

بررسی روش‌های بیوجذب فلزات سنگین کروم و کادمیوم از پساب‌های صنعتی با استفاده از زائدات کشاورزی (مطالعه مروری)

سید محمد رضا طیبیان ، الهام ترابی - دانش آموخته کارشناسی مهندسی بهداشت محیط،

علی اصغر نجف پور، حسین علی‌دادی - استادیار و عضو هیات علمی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه

علوم پزشکی مشهد، ایران

محمد علی ززولی - استادیار و عضو هیات علمی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران،

ایران

الهام ترابی - دانشجوی کارشناسی مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد

Survey of Biosorption Chromium and Cadmium from industrial effluent, by using agricultural waste material-A Review Article

Introduction: Heavy metals such as chromium and cadmium are the most common pollutants such high concentrations usually are found in industrial wastewater and cause damage to the liquid environment and health risk of falling living creatures, especially human beings are. Conventional methods of removal these metals because of high cost, need for new method development, economic and cheap to create. In recent years the use of absorbent cheap attention of many researchers has been. This Biosorption mainly of waste from industrial activities, especially agriculture and are preparing. This study determined methods and types of agricultural waste as a potential absorption in the separation of heavy metals chromium and cadmium from industrial wastewater to the advantages and disadvantages of expression and the rate of removal efficiency obtained in previous research done in this field pay.

Methods: This study reviewed sources (Review Article) and the resulting article, published results of research and information gathered from Internet resources, published articles and books in the field remove heavy metals from industrial wastewater in and the world, and practices to eliminate these metals and related metals removal methods of preparation and has been developed in total from 58 as the number of articles reviewed in the preparation of this paper is used.

Results: Several studies about the use of agricultural waste to remove heavy metals, chromium and cadmium that can be done using rice bran, rice, rice, banana skin, orange skin, apple skin, skin hazelnuts, walnut skin, leaves and bark, ink oak tree, pulp, sugar cane, corn, wheat bran, sawdust, bark peanut, sunflower stalk, stem grapes, alfalfa, mustard, acacia flowers, etc. has been done.

Conclusion: Biosorption of resulting very low cost agricultural waste are available, are renewable. Some studies maintain this adsorbent can increase the efficiency of it. In further research on chromium ion Biosorption increasing pH, increasing the time will increase the amount of absorbent material absorbed dose is increased if the Biosorption cadmium ion with increasing pH to about pH, 8, will increase the time and dose of Article absorber increases in both pH as a determining factor in the rate of absorption is discussed. Remove substances such as chromium in the tree sawdust, rice Husk, tea residue, bagasse. Eucalyptus bark Most have rate remove (remove the top 90%). And remove the metal cadmium in calcareous coral granules, rice skin, Corn stalk, sawdust and plant biomass fennel highest metal removal rates have been allocated to.

Keywords: Biosorption, chromium, cadmium, agricultural residue

مقدمه و هدف: فلزات سنگین از جمله کروم و کادمیوم رایجترین آلاینده هایی هستند که معمولاً در غلظت های بالا در فاضلاب صنایع یافت می شوند و موجب آسیب به محیط های آبی و به مخاطره افتادن سلامت موجودات زنده به خصوص انسان میگردند. روش های متداول حذف این فلزات به دلیل هزینه بالا، نیاز مبرمی به توسعه روش های جدید، ارزان قیمت و اقتصادی ایجاد می نماید. در سالهای اخیر استفاده از جاذب های ارزان قیمت مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است. این بیوجاذب ها عمدتاً از مواد زائد حاصل از فعالیت های صنعتی و به خصوص کشاورزی تهیه می شوند. این پژوهش با هدف تعیین روش ها و انواع ضایعات کشاورزی به عنوان پتانسیل های جذب در جداسازی فلزات سنگین کروم و کادمیوم از پساب های صنعتی به بیان مزایا و معایب و میزان راندمان حذف بدست آمده در پژوهش های انجام شده قبلی، صورت گرفته است.

مواد و روش ها: این مطالعه از نوع مرور منابع (Review Article) بوده و با استفاده از کلمات کلیدی *adsorption*, *Biosorption*, *Cadmium*, *Chromium*, *Heavy metal*, *biodegradation* در پایگاه های اینترنتی *google*, *science direct*, *SID*, *iranmedex*, *madscape*, *scholar* جستجو شد و در مجموع تمامی ۵۰ مقاله ایافت شده بین سالهای ۱۹۹۷ تا ۲۰۱۱ در تهیه این مقاله استفاده شد.

یافته ها: مطالعات متعددی در مورد استفاده از ضایعات کشاورزی در حذف فلزات سنگین کروم و کادمیوم انجام شده که می توان به استفاده از سبوس برنج، شلتوک برنج، پوست موز، پوست پرتقال، پوست سیب، پوست فندق، پوست گردو، برگ و پوست درختان، جوهر درخت بلوط، تفاله، نیشکر، ذرت، سبوس گندم، خاک اره، پوست بادام زمینی، ساقه آفتابگردان، ساقه انگور، یونجه، خردل، گل آقا قیا و غیره اشاره نمود. بحث و نتیجه گیری: بیوجاذب های حاصل مواد زائد کشاورزی هزینه بسیار پایینی داشته و در دسترس و تجدید پذیر می باشند. در برخی از مطالعات اصلاح این جاذب ها می تواند باعث افزایش راندمان آن ها گردد. در بیشتر این پژوهش ها در مورد بیوجذب یون کروم با افزایش *pH*، افزایش زمان ماند و افزایش دوز مواد جاذب میزان جذب افزایش یافته، در صورتی که در مورد بیوجذب یون کادمیوم با افزایش *pH* به حدود *pH* ۸، افزایش زمان ماند و دوز ماده جاذب افزایش می یابد و در هر دو مورد *pH* به عنوان یک عامل تعیین کننده در میزان جذب مطرح می باشد. در زمینه حذف کروم موادی مانند خاک اره درخت راجی، پوست برنج، زاندا ت چای، تفاله نیشکر . پوست درخت اکالیپتوس بیشترین میزان حذف را داشته اند (حذف بالای ۹۰٪). و در مورد حذف فلز کادمیوم گرانول مرجان آهکی، پوست برنج، ساقه ذرت، خاک اره و بیومس گیاه رازیانه بالاترین میزان حذف این فلز را به خود اختصاص داده اند.

کلمات کلیدی: بیوجذب، کروم، کادمیوم، زاندا ت کشاورزی

مقدمه

فلزات سنگین از جمله رایجترین آلایندههایی هستند که معمولاً در غلظتهای بالا در فاضلاب صنایع یافت میشوند و موجب آسیب به محیطهای آبی و به مخاطره افتادن سلامت موجودات زنده به خصوص انسان میگردند (۱). امروزه یکی از مهمترین مسایل زیست محیطی، تصفیه فاضلاب های صنعتی است که شامل فلزات سنگین نظیر سرب، مس، کروم، کادمیوم، نیکل، آهن، روی، آرسنیک، منگنز و جیوه می باشد (۲-۴). که این آلاینده ها در فاضلاب صنایع آبکاری، چرم سازی، دباغی، ریخته گری، عکاسی، الکترونیک، کاغذسازی، معدن، پلاستیک، تولید کود و مواد شیمیایی وجود دارند (۵). چندین حادثه در زمینه آلودگی منابع سطحی به فلزات سنگین گزارش شده است به عنوان مثال بیماری " ایتای ایتای " که مربوط به آلودگی کادمیوم در رودخانه جینسو ژاپن بوده است (۶، ۷). این فلزات به صورت محلول در آب و خاک وارد شده و باعث آلودگی آب های سطحی و زیر زمینی و خاک می شوند (۴). همچنین سبب بر هم زدن اکوسیستم هایی که به آن وارد می شوند، می گردند (۴). انتشار فلزات سنگین در محیط زیست که با توسعه صنعتی و افزایش جمعیت توأم می باشد یکی از مشکلات زیست محیطی در بسیاری از کشورها می باشد (۸). فلزات سنگین می توانند در بدن موجودات زنده تجمع نموده و موجبات بیماریها و ناتوانی های مختلف را فراهم آورند. این فلزات قابل تجزیه زیستی نبوده و اثرات سمی آن ها در بدن موجودات زنده مزمن می باشد (۸).

انسان در ۵۰ سال اخیر به طور فزاینده ای در معرض فلزات سنگین قرار گرفته است (۲). فلزات سنگین منتشر شده در محیط وارد خاک شده و سپس وارد زنجیره غذایی انسان می گردند (۴). به طور عام، فلزات سنگین سم های سیستمیک بوده با اثر اختصاصی روی اعصاب، کلیه، جنین و سرطان زایی می توانند سبب مرگ و میر شوند (۲). فلزات سنگین با ایجاد اختلال در سیستم ذهنی و عصبی بدن و تحت تاثیر قرار دادن نوروترانس میتورها و همچنین اثرات قلبی و عروقی و اثر روی سیستم ایمنی و تولید مثل رفتار انسان ها را تحت تاثیر قرار می دهد (۲). براساس قوانین و استانداردهای ملی و

بین المللی حدمجازی برای تخلیه پساب صنایع حاوی فلزات سنگین به محیط های آبی مطرح شده است، در صورتیکه پساب صنعتی با غلظت بالاتر از این حدود وارد محیط شود سبب بروز آسیب ها و خطراتی برای سلامت انسان و محیط می شود (جدول ۱). در این مطالعه پیرامون حذف کروم و کادمیوم بحث می گردد. کروم از جمله فلزات سنگین می باشد که در پسابها بصورت یونهای

فرآور فلزات، صنایع آبکاری، نساجی، چرم سازی و کود ساز یافت می شود. تجمع کروم در بافت های حیوانی گیاهی می تواند سبب بروز مخاطرات جدی گردد. کروم با عثایجاد اختلال در کار کبد، کلیه و سرطانی می شود (۹). کادمیوم یکی از فلزات سنگین خطرناک محسوب می شود. کادمیوم و ترکیبات آن بسیار سمی هستند و از عوارض نامطلوب حضور آن در بدن می توان به اسهال، شکم درد و استفراغ شدید، شکستگی استخوان، عقیم شدن، آسیب به سیستم عصبی مرکزی، آسیب به سیستم ایمنی، ناهنجاری های روانی و آسیب احتمالی به DNA و سرطان اشاره کرد (۹، ۱۰). کادمیوم در بدن انسان اثر تجمع در کلیه دارد (۱۰). بیشتر نیمی مصرف کادمیوم (۵۰ درصد) در صنایع آبکاری و سپس مصرف آن در آلیاژهای کادمیوم می باشد (۱).

پژوهش های متعددی در زمینه حذف و پاکسازی فلزات سنگین کروم و کادمیوم از پساب های صنعتی و محیط های آبی صورت گرفته است. و تکنیکهای مختلفی برای کاهش مقدار یونهای فلزات در فاضلاب مطرح شده است. روش های متداول حذف این فلزات شامل روش های تبادل یونی، اکسایش و کاهش شیمیایی، اسمز معکوس، ترسیب شیمیایی، الکترو دیالیز، و غیره می باشد (۳). هر کدام از آنها دارای مزایا و

مضرات است. براساس سادگی، انعطاف پذیری، مؤثر بودن فرآیندها، قیمت، مشکلات تکنیکی و نگهداری می باشد (۳). به دلیل هزینه بالای روش های متداول حذف فلزات سنگین نیاز مبرمی به توسعه روشی جدید، ارزان قیمت و اقتصادی ایجاد گردید (۸، ۱۱). برای پاسخگویی به این نیاز در سال های اخیر مطالعات در زمینه بیوجذب (Biosorption) شدت گرفته است (۱). مزایا و معایب روش های متداول حذف فلزات سنگین کروم و کادمیوم در جدول ۲ آمده است.

جدول ۱: حد مجاز و اثرات مضر بر روی سلامت فلزات سنگین مختلف

نوع آلاینده	حد مجاز برای تخلیه پساب صنعتی استاندارد (mg/l)		حد مجاز بین‌المللی (µg/l)		اثرات مضر
	تخلیه آب‌های سطحی	تخلیه به چاه جاذب	USEPA	WHO	
Cd کادمیوم	0.1	0.1	5	3	سرطان زایی، سبب فیبروزیس کبدی، تنگی نفس و از دست دادن وزن
Cr6+ کروم	0.5	-	100	50	مشکوک به سرطان زایی، ایجاد تومورهای ریوی، حساسیت پوستی
Cr3+ کروم	2	2			

جدول ۲: مزایا و معایب برخی از روش‌های حذف فلزات از فاضلاب

روش	مزایا	معایب
• ترسیب شیمیایی	• ساده	• مقدار لجن تولید شده زیاد
• انعقاد شیمیایی	• ارزان	• مشکلات دفع
• تبادل یونی	• حذف بیشتر فلزات	• هزینه بالا
• روشهای الکتروشیمیایی	• ته نشینی لجن	• مصرف بالای مواد شیمیایی
• جذب به وسیله کربن فعال	• آبگیری	• هزینه بالا
• استفاده از زئولیت های طبیعی	• روشهای احیای بالا	• تعداد یون های فلزی کمی حذف شده اند
• فرآیندهای غشایی و الترافیلتراسیون	• حذف انتخابی فلزات	• هزینه سرمایه گذاری بالا
	• حذف انتخابی فلزات	• هزینه راه اندازی بالا
	• عدم مصرف مواد شیمیایی	• محلول pH اولیه و غلظت جریان
	• به دست آوردن فلزات خالص	• هزینه کربن فعال
	• حذف بیشتر فلزات	• عدم نیاز به احیا
	• کارایی بالا (بیشتر از ۹۹ درصد)	• وابستگی عملکرد به جاذب
	• کارایی بالا (بالاتر از ۹۵ درصد برای فلزات به تنهایی)	• کارایی پایین
	• حذف بیشتر فلزات	• هزینه اولیه و هزینه راه اندازی
	• روش های نسبتاً کم هزینه	• کاهش درصد حذف با حضور فلزات دیگر
	• تولید مواد زائد جامد کم	
	• مصرف مواد شیمیایی کم	
	• کارایی بالا (بالاتر از ۹۵ درصد برای فلزات به تنهایی)	

مطالعات مربوط به جذب فلزات سنگین با استفاده از بقایای گیاهی عمدتاً از دهه ۱۹۹۰ میلادی بود که مطالعات جذب با استفاده از بقایای گیاهی شاهد تحول دیگری شد، به طوریکه به جای استفاده از روش فعالسازی یفیز یکی زغالجاذب، از فعالسازی یفیز با استفاده از بقایای گیاهی (۱۲). آن استفاده گردید (۱۲). در این روش، افزایش ظرفیت جذب کاهشنز مانند عادل، هزینهها ی فعالسازی به مراتب کمتر از روش فعالسازی یفیز یکاست (۱۲). یکبار جاذبها پیر کاربرد در این زمینه که بنفع عالمی باشد اما هزینهها لا یمر احل فعال

سازو کمبود قابلیت‌ها، کاربرد این ماده در مقیاس‌های بزرگ محدود کرده است، به‌طوریکه صاحبان صنایع رغبت زیادی جهت تهیه و استفاده از آن نشان نمی‌دهند (9). در سال‌های اخیر استفاده

از جاذب‌های بارز انقیمت‌مورد توجه بسیار بازمحققین قرار گرفته است (8). جاذب‌هایی که به‌فراوانی یافتند در دسترس باشند و هزینه‌های آنها پایین باشد (8).

این جاذب‌ها عمدتاً از مواد زائد حاصل از فعالیت‌های صنعتی و به خصوص کشاورزی تهیه می‌شوند و بیشتر پایه سلولزی دارند. از جلبک‌ها، مخمرها، کپک‌ها، توده‌های زیستی میکروبی و مواد زائد کشاورزی در حذف فلزات سنگین استفاده شده است.

مواد کشاورزی مخصوصاً آن‌هایی که دارای سلولز هستند پتانسیل بیوجذب فلزات را دارند (13). ترکیبات اصلی توده زیستی زائدات کشاورزی شامل همی سلولز، لیگنین، لیپیدها، پروتئین‌ها، قندهای ساده، نشاسته گروه‌های اصلی هستند که جداسازی فلزات سنگین را از محیط آبی آسان می‌نمایند (13).

مطالعات متعددی در مورد استفاده از ضایعات کشاورزی در حذف فلزات سنگین کروم و کادمیوم انجام شده است که می‌توان به استفاده از سبوس برنج، شلتوک برنج، پوست موز، پوست پرتقال، پوست سیب، پوست فندق، پوست گردو، برگ و پوست درختان، جوهر درخت بلوط، تفاله، نیشکر، ذرت، سبوس گندم، خاک اره، پوست بادام زمینی، ساقه آفتابگردان، ساقه انگور، یونجه، خردل انجام شده است. در این پژوهش برآنیم تا با هدف تعیین روش استفاده از انواع ضایعات کشاورزی به عنوان پتانسیل‌های جذب در جداسازی فلزات سنگین کروم و کادمیوم از پساب‌های صنعتی به بیان مزایا و معایب و میزان راندمان حذف بدست آمده در پژوهش‌های قبلی انجام شده در این زمینه بپردازیم.

مواد و روش‌ها

این مطالعه از نوع مرور منابع (Review Article) بوده و با استفاده از کلمات کلیدی adsorption، Biosorption، Chromium، Heavy metal، biodegradation، science مقالات مرتبط در پایگاه‌های اینترنتی direct، google scholar، madscape، iranmedex، SID

جستجو شد و در مجموع تمامی ۵۰ مقاله یافت شده بین سال‌های ۱۹۹۷ تا ۲۰۱۱ در تهیه این مقاله استفاده شد.

یافته‌ها:

ابتدا به بررسی مدل‌های جذب و پارامترهای ترمودینامیکی جذب می‌پردازیم و سپس یافته‌های حاصل از این مطالعه را بیان می‌نماییم.

بررسی مدل‌های جذب:

مدل‌های جذب فیزیکی لانگمور و فروندلیچ دو مبنای متداول در حذف آلاینده‌ها محسوب می‌گردند.

۳.۱.۱ مدل جذب لانگمور (۱۴): ایزوترم جذب لانگمور یکی از قوانین معتبر فیزیکی در مورد جذب می‌باشد که در بسیاری از موارد صادق می‌باشد. برای جذب تک لایه ای روی سطوح با تعداد محدودی از موقعیت‌های جذب یکسان به کار می‌رود. رابطه آن به صورت زیر می‌باشد:

$$q_e = Q_{max} K_L C_e / (1 + b C_e)$$

که در آن q_e مقدار آلاینده جذب شده بر حسب (mg/g) در هر لحظه، Q_{max} حداکثر ظرفیت جذب به وسیله توده زیستی (mg/g)، K_L یا b ثابت تعادلی که به میزان تمایل جذب شونده به توده زیستی بستگی دارد. $(1 - Lmg)$ و C_e غلظت تعادلی آلاینده یا جذب نشده $(1 - Lmg)$ است. نمودار q_e بر حسب C_e به صورت یک تابع هموگرافیک است که مقدار q_e در هر C_e از رابطه (۱) به دست می‌آید. مقدار q_e به ازای هر C_e به صورت تجربی از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$q_e = (C_0 - C_e) / X_0$$

که C_0 و C_e به ترتیب غلظت گونه A در جریان‌های ورودی و خروجی و X_0 دز مصرفی توده زیستی است که عبارت است از: مقدار جرم توده زیستی در واحد حجم محلول آبی (g/lit). معادله لانگمور به صورت زیر به شکل خطی در می‌آید:

$$C_e / q_e = C_e / Q_{max} + 1 / (Q_{max} \cdot K_L)$$

که مقادیر Q_{max} و b را می توان به ترتیب از شیب و عرض از مبدا آن به دست آورد.

۳.۱.۲ مدل جذب فروندلیچ (۱۵): ایزوترم جذب فروندلیچ برای جذب روی سطح ناهمگن معتبر است و معادله آن به صورت زیر می باشد:

$$q_e = K_f C_e^{1/n}$$

که در آن q_e و C_e مشابه موارد مطرح شده در رابطه لانگمور هستند. K_f و n ، ثابت های مدل فروندلیچ هستند که به ترتیب معرف ظرفیت جذب و شدت جذب هستند که از شیب و عرض از مبدا فرعی خطی شده معادله به دست می آید:

$$\ln q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e$$

پارامترهای ترمو دینامیکی (۱۳):

تغییرات انرژی آزاد جذب با معادله زیر محاسبه می گردد.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

که در آن ΔG° تغییرات انرژی آزاد استاندارد، R ثابت کلی گاز (8.314 J/mol/K)، T دمای مطلق و K ثابت تعادل می باشد. K'_C ثابت ظاهری تعادل ناشی از بیوجذب، از معادله زیر به دست می آید.

$$K'_C = C(\text{بیوجذب})/C(\text{محلول})$$

که در آن C (بیوجذب) و C (محلول) به ترتیب برابر با غلظت یون فلزی بر روی بیوجذب و در محلول در حالت تعادل می باشد.

بررسی مدل های سنتتیک (۱۶):

برای بررسی مکانیسم جذب و کنترل مراحل سرعت واکنش نظیر انتقال جرم و پیشرفت واکنش های شیمیایی، مدل سنتتیک کاربرد

دارند. این مدل ها شامل معادلات درجه اول و دوم هستند که به صورت زیر می باشند.

۳.۳.۱ سنتتیک درجه اول:

$$dq_t/dt = K_1(q_e - q_t)$$

که در آن K_1 ثابت سرعت بیوجذب (min-1) و q_t مقدار یون جذب شده بر وزن جاذب در زمان t (mg/g) است. و با لگاریتم گیری از رابطه فوق رابطه زیر به دست می آید:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_{ad}t}{2.3.3}$$

با رسم نمودار $\log(q_e - q_t)$ نسبت به t می توان K_1 را به دست آورد.

۳.۳.۲ سنتتیک درجه دوم:

$$dq_t/dt = K_2(q_e - q_t)^2$$

که در آن K_2 ثابت سرعت بیوجذب (g/mg.min) q_e و q_t مشابه موارد مطرح شده در معادله سنتتیک درجه اول می باشد. رابطه فوق را می توان به صورت زیر نوشت.

$$t/q_t = 1/K_{2ad} \cdot q_e^2 + (1/q_e)t$$

که در آن K_2 از محاسبه عرض از مبدا نمودار به دست می آید (۱۶).

کاربرد مواد زائد کشاورزی در حذف کروم و کادمیوم از طریق بیوجذب

حذف فلزات سنگین از محیط های آبی به وسیله مواد زائد کشاورزی یک روش ابتدایی و فن آوری جدید است. کارایی مواد زائد به ظرفیت آن ها، نیروی جاذبه بین اتم ها، و خصوصیات فیزیکی شیمیایی آن ها بستگی دارد. تحقیقات متعددی در زمینه حذف فلزات سنگین به وسیله استفاده از بیوجاذب های مختلفی در ایران و سایر نقاط جهان انجام گرفته است. از جمله این فلزات می توان به حذف جیوه، سرب، کادمیوم، کروم، نیکل . غیره اشاره نمود.

۳.۴.۱ حذف کروم:

اغلب فلزات سنگین در واکنش‌های بیولوژیک سلول‌ها می‌وجودند تا زنده‌دخالتمینمایند و فعالیت‌های متابولیک را مختل نمایند (۱۷). کروماز جمله فلزات سنگین می‌باشد که در پساب‌ها بصنعتی از قبیل فرآورنی‌فلزات، صنایع آبکاری، نساجی، چرم‌سازی و کودسازی یافت می‌شود. کروم موجود در پساب‌های صنعتی و همچنین در طبیعت در دو حالت کروم شش ظرفیتی و کروم سه ظرفیتی یافت می‌شود (۷، ۱۸). کروم شش ظرفیتی در مقایسه با کروم سه ظرفیتی بسیار سمی، سرطان‌زا و جهش‌زا می‌باشد (۱۹). تجمع کروم در بافت‌های حیوانی و گیاهی می‌تواند سبب بروز مخاطرات جدی گردد. کروم با عتاد ایجاد اختلال در کار کبد، کلیه‌ریه (WHO) می‌شود (۲۰).

شماری از زائادات کشاورزی مانند پوست فندق، شلتوک برنج، خاک اره درخت راجی، کاه گندم، پوست بادام، بیومس جوی صحرایی، ساقه گل آفتابگردان، تفاله چغندر قند، عصاره میوه بلوط، پوست انار، زائادات کارخانه چای، تفاله نیشکر، سیوس گندم، سیوس ذرت، چوب چنار، پوست پرتقال که در طبیعت وجود دارند و یا به صورت اصلاحی در تحقیقات گوناگون در حذف کروم مورد استفاده قرار گرفته‌اند، گزارش شده است. در به کارگیری از پوست فندق در ۸۹-۸۱٪ حذف کروم گزارش شده است، بیشترین حذف در pH ۳ بوده و با افزایش دز جذب میزان حذف افزایش یافته است (۲۱). در تحقیقات مشابه با این پژوهش نیز نتایج مشابهی بدست آمده است. و نیز حداکثر حذف کروم ۱۷۰ mg/g گزارش شده است. در پژوهش‌هایی جداگانه کارایی سیوس برنج و سیوس گندم مورد بررسی قرار گرفته که نتایج حاکی از حذف ۶۰ درصد از میزان کروم بوده است (۲۲). و کربن فعال حاصل از سیوس برنج اصلاح شده با فرمالدئید ۱ درصد، حذف کروم در حدود ۸۱ درصد گزارش شده است (۲۳). در این تحقیقات با افزایش زمان تماس و غلظت جذب و کاهش pH راندمان حذف افزایش یافته است (۲۴). به طوری که در پژوهشی دیگر حداکثر جذب در pH ۲ به ۹۹ درصد رسیده است (۲۵).

سمرقندی و همکاران گزارش دادند که خاک اره اصلاح شده درخت راجی در حذف کروم در pH های ۲ و ۱۲ به ترتیب ۹۹.۶۷ و ۲۹.۷۸ درصد بوده است و با افزایش غلظت اولیه کروم کارایی حذف کاهش می‌یابد (۲۶). در پژوهشی مشابه Garg و همکاران حداکثر حذف کروم توسط کربن فعال خاک اره را ۸۶ و خاک اره ۶۲ درصد گزارش نمودند (۲۷). Altun و Pehlivan با استفاده از پوست گردو، فندق، بادام به ترتیب موفق به حذف کروم با راندمان ۸۵، ۸۸، ۵۵ درصد شده‌اند (۲۸). حداکثر حذف در pH حدود ۳ اتفاق افتاده است. Witek-Krowiak و همکاران با استفاده از پوست بادام زمینی ظرفیت حذف ۲۷.۸۶ mg/g را گزارش نمودند (۲۹). در نتایج پژوهشی که Monika Jain و همکاران بر روی کارایی حذف ساقه گل آفتابگردان در حذف کروم گزارش شده است، راندمان حذف در ساقه گل آفتابگردان جوشیده شده و نیز اصلاح شده با فرمالدئید به ترتیب ۸۱ و ۷۶ بوده است (۳۰). Altundogan با استفاده از آهن هیدروکسید بارگذاری شده در تفاله چغندر قند به راندمان ۸۳ درصد رسیده است (۳۱). در مطالعات Gardea-Torresdey و همکاران بر روی حذف فلزات سنگین با استفاده از یونجه عدم حذف کروم شش ظرفیتی و بازیابی کروم سه ظرفیتی به میزان ۱۳ درصد گزارش شده است (۳۲). ظرفیت جذب کروم استفاده از کربن فعال پوست انار ۲۵.۵ mg/g گزارش گردیده است (۳۳). و در مطالعه دیگر ۹۱-۵۶ درصد حذف کروم با استفاده از خاکستر تفاله نیشکر در حالت‌های مختلف به دست آمده است در مطالعه مشابه میزان ۹۶ درصد حذف گزارش شده است (۳۴).

اکثر مطالعات با استفاده از زائادات کشاورزی مختلف در حذف کروم درصد حذف متغیر را از ۶۰ تا ۹۹ درصد نشان داده‌اند. در اکثر پژوهش‌ها، جذب در محدوده pH اسیدی به خصوص در pH زیر ۳ و بیشتر در pH ۲ صورت گرفته است. در نتیجه pH، نقش تعیین‌کننده‌ای در میزان حذف کروم دارد. در جدول ۳ خلاصه‌ای از نتایج به دست آمده از مطالعات چاپ شده در مجلات در مورد استفاده از زائادات کشاورزی در حذف کروم آمده است.

جدول ۳: خلاصه ای از نتایج پژوهش های انجام شده در زمینه حذف کروم با استفاده از زائدات کشاورزی

منبع	مدل جذب	نتایج		محدوده pH	یون فلزی	ماده زائد کشاورزی
		ظرفیت جذب (mg/g)	درصد حذف (%)			
(۲۶)	لانگمویر	-	-۹۹.۶۷ ۲۹.۸۷	2-12	کروم (Cr^{6+})	خاک اره اصلاحی درخت راجی
(۲۱)	فروندلیچ	-	۸۲	3	کروم (Cr^{6+})	خاکستر فعال شده پوست فندق
(۲۲)	-	۱۶.۱-۲۴۰.۲	۶۶-۹۱.۴۲	۳.۲-۶.۲	کروم (Cr^{3+})	خاکستر پوست برنج
(۲۷)	-	-	۱۰-۶۲.۲	۳-۱۰	کروم (Cr^{6+})	خاک اره اصلاح شده با فرمالدئید اقاچیا
(۲۷)	-	-	۱۰-۸۶.۶	۳-۱۰	کروم (Cr^{6+})	کربن فعال خاک اره اصلاح شده اقاچیا
(۲۳)	فروندلیچ	-	۴۰-۸۸.۸۸	۲-۱۲	کروم (Cr^{6+})	کربن فعال سبوس برنج
(۲۴)	-	۳-۳۸	-	۱-۱۰	کروم (Cr^{6+})	کربن فعال مستقر شده روی سبوس برنج
(۳۵)	لانگمویر	-	۳۰-۹۶.۸	۱-۱۱	کروم (Cr^{6+})	آهن اصلاح شده با کاه گندم ترکیده شده
(۲۸)	لانگمویر	۸.۰۱	۸۵.۴۳	۳.۵	کروم (Cr^{6+})	پوست گردو
(۲۸)	لانگمویر	۸.۲۸	۸۸.۴۶	۳.۵	کروم (Cr^{6+})	پوست فندق
(۲۸)	لانگمویر	۳.۴۰	۵۵	۳.۲	کروم (Cr^{6+})	پوست بادام
(۲۹)	لانگمویر	۲۷.۸۶	-	۲-۵	کروم (Cr^{3+})	پوست بادام زمینی
(۳۲)	-	-	۸۰	۲-۶	کروم (Cr^{3+})، (Cr^{6+})	بیومس جو صحرايي
(۳۰)	-	۴.۹	۱۷-۳۲	۲-۷	کروم (Cr^{6+})	زائدات ساقه گل آفتابگردان
(۳۱)	لانگمویر	-	۸۳.۱	۴.۴	کروم (Cr^{6+})	آهن هیدروکسید بارگذاری تفاله چغندر قند
(۳۶)	فروندلیچ	۰.۲	۴۰-۵۰	۲-۸	کروم (Cr^{6+})	سبوس برنج خام
(۳۷)	-	-	۸۰	۵-۱۱	کروم (Cr^{3+})، (Cr^{6+})	عصاره میوه بلوط
(۳۲)	-	۷.۷	۱۳.۹	۲-۶	کروم (Cr^{3+})	بیومس یونجه
(۳۲)	-	۰.۰	۰.۰	۲-۶	کروم (Cr^{6+})	بیومس یونجه
(۳۳)	لانگمویر	۳۵.۵	۲۰-۹۲	۱-۱۰	کروم (Cr^{6+})	کربن فعال پوست انار
(۳۸)	لانگمویر	۵۴.۶۵	۳۷-۹۹	۵-۲	کروم (Cr^{6+})	زائدات کارخانه چای
(۳۹)	لانگمویر	-	۵۶.۲-۹۶.۲	۲-۱۲	کروم (Cr^{6+})	تفاله نیشکر اصلاحی با NaOH و CH3COOH
(۴۰)	لانگمویر	310.58	-	۲	کروم (Cr^{6+})	سبوس گندم
(۴۱)	لانگمویر	۱۷۰	۹۲	۱-۸	کروم (Cr^{6+})	کربن فعال پوست فندق
(۴۲)	لانگمویر	۳۱۲.۵	-	۱.۴-۸.۵	کروم (Cr^{6+})	سبوس ذرت
(۴۳)	فروندلیچ	۸.۵	۲۰-۳۹.۶	۲-۷	کروم (Cr^{6+})	پوست برنج

سیوس برنج	کروم (Cr^{6+})	۱.۴-۷.۸	۱۲.۵-۹۷.۲	۱۰	لانگمویر	(۴۴)
خاکستر تفاله نیشکر	کروم (Cr^{3+})	۲-۹	۹۶-۹۸	۳.۷	هر دو مدل	(۳۴)
پوست درخت اکالیپتوس	کروم (Cr^{6+})	۲-۱۱	۱۰۰	-	فروندلیچ	(۴۵)

۳.۴.۲ حذف کادمیوم:

پوسته شلتوک، تفاله انگور، سیوس گندم، خاکستر تفاله نیشکر، ساقه ذرت، که در طبیعت به وفور یافت می شوند، گزارش شده است. و نیز حذف توسط بیومس گیاهان از جمله، بیومس گیاه رازیانه و استفاده از گرانول مرجان آهکی گزارش شده است. و در پژوهش های مختلف استفاده از پوست، میوه و برگ های درختان مختلف از جمله برگ درخت انجیر، فیبر سرو کوهی، پوست ازگیل، پوست پرتقال، پوست موز، ساقه انگور، خاک اره نیز مورد استفاده قرار گرفته است. اکثر مواد مورد استفاده در محیط های اسیدی انجام شده اند و معمولاً با افزایش pH، به کارایی بالاتری دست یافته شده است. در اکثر مطالعات pH، ۶-۸، pH بهینه جذب بوده است. اکثر مطالعات نشان داده است که مواد زائد کشاورزی به شکل طبیعی و یا شکل اصلاح شده در زمینه حذف فلز کادمیوم کارایی بالایی دارد. خلاصه ای از مطالعات انجام شده در جدول ۴ آمده است.

کادمیوم یکی از فلزات سنگین خطرناک محسوب می شود (۹). کادمیوم و ترکیبات آن بسیار سمی هستند و از عوارض نامطلوب حضور آن در بدن می توان به اسهال، شکم درد و استفراغ شدید، شکستگی استخوان، عقیم شدن، آسیب به سیستم عصبی مرکزی، آسیب به سیستم ایمنی، ناهنجاری های روانی و آسیب احتمالی به DNA و سرطان اشاره کرد (۱۰). کادمیوم در بدن انسان اثر تجمع در کلیه دارد. کادمیوم در صنایع متالوژی، سرامیک، آبکاری، رنگسازی، نساجی، صنایع شیمیایی تولید و از طریق فاضلاب آن ها به محیط زیست تخلیه می گردد (۷).

استفاده از گل آفتابگردان، کرچک، یونجه، درخت خردل در حذف کادمیوم از محیط های آبی گزارش شده است. مطالعاتی دیگر در این زمینه انجام گردیده است از جمله پتانسیل حذف کادمیوم توسط

جدول ۴: خلاصه ای از نتایج پژوهش های انجام شده در زمینه حذف کادمیوم با استفاده از زائدات کشاورزی

منبع	مدل جذب	نتایج		محدوده pH	یون فلزی	ماده زائد کشاورزی
		حداکثر ظرفیت جذب (mg/g)	حداکثر درصد حذف (%)			
(۱)	لانگمویر	14.77	96.02	3-10	کادمیوم (Cd^{2+})	گرانول مرجان آهکی
(۸)	فروندلیچ	۱۶	۲۹	۲-۸	کادمیوم (Cd^{2+})	پوست موز اصلاح شده با اسید نیتریک
(۱۲)	-	-	۹۷-۴۶	۳.۲-۶.۲	کادمیوم (Cd^{2+})	پوسته شلتوک اصلاح شده با سدیم بی کربنات
(۴۶)	-	12	۹۷	-	کادمیوم (Cd^{2+})	پوسته برنج اصلاح شده با اسید نیتریک
(۴۷)	لانگمویر	۹.۱۸-۲۹.۵۴	-	-	کادمیوم (Cd^{2+})	فیبر سرو کوهی
(۴۸)	لانگمویر	۲۲	-	۲-۸	کادمیوم (Cd^{2+})	تفاله انگور
(۴۹)	لانگمویر	-	۶۵	۱-۸	کادمیوم (Cd^{2+})	زائدات ساقه انگور
(۲۵)	لانگمویر	-	۸۷.۱۵	۸.۶	کادمیوم (Cd^{2+})	سیوس گندم
(۵۰)	لانگمویر	۰.۲-۱.۲	۹۰	۲-۹	کادمیوم (Cd^{2+})	خاکستر تفاله نیشکر
(۶)	لانگمویر	۲۲.۷	۱۶-۹۹.۲	۳-۷	کادمیوم (Cd^{2+})	ساقه ذرت
(۵۱)	هر دو مدل	۵.۷۱	۷۲-۹۰	۱-۹	کادمیوم (Cd^{2+})	پوست موز
(۵۲)	فروندلیچ	۱۱۸.۹۱	-	-۴.۹	کادمیوم (Cd^{2+})	پوست نخود فرنگی
(۵۲)	فروندلیچ	۱۴۷.۷۱	-	۴.۷۶	کادمیوم (Cd^{2+})	پوست باقلا
				-۴.۴۶		
				۴.۲		

(۵۲)	لانگمویر	۹۲.۱۴	-	-۴.۳۶ ۴.۲	کادمیوم (Cd^{2+})	پوست ازگیل
(۵۲)	فروندلیچ	۱۰۳.۰۹	-	۵.۹-۶.۱	کادمیوم (Cd^{2+})	برگ انجیر
(۵۳)	لانگمویر	۰.۲-۲	۲۰-۹۹	۲-۱۰	کادمیوم (Cd^{2+})	خاک اره
(۵۴)	لانگمویر	۰.۱۹-۲۰.۲۴	۸۰-۹۷	۳-۱۰	کادمیوم (Cd^{2+})	سه نوع پوست برنج اصلاح شده
(۵۵)	لانگمویر	۱.۲-۲۵	۱۳.۹	۱.۵-۷	کادمیوم (Cd^{2+})	پوست برنج اصلاح شده با اسید سولفوریک
(۵۶)	لانگمویر	۰.۲۵ (mmol/g)	-	-	کادمیوم (Cd^{2+})	زاندات پرتقال
(۵۷)	فروندلیچ	۶۲.۵-۱۰۱	۸۶	۲.۵-۱۱	کادمیوم (Cd^{2+})	سیوس گندم اصلاح شده با اسید سولفوریک
(۵۸)	هر دو مدل	26.59	۹۲	۲-۱۰	کادمیوم (Cd^{2+})	بیومس گیاه رازیانه (<i>Foeniculum vulgari</i>)

نتیجه گیری

بیوجذب، فرآیند نسبتاً جدیدی است که توانایی و پتانسیل بالایی را در زمینه حذف آلاینده ها از محیط های آبی در تحقیقات گوناگون از خود نشان داده است. در این مطالعه مروری بیوجذب یون های فلزی کروم و کادمیوم که جز فلزات سنگین و سمی می باشند، به وسیله مواد زائد مختلف کشاورزی به عنوان یک فرآیند جایگزین روش های متداول حذف موجود مورد بررسی قرار گرفته است. این بیوجذب ها هزینه بسیار پایینی دارند و در دسترس، تجدید پذیر می باشند. در برخی از مطالعات اصلاح این جذب ها می تواند باعث افزایش راندمان آن گردد. با این وجود تحقیقات اندکی در این زمینه انجام شده است. در بیشتر این پژوهش ها در مورد بیوجذب یون کروم با افزایش pH، افزایش زمان ماند و افزایش دز مواد جذب میزان جذب افزایش می یابد در صورتی که در مورد بیوجذب یون کادمیوم با افزایش pH به حدود pH ۸، و افزایش زمان ماند و دز ماده

جذب افزایش می یابد و در هر دو مورد pH به عنوان یک عامل تعیین کننده در میزان جذب مطرح می باشد و به نظر می رسد اگر حذف همزمان این دو یون مدنظر باشد کارایی کاهش خواهد یافت چون محدود حداکثر راندمان به صورت جداگانه در دو گستره متفاوت قرار دارد. در زمینه حذف کروم موادی مانند خاک اره درخت راجی، پوست برنج، زائدات چای، تفاله نیشکر. پوست درخت اکالیپتوس بیشترین میزان حذف را در شده اند) حذف بالای ۹۰٪. در صورتی که در مورد حذف فلز کادمیوم گرانول مرجان آهکی، پوست برنج، ساقه ذرت، خاک اره و بیومس گیاه رازیانه بالاترین میزان حذف این فلز را به خود اختصاص داده اند. به تحقیقات بیشتری در زمینه روند فرآیند بیوجذب و مدل سازی آن وجود دارد. بیشتر تحقیقات انجام شده به صورت پایلوت بوده و در سطح صنعتی مورد آزمون و بررسی انجام نشده است و نیاز به اجرا و استفاده از این مواد در تصفیه یک تصفیه خانه فاضلاب صنعتی و بررسی ابعاد اقتصادی و کارایی آن ضروری به نظر می رسد.

Reference:

1. Shokoohi R, Ehsani HR, Tarlaniazar M. Removal of heavy metals lead and cadmium by calcareous granules from the blue coral. 1st National Conference on Environmental Health 1-2 November 2009; Tehran. Shahid Beheshti University of Medical Sciences p. 1354-66 (Persian).
2. Shakibayi MR, Khosravan A, Farahmand A, Zare S. Remove the heavy metals copper and zinc from industrial waste from factories of Kerman by bacteria resistant mutant absorbing metal. Journal of Kerman University of Medical Sciences. 2009; 16(1): 13-24 (Persian).
3. Mohammadi M, Fotovat A, Haghniya G. Efficiency of sand - soil - organic matter filter, the removal of heavy metals copper, nickel, zinc and chromium from industrial wastewater. Journal of Soil and Water (Agricultural Science and Technology). 1-23:262; 2009 (Persian).
4. Tabatabayi SH, Tosani M, Layafat A. Evaluate and determine the important physical properties of three types of zeolite filter to remove heavy metals, sewage. 9th National Congress on Environmental Health 6-November 2001; Yazd. Yazd University of Medical Sciences. p. 110 (Persian).
5. Manshouri M, Vosoughi M. Removal of heavy metals by artificial wetland. 2nd National Congress on Environmental Health 14-17 November 2004; Tehran. Tehran University of Medical Sciences. p. 14-26 (Persian).
6. Zheng L, Dang Z, Zhu C, Yi X, Zhang H, Liu C. Removal of cadmium(II) from aqueous solution by corn stalk graft copolymers. Bioresource Technology. 2010; 101:5120.
7. Khosravi AR, Hosseini M, Sadatmonsouri A. Industrial wastewater treatment (electroplating industries - dairy products - textiles). Tehran: Publication of Modern Science; 2009 (Persian).
8. Mahrasbi MR, Farahmandkia Z. Heavy Metal Removal from Aqueous Solution by Adsorption on Modified Banana Shell. Journal of Health and Environment. 2004; 17:1:66 (Persian).
9. Salvato JA, Nemerow NL, Agardy FJ. Environmental Engineering. New York: JOHN WILEY & SONS, INC.; 2002
10. Hosseini M. Water and Health. Tehran: Technical Publications Hosseini; 1999 (Persian).
11. Bina B, Abtahi M, Vahiddasjerdi M. The use of sawdust in the removal of heavy metals from industrial wastewater. Journal of Research in Medical Sciences. 2003; 4(7): 17-22 (Persian).
12. Shahmohammadi Z, Maazed H, Jafarzadeh NA, Pourreza N. The effect of sodium bicarbonate concentration on increasing the absorptive capacity of Rough skin on removal of cadmium from aqueous. Journal Sciences of Shahid Chamran University. 2004; 11(7): 26-36 (Persian).
13. Sud D, Mahajan G, Kaur MP. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review. Bioresource Technology. 2004; 90:1799-207
14. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. J Am Chem Soc. 1916; 38:2221
15. Freundlich HMF. uber die adsorption in losungen, . Zeitschrift fur physikalische Chemie. 1906; 37:385

16. Ag Y, Aktay Y. Kinetics studies of Cr (VI) and Cu (II) ions by chitin, Chitosan and Rhizopus Arrhizus. *Biochem Eng.* 2002; 23-12:143
17. Fiol N, Villaescusa I, Miralles N, Poch J, Serarols J. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. *Separation and Purification Technology.* 2006; 50:132-40
18. Gupta VK, Shrivastava AK, Jain N. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by green algae spirogyra species. *Water Research.* 2001; 35:479-90
19. Raj C ,Anirudhan TS. Chromium (VI) adsorption by sawdust: kinetics and equilibrium. *Journal of Chemical Technology.* 1997; 2:228-36
20. Park S, Jung WY. Removal of chromium by activated carbon fibers plated with copper metal. *Current Science Journal.* 2001; 21-2:10
21. Bayrak Y, Yesiloglu Y, Gecgel U. Adsorption behavior of Cr(VI) on activated hazelnut shell ash and activated bentonite. *Microporous and Mesoporous Materials.* 2006; 10-91:107
22. Wang L-H, Lin C-I. Adsorption of chromium (III) ion from aqueous solution using rice hull ash. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers.* 2004; 33-39:367
23. Bishnoi NR, Bajaj M, Sharma N, Gupta A. Adsorption of Cr(VI) on activated rice husk carbon and activated alumina. *Bioresource Technology.* 2006; 17-91:305
24. Guo Y, Qi J, Yang S, Yu K, Wang Z, Xu H. Adsorption of Cr(VI) on micro- and mesoporous rice husk-based active carbon. *Materials Chemistry and Physics.* 2002; 7-18:132
25. Singh KK, Singh AK, Hasan SH. Low cost bio-sorbent 'wheat bran' for the removal of cadmium from wastewater: Kinetic and equilibrium studies. *Bioresource Technology.* 2006; 97:994-1001
26. Samarghandi MO, Azizian S, Shirzad M. Chromium (VI) removal capacity of aquatic environments using a modified tree sawdust Raji: equilibrium and kinetic study. *Scientific Journal of Hamadan University of Medical Sciences.* 2009; 16(6): 61-7 (Persian).
27. Garg VK, Gupta R, Kumar R, Gupta RK. Adsorption of chromium from aqueous solution on treated sawdust. *Bioresource Technology.* 2004; 11-92:79
28. Pehlivan E, AltunTu. Biosorption of chromium(VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell. *Journal of Hazardous Materials.* 2004; 115-155:378
29. Witek-Krowiak A, Szafran RG, Modelski S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *Desalination.* 2010; Article in Press: 9-1
30. Jain M, Garga VK, Kadirvelu K. Chromium(VI) removal from aqueous system using *Helianthus annuus* (sunflower) stem waste. *Journal of Hazardous Materials.* 2009; 12-162:365
31. Altundogan HS. Cr(VI) removal from aqueous solution by iron (III) hydroxide-loaded sugar beet pulp. *Process Biochemistry.* 2005; 40:1443-52
32. Gardea-Torresdey JL, Tiemann KJ, Armendariz V, Bess-Oberto L, Chianelli RR, Rios J, et al. Characterization of Cr(VI) binding and reduction to Cr(III) by the agricultural byproducts of *Avena monida* (Oat) biomass. *Journal of Hazardous Materials.* 2000; 10(7): 111-175
33. Nembr AE. Potential of pomegranate husk carbon for Cr(VI) removal from wastewater: Kinetic and isotherm studies. *Journal of Hazardous Materials.* 2009; 161-161:132
34. Gupta VK, Ali I. Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste. *Journal of Colloid and Interface Science.* 2004; 1-271:321

35. Chun L, Hongzhang C, Zuohu L. Adsorptive removal of Cr(VI) by Fe-modified steam exploded wheat straw. *Process Biochemistry*. ۲۰۰۴; ۵-۳۹:۵۴۱
36. Oliveira EA, Montanher SF, Andrade AD, Nobrega JA, Rollemberg MC. Equilibrium studies for the sorption of chromium and nickel from aqueous solutions using raw rice bran. *Process Biochemistry*. ۲۰۰۵; ۴۰:۳۴۸۵-۹۰
37. Masoudnejad MR, Yazdanbakhsh AR. Chromium and nickel removal from sewage-contaminated water using oak fruit juice. *Scientific Journal of Semnan University of Medical Sciences*. ۱۳۸۶;(۱)۶; ۲۰۰۳. (Persian).
38. Malkoc E, Nuhoglu Y. Potential of tea factory waste for chromium(VI) removal from aqueous solutions: Thermodynamic and kinetic studies. *Separation and Purification Technology*. ۲۰۰۷; ۸-۵۴:۲۹۱
39. Rao M, Parwate AV, Bholeb AG. Removal of Cr^{۶+} and Ni^{۲+} from aqueous solution using bagasse and fly ash. *Waste Management*. ۲۰۰۲; ۳۰-۲۲:۸۲۱
40. Singh KK, Hasan SH, Talat M, Singh VK, Gangwar SK. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using wheat bran. *Chemical Engineering Journal*. ۲۰۰۹; ۲۱-۱۵۱:۱۱۳
41. Kobya M. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies. *Bioresource Technology*. ۲۰۰۴; ۲۱-۹۱:۳۱۷
42. Hasan SH, Singh KK, Prakash O, Talat M, Hoc YS. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using agricultural waste 'maize bran'. *Journal of Hazardous Materials* ۱۵۲(۲۰۰۸) ۳۵۶-۳۶۵. ۲۰۰۸; ۶۵-۱۵۲:۳۵۶
43. Bansala M, Gargb U, Singha D, Gargc VK. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using pre-consumer processing agricultural waste: A case study of rice husk. *Journal of Hazardous Materials*. ۲۰۰۹; ۲۰-۱۶۲:۳۱۲
44. Singh KK, Rastogi R, Hasan SH. Removal of Cr(VI) from wastewater using rice bran. *Journal of Colloid and Interface Science*. ۲۰۰۵; ۸-۲۹۰:۶۱
45. Sarin V, Pant KK. Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark. *Bioresource Technology*. ۲۰۰۶; ۲۰-۹۷:۱۵
46. Kumar U, Bandyopadhyay M. Fixed bed column study for Cd(II) removal from wastewater using treated rice husk. *Journal of Hazardous Materials*. ; ۲۰۰۶B ۱۲۹:۲۵۳-۹
47. Min SH, Han JS, Shin EW, Park JK. Improvement of cadmium ion removal by base treatment of juniper fiber. *Water Research*. ۲۰۰۴; ۳۸:۱۲۸۹-۹۵
48. Farinella NV, Matos GD, Lehmann EL, Arruda MAZ. Grape bagasse as an alternative natural adsorbent of cadmium and lead for effluent treatment. *Journal of Hazardous Materials*. ۲۰۰۸; ۱۵۴:۱۰۰۷-۱۲
۴۹. Martínez M_۱, Miralles Nu, Hidalgo S, Fiol Nu, Villaescusa I, Poch J. Removal of lead(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using grape stalk waste. *Journal of Hazardous Materials*. ۲۰۰۶; B. ۱۱-۱۳۳:۲۰۳
50. Gupta VK, Jain CK, Ali I, Sharma M, Saini VK. Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste. *Water Research*. ۲۰۰۳; ۳۷:۴۰۳۸-۴۴
51. Anwar J, Shafique U, Waheed-uz-Zaman, Salman M, Dar A, Anwar S. Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana. *Bioresource Technology*. ۲۰۱۰; ۱۰۱:۱۷۵۲-۵

52. Benaïssa H. Screening of new sorbent materials for cadmium removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 2006; B 132:119-90
53. Memon SQ, Memon N, Shah SW, Khuhawar MY, Bhangar MI. Sawdust—A green and economical sorbent for the removal of cadmium (II) ions. *Journal of Hazardous Materials*. 2007(B 139): 116-21
54. Kumar U, Bandyopadhyay M .Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Bioresource Technology*. 2006;. 9-97:104
55. El-Shafey EI. Sorption of Cd(II) and Se(IV) from aqueous solution using modified rice husk. *Journal of Hazardous Materials*. 2007; 147:546-55
56. Pérez-Marín AB, Ballester A, González F, Blázquez ML, Muñoz JA, Sáez J, et al. Study of cadmium, zinc and lead biosorption by orange wastes using the subsequent addition method. *Bioresource Technology*. 2008; 99:1101-6
57. Zer AO, Pirinc,ç, i HB. The adsorption of Cd(II) ions on sulphuric acid-treated wheat bran. *Journal of Hazardous Materials*. 2006; B 137:149-55
58. Rao RAK, Khan MA, Rehman F. Utilization of Fennel biomass (*Foeniculum vulgari*) a medicinal herb for the biosorption of Cd(II) from aqueous phase. *Chemical Engineering Journal*. 2010: 106-13