

DOI:10.26104/NNTIK.2022.1.6.020

Боркоев Б.М., Салиева К.Т.

ЖАНГАК КАБЫКТАРЫНАН АЛЫНГАН БИОСОРБЕНТТЕР

Боркоев Б.М., Салиева К.Т.

БИОСОРБЕНТЫ ИЗ СКОРЛУПЫ ГРЕЦКОГО ОРЕХА

B. Borkoev, K. Salieva

BIOSORBENTS FROM WALNUT SHELLS

УДК: 628.316.12

Акыркы учурда жаңгактын (*Juglans regia L.*) кошумча продукттары жогорку мүмкүнчүлүгү бар уникалдуу касиетке ээ болгондугунан улам барган сайын көбүрөөк көңүл бурулууда. Жаңгактын кабыгынын негизги колдонмолорунун бири биосорбент катары колдонуу болуп эсептелет. Бул изилдөө модификацияланган жана модификацияланбаган грек жаңгагынын кабыгын даярдоо жана колдонуудагы заманбап жетишкендиктерди жалпылоого, ошондой эле оор металлдарды саркынды суулардан жок кылуу үчүн адсорбция процессинде колдонууга багытталган. Мындан тышкары, ар кандай зыяндуу заттар үчүн адсорбциянын оптималдуу шарттарын алуу үчүн маанилүү параметрлер көрсөтүлгөн, адсорбция реакцияларынын термодинамикасы жана кинетикасы талкууланган. Бул макалада *Web of Science*, *Scopus*, *Science Direct*, *PubMed* базасында акыркы 10 жылда жарыяланган адабияттардагы маалыматтар анализделип, кийинки изилдөөлөр үчүн корутундулар жана сунуштар келтирилген.

Негизги сөздөр: жаңгак, жаңгак кабыгы, биосорбент, адсорбция, адсорбция изотермасы.

В последнее время грецкий орех (*Juglans regia L.*) привлекает все больше внимания благодаря своему высокому потенциалу и ряду уникальных свойств. Одним из основных применений скорлупы грецкого ореха является использование в качестве биосорбента. В данном исследовании обобщены последние разработки в области производства и использования модифицированной и немодифицированной скорлупы грецких орехов, а также их использования в процессе адсорбции для удаления тяжелых металлов из сточных вод. Кроме того, показаны важные параметры для получения оптимальных условий адсорбции различных вредных веществ, обсуждена термодинамика и кинетика реакций адсорбции. На основании обзора литературы, полученной из базы данных *Web of Science*, *Scopus*, *Science Direct*, *PubMed* за последних 10 лет, представлены выводы и рекомендации для дальнейших исследований.

Ключевые слова: орех, скорлупа ореха, биосорбент, адсорбция, изотерма адсорбции.

Nowadays, the walnut (*Juglans regia L.*) is getting more attention due to its high potential and a number of unique properties. One of the main utilizations of walnut shells is as a biosorbent. This study summarizes recent developments in the production and use of modified and unmodified walnut shells and their use in an adsorption process to remove heavy metals from the wastewater. In addition, important parameters for obtaining optimal conditions for the adsorption of various harmful substances are shown, and the thermodynamics and kinetics of adsorption reactions are discussed. Based on a literature review obtained from the *Web of Science*, *Scopus*, *Science Direct*, *PubMed* database over the past 10 years, conclusions and recommendations for further research are provided.

pus, Science Direct, PubMed database over the past 10 years, conclusions and recommendations for further research are provided.

Key words: nut, nutshell, biosorbent, adsorption, adsorption isotherm.

Азыркы учурда, айлана-чөйрөнүн ар кандай зыяндуу заттардын таасиринен булганып кетүүсү дүйнө жүзү боюнча биринчи кезектеги көйгөй. Ушул себептен, акыркы көптөгөн изилдөөлөр алардын тирүү организмдерге тийгизген зыяндуу таасирин азайтууга жана четтетүүгө багытталган.

Адатта өнөр жай таштандыларда, саркынды сууларда кислоталар, уулуу оор металлдар, боектор жана башка зыяндуу заттар бар. Хром, мышьяк, коргошун, кадмий жана жез сыяктуу оор металлдар биологиялык жактан бузулбайт, адамдар жана башка тирүү организмдер үчүн, ошондой эле айлана-чөйрөнүн булганышына олуттуу коркунуч туудурат. Химиялык процесстерге негизделген өнөр жай иш-аракеттери, өзгөчө тоо-кен казып алуу, булгаары, электроника, нефтехимия жана казылып алынган отун, текстиль өнөр жайлары оор металлдарды бөлүп чыгаруу менен айла-чөйрөнү булгоочу эң маанилүү булактар болуп саналат [1].

Акыркы жылдары өсүмдүктөрдүн кошумча продуктулары альтернативдүү адсорбенттер катары каралууда. Арзан баалуу биосорбенттерди колдонуп, зыяндуу заттарды бөлүү пайдалуу, анткени алар таштандыларды башкаруу жана саркынды сууларды тазалоо менен эки проблеманы чечет,

Учурда, айыл чарба өсүмдүктөрүнүн таштандыларынан алынган көмүртектин негизиндеги продуктулар (жаңгак, бадам, мисте, өрүк данектеринин жана күн карама, күрүч дандарынын кабыктары ж.б.), өздөрүнүн көптүгүнүн, оңой калыбына келүүсүнүн, экономикалык жактан эффективдүүлүгүнүн натыйжасында ар кандай зыяндуу заттарды алып салуу үчүн эң эффективдүү материал болуп эсептелинишет [2].

Жаңгак (*Juglans regia L.*) – дүйнө жүзү боюнча өзүнүн баалуу данектери (ядролору) болгондугу үчүн кеңири өстүрүлгөн популярдуу дарак. Данектен айырмаланып, мөмөлөрдүн калган бөлүктөрү таштанды-

лар деп эсептелет жана иш жүзүндө колдонулбай ташталат. Салмак боюнча жашыл кабык жана катуу кабыктары жаңгак мөмөсүнүн 60% ашыгын, анын ичинен катуу кабыгы (~40%) түзөт. Жаңгактын данегин өндүрүү учурунда жашыл кабык жана катуу кабыктарын, өндүрүлүп чыгарыла турган жана айлана-чөйрөгө ыргытыла турган айыл чарба калдыктары катары эмес, фармацевтикалык, азыктык жана өнөр жай областтарында колдонулган баалуу кошумча продукция катары колдонуу өтө маанилүү.

Жаңгактын кабыгынын (ЖК) негизги колдонмолорунун бири - иштетилген же иштетилбеген жаңгактын кабыгын биосорбент катары колдонуу болуп эсептелет [3]. Демек, бул изилдөө модификацияланган жана модификацияланбаган грек жаңгагынын кабыгын даярдоо жана колдонуу областындагы заманбап жетишкендиктерди жалпылоого, ушундай эле оор металлдарды, боёкторду, майларды, фармацевтикалык препараттарды жана башка суудагы коркунучтуу заттарды жок кылуу үчүн адсорбция процессинде грек жаңгагынын кабыгын колдонууга багытталган. Ар кандай кооптуу материалдар үчүн адсорбциянын оптималдуу шарттарынын маанилүү параметрлери көрсөтүлгөн [4]. Адсорбция реакцияларынын термодинамикасы жана кинетикасы талкууланган [5]. Адабияттык маалыматтар талдалып, кийинки изилдөөлөр үчүн корутундулар жана сунуштар келтирилген.

Кабык катуу лигноцеллюлоздук материал болуп эсептелет, химиялык жактан инерттүү, уулуу эмес, биологиялык жактан бузулбайт жана экологиялык жактан таза [6]. Анын жаңылануучу ресурс катары пайдаланылышын кошумча артыкчылык катары кароого болот. Жаңгак данектеринин кабыктары негизинен целлюлозадан (17,74%), гемицеллюлозадан (36,06%) жана лигнинден (36,90%) турат [7].

Жаңгак кабыгы – бул калдык материал, бирок, майдаланган жана өлчөмү өзгөртүлгөндөн кийин, аны жумшак металлдарды, пластмассаларды, жыгачтарды жана таштарды жылтыратуу, тазалоо үчүн абразив жана косметикалык тармактарда скраб катары колдонсо болот [8].

Анын уникалдуу механикалык касиеттерин, күлдүн аздыгы жана жалпы тыгыздыгын эске алганда, жаңгактын кабыгы активдүү көмүр өндүрүү жана оор металл иондорун жана майларын жок кылуу үчүн дагы колдонулган [9].

Жаңгактын кабыгын ар кандай оор металлдарды өнөр жайдык суюктук агымдарынан көзөмөлдөө үчүн көмүрөктүү сорбент катары колдонсо болот. Андан тышкары, бул суудан чийки мунайды бөлүп алуу үчүн ылайыктуу. Ошондой эле, жаңгактын кабыгында флавоноиддер сыяктуу бир катар антиоксиданттык кошулмалар бар жана жакында жаңыланган көмүрөктерден тышкары жаңгак кабыгынан кээ бир баалуу кошулмалар, мисалы, биокөмүр жана пироллин кисло-

талар алынды [10].

Модификацияланган жаңгак кабыгы. Лигнин, целлюлоза жана гемицеллюлоза айыл чарба өсүмдүктөрүнүн калдыктарын түзгөн негизги компоненттер. Лигнин салыштырмалуу гидрофобдук жана жыпар жыгтуу табигый полимер экени белгилүү, ал эми целлюлоза өсүмдүктүн клеткасында кездешүүчү типтүү биополимер. Гидроксил (–ОН), карбонил (–С = О) жана карбоксил (–СООН) группалары айыл чарба өсүмдүктөрүнүн калдыктарынан алынган табигый сорбенттердеги маанилүү уюлдук функционалдык группалары деп эсептелет жана сорбция процесси учурунда булгоочу заттардын байланышында потенциалдуу катышышат. Ар кандай айыл чарба калдыктары кымбат адсорбенттерге жакшы альтернатива болуп саналат. Өзүнүн табигый формасында айыл чарба калдыктарынан пайда болгон адсорбенттердин адсорбаттар менен байланышы өтө жогорку мааниге ээ эмес жана процесстин кинетикасы жай, анткени химиялык курамда метил эфирлери бар [11]. Бирок, адсорбенттин металл менен байланышуу потенциалын адсорбентти негиз менен иштетүү же метил эфирлерин –СООН группаларына чейин модификациялоо жолу менен жогорулатууга болот [12]. Мисалы, натрий гидроксиди (NaOH) целлюлозанын курамына кирүү аркылуу целлюлоза I ди целлюлоза II ге айландырат, ошондой эле анын кристаллдуулугун төмөндөтүп, көзөнөктүүлүгүн жана беттик аянтын көбөйтөт [13]. Химиялык жактан модификацияланган адсорбентте целлюлозанын макромолекулаларынын –ОН группалары адсорбенттеги жаңы адсорбция участкторун бошотулуусуна түрткү берет, акырында адсорбенттин адсорбциялык сыйымдуулугу жогорулайт. Химиялык функционалдык группаларды киргизүү адсорбциянын натыйжалуулугун жогорулатышы мүмкүн, мисалы амид (CONH₂), –СООН жана –ОН группалары. Алардын катарында –СООН группаларын кошуу эң көп колдонулган процедура. Лимон кислотасы менен модификацияланган жаңгактын кабыгында –ОН жана –СООН группаларды кармаган фенолдук кошулмалардын болушу ар кандай зыяндуу заттарды алып салуу үчүн активдүү борбор болуп эсептелет [11].

Жаңгак кабыгы менен саркынды суулардан зыяндуу заттарды алып салуу. Саркынды суулардан оор металлдарды зыянсыздандыруунун көптөгөн ыкмалары бар. Ар кандай металл иондорун жок кылуу үчүн ион алмашуу, электрокоагуляция, химиялык чөктүрүү, мембраналык бөлүнүү, биосорбция жана гидрогелдер аркылуу адсорбция сыяктуу ар кандай процесстер иштелип чыккан [14].

Жогорку конкреттүү беттик аянты, мыкты химиялык туруктуулугу, жогорку механикалык күчү жана оңой калыбына келтирилиши мүмкүн болгон жогорку жеткиликтүү айыл чарба кошумча продук-

тусу катары, жаңгактын кабыгы агынды суулардан оор металлдарды тазалоодо адсорбент катары натыйжалуу экендиги белгиленген [15]. Жез (Cu^{2+}), хром (Cr^{6+}), мышьяк (As^{3+}), кадмий (Cd^{2+}), коргошун (Pb^{2+}), цезий (Cs^{+}), никель (Ni^{2+}), цинк (Zn^{2+}), марганец (Mn^{2+}), темир (Fe^{2+}), сымап (Hg^{2+}) - бул 11 оор металл иондору, алар жаңгактын кабыгы менен алынып салынат деп эсептелет [14-16].

1-таблица

Жаңгак кабыгы менен ар кандай оор металл иондорун алып салуу үчүн оптималдуу шарттар [9]

№	Металл иондору	pH	Адсорбенттин дозасы	Температура (°C)	Аралаштыруу ылдамдыгы (айлануу/мин)	Контакташуу убакыты (мин)	Натыйжалуулук (%)
1.	Cu^{2+}	—	0.3 г л ^{-1b}	30	титиретүү	30	63
		5.6	1 г л ^{-1b}	40	180	60	90
		7	2 г л ^{-1c}	Бөлмө	титиретүү	80	—
		7	0.1 г ^b	чөйрө	—	—	97.5
2.	Cr^{6+}	2	2 г л ^{-1b}	40	200	—	99
		5	1 г л ^{-1b}	40	180	60	—
		2	1.5 г/0.15 л ^k	27	150	1440	—
		3.5	0.5 г/0.02 л ^c	25 ± 1	200	100	85.32
		2	0.1 г/0.02 л ^b	25 ± 1	титиретүү	120	75
		1	0.80 г ^b	35	200	120	99.4
3.	Cd^{2+}	6	0.2 г л ^{-1b}	30	150	240	41.96
		6-10	0.1 г ^b	чөйрө	—	—	50.9
		7	2 г л ^{-1c}	Бөлмө	титиретүү	200	90
		5	20 г л ^{-1b}	25	150	30	~90
		6.92	0.56 г л ^{-1b}	25	титиретүү	40.42	99.72
4.	Ni^{2+}	8	10 г л ^{-1b}	45	65	300	88.3
		6	2 г л ^{-1b,c}	Бөлмө	титиретүү	120	90
5.	Zn^{2+}	8	2 г л ^{-1c}	Бөлмө	титиретүү	200	90
		6-10	0.1 г ^b	чөйрө	—	—	71
		4.5	0.5 г/0.05 л ^b	25	титиретүү	14 күн	98.4
6.	Mn^{2+}	8	2 г л ^{-1c}	Бөлмө	титиретүү	200	96.5
7.	Fe^{2+}	8	2 г л ^{-1c}	Бөлмө	Титиретүү	20	90
		4.5	2 г л ^{-1b}	40	200	—	96.2
8.	Hg^{2+}	5	0.02 г/0.05 л ^b	25	720	60	90
		5	0.05 г ^b	29	720	60	—

^aайтылган эмес ^bмодификацияланган ЖК ^cбаштапкы ЖК

Адсорбция процессинде оор металл иондорун максималдуу зыянсыздандыруу натыйжалуулугун (%) аныктоодо оптималдаштырылган иштөө шарттары, анын ичинде эритменин pH, адсорбенттин дозасы, температура, аралаштыруу ылдамдыгы жана контакташуу убактысы, эң негизги параметрлер болуп эсептелет [9] (1-таблица). Мындан тышкары, адсорбциянын максималдуу сыйымдуулугу, адсорбция реакциясынын термодинамикасы жана кинетикалык моделдер келтирилген (2-таблица).

2-таблица

Жаңгак кабыгы^a менен ар кандай оор металлдардын иондорун алып салуу үчүн адсорбциялык сыйымдуулук, термодинамика жана кинетикалык моделдер [9]

№	металл иондору	q _m ^b	Изотерма модели	Кинетика модели	Термодинамика
1.	Cu^{2+}	30 мг л ^{-1c}	Фрейндлих	—	Өзүнөн өзү эмес, экзотермикалык
		204.08 мг г ^{-1c}	Ленгмюр	Псевдо-экинчи тартип	Өзүнөн өзү, эндотермикалык
		38.8 мг г ^{-1d}	Ленгмюр	Псевдо-экинчи тартип	—
2.	Cr^{6+}	43.12 мг г ^{-1c}	Ленгмюр-Фрейндлих	Псевдо-экинчи тартип	Өзүнөн өзү, эндотермикалык
		51.28 мг г ^{-1c}	Ленгмюр	Псевдо-экинчи тартип	Өзүнөн өзү, эндотермикалык
		6.01 мг г ^{-1c}	Ленгмюр	Псевдо-экинчи тартип	Өзүнөн өзү, эндотермикалык
		8.01 мг г ^{-1d}	Ленгмюр	—	—
		154 мг г ^{-1d}	Ленгмюр	—	Өзүнөн өзү, эндотермикалык

		596 мг г ^{-1c}			
3.	Cd ²⁺	14.29 мг г ^{-1c}	Ленгмюр	Псевдо-экинчи тартип	Өзүнөн өзү, экзотермикалык
		—	—	—	—
		76.9 мг г ^{-1d}	Ленгмюр	Псевдо-экинчи тартип	—
		11.6 г кг ^{-1c}	Ленгмюр	Псевдо-экинчи тартип	—
		70.78 мг л ^{-1c}	—	—	—
4.	Ni ²⁺	8.57 мг г ^{-1c}	Ленгмюр	Псевдо-экинчи тартип	Өзүнөн өзү
		29.4 мг г ^{-1d}	Ленгмюр	Псевдо-экинчи тартип	—
		38.9 мг г ^{-1c}	—	—	—
5.	Zn ²⁺	33.3 мг г ^{-1d}	Ленгмюр	Псевдо-экинчи тартип	—
		6.079 мг г ^{-1c}	Ленгмюр	—	—
6.	Mn ²⁺	28.6 мг г ^{-1d}	Ленгмюр	Псевдо-экинчи тартип	—
7.	Fe ²⁺	62.6 мг г ^{-1d}	Ленгмюр	Псевдо-экинчи тартип	—
		39.25 мг г ^{-1c}	Ленгмюр, Фрейндлих	Псевдо-экинчи тартип	Өзүнөн өзү, эндотермикалык
8.	Hg ²⁺	151.5 мг г ^{-1c}	Ленгмюр, Фрейндлих	Псевдо-экинчи тартип	—
		151.5 мг г ^{-1c}	Ленгмюр, Фрейндлих	Псевдо-экинчи тартип	эндотермикалык

^a айтылган эмес ^b Максимум адсорбциондук сыйымдуулук ^c модификацияланган ЖК ^d баштапкы ЖК.

Адсорбциянын натыйжалуулугу баштапкы концентрациянын жана конкреттүү беттик аянтынын жогорулашы менен жогорулайт. Ультра үндү колдонуу, жогорку катмардагы плазма менен иштетүү технологиялары чийки заттын адсорбциялык потенциалын жогорулатуунун жаңы ыкмасы, чийки жаңгак кабыгынын бетиндеги -COOH топторунун курамын жогорулатуу менен саркынды суулардан оор металлдарды зыянсыздандырып алуудагы натыйжалуулугун жогорулатат. Бруннер-Эмметт-Теллер (БЭТ) өлчөөлөрүн, сканирлөөчү электрондук микроскопия - энергия-дисперсиялык рентген анализин (SEM-EDX) жана рентген фотоэлектрон спектроскопиясын (XPS) камтыган техникаларды колдонуу менен мүнөздөмөлөрдү изилдөө, -COOH группаларынын модификацияланган бетинде көбүрөөк жаратылгандыгын көрсөттү [10]. Сунушталган технологияда сууда диссоцирленген кычкылтек атомдору жаңгактын кабыгы менен байланышкан жана -COOH группаларын камтыган активдүү участокторду түзүшкөн.

Жаңгактын чийки кабыгы үчүн Cu²⁺ алып салуунун натыйжалуулугу 33,5% түзгөн; бирок плазмалык модификациялоодон кийин эң жогорку адсорбциялык потенциалы рН 5.3 жана 25°C учурда 39.4 мг/г болгон, б.а. натыйжалуулугу бир топ жогорулаган (98%). Cu²⁺ иондорун алып салуу боюнча ар кандай изилдөөлөрдө алынган q_m маанилеринин негизинде (2-таблица), мындай металл иондору үчүн жаңгак кабыгынын адсорбциялык кубаттуулугу 30–204 мг/г диапазонунда. Бул адсорбциялык кубаттуулук, Ni²⁺, Zn²⁺ жана Mn²⁺ сыяктуу башка оор металлдардын адсорбциясы менен салыштырганда жаңгактын кабыгын иш жүзүндө колдонуу үчүн ылайыктуу [2,8,10].

Адсорбция ылдамдыгы ар кандай шарттарда изилденген, анын ичинде ар кандай өлчөмдөгү адсорбент (0,02-0,20г), рН (2-9), контакташуу убактысы (10-240 мин), температуралар жана металлдардын ал-

гачкы концентрациялары каралган. Бардык учурларда Cr⁶⁺ адсорбциясы рН маанисинен көз каранды, жана лимон кислотасы менен модифицирленген жаңгак кабыгы үчүн рН (2-3) маанилеринде максималдуу тең салмактуулукка жетишилди.

Эксперименттик шарттарда модификацияланган жана тазаланбаган жаңгак кабыгынын эң жогорку адсорбциялык мүмкүнчүлүктөрү Cr⁶⁺ иондору үчүн 596 мг/г жана 154 мг/г болгон. Cr⁶⁺ адсорбциясынын тең салмактуулугу Ленгмюр изотермасынын моделине туура келет. Мындан тышкары, каралып чыккан оор металлдардын арасынан жаңгактын кабыгы Cr⁶⁺ үчүн эң жогорку адсорбциялык сыйымдуулукка ээ (1-596 мг/г диапазонунда) [2,8,10].

Башка бир ыкмада жаңгак кабыгынын үлгүлөрү N₂ агымы астында иштетилип, андан соң Pb²⁺, Cu²⁺, Cr³⁺ жана Cd²⁺ иондорун жок кылуу үчүн адсорбент катары колдонулат. Даярдалган көмүртек микросфералары тарабынан суу үлгүлөрүнөн коркунучтуу оор металлдардын алынып салынышы ылдам жана тандама деп айтылды. Бул иштеги көмүртектин микросфералары оптималдуу рН- 5 учурда Cr³⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ жана Cu²⁺ боюнча эң жогорку адсорбциялык сыйымдуулукка ээ болушкан жана адсорбциялык сыйымдуулугу 792, 638, 574 жана 345 мг/г болгон.

Оор металлдар иондорунун суудагы фазадан көмүртек камтыган адсорбенттерге адсорбциясы диффузиялык процесс болуп саналат, ал эки негизги этапты камтыйт: биринчиден, адсорбат суудагы фазадан адсорбенттин сырткы бетине өтөт, экинчиден, оор металлдардын иондору козонөкчөлөргө терең жылып, химиялык комплексти пайда кылуусу же химиялык активдүү борбордо ион алмашуусу аркылуу адсорбцияланат [11-12].

Адсорбциянын натыйжалуулугу адсорбенттин баштапкы концентрациясы, адсорбент өлчөмү, беттик аянты, рН (2-9), контакташуу убактысы, температу-

радан көз каранды экендиги көрсөтүлгөн. Адсорбция изотермалары Ленгмюр жана Фрейндлих моделдерине туура келери эсептелген. Термодинамикалык эсептөөлөр өз алдынча жүрүүчү процесс эндотермикалык экендигин көрсөтөт. Адсорбция кинетикасы псевдо экинчи катардагы моделге туура келери аныкталган.

Корутунду. Адабияттарды комплекстүү карап чыгуу, төмөндөгүлөр үчүн көбүрөөк изилдөө жүргүзүүнүн зарылдыгын көрсөтөт: 1) эксплуатациялоонун кеңири диапазонундагы реалдуу агынды суулардан жангак кабыктарын колдонуу менен ар кандай адсорбаттарды жок кылуу үчүн адсорбция процессинин натыйжалуулугун болжолдоо; 2) саркынды суулардан адсорбаттын алынышын изилдөө; 3) жангак кабыгынан боюнча ар кандай коркунучтуу материалдардын адсорбция механизмин жакшыраак түшүнүү; 4) адсорбциянын ылдамдыгын жогорулатуу, реакциянын убактысын кыскартуу жана WS аркылуу адсорбция процессине композиттик наноматериалдык адсорбенттерди киргизүү. Бул изилдөөлөр аркылуу өнөр жайлык саркынды сууларды тазалоодо жангак кабыгынан адсорбенттерди пайдалануу үчүн натыйжалуураак өзгөртүүлөрдү киргизүүгө болот.

Адабияттар:

1. Siti Nur Aeisyah Abas, Mohd Halim Shah Ismail, Md. Lias Kamal and Shamsul Izhar Adsorption Process of Heavy Metals by Low-Cost Adsorbent: A Review World Applied Sciences Journal, 2013,28 (11): 1518-1530
2. Ahlam M. Farhan I, Nida M. Salem, Ammar H. Al-Dujaili, Akl M. Awwad, Biosorption Studies of Cr(VI) Ions from Electroplating Wastewater by Walnut Shell Powder.- American Journal of Environmental Engineering, 2012, 2(6): 188-195 DOI: 10.5923/j.ajee.20120206.07
3. Fatih Deniz Potential use of shell biomass (*Juglans regia* L.) for dye removal: Relationships between kinetic pseudo-second-order model parameters and biosorption efficiency, Desalination and Water Treatment, 2013, 1-8 DOI:10.1080/19443994.2013.784879
4. Dias M.; Pinto J.; Henriques B.; Figueira P.; Fabre E.; Tavares D.; Vale C.; Pereira E. Nutshells as Efficient Biosorbents to Remove Cadmium, Lead, and Mercury from Contaminated Solutions. Int. J. Environ. Res. Public Health 2021, 18, 1580. <https://doi.org/10.3390/ijerph18041580>.
5. Feizi M.; Jalali M. Removal of heavy metals from aqueous solutions using sunflower, potato, canola and walnut shell residues. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2015. - 54. - 125-136.
6. Segovia-Sandoval S.J.; Ocampo-Pérez R.; Berber-Mendoza M.S.; Leyva-Ramos R.; Jacobo-Azuara A.; Medellín-Castillo N.A. Walnut shell treated with citric acid and its application as biosorbent in the removal of Zn (II). J. Water Process Eng. 2018, 25, 45-53.
7. Gallardo K., Castillo R., Mancilla N. and Remonsellez F. Biosorption of Rare-Earth Elements From Aqueous Solutions Using Walnut Shell. Front. Chem. Eng. 2020, 2:4. doi:10.3389/fceng.2020.00004
8. Şerife Parlayici, Erol Pehlivan Comparative study of Cr(VI) removal by bio-waste adsorbents: equilibrium, kinetics, and thermodynamic. - Parlayici and Pehlivan Journal of Analytical Science and Technology, 2019, 10:15. <https://doi.org/10.1186/s40543-019-0175-3>.
9. Ali Jahanban-Esfahlan Rana Jahanban-Esfahlan, Mahnaz Tabibiazar, Leila Roufegarinejad, Ryszard Amarowicz Recent advances in the use of walnut (*Juglans regia* L.) shell as a valuable plant-based bio-sorbent for the removal of hazardous materials RSC Adv. 2020, Feb 13; 10(12): 7026-7047. doi: 10.1039/c9ra10084a.
10. Xie R., Wang H., Chen Y., Jiang W. Walnut shell-based activated carbon with excellent copper (II) adsorption and lower chromium (VI) removal prepared by acid-base modification, Environ. Prog. Sustain. Energy, 2013, 32, 688-696.
11. Altun T. and Pehlivan E. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by modified walnut shells, Food Chem., 2012, 132, 693-700, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.10.099>
12. Sabreen R. Alfarrar N., Eman Ali, Mashita Mohd Yusoff Removal of heavy metals by natural adsorbent: review. - International Journal of Biosciences | IJB | 2014, Vol. 4, No. 7. - P. 130-139.
13. Radka Wo lf ová*, Eva Pertile and Peter Fečko Removal of lead from aqueous solution by walnut shell Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, 2013, Vol. 5(6). - PP. 159-167.
14. Ali Jahanban-Esfahlan, Ryszard Amarowicz Walnut (*Juglans regia* L.) shell pyrolytic acid: chemical constituents and functional application RSC Adv., 2018, 8. - 22376-22391.
15. Karimi-jashni A. and Saadat S. Investigation of factors affecting removal of nickel by pre-treated walnut shells using factorial design and univariate studies* IJST, Transactions of Civil Engineering, 2014, Vol. 38, No. C1+. - PP. 309-324.
16. A.Mesfin Yeneneh, S.Maitra Study on biosorption of heavy metals by modified lignocellulosic Waste. - J.Applied Sci., 2011, 11(21). - 3555-3562.