

## حذف (Pb(II) و Cu(II) از پساب‌ها، با Onopordon Leptolepis بهینه شده با نمک‌های فلزی

حمیدرضا آقابزرگ\*<sup>۱</sup> و پریسا نعمت‌اللهی<sup>۲</sup>

۱- پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۲- دانشکده‌ی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، تهران، ایران

دریافت: اردیبهشت ۱۳۹۰، بازنگری: مهر ۱۳۹۰، پذیرش: آبان ۱۳۹۰

**چکیده:** ترکیب‌های حاوی فلزهای سنگین با غلظت بیش از حد مجاز، به دلیل سمیت بالا و خطرانی که برای بشر و موجودات زنده ایجاد می‌کنند، یکی از اصلی‌ترین آلودگی‌های محیط زیست به شمار می‌روند. در این پژوهش جذب (Pb(II) و Cu(II) بر نمونه‌ی گیاهی خودرو Onopordon Leptolepis (OL) فراوری شده مورد مطالعه قرار گرفته است. پس از تهیه‌ی این گیاه از اطراف تهران و آماده‌سازی و فراوری شیمیایی آن با نمک‌ها کلرید (یا نیترات) منیزیم، نقره، آهن و آلومینیم در حضور هیدروژن پراکسید، قابلیت جذب این نمونه نسبت به سرب و مس، اندازه‌گیری و بررسی شد. ریخت‌شناسی نمونه‌ها به‌وسیله‌ی میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و تجزیه‌ی عنصری آن‌ها با روش (EDX) انجام شد. مطالعه‌ی مقدار جذب (Pb(II) و Cu(II) بر روی نمونه‌ها، به‌وسیله‌ی دستگاه جذب اتمی (AAS) مورد بررسی قرار گرفت. بررسی تصویرهای SEM این نمونه‌ی گیاهی، حاکی از آن بود که ذره‌ها نشانده شده روی سطح این گیاه، در حد نانومتر بوده است. نتیجه‌ها نشان دادند که گیاه OL بهینه شده، در بالاترین مقدار جذب خود، ۷۹٪ سرب و ۱۸٪ مس موجود در محلول ۵۰۰ ppm را جذب کرد.

**کلمات کلیدی:** سرب، مس، پساب، Onopordon Leptolepis

### مقدمه

مخلوطی از مواد آلی معدنی، کربوهیدرات‌ها، فلزهای سنگین و... هستند. از میان انواع مواد آلاینده، فلزهای سنگین، به دلیل سمی بودن و تجمع یافتن در بافت‌های زنده‌ی گونه‌های متفاوت آبزیان، و ورود آن‌ها به زنجیره‌ی غذایی انسان از خطرناک‌ترین آلاینده‌های آبی به شمار می‌روند [۱]. برخی از فلزهای آلاینده‌ی محیط زیست که به طور معمول به صورت کاتیونی در محیط زیست یافت می‌شوند به قرار زیر هستند:  $Ni^{2+}$ ،  $Pb^{2+}$ ،  $Cr^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$ ،  $Zn^{2+}$

امروزه با پیشرفت صنایع، نیاز به وجود محیط زیستی سالم، بیش از پیش مشهود است. توسعه‌ی روزافزون علم، موجب پیشرفت در زمینه‌های گوناگون صنعت شده است، اما مشکل‌ها بسیاری را نیز برای بشر به ارمغان آورده است. یکی از این مشکل‌ها، وجود آلاینده‌ها در محیط زیست است. پساب‌هایی که از صنایع متفاوت وارد آب‌ها می‌شوند، دارای

که در تپه‌های اطراف تهران می‌روید.

پس از جمع‌آوری گیاه و جداسازی قسمت‌های ساقه، برگ و گل، به دلیل وجود خارهای بسیار، ابتدا آن را آسیاب کرده و سپس گیاه آسیاب شده، با آب شهری شستشو شد تا ذره‌ها گرد و غبار و دوده از آن خارج شود. لازم به ذکر است، به دلیل این که گیاه در فصل پاییز جمع‌آوری شده بود، نیازی به خشک کردن اولیه آن نبود. پس از شستشو با آب شهری، نمونه‌های گیاهی، سه بار در آب مقطر قرار داده شدند (هر بار ۳۰ دقیقه). پس از جداسازی آن‌ها از آب، جهت خشک شدن سه روز در معرض نور خورشید قرار داده شدند. پس از مش بندی، ذره‌ها گیاه با اندازه‌ی ۱-۲ mm در تمام آزمایش‌ها به کار گرفته شدند.

#### روش‌های فراوری نمونه گیاهی

##### فراوری نمونه با هیدروژن پراکسید و نمک‌های فلزی

۲ g از گیاه را در یک ارلن ریخته و ۳۰ ml هیدروژن پراکسید ۸ mM به آن افزوده شد. پس از ۵ تا ۱۰ دقیقه، هنگامی که مخلوط مورد نظر روی هم‌زن مغناطیسی در حال بهم خوردن بود، ۲۰ ml محلول ۲ M از نمک موردنظر (منیزیم کلرید شش آبه یا آهن کلرید شش آبه یا نقره نیترات یا آلومینیم کلرید)، قطره قطره به آن افزوده شد. سپس مخلوط به‌دست آمده، به مدت ۳۱۵ دقیقه، به طور پیوسته هم‌خورده شد. آن‌گاه نمونه با قیف بوختر صاف شده و سه بار، هر بار با ۱۰۰ ml آب مقطر شستشو داده شد. پس از آن نمونه‌ی به‌دست آمده در ۱۰۰ ml محلول سود M ۰/۱ با ۱۱-۱۱/۵ pH قرار داده شد. این کار برای جلوگیری از کاهش مقادیر کم یون‌های تعویض پذیر مانند  $Mg^{2+}$  است [۱۲-۱۶-۱۵]. مقدار pH نمونه با استفاده از HCl و NaOH ۰/۱ مولار تنظیم شد. برای حذف کاتیون‌های فلزی اضافی که جذب گیاه نشده‌اند، نمونه پس از ۳ ساعت با قیف بوختر صاف و سه بار و هر بار با ۱۰۰ ml آب مقطر به طور کامل شست‌وشو داده شد. سرانجام نمونه‌ی به دست آمده در آن به مدت ۴ ساعت در دمای ۶۰ خشک شد. گیاه فراوری شده به این طریق آماده‌ی انجام عمل جذب شد. برای فراوری نمونه‌ها با هیدروژن پراکسید و مخلوط نمک‌های فلزی  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  و  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  طبق روش ذکر شده انجام شد، با این تفاوت که به جای استفاده از نمک یک فلز،

$Ba^{2+}$ ،  $Ti^{2+}$ ،  $As^{2+}$ ،  $Hg^{2+}$ ، سرب یکی از سمی‌ترین فلزهایی است که به وسیله‌ی صنایعی مانند صنایع آبکاری فلزها، دباغی، باتری سازی، صنایع رنگ سازی، تولید کاغذ، چاپ و عکاسی و... تولید می‌شود [۴-۲]. غلظت بیش از حد این فلز می‌تواند موجب بیماری‌های آمیا و ضایعات مغزی شود [۱، ۲، ۵ و ۶]. مس، یکی دیگر از فلزهای مضر برای محیط زیست است که می‌تواند به وسیله‌ی صنایعی مانند رنگ و پیگمنت، صنایع کودسازی و... تولید شود. غلظت بیش از حد مس می‌تواند موجب ضعیفی، آنورکسیا، اسهال و... شود [۳، ۷ و ۸].

امروزه با توجه به پیشرفت روز به روز صنایع و خطر آلودگی منابع‌های آبی به وسیله‌ی آن‌ها، راه‌های گوناگونی برای حذف فلزهای سنگین از پساب‌های صنعتی اندیشیده شده است که از آن جمله می‌توان به اسمز معکوس، شناورسازی، فیلتر غشا، الکترودیالیز، اولترافیلتراسیون، ته نشینی شیمیایی و... اشاره کرد. اما این روش‌های معمول حذف فلزهای سنگین از پساب‌های صنعتی، افزون بر هزینه بر بودن، معایب گوناگونی دارند، مانند حذف ناقص فلزهای سنگین، نیاز به انرژی بالا، تولید لجن سمی و فرآورده‌های زایدی که نیاز به تجزیه و پرداخت جداگانه و دقیق تری دارند. لذا این امر موجب شده است که پژوهشگران در پی یافتن یک راه مؤثرتر، کم هزینه‌تر و سازگار با طبیعت برای پاک سازی پساب‌های صنعتی باشند. در سال‌های اخیر گزارش‌های بسیاری در مورد به کارگیری گیاهان و ضایعات گیاهی ارایه شده است. برای مثال، می‌توان به: پوسته‌ی بادام زمینی، پوسته‌ی فندق، کاه برنج، سبوس برنج، خاک اره، هسته‌ی زیتون و چوب درخت پایاپا اشاره کرد [۷ و ۲۲-۱۷].

در این پژوهش ابتدا گیاه خودرو *Onopordon Leptolepis* از اطراف تهران جمع‌آوری و آماده سازی شد. سپس برای نخستین بار با نانوذره‌ها نمک‌های فلزی (آهن، آلومینیم، نقره و منیزیم) در حضور هیدروژن پراکسید فراوری و قابلیت جذب آن نسبت به کاتیون سرب و مس بررسی شد.

#### بخش تجربی

چگونگی تهیه و جمع‌آوری گیاه *Onopordon Leptolepis* گیاه *Onopordon Leptolepis* یک گیاه خودروی وحشی است،

### نتیجه‌ها و بحث

بررسی تصویرهای SEM برخی از نمونه‌های گیاهی فراوری شده با نمک‌های فلزی

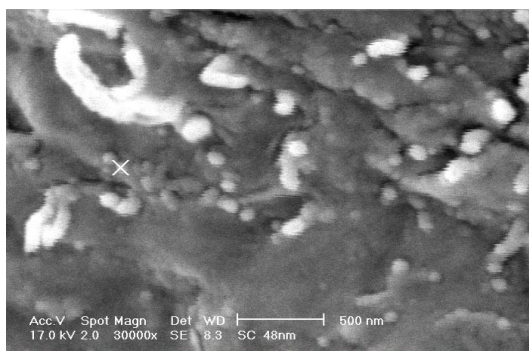
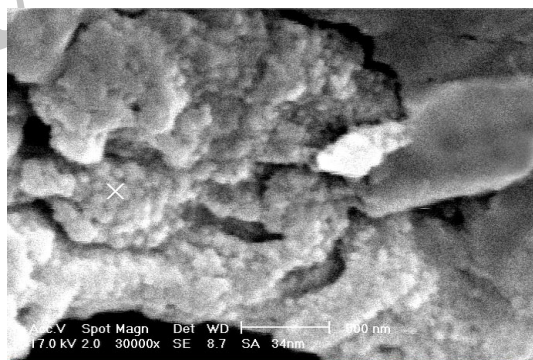
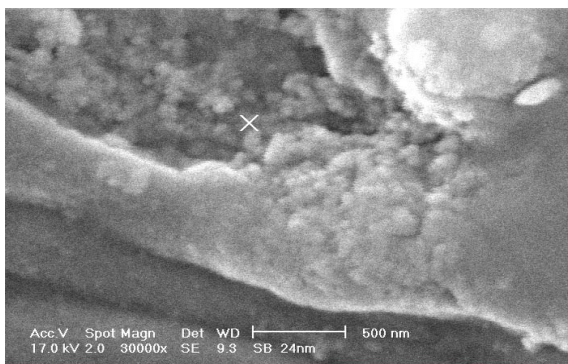
تصویر SEM مربوط به نمونه‌های گیاهی OL فراوری شده با هیدروژن پراکسید و منیزیم کلرید شش‌آبه، هیدروژن پراکسید و آهن کلرید، هیدروژن پراکسید و مخلوط نمک‌های فلزی منیزیم کلرید و آهن کلرید به نسبت ۱:۱ در شکل نشان داده شده‌اند. همان‌طور که دیده می‌شود، اندازه‌ی ذره‌ها نشانده شده روی بافت‌های گیاه، کم‌تر از ۵۰ نانومتر بوده و این ذره‌ها به صورت یکنواخت روی سطح گیاه نشست‌اند. طیف EDX این نمونه‌ها در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، این طیف بیانگر وجود Mg در نمونه است. وجود Au، مربوط به پوشش‌دهی نمونه به‌هنگام آماده‌سازی برای مطالعه‌ی SEM است. مقدار منیزیم اندازه‌گیری شده در نمونه الف حدود ۱۳، مقدار منیزیم و آهن در نمونه ب به ترتیب حدود ۰٫۸ و ۱۶ و مقدار منیزیم و آهن اندازه‌گیری شده در نمونه ج حدود ۴ و ۱۸ درصد اتمی است.

از مخلوط دو نمک  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  و  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  با نسبت‌های یک به یک و یک به دو استفاده شد.

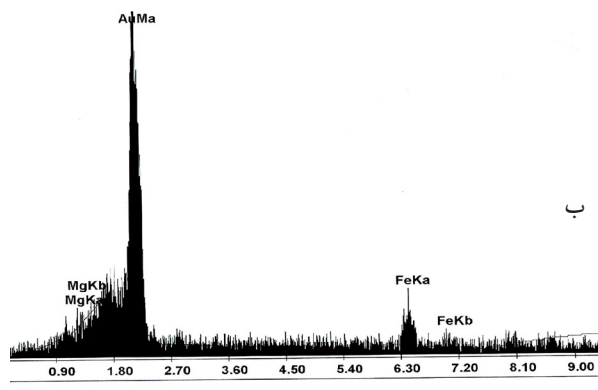
روش تهیه‌ی محلول‌های استاندارد

تمام مواد شیمیایی استفاده شده از شرکت مرک تهیه و به کار برده شد. محلول‌های استاندارد مورد نیاز با غلظت‌های ۱۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۵۰۰ ppm از  $Pb(NO_3)_2$  و غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰، ۳۰۰ و ۵۰۰ ppm  $CuCl_2$  تهیه شدند.

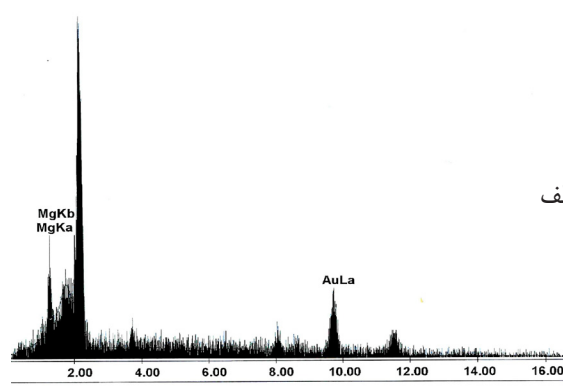
روش به‌کارگیری جاذب‌های تهیه شده برای جذب سرب و مس ۰٫۲ گرم از گیاه فراوری شده در ۵۰ ml محلول ۰٫۵ g/l سرب نیترات و یا مس کلرید ریخته شده و روی لرزاننده، با دور rpm ۳۲۰، در دمای اتاق، قرار داده شد و مقدار جذب، در زمان‌های متفاوت، مورد بررسی قرار گرفت. پس از گذشت زمان مورد نظر نمونه صاف شده و غلظت عنصر مورد نظر در محلول زیر صافی با دستگاه جذب اتمی تعیین شد.



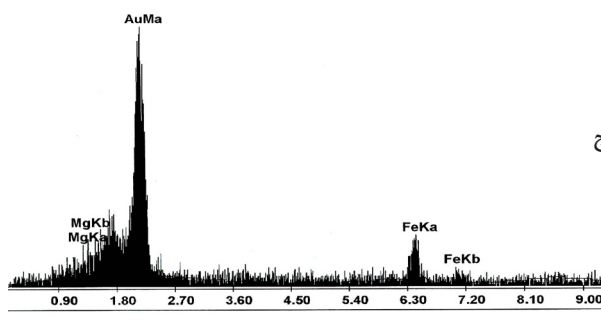
شکل ۱ تصاویر SEM نمونه OL فراوری شده با (الف)  $H_2O_2/MgCl_2$ ; (ب)  $H_2O_2/FeCl_3$ ; (ج)  $FeCl_3(1:1)/H_2O_2/MgCl_2$

EDAX ZAF Quantification (Standardless)  
Element Normalized

Element	Wt %	At %
MgK	0.11	0.80
FeK	5.33	16.46
AuL	94.55	82.74
Total	100.00	100.00

EDAX ZAF Quantification (Standardless)  
Element Normalized

Element	Wt %	At %
MgK	1.86	13.30
AuL	98.14	86.70
Total	100.00	100.00

EDAX ZAF Quantification (Standardless)  
Element Normalized

Element	Wt %	At %
MgK	0.60	4.06
FeK	5.99	17.70
AuL	93.41	78.24
Total	100.00	100.00

شکل ۲ طیف EDX نمونه‌های OL فراوری شده با (الف)  $H_2O_2/MgCl_2$ ; (ب)  $H_2O_2/FeCl_3$ ؛

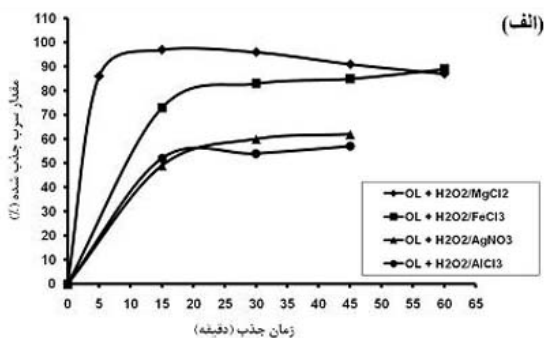
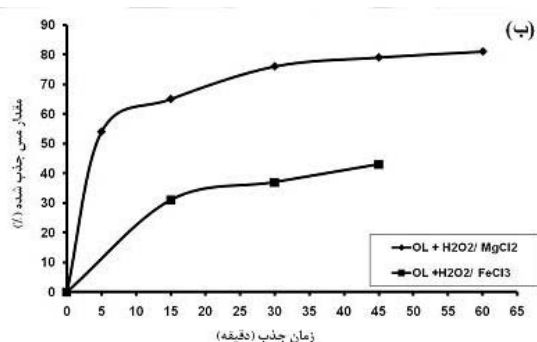
(ج)  $(H_2O_2/MgCl_2: FeCl_3 (1:1))$

در حضور هیدروژن پراکسید، افزایش قابل ملاحظه‌ای در مقدار جذب سرب مشاهده شد. جالب توجه است که پس از فراوری گیاه با منیزیم کلرید، مقدار جذب، به بیشترین حد ممکن رسید، به گونه‌ای که پس از ۱۵ دقیقه به ترتیب ۹۷٪ و ۶۵٪ از سرب و مس موجود در محلول‌های مورد آزمایش، جذب گیاه شده بود. از آنجایی که نمونه‌ی فراوری شده با منیزیم کلرید و یا آهن کلرید، در حضور هیدروژن پراکسید، بیشترین مقدار جذب سرب را داشت، مقدار جذب مس نیز به‌وسیله‌ی این نمونه‌ها بررسی شد.

بررسی عامل‌های مؤثر در قابلیت جذب نمونه‌ها

بررسی اثر نوع نمک‌های فلزی

شکل ۳، تأثیر نانوذره‌ها منیزیم، آهن، نقره و آلومینیم، در مقدار جذب سرب و مس از محلول‌های آبی را نشان می‌دهد. برای نشانیدن این نانوذره‌ها روی گیاه مورد نظر از نمک‌های کلرید و نیترات آن‌ها استفاده شد. نتیجه‌ها نشان دادند که فراوری گیاه OL با آلومینیم کلرید و یا نقره‌نیترات در حضور هیدروژن پراکسید، منجر به جذب زیادی از سرب نشد، اما پس از فراوری گیاه با آهن کلرید



شکل ۳ مقدار جذب سرب (الف) و مس (ب) بر نمونه‌های OL فراوری شده با نمک‌های فلزی

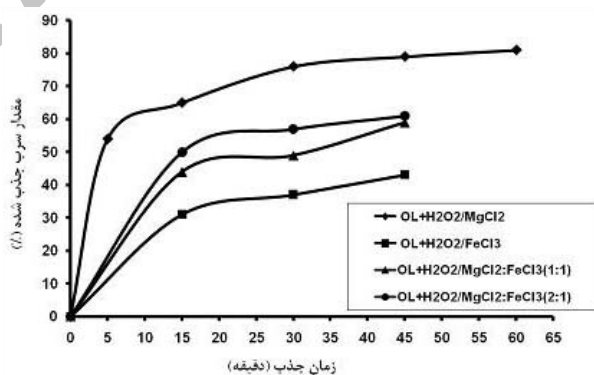
در مقایسه‌ای که از نمونه‌ی فراوری شده با منیزیم کلرید با نمونه‌های فراوری شده با آهن کلرید و مخلوط نمک‌های آن دو شد، نمونه‌ی فراوری شده با منیزیم کلرید، بیشترین مقدار جذب سرب را نسبت به نمونه‌های فراوری شده با آهن کلرید به تنهایی، و مخلوط آهن کلرید و منیزیم کلرید نشان داد. در هر دو نسبت به کار رفته از مخلوط این دو نمک فلزی، مقدار جذب، از حالت فراوری شده با آهن کلرید بیشتر، اما از حالت فراوری شده با منیزیم کلرید کمتر بود (شکل ۴).

با توجه به شیب منحنی‌ها می‌توان این‌گونه بیان کرد که بیشترین مقدار جذب در زمان‌های اولیه‌ی آزمایش رخ داده است و با گذشت زمان در مقدار جذب سرب روی نمونه‌ها تغییر زیادی مشاهده نمی‌شود.

همان‌گونه که در شکل ۱ نشان داده شده است، مس به مقدار کمتری به‌وسیله‌ی گیاه، جذب شد، به‌طوری که بیشترین مقدار جذب، پس از ۶۰ دقیقه برای نمونه‌ی فراوری شده با منیزیم کلرید به مقدار ۸۵٪ و پس از ۴۵ دقیقه برای نمونه‌ی فراوری شده با آهن کلرید به مقدار ۴۳٪ بوده است.

بررسی اثر مخلوط  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  و  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  بر مقدار جذب گیاه OL

همان‌گونه که ذکر شد، نمونه‌های OL فراوری شده با منیزیم کلرید و یا آهن کلرید، بیشترین مقدار جذب سرب و مس را داشتند. از این رو، مقدار جذب OL فراوری شده با مخلوط این دو نمک فلزی، با نسبت‌های متفاوت نیز مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۴. مقدار جذب سرب بر گیاه OL فراوری شده با منیزیم کلرید، یا آهن کلرید و مخلوط این دو نمک

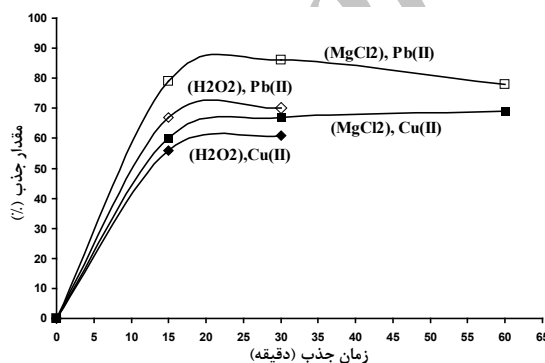
## بررسی ترتیب افزایش هیدروژن پراکسید و نمک فلزی

در فراوری نمونه‌های گیاهی، مشاهده شد که فراوری گیاه با هیدروژن پراکسید به تنهایی، تأثیر قابل توجهی در افزایش مقدار جذب سرب و مس نداشت. به گونه‌ای که این مقدار بسیار نزدیک به مقدار جذب این گیاهان قبل از فراوری بود. از آن جایی که این نوع فراوری تأثیر زیادی در مقدار جذب نداشت، از این رو در بررسی‌ها آورده نشد. در فراوری گیاه با منیزیم کلرید در نبود هیدروژن پراکسید، اگرچه مقدار جذب ایده آلی از فلزهای سرب و مس به دست آمده نشد، اما این مقدار در مقایسه با فراوری گیاه با هیدروژن پراکسید به تنهایی، بسیار بیشتر و قابل توجه‌تر بوده است. به گونه‌ای که پس از ۱۵ دقیقه، ۷۹٪ فلز سرب جذب گیاه OL شد، در حالی که در همین زمان، ۶۷٪ فلز سرب جذب گیاه OL فراوری شده با هیدروژن پراکسید به تنهایی شده بود. این مقدار برای مس پس از ۳۰ دقیقه در فراوری با منیزیم کلرید ۶۶٪

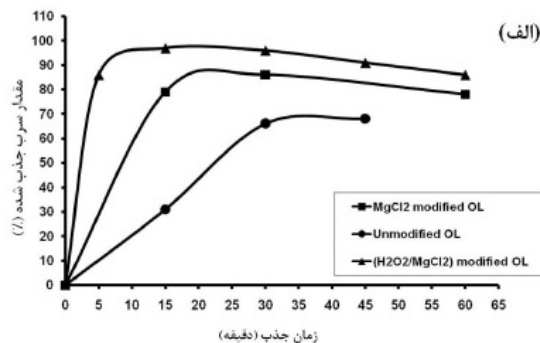
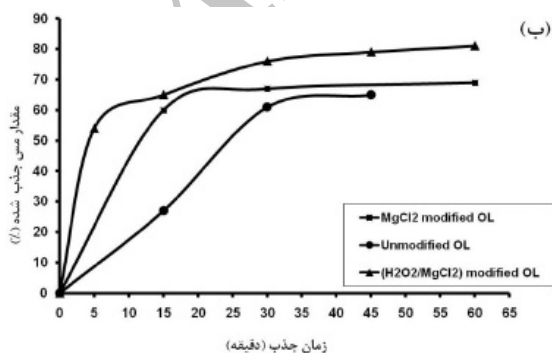
و با هیدروژن پراکسید ۵۸٪ بود (شکل ۵).

افزایش جذب فلزهای سنگین با افزایش منیزیم کلرید به نمونه‌ی گیاهی را می‌توان به دلیل تبادل یونی یون‌های  $Mg^{2+}$  به جای یون‌های تبادل‌پذیر در گیاه OL دانست. زیرا پس از شستشوی اولیه‌ی گیاه با آب مقطر، گیاه مقادیر بسیاری از یون‌های تبادل‌پذیر در بافت‌های خود را مانند  $Mg^{2+}$ ،  $Na^+$ ،  $K^+$  و  $Ca^{2+}$  از دست می‌دهد. در مراحل بعدی، این کمبودها با فراوری گیاه با منیزیم کلرید و جایگزینی یون  $Mg^{2+}$  جبران شده و همین امر مقدار جذب را افزایش می‌دهد [۱۲].

بیشترین مقدار جذب زمانی به دست آمد که ابتدا گیاه را به مدت ۵-۱۰ دقیقه در هیدروژن پراکسید قرار داده و سپس منیزیم کلرید را قطره قطره به آن افزوده کردیم. در این صورت قابلیت جذب گیاه، نسبت به سرب، در بهترین حالت ممکن، پس از ۱۵ دقیقه به ۹۷٪ و مس پس از ۶۰ دقیقه به ۸۵٪ رسید (شکل ۶).



شکل ۵ اثر فراوری گیاه OL، با هیدروژن پراکسید و منیزیم کلرید به تنهایی، بر قابلیت جذب آن، نسبت به سرب و مس



شکل ۶ مقدار جذب (الف) سرب و (ب) مس، روی گیاه OL، قبل و بعد از فراوری با منیزیم کلرید در حضور هیدروژن پراکسید

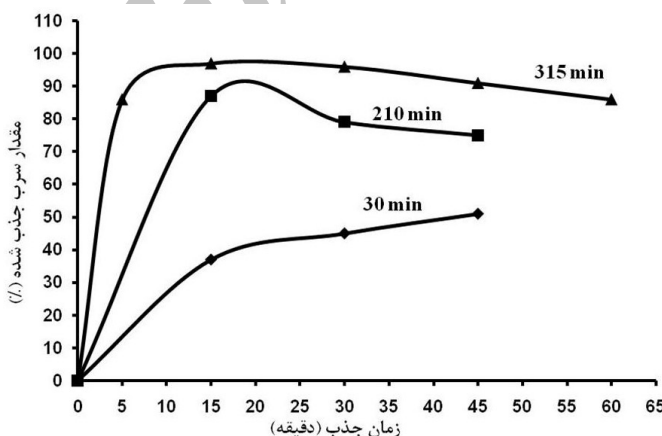
### بررسی اثر زمان جذب

زمان تماس جاذب با محلول آلوده به فلز سنگین، می‌تواند نقش مهمی در مقدار جذب آن فلز ایفا کند. این تأثیر در شکل ۸ قابل مشاهده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با گذشت زمان، مقدار جذب نمونه نسبت به سرب و مس افزایش یافته است. این در حالی است که مقدار سرب جذب شده، همواره بیشتر از مس جذب شده بوده است. بیشترین مقدار جذب نسبت به یون‌های فلزی سرب و مس به ترتیب در ۱۵ و ۶۰ دقیقه بوده است. مقدار جذب نسبت به سرب پس از ۱۵ دقیقه با شیب ملایمی کاهش می‌یابد. این نتیجه را شاید بتوان این‌گونه تفسیر کرد که با افزایش زمان، مقداری از کاتیون‌های مورد نظر جذب شده دوباره به محلول مورد آزمایش بر می‌گردد. در بررسی روند جذب مس بر نمونه، این نتیجه به دست می‌آید که پس از شروع جذب، تا پنج دقیقه مقدار جذب با شیب تندی با گذشت زمان، افزایش و پس از آن مقدار جذب، با روندی آرام، افزایش می‌یابد، به طوری که پس از ۶۰ دقیقه، بیشترین مقدار مس جذب شده، که حدود ۸۵٪ است، به دست می‌آید. پس از این زمان، مقدار جذب به تقریب، ثابت می‌ماند.

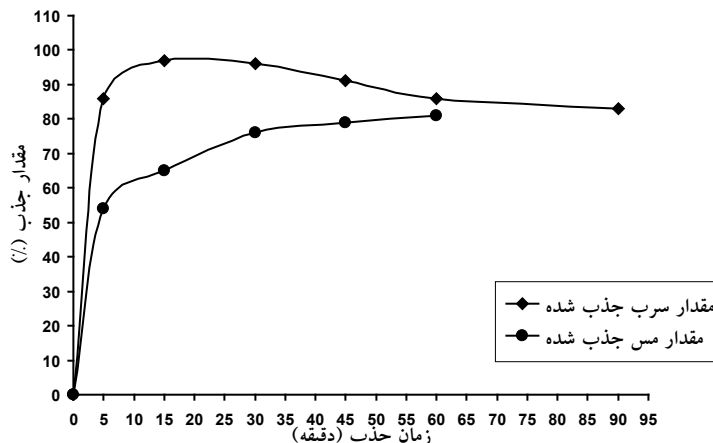
استفاده از هیدروژن پراکسید به عنوان یک عامل اکسید کننده، می‌تواند باعث تبدیل پلی ساکاریدهای دیواره‌ی سلولی گیاه مانند سلولز و پکتین، به گروه‌های کربوکسیل باشد، که این عمل باعث افزایش پیوندهای  $Mg_2(COO)$  و افزایش مقدار جذب فلزهای سنگین خواهد شد [۱۲].

### بررسی اثر زمان فراوری

زمان فراوری جاذب با منبذیم کلرید، می‌تواند نقش مهمی در مقدار جذب سرب و مس به وسیله‌ی آن، ایفا کند. بررسی نتیجه‌های به دست آمده نشان دادند که با کاهش زمان فراوری نمونه‌ها، مقدار جذب سرب و مس نیز کاهش یافت، که این امر می‌تواند به دلیل کاهش یون‌های  $Mg^{2+}$  روی سطح و بافت‌های گیاه و در نتیجه کاهش مقدار تبادل یونی باشد. بر اساس آزمایش‌های انجام شده، بهترین زمان فراوری برای گیاه OL، ۳۱۵ دقیقه در نظر گرفته شد. در این نمونه، پس از ۱۵ دقیقه، ۹۷٪ سرب جذب گیاه شد. با کاهش زمان فراوری نمونه‌ها، مقدار جذب سرب نیز کاهش یافت (شکل ۷).



شکل ۷ اثر زمان فراوری گیاه OL با  $Mg^{2+}$ ، بر قابلیت جذب آن نسبت به سرب (زمان فراوری بر روی منحنی‌های پیشرفت جذب نشان داده شده است)



شکل ۸ مقدار یون‌های فلزی جذب شده به وسیله‌ی نمونه‌ی OL در زمان‌های متفاوت

مس به دست آمد. ذره‌ها منیزیم نشانده شده روی سطح گیاه، در مقیاس نانو بوده و نمونه‌ی فراوری شده با این نمک فلزی، بیشترین مقدار جذب را نسبت به نمونه‌ی فراوری شده با دیگر نمک‌های فلزی داشت. مقدار حذف سرب و مس از محلول‌های آبی به وسیله‌ی این گیاه در ۱۵ دقیقه، به ترتیب ۹۷٪ و ۸۱٪ بود.

## نتیجه‌گیری

گیاه *Onopordon Leptolepis* یک جاذب خوب برای حذف سرب و مس از محلول‌های آبی آلوده به این فلزهاست. این گیاه به آسانی در دسترس بوده و نیاز به مدت زمان فراوری کوتاه است. با فراوری این گیاه با منیزیم کلرید در حضور هیدروژن پراکسید، بیشترین مقدار جذب ممکن از سرب و

## مراجع

- [1] Y. Bulut, Z. Baysal, J. Environ. Manage. 78 (2006), pp. 107-113.
- [2] A. Gundogdu, D. Ozdes, C. Duran, V. N. Bulut, M. Soylak, H. Basri Senturk, Chem. Eng. J. 153 (2009), pp. 62-69.
- [3] O. M. M. Freitas, R. J. E. Martins, C. M. Delerue-Matos, R. A. R. Boaventura, J. Hazard. Mater. 153 (2008), pp. 493-501.
- [4] S. Chakravarty, A. Mohanty, T. Nag sudha, A. K. Upadhyay, J. Konar, J. K. Sircar, A. Madhukar, K. K. Gupta, J. Hazard. Mater. 173 (2010), pp. 502-509.
- [5] K. G. Sreeja lekshmi, K. Anoop Krishnan, T. S. Anirudhan, J. Hazard. Mater. 161 (2009), pp. 1506-1513.
- [6] K. J. Tiemann, G. Gamez, K. Dokken, J. G. Parsons, J. L. Gardea-Torresdey, Microchem. J. 71 (2002), pp. 287-293.
- [7] D. W. O'Connell, C. Birkinshaw, T. F. O'Dwyer, Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review, Bioresource Tech. 99 (2008), pp. 6709-6724.
- [8] A. Ahmad, M. Rafatullah, O. Sulaiman, M. H. Ibrahim, Y. Y. Chii, B. M. Siddique, Removal of Cu(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by adsorption on sawdust of Meranti wood, Desalination 247 (2009), pp. 636-646.
- [9] F. Asadi, H. Shariatmadari, N. Mirghaffari, Modification of rice hull and sawdust sorptive characteristics for remove heavy metals from synthetic solutions and wastewater, J. Hazard. Mater. 154 (2008), pp. 451-458.



- [10] W.S. Wan Ngah, M. A. K. M. Hanafiah, Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as an adsorbents: A review. *Bioresour. Technol.* 99 (2008), pp. 3935-3948.
- [11] A. Singh, D. Kumar, J. P. Gaur, Removal of  $Cu(II)$  and  $Pb(II)$  by *Pithophora Oedogonia*: Sorption, desorption and repeated use of the biomass, *J. Hazard. Mater* 152 (2008), pp. 1011-1019.
- [12] M. Taghi ganji, M. Khosravi, R. Rakhshae, Biosorption of  $Pb$ ,  $Cd$ ,  $Ca$  and  $Zn$  from the wastewater by treated *Azolla filiculoides* with  $H_2O_2/MgCl_2$ , *International J. of Environ. Science and Tech.* Vol. 1, No. 4, winter (2005), pp. 265-271.
- [13] M. A. Martin-Lara, F. Pagnanelli, S. Mainelli, M. Calero, L. Toro, Chemical treatment of olive pomace: effect on acid-basic properties and metal biosorption capacity, *J. Hazard. Mater.* 156 (2008), pp. 448-457.
- [14] F. Pagnanelli, S. Mainelli, L. Toro, New biosorbent materials for heavy metal removal: product development guided by active site characterization, *Water Res.* 42 (2008), pp. 2953-2962.
- [15] N. Cohen-Shoel, Z. Barkay and I. Gilath, Biofiltration of toxic elements by *Azolla* biomass. *Water, air and soil pollution*, 135(2002a), pp. 93-104.
- [16] N. Cohen-Shoel, D. Ilzyer and I. Gilath, The involvement of pectin in  $Sr(II)$  biosorption by *Azolla*. *Water, air and soil pollution*, 135(2002b), pp. 195-205.
- [17] P. L. Shao, and Z. Kuij, A polysaccharide isolated from *Cordyceps Sinensis*, a traditional Chinese medicine, protects  $PC12$  cells against hydrogen peroxide-induced injury. *Life sciences*, 73(2003), pp. 2503-2513.
- [18] D. Pacoda, and A. Montefusco, Reactive oxygen species and nitric oxide affect cell wall metabolism in tobacco by-2 cell. *J. Plant. Physio.* 161(2004), pp. 1143-1156.
- [19] T. A. Davis, and B. Volesky, A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water research*, 37(2003), pp. 4311-4330.
- [20] N. Unlu and M. Ersoz, Adsorption characteristic of heavy metal ions onto low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 136 (2006), pp. 272-280.
- [21] B. Acemioglu, M. H. Alma, Equilibrium studies on the adsorption of  $Cu(II)$  from aqueous solution onto cellulose, *J. Colloid Interface Sci.* 243(2001), pp. 81-84.
- [22] M. Sciban, M. Klasnja, Wood sawdust and wood originate materials as adsorbents for heavy metal ions, *Holz. Roh-Werkst.* 62(2004), pp. 69-73.