



移动扫码阅读

李照坤,王晓丽,彭士涛,等.化学改性纤维素吸附重金属的研究进展[J].能源环境保护,2021,35(2):1-6.  
LI Zhaokun, WANG Xiaoli, PENG Shitao, et al. Research progress on adsorption of heavy metals on chemically modified cellulose [J]. Energy Environmental Protection, 2021, 35(2): 1-6.

# 化学改性纤维素吸附重金属的研究进展

李照坤<sup>1</sup>,王晓丽<sup>1,\*</sup>,彭士涛<sup>1,2</sup>,张品<sup>1</sup>

(1.天津理工大学 环境科学与安全工程学院 天津市危险废弃物安全处置及资源化技术重点实验室,天津 300384;2.交通部天津水运工程科学研究所 水路交通环境保护技术交通行业重点实验室,天津 300456)

**摘要:**基于天然植物纤维的组成成分,介绍了不同种类植物纤维的预处理方法,分析了改性方法和吸附机制,探讨了现有研究的不足和改进方向。分析认为:纤维素基吸附剂多采用废弃天然植物纤维作为基体,未经处理的纤维疏水性较强且结晶度较高,不利于重金属的快速充分吸附;酸处理会使吸附位点质子化,碱处理可去除木质素,有机溶剂可去除表面杂质;酯化改性可引入羧基,氧化改性可引入醛基、酮基、羧基、烯醇基,接枝改性可引入氨基、酰胺、磺酸基等官能团;表面络合与静电吸引是重金属吸附的主要作用机制,具有一定选择吸附性能。为提高纤维素改性效果,应根据纤维组成和重金属吸附要求,选择相应预处理和改性方法。

**关键词:**天然植物纤维吸附剂;化学改性;重金属吸附

中图分类号:X53

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2021)02-0001-06

## Research progress on adsorption of heavy metals on chemically modified cellulose

LI Zhaokun<sup>1</sup>, WANG Xiaoli<sup>1,\*</sup>, PENG Shitao<sup>1,2</sup>, ZHANG Pin<sup>1</sup>

(1. Tianjin Key Laboratory of Hazardous Waste Safety Disposal and Recycling Technology, School of Environmental Science and Safety Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China;  
2. Key Laboratory of Environmental Protection Technology in Water Transport Engineering, Tianjin Research Institute for Water Transport Engineering of the Ministry of Transport, Tianjin 300456, China)

**Abstract:** Based on the composition of natural plant fibers, the pretreatment methods of different kinds of plant fiber were introduced, and the modification methods and adsorption mechanism were analyzed. The shortcomings of the existing research and the improvement direction were discussed. The analysis shows that waste natural plant fibers are usually used as the matrix of cellulose-based adsorbents. However, the untreated fiber has strong hydrophobicity and high crystallinity, which are not conducive to adsorb heavy metals rapidly and completely. Acid treatment can protonate the adsorption sites. The lignin can be removed by alkali treatment. The surface impurities can be removed by organic solvent. Carboxyl groups are introduced by esterification modification. Aldehyde groups, ketone groups, carboxyl groups and enol groups are introduced by oxidation modification. Functional groups such as amino, amide, and sulfonic acid groups are introduced by graft modification. Surface complexation and electrostatic attraction, which have selective adsorption properties, are the main mechanism of the adsorption of heavy metals. In order to improve the modification effect of cellulose, the corresponding pretreatment and modification methods should be selected according to different fiber composition and adsorption requirements of heavy metals.

**Key Words:** Natural plant fiber adsorbent; Chemical modification; Heavy metal adsorption

收稿日期:2021-01-25;责任编辑:蒋雯婷

基金项目:国家自然科学基金项目(21677065);国际合作项目(2015DFA90250);天津市高等学校创新团队培养计划(TD13-5021)

第一作者简介:李照坤(1996-),女,河北邢台人,硕士在读,主要从事环境修复技术研究工作。E-mail:m13832109204@163.com

通讯作者简介:王晓丽(1972-),女,内蒙古人,博士,教授,主要从事环保与安全工程研究。E-mail:tjutwxl@163.com

## 0 引言

水体中重金属以溶解态和颗粒态的形式存在,其中溶解态重金属可在不同介质间迁移,并通过生物富集作用对人体和生态环境造成影响<sup>[1-2]</sup>。对于水体中重金属离子的处理方法主要有化学沉淀法、离子交换法、膜分离法、吸附法、电化学法等<sup>[3-5]</sup>,其中吸附法具有成本较低、来源广泛、操作便捷等特点<sup>[6-8]</sup>。天然植物纤维作为吸附剂具备来源广泛、价格低廉、生物可降解等特点,成为近年来的研究热点<sup>[6]</sup>。通过改性在纤维素的反应性羟基上引入活性官能团,可进一步提高天然植物纤维的重金属吸附能力<sup>[9-10]</sup>,同时实现废弃纤维资源化利用。

本文基于不同天然植物纤维的组成成分,分析了不同种类植物纤维的预处理方法,总结了常用的改性方法,对吸附机制进行归纳整理,最后对改性植物纤维对水体中重金属的吸附进行总结和

展望。

## 1 天然植物纤维组成和结构

天然植物纤维的主要成分有纤维素、木质素、半纤维素,还含有少量脂肪、果胶、蜡质、灰分等物质。纤维素是由  $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷单元通过  $\beta$ -1,4 糖苷键连接形成的多糖,含有大量羟基,可通过改性引入官能团,提高吸附性能,这些特性使天然植物纤维具有大规模应用的可行性<sup>[11]</sup>。但未处理的天然植物纤维表面有蜡质,具有疏水性<sup>[12]</sup>,且由于氢键的存在和较高的结晶度,不利于与重金属充分接触<sup>[13]</sup>。因此需要通过预处理打破一定量的氢键,使纤维结构疏松,暴露更多的活性官能团,提高纤维素的可及度和反应性能<sup>[14]</sup>,有助于进一步改性处理。不同天然纤维的组分不同,对应的处理方法也有所差异,表1展示了不同种类天然植物纤维的组成成分及其预处理方法。

表1 天然纤维组成成分及预处理方法

Table 1 The composition and pretreatment methods of natural fiber

天然植物 纤维名称	组成成分/%				预处理方法
	纤维素	木质素	半纤维素	其他	
香蕉纤维 <sup>[15]</sup>	50.00	24.00	17.00	9.00	NaClO <sub>2</sub> 进行部分脱木素
稻壳 <sup>[16]</sup>	36.00	25.00	14.00	25.00	正己烷:乙醇(1:1)(V/V)洗涤,去除疏水性污垢
玉米芯 <sup>[17]</sup>	38.00	17.00	25.00	20.00	80 ℃条件下 9 wt% NaOH 溶液浸泡 2 h
菠萝叶纤维 <sup>[18]</sup>	70.98	1.98	19.80	7.24	25 ℃条件下 5 wt% NaOH 浸泡 6 h 去除杂质
甘蔗渣 <sup>[19]</sup>	45.00	22.50	27.50	5.00	正己烷:乙醇(1:1)洗涤 4 h,去除木质素 提取物和小部分木质素
杨树 <sup>[20]</sup>	40.00~50.00	<30.00	25.00~35.00	—	甲苯:乙醇:丙酮(4:1:1)提取 12 h
油棕 <sup>[21]</sup>	40.00~50.00	15.00~20.00	20.00~30.00	—	物理研磨粉碎
剑麻 <sup>[22]</sup>	74.00	12.00	11.00	3.00	硝酸溶液(0.1 mol · L <sup>-1</sup> )清洗, 10%过氧化氢溶液清洗 1 h

## 2 改性纤维素吸附剂的制备

### 2.1 天然植物纤维预处理

预处理的目的是打破各组分之间的键和,去除半纤维素和木质素等非纤维素成分<sup>[23]</sup>,强化纤维素改性反应过程<sup>[24]</sup>。物理法和化学法是较为常用的纤维素基吸附剂预处理方法。

#### 2.1.1 物理预处理

物理法通常用于化学法之前,主要包括热处理、机械粉碎、微波辐射、超声等方法<sup>[25]</sup>。热处理可改变纤维结构,改善疏水性<sup>[9]</sup>;机械粉碎可以减小材料的粒径、增加表面积,使重金属离子与吸附

剂充分接触<sup>[26]</sup>;微波辐射能促进半纤维素和木质素的水解,使纤维素聚合度、结晶度和比表面积发生改变<sup>[27]</sup>;超声处理通过声波在介质中产生微气泡后强烈坍塌,生物质中的有机成分发生裂解,产生自由基,促进木质素的选择性降解<sup>[9]</sup>。

#### 2.1.2 化学预处理

化学预处理可溶解纤维素,破坏内部化学键,使纤维的聚合度和结晶度降低,提高反应活性<sup>[28]</sup>。化学法主要包括酸法、碱法、有机溶剂法。

酸处理法使用稀酸将天然纤维中的半纤维素转化为单糖,增大改性剂与纤维素的接触面积,暴露更多的结合位点,提高可及度<sup>[25]</sup>。常用的酸处

理试剂有  $H_2SO_4$ 、 $HCl$ 、 $HNO_3$ 、 $H_3PO_4$ <sup>[22,29]</sup>。Bendjeffal 等<sup>[22]</sup>将剑麻纤维在硝酸溶液(0.1 mol/L)中浸泡1 h, 处理后的材料纤维素含量和聚合度下降, 木质素含量保持不变<sup>[30]</sup>。酸处理会使吸附位点质子化, 从而促进  $CrO_4^{2-}$  等带负电荷离子的接近。由此可见, 酸处理后的纤维素更适合吸附金属阴离子<sup>[31]</sup>。

与酸处理法相比, 碱处理法可有效去除木质素。碱中的  $OH^-$  能破坏天然纤维中的氢键和酯键, 增加材料的比表面积, 促使半纤维素、木质素等有机物水解<sup>[32]</sup>。处理后的纤维素发生解结晶, 孔隙率增加, 聚合度降低, 材料表面吸附位得到改善<sup>[8,25]</sup>。碱处理适合处理木质素含量较低的天然植物纤维(阔叶木、草本作物和农业残渣)<sup>[9]</sup>, 常用的试剂包括  $KOH$ 、 $NaOH$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $NH_3$  和  $Na_2CO_3$ <sup>[25]</sup>。Sreekala 等<sup>[33]</sup>研究发现, 10%~30% 的  $NaOH$  溶液在处理天然纤维素中表现良好。

有机溶剂法可去除表面蛋白质和脂肪, 分解木质素和半纤维素的内部键, 增加纤维的孔容和表面积<sup>[23]</sup>。常见的试剂有正己烷、甲醇、乙醇、乙二醇、丁醇、苯、三甘醇、醚、乙酸乙酯、酮等<sup>[25]</sup>, 但有机溶剂处理会造成材料的损失, 且处理效率和可回收性有限, 因此, 该方法多用于去除材料表面杂质<sup>[31]</sup>。

## 2.2 纤维素化学改性

未处理的纤维素吸附性能较差, 通过改性引入吸附能力较强的活性基团, 可以使纤维素基吸附剂捕获更多污染金属离子<sup>[29,34]</sup>。构成纤维素主干的 D-葡萄糖在 C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub> 和 C<sub>6</sub> 原子上具有三个羟基, 可作为纤维素改性的反应基团<sup>[24]</sup>, 化学改性法主要包括酯化、氧化、醚化和接枝等方法。

酯化改性能够使纤维素的表面极性降低, 有助于材料在溶液中迅速分散<sup>[35]</sup>。通过改性可引入大量羧基, 有效提高材料的电负性, 有助于吸附金属阳离子<sup>[11]</sup>。常见的酯化改性试剂有乙酸酐<sup>[36]</sup>、马来酸酐<sup>[37]</sup>、琥珀酸酐<sup>[38]</sup>、柠檬酸酐<sup>[39]</sup>、均苯四甲酸二酐<sup>[24]</sup>等低分子羧基化合物。Vitas 等<sup>[39]</sup>使用琥珀酸酐和柠檬酸酐对山毛榉木进行酯化改性, 改性后的纤维对  $Cu^{2+}$  溶液(100~500 mg/L)进行吸附, 120 min 后效率达到 95%。

纤维素的氧化改性是指部分纤维素发生氧化反应, 引入醛基、酮基、羧基、烯醇基等新的官能团<sup>[40]</sup>。常见的氧化剂有 2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧化物(TEMPO)<sup>[12]</sup>、氯乙酸钠、高碘酸钠<sup>[41]</sup>、次

氯酸钠<sup>[42]</sup>等。TEMPO 是典型的纤维素氧化剂, Li 等<sup>[12]</sup>使用 TEMPO 介导氧化反应, 制备羧化纤维素, 将纤维素 C<sub>6</sub> 位上羟甲基转化为羧酸基。使用羧化纤维滤筒对浓度为 2 mg/L 的  $Pb^{2+}$  溶液进行吸附, 截留率达到 98.2%, 过滤后的水体 Pb 含量为 0.036 mg/L, 符合饮用水标准。

接枝共聚法可在纤维素、基体聚合物与偶联剂之间形成共价键或配位络合键, 在纤维素上接枝更多官能团<sup>[8]</sup>。Chen 等<sup>[11]</sup>使用 N-羟基丙烯酰胺(NHMAAm)、三乙烯四胺(TETA)、碳基二咪唑(CDI)、二硫化碳( $CS_2$ )对纤维素进行改性, 接枝羧基、酰胺、碳基硫和仲氨基。多种官能团具有协同作用, 吸附容量达到 401.1 mg/g。通过相关性分析验证, 多种官能团协同作用效果优于单一官能团作用。

## 3 改性纤维素对重金属吸附机制

重金属吸附机制主要有: 离子交换<sup>[24]</sup>、表面络合<sup>[12]</sup>、静电吸引<sup>[41]</sup>、氧化还原<sup>[43]</sup>。离子交换是指伴随着其他阳离子的释放, 重金属被吸附到吸附剂上<sup>[44]</sup>; 官能团(羧基、羟基和氨基等)与重金属之间的络合称为表面络合<sup>[45]</sup>; 氧化还原是指还原性基团与重金属发生氧化还原反应后进行吸附的机制<sup>[46]</sup>; 静电吸引是指吸附剂的表面带有电荷, 并通过静电吸引作用影响重金属的吸附过程<sup>[47]</sup>。

Du 等<sup>[24]</sup>使用均苯四甲酸二酐(PMDA)对黄麻进行改性, 引入大量羧基。经过  $NaOH$  碱化后, 改性黄麻表面带有更多的负电荷, 有利于吸附阳离子金属。黄麻通过离子交换机制对重金属进行吸附, 改性后对  $Pb^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  的吸附容量分别达到了 157.21、88.98、43.98 mg/g。

Selambakkannu 等<sup>[15]</sup>使用甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)和咪唑(IMI)在香蕉纤维上接枝胺基, 通过表面络合机制对重金属进行吸附。咪唑(IMI)在氮上具有孤对, 可与重金属形成 N-M-N 融合。改性香蕉纤维对  $Pb^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  的络合机理相同, 但由于  $Pb^{2+}$  的尺寸较大, 因此吸附剂对  $Pb^{2+}$  的吸附选择性更高。

Liu 等<sup>[43]</sup>使用单宁酸改性纤维素对重金属进行吸附, 发现吸附剂对  $Au$ 、 $Pd$ 、 $Pt$ 、 $Fe$ 、 $Cr$ 、 $Al$ 、 $Cu$  混合体系中的  $Au$  具有良好的吸附性。在低 pH 的条件下,  $Pd(II)$  和  $Au(III)$  的阴离子首先通过静电作用吸附在改性纤维素的表面, 随后部分被吸附

的 Au(III) 和 Pd(II) 离子还原为金属态, 这有利于 Au(III) 从溶液中转移到吸附剂表面, 达到选择吸附 Au(III) 的效果。

Zhang<sup>[48]</sup> 等合成了负载聚吡咯的均匀纤维球 (UFB-PPy), 通过静电吸引、离子交换和氧化还原机制去除水中 Cr(VI)。首先, UFB-PPy 中的 N 与 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> 产生静电吸引, Cr(VI) 被固定在吸附剂

表面, 与 Cl<sup>-</sup>发生离子交换。由于聚吡咯可以在中性态 (PPy<sub>0</sub>) 和氧化态 (PPy<sup>+</sup>) 之间变化, 因此在酸性条件下, PPy<sub>0</sub> 可与部分 Cr(VI) 发生电子转移, Cr(VI) 被氮还原为 Cr(III)。

表 2 整理了改性天然纤维对重金属的吸附基团及作用机制, 可发现表面络合和静电吸引是主要的金属吸附机制<sup>[49]</sup>。

表 2 纤维素基吸附剂吸附重金属的作用机制

Table 2 The mechanism of the adsorption of heavy metals on cellulose-based adsorbent

吸附剂	改性剂	吸附基团	吸附机理	吸附金属	吸附容量/(mg·g <sup>-1</sup> )
纤维素 <sup>[50]</sup>	二苯并-18-冠-6	O—H —O—	表面络合	Pb	194.00
丝瓜海绵 <sup>[51]</sup>	丙烯腈 盐酸羟胺	—C(NH <sub>2</sub> )=N-OH	表面络合	Cu	51.84
洋麻 <sup>[52]</sup>	磷酸	—P=O	表面络合	Cu	57.14
木棉 <sup>[34]</sup>	苯胺	—N-H	静电吸引 离子交换	Pb	63.60
甘蔗渣 <sup>[19]</sup>	均苯四甲酸二酐	—COOH	离子交换 表面络合	Pb	219.42
菠萝蜜果皮 <sup>[53]</sup>	十二烷基硫酸钠	—COOH	离子交换	Cr	26.25
菠萝纤维 <sup>[54]</sup>	聚乙烯亚胺	—N-H —C=O	静电吸引 表面络合	Cu	273.00
菠萝叶 <sup>[18]</sup>	氨基甲酸酯 聚乙烯亚胺	—C=O —N-H	表面络合 静电吸引	Cr	222.00
核桃壳 <sup>[55]</sup>	过氧化氢	—C=O —O-H	静电吸引	Pb	638.00
水葫芦 <sup>[36]</sup>	乙酸	—C=O	表面络合	Cu	34.00
废纸 <sup>[48]</sup>	吡咯	—C-N	表面络合 静电吸引 氧化还原	Cr	159.00

## 4 总结

纤维素基吸附剂多采用废弃天然植物纤维作为基体, 如甘蔗渣、玉米芯、稻壳等, 具有来源广泛、成本低廉、可再生的优势。经过化学改性后, 吸附能力有极大的提升, 对不同浓度 (2~500 mg/L) 的重金属废水均体现出较好的吸附性能。对于天然植物纤维的预处理, 酸处理的吸附剂更适合吸附金属阴离子, 碱处理更适合木质素含量较低的生物质, 有机溶剂法可去除表面杂质。对于不同改性方法, 酯化改性可引入羧基; 氧化改性可引

入醛基、酮基、羧基、烯醇基等; 接枝可引入氨基、酰胺、磺酸基、环氧基等多种官能团。对于重金属的吸附, 表面络合、静电吸引是重金属的主要吸附机制。

对改性天然纤维吸附重金属的研究还存在一些不足: (1) 对微量和痕量重金属离子 (小于 2 mg/L) 的吸附应用研究不足, 应当针对实际生活废水的重金属浓度设计更合理吸附剂改性的方案; (2) 吸附时间较长, 对吸附剂的实际应用造成一定限制, 应当对吸附剂的快速吸附进行进一步研究。

## 参考文献

- [1] 叶艾玲, 程明超, 张璐, 等. 太原市夏季降水中溶解态重金属特征及来源 [J]. 环境科学, 2018, 39 (7): 3075–3081.
- [2] 王磊, 汪文东, 刘懂, 等. 象山港流域入湾河流水体中重金属风险评价及其来源解析 [J]. 环境科学, 2020, 41 (7): 3194–3203.
- [3] Liang J, Li X, Yu Z, et al. Amorphous MnO<sub>2</sub> modified biochar derived from aerobically composted swine manure for adsorption of Pb (II) and Cd (II) [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5 (6): 5049–5058.
- [4] Al-Kutubi H, Gascon J, Sudhölter EJR, et al. Electrosynthesis of metal–organic frameworks: Challenges and opportunities [J]. ChemElectroChem, 2015, 2 (4): 462–474.
- [5] Hokkanen S, Bhatnagar A, Sillanpaa M. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity [J]. Water Research, 2016, 91: 156–173.
- [6] Mo J, Yang Q, Zhang N, et al. A review on agro-industrial waste (AIW) derived adsorbents for water and wastewater treatment [J]. Journal Environmental Managemental, 2018, 227: 395–405.
- [7] Peng B, Yao Z, Wang X, et al. Cellulose-based materials in wastewater treatment of petroleum industry [J]. Green Energy & Environment, 2019, 5 (1): 37–49.
- [8] Joseph L, Jun BM, Flora JRV, et al. Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review [J]. Chemosphere, 2019, 229: 142–159.
- [9] Kumar R, Sharma RK, Singh AP. Cellulose based grafted biosorbents – Journey from lignocellulose biomass to toxic metal ions sorption applications – A review [J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 232: 62–93.
- [10] 杜兆林, 陈洪安, 安毅, 等. 木质纤维素基重金属吸附剂的制备技术研究进展 [J]. 农业环境科学学报, 2019, 38 (12): 2659–2671.
- [11] Chen Q, Zheng J, Wen L, et al. A multi-functional-group modified cellulose for enhanced heavy metal cadmium adsorption: Performance and quantum chemical mechanism [J]. Chemosphere, 2019, 224: 509–518.
- [12] Li C, Ma H, Venkateswaran S, et al. Highly efficient and sustainable carboxylated cellulose filters for removal of cationic dyes/heavy metals ions [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 123458.
- [13] 洪康进, 王倩, 陈俊柳, 等. 纤维素改性及其应用研究进展 [J]. 食品工业科技, 2020, 41 (10): 332–338.
- [14] 胡军涛. 改性玉米瓢吸附重金属 Ni<sup>2+</sup> 的研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2018: 1–59.
- [15] Selambakkannu S, Othman NAF, Bakar KA, et al. A kinetic and mechanistic study of adsorptive removal of metal ions by imidazole-functionalized polymer graft banana fiber [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2018, 153: 58–69.
- [16] Saxena A, Bhardwaj M, Allen T, et al. Adsorption of heavy metals from wastewater using agricultural – industrial wastes as biosorbents [J]. Water Science, 2019, 31 (2): 189–197.
- [17] Wen X, Sun N, Yan C, et al. Rapid removal of Cr (VI) ions by densely grafted corn stalk fibers: High adsorption capacity and excellent recyclable property [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018, 89: 95–104.
- [18] Tangtubtim S, Saikrasun S. Adsorption behavior of polyethyleneimine–carbamate linked pineapple leaf fiber for Cr (VI) removal [J]. Applied Surface Science, 2019, 467–468: 596–607.
- [19] Yu J-x, Wang L-y, Chi R-a, et al. Adsorption of Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and Zn<sup>2+</sup> from aqueous solution by modified sugarcane bagasse [J]. Research on Chemical Intermediates, 2013, 41 (3): 1525–1541.
- [20] Huang Y, Lin Q, Yu Y, et al. Functionalization of wood fibers based on immobilization of tannic acid and in situ complexation of Fe (II) ions [J]. Applied Surface Science, 2020, 510 (Apr. 30): 145436.
- [21] Daneshfazoun S, Abdullah MA, Abdullah B. Preparation and characterization of magnetic biosorbent based on oil palm empty fruit bunch fibers, cellulose and Ceiba pentandra for heavy metal ions removal [J]. Industrial Crops and Products, 2017, 105: 93–103.
- [22] Bendjellal H, Djebli A, Mamine H, et al. Effect of the chelating agents on bio-sorption of hexavalent chromium using Agave sisalana fibers [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2018, 26 (5): 984–992.
- [23] Putro JN, Soetaredjo FE, Lin SY, et al. Pretreatment and conversion of lignocellulose biomass into valuable chemicals [J]. RSC Advances, 2016, 6 (52): 46834–46852.
- [24] Du Z, Zheng T, Wang P, et al. Fast microwave-assisted preparation of a low-cost and recyclable carboxyl modified lignocellulose–biomass jute fiber for enhanced heavy metal removal from water [J]. Bioresource Technology, 2016, 201: 41–49.
- [25] Thakur V, Sharma E, Guleria A, et al. Modification and management of lignocellulosic waste as an ecofriendly biosorbent for the application of heavy metal ions sorption [J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 32 (4): 608–619.
- [26] Kebede TG, Mengistie AA, Dube S, et al. Study on adsorption of some common metal ions present in industrial effluents by Moringa stenopetala seed powder [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6 (1): 1378–1389.
- [27] Sarkar N, Ghosh SK, Bannerjee S, et al. Bioethanol production from agricultural wastes: An overview [J]. Renewable Energy, 2012, 37 (1): 19–27.
- [28] 刘姗姗, 王强, 杨桂花, 等. 木质生物质制取燃料乙醇的现状与挑战 [J]. 中华纸业, 2013, 34 (6): 27–32.
- [29] Xu Q, Wang Y, Jin L, et al. Adsorption of Cu (II), Pb (II) and Cr (VI) from aqueous solutions using black wattle tannin-immobilized nanocellulose [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 339: 91–99.

- [30] 安宁, 毛宁, 陈靓, 等. 木质纤维素中纤维素的主要化学提取工艺 [J]. 浙江化工, 2015, 46 (7): 29–34.
- [31] Qin H, Hu T, Zhai Y, et al. The improved methods of heavy metals removal by biosorbents: A review [J]. Environmental Pollution, 2020, 258: 113777.
- [32] 王月阳, 苏宝玲, 孙钊, 等. 碱法分离回收水稻秸秆中木质素 [J]. 化工进展, 2016, 35 (S2): 369–375.
- [33] SREEKALA MS, KUMARAN MG, JOSEPH S, et al. Oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites influence of fibresurface modifications on the mechanical performance [J]. Applied Composite Materials, 2000, 7: 295–329.
- [34] Gapusan RB, Balela MDL. Adsorption of anionic methyl orange dye and lead (II) heavy metal ion by polyaniline-kapok fiber nanocomposite [J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 243: 122682.
- [35] 郑玉涛, 陈就记, 曹德榕. 改进植物纤维/热塑性塑料复合材料界面相容性的技术进展 [J]. 纤维素科学与技术, 2005 (1): 45–55.
- [36] Pisitsak P, Phamonpon W, Soontornchatchavet P, et al. The use of water hyacinth fibers to develop chitosan-based biocomposites with improved Cu<sup>2+</sup> removal efficiency [J]. Composites Communications, 2019, 16: 1–4.
- [37] Vadakkekara GJ, Thomas S, Nair CPR. Maleic acid modified cellulose for scavenging lead from water [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 129: 293–304.
- [38] Hokkanen S, Repo E, Sillanpää M. Removal of heavy metals from aqueous solutions by succinic anhydride modified mercerized nanocellulose [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 223: 40–47.
- [39] Vitas S, Keplinger T, Reichholz N, et al. Functional lignocellulosic material for the remediation of copper (II) ions from water: Towards the design of a wood filter [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 355: 119–127.
- [40] 黄中航, 夏璐, 邓啟敏. 改性纤维素在吸附重金属领域的研究进展 [J]. 化工技术与开发, 2016, 45 (8): 14–18.
- [41] Abou-Zeid RE, Dacryry S, Ali KA, et al. Novel method of preparation of tricarboxylic cellulose nanofiber for efficient removal of heavy metal ions from aqueous solution [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 119: 207–214.
- [42] Gupta AD, Pandey S, Jaiswal VK, et al. Simultaneous oxidation and esterification of cellulose for use in treatment of water containing Cu (II) ions [J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 222: 114964.
- [43] Liu F, Wang S, Chen S. Adsorption behavior of Au (III) and Pd (II) on persimmon tannin functionalized viscose fiber and the mechanism [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 152: 1242–1251.
- [44] Basu M, Guha AK, Ray L. Adsorption of lead on lentil husk in fixed bed column bioreactor [J]. Bioresource Technology, 2019, 283: 86–95.
- [45] Filote C, Volf I, Santos SCR, et al. Bioadsorptive removal of Pb (II) from aqueous solution by the biorefinery waste of fucus spiralis [J]. Science of the Total Environment, 2019, 648: 1201–1209.
- [46] Saman N, Tan J-W, Mohtar SS, et al. Selective biosorption of aurum (III) from aqueous solution using oil palm trunk (OPT) biosorbents: Equilibrium, kinetic and mechanism analyses [J]. Biochemical Engineering Journal, 2018, 136: 78–87.
- [47] Sarode S, Upadhyay P, Khosa MA, et al. Overview of wastewater treatment methods with special focus on biopolymer chitin–chitosan [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 121: 1086–1100.
- [48] Zhang L, Niu W, Sun J, et al. Efficient removal of Cr (VI) from water by the uniform fiber ball loaded with polypyrrole: Static adsorption, dynamic adsorption and mechanism studies [J]. Chemosphere, 2020, 248: 126102.
- [49] Wang J, Liu M, Duan C, et al. Preparation and characterization of cellulose – based adsorbent and its application in heavy metal ions removal [J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 206: 837–843.
- [50] Fakhre NA, Ibrahim BM. The use of new chemically modified cellulose for heavy metal ion adsorption [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 343: 324–331.
- [51] Zeng L, Liu Q, Lu M, et al. Modified natural loofah sponge as an effective heavy metal ion adsorbent: Amidoxime functionalized poly (acrylonitrile-g-loofah) [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2019, 150: 26–32.
- [52] Razak MR, Yusof NA, Aris AZ, et al. Phosphoric acid modified kenaf fiber (K-PA) as green adsorbent for the removal of copper (II) ions towards industrial waste water effluents [J]. Reactive and Functional Polymers, 2020, 147: 104466.
- [53] Ranasinghe SH, Navaratne AN, Priyantha N. Enhancement of adsorption characteristics of Cr (III) and Ni (II) by surface modification of jackfruit peel biosorbent [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6 (5): 5670–5682.
- [54] Tangtubtim S, Saikrasun S. Effective removals of copper (II) and lead (II) cations from aqueous solutions by polyethyleneimine – immobilized pineapple fiber [J]. Bioresource Technology Reports, 2019, 7: 100188.
- [55] Zbair M, Ait Ahsaine H, Anfar Z, et al. Carbon microspheres derived from walnut shell: Rapid and remarkable uptake of heavy metal ions, molecular computational study and surface modeling [J]. Chemosphere, 2019, 231: 140–150.