مجله ایمنی زیستی
دوره ۷، شماره ۲، زمستان ۱۳۹۳

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

رئوف فروتن [۱]، ملیحه کوثری فرد[۲]، حسین اسماعیلی[۳*]

[۱] کارشناسی مهندسی شیمی، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان دانشگاه آزاداسلامی، بوشهر، ایران

[۲] کارشناسی ارشد دانشگاه علوم پزشکی بوشهر، بوشهر، ایران

[۳] 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 می شود. 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 تخم‌مرغ 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 آپاتیپ از پوست تخم‌مرغ 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 تخم‌مرغ، فلزات سنگین

مقدمه

فلزات سنگین مانند سرب، کادمیوم، جیوه، کروم، نیکل و مس، زیست تخریب‌پذیر نبوده و هر یک از آن‌ها می تواند 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 صنعت خودروسازی، صنایع تولید رنگ برای نساجی و عملیات‌های معدن‌کاری اشاره کرد (۲ و ٤). از فلزات سنگینی که در گروه فلزات سنگین پرخطر قرار دارند، می‌توان به سرب، جیوه، کادمیوم و آرسنیک اشاره کرد (۵ و ٦). آلودگی سرب، موجب نابودی و تخریب محیط شده و می‌تواند موجب مرگ انواع پرندگان و حیوانات شود. هچنین می‌تواند سلامت زندگی انسان را تحت تاثیر قرار دهد. سرب، ماده‌ای

[Downloaded from journalofbiosafety.ir on 2026-11-23]

[DOR: 20.1001.1.27170632.1393.7.2.5.5]

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 باطری‌سازی، 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 به‌مقدار 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 به‌ترتیب برابر ۰/۰۵mg/L و ۰/۱mg/Lگزارش 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 (۱٤ 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 به‌ترتیب برابر ۰/۰۱، ۰/۰۱۵ و ۰/۰۱ میلی‌گرم بر لیتر گزارش شده است (۱٦ 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 به‌ترتیب برابر ۰/۰۵mg/L، ۰/۰۷mg/L و mg/L ۰/۰۰۳ 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 (۲٤ و ۲۵)، سلولز پوست پرتقال (۲٦)، ضایعات کارخانه چای (۲۷)، ضایعات چغندر قند (۲۸) و انواع جلبک‌های دریایی (۲۹) مورد بررسی

[Downloaded from journalofbiosafety.ir on 2026-11-23]

[DOR: 20.1001.1.27170632.1393.7.2.5.5]

قرار گرفته است.

پوست تخم‌مرغ یکی از ضایعات خانگی و صنایع غذایی محسوب می‌شود که به میزان زیادی در طول سال تولید می‌شود. در این مطالعه بازنگری شده، چگونگی تولید و استخراج کربنات هیدروکسی آپاتیپ از پوست تخم‌مرغ 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 سوراخ‌ها۳۰) دانه‌بندی شد. سپس پوست تخم مرغ زائد را با نسبت مولی۱:۱ به محلول تجاری H_3PO_4 اضافه شد و به‌مدت ۲ تا ۳ ساعت در PH 1-3 و در دمای ۳۱۳-۳۰۳ درجه کلوین درون محلول قرار گرفت. واکنش صورت گرفته شده بصورت زیر می‌باشد:

$$CaCO_3 + H_3PO_4 = CaHPO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$$

پس از گذشت مدت زمان ذکر شده، موادی که درون محلول حل نشده‌اند، به‌وسیله فیلتراسیون از محلول بازیابی و جدا شد. سپس $Ca(OH)_2$ به محلول اضافه شد و محلول به مدت ۲٤ ساعت در دمای ۳۳۳-۳۲۳ درجه کلوین 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 می‌باشد:

$$CaHPO_4+CO_2+Ca(OH)_2 \rightarrow Ca_{10}\{(PO_4)_{6-x}, (CO_3.OH)x\}(OH_2)$$

در نهایت، سوسپانسیون خشک و پودر شد و به وسیله الک (اندازه سوراخ۳۰) دانه‌بندی و نمونه برداری شد (۳۰).

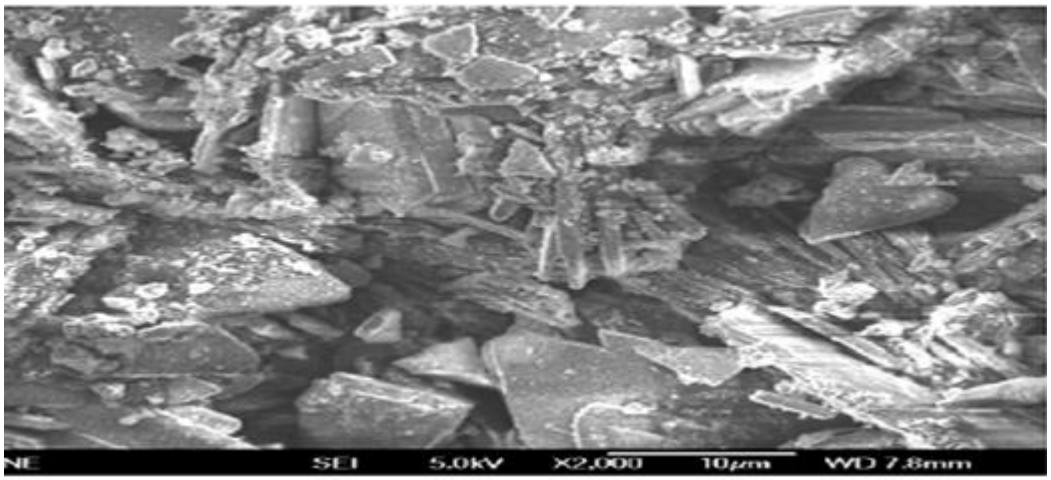
بررسی خواص هیدروکسی آپاتیت تولید شده

بررسی خواص سطحی هیدروکسی آپاتیت

برای بررسی نفوذ و سوراخ‌های 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 عکس‌برداری و مورد مطالعه قرار گرفت. اندازه منافذ مختلف هیدروکسی آپاتیت مشاهده شده در شکل ۱ نشان داده شده است (۳۰ و ۳۱).

[Downloaded from journalofbiosafety.ir on 2026-11-23]

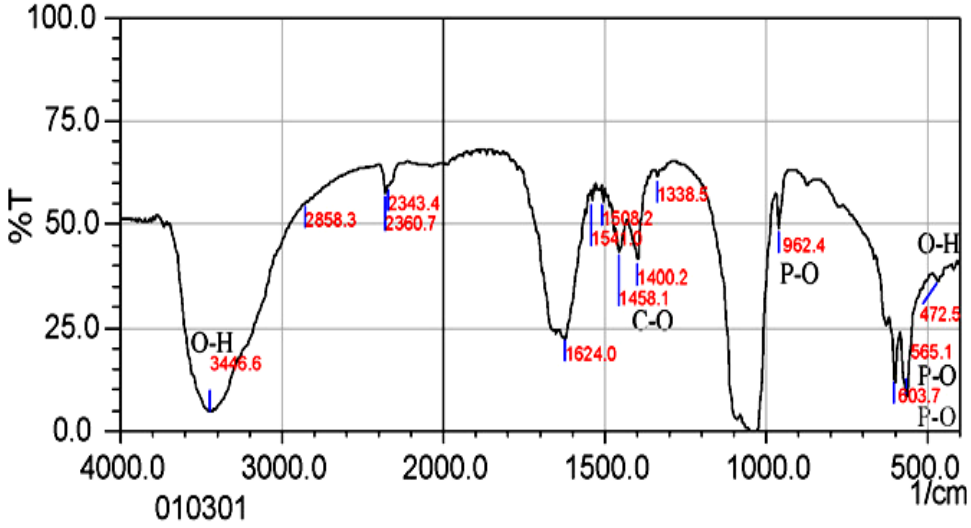
[DOR: 20.1001.1.27170632.1393.7.2.5.5]



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

ویژگی و ترکیبات شیمیایی هیدروکسی آپاتیت

طیف FTIR هیدروکسی آپاتیت در شکل ۲ نشان داده شده است. در محدوده $3446.6cm^{-1}$ پیک پهن و عریضی قابل مشاهده است که مربوط به گروه OH– می‌باشد. همچنین در محدوده $962.4cm^{-1}$ و 472.5 cm^{-1} ارتعاش‌هایی مشاهده شده است که به‌ترتیب مربوط به PO_4^{3-}، v1 و v2 می‌باشد. پیک موجود در ناحیه $603.7cm^{-1}$ و $565.1cm^{-1}$ به ترتیب ارتعاش‌های گروه PO_4^{3-} و v4 را نشان می‌دهد. زنجیر و باند در محدوده $1458.1cm^{-1}$ و $1400.2cm^{-1}$ به جذب گروه 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 CO_3^{2-} در هیدروکسی آپاتیت است (۳۱). ترکیب شمیایی هیدروکسی آپاتیت تولید شده از پوست زائد تخم‌مرغ در جدول ۱ گزارش شده است (۳۰).



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

[Downloaded from journalofbiosafety.ir on 2026-11-23]

[DOR: 20.1001.1.27170632.1393.7.2.5.5]

جدول ۱- ترکیبات شیمیایی کربنات هیدروکسی آپاتیت

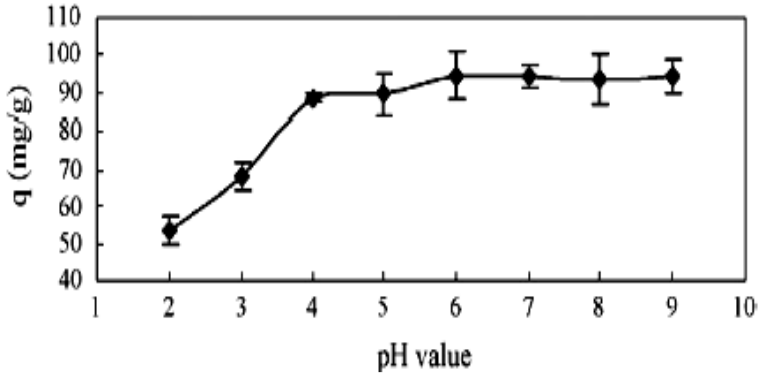
Constituent	Wt.%
Ca as Wollastonite	33.03
O as SiO_2	46.61
C as $CaCO_3$	10.30
P as GaP	10.06

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

اثرpH اولیه بر بازدهی جذب فلزات

بازیابی یون فلزات سنگین از محلول‌های آبی به‌وسیله فرآیند جذب سطحی، به‌طور 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 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 ۳٤).

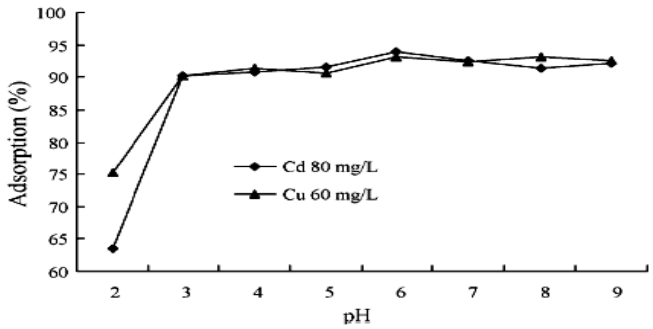
اثر pHهای مختلف بر بازدهی جذب یون سرب، مس و کادمیوم به ترتیب در شکل‌های ۳ و ٤ نشان داده شده است.



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

[Downloaded from journalofbiosafety.ir on 2026-11-23]

[DOR: 20.1001.1.27170632.1393.7.2.5.5]

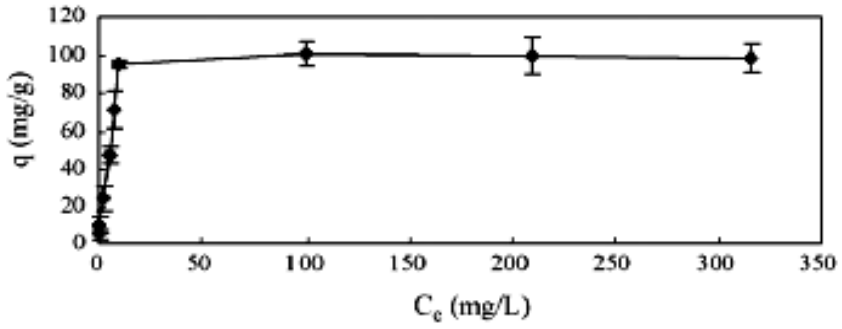


شکل ۴- اثر pH در جذب یون مس و کادمیوم به وسیله کربنات هیدروکسی آپاتیت (۳۰)

با توجه به شکل‌های ۳و ٤ میزان جذب یون فلزات در pHهای پایین، کم می‌باشد. زیرا در pHهای 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، به‌وسیله 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=٦، مقدار جذب یون فلزات سنگین دوباره کاهش می‌یابد و میزان بازدهی جذب، تقریبا با هم برابر هستند. بنابراین بهترین pH برای بازیابی و حذف فلزات سنگین از محلول آبی ٦ تعیین شد.

اثر غلظت اولیه یون فلزات درون محلول آبی بر بازدهی جذب

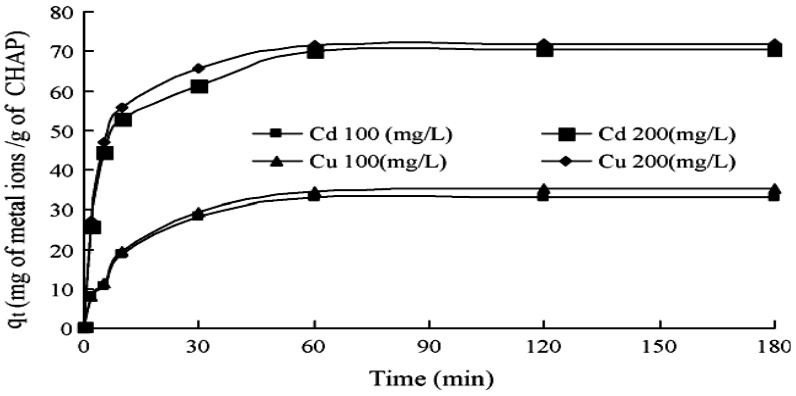
در فرآیندهای جذب سطحی که بصورت ناپیوسته انجام می‌شوند، غلظت اولیه یون فلزات در محلول نقش کلیدی در انتقال جرم بین محلول و فاز جامد ایفا می‌کند (۳۵). اثر غلظت اولیه یون سرب، مس و کادمیوم، بر بازدهی فرآیند جذب به وسیله کربنات هیدروکسی آپاتیت، به‌ترتیب در شکل‌های ۵ و ٦ نشان داده شده است.



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

[Downloaded from journalofbiosafety.ir on 2026-11-23]

[DOR: 20.1001.1.27170632.1393.7.2.5.5]

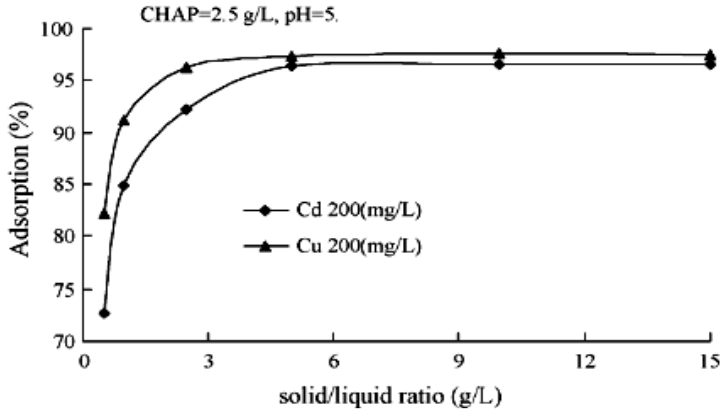


شکل ۶- اثر غلظت اولیه یون کادمیوم و مس بر بازدهی فرآیند جذب (۳۰)

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 اولیه‌ی یون‌های فلزات سنگین درون محلول کاهش می‌یابد و این عوامل، باعث کاهش میزان جذب فرآیند می‌شود. این 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.



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

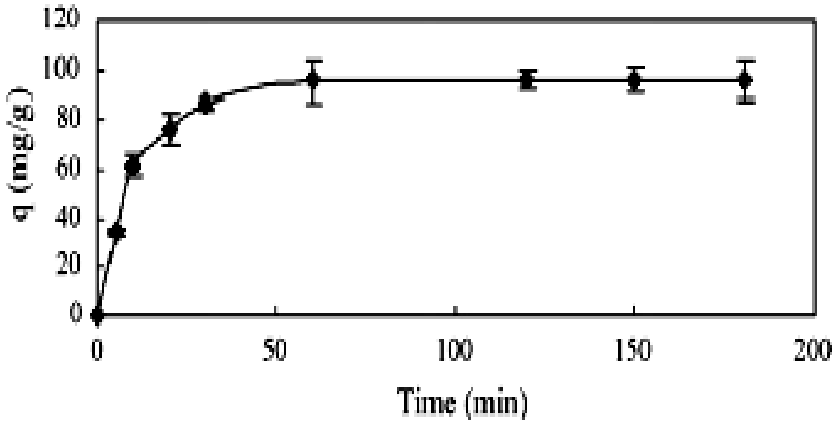
[Downloaded from journalofbiosafety.ir on 2026-11-23]

[DOR: 20.1001.1.27170632.1393.7.2.5.5]

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 ۵g/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 به‌هم چسبیده شدن ذرات جاذب اشاره کرد. زیرا با برخورد ذرات جاذب، ذرات آن می‌تواند به‌هم بپیوندند که این عامل، باعث کاهش سایت‌های فعال موجود برای حذف یون فلز موجود درون محلول آبی می شود.

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 ٦ نشان داده شده است.



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

با توجه به شکل‌های ٦ 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

[Downloaded from journalofbiosafety.ir on 2026-11-23]

[DOR: 20.1001.1.27170632.1393.7.2.5.5]

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 ٦٠ 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:

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

این معادله اغلب در فرم خطی بصورت‌های گوناگونی نوشته می‌شود که انواع فرم خطی آن بصورت زیراست که در معادله های زیر بیان شده است (٣٧ و ٣٨):

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

$$1/qe=(1/KLqmax)1/Ce + 1/qmax \quad (3)$$

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

$$q_e/C_e= K_Lq_{max} – K_Lq_e \quad (5)$$

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

در جدول ٢ 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 ٢ 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.

[Downloaded from journalofbiosafety.ir on 2026-11-23]

[DOR: 20.1001.1.27170632.1393.7.2.5.5]

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]
Corncob	---	---	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]

نتیجه‌گیری

آلودگی فاضلاب و منابع آبی به فلزات سنگین خطرناک، یکی از مهم‌ترین مسائل و مشکلات برای محیط زیست به شمار می‌رود. برای بازیابی و حذف فلزات سنگین، روش‌ها و تکنیک‌های متداولی وجود دارد که می‌توان به‌مواردی 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، می‌توان از انواع جاذب‌ها استفاده کرد که بیشترین جاذب مورد استفاده، کربن فعال می‌باشد. به دلیل هزینه بالای این ماده جاذب، امروزه تلاش‌ها و اقدامات زیادی در جهت یافتن جاذب‌های طبیعی و ارزان قیمت صورت گرفته است.

در این بررسی بازنگری شده، حذف فلزات سنگین (سرب، کادمیوم و مس) از محلول‌های آبی با استفاده از بیوجاذب کربنات هیدروکسی آپاتیت استخراج شده از پوست تخم‌مرغ مورد بررسی قرار گرفت. این بیوجاذب، دارای ظرفیت جذب بالایی برای حذف یون فلزات سرب، کادمیوم و مس می‌باشد. بنابراین از این بیوجاذب می‌توان در بازیابی و حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی به خوبی بهره برد و مورد استفاده قرار داد.

[Downloaded from journalofbiosafety.ir on 2026-11-23]

[DOR: 20.1001.1.27170632.1393.7.2.5.5]

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 annuum, 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 Nabarlatz, 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. Seshaiah. (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).**

[Downloaded from journalofbiosafety.ir on 2026-11-23]

[DOR: 20.1001.1.27170632.1393.7.2.5.5]

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. (200**2).** 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 ZnCl2 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 İşoğlu. (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

[Downloaded from journalofbiosafety.ir on 2026-11-23]

[DOR: 20.1001.1.27170632.1393.7.2.5.5]

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 ZnCl2 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 Sarı, 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 Sarı, 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 Arıca. (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, Thiruvenkatachari 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 Sarı, 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:

[Downloaded from journalofbiosafety.ir on 2026-11-23]

[DOR: 20.1001.1.27170632.1393.7.2.5.5]

779-785

50. Katarzyna Chojnacka, Andrzej Chojnacki, Helena Górecka. (2005). Biosorption of Cr3+, Cd2+ and Cu2+ 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 Sarı, 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. (200**5).** Adsorption kinetics of cupric and cadmium ions on corncob particles, Process Biochemistry. 40: 3446-3454

61. Zümriye Aksu, İ. Alper İşoğlu. (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

[Downloaded from journalofbiosafety.ir on 2026-11-23]

[DOR: 20.1001.1.27170632.1393.7.2.5.5]

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

Rauf foroutan[1], Malihe kosarifard[2], Hossein Esmaeili[3*]
[1] BSc Student of Chemical Engineering, Young and Elite Research Club, Islamic Azad University, Bushehr, Iran
[2] MSc of Medical Sciences of Bushehr University, Bushehr, Iran
[3] 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

[Downloaded from journalofbiosafety.ir on 2026-11-23]

[DOR: 20.1001.1.27170632.1393.7.2.5.5]