Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using natural waste materials

1Mohammed Wissam Shukr Khanjar	Diyala University College of Science/Chemistry Sciences/ Scichem21294@uodiyala.edu.iq
2Ghufran Haider Hassan AbdNoor	Al_Qadisiyah University, College of Science Department of Chemistry/ yalyl4919@gmali.com
3zahraa jaleel kharebeat Aboud	Al-Qadisiyah University, College of Science, Department of Chemistry / chzahraajaleel@gmail.com
4Eman Hassan Ashour Suhail	Al-Mustansiriya University, College of Science, Department of Chemistry /adabdull2001@gmail.com
5Arwa Hassan Nassar Farhan	Baghdad University College of Science for Girls, Department of Chemistry / aroiaaaahasn@yahoo.com

ABSTRACT

Due to the development that has occurred in recent decades in aspects of industry and agricultural techniques, and the increase in population growth, this has led to an increase in various wastes that are discharged into natural systems, especially the water of rivers, seas, and oceans, which in turn affects the lives of animals, plants, and humans alike. In this research, the theory of water pollution with heavy metals was studied, and its sources of contamination of water bodies and their impact on humans, animals, and plants alike were mentioned. The chemical and physical methods used to remove these pollutants (heavy metals) were also discussed. The study showed that physical methods are the best in removing heavy metal ions in terms of their effectiveness, ease of reactivation and reuse. Adsorption processes using plant waste are considered low in cost and pollution and can be easily disposed of.

Keywords: Heavy Metal , Agricultural Techniques , Pollution

إزالة ايونات العناصر الثقيلة من المحاليل المائية باستعمال مخلفات مواد طبيعية

الملخص

بسبب التطور الحاصل في العقود الأخيرة في جوانب الصناعة وتقنيات الزراعة , وزيادة النمو السكاني أدى الى زيادة المخلفات المختلفة والتي يتم تصريفها الى النظم الطبيعية وخاصة مياه الأنهار والبحار والمحيطات والتي بدورها تؤثر على حياة الحيوانات والنبات والانسان على حد سواء . تم في هذا البحث دراسة نظرية تلوث المياه بالعناصر الثقيلة وذكر مصادرها الملوثة للمسطحات المائية وتأثيرها على الانسان والحيوان والنبات على حد سواء . كما تم التطرق الى الطرق الكيميائية والفيزيائية المستخدمة في إزالة هذه الملوثات (العناصر الثقيلة) . وبينت الدراسة ان الطرق الفيزيائية هي الأفضل في إزالة ايونات العناصر الثقيلة من حيث فعاليتها ، سهولة إعادة تنشيطها وإعادة استخدامها مرة ثانية ، وتعتبر عمليات الامتزاز باستخدام المخلفات النباتية قليلة لتكلفة والتلوث ويمكن التخلص منها بسهوله .

المقدمة

يمثل التلوث احد ابرز قضايا العصر الحديث وقد حظي بالاهتمام العالمي والمحلي بعد مجيء عصر الصناعة لان أثاره الضارة أدت الى الاخلال بالنظام البيئي واستنزف الموارد الطبيعية .وتعرف الموارد الطبيعية بانها المخزون الطبيعي غير المستخدم والذي تستفيد منه البشرة ممثلة فيما وهبه الله سبحانه وتعالى لنا من هواء وشمس وصخور وترة ومياه ونباتات طبيعية وحيوانات برية، اما استغلال الموارد الطبيعية تعني تحويل كل مادة الى سلعة او منتوج وإضفاء قيمة استعماليه لها، فالهواء يمكن الاستفادة منه صناعيا وزراعيا باستغلال الأوكسجين

والهيدروجين والنيتروجين، والماء يمكن استغلاله لأغراض الري وتوليد الطاقة الكهربائية والسياحة وغيرها.[1] اما استنزاف الموارد الطبيعية تعني تقليل قيمة المورد واختفاءه عن أداء دوره العادي في سلسلة الغذاء والحياة، وتكمن خطورة استنزاف الموارد على توازن النظام البيئي وليس فقط على اختفاء دوره او تقليل قيمته . ويعد التلوث من احد أهم اسباب استنزاف الموارد الطبيعية، والتلوث بمعناه العام هو اي تغير غير مرغوب فيه في الصفات الفزيائية والكيمياوية والبيولوجية للهواء والماء والتربة التي قد تلحق ضررا بالإنسان والكائنات الحية الأخرى ولعناصر البيئة ، ويؤدي الى الإخلال بالتوازن البيئي اي وجود خلل في استمرارية قدرة البيئة على أعالة الحياة على سطح الأرض دون مشكلات او مخاطر تمس الحياة البشرية .

وتصنف ملوثات المياه حسب طبيعة مصدر الملوثات وهي اما مصادر نقطية مثل مياه المخلفات الصناعية ومياه المجاري وغيرها .ومصادر غير نقطية مثل مياه الفعاليات الزراعية ومياه السيول والامطار ، اذ ان جميع الملوثات تدخل في تركيب المياه كجران المياه من الاراضي الزراعية حاملا معه الغرين والاسمدة والمبيدات الى الانهار ، لكن ليس عند نقطة معينة اذ يمكن لهذه المواد ان تدخل المياه على طول النهر وكانه يجرب خلال الأراضي الزراعية جميعها.[2]

تتضمن مياه الصرف الصحى مياه مخلفات المنازل والمصانع وغسيل الشوارع والمياه الجوفية والسطحية والرشح ومخلفات المزارع والحدائق ، وتختلف مصادر الفضلات السائلة باختلاف استخدام المياه ، وتتنوع بتنوع الإنتاج الزراعي الصناعي، والتجاري، واستعمال المياه في المنازل للغسيل والنظافة الشخصية وغيرها من أنماط الاستهلاك، إذ ينتج من عملية غسيل " السيارات كمية كبيرة من المياه المتخلفة التي تحتوي على مواد صلبة معلقة ورواسب مواد التنظيف . اضافة الى جزيئات عضوية زيوت وشحوم (وتوجد مخلفات من مواد متطايرة وغير متطايرة من منتجات البترول التي تعد مصدرا للخطورة، اذ يتم تصريفها مباشرة الى الشبكات العامة للصرف الصحي التي تنشأ من فضلات تصنيع النفط واستخدامه كما تضم فضلات مصانع الأدوية والمبيدات. يتخلف عن استخدام مياه شبكات الإسالة المائية حجوم ضخمة من الصرف الصحي تستقبلها شبكات الصرف يومياً وتقوم بمعالجتها إلا أن محطات المعالجة قد تنخفض كفاءتها إزاء ما تواجهه من اختلاط المياه بالصرف الصحي الصناعي الذي يزيد من تركيز العناصر الثقيلة كما تعرقل عملية المعالجة عند التوسع في الإسكان وإنشاء المدن الحديثة وتوفير الخدمات والبنية الأساسية للمناطق العمرانية والتي معها تزداد حجوم الصرف الصحي المتولدة من النشاط السكاني وقد أدخلت هذه النفايات السائلة في السياسة المائية الثابتة وبنى على استخدامها مشروعات متعددة

يتم انتاج المعادن الثقيلة من الرصاص والنحاس والكروم ....الخ من خلال الأنشطة الصناعية مما يؤدي إلى تلوث بيئي كبير وأثار ضاره على نظام البيئة المائية تشكل هذه المعادن تهديداً خطيراً بسبب طبيعتها الغير قابلة للتحل وقدرتها على التراكم في الكائنات الحية حتى عند تركيزات ضئيلة أو مستويات أقل من حدود الكشف. [3]

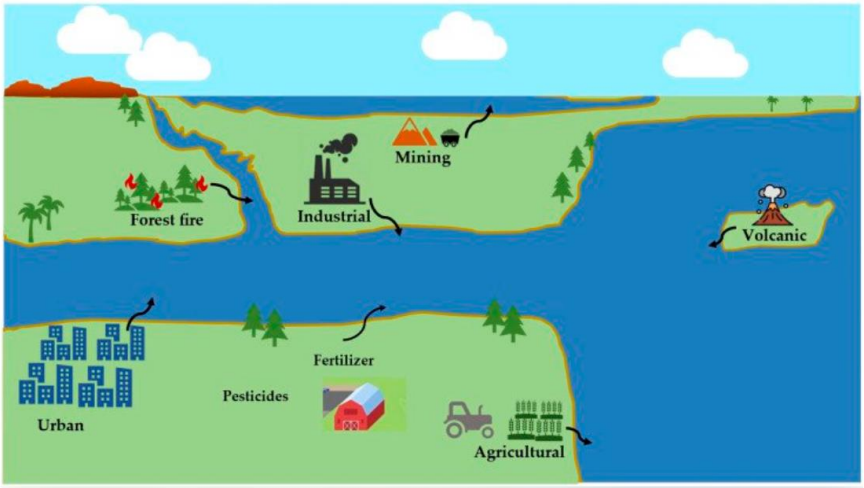
أزداد الاهتمام بالتلوث بالعناصر الثقيلة في السنوات الاخيرة وذلك بسبب سميتها وثباتها في النظام المائي .حيث أن العناصر الثقيلة الاكثر تاثيرا في الانهار ضمن الملوثات اللاعضوية بسبب طبيعتها غير القابلة للتحلل وكثيرا ما تتراكم بمستويات مما تسبب تأثيرات بايولوجية ضارة . حيث هناك 35 عنصرا التي تهمنا يسبب التعرض المهني منها23 عنصرا هي عناص ثقيلة وهي (Ag, As, Au, Bi, Cd, Ce, Cr, Co, Cu, Fe, Ga, Hg, Mn, Ni, Pb, Pt, Te, Tl, Sn, U, V, and Zn).

العناصر الثقيلة يمكن تعرفها بانها عناصر كيميائية معدنية ذات كثافة نسبية عالية تزيد عن 5 جم/سم^3 وبالمقارنة بالمعادن الخفيفة فهي ذات سمية عالية وهناك مجموعة متنوعة من العناصر الثقيلة مثل الكروم Cr والنحاس Cu والرصاص Pb والنيكل Ni والثاليوم Ti والزنك Zn والزئبق Hg يمكن أن يؤدي وجود هذه المعادن الئ تعطيل وظائف الكائن الحي ويؤدي الى تأثيرات سمية وبالتالي فأن تطوير تقنيات فعالة من حيث التكلفة و فعالة. [4]

وتكون سامة حتى في التراكيز الواطئة ان واحدة من المشاكل الرئيسية الخطيرة للعناصر الثقيلة هي تراكمها من خلال السلسلة الغذائية وبشكل عام فان الاثار الخطرة لهذه العناصر السامة يعتمد على تركيز العنصر وقابلية امتصاص العنصر من قبل الجسم .ولوحظ ان ازدياد التلوث بالعناصر الثقيلة نتيجة لنمو السكاني وزادة التطور التكنولوجي .يدخل التلوث النهر بمساران او طرقيين

1- النفايات السائلة المتمثلة بمياه الصرف الصحي والمياه الصناعية.
2- مياه الامطار وعوامل التعرية.

وكلا المسارين يسهمان في زيادة تلوث الانهار ,أن بعض هذه العناصر مثل Fe, Mn لها اهمية بالنسبة للكائن الحي وهي مقبولة ضمن حدود مسموحة .اما البعض الآخر فلا توجد لها اهمية بيولوجية او فيزيائية معروفة للكائن الحي وتكون سامة حتى في التراكيز القليلة. وحتى بالنسبة للعناصر ذات الاهمية البيولوجية للكائن الحي يجب ان تكون مسيطر عليها ضمن حدود مسموحة وزيادتها تؤدي الى التسمم والتي اتضحت من خلال بعض الاعراض الطبية التي تم تشخيصها على سبيل المثال Zn، Fe، Cu، Cr، Hg، Pb، Ni، Co إلخ. [5]

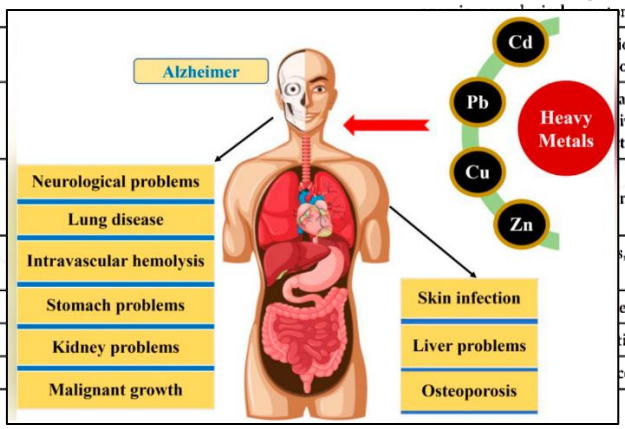


شكل (1): يوضح طرق تصريف مخلفات العناصر الثقيلة الى المسطحات المائية

تشمل المصادر الطبيعية الرئيسية للمعادن الثقيلة العمليات البركانية وتجوية الصخور وتآكل التربة .في حين أن المصادر البشرية تشمل معالجة المعادن وحرق الوقود والأنشطة الصناعية مثل التعدين ومعالجة المعادن والأسمدة الكيماوية وتصنيع الأصباغ وما إلى ذلك .المعادن الثقيلة غير قابلة للتحلل الحيوي ، ولها قدرة عالية على الحركة في الوسائط المائية، لذلك تميل إلى التراكم في التربة والتربة .الكائنات الحية مما يؤدي إلى تداعيات بيئية .تمتص النباتات المعادن الثقيلة وتتضخم من خلال السلسلة الغذائية في الحيوانات والبشر مما يسبب آثارًا صحية سلبية خطيرة بسبب قدرتها على السرطان .في مياه الشرب الذي قدمته وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة بالإضافة إلى آثارها الضارة. المعادن الثقيلة لديها ميل كبير لتشكيل المعقدات، وهي شديدة التفاعل ولها نشاط كيميائي حيوي متزايد مما يجعلها شديدة الثبات في البيئة .يتم نقلها عبر وسط مائي ويمكن أن تتركز في التربة والموارد المائية وهذا يجعلها خطيرة للغاية على جميع أنواع الحياة والبيئة .وبالتالي، فمن الضروري إزالة هذه المعادن السامة. [6]

جدول (1): يبين تراكيز بعض الايونات الثقيلة واثارها المؤذية على الانسان [7]

S. No.	Heavy Metal	MCL (mg/L)	Harmful effects
1.	Zn	0.80	Skin irritation, nausea, depression,
2.			
3.			
4.			
5.			
6.			
7.			
8.			



مخطط (1): يوضح تأثير بعض العناصر الثقيلة على جسم الانسان [7]

ان سمية العناصر الثقيلة تؤدي الى ضرر وتقليل الوظائف العقلية والعصبية المركزية وتكسر في تكوين الدم واضرار بالكلى والكبد والرئتين والاعضاء الحيوية الاخرى .والتعرض لفترات طويلة يؤدي ببطء العمليات الفيزيائية والعضلية وتردي العمليات العصبية لتظهر اعراض مشابهه لمرض الزهايمر ومرض باركنسون، وتؤدي الى ضمور العضلات والتصلب المتعدد والحساسية، والتعرض المستمر لبعض المعادن قد يسبب مرض السرطان .ان العناصر الثقيلة يمكن ان تبقى في المحيط المائي او تبقى عالقة او تترسب في القاع ويمكن ان تنتقل الى باقي الاحياء من خلال النظام الغذائي. [8]

هناك دائما كميات قليلة من العناصر الثقيلة موجودة في المياه العذبة من مصادر ارضية بسبب طبيعة الصخور التي يمر بها النهر وايضا نتيجة مرور الانهر عبر مناطق حضرية التي تصرف مياه المجاري غير المعالجة مباشرة الى النهر والنفايات البلدية والنفايات الصناعية السائلة مما يؤدي الى زيادة السمية في مياه النهر.

في بعض الحالات، قد يكون من الضروري استخدام مجموعة من تقنيات الإزالة لمعالجة مياه الصرف الصحي المعقدة الملوثة بالمعادن الثقيلة . في السنوات الأخيرة، تم إجراء العديد من الدراسات التي نجحت في فحص إزالة المعادن الثقيلة والملوثات العضوية التي تتواجد في مياه الصرف الصحي .يعتمد اختيار طريقة المعالجة المناسبة على مجموعة متنوعة من العوامل، بما في ذلك الآثار الاقتصادية والبيئية المرتبطة بهذه الطريقة . لذلك، من المهم إجراء تقييم دقيق واختيار مجموعة تقنيات الإزالة الأكثر ملاءمة لكل حالة محددة لتحقيق إزالة فعالة وفعالة للمعادن الثقيلة

والملوثات العضوية من مياه الصرف الصحي .في السنوات الأخيرة، ظهرت فئة جديدة من الممتزات النانوية ذات الخصائص المميزة وتم استخدامها في معالجة مياه الصرف الصحي .تمتلك هذه الممتزات النانوية ميزات مثل زيادة مساحة السطح بشكل كبير، والثبات الكيميائي الممتاز، والمواد الخضراء والقابلة لإعادة الاستخدام، من بين أشياء أخرى .علاوة على ذلك، حدثت تطورات ملحوظة في استخدام الأطر المعدنية العضوية (MOFs)لإزالة المعادن الخطرة مثل الزئبق (Hg)، والرصاص (Pb)، والكروم (vi)، والكادميوم (Cd)، والزرنيخ (As)من مياه الصرف الصحي .بالإضافة إلى ذلك، أظهرت الأطر العضوية المعدنية أيضًا إزالة فعالة للأصباغ العضوية مثل أحمر الميثيل، والرودامين ب، والأحمر الكونغولي، والأسود التفاعلي، وأزرق الميثيلين، وبرتقالي الميثيل، وغيرها .لقد تم توثيق هذه التطورات الأخيرة جيدًا في المرجع . من بين تقنيات المعالجة المختلفة المتاحة لإزالة مجمعات المعادن الثقيلة من مياه الصرف الصحي، برز استخدام مبادلات أيونات مثل الزيوليت الطبيعية .وجد أن استخدام الزيوليت الطبيعي كمبادلات أيونية فعال في إزالة المعادن الثقيلة مثل النحاس والكادميوم والرصاص من مياه الصرف الصحي بسبب انتقائيتها العالية وقدرة تبادل الكاتيونات العالية والتكلفة المنخفضة .وبالمثل فإن استخدام الفحم الحيوي المشتق من الكتلة الحيوية كمادة ماصة قد اكتسب اهتمامًا كبيرًا في السنوات الأخيرة بسبب تكلفته المنخفضة وتوافره الوفير وقدرة الامتزاز العالية لأيونات المعادن الثقيلة . أثبتت AOPsمثل Fentonو photo-Fentonو electro-Fentonفعاليتها في إزالة مجمعات المعادن الثقيلة من مياه الصرف الصحي نظرًا لقدرتها على توليد أنواع مؤكسدة شديدة التفاعل، والتي يمكن أن تحلل الملوثات العضوية المعقدة وتطلق معادن ثقيلة حرة .الأيونات التي يمكن التخلص منها باستخدام طرق العلاج التقليدية [9].

من ناحية أخرى، يبدو أن استخدام التربة الطبيعية والرواسب المعدنية لإزالة المعادن الثقيلة من مياه الصرف الصحي هو الطريقة الأقل فعالية، حيث أن قدرتها على الامتزاز محدودة وغالباً ما تتطلب كميات كبيرة من المواد لإزالتها بكفاءة .ولذلك فإن اختيار تقنية المعالجة المناسبة لإزالة المعادن الثقيلة من مياه الصرف الصحي يعتمد على عدة عوامل مثل نوع وتركيز المعادن الثقيلة، وخصائص مياه الصرف الصحي، والجدوى الاقتصادية والبيئية لطريقة المعالجة .تتمتع أيونات المعادن الثقيلة بالقدرة على تكوين مجمعات مستقرة مع مركبات عضوية مختلفة موجودة في مياه الصرف الصحي، مثل السيترات، ومواد حمض الهيوميك، والروابط الأخرى، والتي يمكن أن تؤدي إلى هياكل ومستويات سمية مختلفة . AOPsتنتج جذور الهيدروكسيل، والتي يمكنها تحطيم المعادن المخلبة، وبالتالي إطلاق الأيونات المعدنية الحرة أو المواد العضوية، مما يؤدي إلى تعزيز كفاءة الإزالة .يوفر هذا العمل مراجعة حديثة لمبادلات أيونات الزيوليت، والفحم الحيوي القائم على الامتزاز، و AOPsلإزالة المعادن الثقيلة من الماء، مع التركيز على مؤشرات الأداء المهمة وآفاق التسويق .بالإضافة إلى ذلك، ستحدد هذه المقالة القيود في الأبحاث السابقة والحالية بشأن إزالة أيونات المعادن الثقيلة، من أجل تسهيل تصميم الإجراءات التجريبية التي تعالج أوجه القصور هذه لكل عملية على حدة.

طرق إزالة المعادن الثقيلة بالطرق الكيميائية

من مياه الصرف الصحي قبل تصريفها لمنع المزيد من العواقب الضارة .تم استخدام الطرق التقليدية مثل الترشيح الغشائي ، والترسيب الكيميائي ، والتبادل الأيوني ،وما إلى ذلك لإزالة المعادن الثقيلة من مياه الصرف الصحي .ومع ذلك، فإن هذه الأساليب تعاني من بعض العيوب مثل الكفاءة المنخفضة، ومتطلبات الطاقة العالية، وترسيب المواد السامة، وعدم فعالية التكلفة، وما إلى ذلك .لتجاوز هذه العيوب، يتم التحقيق في عمليات مثل الامتزاز، لأنه يؤثر بشكل كبير على التوافر البيولوجي ونقل المعادن السامة .إنها تقنية منخفضة التكلفة وفعالة لمعالجة المعادن الثقيلة من مياه الصرف الصحي .غالبًا ما تكون عملية الامتزاز قابلة للعكس في كثير من الحالات، لذلك يمكن إعادة توليد المادة المازة مرة أخرى مما يضيف ميزة أخرى لهذه العملية .تؤثر العديد من العوامل مثل درجة الحرارة ودرجة الحموضة والتركيز الأولي ووقت التلامس وسرعة الدوران على فعالية المواد الماصة [10]

إزالة العناصر الثقيلة بالامتزاز

الأمتزاز هوتقنية تستخدم على نطاق واسع لاستخراج العناصر الثقيلة من مصادر المياه المختلفه ومياه الصرف الصحي بسبب مزاياها مثل وقت الاحتفاظ القصير والجدوى الاقتصادية وكفاءة الأزالة العالية وأمكانية استعادة المعادن كان هناك اهتمام كبير بتطوير مواد ماصة منخفضة التكلفة مشتقة من النباتات أو النفايات الصلبه الزراعية ويرجع ذلك في المقام الأول ألئ توفرها على نطاق واسع وأنخفاض قيمتها السوقية وأمكانية معالجة مياه الصرف الصحي على نطاق واسع ومن آمثله هذه المواد ألماصة المستدامة بيئياً النفايات الزراعية مثل حشوه قصب السكر وقشور البطاطس وقشور التفاح والتي تقدم فوائد مثل الفعالية من حيث التكلفة والكفاءة والتوافق الحيوي والقابلية للتحل الحيوي علاوة على ذلك فأن مجموعتها الوظيفية الوفيرة مثل(NH_2/COOH/OH) تساهم في عملية تعزيز أداء الأمتزاز على عكس حشوه قصب السكر يعد الامتزاز احد اكثر الطرق سهولة في التشغيل وأقل تكلفة وكفاءة والأهم من ذلك أنها صديقة للبيئة لأزالة المعادن السامة من البيئات المائية تم استخدام شاي (إمبرا الأخضر) بنكهة الجينسنغ لأستعادة الزئبق Hg والرصاص Pb2 والكادميوم Cd في الأنظمة الثنائية و الثلاثية من المياه الرمادية يُعد تلوث المياه في الوقت الحالي مسألة تثير قلقاً كبيراً لأنه مهم جداً لجميع الكائنات الحية تعتبر مياه الصرف الصحي الناتجة عن الصناعات ومدافن النفايات والشركات الصغيرة مصدراً مهماً للتلوث البيئي وينتج هذا التلوث عن الكمية العالية من أيونات المعادن السامة الموجودة في مياه الصرف الصحي التي يتم تصريفها

هذه المعادن غير قابلة للتحل وهي سامه ولها قابلية عالية للأندماج في السلسلة الغذائية أو الشبكة الغذائية ولها القدرة على التراكم في جسم الكائنات الحية تشمل المعادن الأكثر شيوعاً الموجودة في النفايات السائلة لمعظم مياه الصرف الصناعي الكاديموم والزئبق والرصاص والنحاس والزنك والكروم وقد ركزت معظم الدراسات التطبيقية على تطوير وتصميم أساليب وأستراتيجيات فعالة ومنخفضة التكلفه لأزاله هذه المعادن الثقيلة من المسطحات المائية والبيئة ككل بعض هذه الاستراتيجيات التقليدية لأستعادة المعادن السامة من المسطحات المائية والبيئية تشمل التناضح العكسي و التبخروالتبادل الأيوني واستخلاص المذيبات والتخثر والأمتصاص على الرغم من أن هذه الأساليب تحضئ بالثناء إلى حد

ما إلا انها لا تخلوا من بعض القيود التي تشمل التكلفة والقيود التقليدية وعدم الفعالية عندما تكون تركيزات المعادن أعلئ من 1ملغم/لتر وأرتفاع أستهلاك الطاقة وأخيراً التدخل تظهر التقنيات حساسية عالية لظروف التشغيل ومن هنا نستخلص محاسن ومساوء الطرق الكيميائية في إزالة المعادن الثقيلة من المحاليل المائية باتت حاجة البشرية ملحة في الحصول على مصادر جديدة للمياه للتغلب على مشكلة ندرة المياه التي تواجه معظم دول العالم ويقوم الباحثون بدور فعال في تلك الحلول عبر تقنيات تحلية مياه البحر ومعالجة وإعادة استخدام مياه الصرف الصحي والصناعي والحصول على المياه من الهواء المشبع بالبخار وغيرها. وتقنية معالجة مياه الصرف تعد من أسهل الحلول وأقلها تكلفة لسهولة تنفيذها وأنها يمكن أن تنتج كميات كبيرة من المياه المعالجة والصالحة للاستخدام ومن بين التقنيات الأكثر استخداماً في علاج مياه الصرف الامتزاز (امتزاز المواد الضارة الموجودة في مياه الصرف على سطح مواد نانومترية حديثة وفعالة) حيث إن عملية الامتزاز تعتمد بشكل أساسي على المساحة السطحية للمواد المازة ووجود مجموعات وظيفية على سطحها تسهّل من ترابط جزيئات المادة الممتزة لذا فالمواد النانومترية الحديثة لها دور فعال وحيوي في هذه العملية ومن أهم هذه المواد أكسيد الجرافين الذي له مساحة سطحية عالية جداً والذي تم تحضيره في شكل مسامي وأظهرت التحاليل أن أكسيد الجرافين عبارة عن رقائق بها مساحة سطح عالية وكثافة عالية من المجموعات الأكسجينية على الحواف وتوفر هذه العملية المزيد من مواقع الامتزاز والمراكز النشطة لامتزاز أيونات المعادن الثقيلة (الحديد وغيره). وقد أثبت أكسيد الجرافين قدرته على إزالة أيونات الحديد مما يجعله مادة جيدة لإزالة أيونات المعادن الثقيلة في معالجة المياه أيضاً المواد النانوية الأخرى مثل أكسيد الكوبالت الموزع في مصفوفة من السيليكا أظهر قدرة عالية على إزالة صبغة أزرق المثيلين من مياه الصرف الصناعي وأثبتت كذلك مواد كربونية منشطة من مخلفات زراعية قدرتها على إزالة كبريتيد الهيدروجين من المياه البترولية. كما تم دراسة مواد الكربون النانوي متعدد الجدار والمطعم بمادة أكسيد الحديد المغناطيسي لإزالة أيونات الزئبق من المياه وقد أثبتت الدراسات أن للمواد النانومترية الحديثة قدرة عالية على إزالة الملوثات (صبغات وأيونات معادن) من المياه ومن ثم يمكن إعادة استخدام المياه في أغراض شتى منها الزراعة. [11]

المخاطر البيئية والصحية لأيونات العناصر الثقيلة

الآن نحن بصدد وصف الآثار المترتبة على المعادن الثقيلة في البيئة اكثر المعادن الثقيلة الملوثة

1- تأثيرات الأنتيمون على البيئة

الأنتيمون هو العنصر الذي يدخل في تحضير مثبطات اللهب على هيئة ثالث أوكسيد الانتيمون وهو المعدن الذي يستخدم ثالث أكسيد الأنتيمون ومثبطات اللهب يمكن أيضاً أن يكون موجود في البطاريات والمواد الملونة والسيراميك والزجاج التعرض لمستويات عالية من الأنتيمون لفترات قصيرة من الوقت يسبب الغثيان والتقيؤ والإسهال هناك القليل من المعلومات حول آثار التعرض على المدى الطويل للأنتيمون لكن يشتبه ان تكون مادة مسرطنة معظم مركبات الأنتيمون لا تتراكم في الحياة المائية [12]

2- تأثيرات الكروم على البيئة

يتم استخدام الكروم في السبائك المعدنية وأصباغ للدهانات والاسمنت والورق والمطاط وغيرها من المواد يمكن أن يؤدي التعرض المنخفض لتهيج الجلد وتقرح على المدى الطويل يمكن أن يسبب فشل الكلى وتلف الكبد والضرر أيضاً في الدورة الدموية والأنسجة العصبية الكروم غالباً ما يتراكم في الحياة المائية إضافة إلى خطر تناول الأسماك التي ربما تكون قد تعرضت لمستويات عالية [13]

3- تأثيرات النيكل على البيئة

وهناك حاجة إلى كميات صغيرة من النيكل من قبل جسم الإنسان لإنتاج خلايا الدم الحمراء، ولكن في وجود كميات مفرطة، يمكن أن تصبح سامة أقل ما يقال. ومن غير المعروف على المدى القصير التعرض المفرط للنيكل يسبب مشاكل صحية ولكن على المدى الطويل يمكن أن يسبب التعرض الى انخفاض وزن الجسم والقلب وتلف الكبد وتهيج الجلد وكالة حماية البيئة لا ينظم حالياً مستويات النيكل في مياه الشرب يمكن النيكل تتراكم في الحياة المائية ولكن لم يتم تضخيم وجودها على طول السلسلة الغذائية

4- تأثيرات النحاس على البيئة

النحاس هو مادة أساسية لحياة الإنسان ولكن في جرعات عالية يمكن أن يسبب امراض مثل فقر الدم والاضرارالكبد والكلى الأضرار وتهيج المعدة والأمعاء الناس مع مرض ويلسون معرضون بشكل أكبر لخطر التأثيرات الصحية من التعرض المفرط للنحاس يوجد النحاس عادةً في مياه الشرب من مواسير نحاس وكذلك من المواد المضافة المصممة للسيطرة على نمو الطحالب

5- تأثيرات الكادميوم على البيئة

الكادميوم يستمد خصائصه السمية الكيميائية من التشابه إلى الزنك والمغذيات الدقيقة الأساسية للنباتات والحيوانات والبشر الكادميوم هو استمرار الحيوية و استوعبت مرة واحدة من قبل كائن حي لا يزال مقيماً لسنوات عديدة (على مدى عقود بالنسبة للبشر) التعرض الطويل يؤدي الى الفشل الكلوي ومرض الانسداد الرئوي والذي تم ربطه إلى الإصابة بسرطان الرئة قد يؤدي ايضاً الى احداث عيوب في العظام (لين العظام وهشاشة العظام) في الإنسان والحيوان.

وبالإضافة إلى ذلك يمكن ربط المعدن بزيادة ضغط الدم وتاثيره على عضلة القلب لدى الحيوانات على الرغم من البيانات التي حصلت لا تدعم هذه النتائج . ويقدر التعرض اليومي لمركبا الكادميوم المتحصل اليومي بالنسبة للبشرو0.15µg من الهواء و1µg من المياه التدخين يمكن أن حزمة من 20 سيجارة يؤدي إلى استنشاق حول 24-µg من الكادميوم ولكن قد تختلف المستويات على نطاق واسع.

اشكال انبعاث الكادميوم

يتم الحصول على الكادميوم عن طريق استخلاصه من خاماته الطبيعية بأستخدام الزنك او الرصاص. اهم اتخدامات الكادميوم في صصناعة البطاريات نوع النيكل- كادميوم ومصادر الطاقة القابلة لإعادة الشحن أو الثانوية العارضة عالية الانتاج وذات حياة طويلة وصيانة منخفضة وقابلية عالية للإجهاد البدني والكهربائي, الطلاء المقاومة للتآكل الذي يوفره معدن الكادميوم في بيئات عالية الإجهاد مثل التطبيقات البحرية والطيران والتي تتطلب سلامة أو موثوقية عالية. وهناك استخدامات أخرى للكادميوم في صناعة الاصباغ ومثبتات للبولي كلوريد الفينيل في

السبائك والمركبات الإلكترونية الكادميوم أيضاً يتواجد في العديد من المنتجات بما في ذلك الأسمدة الفوسفاتية والمنظفات والمنتجات البترولية المكررة في عموم السكان غير المدخنين مسار تعرض الرئيسي هو عن طريق الغذاء عن طريق إضافة الكادميوم في التربة الزراعية من مصادر مختلفة (ترسب في الغلاف الجوي واستخدام الأسمدة) وامتصاص المواد الغذائية من قبل والمحاصيل العلفية تعرض إضافي للإنسان تنشأ من خلال الكادميوم في الهواء المحيط ومياه الشرب. [14]

6- تأثيرات الرصاص على البيئة

لدى البشر يمكن أن يؤدي التعرض للرصاص في مجموعة واسعة من التأثيرات البيولوجية وفقاً لمستوى ومدة التعرض تحدث تأثيرات مختلفة على طائفة واسعة من الجرعات مع وضع الجنين والرضيع يكون أكثر حساسية من الكبار مستويات عالية من تعرض قد يؤدي إلى آثار البيوكيميائية السامة في الانسان والتي بدورها تسبب مشاكل في تركيب خضاب الدم والآثار على الكلى والجهاز الهضمي والمفاصل والجهاز التناسلي والضرر الحاد أو المزمن على الجهاز العصبي التسمم بالرصاص مصدر الانبعاثات والتربة والغبار ورقائق الطلاء القديم في المنازل أو الأراضي الملوثة الرصاص في الهواء يسهم في مستويات الرصاص في الغذاء من خلال ترسب الغبار والمطر الذي يحتوي على معدن على المحاصيل والتربة بالنسبة لغالبية الناس في المملكة المتحدة ومع ذلك هو التعرض للرصاص الغذائية أقل بكثير من المدخول المؤقت الأسبوعية المسموح بها من قبل الأمم المتحدة للأغذية والزراعة (الفاو) ومنظمة الصحة العالمية

اشكال انبعاث الرصاص

ينشأ في بيئة من مصادر طبيعية وبشرية يمكن أن يحدث من خلال التعرض ومياه الشرب والطعام والتربة والهواء والغبار من الطلاء القديم المحتوي على الرصاص في عموم السكان ممنوع التدخين في البالغين المسار الرئيسي هو تعرض من الغذاء والماء الغذاء والهواء والماء والغبار / التربة هي أهم مسارات التعرض المحتمل للرضع والأطفال الصغار للرضع تصل إلى 4 أو 5 أشهر من العمر والهواء والماء الحليب الصيغ هي مصادر كبيرة الرصاص هو من بين المعادن غير الحديدية الأكثر المعاد تدويرها وإنتاجها الثانوي نمت بشكل ملحوظ لذلك على الرغم من انخفاض أسعار الرصاص يتم تطبيق خصائصه الفيزيائية والكيميائية في الصناعات التحويلية والبناء والكيميائية يتشكل بسهولة ومرن وقابل للسحب هناك ثماني فئات واسعة من الاستخدام: البطاريات، إضافات البنزين (لم يعد مسموحاً به في الاتحاد الأوروبي) ومقذوف المنتجات المدرفلة وسبائك، أصباغ والمركبات، تغليف الكابلات النار، و ammunitionexposureهو أقل بكثيرمن المدخول المؤقت الأسبوعية المسموح بها من قبل الأمم المتحدة منظمة الأغذية والزراعة ومنظمة الصحة العالمية [15]

7- تأثيرات الزئبق على البيئة

الزئبق هو مادة سامة التي لا يوجد لها وظيفة معروفة في علم وظائف الأعضاء والكيمياء الحيوية والإنسان أو لا يحدث بشكل طبيعي في الكائنات الحية ويرتبط التسمم بالزئبق غير العضوي مع الهزات والتغيرات النفسية التهاب اللثة أو التعديلات، جنباً إلى جنب مع الإجهاض التلقائي والتشوهات الخلقية أحادية ميثيل الزئبق يسبب تلف في خلايا المخ والجهاز العصبي المركزي في حين تعرض الجنين بعد الولادة وأدت إلى تغييرات الإجهاض والتشوهات الخلقية عند الأطفال الصغار التنمية

اشكال انبعاث الزئبق

الزئبق مادة ملوثة عالمية ذات كيميائية معقدة والخصائص الفيزيائية غير عادية المصدر الرئيسي الطبيعي للزئبق هو التفريغ من القشرة الأرضية والانبعاثات من البراكين والتبخر من الهيئات الطبيعية من المياه في جميع أنحاء العالم عمليات التعدين للمعدن تؤدي الى التصريف يؤدي إلى تصريف غير مباشر الى الغلاف الجوي استخدام الزئبق على نطاق واسع في العمليات الصناعية والمنتجات المختلفة (مثل البطاريات والمصابيح والحرارة) كما انها تستخدم على نطاق واسع في طب الأسنان والحشوات لمزيج وصناعة المستحضرات الصيدلانية .

الزئبق موجود في الغالب في الغلاف الجوي في شكل يتفاعل نسبياً كعنصر غازي عمر طويل في الغلاف الجوي (من أجل من 1 سنة) من شكله الغازي يعني الانبعاثات والنقل وترسب الزئبق هو قضية عالمية يمكن أن يسبب العمليات البيولوجية الطبيعية ميثليته أشكال الزئبق التي تتراكم لتشكل أكثر من مليون سمكة أضعاف والتركيز في الكائنات الحية خاصةهذه الأشكال من الزئبق ميثيل الزئبق الأحادي وethylmercury قاتمة شديدة السمية مما تسبب في اضطرابات العصبية السمية المسار الرئيسي للزئبق على البشر من خلال السلسلة الغذائية وليس عن طريق الإستنشاق.

المصادر الرئيسية للانبعاثات الزئبق في المملكة المتحدة هي من تصنيع الكلور في الخلايا الزئبقية غير الحديدية إنتاج المعادن وأفران الحرق احتراق الفحم انبعاثات الزئبق من المملكة المتحدة ليست مؤكدة ويقدر أن يكون النطاق 13 حتى 36 طن في السنة (DERA) وتقدر الانبعاثات قد انخفض بنحو ¾ 'ق بين 1970-1998 (NAEI) ويرجع ذلك أساساً إلى تحسين الضوابط على خلايا الزئبق والاستعاضة عنهم وسقوط في استخدام الفحم. في حين كان هناك تراجع في مستوى الانبعاثات الأوروبية للزئبق بدأت الانبعاثات من خارج أوروبا لزيادة مستوى تركيزات المحيط في القارة.

8- تأثيرات السيلينيوم على البيئة

وهناك حاجة السيلينيوم من قبل البشر والحيوانات الأخرى في كميات صغيرة ولكن في كميات أكبر يمكن أن يسبب تلف الجهاز العصبي والتعب والتهيج السيلينيوم يتراكم في الأنسجة الحية مما تسبب نسبة عالية من السيلينيوم في الأسماك والكائنات الأخرى ويسبب مشاكل أكبر في الصحة البشرية عبر سنوات طويلة من التعرض المفرط هذه المشاكل الصحية تشمل الشعر والأظافر الخسارة الأضرار التي لحقت الكلى وأنسجة الكبد تلف أنسجة الدورة الدموية والمزيد من الضرر الشديد للجهاز العصبي.

المعادن الثقيلة هي مكونات طبيعية لقشرة الأرض ولكن الأنشطة البشرية العشوائية قد غيرت بشكل جذري دوراتها الجيوكيميائية وتوازنها الكيميائي الحيوي وينتج عن ذلك تراكم المعادن في أجزاء النبات التي تحتوي على مستقلبات ثانوية مسؤولة عن نشاط دوائي معين التعرض لفترات طويلة للمعادن الثقيلة مثل الكادميوم والنحاس والرصاص والنيكل والزنك يمكن أن يسبب آثاراً صحية ضارة على البشر ان الفهم الجزيئي لتراكم المعادن النباتية له العديد من الآثار التكنولوجية الحيوية أيضاً والتي قد لا تكون آثارها طويلة المدى معروفة بعد. [16]

إزالة العناصر الثقيلة الطريقة الفيزيائية بطريقة الأمتزاز:

الامتزاز هو ظاهرة سطحية يتم فيها امتزاز المحلول الذي يحتوي على المادة الممتزة على سطح المادة المازة .يمكن أن تكون ظاهرة الامتزاز من نوعين؛ أحدهما هو الامتصاص الفيزيائي، حيث ترتبط المادة الممتزة بالمادة المازة بسبب قوى فان دير فال، والأخرى هي الامتصاص الكيميائي، والذي يحدث بسبب التفاعلات الكيميائية بين المادة الممتزة والمادة المازة .يكون الامتصاص الفيزيائي عكوسًا، وهو ضعيف وعادةً ما يكون ماصًا للحرارة، في حين أن الامتصاص الكيميائي لا رجعة فيه، وانتقائي، وطارد للحرارة.

يعد الامتزاز أحد الطرق الأكثر استخدامًا والتي أثبتت فعاليتها وجدواها الاقتصادية لإزالة أيونات المعادن الثقيلة من المياه الملوثة .لقد برزت عملية الامتزاز باعتبارها الطريقة الرئيسية لإزالة المعادن الثقيلة من مياه الصرف الصحي بسبب كفاءتها وسهولة تنفيذها وقابليتها للتكيف فيما يتعلق بالتشغيل والتصميم والاعتبارات البيئية .يناقش هذا القسم استخدام المواد الخام المختلفة كمواد خام للكتلة الحيوية لإنتاج مواد ماصة للفحم الحيوي على نطاق المختبر ويوفر معلومات عن فعالية الفحم الحيوي المركب لإزالة أيونات المعادن الثقيلة الشائعة من مياه الصرف الصحي . يتم نشر العديد من الدراسات سنويًا لدراسة الأداء الفني لمختلف الممتزات ومركباتها من حيث قدرة الامتزاز، وتقنيات الإنتاج، وتطبيق التجديد . تتمثل المزايا الأساسية لتقنيات المعالجة القائمة على الامتزاز في الحد الأدنى من توليد النفايات المتبقية والقدرة على استعادة المواد الماصة وإعادة استخدامها .تم استخدام مجموعة متنوعة من المواد الماصة في إزالة المعادن الثقيلة، مثل الكربون المنشط والزيوليت والألومينا وأكسيد المنغنيز وأكاسيد الحديد .في الآونة الأخيرة، وجد أن إزالة أيونات المعادن الثقيلة من مياه الصرف الصحي باستخدام هيدروجيل مركب مسامي يعتمد على الجرافين أثبت فعاليته .تم استخدام كل من مواد النفايات الزراعية، مثل قشور الجوز، وتفل القهوة، ورماد قشر الأرز ونشارة الخشب، ومواد النفايات الصناعية، مثل الحمأة الحمراء، والرماد المتطاير من محطات الطاقة، وخبث الفولاذ، كمواد ماصة للنفايات الثقيلة .إزالة الأيونات المعدنية من الماء .أظهر استخدام الفحم الحيوي كمادة ماصة إمكانات كبيرة في تنقية المياه، خاصة لمعالجة الملوثات المعدنية الثقيلة والمبيدات الحشرية وغيرها من الملوثات الضارة.

من المفترض أن يكون الامتزاز طريقة فعالة وفعالة من حيث التكلفة مقارنة بتقنيات معالجة مياه الصرف الصحي الأخرى لإزالة المعادن الثقيلة .والميزة الرئيسية التي توفرها هذه الطريقة هي إنتاج مياه الصرف الصحي عالية الجودة .تتمتع عملية الامتزاز بميزة على العمليات الأخرى لأنها طريقة اقتصادية لمعالجة المعادن الثقيلة .في معظم الحالات، يمكن إعادة توليد المادة المازة مرة أخرى ويمكن استخدامها مرة أخرى الامتزاز سهل الاستخدام ولا يولد أي ملوثات سامة، وبالتالي فهو تقنية صديقة للبيئة . تشمل المعايير البارزة لاختيار المواد الماصة فعاليتها من حيث التكلفة، ومساحة السطح العالية والمسامية، وتوزيع المجموعات الوظيفية وقطبيتها ، تتكون المواد الماصة التقليدية والتجارية من الكربون المنشط ، والزيوليتات ، والجرافين والفوليرين وأنابيب الكربون النانوية . وأبرزها الكربونات ومشتقاتها تستخدم الممتزات بسبب كفاءتها الكبيرة في الامتصاص .تأتي قدرتها الاستثنائية من خصائصها الهيكلية التي تمنحها مساحة سطحية كبيرة مع تعديلات كيميائية سهلة مما يجعلها مقبولة عالميًا لمجموعة واسعة من الملوثات . يعاني الكربون المنشط من بعض العيوب مما يجعل استخدامه محدودًا للغاية .إن تصنيعها مكلف؛ ومن الصعب التخلص من الكربون المنشط المستهلك كما أن تجديده أمر مرهق وغير اقتصادية .وهكذا، كان هناك بحث مكثف في مجال الممتزات منخفضة التكلفة .تتميز المواد الماصة غير التقليدية بكونها رخيصة الثمن ومتوفرة بكثرة ولها قدرة تعقيد كبيرة نظرًا لبنيتها المتنوعة التي تربط الأيونات الملوثة .وهي تتراوح من النفايات الزراعية إلى حمأة النفايات الصناعية والطين المستهلك.

تعتبر عملية الامتزاز التقنية الأكثر واعدة لإزالة أيونات المعادن السامة والملوثات العضوية من البيئة بسبب سهولة تطبيقها وفعالية الإزالة العالية على نطاق واسع من الأس الهيدروجيني والتكلفة المنخفضة ومع ذلك فأن تحضير المواد الممتزة المناسبة يعد مكلفاً إلى حد ما وبعضها لا يمكن تجديده بعد الاستخدام مثل الكربون المنشط التجاري (تشيكري وآخرون، 2020)، مما يجعل
ما يتم التطبيقات واسعة النطاق غير مستدامة وكثيراً التخلص من النفايات الزراعية مثل بقايا المحاصيل ومنتجاتها الثانوية، كقمامة، مما يساهم في التلوث البيئي وتراكم النفايات. يعتبر تحويل المخلفات والمخلفات الزراعية إلى منتجات ذات قيمة مضافة نهجا غير مكلف ومتجدد ومتوفر بكثرة وصديق للبيئة على أساس " و"الكيمياء "الاقتصاد الحيوي الدائري نظريتي " (أناستوبولوس وباشاليديس، 2020). وفي الخضراء هذا الصدد، تم استخدام العديد من المخلفات الزراعية كسلائف لتصنيع المواد الماصة، بما في ذلك الفحم وأوراق ،) وما إلى ذلك. ومع ذلك، يجب معالجتها أو تعديلها قبل استخدامها كمادة ماصة لإزالة الأيونات المعدنية. وذلك لأن تطبيق المخلفات النباتية غير المعالجة قد يؤدي إلى عدد من المشكلات، بما في ذلك انخفاض قدرة الامتزاز، وزيادة الطلب على الأكسجين البيولوجي والكيميائي، وزيادة إجمالي الكربون العضوي نتيجة تصريف الكربون العضوي القابل للذوبان المتبقي في المواد النباتية. (نجاه والحنفية، 2008). وهكذا، في حين أن تطبيق الامتصاص الحيوي لمعالجة المعادن السامة باستخدام مواد منخفضة التكلفة قد ، إلا أنه لا يزال يتعين التغلب على اكتسب اهتمامًا كبير العديد من التحديات قبل أن يتم استخدام هذه المواد إن استخدام الألياف الغذائية (DF(، والتي تتكون من مجموعة متنوعة من المكونات النباتية غير القابلة للهضم مثل اللجنين، والسكريات غير النشوية، وأجزاء من الخلايا النباتية، والمكونات ذات الصلة المشتقة من مواد النفايات الزراعية، لأغراض المعالجة البيئية كان موضوعا. من الأبحاث المكثفة على مدار العشرين عامًا الماضية يمثل .)et al., 2018; Demirbas, 2008 Abdić(استخدام DF المشتق من النفايات الزراعية لامتصاص المعادن الثقيلة فرصة للحد من التلوث البيئي وتعزيز ممارسات الاقتصاد الدائري. ومع ذلك، قد يكون من الصعب تطوير التطبيقات العملية لهذه DF في صناعة المواد الغذائية بسبب القضايا التي تنطوي على فعاليتها من حيث التكلفة، وقابلية

التوسع، والتوافق مع تجهيز الأغذية، والخصائص الحسية. تم تصنيف DF على أنه ألياف غذائية قابلة للذوبان (SDF (وألياف غذائية غير قابلة للذوبان (IDF (بناءً على قابليتها للذوبان في الماء. يتكون SDF بشكل أساسي من البكتين والهيميسيلولوز. [17]

الخاتمة والاستنتاج

يعد التلوث بالمعادن الثقيلة أحد أخطر المواقف التي نواجهها اليوم .أنها ضارة حتى في تركيزات ضئيلة .العديد منها مسببة للسرطان، وتسبب تشوهات خلقية، وهي قاتلة للغاية .ومن ثم، فمن الضروري إزالة هذه المعادن السامة من مياه الصرف الصحي قبل تصريفها في المياه المفتوحة .

الامتزاز هو إحدى هذه التقنيات التي تلبي احتياجات معالجة المعادن الثقيلة من مياه الصرف الصحي فحسب، بل إنها أيضًا صديقة للبيئة وذات بصمة منخفضة .تُستخدم المواد الماصة مثل المنشط على نطاق واسع الطرق الكيميائية في ازالة المعادن الثقيلة ولكنها مقيدة بسبب تكلفتها العالية وزيادة تلوث البيئة بما تطرحه من نواتج ثانوية لذلك فمن الضروري أن ننظر للخيارات المستدامة والتي تهدف إلى معالجة الاحتمال الأكبر المشكلة .إن المواد الماصة منخفضة التكلفة مثل النفايات الزراعية والنفايات الصناعية والفحم الحيوي لا تساعد فقط في إزالة المعادن الثقيلة ولكنها أيضًا طرق رخيصة .المواد الخام متاحة بسهولة ويمكن تصنيع هذه المواد الماصة بسهولة .لذلك، فهي تقنية خضراء تعزز بشكل كبير عملية معالجة مياه الصرف الصحي .يمكن أن يساعد إجراء المزيد من الأبحاث حول تطوير المزيد من المواد الماصة منخفضة التكلفة في المزيد من علاج المعادن الثقيلة.

الدراسات المستقبلية

1. دراسة عملية بأستخدام المخلفات النباتية لازالة العناصر الثقيلة من المحاليل.
2. استخدام المخلفات النباتية مثل بقايا قشور الرمان والشاي لأزالة الملوثات الفلزية من مياه في نهر محافظة ديالى.

المصادر

1- Arthur N.strahler, Alan H.Strahler (1977) .Geography and Man s Environment, , U.S.A P,272.
2- Clude E. Boyd. (2000). water quality An Introduction. Kluwer Academic Publishers, Printed in the U.S.A.
3- Molinari R, Poerio T, Argurio P. Selective separation of copper (II) and nickel (II) from aqueous media using the complexation–ultrafiltration process. Chemosphere. 2008 Jan 1;70(3):341-8.
4- Charerntanyarak L. Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation. Water Science and Technology. 1999 Jan 1;39(10-11):135-8.
5- Bulgariu L., Răţoi M., Bulgariu D., Macoveanu M. Equilibrium study of Pb(II) and Hg(II) sorption from aqueous solutions by moss peat. *Environ. Eng. Manag. J.* 2008;7:511–516
6- Abo-Farha, SA, Abdel-Aal, AY, Ashour, IA, Garamon, SE. Removal of some heavy metal cations by synthetic resin purolite C100, J. Hazard. Mater. 169 (2009)190-194.
7- Eccles H. Treatment of metal- contaminated wastes: why select a biological process? Trends in biotechnology. 1999 Dec 1;17(12):462-5.
8- Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. Journal of environmental management. 2011 Mar 1;92(3):407-18.
9- Tripathi A, Ranjan MR. Heavy metal removal from wastewater using low cost adsorbents. J BioremedBiodeg. 2015 Jan;6(6):315.
10- Freundlich HM. Over the adsorption in solution. J. Phys. Chem. 1906 Mar;57(385471):1100-7.
11- Vunain E, Mishra AK, Mamba BB. Dendrimers, mesoporous silicas and chitosan-based nanosorbents for the removal of heavy-metal ions: a review. International journal of biological macromolecules. 2016 May 1;86:570-86.
12- Ewecharoen A, Thiravetyan P, Wendel E, Bertagnolli H. Nickel adsorption by sodium polyacrylate- grafted activated carbon. Journal of hazardous materials. 2009 Nov 15;171(1-3):335-9.

13- Shah P.U., Rava N.P., Shah N.K. Adsorption of copper from an aqueous solution by chemically modified Cassava starch. *J. Mater. Environ. Sci.* 2015;6:2573–2582.
14- Nacke H., Gonçalves A.C., Campagnolo M.A., Coelho G.F., Schwantes D., Dos Santos M.G., Briesch D.L., Zimmermann J. Adsorption of Cu (II) and Zn (II) from Water by Jatropha curcas L. as biosorbent. *Open Chem.* 2016;14:103–117
15- Verma A., Chakraborty S., Basu J.K. Adsorption study of hexavalent chromium using tamarind hull-based adsorbents. *Sep. Purif. Technol.* 2006;50:336–341.
16- Tumin N.D., Chuah A.L., Zawani Z., Rashid S.A. Adsorption of copper from aqueous solution by Elais Guineensis kernel activated carbon. *J. Eng. Sci. Technol.* 2008;3:180–189
17- Manirethan V., Raval K., Rajan R., Thaira H., Balakrishnan R.M. Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of heavy metals from aqueous solution by melanin nanopigment obtained from marine source: Pseudomonas stutzeri. *J. Environ. Manag.* 2018;214:315–324