واکنش‌پذیر در جاذب زیستی، دسترسی به این مکان‌ها، وضعیت شیمیایی مکان‌ها (در دسترس بودن) و میل بین سایت‌ها و آلاینده خاص مورد نظر (قدرت اتصال).

زیست‌توده جلبکی را می‌توان برای فرآیند جذب زیستی به صورت زنده یا مرده استفاده کرد. با این حال، در کاربردها، استفاده از زیست‌توده غیرزنده عملی‌تر و سودمندتر است زیرا سلول‌های زیست‌توده زنده اغلب به افزودن محیط‌های تخمیر نیاز دارند که نیاز اکسیژن زیستی یا نیاز شیمیایی اکسیژن را در پساب افزایش می‌دهد. علاوه بر این، زیست‌توده غیرزنده تحت تأثیر سمیت یون‌های فلزی قرار نمی‌گیرد، آن‌ها می‌توانند در معرض تکنیک‌های مختلف درمان شیمیایی و فیزیکی قرار گیرند تا عملکرد آن‌ها

<sup>81</sup> Imidazole  
<sup>82</sup> sulfhydryl  
<sup>83</sup> Carbonyl  
<sup>84</sup> Thioether  
<sup>85</sup> menthol  
<sup>86</sup> Uronic  
<sup>87</sup> Phenolic  
<sup>88</sup> fucose

افزایش یابد. روش‌های تصفیه فیزیکی مانند تیمارهای حرارتی، اسیدی و بازی معمولاً افزایش ظرفیت جذب زیستی زیست‌توده را به دلیل سازمان‌دهی مجدد ساختار دیواره سلولی نشان داده‌اند. زیست‌توده جلبکی یک جایگزین مفید برای محصولات جذبی معمولی برای جذب فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی است. جلبک‌ها ظرفیت حذف فلز بیشتری نسبت به باکتری‌ها دارند. جاذب‌های زیستی برای انواع پساب‌های صنعتی قابل‌استفاده هستند، بزرگ‌ترین مزیت آن‌ها این است که توانایی حذف فلزات سنگین از پساب‌های حاوی غلظت‌های کم فلزات را دارند [۱۰].

تقسیمات جلبکی شامل جلبک دریایی قرمز، سبز و قهوه‌ای است که جلبک‌های دریایی قهوه‌ای به‌عنوان جاذب‌های زیستی عالی به دلیل ظرفیت جذب بالا به شمار می‌روند. جلبک‌های قهوه‌ای به‌ویژه برای اتصال فلزی یون‌ها مناسب هستند که این به دلیل محتوای پلی ساکاریدی آن‌ها می‌باشد [۱۰۷]. عملکرد جلبک‌های قهوه‌ای به دلیل وجود آلژینات به شکل ژل است و ساختار ماکروسکوپی آن‌ها مبنای مناسبی برای تولید ذرات جاذب زیستی مناسب برای فرآیند جذب است (شکل ۴). به نظر می‌رسد که جلبک‌ها یک گروه همگن را در قلمرو گیاهی تشکیل نمی‌دهند و مسیر تکاملی کاملاً مستقل آن‌ها شامل جلبک قرمز<sup>۸۹</sup>، جلبک قهوه‌ای<sup>۹۰</sup> و جلبک سبز<sup>۹۱</sup> همراه با خزها، سرخس‌ها و چندین گیاه گوناگون است. جلبک‌ها به‌عنوان ماده جاذب زیستی ۱۵,۳ درصد بیشتر از سایر انواع زیست‌توده و ۸۴,۶ درصد بیشتر از قارچ‌ها و باکتری‌ها استفاده می‌شوند. دیواره سلولی آن‌ها حاوی فوکویدین<sup>۹۲</sup> و اسید آلژینیک است. اسید آلژینیک یون‌های کربوکسیلات و سولفات آنیونی را در pH خنثی ارائه می‌دهد. چندین گروه شیمیایی وجود دارند که می‌توانند فلزات موجود در زیست‌توده را جذب و جدا کنند مانند گروه‌های استامید<sup>۹۳</sup> کیتین، گروه‌های آمینه و فسفات در اسیدهای نوکلئیک<sup>۹۴</sup>، سولفیدریل و کربوکسیل در اسیدهای آمینه و پروتئین‌ها، هیدروئیل‌ها<sup>۹۵</sup> در پلی ساکاریدها و غیره.



شکل ۴ ساختار دیواره سلولی در جلبک قهوه‌ای.

قارچ‌ها نیز موادی هستند که شامل مخمرها و کپک‌ها می‌شوند و حاوی توده‌های پیچیده‌ای از رشته‌های میسلیم<sup>۹۶</sup> هستند. دیواره سلولی سفت‌وسخت متشکل از پلی ساکاریدها، پلی فسفات‌ها، پروتئین‌ها، لیپیدها و یون‌های معدنی به ساختارشان شکل می‌بخشد. این ترکیب دیواره سلولی ممکن است کمک قابل توجهی به استفاده از آن‌ها به‌عنوان جاذب زیستی برای حذف آلاینده‌ها

<sup>89</sup> Rhodophyta  
<sup>90</sup> Chromophyta  
<sup>91</sup> Chlorophyta  
<sup>92</sup> Fucoindin  
<sup>93</sup> Acetamide  
<sup>94</sup> Nucleic  
<sup>95</sup> Hydrohill  
<sup>96</sup> mycelium

داشته باشد [۱۰۸]. قارچ‌ها به دلیل گروه‌های عملکردی مختلف و مقادیر بالای مواد دیواره سلولی، توانایی امیدوارکننده‌ای برای استفاده به‌عنوان جاذب زیستی دارند. این مواد به دلیل سهولت کشت در مقیاس بزرگ با عملکرد بالا به‌راحتی در دسترس هستند. جذب زیستی به‌وسیله قارچ‌ها تا حد زیادی به پارامترهایی مانند pH، غلظت یون فلزی و زیست‌توده، پیش‌تصفیه فیزیکی یا شیمیایی زیست‌توده، حضور لیگاندهای مختلف در محلول و به میزان محدودی به دما بستگی دارد. دیواره سلولی زیست‌توده نقش مهمی در جذب فلزات سنگین دارد.

جذب زیستی قارچی یک فناوری مقرون‌به‌صرفه، سازگار با محیط‌زیست و مؤثر برای حذف فلز و بازیابی از محلول‌های آبی ارائه می‌دهد. ظرفیت جذب فلزی جاذب‌های زیستی را می‌توان با اعمال پیش‌تصفیه و تثبیت مواد زیستی تحت شرایط فیزیکوشیمیایی بهینه همراه با استفاده از بهترین فناوری‌ها، به حداکثر رساند [۷]. چهار عاملی که می‌توانند بر جذب زیستی قارچ‌ها تأثیر بگذارند به شرح زیر گزارش شده است: دوز زیست‌توده در محلول، نوع و ماهیت زیست‌توده، عوامل فیزیکوشیمیایی مانند دما، pH، قدرت یونی و غلظت اولیه املاح. از جمله روش‌هایی که جهت تولید جاذب‌های زیستی از قارچ‌ها استفاده می‌شود این است که قارچ‌ها را به شکل‌های مسطح جهت تشکیل ورقه‌های میسلیم پرورش می‌دهند که سپس می‌توان آن‌ها را از طریق برش برای به دست آوردن ویژگی‌های دوبعدی یا تشکیل ویژگی‌های سه‌بعدی با روی هم قرار دادن و رشد ورق‌های جداگانه روی هم پردازش کرد. برخی از رویکردها از اشکال پلاستیکی برای توسعه محصولات موردنظر خود استفاده می‌کنند. روش دیگر، ساخت قالب از مواد پایدار و تجزیه‌پذیر مانند بامبو یا الیاف گیاهی شرح داده شد، به‌طوری که می‌تواند به‌طور کامل توسط قارچ احاطه شود. این امر به کاهش زباله‌های پلاستیکی کمک می‌کند [۱۰۹].

جدول ۶ مقایسه‌ی جاذب‌های سبز حاصل جلبک‌ها، ریز جلبک‌ها و قارچ‌ها و شرایط و ظرفیت جذب این مواد در پژوهش‌های مختلف

مرجع	ویژگی‌ها	همدمای جذب	بیشینه ظرفیت جذب (mg/g)	آلاینده	جاذب
[۱۱۰]	pH=۸ - افزایش راندمان جذب با افزایش مقدار جاذب زیستی، زمان غوطه‌وری و کاهش غلظت اولیه آلاینده- مدل سینتیکی مرتبه دوم- قارچ کمترین ظرفیت جذب را دارد- جلبک‌های قهوه‌ای بیشترین تمایل حذف را دارند- نقش مهم رنگدانه گزانتوفیل در جذب یون‌های فلزی.	فروندلیچ	۱۷۵,۴ ۵۵,۹	Cu <sup>2+</sup> Pb <sup>2+</sup>	کمپرسا سیستوسیرا <sup>۹۷</sup>
[۱۱۱]	pH=۶,۸ - افزایش جذب با استفاده از پیش تیمار جاذب با هیدروکسید سدیم و اسید استیک - اتوکلاو روشی مؤثر برای بهبود ظرفیت جذب زیستی در زیست توده با رشد آهسته- افزایش جذب به دلیل وجود گروه‌های عاملی آمینه در ترکیب پلی ساکاریدها.	-----	۸۶,۲۰ ۸۵,۹۰	Cr(VI) Ni(II)	جلبک سبز آبی
[۱۱۲]	pH=۸,۴۵ - جاذبی با قابلیت جذب فلز بالا و راندمان بالا در فاضلاب رقیق- مقدار آلاینده جذب شده در سطح سلول بیشتر از جذب درون سلولی.	-----	۲,۲	Zn	جلبک C. beijerinck
[۱۱۳]	گروه‌های عاملی مهم -OH و -CONH- نقش کلیدی پلی ساکاریدهای خارج سلولی و پروتئین‌های خارج سلولی در جذب و مقاومت سیستم همزیستی به کادمیوم- راندمان جذب ۹۸٪.	----	۳۷,۳	Cd(II)	سیستم همزیستی قارچ و ریز جلبک
[۱۱۴]	pH=۶,۵ - پیروی از سینتیک سرعت شبه ثانیه - راندمان	لانگمویر	۱۴,۸۳	ملاکیت	قارچ Myrothecium

<sup>97</sup> Cystosiera compressa

			گرین (MG)	دفع ۹۴٫۵٪ با استفاده از محلول NaOH- پیروی سینتیک از شبه درجه دوم- زیست تخریب پذیری بالا و هزینه کم جاذب جایگزین مناسب برای کربن فعال تجاری.	roridum
[۱۱۵]	۵ = pH - راندمان جذب حدود ۷۷٫۹۳٪ جذب روغن تحت تاثیر گروه‌های عملکردی جاذب- بالا بودن ظرفیت جذب این جاذب به علت رشد معلق و بزرگی مساحت سطح آن.	۹۲٫۵	روغن کانولا	ترکیبی از قارچ <i>rouxii Mucor</i> پوست گردو و کیتوسان	
[۱۱۶]	۴ = pH - جذب فلز شامل اتصال به سلول جلبک و لیگاندهای داخل سلولی- افزایش ظرفیت جذب فلز با پیش تیمارهای مختلف توسط پودر اولوا- فعالیت ضد میکروبی جاذب علاوه بر حذف سرب.	۶۰-۶۵	Pb	جلبک سبز خشک سواحل جده	
[۱۱۷]	۶ = pH - تکمیل ۹۵ درصد از فرآیند در ۴۵ دقیقه- مدل شبه مرتبه اول برای توصیف داده‌های جنبشی با ضریب همبستگی بالا و درصد خطای پایین- استفاده مداوم از جاذب تا سه چرخه جذب-وا جذب بدون از دست دادن قابل توجه ظرفیت جذب.	۱۸٫۱	Sb(III)	جلبک دریایی <i>Turbinaria conoides</i>	
[۱۱۸]	۳-۵ = pH- جذب زیستی این فلزات مبتنی بر مکانیسم تبادل یونی همراه با آزادسازی فلزات سبک مانند کلسیم، منیزیم و سدیم- مدل سینتیک شبه مرتبه دوم.	----	Cd(II)	جلبک‌های بومی	
[۳]	۶٫۵ = pH - جاذبی با خاصیت انعطاف پذیری و سادگی در عملیات و هزینه کم- وقوع جذب با دو مکانیسم آنزیم خارج سلولی و آنزیم‌های داخل سلولی- افزایش جذب در گلوله‌های پیش تیمار شده با $\text{NaN}_3$ .	۱۰۱	رنگ آبی اسیدی	قارچ‌های گرانولی آسپرگیلوس لنتولوس	
[۱۱۹]	دخالت گروه‌های کربونیل، متیلن، فسفات، گروه‌های کربناته و فنلی در فرآیند جذب- حداکثر درصد جذب ۷۸٫۰۳٪ - زمان تماس ۲ ساعت.	۰٫۱۶	$\text{Pb}^{2+}$	قارچ <i>Penicillium sp</i>	
[۱۲۰]	۲ = pH - سیستم آزمایش ناپیوسته- زمان تعادل ۱۲۰ دقیقه- محدوده جذب ۸۳/۵۵٪ و ۹۱/۹۸٪ - مدل جذب شبه مرتبه دوم- غلظت اولیه یون‌های فلزی نیروی محرکه مهمی برای غلبه بر مقاومت‌های انتقال جرم.	۳٫۶۹	Cr (VI)	جلبک قهوه‌ای	
[۱۲۱]	۲ = pH - $T = ۲۹۸\text{K}$ - انتخاب NaCl به عنوان بهترین اصلاح کننده سطح جلبک برای بهبود ظرفیت جذب- پیروی سینتیک جذب از معادلات سرعت شبه مرتبه اول و فرآیند جذب خود به خودی و گرمازا.	۳۰٫۵۲	$\text{Fe}^{3+}$	زیست توده جلبک قهوه‌ای	

جدول ۷ مقایسه مقادیر کمی در جاذب‌های سبز حاصل از جلبک‌ها و قارچ‌ها

منابع	ثابت سرعت سینتیک جذب	مقدار جاذب مصرفی (mg/l)	مقدار آلاینده مصرفی (mg/l)	دمای جذب (c)	جاذب
[۱۱۲]	---	۱۰۰	۰٫۲۵	۲۵	جلبک <i>C. beijerinck</i>
[۱۱۹]	۳٫۸	۱۰۰۰	۱۵	۲۴	قارچ <i>Penicillium sp</i>
[۱۱۷]	۵٫۳۷	۲۰۰۰	۱۰۰	۲۳	جلبک دریایی <i>Turbinaria conoides</i>
[۱۲۰]	۸٫۲۳	۵۳۰	۱۰۰۰	۲۵	جلبک قهوه‌ای

#### ۴- اصلاح خواص فیزیکی یا شیمیایی جاذب های زیستی

جهت اثرگذاری بهتر فرآیند جذب یون فلزات سنگین، عملکردهای بیشتری مانند اختلاط، پیوند و یا اختلاط با نانومواد مختلف با یک گروه عملکردی اضافی صورت می‌گیرد. اصلاح جاذب‌ها به روش تلقیح گروه‌های عاملی نقش مؤثری در افزایش ظرفیت جذب دارد [۶۳]. یکی از معیارهای اصلی برای بازیافت جاذب‌ها، ادغام بخش دوم در زنجیره پلیمری اصلی آنهاست که نه تنها عملکردشان را افزایش می‌دهد، بلکه باعث افزایش کارایی مکانیکی نیز می‌شود. یکی از این مطالعات، توسط صالحی و همکاران [۱۲۲] در زمینه‌ی اصلاح جاذب کیتوسان/پلی وینیل الکل توسط نانولوله‌های کربنی چند جداره با عامل آمینو در جذب مس مطالعه‌ای صورت گرفته است. سینتیک جذب در این مطالعه، توسط مدل جنبشی شبه مرتبه دوم، نشان داد که نرخ جذب با افزودن نانولوله‌های کربنی افزایش یافته است. بهبود انتقال جرم، ظرفیت تبادل یونی، ویژگی‌های مغناطیسی و ویژگی‌های سطحی غشاء از خواص اصلاح خواص جذبی جاذب به وسیله نانولوله‌های کربنی می‌باشد. همچنین قابلیت استفاده مجدد از جاذب اصلاح شده به این روش بالاتر از غشای اصلاح نشده است. همچنین بر اساس نتایج، معرفی ترکیبی از نانولوله‌های کربنی با عامل آمینو و پلی اتیلن گلیکول MWCNT-NH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> و PEG می‌تواند تا حد زیادی قابلیت غشاهای کیتوسان پلی وینیل الکل CS/PVA را برای حذف جذبی یون‌های مس از آب افزایش دهد. همچنین این جاذب اصلاح شده به این روش، عملکرد جذب-فیلتراسیون عالی را ارائه می‌دهد [۱۲۳].

نانوالماس‌ها نیز به‌عنوان نانوذرات امیدوارکننده در اصلاح سطح جاذب‌ها معرفی شده‌اند. این نانوذرات همچنین بسیاری از خواص منحصر به فرد الماس مانند سختی عالی، سطح ویژه بالا، هدایت حرارتی، خواص نوری، زیست سازگاری، پایداری و مقاومت شیمیایی خوب را حتی در محیط‌هایی با شرایط سخت حفظ کرده و نشان می‌دهند. به دلیل این خواص قابل توجه آنها به همراه سطح ویژه بزرگ (بیشتر از ۲۰۰ مترمربع بر گرم) و سطح آب‌دوست به دلیل وجود گروه‌های عاملی اکسیژن دار زیاد، اصلاح جاذب با این نانو ساختار می‌تواند پایداری مکانیکی، قابلیت استفاده مجدد و خواص جذب جاذب از جمله کیتوسان را افزایش دهد. نانوالماس انفجاری (DNDs)، برای اولین بار، برای اصلاح جاذب‌های غشایی نازک کیتوزان/پلی وینیل الکل (CS/PVA) مورد استفاده قرار گرفت. ظرفیت جذب این جاذب جهت جذب سرب (II) از ۲۹,۵ mg/g (برای غشای ساده) به ۱۲۱,۳ mg/g با افزودن ۱,۵ wt% DNDs افزایش یافته است. نتایج نشان داد که جاذب‌های غشایی فوق نازک CS/PVA اصلاح شده با DNDs کاندیدهای بسیار بالقوه‌ای برای جذب فلزات سنگین هستند [۱۲۴].

استفاده از قارچ‌ها و مخمرها برای تحقیقات محیطی جاذب است، زیرا می‌توان آنها را از نظر ژنتیکی، شیمیایی و فیزیکی اصلاح کرد تا ظرفیت عملکردشان به‌عنوان جاذب زیستی بهبود بخشد. این اصلاح را می‌توان از طریق بهبود ویژگی‌های سطح با لایه‌برداری یا پوشاندن گروه‌های عاملی یا با در دسترس قرار دادن مکان‌های جذب زیستی برای جذب به راحتی به دست آورد. هنگامی که قارچ‌ها در تصفیه آب استفاده می‌شوند، سلول‌های آزاد دارای اندازه ذرات کوچک و استحکام مکانیکی پایینی هستند که نیاز به اصلاح را برای اعمال فشار هیدرواستاتیک برای دبی مناسب، ایجاد می‌کنند. با توجه به چالش فروپاشی و ساییدگی، تکنیک‌های بی‌حرکتی به‌عنوان ابزاری برای اصلاح توصیه شده‌اند که ممکن است شامل اتصال عرضی و به دام افتادن باشند.

روش‌های مختلفی برای اصلاح وجود دارد و می‌توان اصلاح جاذب‌های زیستی را با استفاده از عوامل مختلف مانند محلول‌های پایه (هیدروکسید سدیم، هیدروکسید کلسیم، کربنات سدیم) مواد معدنی و اسیدهای آلی (اسید کلریدریک<sup>۹۸</sup>، اسید نیتریک، اسید سولفوریک، اسید تارتاریک<sup>۹۹</sup>، اسید سیتریک، اسید تیوگلیکولیک<sup>۱۰۰</sup>)، ترکیبات آلی (اتیلن دی آمین، فرمالدئید<sup>۱۰۱</sup>، اپی

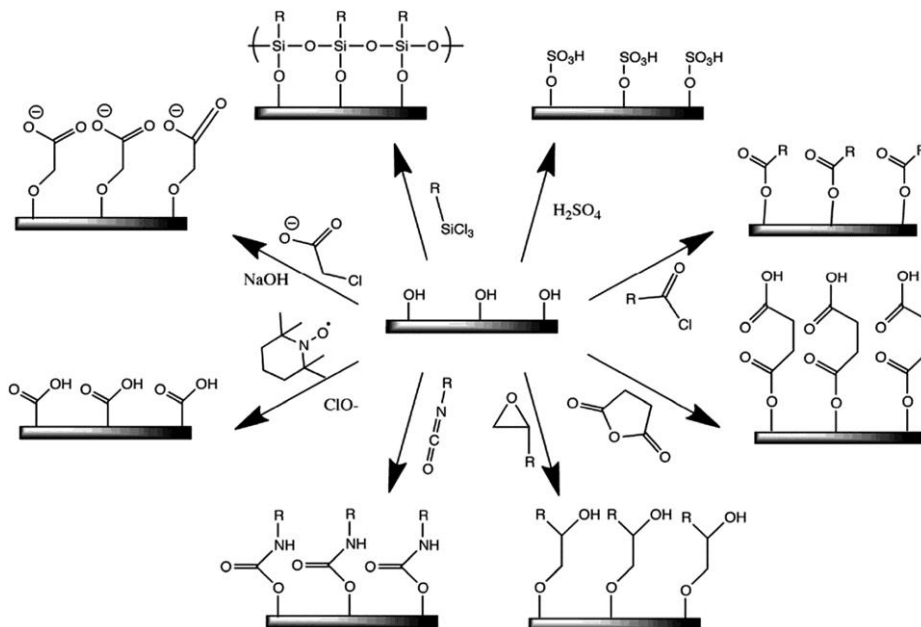
<sup>98</sup> Hydrochloric acid

<sup>99</sup> Tartaric

<sup>100</sup> Thioglycolic

<sup>101</sup> Formaldehyde

کلرهدرین<sup>۱۰۲</sup>، متانول، عوامل اکسیدکننده (پراکسید هیدروژن) انجام داد. اصلاح شیمیایی می‌تواند باعث افزایش تعداد مکان‌های اتصال فعال در مواد، بهبود خصوصیات تبادل یونی و تشکیل گروه‌های جدید عملکردی شود که جذب فلز را افزایش می‌دهند. اصلاح اسیدی منجر به فراوانی گروه‌های کربوکسیل می‌شود، درحالی‌که اصلاح قلیایی باعث افزایش گروه‌های هیدروکسیل بیوچار می‌شود. شکل ۵ برخی اصلاحات معمول سطح نانوسلولزها را به نمایش گذاشته است. یکی از اصلاحات نانوسلولزها، اصلاح با اسید سولفوریک می‌باشد که استرهای سولفات را فراهم می‌کند. همچنین هالیدهای کربوکسیلیک اسید پیوندهای استری، انیدریدهای اسیدی پیوندهای استری، اپوکسی‌ها پیوندهای اتری، اسیدهای استیک هالوژنه سطوح کربوکسی متیل، ایزوسیانات-ها<sup>۱۰۳</sup> پیوندهای یورتان و اکسیداسیون هیپوکلریت<sup>۱۰۴</sup> با واسطه TEMPO باعث ایجاد اسیدهای کربوکسیلیک می‌شود [۱۲۵]. تکنیک‌های اصلاح شیمیایی، جاذب‌ها را در معرض محلول‌های قلیایی یا اسیدی قرار می‌دهد که از طریق اکسیداسیون سطح، گروه‌های عملکردی حاوی اکسیژن را ایجاد می‌کنند [۱۲۶]. مشکل اصلی گیاهان اصلاح‌نشده در بحث کاربرد به‌عنوان جاذب سبز، این است که عدم اصلاح می‌تواند نیاز شیمیایی به اکسیژن (COD)، اکسیژن مورد نیاز زیستی (BOD) و کل اکسیژن جاذب‌های سبز ارگانیک برای حذف آلاینده در آب را افزایش دهند که این امر منجر به کاهش محتوای اکسیژن در آب و کاهش کیفیت آن به دلیل انتشار ترکیبات طبیعی محلول در آب موجود در مواد گیاهی می‌شود. برای غلبه بر این امر، ضایعات گیاهی و زیست‌توده‌های تصفیه‌شده یا اصلاح‌شده به‌عنوان جاذب سبز برای حذف آلاینده‌ها به کار می‌رود [۱۲۷].



شکل ۵ برخی از اصلاحات معمول سطح نانوسلولز [۱۲۵]

دو مشکل عمده در فرآیند احیای جاذب‌های سبز حاصل از گیاهان وجود دارد. اول جداسازی جاذب سبز پس از ایجاد تعادل و دوم حذف آلاینده پس از دفع است. جهت غلبه بر اولین عیب، محققان جاذب گیاهی را با ذرات مغناطیسی تغییر می‌دهند تا با استفاده از میدان مغناطیسی آن‌ها را برای جداسازی مناسب سازند. جاذب‌های حاوی آهن ماهیت مغناطیسی دارند و با استفاده از مغناطیسی با گرادیان کم می‌توان آن‌ها را از محلول جدا کرد. از فولاد ضدزنگ نیز به‌عنوان جداکننده ستون میدان مغناطیسی برای جداسازی مغناطیسی استفاده می‌شود [۱۲۷].

## ۵- جاذب سبز

با افزایش آگاهی در مورد اهمیت توسعه پروتکل‌های تحلیلی سبزتر برای جلوگیری از آلودگی محیطی، استفاده از جاذب‌های

<sup>102</sup> Chlorhydrin

<sup>103</sup> Isocyanates

<sup>104</sup> Hypochlorite

زیستی مطمئناً توجه بسیاری از محققان در سراسر جهان را به خود جلب کرده است. استفاده از جاذب‌های زیستی برای آماده‌سازی نمونه سبز، پروتکل‌های تحلیلی را بهبود می‌بخشد. پروتکل‌های سبز جاذب‌های زیستی با این اصول مطابقت دارند. (۱) حذف استفاده از مواد خطرناک در طول تولید جاذب. (۲) به حداقل رساندن مقدار پسماندهای خطرناک. (۳) تضمین رویه‌های ایمن‌تر برای پیشگیری از پیشامدهای تصادفی حین آماده‌سازی جاذب‌ها. (۴) غیر سمی و غیر خورنده بودن جاذب‌ها به دلیل سبز بودن مواد اولیه. (۵) استفاده از موادی که پس از استفاده به راحتی تجزیه می‌شوند. (۶) استفاده از مواد خام تجدید پذیر.

مواد طبیعی، کشاورزی، صنعتی و خانگی که به‌عنوان جاذب‌های سبز یا سازگار با محیط‌زیست نامیده می‌شوند، قابلیت در دسترس بودن، ویژگی‌های سازگار با محیط‌زیست، ظرفیت جذب بالا، تولید لجن کمتر، هزینه کم و بازسازی احتمالی را دارند. جاذب‌های سبز همچنین می‌توانند از طریق مسیر سبز، سنتز شوند. سنتز متعارف جاذب‌ها می‌تواند شامل فرآیندهای شیمیایی و فیزیکی گران‌قیمت باشد که از مواد سمی با خطرات بالقوه استفاده می‌کنند. برای دستیابی به جذب سبز، جاذب‌ها باید مقرون‌به‌صرفه، پردازش آسان، فراوان و سازگار با محیط‌زیست باشند. مهم‌ترین جنبه اقتصادی جاذب‌های سبز این است که: (۱) جاذب مورد استفاده باید طبیعی و ارزان باشد (هزینه کم و در دسترس بودن زیاد). (۲) حذف انتخابی آلاینده باید تحت طیف وسیعی از pH، دما و سینتیک صورت گیرد. (۳) قابلیت برتر برای سم‌زدایی فلزات سنگین را داشته باشد [۱۲۷].

#### جدول ۸ مقایسه کلی جاذب‌های سبز و غیر سبز [۱۲۸]

جاذب	پسماندهای کشاورزی	کربن فعال سنتز شده
اصلاح جاذب	بله	بله
ظرفیت جذب	۲۰۰ mg/g	۳۰۰ mg/g
هزینه برآورد شده برای تولید جاذب	هزینه سرمایه گذاری کم مراحل جذب کم هزینه امکان بازیابی جاذب در چندین مرحله	هزینه سرمایه گذاری بالا مراحل جذب گران قیمت از دست دادن جاذب
شناسایی مکانیسم جذب	آسان	آسان
جرم جاذب مورد نیاز	۱۰ kg	۳,۳ kg

پارامترهای مختلفی از جمله حجم منافذ، سطح خاص، گروه‌های عملکردی سطح و توزیع اندازه منافذ بر ظرفیت جذب جاذب سبز تأثیر می‌گذارد. جاذب‌های سبز طبیعی مانند پوست پرتقال، پوست موز، پوسته برنج، باگاس نیشکر، ضایعات چای، پوست آووکادو، پوست هامیلون، پوست میوه اژدها و سایر پوست‌ها برای استخراج یون‌های فلزات سنگین و رنگ‌های آلی از آب آلوده استفاده شده است. یکی از زمینه‌های اصلی استفاده از ضایعات پوست میوه و ضایعات کشاورزی، تصفیه آب است. مواد زائد جامد را می‌توان به‌عنوان جاذب‌های سبز برای از بین بردن اجزای سمی مانند فلزات سنگین، رنگ‌ها و سموم دفع آفات از آب آلوده استفاده کرد. ویژگی‌های چندمنظوره ضایعات پوست میوه برای جذب آلاینده از آب توسط فرآیند ترکیبی، تبادل یونی و فعل‌وانفعالات الکترواستاتیک تسهیل می‌شود. جاذب‌های سبز کم‌هزینه را می‌توان قبل از استفاده برای حذف آلاینده‌ها اصلاح کرد. این اصلاح می‌تواند ظرفیت جذب مواد را افزایش دهد. باین‌حال، برای برخی تغییرات احتمالی در استفاده از جاذب سبز، هزینه به‌شدت افزایش می‌یابد. در صورت استفاده از برخی از مواد سبز، به‌طور عمده ضایعات، به‌عنوان منابع تولید کربن فعال، یک مشکل جدی وجود دارد که آن هزینه بازیابی است. هزینه‌های عملیاتی عمدتاً به قیمت جاذب بستگی دارد. وقتی مصرف جاذب در واحد حجم فاضلاب تصفیه‌شده کاهش می‌یابد، هزینه‌ها نیز کاهش می‌یابد. در فرآیند جذب، برق عمدتاً برای پمپاژ آب و مخلوط کردن سوسپانسیون جاذب و برای بازسازی مجدد و فعال‌سازی مجدد و هزینه‌های دفع جاذب مصرف‌شده نیز در نظر گرفته شود. جاذب مصرف‌شده می‌شود، باید هزینه‌های بازسازی و فعال‌سازی مجدد و هزینه‌های دفع جاذب مصرف‌شده نیز در نظر گرفته شود. جاذب مصرف‌شده می‌تواند شامل مواد سمی باشد و باید به‌عنوان مواد زائد خطرناک با آن رفتار شود. نتیجه‌گیری اصلی از موارد بالا این است که اگر یک جاذب کم‌هزینه باشد اما بازیابی آن دشوار باشد، نمی‌تواند برای استفاده، اقتصادی و جذاب باشد. پس به‌طور کلی، مهم‌ترین

پارامتر تعیین کننده هزینه فرآیند جذب هزینه‌های بازسازی جاذب است. همچنین هزینه سنتز جاذب‌های سبز تقریباً صفر است. علاوه بر این، در یک سناریوی فرضی استفاده از جاذب سبز تولیدشده از مواد زائد، هزینه تصفیه پسماند جاذب شامل هزینه آبگیری، انتقال و تصفیه توسط سوزاندن یا محل دفن پسماند باید در نظر گرفته شود. پس به‌طور کلی، مهم‌ترین پارامتر تعیین کننده هزینه فرآیند جذب هزینه‌های بازسازی جاذب است.

با مرور مقالات مربوط به جاذب‌های سبز طی سال‌های گذشته می‌توان به نتایج زیر دست یافت:

(۱) مزیت عمده جاذب‌های سبز، هزینه پایین، راندمان بالای آن‌ها در حذف انواع آلاینده‌ها از محلول‌های آبی، قابلیت تولید مجدد جاذب و احتمال احیاء دوباره آلاینده از جمله فلزات سنگین می‌باشد. هزینه سنتز جاذب‌های سبز تقریباً صفر است. همچنین در صورت سنتز این جاذب‌ها به‌صورت نانوذرات به دلیل افزایش اثرات کاتالیزوری و افزایش سطح، بسیار مورد توجه هستند. (۲) اصلاح جاذب‌های سبز ظرفیت جذب آن‌ها را افزایش می‌دهد. زیرا منجر به افزایش تعداد مکان‌های فعال در سطح جاذب و تشکیل گروه‌های عملکردی جدید می‌شود. اصلاح این جاذب‌ها با استفاده از محلول‌های پایه‌ی حاصل از مواد معدنی، اسیدهای آلی و ترکیبات آلی می‌تواند صورت پذیرد. (۳) از جمله عوامل مؤثر در کارایی جاذب‌های سبز دوز جاذب، pH، افزایش دما و غلظت آلاینده است. که در تمامی مطالعات صورت گرفته این عوامل مورد بررسی قرار گرفته است. از نتایج کلی در این زمینه می‌توان به تأثیر pH بر افزایش بار سطحی و گروه‌های عملکردی جاذب و حالت یونیزاسیون آن اشاره کرد. با تغییر در pH محلول می‌توان عملیات دفع آلاینده از سطح جاذب سبز اشباع شده مورد نظر را انجام داد. افزایش دما منجر به افزایش انرژی جنبشی و افزایش فعالیت سطحی جاذب زیستی می‌شود. میزان بهینه دوز جاذب نیز از عوامل مؤثر در کارایی بهینه و بازدهی بالای آن است زیرا استفاده بیش از حد از جاذب موجب کاهش جذب می‌شود. افزایش میزان غلظت آلاینده نیز مؤثر در افزایش درصد جذب است. (۴) ویژگی چندمنظوره جاذب‌های سبز حاصل از ضایعات کشاورزی جهت حذف آلاینده از محلول‌های آبی توسط فرآیند ترکیبی تبدلات یونی و فعل‌وانفعالات الکرواستاتیک تسهیل می‌شود. (۵) هم‌دمای جذب در اغلب پژوهش‌ها با ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ مطابقت داشته و از سینتیک درجه دوم پیروی می‌کنند. (۶) وجود گروه‌های کربوکسیل، هیدروکسیل، کربونیل، آمید، آمین، سولفیدریل و سایر گروه‌های عاملی به‌خصوص، در سطح پسماند‌های زیستی مشخص می‌شود که با فلزات موجود در آب، کمپلکس‌ها و کلات‌ها را تشکیل می‌دهند. در ضایعات کشاورزی، پوست مرکبات بالاترین مقدار جذب را برای جذب فلزات دارد. به نظر می‌رسد برخی راه‌کارها و پیشنهاد‌های تحقیقاتی در مطالعات آینده در زمینه‌ی جذب به‌وسیله‌ی جاذب‌های سبز بیشتر مورد توجه پژوهشگران قرار بگیرد. پیشنهاد‌های رایج برای جهت‌گیری‌های تحقیقاتی آینده در جذب زیستی عبارت‌اند از: ۱. شناسایی جاذب‌های زیستی بهتر و انتخابی‌تر. ۲. توسعه بیشتر مدل‌های جذب زیستی. ۳. شناسایی مکانیسم‌های جذب زیستی. ۴. ارزیابی‌های بیشتر از اندازه بازار و هزینه‌های توسعه. ۵. ارزیابی جاذب‌های زیستی در جذب رنگ‌ها و آلاینده‌های چند جزئی، مدل‌سازی مکانیکی برای درک صحیح مکانیسم‌های جذب، بررسی این مواد با پساب‌های صنعتی واقعی، بازیابی رنگ‌ها، مطالعات بازسازی و مطالعات جریان پیوسته. ۶. راهکارهایی مانند مخلوط کردن اکسیدهای فلزی با این جاذب‌ها، بارگذاری نانو ذرات فلزی با اکسید آهن جهت بهبود خواص جذب، بهبود خواص جاذب‌های ژئولیتی با تلقیح ذرات نانومغناطیسی، ترکیب پلیمرهای مختلف برای حذف آلاینده‌ها و اصلاح آن‌ها با استفاده از نانوذرات، همچنین استفاده از پلیمرهای زیستی به دلیل صرفه اقتصادی و سازگاری با محیط‌زیست، قابلیت خوب ترکیب شدن با سایر پلیمرها و همچنین امکان اصلاح با نانوذرات مغناطیسی برای حذف آلاینده‌ها می‌تواند مورد توجه و بررسی بیشتر قرار بگیرد.

## ۶- نتیجه‌گیری

جاذب‌های زیستی تجدید پذیر در فرآیند جذب سطحی کارایی بسیار خوبی از خود نشان دادند و یکی از بهترین و بی‌خطرترین جاذب‌ها محسوب می‌شوند. فرآیند جذب در حذف آلاینده‌ها مقرون‌به‌صرفه و قابل کنترل است. توسعه دسته‌ای از جاذب‌های زیستی تجدید پذیر که جاذب‌های سبز به شمار می‌روند، جایگزین عالی برای جاذب‌های کلاسیک و مشتق شده از سوخت‌های فسیلی می‌باشند. جاذب‌های زیستی مورد بررسی در این پژوهش شامل نانوساختارهای کربنی، زیست‌توده‌ها، سلولز، پلیمرها و مواد شلات کننده بودند. جاذب‌های سبز سنتز شده از محصولات صنعت طیور دارای گروه‌های عاملی OH و NH<sub>2</sub> است که برای

تعامل با یون‌های فلزی سنگین مفید است. در جذب به‌غیراز دما، pH نیز در رفتارهای جذب و دفع جاذب بسیار حائز اهمیت است. پلیمرهای معمولی پاسخگو به pH مانند پلی‌اسید اکریلیک (PAA) و پلی (۴-وینیل پیریدین) (P4VP)، پایدارتر هستند و می‌توانند ظرفیت اتصال بالاتری را در مقایسه با انواع پلیمرها با وزن مولکولی کم حاوی کربوکسیل یا تیول ارائه دهند. برخی از روش‌های اصلاح خواص جهت افزایش ظرفیت جذب ترکیب جاذب سبز با سایر جاذب‌ها، اصلاح با ترکیبات اسیدی، تلقیح گروه‌های عاملی مختلف بر سطح جاذب و ترکیب جاذب‌های معدنی و فلزی با پلیمرهای طبیعی و سنتزی به‌منظور افزایش ظرفیت جذب استفاده شده است. به‌وسیله‌ی اصلاح شیمیایی جاذب‌های سبز و ایجاد اتصالات عرضی، می‌توان خواص اصلی این جاذب‌ها را حفظ کرد و توانایی جذب و انتخاب پذیری آن را تا حد زیادی بهبود بخشید. همچنین ظرفیت جذب و فعالیت ضد باکتریایی را می‌توان با ترکیب با سایر نانوذرات فلزی، به‌ویژه نانوذرات دو فلزی افزایش داد. اگرچه انتخاب یک جاذب زیستی مناسب برای حذف فلز خاصی شامل تحقیقات زیادی است، اما بازده جذب بالا، هزینه کم و تجدید پذیری استفاده از آن‌ها را توجیه می‌کند. جاذب‌های سبز به‌عنوان زیرمجموعه‌ای از جاذب‌های زیستی در واقع بهتر می‌توانند به هدف اقتصاد دایره‌ای آینده برسند، جایی که هیچ ضایعاتی وجود نخواهد داشت. با داشتن یک روش ارزان‌تر و آسان‌تر، متقاعد کردن صنایع کوچک و بزرگ برای شرکت در روش تصفیه پساب مناسب و ایمن برای ایمنی و رفاه انسان و محیط‌زیست بسیار آسان‌تر است. با بهره‌گیری از مواد ارزان‌قیمت و قابلیت‌های طبیعی، این امر خوش آتیه خواهد بود.

## ۷- مراجع

- [1] Thambiraj S, Sharmila G, Shankaran DR. Green adsorbents from solid wastes for water purification application. *Materials Today: Proceedings*. 2018;5:16675-83.
- [2] Deniz F, Tezel Ersanli E. A renewable biosorbent material for green decontamination of heavy metal pollution from aquatic medium: a case study on manganese removal. *International Journal of Phytoremediation*. 2021;23:231-7.
- [3] Legorreta-Castañeda AJ, Lucho-Constantino CA, Beltrán-Hernández RI, Coronel-Olivares C, Vázquez-Rodríguez GA. Biosorption of water pollutants by fungal pellets. *Water*. 2020;12:1155.
- [4] Mo J, Yang Q, Zhang N, Zhang W, Zheng Y, Zhang Z. A review on agro-industrial waste (AIW) derived adsorbents for water and wastewater treatment. *Journal of environmental management*. 2018;227:395-405.
- [5] Akhavan Giglou K, Shahnazari A, Yargholi B. Laboratory Study on Efficiency of Bioadsorbents for the Removal of Nitrate from Aqueous Solutions. *Journal of Environmental Science and Technology*. 2019;21:137-49.
- [6] Asim N, Amin MH, Samsudin NA, Badiei M, Razali H, Akhtaruzzaman M, et al. Development of effective and sustainable adsorbent biomaterial from an agricultural waste material: Cu (II) removal. *Materials Chemistry and Physics*. 2020;249:123128.
- [7] Dhankhar R, Hooda A. Fungal biosorption—an alternative to meet the challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions. *Environmental technology*. 2011;32:467-91.
- [8] Oladipo AA, Ifebajo AO, Vaziri R. Green adsorbents for removal of antibiotics, pesticides and endocrine disruptors. *Green Adsorbents for Pollutant Removal: Springer*; 2018. p. 327-51.
- [9] Khalqi B, Khashayar, Ahmadi, and Seyed Hamid. "Effluent decolorization using biosorbents." *Studies in the World of Color*. 2012.
- [10] Sweetly DJ. Macroalgae as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal removal: a review. *International Journal of Pharmaceutical and Biological Archives*. 2014;5:17-26.
- [11] Tran CD, Duri S, Delneri A, Franko M. Chitosan-cellulose composite materials: preparation, characterization and application for removal of microcystin. *Journal of Hazardous Materials*. 2013;252:355-66.

- [12] Ahamed MI, Lichtfouse E, Asiri AM. Green Adsorbents to Remove Metals, Dyes and Boron from Polluted Water: Springer, 2021.
- [13] Deng Z, Yi Z, Chen G, Ma X, Tang Y, Li X. Green tea polyphenol nanoparticle as a novel adsorbent to remove Pb<sup>2+</sup> from wastewater. *Materials Letters*. 2021;284:128986.
- [14] John G, Nagarajan S, Vemula PK, Silverman JR, Pillai C. Natural monomers: A mine for functional and sustainable materials—Occurrence, chemical modification and polymerization. *Progress in Polymer Science*. 2019;92:158-209.
- [15] Godage NH, Gionfriddo E. Use of natural sorbents as alternative and green extractive materials: A critical review. *Analytica Chimica Acta*. 2020;1125:187-200.
- [16] Madeła M, Skuza M. Towards a circular economy: Analysis of the use of biowaste as biosorbent for the removal of heavy metals. *Energies*. 2021;14:5427.
- [17] Siddiqui SI, Chaudhry SA. Green adsorbents from plant sources for the removal of arsenic: an emerging wastewater treatment technology. *Plant- Based Natural Products: Derivatives and Applications*. 2017:193-215.
- [18] Ghaneian MT, Jamshidi B, Amrollahi M, Dehvari M, Taghavi M. Application of biosorption process by pomegranate seed powder in the removal of hexavalent chromium from aqueous environment. *Koomesh*. 2014;15.
- [19] Bhatnagar A, Sillanpää M, Witek-Krowiak A. Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification—A review. *Chemical Engineering Journal*. 2015;270:244-71.
- [20] Dubey SP, Gopal K. Adsorption of chromium (VI) on low cost adsorbents derived from agricultural waste material: a comparative study. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;145:465-70.
- [21] Tavakoli M. Evaluation of natural adsorbents in water and wastewater treatment. *Journal of Environmental Research and Technology*. 2020;7:39.
- [22] Farasati M, Jafarzadeh N, Boroomand S, Moazed H, Abedi Kupae J, Seyedian M. Use of agricultural nano adsorbents for nitrate removal from aqueous solutions. *Iran-Water Resources Research*. 2013;8:28-38.
- [23] Khalid N, Ahmad S, Toheed A, Ahmed J. Immobilization of arsenic on rice husk. *Adsorption science & technology*. 1998;16:655-66.
- [24] Mahboubeh Namani SMRAM, Mukhtar Arami. Study of equilibrium adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution using rice bran. *Environmental Science and Technology*,. 2008;10, Number 4.
- [25] Banerjee M, Basu RK, Das SK. Cr (VI) adsorption by a green adsorbent walnut shell: adsorption studies, regeneration studies, scale-up design and economic feasibility. *Process Safety and Environmental Protection*. 2018;116:693-702.
- [26] Mehrasbi M, Farahmandkia Z. Heavy metal removal from aqueous solution by adsorption on modified banana shell. 2008.
- [27] Okati N. Studying the removal process of heavy metals (Ni and Zn) from aqueous solution using orange peel. *Journal of Environmental Science and Technology*. 2016;18:275-82.
- [28] Memon JR, Memon SQ, Bhangar MI, El-Turki A, Hallam KR, Allen GC. Banana peel: a green and economical sorbent for the selective removal of Cr (VI) from industrial wastewater. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*. 2009;70:232-7.
- [29] Ackacha M, Meftah S. Acacia tortilis seeds as a green chemistry adsorbent to clean up the water media from cadmium cations. *International Journal of Environmental Science and Development*. 2014;5:375.
- [30] Mutiara T, Karisa PC, Mujahidah I. Acid modified jackfruit wood sawdust as biosorbent for the removal of Fe (II) from aqueous solutions. *MATEC Web of Conferences: EDP Sciences*; 2018. p. 01019.

- [31] Gupta S, Sharma S, Kumar A. Biosorption of Ni (II) ions from aqueous solution using modified Aloe barbadensis Miller leaf powder. *Water Science and Engineering*. 2019;12:27-36.
- [32] Ma X, Liu Y, Zhang Q, Sun S, Zhou X, Xu Y. A novel natural lignocellulosic biosorbent of sunflower stem-pith for textile cationic dyes adsorption. *Journal of Cleaner Production*. 2021:129878.
- [33] Salehi E, Gavari N, Chehrei A, Amani S, Amani N, Zaghi K. Efficient separation of triglyceride from blood serum using Cinnamon as a novel biosorbent: Adsorption thermodynamics, kinetics, isothermal and process optimization using response surface methodology. *Process Biochemistry*. 2019;77:122-36.
- [34] Liang C, Liu Y, Yan C, Zhou S. Green synthesis of loofah fiber-based adsorbents with high adsorption performance for methylene blue. *Materials Letters*. 2021;284:128929.
- [35] Nag S, Bar N, Das SK. Cr (VI) removal from aqueous solution using green adsorbents in continuous bed column—statistical and GA-ANN hybrid modelling. *Chemical Engineering Science*. 2020;226:115904.
- [36] Mohammadi M, Shamsi K, Dargahi A, Sekhavat P. Mercury removal from aqueous solutions by palm leaves adsorbent. *Journal of Advances in Environmental Health Research*. 2017;5:101-7.
- [37] Zargar B, Pourreza N, Bayat E, Hatamie A. Zein bio-nanoparticles: a novel green nanopolymer as a dispersive solid-phase extraction adsorbent for separating and determining trace amounts of azorubine in different foodstuffs. *RSC advances*. 2016;6:73096-105.
- [38] Zhao Y, Li W, Liu J, Huang K, Wu C, Shao H, et al. Modification of garlic peel by nitric acid and its application as a novel adsorbent for solid-phase extraction of quinolone antibiotics. *Chemical Engineering Journal*. 2017;326:745-55.
- [39] Shahvali abbas Bm. Methylene blue dye removal using Conocarpus erectus herbal adsorbent. *Research in science and technology*. 2016;2th International Conference,Istanbul-Turkey.
- [40] Lima HH, Maniezzo RS, Llop ME, Kupfer VL, Arroyo PA, Guilherme MR, et al. Synthesis and characterization of pecan nutshell-based adsorbent with high specific area and high methylene blue adsorption capacity. *Journal of Molecular Liquids*. 2019;276:570-6.
- [41] Vanni G, Escudero LB, Dotto GL. Powdered grape seeds (PGS) as an alternative biosorbent to remove pharmaceutical dyes from aqueous solutions. *Water Science and Technology*. 2017;76:1177-87.
- [42] Salehi E, Afshar S, Mehrizi MZ, Chehrei A, Asadi M. Direct reduction of blood serum cholesterol using *Thymus vulgaris* L.: Preliminary biosorption study. *Process Biochemistry*. 2018;67:155-64.
- [43] Yudha SP, Tekasakul S, Phoungthong K, Chuenchom L. Green synthesis of low-cost and eco-friendly adsorbent for dye and pharmaceutical adsorption: Kinetic, isotherm, thermodynamic and regeneration studies. *Materials Research Express*. 2019;6:125526.
- [44] HAQ NB, Rubina K, MUHAMMAD AH. Biosorption of Pb (II) and Co (II) on red rose waste biomass. 2011.
- [45] Madjene F, Danane F, Chergui A, Trari M. Biosorption of Cr (VI) ions onto walnut flowers: application of isotherm models. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*. 2022.
- [46] Garg UK, Kaur M, Sud D, Garg V. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by adsorption on treated sugarcane bagasse using response surface methodological approach. *Desalination*. 2009;249:475-9.
- [47] Salehi E. Production of granular activated carbon from walnut hard shell in full scale and comparing specifications with similar products. *Farayandno*. 2017;12:23-33.
- [48] Salehi E, Askari M, Azizi A, Barati A. Comparison of fixed-bed properties of walnut shell and coconut shell-based activated carbons for dynamic adsorption of methylene blue.

- [49] Salehi E, Yarali M, Ebadi Amooghin A. Comparison of Adsorption Properties of Activated Carbons with Different Crops Residues as Precursors for Gold Cyanide Recovery: An Iranian Gold Industry Guide. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*. 2020;39:213-29.
- [50] Yang X, Al-Duri B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005;287:25-34.
- [51] Kyzas GZ, Kostoglou M. Green adsorbents for wastewaters: a critical review. *Materials*. 2014;7:333-64.
- [52] Takdastan A, Mahvi AH, Lima EC, Shirmardi M, Babaei AA, Goudarzi G, et al. Preparation, characterization, and application of activated carbon from low-cost material for the adsorption of tetracycline antibiotic from aqueous solutions. *Water Science and Technology*. 2016;74:2349-63.
- [53] Acharya J, Sahu J, Sahoo B, Mohanty C, Meikap B. Removal of chromium (VI) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood activated with zinc chloride. *Chemical Engineering Journal*. 2009;150:25-39.
- [54] Salehi E, Askari M, Velashjerdi M, Arab B. Phosphoric acid-treated spent tea residue biochar for wastewater decoloring: batch adsorption study and process intensification using multivariate data-based optimization. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*. 2020;158:108170.
- [55] Díaz L, Mertes L, Brito A, Rodríguez K. Valorization of energy crop shells as potential green adsorbents for free fatty acid removal from oils for biodiesel production. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2020:1-14.
- [56] Djelad A, Mokhtar A, Khelifa A, Bengueddach A, Sassi M. Alginate-whey an effective and green adsorbent for crystal violet removal: Kinetic, thermodynamic and mechanism studies. *International journal of biological macromolecules*. 2019;139:944-54.
- [57] Fouda-Mbanga B, Prabakaran E, Pillay K. Carbohydrate biopolymers, Lignin based adsorbents for removal of heavy metals (Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) from wastewater, Regeneration and Reuse for spent adsorbents including Latent Fingerprint detection: A Review. *Biotechnology Reports*. 2021:e00609.
- [58] Khademian E, Salehi E, Sanaeepur H, Galiano F, Figoli A. A systematic review on carbohydrate biopolymers for adsorptive remediation of copper ions from aqueous environments—Part B: Isotherms, thermokinetics and reusability. *Science of the Total Environment*. 2021;754:142048.
- [59] Salehi E, Khajavian M, Sahebamee N, Mahmoudi M, Drioli E, Matsuura T. Advances in nanocomposite and nanostructured chitosan membrane adsorbents for environmental remediation: A review. *Desalination*. 2022;527:115565.
- [60] Salehi E, Daraei P, Shamsabadi AA. A review on chitosan-based adsorptive membranes. *Carbohydrate polymers*. 2016;152:419-32.
- [61] Shaker MA. Adsorption of Co (II), Ni (II) and Cu (II) ions onto chitosan-modified poly (methacrylate) nanoparticles: dynamics, equilibrium and thermodynamics studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2015;57:111-22.
- [62] Crini G, Lichtfouse E. *Green adsorbents for pollutant removal: fundamentals and design*: Springer, 2018.
- [63] Salehi E, Goodarzi M, Sanaeepur H, Khademian E. Removal of lead ions from aqueous solutions by adsorption operation: A review. *Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering*. 2019;3:3-28.
- [64] Olajire A, Bamigbade L. Green synthesis of chitosan-based iron@ silver nanocomposite as adsorbent for wastewater treatment. *Water Resources and Industry*. 2021;26:100158.
- [65] Lata S, Singh P, Samadder S. Regeneration of adsorbents and recovery of heavy metals: a review. *International journal of environmental science and technology*. 2015;12:1461-78.

- [66] Ghodrati M, Asrari E. Comparative study of the performance of chitosan and chitosan adsorbents modified with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> to eliminate erythromycin from aqueous solutions. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2018;10:471-82.
- [67] Varghese AG, Paul SA, Latha M. Remediation of heavy metals and dyes from wastewater using cellulose-based adsorbents. *Environmental Chemistry Letters*. 2019;17:867-77.
- [68] Korzeniewska E, Korzeniewska A, Harnisz M. Antibiotic resistant *Escherichia coli* in hospital and municipal sewage and their emission to the environment. *Ecotoxicology and environmental safety*. 2013;91:96-102.
- [69] Varghese AG, Paul SA, Latha M. Cellulose based green adsorbents for pollutant removal from wastewater. *Green Adsorbents for Pollutant Removal*. 2018:127-57.
- [70] Yang L, Zhan Y, Gong Y, Ren E, Lan J, Guo R, et al. Development of eco-friendly CO<sub>2</sub>-responsive cellulose nanofibril aerogels as “green” adsorbents for anionic dyes removal. *Journal of Hazardous Materials*. 2021;405:124194.
- [71] Li Y. Green adsorbents based on functional-modified cellulose and copolymers for water clarification: University of New Brunswick., 2018.
- [72] Chen F, Gong AS, Zhu M, Chen G, Lacey SD, Jiang F, et al. Mesoporous, three-dimensional wood membrane decorated with nanoparticles for highly efficient water treatment. *Acs Nano*. 2017;11:4275-82.
- [73] Kaur K, Jindal R, Saini D. Synthesis, optimization and characterization of PVA-co-poly (methacrylic acid) green adsorbents and applications in environmental remediation. *Polymer Bulletin*. 2020;77:3079-100.
- [74] Al-Aidy H, Amdeha E. Green adsorbents based on polyacrylic acid-acrylamide grafted starch hydrogels: the new approach for enhanced adsorption of malachite green dye from aqueous solution. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2020:1-21.
- [75] Laib R, Amokrane-Nibou S, Dahdouh N, Mansouri TEM, Rekhila G, Trari M, et al. Removal of the cationic textile dye by Recycled newspaper pulp and its cellulose microfibers extracted: characterization, release, and adsorption studies. *Iran J Chem Chem Eng Research Article Vol*. 2021;40.
- [76] Manzoor K, Ahmad M, Ahmad S, Ikram S. Removal of Pb (ii) and Cd (ii) from wastewater using arginine cross-linked chitosan-carboxymethyl cellulose beads as green adsorbent. *RSC advances*. 2019;9:7890-902.
- [77] Abu Elella MH, ElHafeez EA, Goda ES, Lee S, Yoon KR. Smart bactericidal filter containing biodegradable polymers for crystal violet dye adsorption. *Cellulose*. 2019;26:9179-206.
- [78] Gautam D, Kumari S, Ram B, Chauhan GS, Chauhan K. A new hemicellulose-based adsorbent for malachite green. *Journal of environmental chemical engineering*. 2018;6:3889-97.
- [79] He J, Lu Y, Luo G. Ca (II) imprinted chitosan microspheres: an effective and green adsorbent for the removal of Cu (II), Cd (II) and Pb (II) from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*. 2014;244:202-8.
- [80] Madaeni SS, Heidary F, Salehi E. Co-adsorption/filtration of heavy metal ions from water using regenerated cellulose UF membranes modified with DETA ligand. *Separation Science and Technology*. 2013;48:1308-14.
- [81] Liu C, Wang B, Deng Y, Cui B, Wang J, Chen W, et al. Performance of a new magnetic chitosan nanoparticle to remove arsenic and its separation from water. *Journal of Nanomaterials*. 2015;2015.
- [82] Sekhar CP, Kalidhasan S, Rajesh V, Rajesh N. Bio-polymer adsorbent for the removal of malachite green from aqueous solution. *Chemosphere*. 2009;77:842-7.
- [83] Salehi E, Farahani A. Macroporous chitosan/polyvinyl alcohol composite adsorbents based on activated carbon substrate. *Journal of Porous Materials*. 2017;24:1197-207.

- [84] Salehi E, Madaeni S. Influence of poly (ethylene glycol) as pore-generator on morphology and performance of chitosan/poly (vinyl alcohol) membrane adsorbents. *Applied Surface Science*. 2014;288:537-41.
- [85] Moradi S, Barati A, Salehi E, Tonelli AE, Hamed H. Preparation and characterization of chitosan based hydrogels containing cyclodextrin inclusion compounds or nanoemulsions of thyme oil. *Polymer International*. 2019;68:1891-902.
- [86] Khajavian M, Shahsavarifar S, Salehi E, Vatanpour V, Masteri-Farahani M, Ghaffari F, et al. Ethylenediamine-functionalized ZIF-8 for modification of chitosan-based membrane adsorbents: Batch adsorption and molecular dynamic simulation. *Chemical Engineering Research and Design*. 2021;175:131-45.
- [87] Brion-Roby R, Gagnon J, Deschênes J-S, Chabot B. Development and treatment procedure of arsenic-contaminated water using a new and green chitosan sorbent: kinetic, isotherm, thermodynamic and dynamic studies. *Pure and Applied Chemistry*. 2018;90:63-77.
- [88] Munjur HM, Hasan MN, Awual MR, Islam MM, Shenashen M, Iqbal J. Biodegradable natural carbohydrate polymeric sustainable adsorbents for efficient toxic dye removal from wastewater. *Journal of Molecular Liquids*. 2020;319:114356.
- [89] Jamnongkan T, Mongkholrattanasit R, Wattanakornsiri A, Wachirawongsakorn P, Takatsuka Y, Hara T. Green adsorbents for copper (II) biosorption from waste aqueous solution based on hydrogel-beads of biomaterials. *South African Journal of Chemical Engineering*. 2021;35:14-22.
- [90] Srivastava S, Agrawal S, Mondal M. Animal wastes: an alternative adsorbent for removal of toxic heavy metals from industrial wastewater. *Journal of Scientific Research*. 2016;60:65-72.
- [91] Mittal A, Teotia M, Soni R, Mittal J. Applications of egg shell and egg shell membrane as adsorbents: a review. *Journal of Molecular Liquids*. 2016;223:376-87.
- [92] Li J, Ng DH, Ma R, Zuo M, Song P. Eggshell membrane-derived MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for pharmaceutical antibiotics removal and recovery from water. *Chemical Engineering Research and Design*. 2017;126:123-33.
- [93] El Haddad M, Mamouni R, Saffaj N, Lazar S. Evaluation of performance of animal bone meal as a new low cost adsorbent for the removal of a cationic dye Rhodamine B from aqueous solutions. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2016;20:S53-S9.
- [94] Nguyen M-V, Lee B-K. A novel removal of CO<sub>2</sub> using nitrogen doped biochar beads as a green adsorbent. *Process Safety and Environmental Protection*. 2016;104:490-8.
- [95] Oladipo AA, Ifebajo AO. Highly efficient magnetic chicken bone biochar for removal of tetracycline and fluorescent dye from wastewater: two-stage adsorber analysis. *Journal of environmental management*. 2018;209:9-16.
- [96] Habeeb OA, Ramesh K, Ali GA, Yunus R, Olalere O. Kinetic, Isotherm and equilibrium study of adsorption capacity of hydrogen sulfide-wastewater system using modified eggshells. *IIUM Engineering Journal*. 2017;18:13-25.
- [97] Setiawan BD, Rizqi O, Brilianti NF, Wasito H. Nanoporous of waste avian eggshell to reduce heavy metal and acidity in water. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 2018;10:163-7.
- [98] Batool S, Idrees M, Hussain Q, Kong J. Adsorption of copper (II) by using derived-farmyard and poultry manure biochars: Efficiency and mechanism. *Chemical Physics Letters*. 2017;689:190-8.
- [99] Aguayo-Villarreal IA, Bonilla-Petriciolet A, Hernández-Montoya V, Montes-Morán MA, Reynel-Avila HE. Batch and column studies of Zn<sup>2+</sup> removal from aqueous solution using chicken feathers as sorbents. *Chemical Engineering Journal*. 2011;167:67-76.
- [100] Kizilkaya B, Tekinay AA, Dilgin Y. Adsorption and removal of Cu (II) ions from aqueous solution using pretreated fish bones. *Desalination*. 2010;264:37-47.

- [101] Hamidian H, Mosavi Farahbakhsh M, Roohparvar R, Akhgar MR. Application of Eggshell as a Natural Sorbent for the Removal of 1, 2-dihydroxyanthraquinone and 2-Aminoanthraquinone Dyes from Aqueous Solution. *Biquarterly Iranian Journal of Analytical Chemistry*. 2016;3:42-8.
- [102] Dahiya S, Tripathi R, Hegde A. Biosorption of heavy metals and radionuclide from aqueous solutions by pre-treated arca shell biomass. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;150:376-86.
- [103] Chen M-L, Gu C-B, Yang T, Sun Y, Wang J-H. A green sorbent of esterified egg-shell membrane for highly selective uptake of arsenate and speciation of inorganic arsenic. *Talanta*. 2013;116:688-94.
- [104] Vijayaraghavan K, Winnie HYN, Balasubramanian R. Biosorption characteristics of crab shell particles for the removal of manganese (II) and zinc (II) from aqueous solutions. *Desalination*. 2011;266:195-200.
- [105] Hossain A, Aditya G. Cadmium biosorption potential of shell dust of the fresh water invasive snail *Physa acuta*. *Journal of environmental chemical engineering*. 2013;1:574-80.
- [106] Ojedokun AT, Bello OS. Sequestering heavy metals from wastewater using cow dung. *Water Resources and Industry*. 2016;13:7-13.
- [107] Volesky B, Holan Z. Biosorption of heavy metals. *Biotechnology progress*. 1995;11:235-50.
- [108] Lucas D, Castellet-Rovira F, Villagrasa M, Badia-Fabregat M, Barceló D, Vicent T, et al. The role of sorption processes in the removal of pharmaceuticals by fungal treatment of wastewater. *Science of the Total Environment*. 2018;610:1147-53.
- [109] Cerimi K, Akkaya KC, Pohl C, Schmidt B, Neubauer P. Fungi as source for new bio-based materials: a patent review. *Fungal biology and biotechnology*. 2019;6:1-10.
- [110] Negm NA, Abd El Wahed MG, Hassan ARA, Abou Kana MT. Feasibility of metal adsorption using brown algae and fungi: Effect of biosorbents structure on adsorption isotherm and kinetics. *Journal of Molecular Liquids*. 2018;264:292-305.
- [111] Parameswari E, Lakshmanan A, Thilagavathi T. Effect of pretreatment of blue green algal biomass on bioadsorption of chromium and nickel. *Journal of Algal Biomass Utilization*. 2009;1:9-17.
- [112] Heidarpour A, Aliasgharzad N, Khoshmanzar E, Lajayer BA. Bio-removal of Zn from contaminated water by using green algae isolates. *Environmental Technology & Innovation*. 2019;16:100464.
- [113] Wang J, Chen R, Fan L, Cui L, Zhang Y, Cheng J, et al. Construction of fungi-microalgae symbiotic system and adsorption study of heavy metal ions. *Separation and Purification Technology*. 2021;268:118689.
- [114] Jasińska A, Bernat P, Paraszkiwicz K. Malachite green removal from aqueous solution using the system rapeseed press cake and fungus *Myrothecium roridum*. *Desalination and Water Treatment*. 2013;51:7663-71.
- [115] Srinivasan A, Viraraghavan T. Oil removal from water using biomaterials. *Bioresource technology*. 2010;101:6594-600.
- [116] Amasha RH, Aly MM. Removal of Dangerous Heavy Metal and Some Human Pathogens by Dried Green Algae Collected From Jeddah Coast. *Pharmacophore*. 2019;10:5-13.
- [117] Vijayaraghavan K, Balasubramanian R. Antimonite removal using marine algal species. *Industrial & engineering chemistry research*. 2011;50:9864-9.
- [118] Sulaymon AH, Mohammed AA, Al-Musawi TJ. Competitive biosorption of lead, cadmium, copper, and arsenic ions using algae. *Environmental Science and Pollution Research*. 2013;20:3011-23.

- [119] Rastogi S, Kumar J, Kumar R. An investigation into the efficacy of fungal biomass as a low cost bio-adsorbent for the removal of lead from aqueous solutions. *Int Res J Eng Technol*. 2019;6:7144-9.
- [120] Esmaili A, Ghasemi S. Investigation of Cr (VI) adsorption by dried brown algae *Sargassum sp.* and its activated carbon. 2012.
- [121] Benaisa S, ARHOUN B, Villen-Guzman M, El Mail R, Gomez-Lahoz C, Rodriguez-Maroto JM. Kinetics, equilibrium, and thermodynamic studies on Fe<sup>3+</sup> removal from aqueous solutions by chemically modified brown algae. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*. 2022.
- [122] Salehi E, Madaeni S, Rajabi L, Vatanpour V, Derakhshan A, Zinadini S, et al. Novel chitosan/poly (vinyl) alcohol thin adsorptive membranes modified with amino functionalized multi-walled carbon nanotubes for Cu (II) removal from water: preparation, characterization, adsorption kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology*. 2012;89:309-19.
- [123] Salehi E, Madaeni S, Rajabi L, Derakhshan A, Daraei S, Vatanpour V. Static and dynamic adsorption of copper ions on chitosan/polyvinyl alcohol thin adsorptive membranes: Combined effect of polyethylene glycol and aminated multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*. 2013;215:791-801.
- [124] Vatanpour V, Salehi E, Sahebjamee N, Ashrafi M. Novel chitosan/polyvinyl alcohol thin membrane adsorbents modified with detonation nanodiamonds: Preparation, characterization, and adsorption performance. *Arabian Journal of Chemistry*. 2020;13:1731-40.
- [125] Patel DK, Dutta SD, Lim K-T. Nanocellulose-based polymer hybrids and their emerging applications in biomedical engineering and water purification. *RSC advances*. 2019;9:19143-62.
- [126] Yousefi N, Emtiazjoo M, Sepehr MN, Darzi SJ, Sepahy AA. Green synthesis of *Pseudomonas aeruginosa* immobilized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-multiwalled carbon nanotubes bio-adsorbent for the removal of 2, 4, 6-trinitrophenol from aqueous solution. *Environmental Technology & Innovation*. 2020;20:101071.
- [127] Abbas SH, Ismail IM, Mostafa TM, Sulaymon AH. Biosorption of heavy metals: a review. *J Chem Sci Technol*. 2014;3:74-102.
- [128] Mahmoud AED, Fawzy M. Bio-based methods for wastewater treatment: green sorbents. *Phytoremediation: Springer*; 2016. p. 209-38.