

## استخراج کربنات هیدروکسی آپاتیت از پوست تخم مرغ و استفاده از آن به عنوان جاذب فلزات سنگین

رئوف فروتن<sup>۱</sup>، ملیحه کوثری فرد<sup>۲</sup>، حسین اسماعیلی<sup>۳\*</sup>

<sup>۱</sup> کارشناسی مهندسی شیمی، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان دانشگاه آزاد اسلامی، بوشهر، ایران

<sup>۲</sup> کارشناسی ارشد دانشگاه علوم پزشکی بوشهر، بوشهر، ایران

<sup>۳</sup> استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد بوشهر، بوشهر، ایران

Esmaeili.hossein@iaubushehr.ac.ir

### چکیده

آلودگی فلزات سنگین، یکی از مهم‌ترین نگرانی‌های امروزه محیط زیست محسوب می‌شود. فلزات سنگین درون محیط تجزیه نمی‌شوند و مقاوم بوده و می‌تواند زندگی حیوانات، گیاهان و بشر را تحت تاثیر قرار دهند. امروزه روش‌های بسیار متنوعی برای بازیابی و حذف فلزات سنگین از فاضلاب‌ها و محیط زیست وجود دارد. فرآیند جذب سطحی، یکی از پرکاربردترین روش‌های حذف فلزات سنگین می‌باشد. در فرآیند جذب سطحی، از انواع جاذب‌ها استفاده می‌شود. پوست تخم مرغ یکی از ضایعات خانگی و صنایع غذایی محسوب می‌شود که به میزان زیادی در طول سال تولید می‌شود. در این مطالعه بازنگری شده، چگونگی استخراج کربنات هیدروکسی آپاتیت از پوست تخم مرغ و توانایی آن در بازیابی و حذف فلزات سنگین (کادمیوم، مس و سرب) مورد بررسی قرار گرفته است.

**کلمات کلیدی:** جذب سطحی، کربنات هیدروکسی آپاتیت، پوست تخم مرغ، فلزات سنگین

### مقدمه

صنعت خودروسازی، صنایع تولید رنگ برای نساجی و عملیات‌های معدنکاری اشاره کرد (۲ و ۴). از فلزات سنگینی که در گروه فلزات سنگین پرخطر قرار دارند، می‌توان به سرب، جیوه، کادمیوم و آرسنیک اشاره کرد (۵ و ۶). آلودگی سرب، موجب نابودی و تخریب محیط شده و می‌تواند موجب مرگ انواع پرندگان و حیوانات شود. همچنین می‌تواند سلامت زندگی انسان را تحت تاثیر قرار دهد. سرب، ماده‌ای

فلزات سنگین مانند سرب، کادمیوم، جیوه، کروم، نیکل و مس، زیست تخریب‌پذیر نبوده و هر یک از آن‌ها می‌تواند در غلظت‌های کم، سمی و سرطان‌زا باشد، بنابراین به‌عنوان تهدیدی جدی برای محیط زیست و سلامتی عموم محسوب شود (۱). فلزات سنگین، امروزه به‌طور گسترده‌ای در بسیاری از صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرند. از این صنایع می‌توان به

غیر آلی است که مانع فعالیت‌های آنزیمی درون بدن انسان و سایر موجودات می‌شود، همچنین می‌تواند سیستم ایمنی را تحت تاثیر قرار دهد. اکثر آلودگی‌های به سرب توسط صنایع اتفاق می‌افتد که از این صنایع می‌توان به صنایع اتومبیل‌سازی، کارخانه‌های باتری‌سازی، صنایع تولید روکش کابل و سیم، صنایع تولید رنگدانه، لحیم‌کاری، صنایع نساجی، صنعت نفت و صنایع دیگر اشاره کرد (۷ و ۸). سرب بسیار سمی بوده و به‌طور معمول درون استخوان، مغز، کلیه و ماهیچه‌ها ذخیره و انباشته می‌شود. یون سرب، برای بدن انسان سمی بوده و باعث آسیب و زیان‌هایی به کلیه، سیستم‌های عصبی و تولید مثل، جگر و مغز می‌شود (۹). وجود یون سرب در آب‌های آشامیدنی به مقدار بسیار ناچیز، می‌تواند باعث بیماری کم‌خونی یا آنمی، بیماری‌های مغزی، هپاتیت و بروز علائم بیماری نفرون شود (۱۰). حداقل مقدار مجاز یون سرب درون آب‌های زائد، براساس سازمان محافظت از محیط زیست EPA و اداره استاندارد هند BIS به ترتیب برابر  $0.05 \text{ mg/L}$  و  $0.1 \text{ mg/L}$  گزارش شده است (۱۱). علاوه بر سرب، از بین فلزات سنگین که دارای استفاده گسترده‌ای در صنایع مختلف می‌باشند، می‌توان به نیکل و کادمیوم اشاره کرد. نیکل نیز می‌تواند درون بدن، باعث نگرانی و آسیب‌هایی به ریه، سیستم بویایی و استخوان شود (۱۲ و ۱۳). کادمیوم نیز می‌تواند درون بدن باعث آسیب و زیان به کلیه‌ها، ریه و شش، استخوان و افزایش فشار خون شود (۱۴ و ۱۵). حداقل مقدار مجاز یون سرب درون آب‌های آشامیدنی براساس استانداردها و سازمان‌های مختلفی گزارش شده است که مقدار گزارش شده آن بر اساس EU، USEPA و WHO به ترتیب برابر

$0.01$ ،  $0.015$  و  $0.01$  میلی‌گرم بر لیتر گزارش شده است (۱۶ و ۱۷). هم چنین قابل ذکر است که حداقل مقدار مجاز یون سرب، نیکل و کادمیوم در آب‌های آشامیدنی، بر اساس سازمان جهانی سلامت WHO به ترتیب برابر  $0.05 \text{ mg/L}$ ،  $0.07 \text{ mg/L}$  و  $0.03 \text{ mg/L}$  گزارش شده است (۱۸). بنابراین لازم است که یون‌های فلزات سرب قبل از دفع در محیط، بازیابی و حذف شود.

از روش‌های مرسوم برای بازیابی و حذف فلزات سنگین از آب و فاضلاب، می‌توان به روش‌هایی نظیر اکسیداسیون، احیا، ترسیب شیمیایی، فیلتراسیون‌های غشایی، تغییرات یون و جذب سطحی اشاره کرد (۱۹). از میان روش‌های ذکر شده، فرآیند جذب سطحی، فرآیندی بسیار جذاب می‌باشد و دیده شده که دارای بازدهی بیشتر است و نسبت به روش‌های دیگر اقتصادی‌تر و آسان‌تر می‌باشد (۲۰). در فرآیند جذب سطحی، از انواع جاذب‌ها استفاده می‌شود. یکی از جاذب‌هایی که در فرآیندهای جذب سطحی بیشترین استفاده را دارد، کربن فعال می‌باشد که به دلیل دارا بودن سطح فعال بسیار خوب، دارای ظرفیت جذب بالایی می‌باشد. استفاده از این ماده به ویژه در سطح وسیع هزینه‌های بالایی دارد (۲۱) و علاوه بر هزینه‌های بالا این ماده تکنولوژی ساخت کربن فعال با کیفیت خوب بطور کامل در کشورهای در حال توسعه، صورت نگرفته است. بنابراین در بسیاری از مطالعات استفاده از جاذب‌های کم ارزش و ارزان مانند ضایعات ذرت (۲۲)، زغال هسته انبه (۲۳)، هسته زیتون (۲۴ و ۲۵)، سلولز پوست پرتقال (۲۶)، ضایعات کارخانه چای (۲۷)، ضایعات چغندر قند (۲۸) و انواع جلبک‌های دریایی (۲۹) مورد بررسی

## "فروتن و همکاران، استخراج کربنات هیدروکسی آپاتیت از پوست ..."

قرار گرفته است.

پوست تخم مرغ یکی از ضایعات خانگی و صنایع غذایی محسوب می شود که به میزان زیادی در طول سال تولید می شود. در این مطالعه بازنگری شده، چگونگی تولید و استخراج کربنات هیدروکسی آپاتیت از پوست تخم مرغ و توانایی آن در بازیابی و حذف فلزات سنگین (کادمیوم، مس و سرب)، اثر پارامترهای موثر در فرآیند جذب فلزات سنگین به وسیله کربنات هیدروکسی آپاتیت مورد بررسی قرار گرفت.

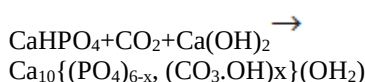
### چگونگی استخراج هیدروکسی آپاتیت از پوست تخم مرغ

فرآیند استخراج هیدروکسی آپاتیت از پوست تخم بصورت زیر می باشد که به طور مختصر شرح داده شده است:

ابتدا پوست تخم مرغ شسته و خشک شد، سپس پودر شد و به وسیله الک (اندازه سوراخ ها ۳۰) دانه بندی شد. سپس پوست تخم مرغ زائد را با نسبت مولی ۱:۱ به محلول تجاری  $H_3PO_4$  اضافه شد و به مدت ۲ تا ۳ ساعت در PH 1-3 و در دمای ۳۱۳-۳۰۳ درجه کلون درون محلول قرار گرفت. واکنش صورت گرفته شده بصورت زیر می باشد:



پس از گذشت مدت زمان ذکر شده، موادی که درون محلول حل نشده اند، به وسیله فیلتراسیون از محلول بازیابی و جدا شد. سپس  $Ca(OH)_2$  به محلول اضافه شد و محلول به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۲۳-۳۲۳ درجه کلون و در PH ۹-۱۲ قرار گرفت که برای تنظیم PH مورد نظر از محلول سدیم هیدروکسید (NaOH) ۰/۱ مولار استفاده شد. معادله واکنش فرآیند انجام شده بصورت زیر می باشد:

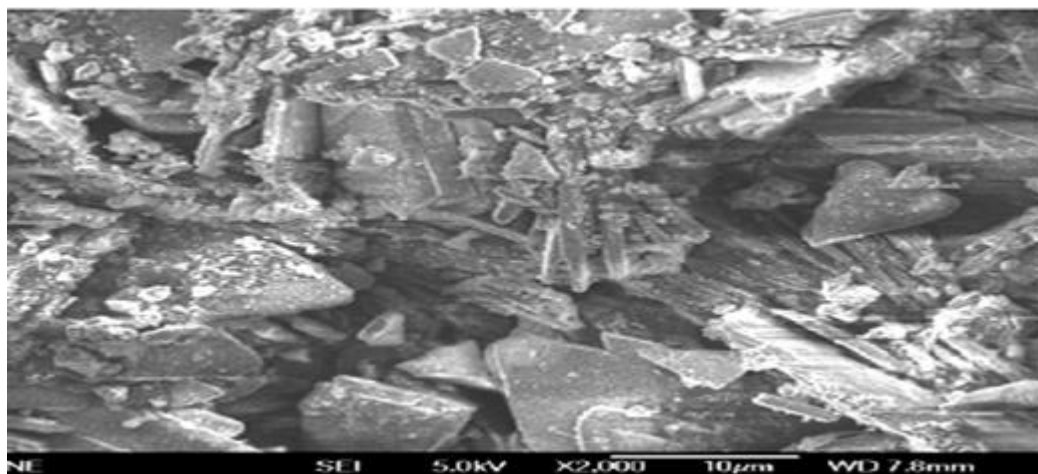


در نهایت، سوسپانسیون خشک و پودر شد و به وسیله الک (اندازه سوراخ ۳۰) دانه بندی و نمونه برداری شد (۳۰).

### بررسی خواص هیدروکسی آپاتیت تولید شده

#### بررسی خواص سطحی هیدروکسی آپاتیت

برای بررسی نفوذ و سوراخ های سطحی هیدروکسی آپاتیت از دستگاه میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM, JSM-6700F, Hitachi, Japan) استفاده شد. برای سطح هیدروکسی آپاتیت، ابتدا سطح آن را با پوششی از طلا پوشانده و سپس عکس برداری و مورد مطالعه قرار گرفت. اندازه منافذ مختلف هیدروکسی آپاتیت مشاهده شده در شکل ۱ نشان داده شده است (۳۰ و ۳۱).

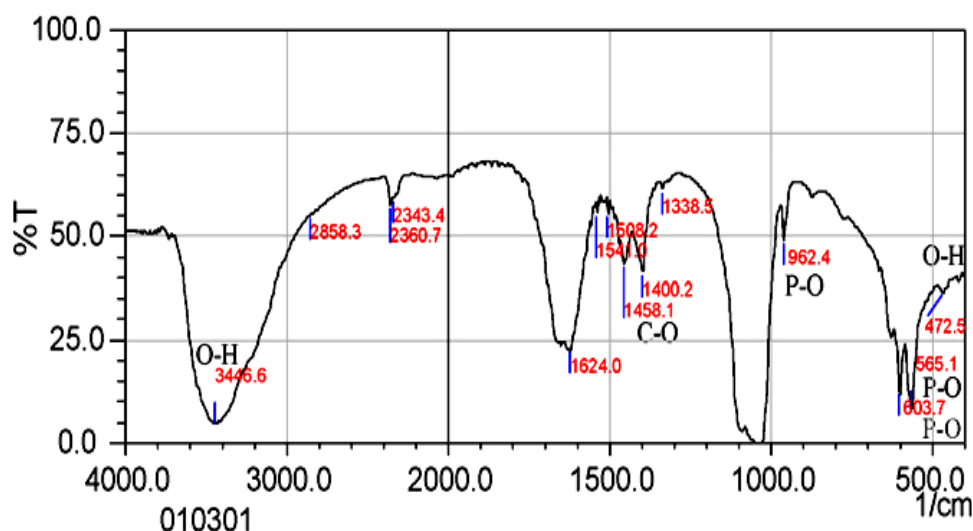


شکل ۱- سطح ظاهری هیدروکسی آپاتیت تولید شده از پوست تخم مرغ (۳۱)

محدوده  $1400.2\text{cm}^{-1}$  و  $1458.1\text{cm}^{-1}$  به جذب گروه  $\text{CO}_3^{2-}$  اختصاص داده شده است که این زنجیره و باند در بررسی‌های قبلی نیز ذکر شده است و این باند از باند یگانه گروه کربنات متفاوت است و به دلیل وجود گروه  $\text{CO}_3^{2-}$  در هیدروکسی آپاتیت است (۳۱). ترکیب شیمیایی هیدروکسی آپاتیت تولید شده از پوست زائد تخم مرغ در جدول ۱ گزارش شده است (۳۰).

#### ویژگی و ترکیبات شیمیایی هیدروکسی آپاتیت

طیف FTIR هیدروکسی آپاتیت در شکل ۲ نشان داده شده است. در محدوده  $3446.6\text{cm}^{-1}$  پیک پهن و عریضی قابل مشاهده است که مربوط به گروه  $\text{OH}-$  می‌باشد. همچنین در محدوده  $962.4\text{cm}^{-1}$  و  $472.5\text{cm}^{-1}$  ارتعاش‌هایی مشاهده شده است که به ترتیب مربوط به  $\text{PO}_4^{3-}$ ،  $\nu_1$  و  $\nu_2$  می‌باشد. پیک موجود در ناحیه  $603.7\text{cm}^{-1}$  و  $565.1\text{cm}^{-1}$  به ترتیب ارتعاش‌های گروه  $\text{PO}_4^{3-}$  و  $\nu_4$  را نشان می‌دهد. زنجیر و باند در



شکل ۲- طیف FTIR کربنات هیدروکسی آپاتیت تولید شده (۳۱)

## "فروتن و همکاران، استخراج کربنات هیدروکسی آپاتیت از پوست ..."

جدول ۱- ترکیبات شیمیایی کربنات هیدروکسی آپاتیت

| Constituent            | Wt. % |
|------------------------|-------|
| Ca as Wollastonite     | 33.03 |
| O as SiO <sub>2</sub>  | 46.61 |
| C as CaCO <sub>3</sub> | 10.30 |
| P as GaP               | 10.06 |

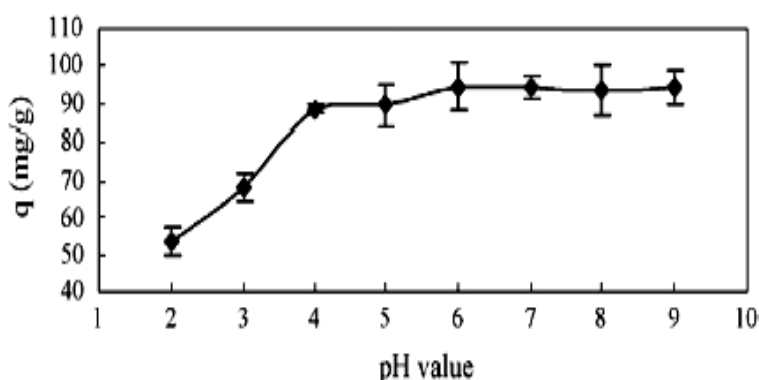
pHهای اسیدی، مقدار بار مثبت ( $H^+$ ) درون محلول افزایش می‌یابد و این بارهای مثبت با یون فلز سنگین موجود درون محلول آبی، برای قرارگیری بر روی سایت‌های فعال جاذب به رقابت می‌پردازند و تعدادی از سایت‌های فعال به وسیله یون‌های مثبت اشغال می‌شود. در حالی‌که در pHهای قلیایی، اثرات دیگری نظیر تغییر در بار سطحی و رسوب نمک یون‌ها اتفاق می‌افتد (۳۳ و ۳۴).

اثر pHهای مختلف بر بازدهی جذب یون سرب، مس و کادمیوم به ترتیب در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است.

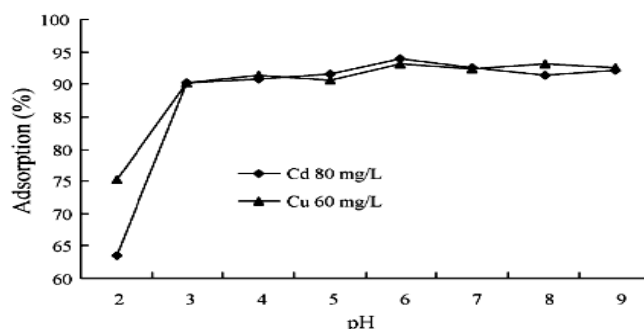
بررسی پارامترهای موثر در فرآیند جذب فلزات سنگین با استفاده از کربنات هیدروکسی آپاتیت

### اثر pH اولیه بر بازدهی جذب فلزات

بازایی یون فلزات سنگین از محلول‌های آبی به وسیله فرآیند جذب سطحی، به طور قابل چشمگیری به pH اولیه محلول بستگی دارد، زیرا pH اولیه می‌تواند بر روی بارهای سطحی جاذب و درجه یونیزاسیون جاذب اثر گذاشته و خواص آن را تغییر دهد (۳۲). در بسیاری از تحقیقات قبلی، رفتار جذب فلزات سنگین در فرآیند جذب سطحی مورد بررسی قرار گرفته است و نشان داده شده است که در pHهای اسیدی، میزان بازدهی فرآیند جذب کاهش می‌یابد. زیرا در



شکل ۳- اثر pH در جذب یون سرب به وسیله کربنات هیدروکسی آپاتیت (۳۱)

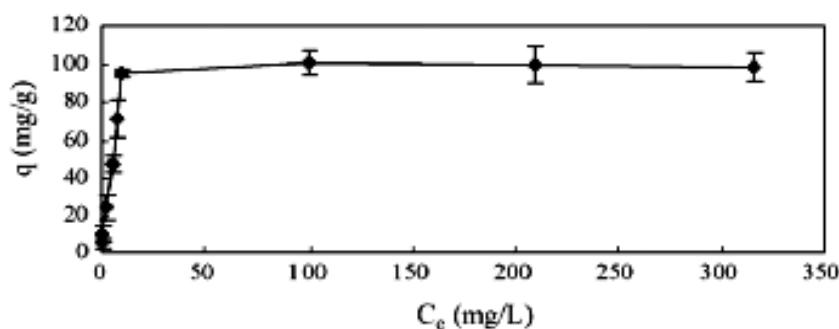


شکل ۴- اثر pH در جذب یون مس و کادمیوم به وسیله کربنات هیدروکسی آپاتیت (۳۰)

هستند. بنابراین بهترین pH برای بازیابی و حذف فلزات سنگین از محلول آبی ۶ تعیین شد. اثر غلظت اولیه یون فلزات درون محلول آبی بر بازدهی جذب

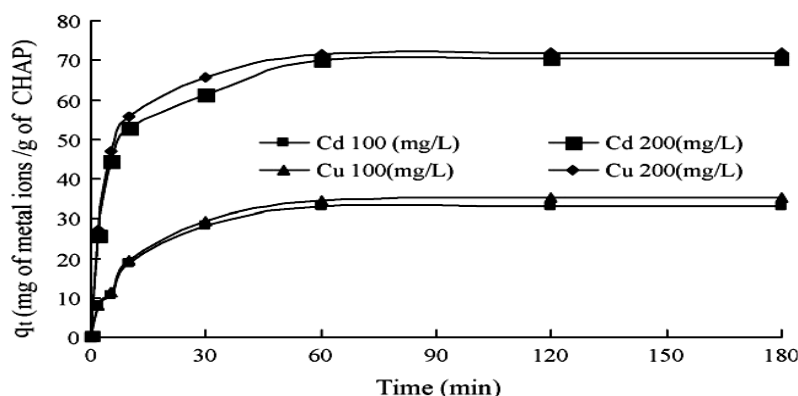
در فرآیندهای جذب سطحی که بصورت ناپیوسته انجام می‌شوند، غلظت اولیه یون فلزات در محلول نقش کلیدی در انتقال جرم بین محلول و فاز جامد ایفا می‌کند (۳۵). اثر غلظت اولیه یون سرب، مس و کادمیوم، بر بازدهی فرآیند جذب به وسیله کربنات هیدروکسی آپاتیت، به ترتیب در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده است.

با توجه به شکل‌های ۳ و ۴ میزان جذب یون فلزات در pH های پایین، کم می‌باشد. زیرا در pH های پایین، مقدار یون‌های مثبت ( $pH^+$ ) درون محلول زیاد می‌باشد و یون‌های مثبت با یون‌های فلزات سنگین موجود درون محلول آبی برای قرارگیری بر روی سایت‌های فعال کربنات هیدروکسی آپاتیت، به رقابت می‌پردازند. تعدادی از این سایت‌های فعال، به وسیله یون‌های مثبت اشغال می‌شود. در نتیجه، بازدهی و میزان جذب یون فلزات سنگین کاهش می‌یابد. با افزایش pH، میزان جذب افزایش می‌یابد، ولی پس از  $pH=6$ ، مقدار جذب یون فلزات سنگین دوباره کاهش می‌یابد و میزان بازدهی جذب، تقریباً با هم برابر



شکل ۵ - اثر مقدار غلظت اولیه یون سرب بر بازدهی فرآیند جذب (۳۱)

## "فروتن و همکاران، استخراج کربنات هیدروکسی آپاتیت از پوست ..."



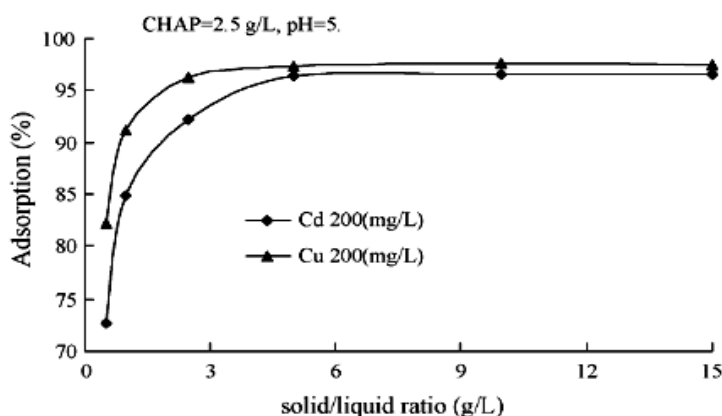
شکل ۶- اثر غلظت اولیه یون کادمیوم و مس بر بازدهی فرآیند جذب (۳۰)

حالت با کاهش شیب نمودارها پس از گذشت زمان مشخص می‌باشد.

### اثر مقدار دوز جاذب استفاده بر بازدهی حذف فلزات سنگین

مقدار دوز جاذب استفاده شده، یکی از پارامترهای بسیار مهم در فرآیند جذب سطحی می‌باشد. زیرا دوز جاذب استفاده شده ظرفیت جذب جاذب برای غلظت اولیه معینی از فلزات سنگین را تعیین می‌کند (۳۶). اثر دوز جاذب کربنات هیدروکسی آپاتیت استفاده شده برای حذف یون کادمیوم و مس در شکل ۷ گزارش شده است.

همان‌گونه که در شکل‌های ذکر شده مشخص شده است که در ابتدای فرآیند، با افزایش مقدار غلظت یون فلزات درون محلول، بازدهی جذب فرآیند و ظرفیت جذب جاذب افزایش یافته است. افزایش جذب در ابتدای فرآیند، ناشی از وجود سایت‌های فعال اشغال نشده و وجود یون‌های فلزات سنگین درون محلول آبی می‌باشد. بنابراین با گذشت زمان، تماس یون فلزات سنگین با جاذب تعداد سایت فعال اشغال نشده و همچنین میزان غلظت اولیه یون‌های فلزات سنگین درون محلول کاهش می‌یابد و این عوامل، باعث کاهش میزان جذب فرآیند می‌شود. این



شکل ۷- اثر مقدار جاذب کربنات هیدروکسی آپاتیت استفاده شده (۳۱)

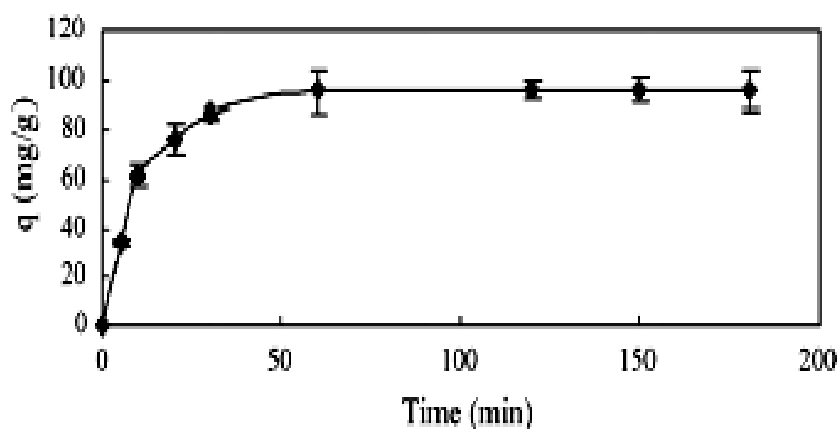
همان‌طور که در شکل ۷ نشان داده شده است، در ابتدا با افزایش مقدار جاذب، بازدهی جذب فرآیند افزایش می‌یابد، زیرا با افزایش مقدار جاذب، تعداد سایت‌های فعال موجود برای حذف فلزات سنگین موجود درون محلول افزایش می‌یابد. در فرآیند حذف یون کادمیوم و مس از محلول آبی به‌وسیله کربنات هیدروکسی آپاتیت، مقدار بهینه جاذب استفاده شده  $5\text{ g/L}$  بدست آمد و پس از این مقدار با افزایش مقدار جاذب تاثیری در حذف فلزات سنگین مشاهده نشد که از دلایل آن می‌توان به اشباع شدن سایت‌های فعال و برخورد ذرات جاذب و به هم چسبیده شدن ذرات جاذب اشاره کرد. زیرا با برخورد ذرات جاذب، ذرات آن می‌تواند به هم بپیوندند که این عامل، باعث کاهش سایت‌های فعال موجود برای حذف یون فلز موجود

درون محلول آبی می‌شود.

#### اثر زمان تماس جاذب و یون فلزات بر بازدهی جذب

##### فرآیند

یکی دیگر از پارامترهای بسیار مهم در فرآیند جذب سطحی برای حذف فلزات سنگین از محلول آبی، زمان تماس می‌باشد. زیرا وقتی زمان تماس جاذب با یون‌های فلزات به اندازه کافی باشد، یون‌ها فرصت کافی برای قرارگیری در سایت‌های فعال را خواهند داشت. بنابراین بازدهی حذف یون فلزات از محلول‌های آبی، با افزایش زمان تماس افزایش می‌یابد. اثر زمان تماس بر بازدهی فرآیند حذف یون سرب، کادمیوم و مس به ترتیب در شکل ۸ و ۶ نشان داده شده است.



شکل ۸- اثر زمان تماس بر بازدهی حذف یون سرب (۳۱)

با توجه به شکل‌های ۶ و ۸، میزان حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی، با افزایش زمان تماس جاذب و یون فلزات افزایش می‌یابد. ولی قابل ذکر است که سرعت حذف فلزات سنگین، به‌وسیله بیوجاذب کربنات هیدروکسی آپاتیت، با افزایش زمان تماس کاهش می‌یابد، که این حالت با توجه به شیب

نمودار در ابتدا و انتهای نمودار قابل توجیه است. بیشترین سرعت حذف فلزات سنگین، در ابتدای زمان تماس صورت گرفته است، زیرا در ابتدای فرآیند، مقدار سایت‌های فعال موجود برای حذف فلزات سنگین موجود درون محلول زیاد بوده است و با گذشت زمان، سایت‌های فعال به وسیله یون فلزات



## "فروتن و همکاران، استخراج کربنات هیدروکسی آپاتیت از پوست ..."

این معادله اغلب در فرم خطی بصورت‌های گوناگونی نوشته می‌شود که انواع فرم خطی آن بصورت زیر است که در معادله های زیر بیان شده است (۳۷ و ۳۸):

$$C_e/q_e = C_e/q_e + 1/K_L q_{\max} \quad (2)$$

$$1/q_e = (1/K_L q_{\max}) 1/C_e + 1/q_{\max} \quad (3)$$

$$q_e = q_{\max} - (1/K_L) q_e/C_e \quad (4)$$

$$q_e/C_e = K_L q_{\max} - K_L q_e \quad (5)$$

در معادلات ذکر شده در بالا  $C_e$  غلظت یون فلز در حالت تعادل (ml/g)،  $q_e$  مقدار یون فلز جذب شده در حالت تعادل به ازای هر گرم جاذب است.  $K_L$  و  $q_{\max}$  به ترتیب مقدار ظرفیت جذب سطحی (mg/g) و انرژی جذب (L/g) هستند که جز ثابت‌های مدل لانگمویر بشمار می‌روند و به ترتیب با استفاده از اندازه‌گیری شیب و عرض از مبدا معادله خطی لانگمویر  $C_e/q_e$  بر حسب  $C_e$  بدست می‌آیند.

در جدول ۲ مقدار ظرفیت جذب سطحی برای انواع جاذب‌ها، برای حذف یون سرب، کادمیوم و مس در مقایسه با کربنات هیدروکسی آپاتیت تولید شده از پوست تخم‌مرغ بیان شده است که نشان دهنده قابلیت و توانایی انواع جاذب‌ها در حذف یون فلزات سنگین نظیر سرب، کادمیوم و مس است. با توجه به انواع جاذب‌های ذکر شده در جدول ۲ که میزان ظرفیت جذب انواع جاذب‌ها را نشان می‌دهد، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که بیوجاذب کربنات هیدروکسی آپاتیت، برای حذف و بازیابی یون فلزات سنگین (سرب، کادمیوم و مس) می‌تواند به عنوان بیوجاذبی مناسب مورد استفاده قرار گیرد.

اشباع شده و تعداد آن‌ها کاهش می‌یابد. بنابراین سرعت حذف کاهش می‌یابد. بیشترین مقدار حذف یون فلزات سرب، کادمیوم و مس به وسیله جاذب کربنات هیدروکسی آپاتیت، در ۶۰ دقیقه ابتدای فرآیند صورت گرفت و پس از آن نیز فرآیند جذب با سرعت کمتری ادامه یافت که ناشی از نفوذ یون فلزات سنگین به درون لایه‌های جاذب و یون فلزات قرار گرفته بر روی سایت‌های فعال آن‌ها بود.

### مقایسه بیوجاذب کربنات هیدروکسی آپاتیت با بیوجاذب‌های دیگر، برای حذف یون سرب، کادمیوم و مس

برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی، از جاذب‌های مختلفی استفاده می‌شود، که این جاذب‌ها دارای منبع‌های مختلفی می‌باشند. جاذب‌ها خواص و ویژگی‌های سطحی مختلفی دارند که این ویژگی‌ها، باعث تغییر در میزان ظرفیت جذب فلزات سنگین به وسیله جاذب می‌شود. برای تعیین میزان ظرفیت جاذب‌ها در حذف فلزات سنگین، از رابطه تعادلی لانگمویر استفاده می‌شود. رابطه تعادلی لانگمویر، یکی از مدل‌های ایزوترم است که به طور گسترده‌ای برای توصیف جذب فلزات سنگین به وسیله بیوجاذب‌ها استفاده می‌شود. معادله لانگمویر ارتباط بین مولکول‌های پوششی سطح جاذب جامد با غلظت یون فلزی موجود در محیط در دمای ثابت را توصیف کرده و گزارش می‌دهد. فرم غیر خطی معادله لانگمویر بصورت معادله زیر می‌باشد:

$$q_e = q_{\max} K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (1)$$

جدول ۲- مقایسه و ماکزیمم ظرفیت جذب انواع جاذب های طبیعی برای حذف فلزات سنگین (سرب، کادمیوم و مس)

| Biosorbent                         | Pb(II) | pH  | Cd(II) | pH  | Cu(II) | pH  | Reference |
|------------------------------------|--------|-----|--------|-----|--------|-----|-----------|
| Amanita rubescens                  | 38.4   | 5   | 27.3   | 5   | ---    | --- | [39]      |
| Ulva lactuca                       | 34.7   | 5   | 29.2   | 5   | ---    | --- | [40]      |
| Phanerochaete chrysosporium        | 69.8   | 6   | 23     | 6   | ---    | --- | [41]      |
| Penicillium simplicissimum         | 76.9   | 4-5 | 52.5   | 4   | ---    | --- | [42]      |
| A. Niger                           | 32.6   | 4   | ---    | --- | ---    | --- | [43]      |
| Mucor rouxii                       | ---    | --- | 20.3   | 6   | ---    | --- | [44]      |
| Chlorella vulgaris algal cells     | ---    | --- | ---    | --- | 58.8   | 5   | [45]      |
| Palm kernel fibre                  | ---    | --- | ---    | --- | 20.12  | 6   | [46]      |
| Ulva sp. (green algae)             | ---    | --- | 65.2   | 5.5 | ---    | --- | [47]      |
| C. virgatum (red algae)            | ---    | --- | 39.7   | 5   | ---    | --- | [48]      |
| Porphyridium purpureum (red algae) | ---    | --- | 0.42   | 6   | ---    | --- | [49]      |
| Spirulina sp.                      | ---    | --- | 159    | 7   | ---    | --- | [50]      |
| H. splendens                       | ---    | --- | 32.5   | 5   | ---    | --- | [51]      |
| Peat                               | ---    | --- | 22.5   | 5   | ---    | --- | [52]      |
| Spirulina platensis                | ---    | --- | 98.04  | 6   | ---    | --- | [53]      |
| Chlorella vulgaris                 | ---    | --- | 85.3   | 4   | ---    | --- | [54]      |
| Ulva lactuca (green algae)         | 34.7   | 5   | 29.2   | 5   | ---    | --- | [55]      |
| Geobacillus thermodenitrificans    | 32.2   | 4-6 | 42.9   | 4-6 | ---    | --- | [56]      |
| Undaria pinnatifida                | ---    | --- | ---    | --- | 38.82  | 4   | [57]      |
| tree fern                          | 39.8   | --- | ---    | --- | 10.6   | --- | [58]      |
| Coconut copra meal                 | ---    | --- | 4.68   | 6   | ---    | --- | [59]      |
| Corn cob                           | ---    | --- | 7.87   | 7   | ---    | --- | [60]      |
| waste sugar beet pulp              | ---    | --- | ---    | --- | 28.5   | 4   | [61]      |
| Meranti sawdust                    | 34.2   | 6   | ---    | --- | 32.05  | 6   | [62]      |
| sawdust of Meranti wood            | 37.0   | 7   | ---    | --- | 37.17  | 7   | [63]      |
| Cephalosporium aphidicola          | 36.9   | 5   | ---    | --- | ---    | --- | [64]      |
| Powder activated carbon            | 20.7   | 5   | ---    | --- | ---    | --- | [65]      |
| carbonate hydroxyapatite           | 94.3   | 6   | ---    | --- | ---    | --- | [31]      |
| carbonate hydroxyapatite           | ---    | --- | 111.1  | 6   | 142.8  | 6   | [30]      |

## نتیجه گیری

دلیل هزینه بالای این ماده جاذب، امروزه تلاش ها و اقدامات زیادی در جهت یافتن جاذب های طبیعی و ارزان قیمت صورت گرفته است. در این بررسی بازنگری شده، حذف فلزات سنگین (سرب، کادمیوم و مس) از محلول های آبی با استفاده از بیوجاذب کربنات هیدروکسی آپاتیت استخراج شده از پوست تخم مرغ مورد بررسی قرار گرفت. این بیوجاذب، دارای ظرفیت جذب بالایی برای حذف یون فلزات سرب، کادمیوم و مس می باشد. بنابراین از این بیوجاذب می توان در بازیابی و حذف فلزات سنگین از محلول های آبی به خوبی بهره برد و مورد استفاده قرار داد.

آلودگی فاضلاب و منابع آبی به فلزات سنگین خطرناک، یکی از مهم ترین مسائل و مشکلات برای محیط زیست به شمار می رود. برای بازیابی و حذف فلزات سنگین، روش ها و تکنیک های متداولی وجود دارد که می توان به مواردی نظیر تغییر یون، اسمز معکوس، فیلتراسیون، جذب سطحی و غیره اشاره کرد. امروزه فرآیند جذب سطحی، به دلیل هزینه کمتر، بازدهی بالا در حذف فلزات سنگین و غیره بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. در فرآیند جذب سطحی، می توان از انواع جاذب ها استفاده کرد که بیشترین جاذب مورد استفاده، کربن فعال می باشد. به

## References

## فهرست منابع

1. **Changkun Liu, Renbi Bai, Quan San Ly. (2008).** Selective removal of copper and lead ions by diethylenetriamine-functionalized adsorbent: Behaviors and mechanisms, *Water Research*. 42: 1511-1522
2. **Qin Li, Jianping Zhai, Wenyi Zhang, Mingmei Wang, Jun Zhou. ( 2007)** Kinetic studies of adsorption of Pb(II), Cr(III) and Cu(II) from aqueous solution by sawdust and modified peanut husk, *Journal of Hazardous Materials*. 141: 163-167
3. **Vimal Chandra Srivastava, Indra Deo Mall, Indra Mani Mishra. (2006).** Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA, *Journal of Hazardous Materials*. 134: 257-267
4. **Adnan Özcan, A. Safa Özcan, Sibel Tunali, Tamer Akar, Ismail Kiran. (2005).** Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto seeds of *Capsicum annum*, *Journal of Hazardous Materials*. 124: 200-208
5. **C. Cloquet, J. Carignan, G. Libourel, T. Sterckeman, E. Perdrix. (2006).** Tracing source pollution in soils using cadmium and lead isotopes. *Environmental science & technology*. 40: 2525-2530
6. **Lofts, Stephen, David Spurgeon, and Claus Svendsen. (2005).** Fractions affected and probabilistic risk assessment of Cu, Zn, Cd, and Pb in soils using the free ion approach. *Environmental science & technology*. 39: 8533-8540
7. **Sibel Tunali, Tamer Akar, A. Safa Özcan, Ismail Kiran, Adnan Özcan, (2006).** Equilibrium and kinetics of biosorption of lead (II) from aqueous solutions by *Cephalosporium aphidicola*, *Separation and Purification Technology*. 47: 105-112
8. **C.L. Ake, K. Mayura, H. Huebner, G.R. Bratton and T.D. Phillips. (2001).** Development of porous claybased composites for the sorption of lead from water, *J. Toxicol. Environ. Health Part A*. 63: 459-475
9. **Tarun Kumar Naiya, Ashim Kumar Bhattacharya, Sailendranath Mandal, Sudip Kumar Das. (2009).** The sorption of lead(II) ions on rice husk ash, *Journal of Hazardous Materials*. 163: 1254-1264
10. **Waihung Lo, Hong Chua, Kim-Hung Lam, Shu-Ping Bi. (1999).** A comparative investigation on the biosorption of lead by filamentous fungal biomass, *Chemosphere*. 39: 2723-2736
11. **Anonymous, BIS. (1981).** Tolerance limits for industrial effluents prescribed by Bureau of Indian Standards, IS 2490 (Part I), New Delhi.
12. **M.C. Basso, E.G. Cerrella, A.L. Cukierman. (2002).** Activated carbons developed from a rapidly renewable biosource for removal of cadmium(II) and nickel(II) ions from dilute aqueous solutions, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 41: 180-189.
13. **Debora Nabarlantz, Jorge de Celis, Pablo Bonelli, Ana Lea Cukierman. (2012).** Batch and dynamic sorption of Ni (II) ions by activated carbon based on a native lignocellulosic precursor, *Journal of Environmental Management*. 97: 109-115.
14. **M. Madhava Rao, A. Ramesh, G. Purna Chandra Rao, K. Sessaiah. (2006).** Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from *Ceiba pentandra* hulls, *Journal of Hazardous Materials*. 129: 123-129.
15. **B. Xiao, K.M. Thomas. (2004).** Competitive adsorption of aqueous metal ions on an oxidized nanoporous activated carbon. *Langmuir*. 20: 4566-4578.
16. **S. Bhattacharjee, S. Chakrabarty, S. Maity, S. Kar, P. Thakur, G. Bhattacharyya. (2003).**

- Removal of lead from contaminated water bodies using sea nodule as an adsorbent, *Water Research*. 37: 3954-3966.
17. **Ankit Balaria, Silke Schiewer. (2008).** Assessment of biosorption mechanism for Pb binding by citrus pectin, *Separation and Purification Technology*. 63: 577-581
  18. World Health Organisation, *Guidelines for Drinking Water Quality. Recommendations*, WHO, Geneva, (1984).
  19. M.C. Basso, E.G. Cerrella, A.L. Cukierman. (2002). Activated carbons developed from a rapidly renewable biosource for removal of cadmium(II) and nickel(II) ions from dilute aqueous solutions, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 41: 180-189.
  20. **S. Chakravarty, Ashok Mohanty, T. Nag Sudha, A.K. Upadhyay, J. Konar, J.K. Sircar, A. Madhukar, K.K. Gupta. (2010).** Removal of Pb (II) ions from aqueous solution by adsorption using bael leaves (*Aegle marmelos*), *Journal of Hazardous Materials*. 173: 502-509
  21. **Esmaeili, Akbar, Samira Ghasemi. (2009).** Evaluation of the activated carbon prepared of algae marine *gracilaria* for the biosorption of Ni (II) from aqueous solutions. *World Applied Sciences Journal*. 6: 515-518
  22. **Suhong Chen, Qinyan Yue, Baoyu Gao, Qian Li, Xing Xu. (2011).** Removal of Cr (VI) from aqueous solution using modified corn stalks: Characteristic, equilibrium, kinetic and thermodynamic study, *Chemical Engineering Journal*. 168: 909-917
  23. **Sunil Kumar Yadav, Dhruv Kumar Singh, Shishir Sinha. (2014).** Chemical carbonization of papaya seed originated charcoals for sorption of Pb(II) from aqueous solution, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2: 9-19
  24. **Ibrahim Kula, Mehmet Uğurlu, Hamdi Karaoğlu, Ali Çelik. (2008).** Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl<sub>2</sub> activation, *Bioresource Technology*. 99: 492-501
  25. **Núria Fiol, Isabel Villaescusa, María Martínez, Núria Miralles, Jordi Poch, Joan Serarols. (2006).** Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste, *Separation and Purification Technology*. 50: 132-140
  26. **Xiaomin Li, Yanru Tang, Xiuju Cao, Dandan Lu, Fang Luo, Wenjing Shao. (2008).** Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 317: 512-521
  27. **Emine Malkoc, Yasar Nuhoglu. (2005).** Investigations of nickel (II) removal from aqueous solutions using tea factory waste, *Journal of Hazardous Materials*. 127: 120-128
  28. **Zümriye Aksu, İ. Alper İsoğlu. (2005).** Removal of copper(II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp, *Process Biochemistry*. 40: 3031-3044
  29. **R Jalali, H Ghafourian, Y Asef, S.J Davarpanah, S Sepehr. (2002).** Removal and recovery of lead using nonliving biomass of marine algae, *Journal of Hazardous Materials*. 92: 253-262
  30. **Wei Zheng, Xiao-ming Li, Qi Yang, Guang-ming Zeng, Xiang-xin Shen, Ying Zhang, Jing-jin Liu. (2007).** Adsorption of Cd(II) and Cu(II) from aqueous solution by carbonate hydroxylapatite derived from eggshell waste, *Journal of Hazardous Materials*. 147: 534-539
  31. **Dexiang Liao, Wei Zheng, Xiaoming Li, Qi Yang, Xiu Yue, Liang Guo, Guangming Zeng. (2010).** Removal of lead(II) from aqueous solutions using carbonate hydroxyapatite extracted from eggshell waste, *Journal of Hazardous Materials*. 177: 126-130
  32. **Recep Gündoğan, Bilal Acemioğlu, Mehmet Hakkı Alma. (2004).** Copper (II) adsorption from aqueous solution by herbaceous peat, *Journal of Colloid and Interface Science*. 269: 303-309

33. **Vikrant Sarin, K.K. Pant. (2006).** Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark, *Bioresource Technology*. 97: 15-20
34. **Ibrahim Kula, Mehmet Uğurlu, Hamdi Karaoğlu, Ali Çelik. (2008).** Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl<sub>2</sub> activation, *Bioresource Technology*. 99: 492-501
35. **M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad. (2009).** Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust, *Journal of Hazardous Materials*. 170: 969-977
36. **Anees Ahmad, Mohd. Rafatullah, Othman Sulaiman, Mahamad Hakimi Ibrahim, Yap Yee Chii, Bazlul Mobin Siddique. (2009).** Removal of Cu(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by adsorption on sawdust of Meranti wood, *Desalination*. 247: 636-646
37. **Yuh-Shan Ho, Augustine E. Ofomaja. (2006).** Biosorption thermodynamics of cadmium on coconut copra meal as biosorbent, *Biochemical Engineering Journal*. 30: 117-123.
38. **Ho, Yuh-Shan. (2006).** Isotherms for the Sorption of Lead onto Peat: Comparison of Linear and Non-Linear Methods. *Polish Journal of Environmental Studies*. 15.1.
39. **Ahmet Sari, Mustafa Tuzen. (2009).** Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass, *Journal of Hazardous Materials*. 164: 1004-1011
40. **Ahmet Sari, Mustafa Tuzen. (2008).** Biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using green alga (*Ulva lactuca*) biomass, *Journal of Hazardous Materials*. 152: 302-308
41. **Rıdvan Say, Adil Denizli, M Yakup Arica. (2001).** Biosorption of cadmium(II), lead(II) and copper(II) with the filamentous fungus *Phanerochaete chrysosporium*, *Bioresource Technology*. 76: 67-70
42. **Ting Fan, Yunguo Liu, Baoying Feng, Guangming Zeng, Chunping Yang, Ming Zhou, Haizhou Zhou, Zhenfeng Tan, Xin Wang. (2008).** Biosorption of cadmium(II), zinc(II) and lead(II) by *Penicillium simplicissimum*: Isotherms, kinetics and thermodynamics, *Journal of Hazardous Materials*. 160: 655-661
43. **Arzu Y. Dursun. (2006).** A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper(II) and lead(II) ions onto pretreated *Aspergillus niger*, *Biochemical Engineering Journal*. 28: 187-195
44. **Guangyu Yan, Thiruvengkatachari Viraraghavan. (2003).** Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*, *Water Research*. 37: 4486-4496
45. **F.A. Abu Al-Rub, M.H. El-Naas, I. Ashour, M. Al-Marzouqi. (2006).** Biosorption of copper on *Chlorella vulgaris* from single, binary and ternary metal aqueous solutions, *Process Biochemistry*. 41: 457-464
46. **Augustine E. Ofomaja. (2010).** Equilibrium studies of copper ion adsorption onto palm kernel fibre, *Journal of Environmental Management*. 91: 1491-1499
47. **Ping Xin Sheng, Yen-Peng Ting, J.Paul Chen, Liang Hong. (2004).** Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms, *Journal of Colloid and Interface Science*. 275: 131-141
48. **Ahmet Sari, Mustafa Tuzen. (2008).** Biosorption of cadmium(II) from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Hazardous Materials*. 157: 448-454
49. **Daniel Schmitt, Andreas Müller, Zsuzsa Csögör, Fritz H Frimmel, Clemens Posten. (2001).** The adsorption kinetics of metal ions onto different microalgae and siliceous earth, *Water Research*. 35:

779-785

50. **Katarzyna Chojnacka, Andrzej Chojnacki, Helena Górecka. (2005).** Biosorption of Cr<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions by blue-green algae *Spirulina* sp.: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process, *Chemosphere*. 59: 75-84
51. **Ahmet Sari, Durali Mendil, Mustafa Tuzen, Mustafa Soylak. (2008).** Biosorption of Cd(II) and Cr(III) from aqueous solution by moss (*Hylocomium splendens*) biomass: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal*. 144: 1-9
52. **Thierry Gosset, Jean-Luc Trancart, Daniel R. Thévenot. (1986).** Batch metal removal by peat. Kinetics and thermodynamics, *Water Research*. 20: 21-26
53. **N. Rangsayatorn, E.S. Upatham, M. Kruatrachue, P. Pokethitiyook, G.R. Lanza. (2002).** Phytoremediation potential of *Spirulina* (*Arthrospira*) *platensis*: biosorption and toxicity studies of cadmium, *Environmental Pollution*. 119: 45-53
54. **Z Aksu. (2001).** Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature, *Separation and Purification Technology*. 21: 285-294
55. **Ahmet Sari, Mustafa Tuzen. (2008).** Biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using green alga (*Ulva lactuca*) biomass, *Journal of Hazardous Materials*. 152: 302-308
56. **S.K. Chatterjee, I. Bhattacharjee, G. Chandra. (2010).** Biosorption of heavy metals from industrial waste water by *Geobacillus thermodenitrificans*, *Journal of Hazardous Materials*. 175: 117-125
57. **Zhen Chen, Wei Ma, Mei Han. (2008).** Biosorption of nickel and copper onto treated alga (*Undaria pinnatifida*): Application of isotherm and kinetic models, *Journal of Hazardous Materials*. 155: 327-333
58. **Y.S. Ho, C.T. Huang, H.W. Huang. (2002).** Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern, *Process Biochemistry*. 37: 1421-1430
59. **Yuh-Shan Ho, Augustine E. Ofomaja. (2006).** Biosorption thermodynamics of cadmium on coconut copra meal as biosorbent, *Biochemical Engineering Journal*. 30: 117-123
60. **Jiacheng Shen, Zdravko Duvnjak. (2005).** Adsorption kinetics of cupric and cadmium ions on corncob particles, *Process Biochemistry*. 40: 3446-3454
61. **Zümriye Aksu, İ. Alper İsoğlu. (2005).** Removal of copper(II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp, *Process Biochemistry*. 40: 3031-3044
62. **M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad. (2009).** Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust, *Journal of Hazardous Materials*. 170: 969-977
63. **Anees Ahmad, Mohd. Rafatullah, Othman Sulaiman, Mahamad Hakimi Ibrahim, Yap Yee Chii, Bazlul Mobin Siddique. (2009).** Removal of Cu (II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by adsorption on sawdust of Meranti wood, *Desalination*. 247: 636-646
64. **Sibel Tunali, Tamer Akar, A. Safa Özcan, Ismail Kiran, Adnan Özcan. (2006).** Equilibrium and kinetics of biosorption of lead(II) from aqueous solutions by *Cephalosporium aphidicola*, *Separation and Purification Technology*. 47: 105-112
65. **Jyotsna Goel, Krishna Kadirvelu, Chitra Rajagopal, Vinod Kumar Garg. (2005).** Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies, *Journal of Hazardous Materials*. 125: 211-220

"فروتن و همکاران، استخراج کربنات هیدروکسی آپاتیت از پوست ..."

## Extraction of Carbonate hydroxyapatite from eggshell and its use as adsorbent of heavy metals

Rauf foroutan<sup>1</sup>, Malihe kosarifard<sup>2</sup>, Hossein Esmaeili<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup> BSc Student of Chemical Engineering, Young and Elite Research Club, Islamic Azad University, Bushehr, Iran

<sup>2</sup> MSc of Medical Sciences of Bushehr University, Bushehr, Iran

<sup>3</sup> Assistant professor of chemical engineering, Faculty of Engineering, Bushehr Azad University, Bushehr, Iran

Esmaeili.hossein@iaubushehr.ac.ir

### Abstract

Heavy metal pollution is a major environmental concern. Heavy metals do not decompose in the environment and can influence living of animals, plants and human. Nowadays, many different methods are for the recovery and removal of heavy metals from wastewater and environment. Adsorption process is one of the most widely used methods for the removal of heavy metals. Various adsorbents are used in this process. Eggshells are one of the household and industrial wastes which are produced in large amounts during the year. In this reviewed study, extraction of the carbonate hydroxy apatite from eggshell and its ability to retrieve and remove heavy metals (cadmium, copper and lead) has been investigated.

**Keywords:** Adsorption, Carbonate hydroxyapatite, Egg shell, Heavy metals