

حذف سیانید به وسیله پوسته تخم مرغ به عنوان جاذب ارزان قیمت

قربان عسگری^۱، عبدالملکب حیدر محمدی^۱، امیر شعبانلو^{۲،*}، جمال مهرعلی پور^۱

^۱ گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی همدان

^۲ کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی همدان

* نویسنده مسئول: همدان، روبروی پارک مردم، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی همدان، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی همدان، کمیته تحقیقات دانشجویی ایمیل: jamalmehralipour@yahoo.com

مقاله پژوهشی

چکیده

مقدمه و هدف: یون سیانید از رادیکال کربن- نیتروژن تشکیل شده که ترکیب بسیار سمی و خطرناک برای سلامتی انسان و سایر ارگانیسم‌ها محسوب می‌گردد. در این مطالعه کارایی پوسته تخم مرغ در حذف سیانید از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه تجربی، قابلیت پوسته تخم مرغ جذب سیانید مورد ارزیابی قرار گرفت. در هر مرحله از آزمایشات، ۱۰۰ میلی لیتر از محلول سیانید با غلظت اولیه مشخص و pH معین در دستگاه شیکر- انکوباتور شیک داده شد. تاثیر پارامترهای مختلف، (۱۱-۳ pH، زمان واکنش ۵-۶۰ دقیقه)، غلظت اولیه سیانید (۵۰-۱۵۰ میلی گرم در لیتر) و دوز جاذب (۲۵-۰/۲۰ گرم) مورد بررسی قرار گرفت. ساختار شیمیایی جاذب توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی ساخت شرکت فیلیپس مدل XL-3۰ و همچنین آنالیز EDX صورت گرفت. مساحت سطح ویژه و پورسایز پوسته تخم مرغ با ایزووترم BET و BJH مورد سنجش قرار گرفت. غلظت قبل و بعد از انجام فرایند جذب توسط روش تیتراسیون ذکر شده در استاندارد متد اندازه گیری شد.

یافته‌ها: آنالیز پوسته تخم مرغ با روش EDX نشان داد که بخش عمده‌ای از کلسیم تشکیل شده است و سایر ترکیبات آن شامل منیزیم، آهن، آلومینیوم و سیلیکات است. نتایج آزمایش بیانگر آن است که بالاترین راندمان جذب سیانید در ۱۱ pH = میزان دوز جاذب برابر ۵/۰ گرم، زمان تماس ۴۰ دقیقه و غلظت اولیه سیانید برابر ۵۰ میلی گرم در لیتر رخ می‌دهد. بررسی سینتیک جذب نشان داد که از سینتیک جذب شبه درجه دو تبعیت می‌کند. ایزووترم جذب سیانید در پوسته تخم مرغ نیز از مدل لانگمویر تبعیت می‌کند.

بحث و نتیجه گیری: با توجه به نتایج، پوسته تخم مرغ به عنوان مواد زائد، یک جاذب با راندمان بالا و هزینه کم گزینه مناسب برای حذف سیانید از فاضلاب صنعتی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: پوسته تخم مرغ، جذب، سیانید، ایزووترم، سینتیک

ظرفیتی، ویجاپاراگاآوان و همکارانشان در سال ۲۰۰۵ در زمینه حذف مس، سرب و نیکل، و همچنین آرامی و همکارانشان در سال ۲۰۰۶ در زمینه حذف رنگ دایرکت قرمز ۸۰ نشان داد پوسته تخم مرغ جاذب موثر در حذف این آلاینده ها می باشد (۱۶-۱۸). با توجه به سمیت بالای سیانید و انتشار آن در محیط زیست مطالعه حاضر با هدف امکان کاربرد پودر پوسته تخم مرغ بعنوان یک جاذب ارزان قیمت در حذف سیانید از فاصلاب سنتیک انجام شده است.

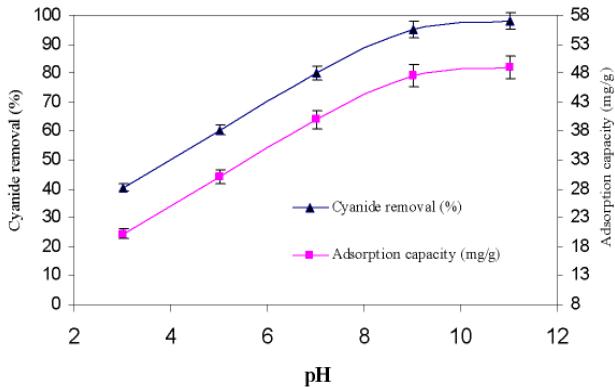
مقدمه

امروزه یکی از مهمترین چالش های پیش روی انسان، آلودگی محیط زیست، مخصوصاً منابع آبی می باشد. منابع آب سطحی و زیر زمینی همواره در معرض آلودگی مختلف می باشد. از شایعترین موارد آلودگی منابع می توان به آلودگی توسط فلزات سنگین و خطرناک اشاره کرد. یکی از مهمترین آلاینده ها سیانید می باشد. حضور سیانید در محیط زیست از دو منبع اصلی منشا می گیرد که شامل منبع طبیعی (تولید سیانید توسط گیاهان و میکرووارگانیسم ها) و منبع انسان ساخت (استفاده در صنایع مختلف) می باشد که باعث ورود غلظت بالایی از سیانید به محیط زیست می شود. سیانید دارای ترکیبات مختلفی است که می توان به سیانات، سیانیت و نیتریل ها اشاره کرد (۱). ترکیبات سیانید بصورت گستره ای در صنایع گوناگون استفاده می شود (۲). از این صنایع می توان به صنایع آبکاری، معادن استخراج طلا و نقره، عکاسی، صنایع ساخت طلا و جواهرات، صنایع تولید آفت کش ها و غیره اشاره کرد. با مصرف سیانید در صنعت، تxmin زده شده است که حدود ۱۴ میلیون کیلوگرم سیانید سالیانه وارد محیط زیست می شود (۳). حضور سیانید در محیط دارای سمیت بالا برای انسان و محیط زیست است (۴). سمیت بالای سیانید برای آنزیم سیتوکروم اکسیداز باعث می شود که از سیانید بعنوان بازدارنده تنفس یاد شود (۵، ۶). تماس کوتاه مدت با سیانید باعث افزایش تعداد دم و بازدم، افزایش ضربان قلب و سایر تاثیرات عصبی می شود و در تماس طولانی مدت باعث کاهش وزن، تاثیر بر روی تیروئید، تخریب دستگاه عصبی و در نهایت مرگ می شود. تماس پوستی با مایع حاوی سیانید باعث ایجاد خشم و جراحت در پوست می شود (۷). در بین ترکیبات سیانید بالاترین سمیت را، یون سیانید و هیدروژن سیانید به خود اختصاص می دهد (۸). همچنین نمک های سیانید سدیم، سیانید پتاسیم و سیانید کلسیم نیز دارای سمیت بالایی هستند. این نمک ها قابلیت اتحلال بالایی در محیط های آبی دارند بنابراین بلافالصه در آب به رادیکال سیانید تجزیه می شوند (۷). میزان دوز کشنده سیانید سدیم و پتاسیم سیانید ۳۰۰-۲۰۰ میلی گرم در لیتر است و همچنین دوز کشنده هیدروژن سیانید ۵۰ میلی گرم در لیتر است (۹، ۱۰). سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا رهنمود تخلیه پساب صنایع حاوی سیانید را تدوین کرده است که این مقدار ۱،۹ میلی گرم در لیتر تعیین شده است (۱۱). روش های مختلفی جهت حذف و بازیافت سیانید از پساب ها مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است که می توان به روش های تبادل یون (۱۲)، اسمز معکوس (۱۳) و غیره اشاره کرد. از معایب این روش ها می توان به هزینه بالای راهبری، نیاز به نیروی ماهر راهبری، نیاز به تجهیزات مکانیکال و الکترونیکی اشاره کرد که این موارد باعث می شود استفاده از روش های فوق در بسیاری از موارد مفروض به صرفه نباشد. یکی از روش های ساده و مورد قبول برای حذف آلاینده ها فرایند جذب سطحی می باشد. جذب سطحی یکی از روش های کارآمد در حذف سیانید بوده که از جاذب های متعدد نظریه کربن فعال، کربن فعل اصلاح شده با آهن، مس، نیکل و نقره، شلتوك برنج، پوسته حلزون، دی اکسید تیتانیم و پیروولیت استفاده گردیده است (۱۴، ۱۵). با توجه به هزینه بالای کربن فعل و احیای آن در سال های اخیر بکارگیری جاذب های ارزان قیمت و در دسترس پوسته تخم مرغ است که دارای ساختار کلسیم ارزان قیمت و در دسترس پوسته تخم مرغ است که دارای ساختار کلسیم هیدروکسی آپاتیت بوده و به دلیل ساختار حفره ای می تواند به عنوان جاذب مناسب در حذف آلاینده ها استفاده شود (۱۶). بررسی های انجام شده توسط چونجاناک در زمینه کاربرد پوسته تخم مرغ به عنوان جاذب در حذف کروم ۳

مواد و روش ها

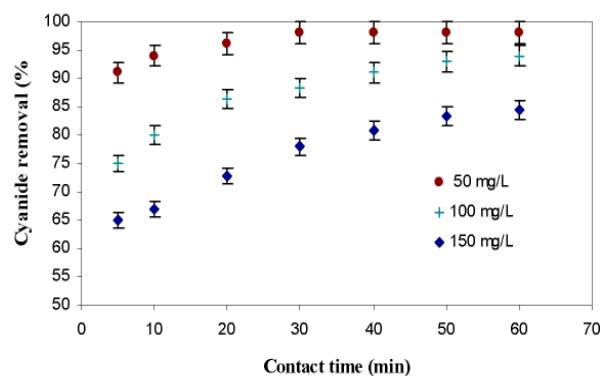
این مطالعه تجربی به صورت ناپیوسته و با استفاده از پودر سیانید سدیم محصول شرکت آلدریچ در آزمایشگاه شیمی محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان در سال ۱۳۹۱ انجام شد. جهت انجام مطالعه ابتدا سیانید با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر بعنوان محلول مادر از حل کردن سیانید سدیم در آب مقطر تهیه گردید. محلول های سیانید در غلظت های مورد نیاز از محلول مادر تهیه گردید. سنجش غلظت سیانید در نمونه های اولیه و تصفیه شده با پوسته تخم مرغ از روش تیتراسیون با نیترات نقره با روش ذکر شده در کتاب استاندارد متند صورت گرفت. آزمایش ناپیوسته جذب با استفاده از ارلنها ۲۵۰ میلی لیتری و در حضور جرمها می مختلف پوسته تخم مرغ (۱، ۰/۷، ۰/۵، ۰/۳، ۰/۱) در حجم ۱۰۰ میلی لیتر از محلول حاوی سیانید انجام شد. جهت اختلاط نمونه ها از شیکر انکوباتور (ساخت شرکت پارس آزما) با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه استفاده شد. جهت تعییر pH نمونه های مورد بررسی از آسید سولفوریک یا سود ۵/۰ نرمال استفاده گردید. غلظت اولیه سیانید در نمونه ها در محدوده ۱۵۰-۵۰ میلی گرم در لیتر بود. پوسته تخم مرغ از قنادی ها و شیرینی بزی ها که بعنوان مواد زاید هستند جمع آوری شدند. ابتدا چندین بار با آب مقطر شسته شده و پس از خشک کردن در آون با الک های استاندارد ASTM با اندازه متش پنجم نرم افزار Belsorp ژاپن استفاده شد. مشخصات ساختار ظاهری با میکروسکوپ الکترونی روپوشی مجهز به EDX شرکت فیلیپس تعیین شد. گروههای عاملی سطحی جاذب، قبل و بعد از جذب با استفاده از Emmett-Teller (Emmett-Teller) تعیین شد. در این مطالعه اثر پارامترهای مختلف نظریه غلظت اولیه (۵۰-۱۵۰ میلی گرم در لیتر)، pH (۱۱-۳) و اکشن (۲-۲/۲۵ گرم در لیتر) و زمان تماس (۵-۶۰ دقیقه) بررسی شد. تعیین میزان سیانید جذب شده در واحد جرم جاذب بر اساس معادله ۱ انجام شد. جهت تعیین ایزوترم جذب سیانید در پوسته تخم مرغ از معادلات مدل های جذب فرونالیچ، لانگمیر و رادکوویچ استفاده گردید. همچنین pH_{pzc} جاذب که به عنوان یکی از خصوصیات و پیزگی مهم جاذب تلقی می شود تعیین گردید. جهت تعیین این ویژگی جاذب، از ۶ ارلن که در هر کدام ۳۰ میلی لیتر سدیم کلراید ۰،۱ مولار ریخته شده است و pH در محدوده ۲ تا ۱۲ تنظیم گردید. سپس ۵ ساعت بر روی میکسر با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه قرار داده شدند. پس از گذشت این مدت زمان نمونه ها را با استفاده از کاغذ صافی و اتمن با پور سایز ۴۵ میکرون صاف کرده و pH_{pzc} هر نمونه با pH متر دیجیتالی قرائت شد (۱۹). جهت تعیین pH_{pzc} مقدار pH اولیه و نهایی را بر روی

میزان جذب افزایش می یابد و در pH برابر ۱۱ به ۹۸ درصد می رسد. ظرفیت جذب پوسته تخم مرغ در pH برابر ۱۱، ۰/۵ گرم میلی گرم بر گرم تعیین شد. با توجه به نتایج این مرحله pH ۱۱ به عنوان بهینه انتخاب شد.



نمودار ۱: تاثیر pH در فرایند جذب سیانید با پوسته تخم مرغ (غلظت اولیه سیانید ۵۰ میلی گرم در لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه، دوز جاذب ۰/۵ گرم در لیتر)

تأثیر زمان تماس و غلظت سیانید بر فرایند جذب: همانطوریکه نمودار ۲ نشان می دهد راندمان حذف سیانید با افزایش غلظت اولیه سیانید کاهش و با افزایش زمان تماس افزایش داشته است. همانطوریکه نتایج نشان می دهد بعد از ۴۰ دقیقه زمان تماس راندمان حذف ثابت شد. بنابراین زمان تماس ۴۰ دقیقه به عنوان زمان تماس بهینه در ادامه مراحل آزمایش انتخاب شد.



نمودار ۲: تاثیر غلظت سیانید و زمان تماس در فرایند جذب (pH=۱۱، دوز جاذب ۰/۵ گرم در لیتر)

تأثیر دوز جاذب بر فرایند جذب: نتایج حاصل از بررسی تاثیر دوز جاذب در نمودار ۳ نشان داد شده است. نتایج نشان می دهد که با افزایش جرم جاذب از ۰/۲۵ ۰/۰ گرم به ۰/۵ گرم در لیتر میزان حذف سیانید در محلول از ۷۷٪ به ۹۸٪ افزایش یافته است. هرچند با افزایش میزان جاذب راندمان حذف سیانید افزایش یافته اما نتایج نمودار ۳ میوید آن است که با افزایش میزان جاذب مقدار آنینه جذب شده در واحد جرم جاذب کاهش می یابد به طوریکه بر اساس این محاسبات دوز مناسب جاذب در حد ۰/۵ گرم در لیتر تعیین و در سایر بخش‌های مطالعه مورد استفاده قرار گرفت.

نمودار رسم و نقطه تلاقی این دو pH به عنوان pH_{Hpzc} تعیین گردید.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{رابطه ۱}$$

که در آن :

(mg/g) : ظرفیت جذب میلی بر گرم

(mg/lit) : غلظت اولیه سیانید در محلول

(mg/lit) : غلظت تعادلی سیانید

(lit) : حجم نمونه شیک شده

(g) : جرم جاذب

یافته ها

تعیین ساختار جاذب مورد استفاده با تکنیک های متداول، از مهمترین مسائلی است که در مطالعات جذب بایستی مورد توجه قرار گیرد. نتایج حاصل از EDX در جدول ۱ نشان داده شده است. همانطوریکه نتایج نشان می دهد مهمترین اجزای تشکیل دهنده پوسته تخم مرغ کلسیم، منیزیم، سیلیس، آهن، گوگرد و سایر ترکیبات است که به ترتیب ۸۱، ۸۴، ۱، ۸۶، ۱، ۷۶، ۰، ۸، ۱۲، ۱۸ و ۱، ۵۶ درصد از ساختار پوسته تخم مرغ را تشکیل می دهند. بررسی ساختار پوسته تخم مرغ نشان می دهد قسمت عمده این جاذب از کلسیم تشکیل شده است.

| مقدار | جزء / مشخصه |
|------------|-----------------------------------|
| 81/84 درصد | کلسیم |
| 1/76 درصد | منیزیم |
| 1/86 درصد | سیلیس |
| 0/8 درصد | آهن |
| 12/18 درصد | گوگرد |
| 1/56 درصد | سایر ترکیبات (آلومینیم، منگنز...) |

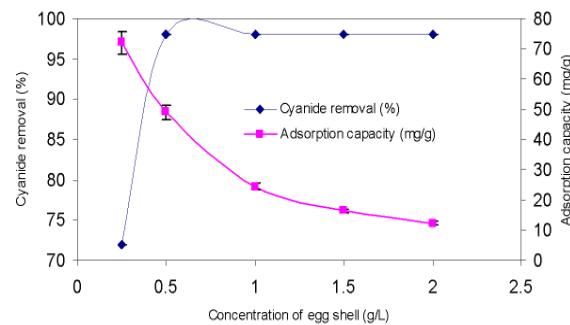
جدول ۱: اجزای تشکیل دهنده پوسته تخم مرغ

نتایج حاصل تعیین BET نشان داد سطح ویژه این جاذب حدوداً ۲/۰۵۵ متر مربع بر گرم می باشد. نتایج بررسی گروههای عاملی سطحی وجود گروههای عاملی N-H، O-H، C-O، C-H را در سطح این جاذب نشان داد. در این مطالعه pH_{Hpzc} پودر پوسته تخم مرغ ۹ تعیین شد.

تأثیر pH بر فرایند جذب:

نتایج بررسی تاثیر pH در جذب سیانید با پوسته تخم مرغ در نمودار ۱ نشان داده شده است. مطابق نتایج نمودار ۱ با افزایش pH

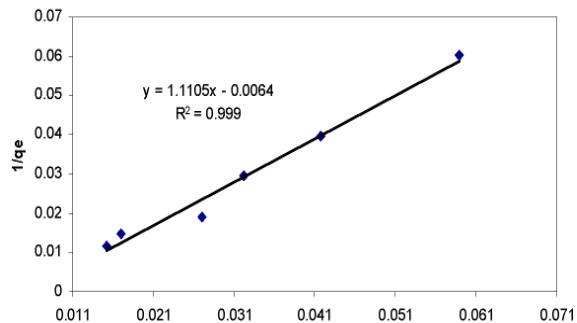
یکی از مهمترین عوامل محیطی موثر در میزان جذب آلاینده‌ها در سطوح جامد وضعیت پراکندگی بارهای سطحی مثبت و منفی در سطح جاذب می‌باشد که تابعی از pH محیط واکنش است. این عامل با تغییر در تعادل بارهای الکتریکی میزان جذب آلاینده‌ها مختلف را در سطوح متعدد تحت تاثیر قرار می‌دهد. بر همین اساس تعیین تاثیر این پارامتر در جذب آلاینده‌ها مختلف توسط جاذبهای گوناگون ضروری است. نتایج حاصله از این مطالعه نشان می‌دهد (نمودار ۱) که تغییرات pH محیط بر راندمان حذف سیانید تاثیرگذار است و افزایش آن از ۳ به ۱۱ باعث افزایش میزان جذب سیانید pHZPC می‌گردد. علت این پدیده به ساختار آئیونی سیانید و pHZPC پوست تخم مرغ ارتباط دارد. بررسی‌ها نشان می‌دهد در pH معادل با pHZPC بارهای الکتریکی موجود در سطح جاذب دارای تعادل بوده اما در pH بالاتر و پایین تر از pHZPC بار الکتریکی سطحی غالب در سطح جاذبهای صورت منفی یا مثبت حضور دارد که این شرایط به همراه شرایط آئیونی یا کاتیونی آلاینده مورد نظر راندمان حذف را تحت تاثیر قرار می‌دهد. بر اساس نتایج این مطالعه که pHZPC پوست مرغ معادل ۹ تعیین گردید می‌توان گفت که در pH بالاتر از ۹ بار سطحی غالب در سطح پوست تخم مرغ منفی است که این امر به دلیل تجمع آئیونهای هیدروکسیل در سطح جاذب و افزایش تعداد بارهای منفی مرتبط است. به دلیل اینکه سیانید هم ماهیت آئیونی دارد برآیند تاثیر شرایط حاکم منجر به افزایش میزان جذب سیانید شده است. زیرا ماهیت آئیونی آلاینده مورد نظر از یک سو و افزایش pH محیط که مovid تجمع بارهای الکتریکی منفی در سطح جاذب است منجر به تبادل آئیون میان جاذب و آلاینده شده که منجر به افزایش راندمان جذب سیانید می‌گردد. بررسی گروه‌های عاملی در سطح پوسته تخم مرغ نشان داد O-H، C-O-C-H و O-N-H عمده گروه‌های عاملی در سطح این جاذب می‌باشند. نتایج بررسی این گروه‌های عاملی بعد از سیانید نشان داد بیشترین تغییر در طول موج ۳۶۰۰ تا ۳۴۰۰ حاصل شد. این محدوده طول موج نشان دهنده گروه‌های عاملی O-H می‌باشد. این نتایج مovid آن است که سیانید با گروه‌های عاملی O-H در سطح جاذب تبادل یافته و حذف می‌شود. بنابراین میتوان گفت فرایند تبادل یون مکانیزم برتر در جذب سیانید بر روی پوسته تخم مرغ است. مطالعات انجام شده توسط دویسی در سال ۲۰۰۶ (۲۱) نشان داده است که در pH بالاتر از ۱۰ سیانید آزاد گونه غالب است که دارای بار الکتریکی منفی است و مطالعات موسوی و همکارانش (۲۲) نشان داد که جذب سیانید در pH < pH_{HZPC} از مکانیزم تبادل یونی تبعیت می‌کند. هرچند شرایط انجام آزمایش متفاوت است اما پایه و اساس تاثیر pH در روند جذب سیانید کاملاً مطابقت دارند. تعیین تاثیر غلظت اولیه آلاینده ورودی به سیستم‌های جذب یکی از مهمترین پارامترهایی است که باید در سیستم‌های جذب مورد بررسی قرار گیرد. نتایج این مطالعه نشان داد که با افزایش غلظت اولیه سیانید تا حد ۵۰ میلی گرم در لیتر میزان جذب افزایش یافته اما در مقادیر بالاتر از آن افزایش غلظت اولیه آلاینده تاثیری در میزان جذب نداشته است. نتایج مشابهی توسط موسوی و همکارانش در سال ۲۰۱۰ در جذب سیانید بروی پوسته گزارش شده است (۲۲). این پدیده ممکن



نمودار ۳: تاثیر در پوسته تخم مرغ در فرایند جذب (غلظت اولیه سیانید ۵۰ میلی گرم در لیتر، زمان تماس ۴۰ دقیقه و pH = ۱۱)

۳-۵ تعیین ایزووترم‌های جذب:

در این مطالعه بعد از تعیین زمان تماس مناسب، دوز جاذب و pH جذب مشخصه‌های مرتبط با ایزووترم جذب آلاینده مورد نظر بر روی جاذب تعیین گردید. داده‌های تجربی تعادل جذب با مدل‌های ایزووترم جذب فرونولیخ، لانگمیر و دوبین راکووبیچ مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی تطبیق داده‌ها با این مدل‌های جذب از حالتهای خطی معادلات کلی این مدل‌ها استفاده شد. نتایج نشان داد فرایند جذب سیانید بروی پوست تخم مرغ از ایزووترم لانگمیر تبعیت می‌کند (نمودار ۴) و مقادیر ضرایب ثابت b و حداقل ظرفیت جذب به ترتیب معادل ۰/۰۴۴ و ۰/۲۵ میلی گرم بر گرم می‌باشد. فاکتور بدون بعد یا ضریب جداسازی نیز ۰/۱۵ تعیین شد.



نمودار ۴: ایزووترم‌های جذب سیانید بروی پوسته تخم مرغ

بحث و نتیجه گیری

تعیین ترکیبات موجود در ساختار یک جاذب یکی از مهمترین نکات مورد توجه در فرایند جذب است که باید مورد توجه قرار گیرد. براساس نتایج حاصله از این مطالعه می‌توان نتیجه گیری کرد که ترکیب غالب در ساختار این جاذب کلسیم می‌باشد که حدود ۸۱/۸۴ درصد ساختار جاذب مورد استفاده را تشکیل می‌دهد. در مطالعات انجام شده توسط تسانی و همکاران در سال ۲۰۰۶ و هچینین مطالعه صورت گرفته توسط کاتارزینا و همکاران در سال ۲۰۰۵ ترکیب اصلی پوسته تخم مرغ کلسیم گزارش گردیده است (۲۰، ۱۷). در مطالعات جذب با توجه به اینکه پدیده غالب و مورد توجه چهت حذف آلاینده‌ها در سطح مواد جاذب رخ می‌دهد. خصوصیات سطحی جاذبهای و عوامل موثر در وضعیت این سطح نقش بسیار مهمی در جذب خواهد داشت.

نقره ($22/4 \text{ mg/g}$) و کربن فعال ساده (7 mg/g) دارای ظرفیت جذب بیشتری میباشد. این نتایج نشان میدهد اگرچه سطح ویژه پوسته تخم مرغ ($2,055 \text{ mg/m}^2$) کمتر از کربن فعال است، اما وجود گروههای عاملی موثر در حذف سیانید در سطح پوسته تخم باعث افزایش ظرفیت جذب این جاذب در مقایسه با سایر جاذبهای شده است. در این خصوص نتایجی مشابهی توسط گوپتا و همکارانش در سال ۲۰۱۲ گزارش شده است (۲۴). این محققین گزارش نموده‌اند که جذب سیانید با استفاده کربن فعال تهیه شده از باگاس نیشکر از ایزووترم لانگمویر تبعیت میکند و ظرفیت جذب جاذبهای مورد استفاده در محدوده $10/6-1/94 \text{ mg/g}$ بوده است. مقایسه نتایج این مطالعه با یافته‌های سایر محققین نشان میدهد که ظرفیت جذب جاذب مطالعه شده در این تحقیق با ظرفیت جذب استفاده شده توسط دویسی و همکارانش (۲۱) متفاوت است، اما الگوی جذب و شرایط حاکم بر جذب با نتایج گوپتا و همکارانش (۲۴) مطابقت دارد. مطالعات دیگر گزارش کرده‌اند که جذب سیانید بر روی پیرولیت از ایزووترم فرندلیچ تبعیت میکند که با نتایج این مطالعات متفاوت میباشد. این تفاوت در نوع مدل انطباقی میتواند به خصوصیات سطحی جاذبهای مطالعه شده مربوط گردد (۲۵).

یکی از پارامترهای مهمی که در معادلات جذب برای پیش‌بینی مناسب بودن یا نبودن جذب باشیست تعیین گردد ضریب بدون بعد (RL) می‌باشد که نشان دهنده شرایط جذب آلاینده در سطح جاذب است. اگر RL بزرگتر از یک باشد نشان دهنده نامناسب بودن جذب، اگر RL برابر یک باشد جذب خطی، اگر RL برابر صفر باشد جذب غیر قابل برگشت و اگر RL بین 0 و 1 باشد نشان دهنده جذب مناسب می‌باشد در این مطالعه بر اساس غلظت اولیه استفاده شده و مقدار b ایزووترم لانگمویر مقدار عددی این پارامتر معادل RL معاوی $0/15$ است. تعیین گردید که نشان دهنده جذب مناسب سیانید مطالعه شده $0/10$ است که نشان دهنده جذب اولیه سیانید توسط پوسته تخم مرغ می‌باشد. نتایج این مطالعه با برخی از مطالعات انجام شده تا حدودی متفاوت می‌باشد (۲۶، ۱۳). این تفاوت در نوع مدل انطباقی می‌تواند به خصوصیات سطحی جاذب‌های مطالعه شده مربوط گردد.

براساس نتایج این مطالعه، پوسته تخم مرغ به عنوان یک جاذب می‌تواند در جذب سیانید مورد استفاده قرار گیرد. ظرفیت جذب این جاذب تابع pH ، دوز جاذب، زمان واکنش و غلظت اولیه سیانید در نمونه فاضلاب است. جذب سیانید در pH ‌های بالا بیشتر و با افزایش pH میزان جذب افزایش می‌یابد، به صورتی که راندمان حذف از 98% در $pH = 11$ به 38% در $pH = 3$ کاهش می‌یابد. براساس یافته‌های این مطالعه می‌توان چنین نتیجه گیری کرد که پوسته تخم مرغ یک ماده ارزان قیمت و در دسترس است و پتانسیل مناسبی برای جذب سیانید ($166,25$ میلی گرم در گرم) دارد. از طرفی با توجه به هزینه بالای کربن فعال و جاذب‌های سنتیک اهمیت توجه به توسعه و کاربرد چنین جاذب‌هایی ارزان را ضروری می‌نماید. از آنجائیکه استفاده از یک جاذب منوط به تعیین تاثیر کلیه فاکتورها، اثر متقابل سایر آنیونها و کاتیونها است لازم است مطالعات تکمیلی جهت توسعه استفاده از این جاذب توسط سایر محققین انجام شود.

است به نیروی محركه مورد نیاز جهت غلبه بر مقاومتهاي موجود در برابر حرکت آلاینده از فاز مایع به فاز جامد مرتبط باشد که توسط محققین دیگر نیز گزارش شده است. زیرا غلظتهاي اوليه بالاتر منجر به ایجاد نیروی رانش قابل توجهی کرده که بر مقاومت انتقال جرم آلاینده از فاز محلول به فاز جامد را هر غلبه می‌کند. این پدیده ممکن است به این علت باشد که در غلظتهاي کمتر سیانید، جذب در نواحی ورودی خلل و فرج یا در نواحی نزدیک به دهانه ورودی خلل و حضور فضای کافی برای جذب یک مقدار معین آلاینده جذب سریعتر و با مقدار بیشتری اشباع شده و جذب بیشتر نیازمند نفوذ در بالاتر این نواحی سریعتر اشباع شده و جذب بیشتر نیازمند نفوذ در نواحی عمیق تر خلل و فرج از طریق نفوذ یا عبور از یک مسیر نسبتاً طولانی است که این شرایط منجر به کاهش میزان جذب و سرعت جذب در یک زمان معین می‌گردد (۱۸).

تعیین تاثیر دوز جاذب به دلیل تاثیر آن بر اقتصاد فرآیند جذب جهت طراحی سیستم‌های بزرگ تجاری-صنعتی از مهمترین مسائل مورد توجه در این سیستم‌ها است. همانطوریکه در نمودار ۴ مشاهده می‌گردد هر چند افزایش دوز جاذب منجر به کاهش میزان جذب سیانید سیانید می‌گردد اما این افزایش منجر به غیر اشباع ماندن در واحد جرم جاذب می‌گردد. علت این پدیده به غیر اشباع ماندن برخی از نقاط فعال سطحی می‌تواند مرتبط باشد که نتیجه آن کاهش میزان جذب می‌باشد. افزایش در میزان راندمان حذف به دلیل افزایش سطح قابل دسترس در سیستم است اما کاهش میزان آلاینده جذب شده در واحد جرم جاذب به این دلیل است که افزایش جرم جاذب منجر به همپوشانی سطوح جاذب و تجمع آنها شده که برآیند آن کاهش سطح مفید در دسترس می‌باشد. عسگری و همکارانش (۲۳) گزارش کرده‌اند که عدم افزایش جذب در برابر افزایش دوز جاذب در دوزهای بالاتر جاذب در واحد حجم محلول به این دلیل است که در مقادیر جاذب بیشتر همپوشانی سطح جاذب و تجمع جاذب اتفاق میافتد که برآیند آنها کاهش سطح کل در دسترس و در نتیجه کاهش میزان جذب آلاینده میباشد، زیرا تجمع جاذبهای باعث کاهش مسیر انتشار در طی مرحله انتشار آلاینده در سطوح قابل جذب جاذب شده که نتیجه آن کاهش میزان جذب خواهد بود. از طرفی در چنین شرایطی به دلیل رقابت ایجاد شده میان ملکول‌های آلاینده در اشغال سطوح خالی جاذب، سطوح جاذب به صورت غیر اشباع استفاده شده و تمام ظرفیتهاي آن به صورت بهینه استفاده نمی‌گردد که نتیجه آن کاهش میزان آلاینده جذب شده در واحد جرم جاذب می‌باشد. بر همین اساس تعیین دوز بهینه به منظور جلوگیری از هدر رفت ناخواسته جاذب بسیار مهم است.

تعیین ایزووترم جذب، ظرفیت جذب و پتانسیل جذب مواد جاذب مورد استفاده برای حذف آلاینده‌ها یکی از مهمترین مشخصه‌های مواد جاذب است که در مطالعات جذب باشیست تعیین و محاسبه گردد. نتایج این مطالعه نشان داد که جذب سیانید از مدل لانگمویر تبعیت میکند. بر اساس نتایج حاصله، حداکثر ظرفیت جذب سیانید توسط پوسته تخم مرغ $166/25 \text{ mg/g}$ میباشد. جاذب مورد مطالعه در مقایسه با جاذب‌هایی نظیر کربن فعال اصلاح شده با

Removal of cyanide by eggshell as low-cost adsorbent

Ghorban Asgari 1, AbdolMotaleb Seid Mohammadi 1, Amir shabanlo 1,2, Jamal Mehr Ali Pour 1,2

1 Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

2 Student Research Committee(SRC), Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

Research article

Abstract

Introduction: Cyanides as carbon-nitrogen radicals are very toxic compounds and highly harmful to humans and aquatic organisms. The efficacy of eggshells (ES) was investigated in this research work as an adsorbent for the elimination of cyanide from polluted streams.

Material and Methods: In this experimental study, the capability of ES to adsorb cyanide ions was conducted using a series of batch tests in a shaker-incubator instrument. For each batch run, 100 mL of solution containing a known initial concentration of cyanide and with the preferred level of pH was shacked. The effects of selected parameters such as pH (11-3), reaction time (60-5 min) cyanide concentrations (150-50 mg/L) and the adsorbent dosage (2-0.25 g/L) were investigated on the removal cyanide as a target contaminant. Chemical composition ES were analyzed using a Philips model XL-30 scanning electron microscope (SEM) with energy-dispersive X-ray microanalysis (EDX). The specific surface and pore size distributions of ES were measured via Brunauer-Emmett-Teller (BET) isotherm and Barrett-Joyner-Halenda (BJH) methods using a Micrometrics particle size analyzer. The concentration of cyanide in solution before and after treatment was determined using the titrimetric method as described in the standard methods.

Results: Analysis of the ES component using the EDX technique showed that the main part of it consisted of calcium and its other components were magnesium, iron, aluminum and silicate. The experimental data showed that the maximum cyanide removal occurred at pH of 11, adsorbent dose (0.5 g/L) and 40 min contact time. The kinetic evaluation indicated that the pseudo-second-order kinetic had the best fit to the experimental results predicting a chemisorption process. The equilibrium adsorption of cyanide onto ES was well represented by the Langmuir equation.

Conclusion: As a result, ES as waste materials was revealed as a very efficient and low-cost adsorbent and a promising option for removing cyanide from industrial wastewaters.

Key Words: Eggshells, Adsorption, Cyanide, Isotherm, Kinetic

منابع

1. Donato DB, Nichols O, Possingham H, Moore M, Ricci PF, Noller BN. A critical review of the effects of gold cyanide-bearing tailings solutions on wildlife. *Environment International*. 84-974:(7)33;2007.
2. Patil YB, Paknikar KM. Development of a process for biodegradation of metal cyanides from waste waters. *Process Biochemistry*. 51-1139:(10)35;2000.
3. Hilson G, Monhemius AJ. Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future? *Journal of Cleaner Production*. 13-12)1167-2006:1158).
4. Dash RR, Balomajumder C, Kumar A. Removal of cyanide from water and wastewater using granular activated carbon. *Chemical Engineering Journal*. 13-408:(3)146;2009.
5. Smith LLR. Acute and chronic toxicity of HCN to fish and invertebrates: Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, Environmental Research Laboratory; 1979.
6. Manar R, Bonnard M, Rast C, Veber A-M, Vasseur P. Ecotoxicity of cyanide complexes in industrially contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*. 77-369:(0)197;2011.
7. Dai X, Simons A, Breuer P. A review of copper cyanide recovery technologies for the cyanidation of copper containing gold ores. *Minerals Engineering*. 13-1:(1)25;2012.
8. Dash RR, Gaur A, Balomajumder C. Cyanide in industrial wastewaters and its removal: A review on biotreatment. *Journal of Hazardous Materials*. 11-1:(1)163;2009.
9. Soto H, Nava F, Leal J, Jara J. Regeneration of cyanide by ozone oxidation of thiocyanate in cyanidation tailings. *Minerals Engineering*. 81-273:(3)8;1995.
10. Kepa U, Stanczyk-Mazanek E, Stepniak L. The use of the advanced oxidation process in the ozone + hydrogen peroxide system for the removal of cyanide from water. *Desalination*. 2008 93-187:(3-1)223;/1/3.
11. Aitimbetov T, White DM, Seth I. Biological gold recovery from gold-cyanide solutions. *International Journal of Mineral Processing*. 42-33:(2-1)76;2005.
12. Kwak IS, Bae MA, Won SW, Mao J, Sneha K, Park J, et al. Sequential process of sorption and incineration for recovery of gold from cyanide solutions: Comparison of ion exchange resin, activated carbon and biosorbent. *Chemical Engineering Journal*. 6-440:(2)165;2010.
13. Goel M, Agrawal V, Kulkarni AK, Cramer SM, Gill WN. Stability and transport characteristics of reverse osmosis membranes using cyanide rinse waters. *Journal of Membrane Science*. 54-245:(2)141;1998.
14. Bailey SE, Olin TJ, Bricka RM, Adrian DD. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*. 79-2469:(11)33;//8 1999.
15. Asgari G, Seid Mohammadi A, Mehralipour J, Ahmadzadeh A. Performance of fluoride adsorption by snail shell in aqueous. *Pajouhan Scientific Journal*. 2)11;2013).
16. Arami M, Yousefi Limaee N, Mahmoodi NM. Investigation on the adsorption capability of egg shell membrane towards model textile dyes. *Chemosphere*. 2008-1999:(11)65;2006.
17. Chojnacka K. Biosorption of Cr(III) ions by eggshells. *Journal of Hazardous Materials*. 73-167:(3-1)121;2005.
18. Tsai W-T, Hsien K-J, Hsu H-C, Lin C-M, Lin K-Y, Chiu C-H. Utilization of ground eggshell waste as an adsorbent for the removal of dyes from aqueous solution. *Bioresource Technology*. 9-1623:(6)99;2008.
19. Dastgheib SA, Karanfil T, Cheng W. Tailoring activated carbons for enhanced removal of natural organic matter from natural waters. *Carbon*. 57-547:(3)42;2004.
20. Tsai WT, Yang JM, Lai CW, Cheng YH, Lin CC, Yeh CW. Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane. *Bioresource Technology*. 97.(3)93-2006:488

21. Deveci H, Yazıcı EY, Alp I, Uslu T. Removal of cyanide from aqueous solutions by plain and metal-impregnated granular activated carbons. International Journal of Mineral Processing. 208-198:(3)79;2006.
22. Moussavi G, Khosravi R. Removal of cyanide from wastewater by adsorption onto pistachio hull wastes: Parametric experiments, kinetics and equilibrium analysis. Journal of Hazardous Materials. 30-724:(3-1)183;2010.
23. Asgari G, Roshani B, Ghanizadeh G. The investigation of kinetic and isotherm of fluoride adsorption onto functionalized pumice stone. Journal of Hazardous Materials. -217;2012 32-123:(0)218.
24. Gupta N, Balomajumder C, Agarwal VK. Adsorption of cyanide ion on pressmud surface: A modeling approach. Chemical Engineering Journal. 56-548:(0)191;2012.
25. Saxena S, Prasad M, Amritphale SS, Chandra N. Adsorption of cyanide from aqueous solutions at pyrophyllite surface. Separation and Purification Technology. -263:(2-1)24;/1/6 2001 70.