

東海大學食品科學系碩士班

Master of Food Science

Tunghai University

食品科技組

Food Technology Section

蛋殼鍛燒處理對水溶液中銅離子之吸附能力
及其最適化條件探討

Optimum condition and adsorptability of calcined
eggshell on copper ion in aqueous solution

徐鄴殷

SHAN-YIN HSU

指導教授：何若瑄 博士

Advisor: Jou-Hsuan Ho, Ph.D.

中華民國一百零八年六月

June, 2019

目錄

摘要.....	4
壹、前言.....	8
貳、文獻回顧.....	10
一、銅汙染.....	10
二、蛋的結構.....	13
三、蛋殼.....	16
四、蛋殼膜.....	20
五、鍛燒蛋殼.....	22
六、吸附劑.....	26
七、常見的吸附劑.....	27
八、反應曲面法.....	32
參、材料與方法.....	36
一、實驗架構.....	36
二、實驗材料.....	39
三、實驗藥品.....	39
四、儀器設備.....	39
五、樣品製備.....	40
六、吸附銅離子.....	41



(一)硫酸銅標準曲線.....	41
(二)反應時間試驗.....	41
(三)金屬濃度試驗.....	42
(四)吸附劑劑量試驗.....	42
(五)溫度試驗.....	43
(六)pH 試驗.....	43
七、反應曲面之實驗設計.....	44
八、統計分析.....	44
肆、結果討論.....	45
一、反應時間.....	45
二、金屬濃度.....	47
三、吸附劑劑量.....	49
四、溫度.....	50
五、pH.....	50
六、不同溫度鍛燒之蛋殼.....	58
七、反應曲面法之最適化條件.....	80
(一)蛋殼.....	80
(二)蛋殼膜.....	93
(三)帶膜蛋殼.....	105

(四)鍛燒蛋殼.....	117
伍、結論.....	129
陸、參考文獻.....	131



摘要

雞蛋產量在台灣地區相當可觀，廢棄蛋殼的處理方式多為未經任何處理直接掩埋，少部分經過磨碎、乾燥等加工處理後做為動物飼料添加物，使廢棄蛋殼失去副產物再利用的機會。然而，半導體、電鍍、電子工業與其他許多產業往往存在含高量重金屬的廢水產生問題。本研究旨在使用蛋殼副產物與蛋殼鍛燒處理，藉此吸附水溶液中的銅離子，先以一次因子探討反應時間、金屬濃度、吸附劑劑量、溫度與 pH；再以反應曲面探討蛋殼副產物與蛋殼鍛燒處理之最適化條件。

一次因子實驗結果，在適當的處理下有最佳吸附率，反應時間 24 小時、金屬濃度 25 mg/L、吸附劑劑量 10 mg、溫度 25°C，蛋殼與帶膜蛋殼在 pH5 的吸附率分別為 95.2%與 90.5%，蛋殼膜在 pH5.9 的吸附率為 73.3%。另將蛋殼分別經 700°C 2, 3 及 4 小時(CES1, CES2, CES3)及 900°C 2, 3 及 4 小時(CES4, CES5, CES6)的鍛燒處理，CES1、CES2 與 CES3 的吸附率皆為 99.3%，CES4、CES5 與 CES6 的吸附率皆為 100%。反應曲面試驗結果，鍛燒蛋殼對於重金屬的吸附能力遠高未鍛燒組別，其最佳條件為 900°C, 2 小時鍛燒，吸附反應時間 20 分鐘後，吸附率可達 99.3%。

試驗結果顯示，蛋殼、蛋殼膜、帶膜蛋殼與鍛燒蛋殼皆可應用於工業廢水中銅離子移除之技術。鍛燒蛋殼吸附銅離子能力較未鍛燒蛋殼佳且吸附快速，並在酸性工業廢水有良好中和性，於實際產學應用有便捷與實用性，未來將此技術用於皮蛋工廠之重金屬廢水處理。

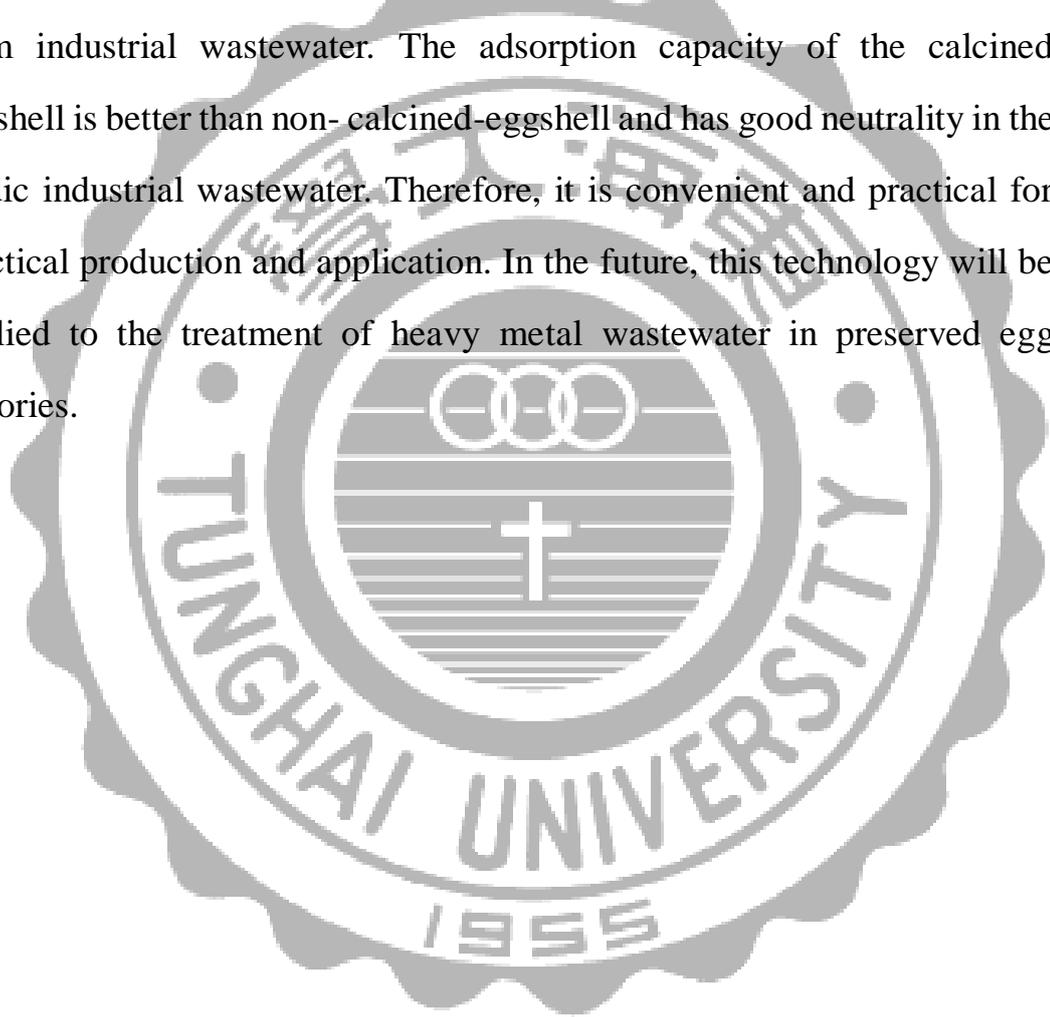


Abstract

The egg production is quite considerable in Taiwan. The disposal methods of discarded eggshell are mostly buried without treatment, and small parts are utilized as animal feed additives by grinding and drying, so that the by-product of eggshell is valueless from industrial perspective. The opportunity of eggshell by-product was due to lots of waste water in pollution of environment from semiconductors, electroplating, electronics industry and other industries. The purpose of this study was to use eggshell by-product and eggshell calcination to adsorb copper ions in aqueous solution. Firstly, the reaction time, metal concentration, and adsorbent dose, temperature and pH were discussed. Afterwards the reaction surface to explore the optimal conditions for eggshell by-product and eggshell calcination treatment.

The results of one-factor-at-a-time experiment showed that the optimal adsorption rate under the appropriate treatment, adsorbent dose, metal concentration, and temperature were 24 hours, 25 mg/L, 10 mg, and 25 °C, respectively. In addition, the pH effect in adsorption rates of ES and ESWM were detected at pH 5 and pH 5.9, and 95.2%, 90.5%, and 73.3% were found. Further, eggshell after calcination was burned at 700 ° C for 2, 3, 4 hours (CES1, CES2, CES3) and 900 ° C for 2, 3, and 4 hours (CES4, CES5, CES6), the adsorption rate of CES1, CES2 and CES3 were 99.3%, CES4, CES5 and CES6 adsorption rate were 100%. The reaction surface experiment showed the best adsorption rate under proper treatment. The rate is up to 99.3% after 900 ° C for 2 hours calcined and 20 minutes reaction time.

The results showed that eggshells, eggshell membranes, eggshell with membrane and calcined eggshells can apply in the removal of copper ions from industrial wastewater. The adsorption capacity of the calcined eggshell is better than non-calcined-eggshell and has good neutrality in the acidic industrial wastewater. Therefore, it is convenient and practical for practical production and application. In the future, this technology will be applied to the treatment of heavy metal wastewater in preserved egg factories.



壹、前言

雞蛋產量在台灣地區於民國一零六年統計為 75 億個(行政院農業委員會, 2017), 蛋殼重約佔的全蛋重量(約 60 g/顆)的 11% 換算, 蛋殼廢棄量約有四萬公噸, 蛋殼膜約兩千公噸。現在對於廢棄蛋殼的處理方式多為未經任何處理直接掩埋, 少部分經過磨碎、乾燥等加工處理後做為動物飼料添加物, 使廢棄蛋殼失去廢棄物再利用的機會, 且蛋殼廢棄物會產生不好的臭味對環境造成負擔(Wei *et al.*, 2009)。現今社會工業的蓬勃發展, 隨著半導體、電鍍、電子工業與其他工業處理後會產生大量廢水, 其廢水含有大量化學物質與重金屬, 未處理直接排放到環境會造成累積性破壞, 而重金屬會使水中生物中毒死亡, 重金屬污染地下水、土壤甚至海洋, 並經植物吸收後由食物鏈被動物攝食, 使重金屬在食物鏈中循環, 產生生物累積與生物放大效應, 最終人類攝食大型動物與魚類後, 重金屬進入人體產生健康危害。工業廢水中的重金屬倘若能回收也可增加經濟邊際效益。

工業廢水在台灣地區每年排放量約為兩百四十億公噸, 其未處理對於環境、人體、經濟造成影響與傷害。目前的工業重金屬廢水處理方式為化學混凝沉澱法、電解法、氧化還原法、離子交換法、溶劑萃取法與吸附法等不同處理方式, 而其各有優缺點(Hernandez *et al.*, 2012), 大多處理方式會產生重金屬污泥且有二次污染的問題產生, 處

理費用也較昂貴，且會提高工業生產所需要的成本，對於重金屬的回收再利用也較難執行。在重金屬濃度較低時，唯有吸附處理可有效的清除水溶液中的重金屬，其他廢水處理方式較無法有效去除(Huang *et al.*, 1996; Polat *et al.*, 2007)。若使用天然吸附劑其特性為價格低廉、無毒、天然、可回收再利用且易於環境中分解(Wei *et al.*, 2009)。蛋殼主成分為碳酸鈣，其特性為具有與活性碳相似之孔洞(Hernandez *et al.*, 2012)，其特性使蛋殼可以吸附工業廢水中含有的重金屬，此為廢棄物再利用、簡單、符合經濟效率與可行性之工業廢水處理方式。

此研究旨在以蛋殼(Eggshell, ES)、蛋殼膜(Eggshell membrane, ESM)、帶膜蛋殼(Eggshell with membrane, ESWM)與鍛燒蛋殼(Calcined eggshell, CES)作為天然吸附劑，探討其於不同之反應時間、金屬濃度、吸附劑劑量、溫度與 pH 等條件處理下，吸附劑對於銅離子的吸附能力，並以反應曲面法探討其最適化條件，期望利用廢棄蛋殼來處理含銅離子之廢水，達到防止環境汙染且同時使用蛋殼廢棄物作為吸附劑再利用，提高附加價值，減少對環境的負擔。

貳、文獻回顧

一、銅汙染

重金屬定義是密度大於 5.0 g/cm^3 或是原子序大於鐵(Fe)的金屬，如鉛(Pb)、鎘(Cd)、銅(Cu)、鉻(Cr)、鎳(Ni)、鋅(Zn)與汞(Hg)等。重金屬廢水汙染是工業快速發展所產生的汙染問題，也是全世界目前所要重視的議題。全世界工業快速發展，許多工廠包括半導體製造、金屬電鍍等將廢水排放到環境中，廢水中含有高量的重金屬(Barakat, 2011; Fu & Wang, 2011)。台灣於 2017 年登記之工廠總家數為 87149 家，數量相當可觀(經濟部工業局，2017)。另於 2017 年統計之台灣工業廢水排放量為 55.25 公噸/日(行政院農業委員會，2017)，台灣工業廢水排放量相當可觀。台灣重金屬汙染歷年事件有鉛、鎘、銅、汞、鎳等金屬；鉛汙染於 1968 年鉛蓄池工人鉛中毒死亡，工業汙染物與廢棄電子零件釋放出來，將對自然環境帶來不良影響；鎘汙染於 1982 年與 2004 年發生鎘米事件，主因為塗料、塑膠、電池工廠排放含鎘之工業廢水所致；銅汙染於 1986 年台南與 1997 年新竹香山地區都出現綠牡蠣事件，其主因為焚燒與電鍍之工廠廢液傾倒所致；汞汙染於 2000 年屏東台塑汞汙泥、塑膠、電池與電子工業排放之工業廢水，造成水俣病；鎳汙染於 2013 年日月光廢水汙染事件，其主因為日月光半導體

多次被發現排放工業廢水與稀釋廢水至後勁溪中，經抽驗後發現遭強酸汙染，並含有致癌物鎳。皮蛋工廠在製造皮蛋過程使用硫酸銅處理，廢水含有銅離子直接排放至環境水源中造成汙染。現今有開發一些專門處理重金屬的方法，但是大部分都使用化學藥品，成本高、產生有毒汙泥或不完全去除重金屬等缺點(Kwon *et al.*, 2012)。工業廢水產生的重金屬會造成土壤與水源環境之汙染，重金屬汙染無法被生物降解，且會藉由生物的食物鏈進入生物體中，造成危害(Cutillas-Barreiro *et al.*, 2014)。重金屬廢水排入河川會導致水中生物死亡，並產生生物累積，使重金屬濃度增加，最終人類攝食含重金屬之魚蝦，引發人體重金屬中毒之危機(Polat *et al.*, 2007)。重金屬汙染影響範圍非常大，對於生物、經濟與環境都造成重大損失(Dahiya *et al.*, 2008)。

銅為紅橙色具光澤感之金屬，二價銅鹽是常見銅化合物，呈綠色或藍色。銅原子序為 29，密度 8.96 g/cm^3 ，熔點 1084.62°C ，沸點 2562°C ，屬於週期表第 11 族，第 4 週期元素之一過渡系金屬，同族的金屬尚有金與銀，共同特性為延展性高，導電性好。銅導電性與導熱性皆良好，室溫下的金屬中僅次於銀。銅常用於電纜、電氣與電子零件等材料，也可用於建築材料與組成各種合金，銅合金機械性能佳，可多次回收利用無損其機械性能且低電阻，又以青銅與黃銅最為重要。銅為人體元素之一，人體吸收銅經尿液與膽汁排出體外，且對人體無

累積性危害。銅金屬是重金屬之一，過量的銅對人體與環境會造成重大危害。在人體內會造成銅中毒，引起皮膚、腦部、心臟與胰腺等相關疾病。Veli 等人(2007)指出，銅中毒主要是使用未穩定塗佈銅金屬的銅製炊具並使用其烹製酸性食物、飲用銅過量的飲水(飲水銅之上限為 2.5 mg/L)或其他環境因子攝入人體內所致。楊等人(2002)指出，台灣綠牡蠣事件就是由於銅汙水所致，食用後體內大量的銅，造成急性銅中毒。台灣銅汙染主要來源為焚化爐、金屬加工、電鍍工廠與皮蛋工廠之工業廢水排放與電纜、電氣與電子零件等廢棄材料釋放出來等來源(Zhang *et al.*, 2017; Shaheen *et al.*, 2013; Ahmad *et al.*, 2012; Ahmad *et al.*, 2012 ; Shen *et al.*,2012)。台灣保護人體相關環境基準之銅基準值為 0.03 mg/L(環保署,2019)，台灣環保署排放水標準為 5ppm(環保署,2017)，灌溉用水水質標準之銅最大限值為 0.2 mg/L(環保署, 2017)。

二、蛋的結構

Vadehra 等人(1970)指出，蛋殼是禽類動物胚胎的天然保護屏障。張(1986)指出，蛋的結構由內而外分別是蛋黃、蛋白、蛋殼膜、蛋殼。其所佔比率以雞蛋為例約為蛋黃 26~33%，蛋白 55~63%，蛋殼 10~12%，大約可表示為蛋黃 30%，蛋白 60%，蛋殼 10%。雞蛋的結構如圖 1。蛋殼富含礦物質，其中約含 98.4% 為碳酸鈣，其餘為 0.8% 碳酸鎂、0.7% 磷酸鈣與微量硫及鐵等所組成；蛋殼經水洗與粗碎後，再經過爐燒後粉碎之細粉，可作為飼料之礦物質加強劑使用(張，1986)。蛋殼表面有無數個氣孔(pore)，氣孔大小為 9×10 至 $22 \times 29 \mu\text{m}$ ，氣孔在鈍端之數量為 78 至 149 個/ mm^2 ，赤道部為 107 至 131 個/ mm^2 ，尖端為 16 至 90 個/ mm^2 ，胚呼吸所需氧氣與二氧化碳的排出都由此氣孔排出，另其亦可調節蛋的水分(張，1986)。Dehra 等人(1970)指出，蛋殼外部包覆一層角皮層(cuticle)，其厚度介於 0.5 到 $12.8 \mu\text{m}$ ，是一具有通氣的薄膜，亦有防止黴菌或細菌入侵之特性，新鮮蛋殼外部包覆角皮層，外觀略顯粗糙無光澤，其隨存放時間增加而磨損，使蛋殼表面略顯光滑，以此可判斷雞蛋的新鮮度(Simons, 1971)。張人(1986)指出，蛋殼膜含有 20% 水分、70% 蛋白質與 10% 灰分，因此蛋殼膜主要成分為蛋白質，其蛋白質主要成分為角質素(keratin)，蛋殼膜與蛋殼之蛋白質相比較之，蛋殼膜中的組胺酸(histidine)、胱胺酸(cystine)

與脯胺酸(proline)等胺基酸較多，另蛋殼膜亦含微量之己醣胺(hexosamine)、半乳糖與甘露糖等碳水化合物；蛋殼膜(shell membrane)由兩層薄膜組成，即為外殼膜(outer shell membrane)與內殼膜(inner shell membrane)；外殼膜與蛋殼緊密連接，而內殼膜包圍蛋白，這兩層膜合起來厚度一般為 50 至 70 μm ，且一般蛋殼較薄其蛋殼膜較厚，便於保護蛋白內容物(張，1986)。蛋白組成主要由高黏性的濃厚蛋白(firm egg white)及低濃度的稀薄蛋白(thin egg white)構成，濃厚蛋白將蛋黃包覆在其中，在尖端與鈍端與蛋殼膜黏接，且其兩端以索狀組織繫帶與蛋黃膜黏接，以此將蛋黃位置保持在中央，雞蛋這種特殊構造，可抵抗微生物之汙染，也可保護蛋黃不受外部震動或其他物理衝擊(張，1986)。

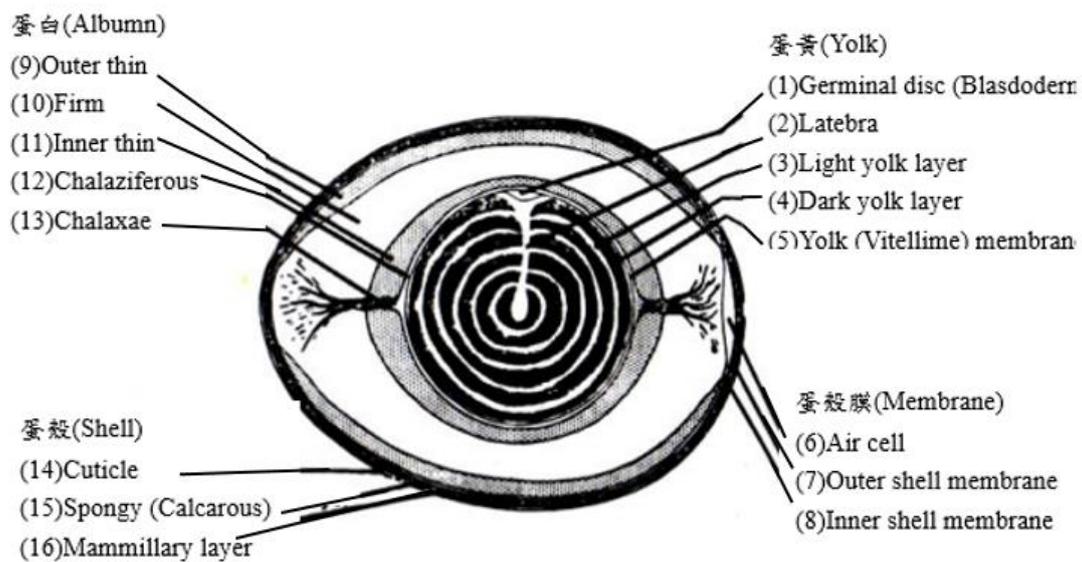


圖 1、雞蛋的結構。

Figure. 1 the structures of egg.

(張，1986)

三、蛋殼

蛋殼約佔雞蛋 10%，蛋殼廢棄物多被用於垃圾掩埋處理，廢棄蛋殼若沒有任何處理直接丟棄，將成為有機污染的來源(Oliveira *et al.*, 2013)。台灣 2017 年統計蛋殼廢棄量為 75 億顆，廢棄量相當可觀，若不妥善處理，將造成環境負擔(行政院農業委員會，2017)。

蛋殼於全蛋重約佔 10~11%，於子宮內形成之蛋殼，主要分為三層。蛋殼之結構如圖 2，最內層為乳頭凸起層(mammillary layer)，是方解石狀結晶物，且垂直於蛋殼表面的瘤狀構造，乳頭層有乳頭節(mammillary knob)與乳頭核(mammillary core)，乳頭節嵌入蛋殼膜內大約 20 μm ，而其中心從下部呈現凹狀且有乳頭核存在(Tsai *et al.*, 2006)。乳頭核組成份是由多醣類、鈣與蛋白質構成；中層為厚度最厚的海綿層(spongy layer)，佔蛋殼厚度 3/4，同樣是方解石狀結晶物；最外層為角質層(cuticle layer)，由黏液蛋白(mucin)樣醣蛋白質(Tsai *et al.*, 2006)。厚度大約 5~10 μm ，與蛋殼膜的薄膜相似，覆蓋於剛生下的蛋殼表面，是輸卵管分泌的黏液，其可迅速乾燥附於蛋殼表面，防止細菌與黴菌侵入並使其有粗糙感，其經過水洗擦拭即可輕易剝離或當蛋殼隨儲存時間增加使其磨損變光滑(張，2014)。

即便蛋殼表面有角質層包覆，其仍然有通氣性，不會妨礙呼吸與水分調節等作用。蛋殼主要為碳酸鈣組成之無機物質為主的多孔質

(Tsai et al., 2006)。無機物之外，還包括 4% 的醣蛋白質與多醣類有機物(Shoji et al., 2004；Tsai et al., 2006)，其厚度為 0.26~0.36 mm。一般的白色蛋殼的厚度平均為 0.32 mm。蛋殼蛋白質沒有羥脯胺酸(hydroxyproline)，唯有少量的芳香族胺基酸與含硫胺基酸，且酸性胺基酸為鹽基性胺基酸的兩倍，但是膠原蛋白的特徵則是具有多量羥脯胺酸，因為蛋殼的蛋白質不含羥脯胺酸，其只能是類膠原蛋白(collagen-like)(張，1986)。蛋殼表面有許多細孔，通過海綿層且經乳頭凸起層間，像蛋殼外側呈現漏斗狀開口，其上部被角質層覆蓋。胚呼吸所需要的氧氣可由氣孔供給，並由此氣孔的孔道排出內部的二氧化碳與調節水氣。氣孔總數大約 6000~8000 個，分布於蛋殼表面且並非均一，尖端部最少約 16~90 個/mm²，鈍端部最多約 78~149 個/mm²(張，1986)。

近年蛋殼為增加其附加價值，被應用於不同用途，骨骼組織修復材料(羥磷灰石)。蛋殼可用作於金屬離子的吸附劑(Eletta et al., 2016)。使用蛋殼可以吸附水溶液中的銀與鎳金屬(Ho et al., 2014)。Roy(1969)與 Takeuchi and Arai(1990)指出，羥磷灰石(hydroxylapatite, HAP)是有效之吸附劑，合成碳羥磷灰石(carbonate hydroxylapatite, CHAP)對汞、鉛、銅、鎘等重金屬水溶液回收效果佳。CHAP 對重金屬銅、鎘水溶液有良好吸附率，CHAP 對鎘及銅之吸附率隨 pH 上升而增加，在條

件 pH6、吸附劑劑量 250 mg/L 與鎘及銅金屬濃度分別 80 mg/L 及 60 mg/L、反應時間 3hr，鎘及銅之吸附率各別為 94%與 93.2% (Zheng et al., 2007)。另 Park (2007)指出，比較蛋殼對於鉛、鎘、鉻之吸附率，處理 10 分鐘後，蛋殼對鎘與鉻吸附率約 24%與 30%。未鍛燒蛋殼處理 10 分鐘後，對於鉛有較佳之吸附率達 86%，處理 40 分鐘後可完全去除鉛；蛋殼是藉由沉澱去除鉛。

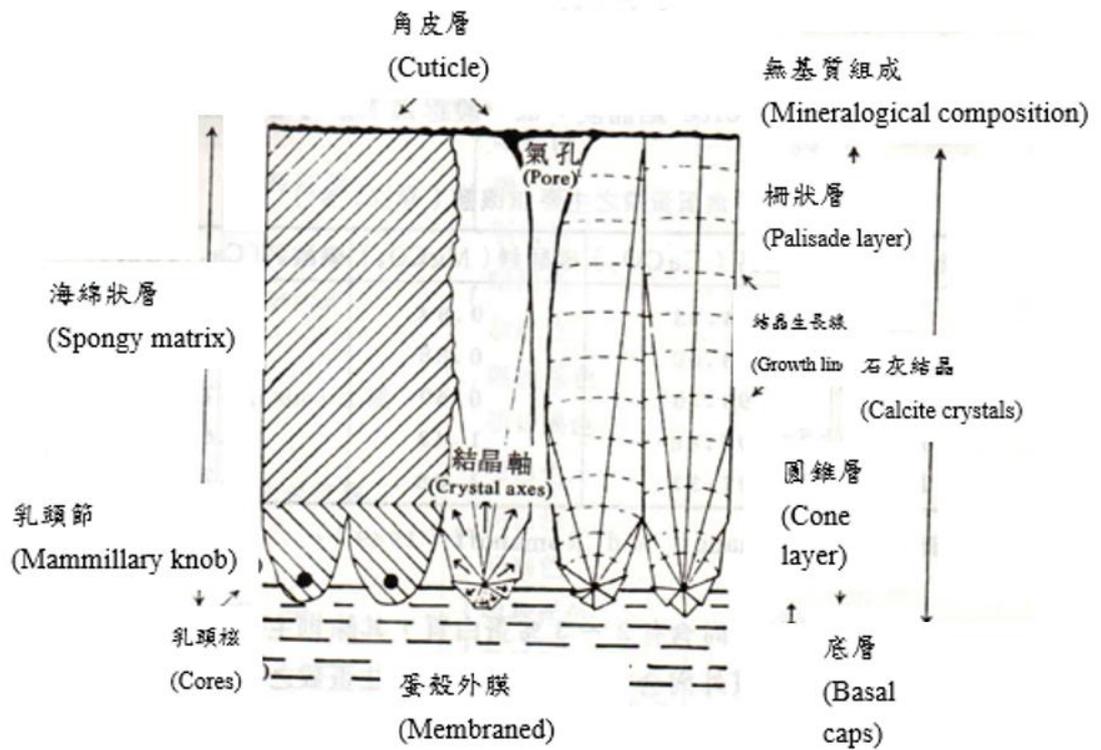


圖 2、蛋殼之結構。

Figure 2. the structures of eggshell.

(張，1986)

四、蛋殼膜

蛋殼膜(eggshell membrane)佔蛋殼重 4~5%，主要由兩層薄膜形成，分為外殼膜(outer shell membrane)與內殼膜(inner shell membrane)，以數層纖維呈現直角交錯成與蛋殼平行排列的網狀格子網目，其格子大小由上層的 10 μm 向下層逐漸緊密為 1 μm ，外殼膜的外層跟蛋殼緊密連接主要由角蛋白(keratin)組成，而其內層由兩層類似黏蛋白(mucin)物質組成；另外內層膜包圍著蛋白，係由角蛋白與黏蛋白組成(張，1986)。

角蛋白分子鏈間與鏈內含有較高密度的二硫鍵，使分子架構緊密，且在自然條件下性質穩定，不溶于水與多種溶劑。角蛋白與蛋殼間也有強力結合，使殼與膜不易分離。所以蛋殼膜有彈性、潔白色澤與均勻質地(張，2006)。蛋殼膜厚度約 50~70 μm 。外殼膜纖維有較大的直徑，其厚度約 50 μm ，向外與蛋殼膜乳突瘤相連，向內與內殼膜相連，內殼膜厚度較外殼膜薄，厚度約 20~22 μm ，纖維直徑也較小。這兩種纖維交錯形成複雜的網狀纖維，與蛋殼表面平行且重疊，每層纖維間不重疊且纖維以任意方向延伸長度至少 25 μm (張，1986)。蛋殼膜是一種非水溶性且穩定的複雜網狀纖維，表面積大又有多種應用性，如固定支持性與吸附性等，還有容易大量取得的特性，非常有利用及研究之潛力，屬於高附加價值的蛋品廢棄副產物(Ishikawa *et al.*, 2002)。

Balaz(2014)指出，蛋殼膜可作為重金屬、染料吸附劑，在醫學上做為生物傳感器的主要組成，蛋殼膜的特性可作為超級電容的隔膜，且可作為陶瓷材料的合成。蛋殼膜能夠吸附廢水中的金(I)與金(III)離子，在 pH3 有最佳吸附量分別為 147 mg/g 與 618 mg/g。Bioresour (1994)指出，使用蛋殼膜作為柱層析的吸附劑，吸附回收電鍍工廠廢水中的金離子作為洗脫劑使用，以蛋殼膜吸附存在廢水中的離子能力順序為：金(III)(98%) > 銀(I)(97%) > 鈷(II)(94%) > 銅(II)(17%) > 鉛(II)(15%) > 鎳(II)(4%) > 鋅(II)(3%)。根據這些結果，離子可以分成三組：(i) 幾乎完全被蛋殼膜吸附有鈷(II)、銀(II)與金(III)離子；(ii) 幾乎不被蛋殼膜吸收離子鎳(II)和鋅(II)；(iii) 被蛋殼膜部分吸附的離子，並在一段時間後再次解吸有銅(II)和鉛(II)。Chen 等人(2012)指出，蛋殼膜適用於吸附染料，使用蛋殼膜去除水溶液中的孔雀石綠，其吸附率為 89.72 mg/g 且回收 98.69%的染料。Yeni 等人(2008)指出，使用蛋殼膜作為微生物感應的固定平台，即作為生物傳感器，通過將微生物螢光假單孢菌的細胞固定在蛋殼膜上來製備微生物傳感器，可通過消耗的氧氣量來測量細胞的呼吸活性。Farjah 等人(2013)指出，在醫學上使用蛋殼膜處理神經再生有積極作用，有效增強神經再生且促進受損神經的功能恢復。Dong 等人(2011)指出，蛋殼膜使用於陶瓷材料的合成，用於固體氧化

物燃料電池的高結晶鈣鈦礦陶瓷的蛋殼膜模板的合成，其纖維結構可保持達 1000°C，並用於固體氧化物燃料電池中的陰極。

五、鍛燒蛋殼

未鍛燒的蛋殼主要成分為 94% 的 CaCO_3 ，鍛燒反應開始於 600°C，鍛燒完成時溫度到達 800°C，鍛燒後得到鍛燒蛋殼，其主要成分為 95% CaO 、1.5% MgO 及 2.5% C 為次要成分(Köse & Kıvanç, 2011)。乾燥蛋殼與鍛燒蛋殼之掃描式電子顯微鏡圖如圖 3，蛋殼結構在鍛燒前主要成分為 CaCO_3 ，為一般不規則晶體結構且極細微氣孔，鍛燒後主要成分為 CaO ，其結構因為去除 CO_2 而產生較小的孔隙，大晶粒由小晶粒燒結而成，大晶粒再聚集成相互連接的骨架結構並造成大孔隙產生。鍛燒形成的 CO_2 與 CaO 的反應屬於可逆反應，反應式如下：



鍛燒蛋殼可加入磷酸溶液並加熱，方可得到羥磷灰石 (hydroxylapatite, HAP)，其分子式為 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ，是人體骨骼與牙齒的無機成分，兼具良好生物相容性、生物活性與人體內的骨骼結合優異之特性，並以應用於多種物理型式，如可作為骨骼修復缺損之填充劑、替代骨骼之假體的成分、燒結成陶瓷與吸附劑等(Prabakaran & Rajeswari, 2009)。

鍛燒蛋殼是一種生物廢棄物，也是一種方解石晶體的生物礦化複

合物 (Köse & Kivanç, 2011)。Quina 等人(2011)指出，鍛燒蛋殼的有大孔隙結構，總體積為 0.006 cm³/g，表面積為 0.84 至 1.3 m²/g。鍛燒蛋殼最大磷吸附量為 23.02 mg/g，表示鍛燒蛋殼對磷有較高的吸附能力，但解吸不完全可逆，因此鍛燒蛋殼難以再利用(Köse & Kivanç, 2011)。煨燒處理鵪鶉和雞蛋殼之氧化鈣作為催化劑進行的棕櫚油酯交換反應。鵪鶉蛋殼有更好的催化活性，可歸因於孔隙中產生的強鹼性吸附位數量較高。鵪鶉蛋殼催化劑使用油/催化劑比 2:0.03 在五次循環在溫度 65°C 使用 甲醇/油比 12:1 期間保持高轉化率(超過 98%) (Cho & Seo, 2010)。Khemthong 等人(2012)證明，與常規加熱相比，當使用衍生自廢蛋殼的固體 CaO 催化劑時，通過使用微波實現生物柴油合成的顯著增強。在最佳條件下(反應時間 4 min，微波功率 900W，甲醇/油比 18:1 和催化劑 15%) 達到 96% 以上的收率。XRD(x-ray diffraction)及 FTIR(fourier-transform infrared spectroscopy)分析證實在未煨燒的蛋殼中存在碳酸鈣，於煨燒蛋殼中存在氧化鈣(Wei *et al.*, 2009; Sharma *et al.*, 2010; Khemthong *et al.*, 2014; Navajas *et al.*, 2013; Correia *et al.*, 2014)。蛋殼在煨燒期間，CaCO₃ 分解成 CaO，TGA(Thermogravimetric analysis)分析表明，雖然碳酸鈣的分解開始於 700-800°C，但在 800-900°C 時完全分解。在 800°C 以上煨燒雞蛋殼可將 CaCO₃ 完全轉化成 CaO 和 CO₂ (Navajas *et al.*, 2013; Wei *et al.*, 2009)。因此需要在 800-900°C 下煨燒蛋殼，以便通過從表面完全除去 CaCO₃

適當活化催化劑(Reyero *et al.*, 2015)。另鍛燒蛋殼可用於環境保護和廢物處理(土壤、水與空氣)的吸附過程。從雞蛋殼經過熱解製備成鍛燒蛋殼被用作合成鈣沸石 A 型($\text{CaNaAlSi}_2\text{O}_7$)的原料，表面積為 $55.15 \text{ m}^2/\text{g}$ ，與商業沸石相比非常適中，平均孔徑為 37.19 nm ，可以處理工業廢水(Tangboriboon *et al.*, 2010)。



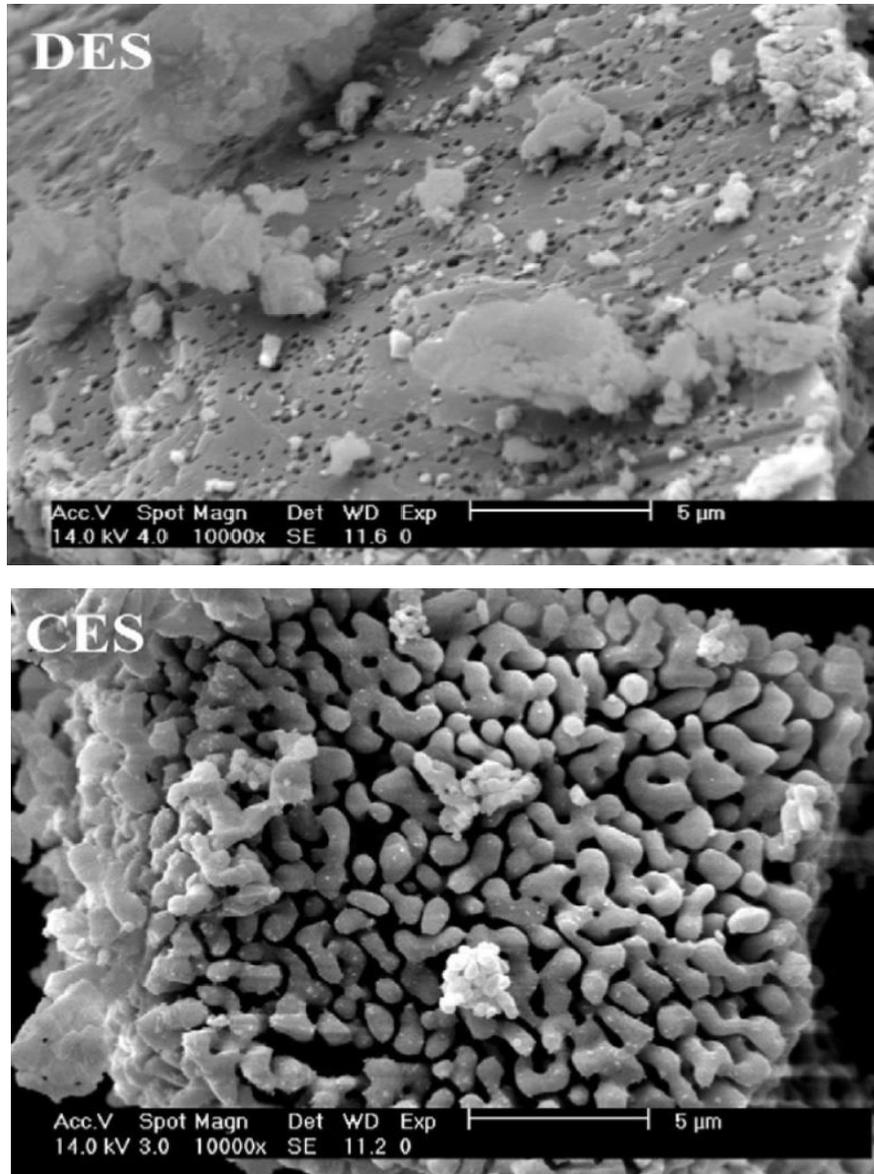


圖 3、由上而下乾燥蛋殼及鍛燒蛋殼之掃描式電子顯微鏡。

Figure 3. From top to bottom were scanning electron microscope for dried eggshell (DES) and calcines eggshell (CES)

(張，2014)

六、吸附劑

Reddy 等人(2017)指出，吸附為天然存在的相轉移過程，通常使用之吸附材料為固體，從流體相(氣體或液體)中吸附分子或離子，吸附為廣泛使用之技術係從液體與水相中去除有無汙染物，獲得能飲用或工業用清潔水。西元前 3750 年埃及人與蘇美人已經知道使用木炭用於吸附製造青銅器之銅金屬，即便吸附技術已經使用許多年，但“吸附”之術語一直到西元 1881 年才被 H.Kayser 在 E. du Bois-Reymond 的建議下引用“吸附”此術語，在此之前吸收與吸附現象都被統稱為“吸收”。吸附是分離科學領中最成功的技術，已經使用多種固體材料之吸附劑去除或回收各種汙染物，包括金屬離子、染料、有機物、藥物等吸附物，雖然吸附可用於各種用途，其主要還是用於廢水處理。目前使用的吸附劑有蛋殼、幾丁聚醣、木質素、飛灰、稻殼、松樹皮、活性炭、沸石、黏土與牡蠣等。使用這些吸附劑皆可用於工業廢水處理，且成本低廉，可大幅降低工業廢水處理之成本，也有助於工業廢水中的重金屬的去除，避免重金屬跑入水源河川甚至大海，透過食物鏈危害人體。故使用吸附劑吸附工業廢水中的重金屬，有助於增進環境、經濟、生物、人體健康等。

七、常見的吸附劑

(一) 蛋殼(Eggshell)

Roy(1969) 與 Takeuchi and Arai(1990) 指出，羥磷灰石 (hydroxylapatite, HAP) 是有效之吸附劑，對汞、鉛、銅、鎘等重金屬水溶液回收效果佳。蛋殼合成之碳羥磷灰石 (carbonate hydroxylapatite, CHAP) 對重金屬銅、鎘水溶液有良好吸附率，在條件 pH6、吸附劑劑量 250 mg/L 與鎘及銅金屬濃度分別 80 mg/L 及 60 mg/L、反應時間 3 hr，鎘及銅之吸附率各別為 94% 與 93.2% (Zheng et al., 2007)。

另 Plattes (2007) 指出，比較未鍛燒與鍛燒蛋殼對於鉛、鎘、鉻之吸附率，處理 10 分鐘後，未鍛燒蛋殼對鎘與鉻吸附率約 24% 與 30%。鍛燒蛋殼則對鎘可完全去除，對鉻之吸附率達 99% 以上。未鍛燒蛋殼處理 10 分鐘後，對於鉛有較佳之吸附率達 86%，處理 40 分鐘後可完全去除鉛；鍛燒蛋殼處理 60 分鐘後對鉛之吸附率達 70%。其表示在加入鍛燒蛋殼後，在 20 秒內溶液 pH 從 6.55 快速上升至 12.0；而加入未鍛燒蛋殼，溶液 pH 在 10 以下，其表示鍛燒蛋殼成分為氧化鈣，其加入後會在短時間內使水溶液 pH 迅速上升，而未鍛燒之蛋殼為碳酸鈣，其添加後不會有此現象產生。未鍛燒蛋殼是藉由沉澱去除鉛，鍛燒蛋殼則是藉由溶液 pH 值去除鉛；鎘及鉻則在高鹼性下去除。

Ramesh 等人(2016)指出，近年蛋殼為增加其附加價值，被應用於不同用途，骨骼組織修復材料。

(二)幾丁聚醣(chitosan)

自然界含量最多的天然多醣物質為纖維素，其次為幾丁質(Rorrer *et al.*, 1993)，幾丁質常見於甲殼類的外骨骼、昆蟲的外殼、真菌的細胞壁與動物的上角皮層組織，又以甲殼類的外骨骼含最多量的幾丁質，如蝦蟹貝類等殼。故水產廢棄物蝦蟹貝類殼等為幾丁質主要來源(Somashekar & Joseph, 1996；Rorrer *et al.*, 1993)。幾丁質去乙醯後，除去乙醯基所得到的產物為幾丁聚醣，其外觀為白色帶有黃色的粉末，其可吸附重金屬且吸附能力較幾丁質高約 5 倍，其吸附原理是將幾丁質去乙醯後其胺基酸暴露所致(Yang and Zal, 1984)。以幾丁聚醣當吸附劑在 30 分鐘後以 0.4 g 吸附劑劑量並在 pH5 條件下，可以吸附鎘與鉻，且發現隨 pH 上升吸附率也上升，並於 pH8~9 吸附率可達 100% (Cervera *et al.*, 2003)。

(三)木質素(lignin)

木質素為來源最廣並可再生資源。廣泛存在於木材、竹材及草類等。主要為木材水解工業與造紙工業的廢棄副產物，若充分利用，可大量減少其污染源(Xinjian *et al.*, 2009)。木質素為高分子量、不溶性

的聚合物，其吸附原理是含有大量多元酚類(polyhydric phenol)具有吸附率(Randall *et al.*, 1974)，其依序於重金屬吸附效果為鉛>銅>鎘>鋅>鎳，且吸附率隨 pH 上升而增加，金屬鉛、銅、鎘、鋅、鎳於 pH6 的吸附率皆達於 80% 以上(Guo *et al.*, 2008)。

(四) 飛灰(fly ash)

飛灰成分主要為含鐵、碳、鋁與氧化矽等物質，主要來源是火力發電廠產生之廢棄物(Bailey *et al.*, 1999)。飛灰隨 pH 上升對於重金屬吸附增加，於 pH8 以上可吸附鋅、鉛、鎘與銅等金屬達 95%，其吸附原理是因飛灰隨 pH 上升，其表面帶較多負電，故易吸附水溶液中的金屬陽離子(Cho *et al.*, 2005)。Shih 等人(2003)指出，飛灰利用表面帶負電與陽離子交換，可吸附銅離子離子，使用劑量 30-40g 與 pH6.2 時產生氫氧化銅之沉澱，其吸附銅之最大吸附量為 3.2 至 4.1mg/g。

(五) 稻殼(rice hulls)

稻殼主要來源是稻米加工後的副產物，約佔稻米的 23%，沒有再利用會造成垃圾處理的問題，稻殼目前在韓國用於製造磚塊用於民宅建築或做為工業鍋爐之燃燒能源等(Della *et al.*, 2001)。Jeon(2011)指出其吸附原理可能為稻殼含有纖維素、半纖維素、木質素、二氧化矽，可以吸附金屬。稻殼之吸附原理可能為木質素，Randall 等人(1974)指

出，木質素為高分子量、不溶性的聚合物，含有大量多元酚類 (polyhydric phenol) 具有吸附率。故稻殼可做為低成本天然吸附劑用於吸附重金屬 (Tarley *et al.*, 2004)。稻殼做為吸附劑使用，在吸附劑劑量 50 mg 於 pH4 環境下吸附金屬銅，經過 30 分後，可以去除 33% 的銅離子 (Jeon *et al.*, 2011)。

(六) 松樹皮 (pine bark)

松樹皮含有木質素、纖維素、半纖維素等有機物質 (Feng *et al.*, 2014)，木質素含有酚類基團，對重金屬吸附效果佳。松樹皮可做為重金屬吸附劑，以 0.5 g 吸附劑劑量，在 24 小時，溫度 25 度，銅添加量為 0.15 mmol/L 及鋅添加量 0.08 mmol/L，可以吸附 94% 銅與 90% 鋅 (Cutillas-Barreiro *et al.*, 2014)。

(七) 活性碳 (activated carbon)

活性碳其優點為吸附劑容易再生利用，且對於重金屬廢水汙溶液中的二價鉛離子有良好的吸附率，缺點為對於其他金屬如銅、鎘吸附效果較差 (Anirudhan *et al.*, 2011)。活性碳的特徵在於表面具有孔洞，含有鹼性含氧官能基團，可以增加其表面的親水性，助於淨化廢水 (Razvigorova *et al.*, 1998; Razvigorova *et al.*, 2002)。

(八)沸石(zeolite)

沸石為常見於自然中存在的矽酸鹽類礦物，也可經化學合成，其結構為四面體。價格便宜，吸附原理主要來自於離子交換，因為鋁取代矽四面體，在其三度空間結構有很多通道帶負電，許多陽離子如鈉、鈣、鉀等佔據結構內的通道，而重金屬可與陽離子進行離子交換(Chen, 2012)。

(九)粘土(clay)

粘土與其他吸附劑如活性碳、沸石相比，粘土成本較低。粘土在化學與物理穩定性佳及在其表面積的層狀結構中提供大量的陽離子交換量(Chen *et al.*,2008)。添加粘土可用於控制廢水處理的濁度與化學藥品的添加量(Gatica & Vidal, 2010)。

(十)牡蠣(oyster)

牡蠣與蛋殼組成分都是碳酸鈣，是一種天然無毒，來源豐富且成本低廉的生物吸附劑之一，可以吸附重金屬銅。銅之吸附高度依賴 pH 值，使用牡蠣吸附在 24 小時，銅金屬濃度為 10 mg/L 下，並在 pH5.5 有最佳吸附率達 99%(Wu *et al.*, 2014)。

八、反應曲面法(response surface methodology, RSM)

傳統對於多變數因子最適化的處理方法大多是以一次因子最適化值(one-factor at a time)來尋找最適點，一次因子這種方法忽略了因子與因子間的交互關聯效應(interactive effect)，在此效應下，實驗次數較多且使用耗費的時間與成本較高，且因子間的交互影響效應非常顯著時，無法有真正的最適值。以 RSM 被開發出來，來改善上述之缺點，RSM 可以同時測定各因子間的交互影響(呂，2018)。

RSM 為結合數學與統計的一種方法，將問題模式化後分析求出變數(variable)對反應值(response)的影響(Myers & Montgomery, 2002)。RSM 可應用於數個變數或因子的組合所產生的反應值在若干種變數組合條件下可獲得的最適值或最適效果(optimum solution)。亦可同時應用於兩個或兩個以上的影響因子產生的最適化反應條件。近幾年來此方法已廣泛應用於食品科學、社會學、農業化學、物理學等科學領域，甚至應用於生化程序，如酒精發酵之生產(呂，2018)。相較於傳統一次因子尋找最適值，反應曲面法對於找尋最適值有更大的效益，以下為此方法之特性：

1. 可行性與經濟性：可使用實驗既有的部分因數進行設定，以較少的時間與實驗成本獲得正確有用的資料。
2. 系統化：將實驗設計以一次實驗即可或的多因子影響的反應極值

與因子影響的程度。

3. 因子間的交互影響：以分析與回歸方程式解釋多因子間對於系統的影響程度。
4. 最適化：反應曲面法所得回歸方程式所描繪出的等高線圖(contour plot)，可以快速看出三度空間的曲面圖，能快速且有效的找出最適化的條件所在。

反應曲面法源自於 1951 年由兩位 Box 與 Wilson 學者(Box & Wilson, 1951)所提出的統計方法，藉由結合統計實驗設計方法與數據契合技巧(data-fitting technique)，並以既有實驗的實際數據建立描述受測因子與目標函數(objective function)間相互影響的數學模式，在此模式下尋找極值點所在。反應曲面法用於探討最適化條件之過程中，有數個獨立變量對一或多個應變量間的影響(Dorta *et al.*,2013)，歸納出最適化步驟，包括下列五項：

1. 選擇影響因子

依據參考文獻及實驗數據選出適當及顯著影響之因子，且適當範圍的選擇能有效增加得到最適值的成功率，稱為篩選試驗(Myers *et al.*,2009)。

2. 實驗設計與極值點區域逼近

依據篩選試驗選出的影響因子進行實驗設計，極值點區域逼

近係以二水準因子設計與陡升法進行，二水準因子設計得之數據可當作因子篩選依據，並提供陡升路徑的方向，再藉由陡升法找到最佳尋找方向，配合一階方程式逐漸朝極值點方向逼近，當極值不再改善，這時的實驗點會較接近極值區域(Myers *et al.*,2002)。

3. 執行實驗並獲得數據建立資料庫

依據實驗設計的三因子三階層進行實驗得到數據並建立資料庫。

4. 將模型與數據進行契合

依據資料庫之數據與編碼進行契合，使用 STATGRAPHICS 軟體以迴歸分析進行二階模型的契合，找出預測極值，利用二階方程式來敘述反應曲面的變化(Myers *et al.*, 2009)。二階方程式之通式如下所示(呂，2018)：

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_i^2 + \sum \beta_{ij} X_i X_j$$

Y 係預測值； X_i 與 X_j 係影響應變量 Y 的獨立變量； β_0 係偏移項；

β_i 係一次項係數； β_{ii} 係二次項係數； β_{ij} 係交互作用項的係數。

5. 進行變異數分析(ANOVA)

將實驗數據經統計回歸後，可得到反應曲面圖與其等高線，初步能藉由圖形得知實驗結果，並以變異數分析(ANOVA)與檢定係數(R^2)進行檢定。以有意義的實驗結果為前提，變異數分析

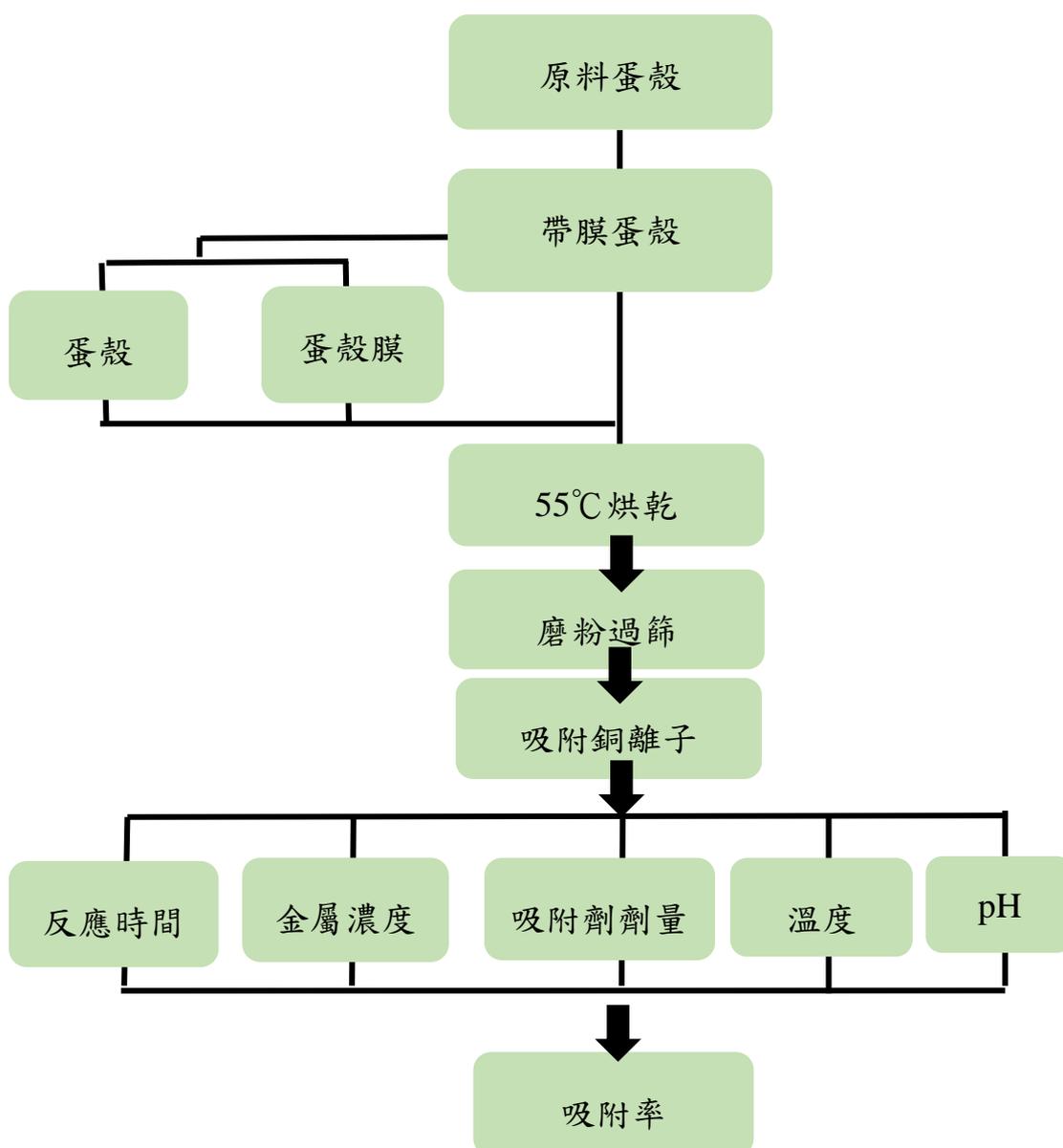
(ANOVA)係以數學函數鑑別該模型中的顯著影響因子，主要目的為鑑別重要影響因子並確認其為最顯著影響因子。檢定係數(R^2)係與實驗總變異之比值($R^2=SS_R/SS_T$)，該比值趨近於 1 表示在該模式足以敘述整體實驗的數據，反之，若該比值趨近 0 表示在該模式下與數據的總偏差較大(呂，2018)。

另 Box-Behnken design (BBD)係 Box 及 Behnken 於 1960 年發明的設計方法，用於探討多變量三階的實驗，可取代為數眾多實驗組的全因子實驗設計。可準確敘述線性、二次項及交互作用項等，二階多項式可用於建造模型，可用來減少實驗次數。該實驗矩陣係以兩個水平因子設計(-1,+1)及經改良的不完全區集(Block)所建造，因完全區集在某些情況下並不實用。實驗點係以立方體呈現，實驗點於立方體各邊的中間點，無實驗點則於立方體的稜角上，中心點於立方體中心(0,0,0)係以重複進行實驗以評估實驗純誤差總和的平方，提高實驗精確度(呂，2018)。以最少實驗次數並得到最有價值的實驗數據，且沒有於立方體頂點處之實驗點的特色，能使某些條件限制的情況下無法當成實驗點時，設計與全因子設計相較之，其有較高的效率。但使用上有兩個限制，第一點為實驗因子數目需大於等於三個，第二點為除了二階方程式外，其無法與其他類型的方程式配合(Witek-Krowiak *et al.*, 2014)。

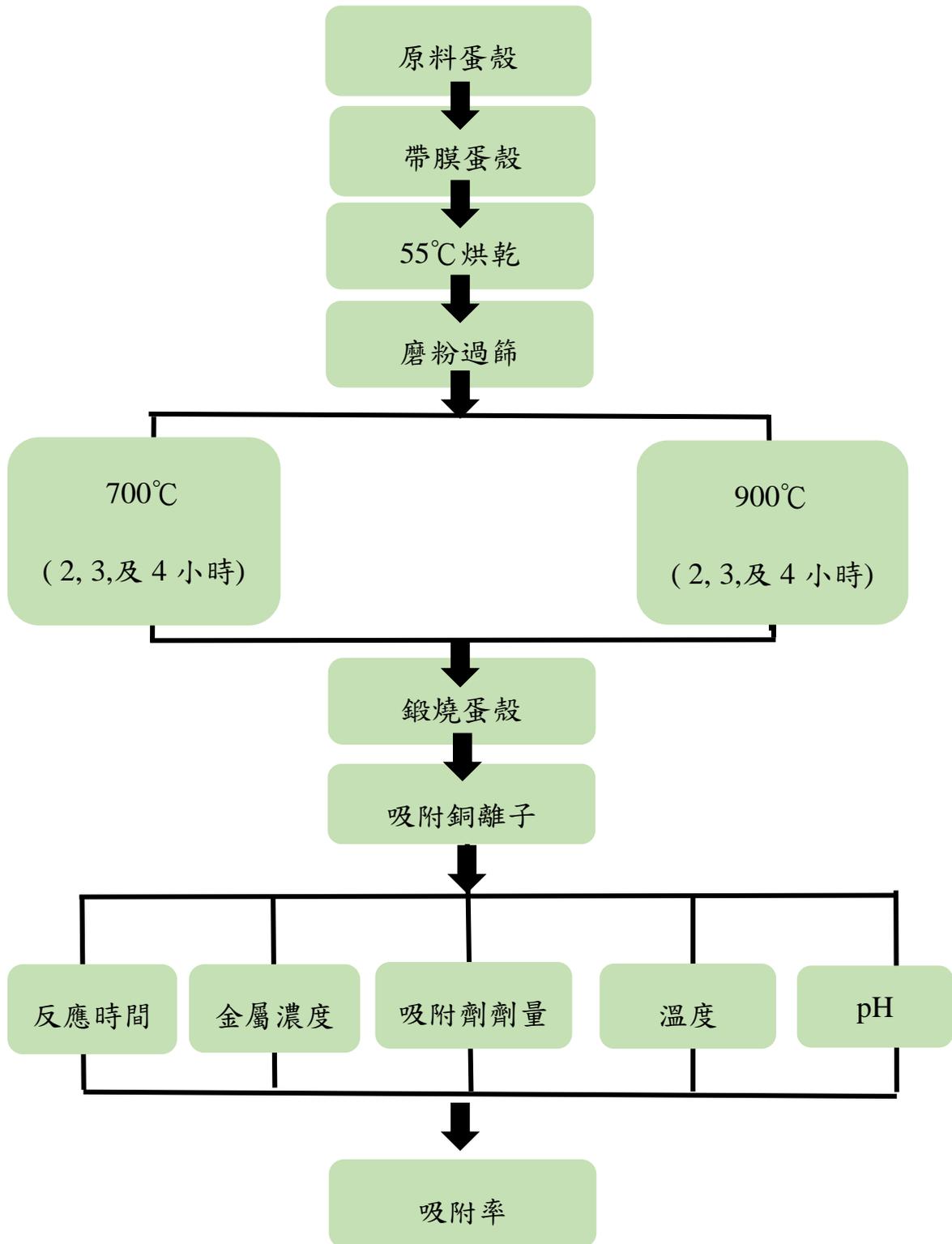
參、材料與方法

一、實驗架構

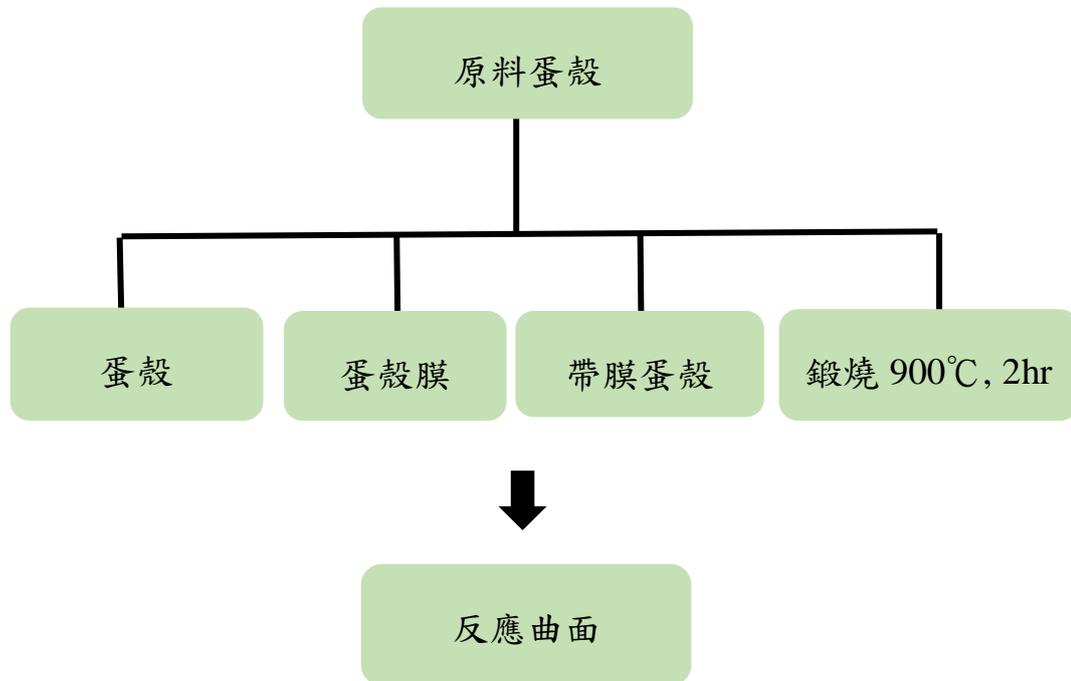
(一) 蛋殼一次因子實驗



(二) 鍛燒蛋殼一次因子實驗



(三) 蛋殼與鍛燒蛋殼之反應曲面最適化條件



二、實驗材料

本研究試驗使用蛋殼為東海大學校內花園餐廳早餐店提供之廢棄蛋殼。

三、實驗藥品

1. 硫酸銅(Cupric sulfate)：島久藥品株式會社，日本。
2. 氨水(Ammonia water)：林純藥工業株式會社，日本。
3. 氫氧化鈉(Sodium hydroxide)：聯工化學廠股份有限公司，台灣。
4. 鹽酸(Hydrochloric acid)：聯工化學廠股份有限公司，台灣。

四、儀器設備

1. 磨粉機：Osterizer 10 speed blender，Chyun tseh industrial CO.,LTD，美國。
2. 分析篩網：Tyler 標準規格篩網，Endecotts，英國。
3. pH meter：SP-701 型，Suntex，台灣。
4. 恆溫水浴震盪槽：T-350 型，YihDer，台灣。
5. 烘箱(多用途)：500 型，Mettler，德國。
6. 分光光度儀：U-2001，Hitachi，日本。
7. 高溫爐(灰化/燒結)：Carbolite，今日儀器，台灣。
8. 精密天秤：Adventurer™，Ohaus，台灣。

五、樣品製備

(一)帶膜蛋殼 (Eggshell with membrane, ESWM)

將廢棄蛋殼以清水清洗殘餘蛋白，置於烘箱 55°C 乾燥 24 小時，使用磨粉機粉碎 60 秒，60mesh 過篩。

(二) 蛋殼 (Eggshell, ES)與蛋殼膜 (Eggshell membrane, ESM)

將廢棄蛋殼以清水清洗殘餘蛋白，以手撥式取下蛋殼膜，分別將蛋殼與蛋殼膜置於烘箱 55°C 乾燥 24 小時，使用磨粉機粉碎 60 秒，60mesh 過篩。

(三)鍛燒蛋殼 (Calcined Eggshell, CES)

將廢棄蛋殼以清水清洗殘餘蛋白，置於烘箱 55°C 乾燥 24 小時，使用磨粉機粉碎 60 秒，60mesh 過篩，經由高溫灰化爐以 700°C 2, 3 及 4 小時 (CES1, CES2, CES3)與 900°C 2, 3 及 4 小時 (CES4, CES5, CES6)鍛燒處理之鍛燒蛋殼。

六、吸附銅離子

(一)硫酸銅標準曲線

取 0.004 克重的硫酸銅，定量至 10mL，配製 100 mg/L 硫酸銅溶液以等量稀釋，配製濃度 6.25, 12.5, 25, 50, 100 mg/L 之硫酸銅溶液，製作硫酸銅標準曲線。硫酸銅溶液之含銅離子量係以取 5 ml 濃度 100 mg/L 之硫酸銅溶液，添加 5 ml 的 1N 氫氧化鈉，使其產生氫氧化銅沉澱，以烘箱 100°C 烘乾後秤得氫氧化銅重量為 0.3290 g，氫氧化銅分子量為 97.561 g/mol，銅分子量為 63.546g/mol，換算成銅離子含量為 0.2143 g。故 1 mL 濃度 100 mg/L 硫酸銅內有銅離子含量為 0.04286 g/mL。

(二)反應時間試驗

參考 Ho 等人(2014)與 Djemmoe 等人(2015)方法修飾之。取濃度 25 mg/L 之不調整 pH 值(5.9)的硫酸銅溶液 6mL 與各別秤重為 10 mg 之蛋殼(Eggshell, ES)、蛋殼膜(Eggshell membrane, ESM)、帶膜蛋殼(Eggshell with membrane, ESWM)鍛燒 700°C 2, 3 及 4 小時(CES1, CES2, CES3)、900°C 2, 3 及 4 小時(CES4, CES5, CES6)的蛋殼樣品各別置於 15mL 離心管，於 25°C 恆溫水浴振盪槽震盪 100 rpm 吸附時間 1、2、3、24 及 48 小時，以 1 號濾紙過濾蛋殼，取 6 mL 濾液加入 10M 氫

水 3mL 後靜置 5 分鐘，取 3mL 於石英管以分光光度計在波長 610nm 測得吸光值，帶入吸附率公式求得吸附率

吸附率 (%) = (吸附前吸光值-吸附後吸光值) / 吸附前吸光值 x 100

(三)金屬濃度試驗

參考 Ho 等人(2014)與 Djemmoe 等人(2015)方法修飾之。
取濃度 25, 50, 100, 150, 200 mg/L 之不調整 pH 值(5.9)的硫酸銅溶液 6mL 與各別秤重為 10 mg 之蛋殼、蛋殼膜、帶膜蛋殼、鍛燒 700°C 2, 3 及 4 小時、900°C 2, 3 及 4 小時的蛋殼樣品各別置於 15mL 離心管，於 25°C 恆溫水浴振盪槽震盪 100 rpm 反應時間 24 小時，以 1 號濾紙過濾蛋殼，取 6mL 濾液加入 10M 氫水 3mL 後靜置 5 分鐘，取 3mL 於石英管以分光光度計在波長 610nm 測得吸光值，帶入吸附率公式求得吸附率。

(四)吸附劑劑量試驗

參考 Ho 等人(2014)與 Djemmoe 等人(2015)方法修飾之。
取濃度 25 mg/L 之不調整 pH 值(5.9)的硫酸銅溶液 6mL 與各別秤重為 10, 30, 50, 70, 90 mg 之蛋殼、蛋殼膜、帶膜蛋殼、鍛燒 700°C 2, 3 及 4 小時、900°C 2, 3 及 4 小時的蛋殼樣品各別置於 15mL 離心管，於 25°C 恆溫水浴振盪槽震盪 100 rpm 反

應時間 24 小時，以 1 號濾紙過濾蛋殼，取 6mL 濾液加入 10M 氨水 3mL 後靜置 5 分鐘，取 3mL 於石英管以分光光度計在波長 610nm 測得吸光值，帶入吸附率公式求得吸附率。

(五)溫度試驗

參考 Ho 等人(2014)與 Djemmoe 等人(2015)方法修飾之。

取濃度 25 mg/L 之不調整 pH 值(5.9)的硫酸銅溶液 6mL 與各別秤重為 10 mg 之蛋殼、蛋殼膜、帶膜蛋殼、鍛燒 700°C 2, 3 及 4 小時、900°C 2, 3 及 4 小時的蛋殼樣品各別置於 15mL 離心管，於 25, 35, 45, 55°C 恆溫水浴振盪槽震盪 100 rpm 反應時間 24 小時，以 1 號濾紙過濾蛋殼，取 6mL 濾液加入 10M 氨水 3mL 後靜置 5 分鐘，取 3mL 於石英管以分光光度計在波長 610nm 測得吸光值，帶入吸附率公式求得吸附率。

(六)pH 試驗

參考 Ho 等人(2014)與 Djemmoe 等人(2015)方法修飾之。

取濃度 25 mg/L 之調整 pH 值 3, 4, 5, 5.9(不調整), 7 的硫酸銅溶液 6mL 與各別秤重為 10 mg 之蛋殼、蛋殼膜、帶膜蛋殼、鍛燒 700°C 2, 3 及 4 小時、900°C 2, 3 及 4 小時的蛋殼樣品各別置於 15mL 離心管，於 25°C 恆溫水浴振盪槽震盪 100 rpm 反應時間 24 小時，以 1 號濾紙過濾蛋殼，取 6mL 濾液加入

10M 氫水 3mL 後靜置 5 分鐘，取 3mL 於石英管以分光光度計在波長 610nm 測得吸光值，帶入吸附率公式求得吸附率。

七、反應曲面之實驗設計

本實驗採用三因子、三變因之 BBD，探討所篩選之蛋殼、蛋殼膜、帶膜蛋殼、鍛燒蛋殼 900°C, 2 小時等蛋殼樣品吸附銅離子水溶液之最適化吸附條件，吸附條件之變因包括: 吸附時間、金屬濃度及吸附劑劑量。

八、統計分析

實驗數據使用 Statistical Analysis System (SAS 9.4) 軟體，以變異分析 ANOVA 與 Duncan 分析，機率值小於 0.05 ($p < 0.05$) 表示各組在統計上有顯著差異。

肆、結果討論

皮蛋為華人廣為接受的食物，皮蛋工廠使用硫酸銅製備皮蛋，硫酸銅直接以廢水直接排入環境水源中，銅金屬汙染對於經濟、環境與生物體造成重大危害，故如可有效回收皮蛋工廠廢水中的銅離子，降低水溶液銅離子之金屬濃度，減少銅金屬汙染所產生的問題。探討蛋殼與鍛燒蛋殼於不同的反應時間、金屬濃度、吸附劑劑量、溫度、pH之吸附影響。期望此研究之結果，利用大量廢棄蛋殼，經處理後用於吸附銅離子，降低皮蛋工廠中的銅離子金屬濃度，大量減少銅金屬汙染造成之危害問題。

一、反應時間

此實驗為探討反應時間對於蛋殼 (Eggshell, ES)、蛋殼膜 (Eggshell membrane, ESM)、帶膜蛋殼 (Eggshell with membrane, ESWM)與鍛燒蛋殼 (Calcined eggshell, CES)，吸附水溶液中之銅離子的影響。此反應時間試驗以銅之水溶液其金屬濃度為 25 mg/L、吸附劑劑量為 10 mg、溫度 25°C 與 pH5.9(不調整)，分別經過 1、2、3、24 及 48 小時之吸附時間，並以蛋殼吸附劑吸附銅離子水溶液於 25°C 恆溫水浴震盪 100 rpm 後，將其過濾液用分光光度計測量剩餘銅濃度，並帶入公式算出其吸附率。Mezenner 等人(2009)指出吸附作用涉及表

面反應，隨著反應時間的增加，吸附劑表面上的可吸附位逐漸減少，其表面斥力之影響，使吸附劑表面之殘餘空吸附位難再快速吸附之，且吸附初期為迅速的，隨著吸附位減少，使吸附趨緩，附反應時間為影響吸附率的因子之一。

圖 4 為反應時間對蛋殼、蛋殼膜與帶膜蛋殼吸附銅離子之影響。結果顯示，ES, ESWM 與 ESM 於最低吸附率之時間 1 小時的吸附率分別為 23.8%、23.8% 與 19.1%，48 小時的吸附率分別為 66.7%、53.9% 與 51.3%，而在最高吸附率之時間 24 小時的吸附率分別為 80.0%、80.0% 與 73.3%，ES 在 24 與 48 小時無顯著差異，ESM 與 ESWM 在 24 小時有顯著差異。Mezenner 等人(2009)指出，使用氫氧化鐵蛋殼吸附磷酸鹽，在反應時間 20-220 分鐘、金屬濃度 2.8-110 mg/L、吸附劑劑量 2.5-20 g 與溫度 24-45°C，吸附作用涉及表面反應，隨著反應時間的增加，吸附劑表面上的可吸附位逐漸減少，其表面斥力之影響，使吸附劑表面之殘餘空吸附位難再快速吸附之，且吸附初期為迅速的，隨著吸附位減少，使吸附趨緩。Jeon(2011)指出，使用稻殼吸附銅離子，在反應時間 20-180 分鐘、金屬濃度 100 mg/L、吸附劑劑量 0.03 g、pH2-6，吸附初期為迅速的，隨著吸附位減少，使吸附趨緩。與本實驗結果相符合，ES, ESWM 與 ESM 在反應時間 24 小時吸附率分別為 80.0%、80.0% 與 73.3%，ES 在 24 與

48 小時無顯著差異，ESM 與 ESWM 在 24 小時有顯著差異。

二、金屬濃度

此實驗為探討金屬濃度對於蛋殼、蛋殼膜與帶膜蛋殼，吸附水溶液中之銅離子的影響。此金屬濃度試驗以銅之水溶液其反應時間為 24 小時、吸附劑劑量為 10 mg、溫度 25°C 與 pH5.9(不調整)，分別以 25, 50, 100, 150, 200 mg/L 之銅金屬濃度水溶液，並以蛋殼吸附劑吸附銅離子水溶液於 25°C 恆溫水浴震盪 100 rpm 後，將其過濾液用分光光度計測量剩餘銅濃度，並帶入公式算出其吸附率。Mezenner 等人(2009)指出，使用氫氧化鐵蛋殼吸附磷酸鹽，在反應時間 20-220 分鐘、金屬濃度 2.8-110 mg/L、吸附劑劑量 2.5-20 g 與溫度 24-45°C，初始濃度增加使蛋殼吸附劑對磷酸鹽之吸附率下降，其原因可能在一定劑量之蛋殼吸附劑條件下，可利用之吸附位是有限的，若其濃度增加，總可利用之吸附位也不會隨濃度增加，故吸附率有下降的現象產生。

圖 5 為金屬濃度對蛋殼、蛋殼膜與帶膜蛋殼銅離子吸附率之影響。結果顯示，隨金屬濃度增加，ES, ESWM 與 ESM 之吸附率皆隨之下降。ES 與 ESWM 在金屬濃度 25, 50, 100, 150, 200 mg/L 下其吸附率皆大於 ESM，又以 ES 吸附效果最佳，ESWM 次之，ESM 吸附效果最差，且有顯著差異。ES, ESWM 與 ESM 在金屬濃度 25 mg/L 下吸附率分別為 80.0%、80.0% 與 73.3%，ES 與 ESWM 在金屬濃度 25 mg/L

與 50 mg/L 無顯著差異，ESM 在 25 mg/L 有顯著差異，而在金屬濃度 200 mg/L 下吸附率分別為 57.5%、38.4%與 14.9%。ESM 的吸附率較 ES 與 ESWM 差，因為 ESM 成分為蛋白質，當金屬濃度增加，蛋白質中毒，被阻隔導致吸附率較差。

Arami 等人(2008)指出，以蛋殼膜吸附水溶液的酸性紅 (Acid red 14)與酸性藍 (Acid blue 92)，其吸附率隨染劑之濃度增加而下降，原因是在固定劑量蛋殼膜，蛋殼膜之總量吸附位為固定的，故在固定劑量之蛋殼膜吸附率會隨染劑濃度增加而下降。另 Mezenner 等人(2009)指出，使用氫氧化鐵蛋殼膜吸附磷酸鹽，在反應時間 20-220 分鐘、金屬濃度 2.8-110 mg/L、吸附劑劑量 2.5-20 g 與溫度 24-45°C，初始濃度增加使蛋殼膜對磷酸鹽之吸附率下降，其原因可能在一定劑量之蛋殼膜吸附劑條件下，可利用之吸附位是有限的，若其濃度增加，總可利用之吸附位也不會隨濃度增加，故吸附率有下降的現象產生。

Kalmykova 等人(2008)指出，以泥煤灰吸附水溶液中的金屬銅、鎘、鉛、鋅的研究，其表示鎘在金屬在金屬濃度 100ppb 的吸附率為 97.3%，金屬濃度提升為 5000ppb 的吸附率降至 86.6%，造成其可吸附位之吸附達飽和，使水溶液中的金屬離子無法與可吸附位結合，導致在高金屬濃度下其吸附率下降。

三、吸附劑劑量

此實驗為探討吸附劑劑量對於蛋殼、蛋殼膜與帶膜蛋殼，吸附水溶液中之銅離子的影響。此吸附劑劑量試驗以固定時間為 24 小時、金屬濃度 25 mg/L、溫度 25°C 與 pH5.9(不調整)，分別以 10, 30, 50, 70, 90 之吸附劑劑量，並以蛋殼吸附劑吸附銅離子水溶液於 25°C 恆溫水浴震盪 100 rpm 後，將其過濾液用分光光度計測量剩餘銅濃度，並帶入公式算出其吸附率。Vijayaraghavan 等人(2005)指出，以螃蟹殼吸附銅之充填管吸附銅離子離子，隨吸附劑劑量增加，吸附率也隨之增加，其原因為藉由增加可吸附位，使其吸附率增加，故吸附劑劑量為影響吸附率的因子之一。

圖 6 為吸附劑劑量對蛋殼、蛋殼膜與帶膜蛋殼吸附銅離子之影響。結果顯示，ES、ESWM 與 ESM 在吸附劑劑量 10 mg，其吸附率分別為 51.3%、35.9% 與 30.8%，並於吸附劑劑量 90 mg 其吸附率分別為 87.2%、61.5% 與 56.4%，隨著吸附劑劑量的增加，ES、ESWM、ESM 之吸附率隨之增加，ES 與 ESWM 在吸附劑劑量 50~90 mg 無顯著差異，ESM 在 90 mg 有顯著差異。Vijayaraghavan 等人(2005)指出，以螃蟹殼吸附銅之充填管吸附銅離子離子，在吸附劑劑量 1-10 g、金屬濃度 500-2000 mg/L 與 pH3.5-6 條件下，隨吸附劑劑量增加，吸附率也隨之增加，其原因為藉由增加可吸附位，使其吸附率增加。

四、溫度

此實驗為探討溫度對於蛋殼、蛋殼膜與帶膜蛋殼吸附水溶液中之銅離子的影響。此溫度試驗以固定反應時間為 24 小時、金屬濃度 25 mg/L、吸附劑劑量 10 mg 與 pH5.9(不調整)，分別以 25, 35, 45, 55°C，並以蛋殼吸附劑吸附銅離子水溶液於 25°C 恆溫水浴震盪 100 rpm 後，將其過濾液用分光光度計測量剩餘銅濃度，並帶入公式算出其吸附率。Mezenner 等人(2009)指出，使用氫氧化鐵蛋殼吸附磷酸鹽，在反應時間 20-220 分鐘、金屬濃度 2.8-110 mg/L、吸附劑劑量 2.5-20 g 與溫度 24-45°C，其吸附率隨溫度上升而上升。故溫度為影響吸附率的因子之一。圖 7 為溫度對蛋殼、蛋殼膜與帶膜蛋殼吸附銅離子之影響。ES 吸附率於 25°C 至 55°C 無顯著差異，而 ESWM 與 ESM 吸附率於 25°C 至 55°C 隨溫度有顯著增加。ES 在溫度 55°C 有最佳吸附率為 85.4% 且其隨溫度增加 25°C 至 55°C 之吸附率無顯著增加；ESWM 之最高吸附的溫度 55°C 其吸附率為 81.3%，且其隨溫度增加 25°C 至 55°C 之吸附率有上升趨勢；ESM 之最高吸附的溫度 55°C 其吸附率為 56.3%，且其隨溫度增加 25°C 至 55°C 之吸附率有上升趨勢。

五、pH

此實驗為探討 pH 對於蛋殼、蛋殼膜與帶膜蛋殼吸附水溶液中之銅離子的影響。此 pH 試驗以固定反應時間為 24 小時、金屬濃度 25

mg/L、溫度 25°C 與吸附劑劑量 10 mg，分別以 0.1N 之鹽酸與 0.1N 之氫氧化鈉調整銅金屬水溶液之 pH 3, 4, 5, 5.9(不調整)與 7，並以蛋殼吸附劑吸附銅離子水溶液於 25°C 恆溫水浴震盪 100 rpm 後，將其過濾液用分光光度計測量剩餘銅濃度，並帶入公式算出其吸附率。Elliott 等人(1981)，Lin 等人(2002)及 Cho 等人(2005)指出 pH 為影響金屬水溶液的吸附過程中影響因子之一，因為水溶液的 pH 會影響吸附劑離子化之程度以及其表面特性。

圖 8 為 pH 對蛋殼、蛋殼膜與帶膜蛋殼吸附銅離子之影響。ES、ESWM 與 ESM 在 pH3 的吸附率分別 76.9%、38.5%與 30.8%。在 pH7 的吸附率分別 83.3%、75%與 66.7%。而 ES 在 pH5 有最高的吸附率為 95.2%，ESWM 在 pH5 有最高的吸附率為 90.9%，ESM 在 pH5.9(不調整)有最高的吸附率為 73.3%。ES 在低 pH 時吸附率皆有顯著下降，其原因為銅金屬在低 pH 時會產生亞銅離子，其不會與 ES 產生的碳酸根作用，使 ES 於低 pH 環境下的吸附率顯著下降，且 Ishikawa 等人(2002)指出，在低 pH 水溶液中， H^+ 會增加，電荷相斥作用下，亦使其吸附率隨之下降。另 ESWM 與 ESM 在低 pH 時吸附率有顯著下降，Ishikawa 等人(2002)指出，在低 pH 水溶液中， H^+ 會增加，電荷相斥作用下，使其吸附率隨之下降。

Elliott 等人(1981)，Lin 等人(2002)及 Cho 等人(2005)指出 pH 為影響金屬水溶液的吸附過程中影響因子之一。Ishikawa 等人(2002)指出，使用蛋殼膜吸附鈾(Th)、鈾(U)之金屬離子，隨 pH 上升其吸附率增加，其推論在低 pH 之水溶液，陽離子 H^+ 會增加，另蛋殼膜之蛋白質質子化，使蛋殼膜在電荷相斥之作用下吸附率隨之減少，而鈾離子在 pH3 有最佳吸附率，高於 pH3 之環境可能生成 $Th(OH)^{3+}$ 、 $Th(OH)_2^{2+}$ 與 $Th_2(OH)_2^{6+}$ 等較難溶解之離子，造成吸附率下降。另蛋殼在低 pH 下會被溶解，造成吸附率減少之原因。另蛋殼膜在高於 pH5.9(不調整)之吸附率有顯著性的下降，推測其可能原因為使用 0.1N 之氫氧化鈉調整 pH 使之生成氫氧化銅沉澱物所致，與 Ishikawa 等人(2002)論述相似會形成較難溶解之離子有關，在高於 pH5.9(不調整)之環境銅金屬離子可能生成氫氧化銅沉澱物，造成吸附率減少之原因。帶膜蛋殼在高於 pH5.9(不調整)之吸附率與 pH5.9(不調整)之吸附率無顯著差異。

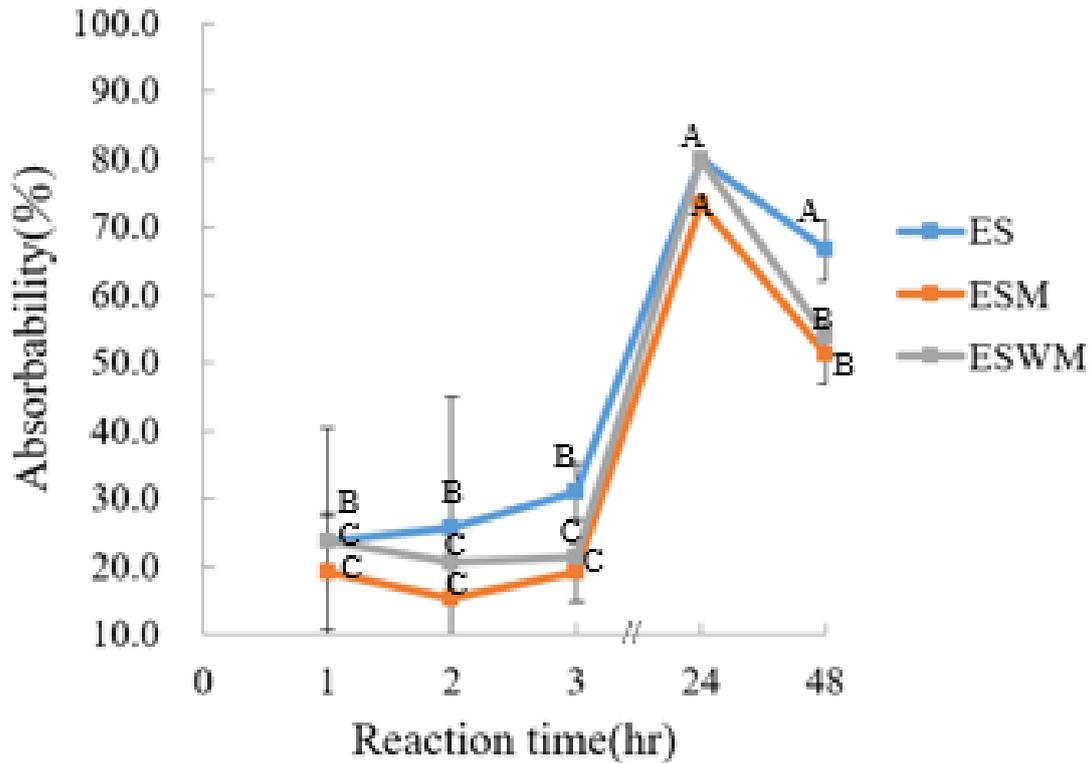


圖 4、反應時間對蛋殼、蛋殼膜與帶膜蛋殼銅離子吸附率之影響。

Figure 4. Effect of reaction time on copper ion absorbability of ES, ESM and ESWM.

*Copper ion concentration 25 mg/L, adsorbent dose 10 mg, temperature 25 °C, pH5.9 (no adjust).

**ES, Egg shell; ESWM, Egg shell with membrane; ESM, Egg shell membrane.

***A, B, C means significant difference.

****ES, ESWM at 24hr were no significant difference.

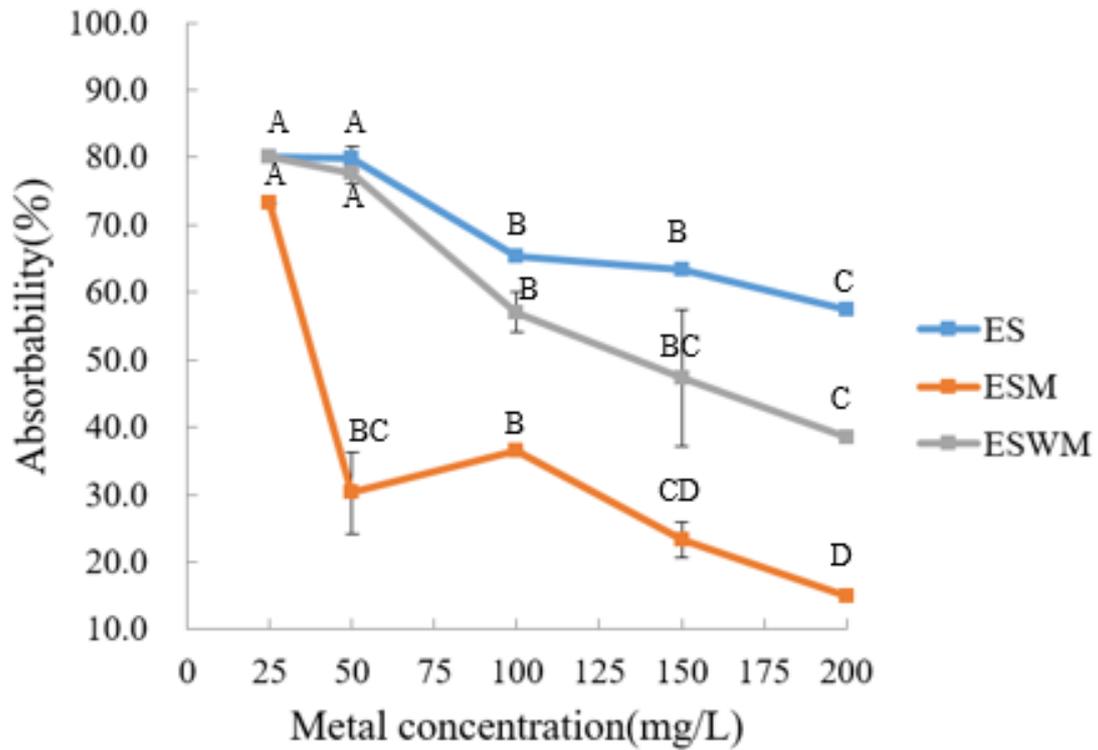


圖 5、金屬濃度對蛋殼、蛋殼膜與帶膜蛋殼銅離子吸附率之影響。

Figure 5. Effect of copper ion concentration on copper ion absorbability of ES, ESM and ESWM.

*Reaction time 24hr, adsorbent dose 10 mg, temperature 25°C, pH5.9 (no adjust).

**ES, Egg shell; ESWM, Egg shell with membrane; ESM, Egg shell membrane.

***A, B, C, D means significant difference.

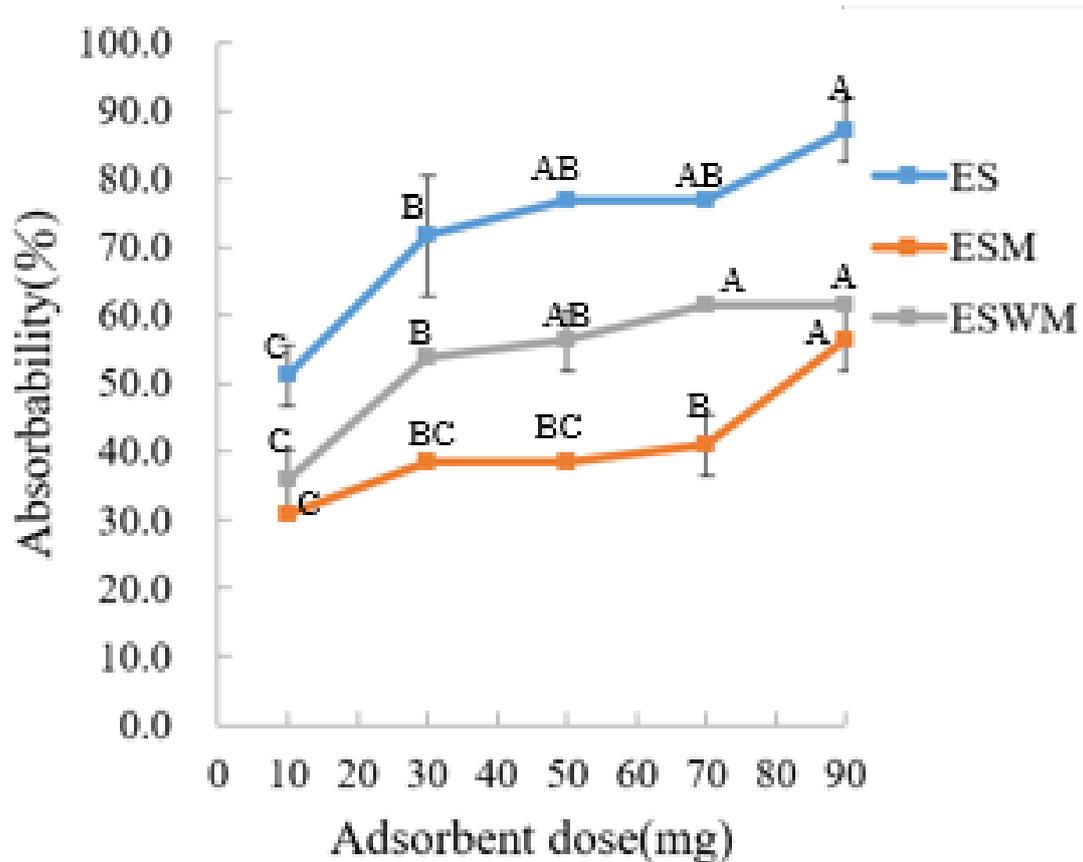


圖 6、吸附劑劑量對蛋殼、蛋殼膜與帶膜蛋殼銅離子吸附率之影響。

Figure 6. Effect of adsorbent dose on copper ion absorbability of ES, ESM and ESWM.

*Reaction time 24hr, copper concentration 25 mg/L, temperature 25 °C, pH 5.9 (no adjust).

**ES, Egg shell; ESWM, Egg shell with membrane; ESM, Egg shell membrane.

***A, B, C means significant difference.

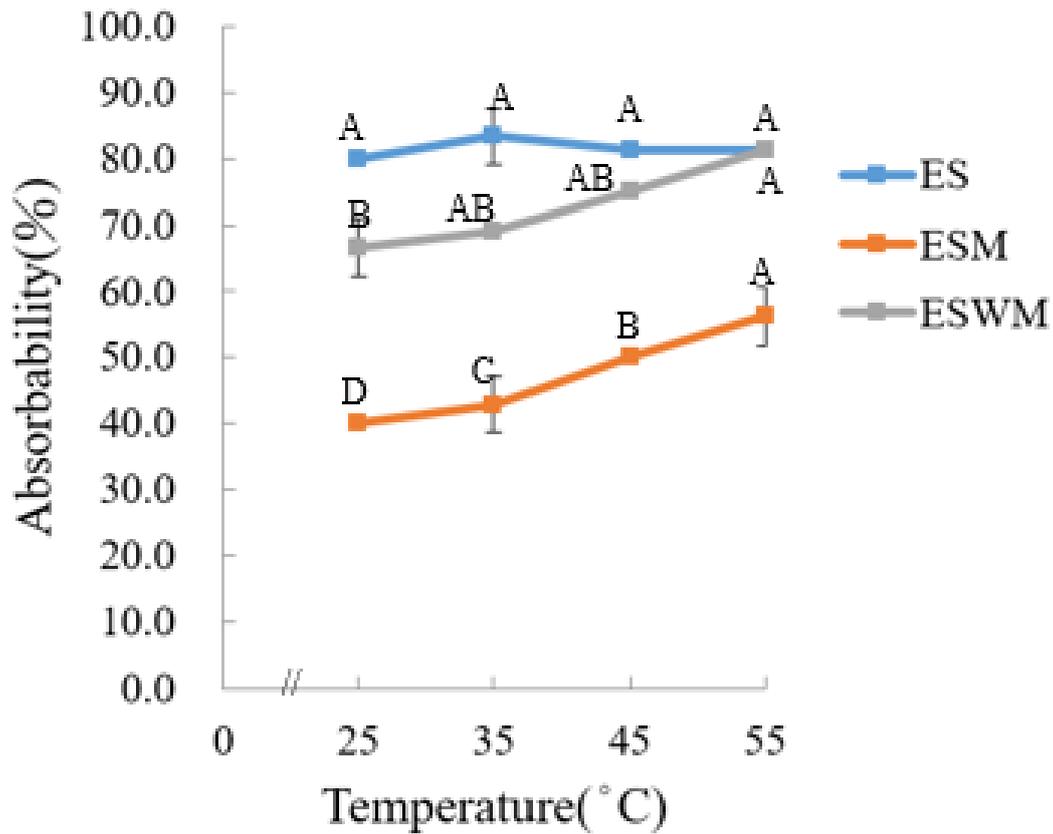


圖 7、溫度對蛋殼、蛋殼膜與帶膜蛋殼銅離子吸附率之影響。

Figure 7. Effect of temperature on copper ion absorbability of ES, ESM and ESWM.

*Reaction time 24hr, copper concentration 25 mg/L, adsorbent dose 10 mg, pH5.9 (no adjust).

**ES, Egg shell; ESWM, Egg shell with membrane; ESM, Egg shell membrane.

***A, B, C, D means significant difference.

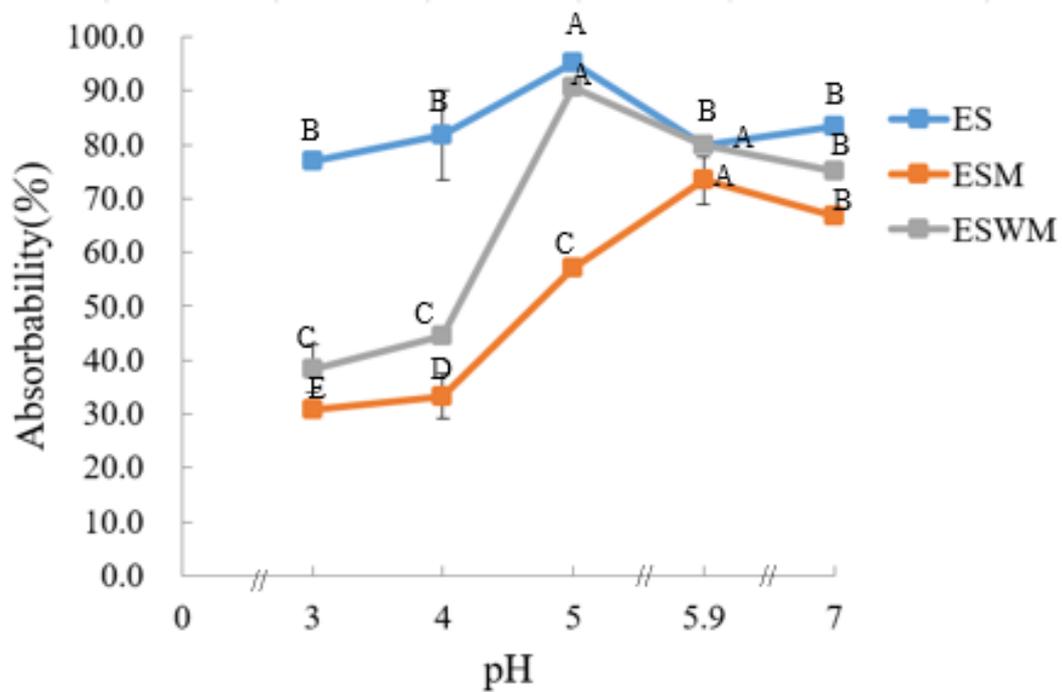


圖 8、pH 對蛋殼、蛋殼膜與帶膜蛋殼銅離子吸附率之影響。

Figure 8. Effect of pH on copper ion absorbability of ES, ESM and ESWM.

*Reaction time 24hr, copper concentration 25 mg/L, adsorbent dose 10 mg, temperature 25°C.

**ES, Egg shell; ESWM, Egg shell with membrane; ESM, Egg shell membrane.

***A, B, C, D, E means significant difference.

**** pH5.9 means no adjust pH

六、不同溫度鍛燒之蛋殼

不同溫度之鍛燒蛋殼如圖 9，經鍛燒 600°C 4 小時之粉末為黑色，其組成為碳酸鈣；經鍛燒 700°C, 4 小時之粉末為灰白色，其上層表面分布之碳酸鈣經鍛燒成氧化鈣，其表面以下大部分組成仍為碳酸鈣；Köse and Kıvanç (2011)指出蛋殼經鍛燒 800°C, 4 小時之粉末為白色，其原有之碳酸鈣經鍛燒處理成氧化鈣，另經鍛燒 900°C, 4 小時之粉末為白色，其組成為氧化鈣。此實驗所用之鍛燒蛋殼，以高溫爐 700 度 2, 3 及 4 小時與 900°C 2, 3 及 4 小時鍛燒蛋殼。得出之鍛燒蛋殼粉，以 700°C 2, 3 及 4 小時鍛燒處理之鍛燒蛋殼如圖 10，外觀呈現灰白色之鍛燒蛋殼，部分呈現灰色之粉末為未鍛燒完全之蛋殼成分為碳酸鈣，白色粉末則為鍛燒完全之氧化鈣，另以 900°C 2, 3 及 4 小時鍛燒處理之鍛燒蛋殼如圖 11，外觀則呈現白色，其白色粉末為鍛燒完全所得之氧化鈣。

圖 12 為反應時間對鍛燒蛋殼吸附銅離子之影響。700°C 2, 3 及 4 小時(CES1, CES2, CES3)在吸附時間 1 小時的吸附率分別為 92.9%、92.9%與 92.9%。而其在最高吸附於 48 小時的吸附率分別為 94.9%、97.4%與 97.4%。而在其最低吸附之時間 2 小時之吸附率分別為 92.3%、92.3%與 92.3%，CES1, CES2, CES3 在吸附時間 1 至 48 小時皆無顯著差異，表示其在 2 天內吸附銅離子水溶液皆能穩定吸附。

圖 13 為反應時間對鍛燒蛋殼吸附銅離子之影響。900°C 2, 3 及 4 小時(CES4, CES5, CES6)在吸附時間 1 小時的吸附率分別為 92.9%、92.9%、100.0%。而其在最高吸附於 48 小時的吸附率分別為 97.4%、97.4%、100.0%。而在其最低吸附之時間 2 小時之吸附率分別為 92.3%、92.3%、100.0%，CES4, CES5, CES6 在吸附時間 1 至 48 小時皆無顯著差異，表示其在 2 天內吸附銅離子水溶液皆能穩定吸附。

Mezenner 等人(2009)指出，使用氫氧化鐵蛋殼吸附磷酸鹽，在反應時間 20-220 分鐘、金屬濃度 2.8-110 mg/L、吸附劑劑量 2.5-20 g 與溫度 24-45°C，吸附作用涉及表面反應，隨著反應時間的增加，吸附劑表面上的可吸附位逐漸減少，其表面斥力之影響，使吸附劑表面之殘餘空吸附位難再快速吸附之，且吸附初期為迅速的，隨著吸附位減少，使吸附趨緩。故鍛燒蛋殼在吸附初期 1 小時內快速吸附，於吸附時間 48 小時吸附率達最高點，48 小時與 1、2、3 及 24 小時之吸附率皆無顯著差異，表示其在 2 天內吸附銅離子水溶液皆能穩定吸附。鍛燒蛋殼以 CES6 在吸附時間 48 小時的吸附率達 100%，次之為 CES4 與 CES5 吸附率 97.4%、97.4%且無顯著差異；CES1, CES2, CES3 在吸附時間 48 小時的吸附率為 94.9%、97.4%、97.4 且無顯著差異。Köse 與 Kivanç,(2011)指出，鍛燒始於溫度 600°C，鍛燒完成之溫度為 800°C, 4 小時。推測鍛燒溫度對於鍛燒完成度之影響較大，在相同鍛燒時

間 2, 3 及 4 小時以不同鍛燒溫度 900°C 與 700°C 相比較，其吸附率以溫度較高之 900°C 鍛燒蛋殼吸附較佳。在吸附時間 48 小時，900°C 鍛燒蛋殼吸附率以 CES6 最佳，CES4、CES5 次之；而 700°C 鍛燒蛋殼吸附率，以 CES2、CES3 最佳，CES1 次之。

另圖 4 結果顯示，ES、ESWM 與 ESM 在最高吸附之時間 24 小時的吸附率分別為 80%、80%、73.3%。圖 13 與圖 12 結果顯示，CES4, CES5, CES6 與 CES1, CES2, CES3 在最高吸附時間 48 小時的吸附率分別為 100%、97.4%、97.4%、97.4%、97.4% 與 94.9%，鍛燒蛋殼吸附率皆大於蛋殼、蛋殼膜與帶膜蛋殼。Köse 與 Kivanç,(2011)指出，蛋殼結構鍛燒後主要成分為 CaO，其結構因為去除 CO₂ 而產生較小的孔隙，大晶粒由小晶粒燒結而成，大晶粒再聚集成相互連接的骨架結構並造成大孔隙產生，能更有效吸附。Plattes 等人(2007)指出，使用鍛燒蛋殼去除重金屬鎘(Cd)與鉻(Cr)之廢水，吸附時間 10 分鐘即可去除 100%Cd 與 99% 以上的 Cr，雖然未鍛燒蛋殼也有一定的 Cd 與 Cr 去除能力，但去除速度較慢，且在吸附時間 60 分鐘後仍未完全移除，所以鍛燒蛋殼有良好的重金屬去除能力，並且在強酸性廢水中具有良好的中和能力。

圖 14 為金屬濃度對鍛燒蛋殼吸附銅離子之影響。結果顯示，CES1, CES2, CES3 在金屬濃度 25, 50, 100, 150, 200 mg/L 下，在金屬

濃度 25 mg/L 以 CES3 吸附率達 93.8% 最佳，次之為 CES2 吸附率達 79.2%，其次為 CES1 吸附率達 72.9%；在金屬濃度 150 mg/L，CES1、CES2、CES3 之吸附率分別為 94.9%、96.2%、97.5%，且與金屬濃度 200 mg/L 無顯著差異。圖 15 為金屬濃度對鍛燒蛋殼吸附銅離子之影響。圖 15 結果顯示，CES4, CES5, CES6 在金屬濃度 25, 50, 100, 150, 200 mg/L 下，CES4, CES5, CES6 在金屬濃度 25 mg/L 以 CES6 吸附率達 95.8% 最佳，次之為 CES5 吸附率達 93.8%，其次為 CES4 在金屬濃度 150 mg/L 的吸附率達 81.3%，CES4, CES5 與 CES6 之吸附率分別為 97.5%、95.9% 與 98.1%，且與金屬濃度 200 mg/L 無顯著差異。CES1, CES2, CES3 與 CES4, CES5, CES6 於金屬濃度 25 mg/L 下之吸附率分別為 72.9%、79.2%、93.8%、81.3%、93.8% 與 95.8%。其於金屬濃度 200 mg/L 之吸附率分別為 91.4%、95.2%、98.1%、97.5%、95.9% 與 98.1%。Arami 等人(2008)指出，以蛋殼膜吸附水溶液的酸性紅 (Acid red 14) 與酸性藍 (Acid blue 92)，其吸附率隨染劑之濃度增加而下降，原因是在固定劑量蛋殼膜，蛋殼膜之總量吸附位為固定的，故在固定劑量之蛋殼膜吸附率會隨染劑濃度增加而下降。另 Mezenner 等人(2009)指出，使用氫氧化鐵蛋殼吸附磷酸鹽，在反應時間 20-220 分鐘、金屬濃度 2.8-110 mg/L、吸附劑劑量 2.5-20 g 與溫度 24-45°C，初始濃度增加使蛋殼吸附劑對磷酸鹽之吸附率下降，其原因可能在一

定劑量之蛋殼吸附劑條件下，可利用之吸附位是有限的，若其濃度增加，總可利用之吸附位也不會隨濃度增加，故吸附率有下降的現象產生。Kalmykova 等人(2008)指出，以泥煤灰吸附水溶液中的金屬銅、鎘、鉛及鋅的研究，在過高金屬離子濃度，造成其可吸附位之吸附達飽和，使水溶液中的金屬離子無法與可吸附位結合，導致在高金屬濃度下其吸附率下降。故推測在一定劑量之鍛燒蛋殼，可利用之吸附位是有限的，若金屬濃度增加，可利用之吸附位也隨金屬濃度增加而減少，但 CES1, CES2, CES3, CES4, CES5, CES6 在金屬濃度 200 mg/L 仍能有效吸附，表示鍛燒蛋殼仍有許多吸附位能吸附銅離子水溶液，導致鍛燒蛋殼吸附率隨金屬濃度增加而增加。Köse 與 Kıvanç,(2011)指出，未鍛燒的蛋殼主要成分為 94% 的 CaCO_3 ，鍛燒反應開始於 600 $^{\circ}\text{C}$ ，鍛燒完成時溫度到達 800 $^{\circ}\text{C}$ ，鍛燒 4 小時後得到鍛燒蛋殼，其主要成分為 95% CaO 、1.5% MgO 及 2.5% C 為次要成分。蛋殼結構在鍛燒前主要成分為碳酸鈣(CaCO_3)，為一般不規則晶體結構且極細微氣孔，鍛燒後主要成分為氧化鈣(CaO)，其結構因為去除 CO_2 而產生較小的孔隙，大晶粒由小晶粒燒結而成，大晶粒再聚集成相互連接的骨架結構並造成大孔隙產生，故鍛燒完成後其主成分為氧化鈣相較於未鍛燒之主成分碳酸鈣，氧化鈣吸附能力較佳。

可從此實驗得知在金屬濃度 150 mg/L 下，CES4, CES5, CES6 作為吸附劑，CES6 之吸附率達 98.1%，次之為 CES5 之吸附率達 97.9%，其次為 CES4 之吸附率達 95.8%，CES1, CES2, CES3 作為吸附劑，CES3 之吸附率達 97.5%，次之為 CES2 之吸附率達 96.2%，其次為 CES1 之吸附率達 94.9%。Köse 與 Kivanç,(2011)指出，鍛燒始於溫度 600°C，鍛燒完成之溫度為 800°C，4 小時。推測鍛燒蛋殼經 900°C 鍛燒四小時之 CES6 其表面之鍛燒完成度較完整，對銅金屬水溶液有最佳吸附率，而經 700°C 鍛燒 2 小時之 CES1，有最差之吸附率，推測 CES1 粉末取樣時上層表面有些許白色氧化鈣，下層大部分仍為未鍛燒完全之碳酸鈣，導致 CES1 有較差之吸附率。Köse 與 Kivanç,(2011)指出，鍛燒完成之條件為溫度 800°C 時間 4 小時。推測在不同鍛燒溫度下會影響鍛燒之完整度，且其鍛燒溫度之影響可能大於鍛燒時間，故鍛燒溫度 900°C, 2 小時之吸附率會大於鍛燒 700°C, 2 小時；若在相同之鍛燒溫度下，其鍛燒時間也會影響鍛燒之完成度，故推測可能是此原因，造成 CES3 吸附率會大於 CES1。另圖 5 結果顯示，ES,ESWM 與 ESM 在最適之金屬濃度 25 mg/L 下吸附率分別為 80.0%、80.0% 與 73.3%。CES1, CES2, CES3 與 CES4, CES5, CES6 之鍛燒蛋殼在金屬濃度 150 mg/L 下吸附率為 94.9%、96.2%、97.5%、95.8%、97.9% 與 98.7%，經鍛燒處理之鍛燒蛋殼有較高的吸附率。

圖 16 為吸附劑劑量對鍛燒蛋殼吸附銅離子之影響。CES1, CES2, CES3 在吸附劑劑量 10 mg, 其吸附率分別為 83.2%、98.0%與 98.7%, 而在吸附劑劑量 90 mg, 其吸附率分別為 99.3%、99.3%與 99.3%。CES1 在吸附劑劑量 10 至 50 mg 有顯著上升的趨勢, 其可能的原因為隨者吸附劑劑量的增加, 吸附劑表面的可吸附位逐漸增加, 導致 CES1 的吸附率隨著吸附劑劑量的增加而增加, 而吸附劑劑量在 50 mg 至 90 mg 時, 沒有顯著差異, 其可能的原因為水溶液中的銅金屬離子以接近完全被吸附所致, 表示使用 50 mg 之 CES1 吸附劑吸附銅離子離子即可完全吸附之。另 CES2 與 CES3 在吸附劑劑量 10 mg 至 90 mg 皆無顯著差異, 表示使用 CES2 與 CES3 當吸附劑在 10 mg 即可完全吸附銅離子。CES1 在吸附劑劑量 10 mg 與 30mg 的條件下, CES1 吸附率與 CES2, CES3 之吸附率有顯著差異, 推測其可能原因可能與鍛燒之時間與轉變為氧化鈣完成度有關係。Köse 與 Kivanç,(2011)指出, 鍛燒完成之條件為溫度 800°C 時間 4 小時。而 CES1 之鍛燒溫度為 700°C 與 CES2, CES3 相同, 相異點為鍛燒的時間為 2 小時, 表示鍛燒的時間對於碳酸鈣轉變為氧化鈣完成度有關係。

圖 17 為吸附劑劑量對鍛燒蛋殼吸附銅離子之影響。CES4, CES5 與 CES6 在吸附劑劑量 10 mg, 其吸附率分別為 98.7%、99.3%與 99.3%, 而在吸附劑劑量 90 mg, 其吸附率皆為 100.0%。CES4, CES5 與 CES6

在吸附劑劑量 10 mg 至 90 mg 皆無顯著差異，表示使用 CES4, CES5 與 CES6 當吸附劑在 10 mg 即可完全吸附銅離子。

另圖 6 結果顯示，ES、ESWM 與 ESM 之最高吸附率的吸附劑劑量 10 mg，其吸附率分別為 80.0%、80.0%與 73.3%。圖 16 與圖 17 結果顯示鍛燒蛋殼之鍛燒 CES1, CES2, CES3 與 CES4, CES5, CES6 之最高吸附率的附劑劑量 90 mg，其吸附率分別為 99.3%、99.3%、99.3%、100%、100.0%與 100.0%。鍛燒蛋殼吸附率皆大於蛋殼、蛋殼膜與鍛燒蛋殼。

圖 18 為溫度對鍛燒蛋殼吸附銅離子之影響。CES1, CES2, CES3 在溫度 25°C，其吸附率分別為 84.6%、92.3%與 92.3%，而在溫度 55°C，其吸附率分別為 87.5%、93.8%與 100.0%。CES1, CES2 與 CES3 在溫度 35°C 至 45°C 有顯著上升的趨勢，其可能的原因為吸附是吸熱反應隨溫度增加而增加，Mezenner 等人(2009)指出，使用氫氧化鐵蛋殼吸附磷酸鹽，在反應時間 20-220 分鐘、金屬濃度 2.8-110 mg/L、吸附劑劑量 2.5-20 g 與溫度 24-45°C，其吸附率隨溫度上升而上升，其吸附為吸熱反應所致，導致 CES1、CES2 與 CES3 的吸附率隨著溫度的增加而增加。CES1, CES2 與 CES3 在溫度 45°C 至 55°C 的吸附率皆無顯著差異，表示在溫度 45°C 即可吸附銅離子離子，無須再加熱至 55°C。另 CES1 在 55°C 之吸附率較 CES2 與 CES3 低，推測其可能原

因可能與鍛燒之時間與轉變為氧化鈣完成度有關係。Köse 與 Kivanç,(2011)指出,鍛燒完成之條件為溫度 800°C 時間 4 小時。而 CES1 之鍛燒溫度為 700°C 與 CES2, CES3 相同,相異點為鍛燒的時間為 2 小時,表示鍛燒的時間對於碳酸鈣轉變為氧化鈣完成度有關係。

圖 19 為溫度對鍛燒蛋殼吸附銅離子之影響。CES4, CES5, CES6 在溫度 25°C,其吸附率分別為 92.3%、92.3%、97.4%,而在溫度 55°C,其吸附率分別為 100.0%、100.0%、100.0%。CES4 與 CES5 在溫度 25°C 至 45°C 有顯著上升的趨勢,其可能的原因為吸附是吸熱反應隨溫度增加而增加,Mezenner 等人(2009)指出,使用氫氧化鐵蛋殼吸附磷酸鹽,在反應時間 20-220 分鐘、金屬濃度 2.8-110 mg/L、吸附劑劑量 2.5-20 g 與溫度 24-45°C,其吸附率隨溫度上升而上升,其吸附為吸熱反應所致;導致 CES4 與 CES5 的吸附率隨著溫度的增加而增加。CES4 與 CES5 在溫度 45°C 至 55°C 的吸附率為 100% 皆無顯著差異,表示在溫度 45°C 即可完全吸附銅離子離子,無須再加熱至 55°C。另 CES6 在溫度 25°C 至 35°C 有顯著上升的趨勢,與 Mezenner 等人(2009)指出的吸附為吸熱反應所致相符合,而其在溫度 35°C 至 55°C 之吸附率皆為 100.0% 皆無顯著差異,表示 CES6 在溫度 35°C 即可完全吸附銅離子離子。

在各別最適之溫度的吸附率，圖 7 結果顯示，ES 之最高吸附的溫度 35°C 其吸附率為 83.3%，ESWM 之最高吸附的溫度 55°C 其吸附率為 81.3%，ESM 之最高吸附的溫度 25°C 其吸附率為 73.3%。圖 18 與圖 19 結果顯示，CES1, CES2, CES3 與 CES4, CES5, CES6 之最高吸附的溫度 45°C 之吸附率分別為 87.5%、93.8%、100.0%、100%、100.0% 與 100.0%。鍛燒蛋殼吸附率皆大於蛋殼、蛋殼膜與帶膜蛋殼。

圖 20 為 pH 對鍛燒蛋殼吸附銅離子之影響。CES1, CES2, CES3 在 pH3，其吸附率分別為 92.3%、92.3% 與 92.3%，在 pH7，其吸附率分別為 91.7%、91.7% 與 91.7%，且 pH5.9(不調整)的吸附率分別為 92.3%、94.9% 與 94.9%。CES1、CES2、CES3 在 pH3 至 pH7 的環境下皆能吸附銅離子水溶液。

圖 21 為 pH 對鍛燒蛋殼吸附銅離子之影響。鍛燒蛋殼之鍛燒 900°C 2, 3 及 4 小時(CES4, CES5, CES6) 在 pH3 吸附率分別為 92.3%、92.3% 與 92.3%，在 pH7 吸附率分別為 91.7%、91.7% 與 91.7%。且在 pH5.9(不調整)的吸附率分別為 97.4%、97.4% 與 97.4%。CES4、CES5、CES6 在 pH3 至 pH7 的環境下皆能吸附銅離子水溶液。圖 8 結果顯示，ES 在 pH5 的吸附率為 95.2%，ESWM 在 pH5 的吸附率為 90.9%，ESM 在 pH5.9(不調整)的吸附率為 73.3%。鍛燒蛋殼在酸性廢水中有

良好的中和性，故鍛燒蛋殼在酸性水溶液下之吸附率皆大於未鍛燒蛋殼。





圖 9、由左而右為鍛燒 4 小時 900, 800, 700 及 600°C 之鍛燒蛋殼。

Figure 9. From left to right were calcined egg at 900, 800, 700, 600°C for 4 hours.



圖 10、由左而右為鍛燒 700°C 2, 3 及 4 小時之鍛燒蛋殼。

Figure 10. From left to right were calcined egg at 700°C for 2, 3, 4 hours.

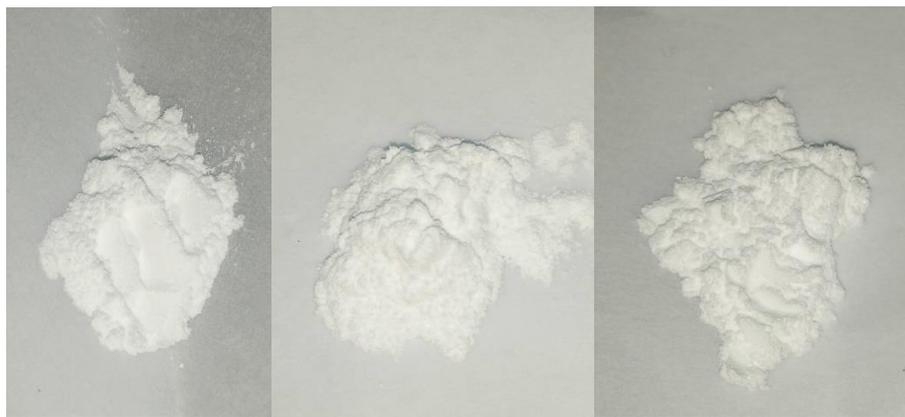


圖 11、由左而右為鍛燒 900°C 2, 3 及 4 小時之鍛燒蛋殼。

Figure 11. From left to right were calcined egg at 900°C for 2, 3, 4 hours.

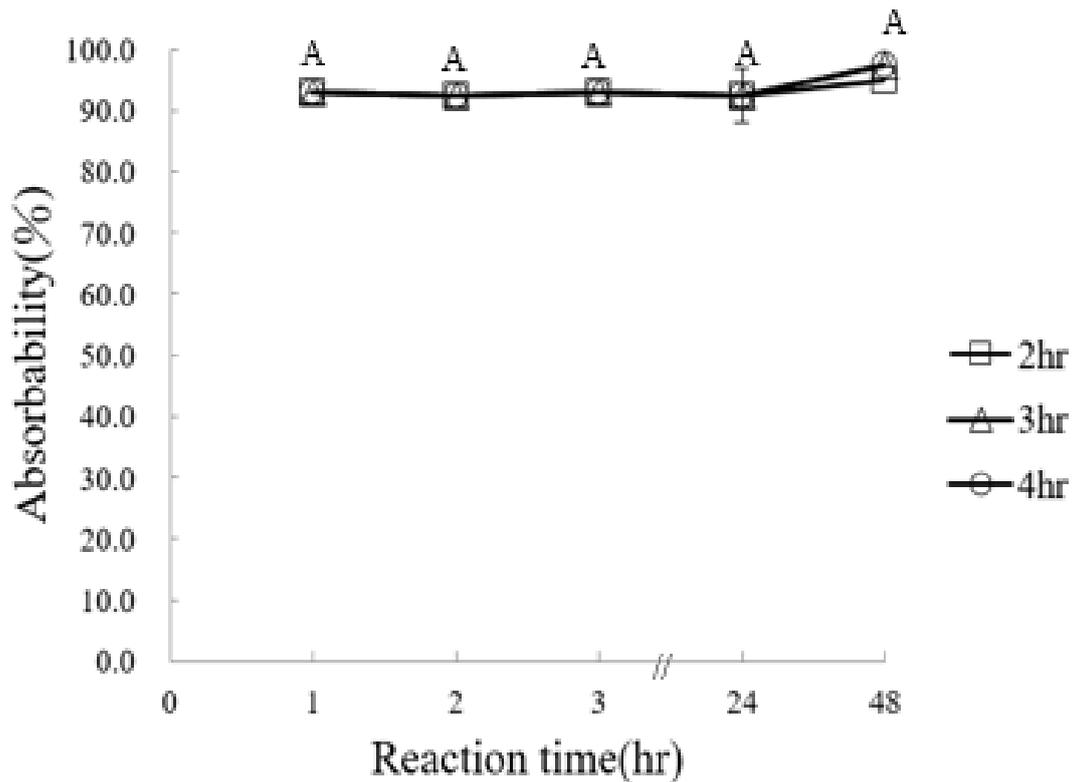


圖 12、反應時間對鍛燒蛋殼銅離子吸附率之影響。

Figure 12. Effect of reaction time on copper ion absorbability of calcined eggshell.

*Copper ion concentration 25 mg/L, adsorbent dose 10 mg, temperature 25 °C, pH5.9 (no adjust)

**Calcined eggshell at 700°C 2, 3, 4hr

***A means significant difference.

**** Calcined eggshell at 700°C 2, 3, 4hr from 1hr to 48hr were no significant difference.

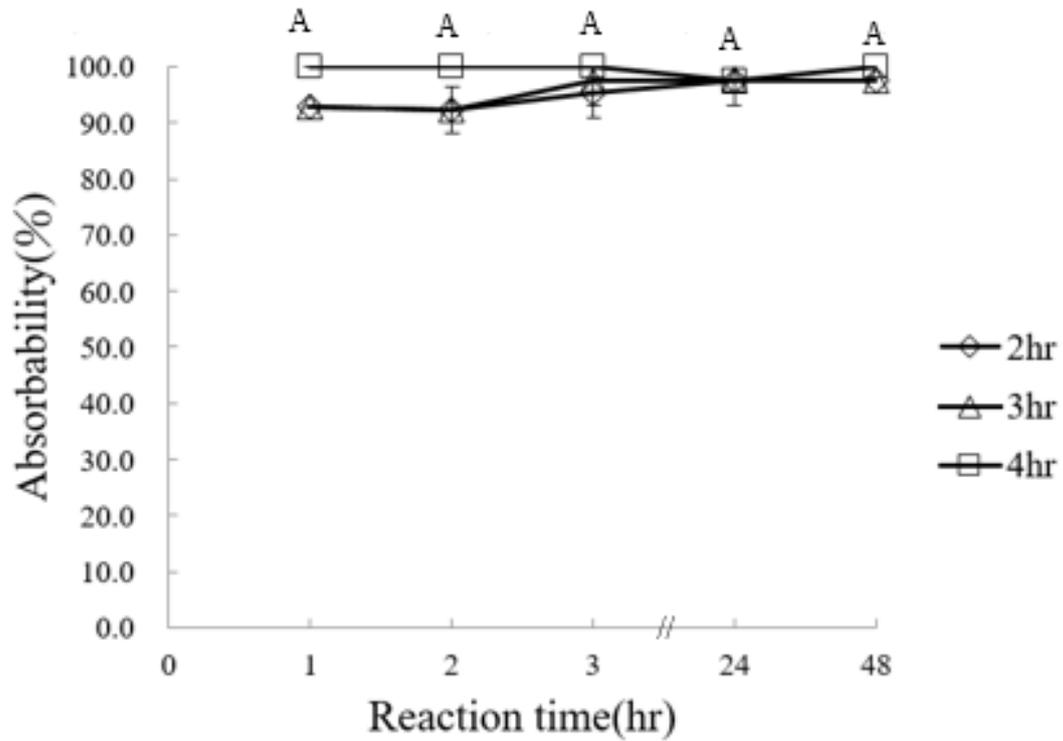


圖 13、反應時間對鍛燒蛋殼銅離子吸附率之影響。

Figure 13. Effect of reaction time on copper ion absorbability of calcined eggshell.

*Copper ion concentration 25 mg/L, adsorbent dose 10 mg, temperature 25 °C, pH5.9 (no adjust)

**Calcined eggshell at 900°C 2, 3, 4hr

***A means significant difference.

**** Calcined eggshell at 900°C 2, 3, 4hr from 1hr to 48hr were no significant difference.

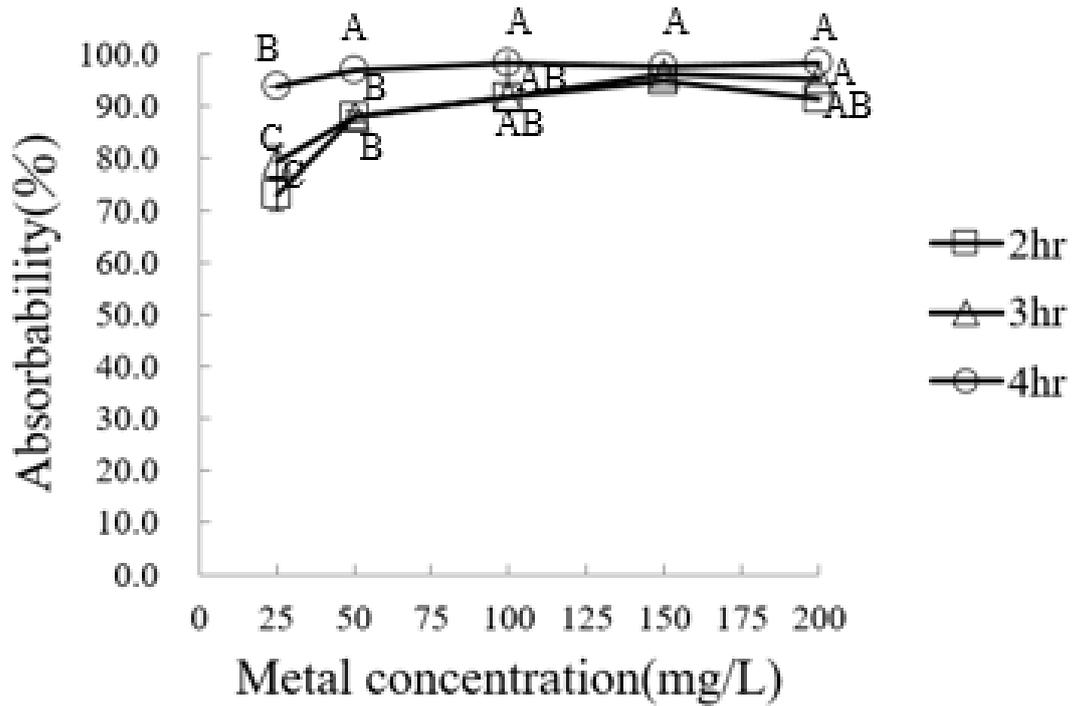


圖 14、金屬濃度對鍛燒蛋殼銅離子吸附率之影響。

Figure 14. Effect of metal concentration on copper ion absorbability of calcined eggshell.

*Reaction time 24hr, adsorbent dose 10 mg, temperature 25°C, pH5.9 (no adjust).

**Calcined eggshell at 700°C 2, 3, 4hr

***A, B, C means significant difference.

**** Calcined eggshell at 700°C 2, 3, 4hr on 150 mg/L were no significant difference.

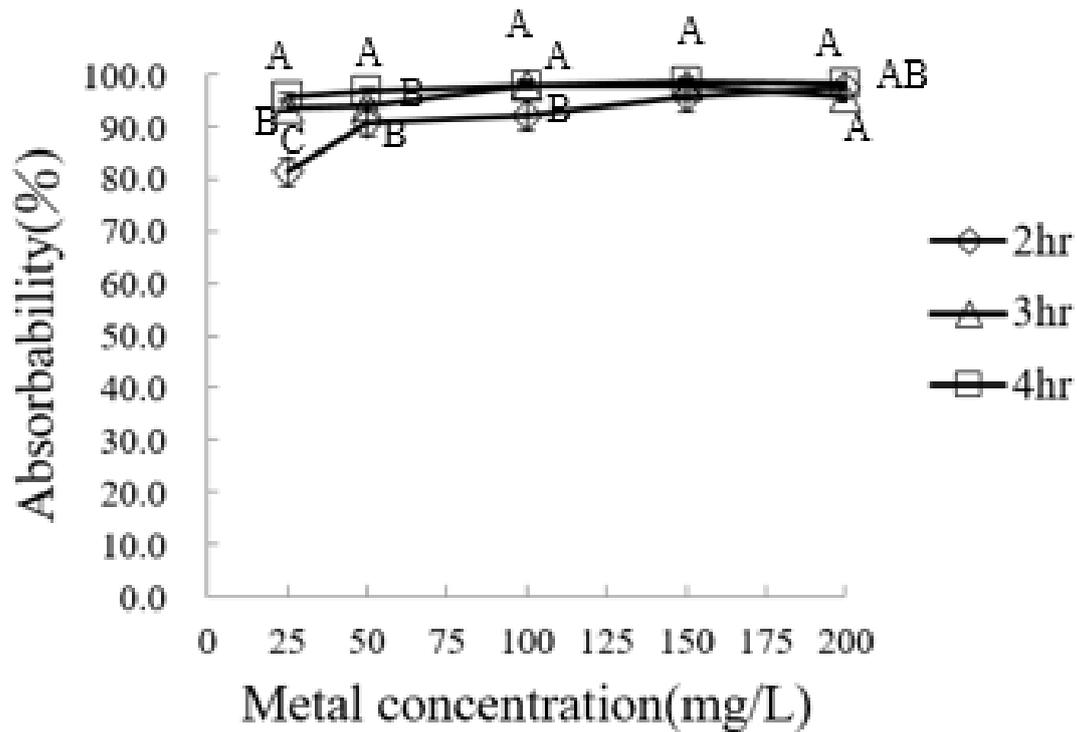


圖 15、金屬濃度對鍛燒蛋殼銅離子吸附率之影響。

Figure 15. Effect of metal concentration on copper ion absorbability of calcined eggshell.

*Reaction time 24hr, adsorbent dose 10 mg, temperature 25°C, pH5.9 (no adjust).

**Calcined eggshell at 900°C 2, 3, 4hr

***A, B, C means significant difference.

**** Calcined eggshell at 900°C 2, 3, 4hr on 150 mg/L were no significant difference.

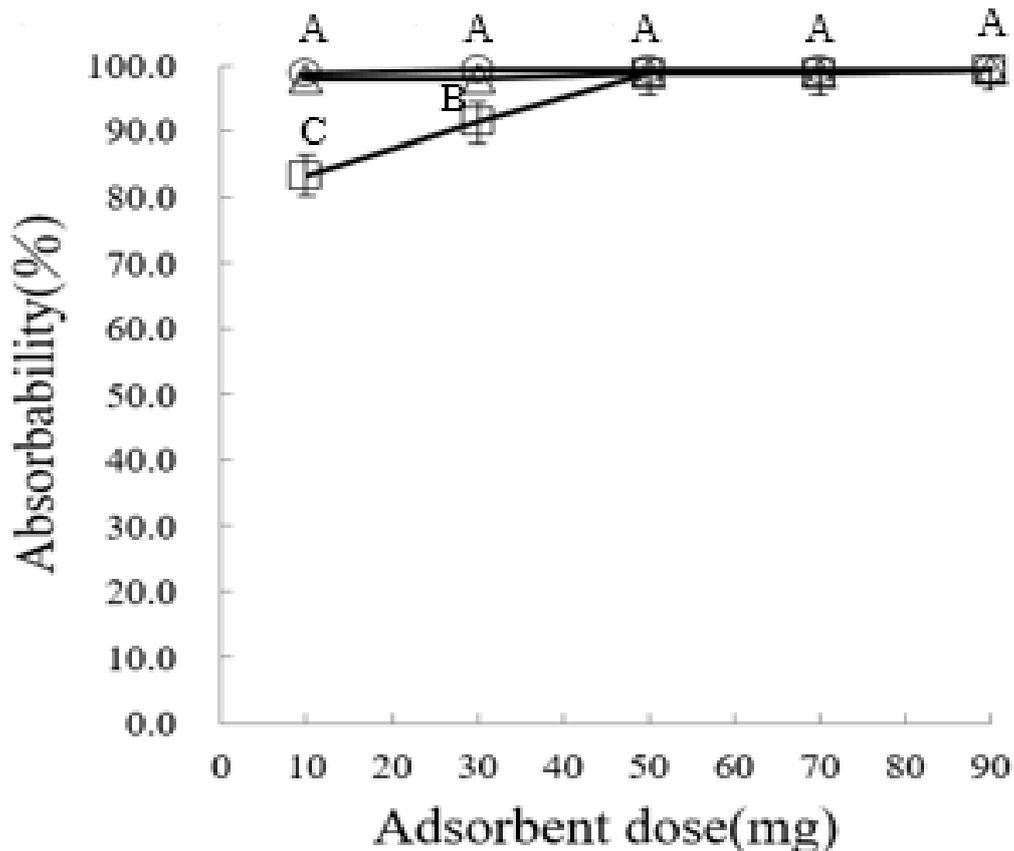


圖 16、吸附劑劑量對鍛燒蛋殼銅離子吸附率之影響。

Figure 16. Effect of calcined egg shell dose on copper ion absorbability of calcined eggshell.

*Reaction time 24hr, copper concentration 25 mg/L, temperature 25 °C , pH 5.9 (no adjust).

**Calcined eggshell at 700 °C 2, 3, 4hr

***A, B, C means significant difference.

**** Calcined eggshell at 700 °C 3, 4hr from 10 mg to 90 mg were no significant difference.

***** Calcined eggshell at 700 °C 2, 3, 4hr from 50 mg to 90 mg were no significant difference.

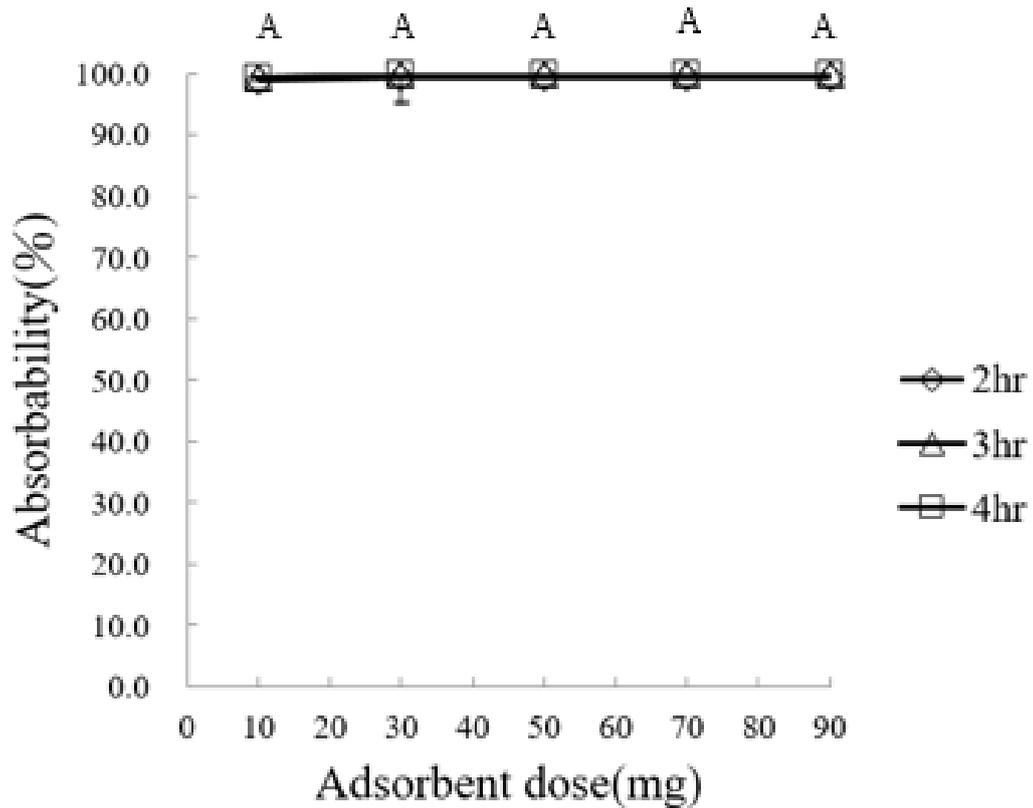


圖 17、吸附劑劑量對鍛燒蛋殼銅離子吸附率之影響。

Figure 17. Effect of calcined egg shell dose on copper ion absorbability of calcined eggshell.

*Reaction time 24hr, copper concentration 25 mg/L, temperature 25°C, pH 5.9 (no adjust).

**Calcined eggshell at 900°C 2, 3, 4hr

***A means significant difference.

**** Calcined eggshell at 900°C 2, 3, 4hr from 10 mg to 90 mg were no significant difference.

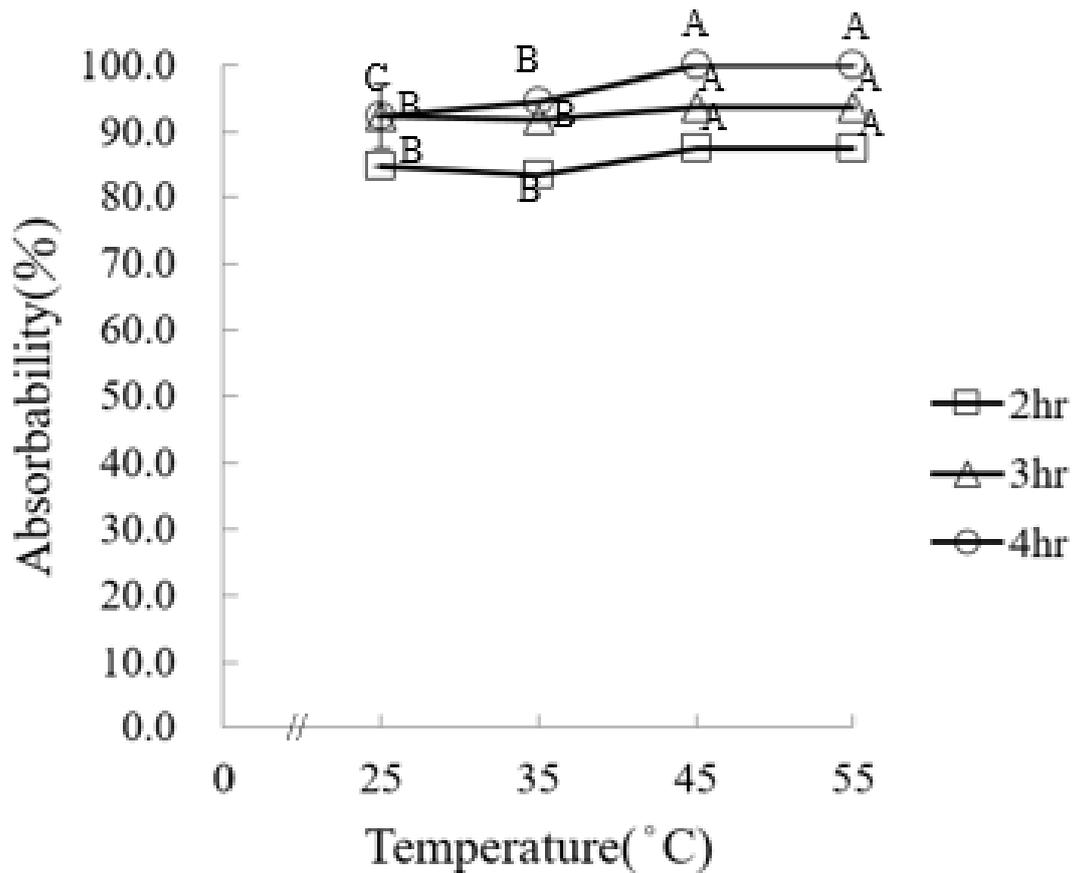


圖 18、溫度對鍛燒蛋殼銅離子吸附率之影響。

Figure 18. Effect of temperature on copper ion absorbability of calcined eggshell.

*Reaction time 24hr, copper concentration 25 mg/L, adsorbent dose 10 mg, pH5.9 (no adjust).

**Calcined eggshell at 700°C 2, 3, 4hr

***A, B, C means significant difference.

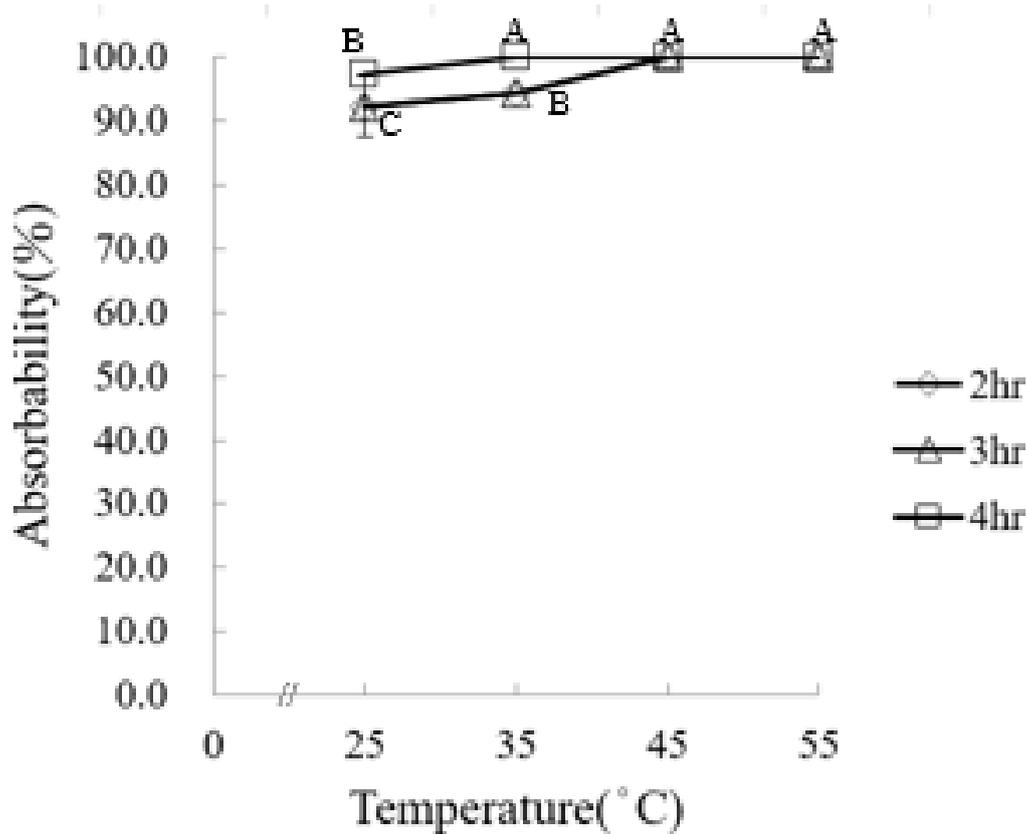


圖 19、溫度對鍛燒蛋殼銅離子吸附率之影響。

Figure 19. Effect of temperature on copper ion absorbability of calcined eggshell.

*Reaction time 24hr, copper concentration 25 mg/L, adsorbent dose 10 mg, pH5.9 (no adjust).

**Calcined eggshell at 900°C 2, 3, 4hr

***A, B, C means significant difference.

**** Calcined eggshell at 900°C 2, 3hr from 25°C to 35°C were no significant difference.

***** Calcined eggshell at 900°C 2, 3, 4hr from 45°C to 55°C were no significant difference.

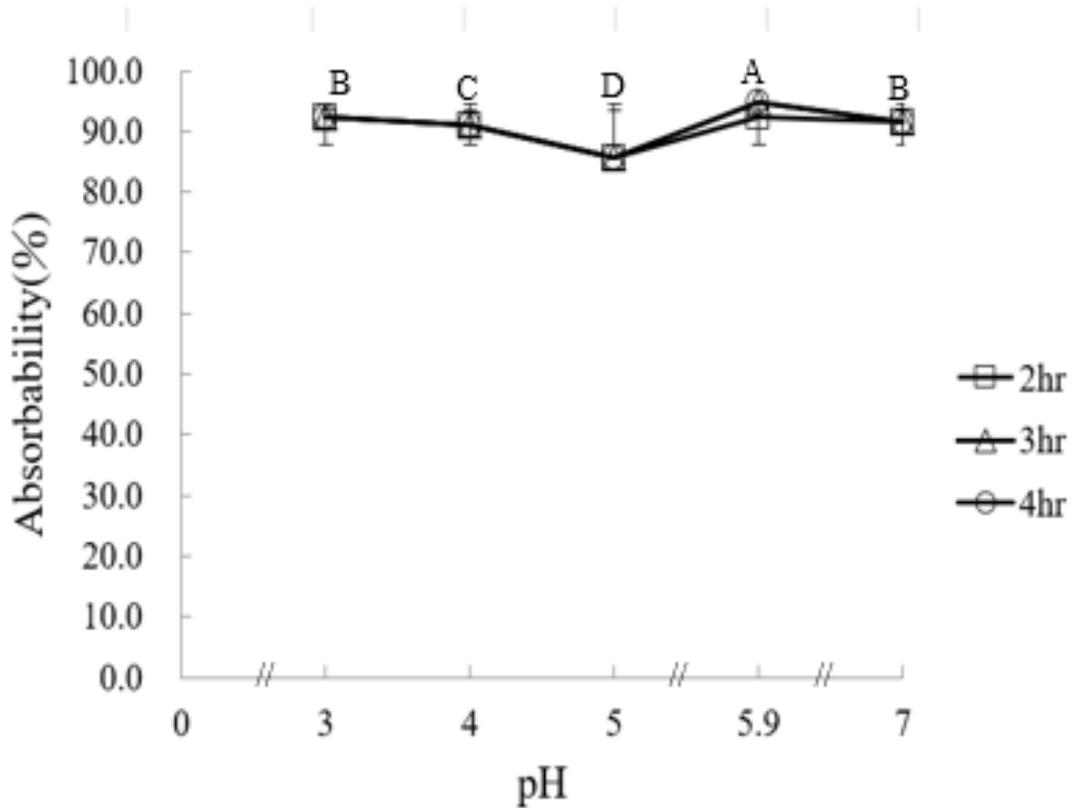


圖 20、pH 對鍛燒蛋殼銅離子吸附率之影響。

Figure 20. Effect of pH on copper ion absorbability of calcined eggshell.

*Reaction time 24hr, copper concentration 25 mg/L, adsorbent dose 10 mg, temperature 25°C.

**Calcined eggshell at 700°C 2, 3, 4hr

***A, B, C, D means significant difference.

**** pH5.9 means no adjust pH

***** Calcined eggshell at 700°C 2, 3, 4hr from pH3 to pH7 were no significant difference.

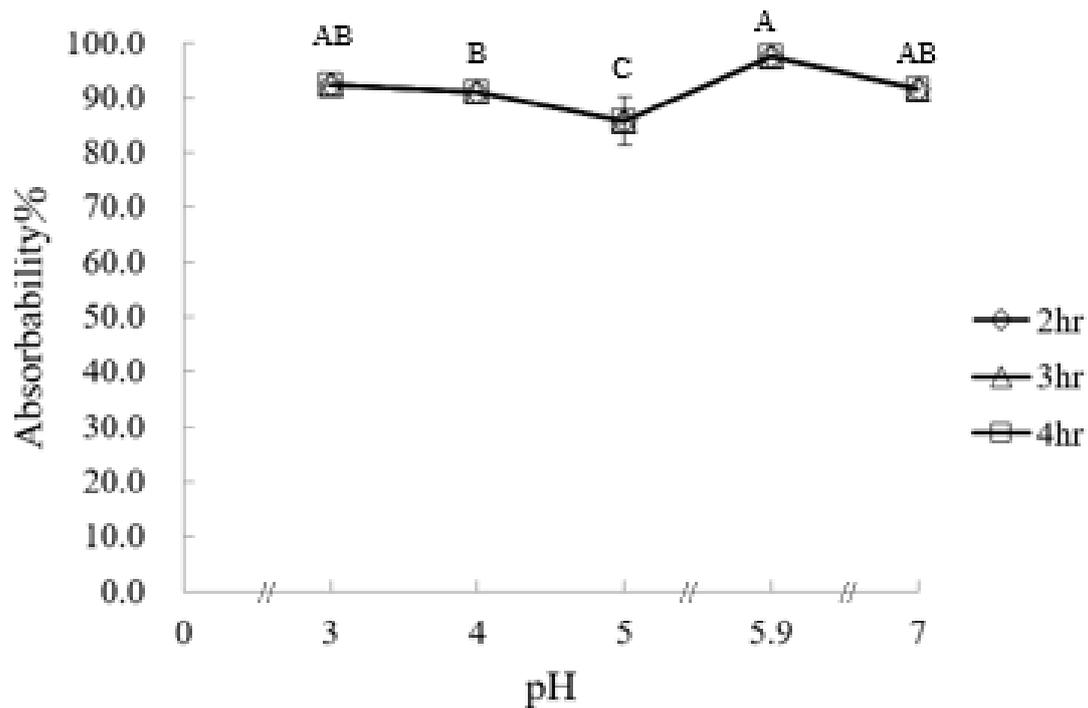


圖 21、pH 對鍛燒蛋殼銅離子吸附率之影響。

Figure 21. Effect of pH on copper ion absorbability of calcined eggshell.

*Reaction time 24hr, copper concentration 25 mg/L, adsorbent dose 10 mg, temperature 25°C.

**Calcined eggshell at 900°C 2, 3, 4hr

***A, B, C means significant difference.

**** pH5.9 means no adjust pH

***** Calcined eggshell at 900°C 2, 3, 4hr from pH3 to pH7 were no significant difference.

七、反應曲面法之最適化條件

一次一因子之實驗無法有效處理因子間交互作用的問題，希望以反應曲面法得到蛋殼、蛋殼膜、帶膜蛋殼及鍛燒蛋殼 900°C, 2 小時之最佳處理條件。為探討最佳處理條件係以 Box-Behnken design (BBD) 的三因子三階層之實驗設計(Box & Behnken, 1960)，初步先以一次一因子之實驗得到最佳吸附條件，並以其實驗數據來設計適合的實驗條件範圍，本實驗條件係以反應時間、金屬濃度與吸附劑劑量等三因子作為主要探討條件，為考量處理廢水之成本，溫度及 pH 之條件係以室溫 25 度及 pH 不調整作為其吸附條件。

(一)蛋殼

使用蛋殼作為吸附劑吸附銅離子水溶液中的銅離子，實驗條件以反應時間、金屬濃度及吸附劑劑量三因子作為獨立變數，分別探討其範圍為 12~36 小時、25 mg/L~75 mg/L 及 1.0 g~2.0 g 如表 1 所示，並利用 BBD 來實驗設計，所得出 15 組不同吸附條件的組合如表 2 所示，其中有三個連續重複中心點在底部，依照所得出 15 組實驗組進行實驗設計組合後進行吸附實驗，分析出這 15 組實驗組之銅離子吸附率如表 2 所示。由表 2 可得知實驗組 7 之吸附率較不適用於吸附銅離子，所得的吸附率為 30.8%，在所有 15 組實驗組中的吸附率為最

低，而三個連續重複中心點的吸附率為 42.9%~84.8%，而實驗組 1 的吸附條件可得到最高的吸附率為 93.3%。

將 15 組實驗組所得之吸附率結果輸進 Stagraphic 軟體中分析，可獲得一組二次回歸方程式如下所示及各別的參數如表 3 所示：

$$Y = -53.625 + 0.710069 * \text{reaction time} - 0.201667 * \text{concentration} + 154.525 * \text{dose} - 0.061603 * \text{reaction time}^2 + 0.0005 * \text{reaction time} * \text{concentration} + 1.3125 * \text{reaction time} * \text{dose} + 0.00728667 * \text{concentration}^2 - 0.072 * \text{concentration} * \text{dose} - 65.0833 * \text{dose}^2$$

另 Stagraphic 軟體亦可得到變異係數(ANOVA)分析表如表 4 所示，變異係數(ANOVA)分析可探討反應時間、金屬濃度與吸附劑劑量等三變異數對吸附銅離子的吸附率之影響，並由均方與實驗誤差的估計值來比較，當 p 值在 0.05 以下則表示在統計上有顯著差異。如表 4 所示，在因子間共有 1 個效應為顯著($p < 0.05$)，表示濃度的一次項(B)顯著影響吸附銅離子的吸附率。其他的一次項、二次項與交互作用項則沒有顯著($p > 0.05$)。R-squared 為 75.0689%，表示二次回歸方程式與反應曲面之實驗結果有良好相關性，代表實驗數據建構之數學模型為有意義且成立的，確切敘述反應曲面呈現的結果。另提供柏拉圖(Pareto chart)作為主次要效應之分析如圖 22 所示，金屬濃度的一次項(B)有超過顯著線，表示其對於銅離子之吸附率有顯著影響。另該圖亦表示反應間時間的一次項、吸附劑劑量的一次項與反應時間的二次項、

吸附劑劑量的二次項皆對銅離子之吸附率有負向顯著影響，表示時間與劑量的中心點設計若低一點，有利於吸附銅離子。

圖 23 為蛋殼於 1.5 g 吸附劑劑量下，吸附時間與金屬濃度對銅金屬離子吸附之影響，銅離子之吸附率隨金屬濃度增加而上升，金屬濃度在 65 mg/L 至 75 mg/L 間吸附率有最高點出現，隨金屬濃度增加有上升的趨勢。圖 24 為蛋殼於 50 mg/L 金屬濃度下，吸附時間與吸附劑劑量對銅金屬離子吸附之影響，吸附時間在 20 至 24 小時間與吸附劑劑量在 1.4 至 1.6 g 間吸附率有最高點出現。圖 25 為蛋殼於吸附時間 24 小時下，金屬濃度與吸附劑劑量對銅金屬離子吸附之影響，金屬濃度在 65 mg/L 至 75 mg/L 間吸附率有最高點出現，隨金屬濃度增加有上升的趨勢。另吸附劑劑量在 1.4 至 1.6 g 間吸附率有最高點出現。Mezenner 等人(2009)指出，使用氫氧化鐵蛋殼吸附磷酸鹽，在反應時間 20-220 分鐘、金屬濃度 2.8-110 mg/L、吸附劑劑量 2.5-20 g 與溫度 24-45°C，吸附作用涉及表面反應，隨著反應時間的增加，吸附劑表面上的可吸附位逐漸減少，其表面斥力之影響，使吸附劑表面之殘餘空吸附位難再快速吸附之，且吸附初期為迅速的，隨著吸附位減少，使吸附趨緩，由本實驗可得知反應時間並非越長吸附率越好，當吸附位減少則吸附趨緩，難以在吸附之。Mezenner 等人(2009)指出初始濃度增加使蛋殼吸附劑對磷酸鹽之吸附率下降，其原因可能在一定

劑量之蛋殼吸附劑條件下，可利用之吸附位是有限的，若其濃度增加，可利用之吸附位也不會隨濃度增加，由本實驗可得知在一定劑量之蛋殼吸附劑條件下，可利用之吸附位是有限的，若其濃度增加，吸附率仍有上升的趨勢，表示在一定劑量的蛋殼吸附劑條件下，其可利用之吸附位未達飽和，仍可吸附銅離子水溶液中的銅離子。Vijayaraghavan 等人(2005)指出，以螃蟹殼吸附銅之充填管吸附銅離子離子，隨吸附劑劑量增加，吸附率也隨之增加，其原因為藉由增加可吸附位，使其吸附率增加，由本實驗得知吸附劑劑量在 1.4 g 至 1.6 g 有最佳吸附率，表示並非吸附劑劑量越高吸附率越高，使用預測值之吸附劑劑量 1.445 g 經三重複實驗即可確定能有效得到最佳吸附率 92.7%。

反應曲面之最佳吸附條件與最佳吸附率之預測值如表 5 所示，最佳吸附條件為反應時間 21.5 小時、金屬濃度 75 mg/L 與吸附劑劑量 1.445 g，在該條件下吸附銅離子的吸附率預測值為 74.0~95.8%，後續以三重複實驗驗證實際吸附率及預測值的差異，確定實驗的數學模型為有效的。如表 6 所示實際銅離子之吸附率為 92.7%，將數據及預測值輸入 SAS 軟體進行 t 檢定分析，p 值為 0.05，表示實驗數據和預測值無顯著性，則實驗的方程式為有效。

表 1、蛋殼三因子三階層的 BBD 實驗設計吸附條件之參數數值範圍

Table 1. The parameters range of 3-level-3-factor Box-Behnken design (BBD) of adsorption from eggshell.

Factor	Coded level of factor		
	-1	0	1
Reaction time (hr)	12	24	36
Concentration (mg/L)	25	50	75
Dose (g)	1.0	1.5	2.0
Temperature (°C)	25		
pH	No adjust(5.9)		

表 2、蛋殼三因子三階層的 BBD 實驗設計與吸附率

Table 2. 3-level-3-factor BBD and the adsorption (Y) of eggshell.

Treatment	Coded level of factor			Y(%) Adsorption
	Reaction time (hr)	Concentration (mg/L)	Dose (g)	
1	0(24)	1(75)	-1(1.0)	93.3
2	-1(12)	-1(25)	0(1.5)	61.5
3	-1(12)	1(75)	0(1.5)	73.7
4	1(36)	-1(25)	0(1.5)	66.7
5	-1(12)	0(50)	1(2.0)	50.0
6	-1(12)	0(50)	-1(1.0)	66.7
7	0(24)	-1(25)	1(2.0)	30.8
8	0(24)	0(50)	0(1.5)	80.0
9	1(36)	1(75)	0(1.5)	79.5
10	0(24)	0(50)	0(1.5)	64.0
11	1(36)	0(50)	-1(1.0)	33.3
12	1(36)	0(50)	1(2.0)	48.1
13	0(24)	-1(25)	-1(1.0)	42.9
14	0(24)	0(50)	0(1.5)	80.0
15	0(24)	1(75)	1(2.0)	84.8

表 3、蛋殼吸附銅離子之反應曲面的迴歸係數及二次多項式

Table 3. Second-order model equations for the response surfaces fitted to the data point, as adsorption of eggshell on copper ion solution and the analysis of regression.

Regression coefficient for adsorption	
Coefficient	Estimates
Constant	-53.62500
A:Reaction time	0.71007
B:Concentration	-0.20167
C:Dose	154.52500
AA	-0.06160
AB	0.00050
AC	1.31250
BB	0.00729
BC	0.07200
CC	-65.08330

表 4、蛋殼吸附銅離子影響因子之變異數分析

Table 4. Analysis of variance for effect factors related to the adsorption of eggshell on copper ion solution

Source	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	F-Ratio	p-Value
A:Reaction time	73.81120	1	73.81120	0.29	0.6130
B:Concentration	2093.05000	1	2093.05000	8.24	0.0350*
C:Dose	63.28130	1	63.28130	0.25	0.6389
AA	290.55400	1	290.55400	1.14	0.3338
AB	0.00900	1	0.09000	0.00	0.9857
AC	248.06300	1	248.06300	0.98	0.3685
BB	76.58010	1	76.58010	0.30	0.6066
BC	3.24000	1	3.24000	0.01	0.9145
CC	977.50200	1	977.50200	3.85	0.1071
Tortal error	1270.38000	5	254.07700		
Total (corr.)	5095.58000	14			

*: Sinificant at 5% level

R-squared = 75.0689 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 30.1929 percent

Standard Error of Est. = 15.9398

Mean absolute error = 8.25889

Durbin-Watson statistic = 1.91539 (P=0.6481)

Lag 1 residual autocorrelation = -0.039536

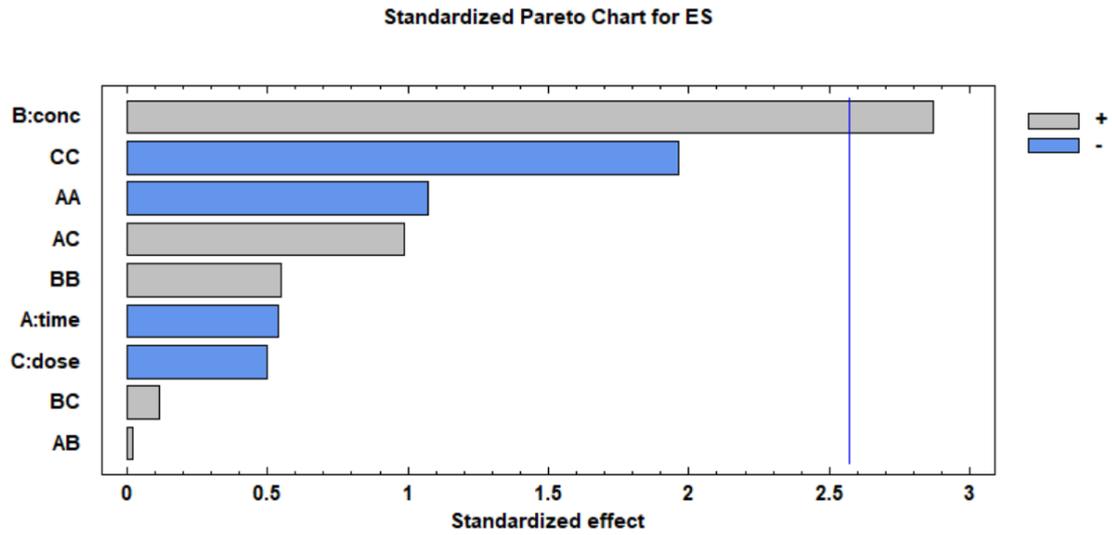


圖 22、柏拉圖-蛋殼吸附銅離子的吸附率之主要效應。

Figure 22. Pareto chart of standardized effects for adsorption of eggshell on copper ion solution

表 5、反應曲面之最佳吸附條件與最佳吸附率之預測值

Table 5. Optimum conditions and adsorption predicted yield value of response at the optimum condition

Factor	Low	High	Optimum conditions	Modified condition
Reaction time (hr)	12	36	21.4621	21.5
Concentration (mg/L)	25	75	75	75
Dose (g)	1.0	2.0	1.44505	1.445
Adsorption (%)	95.8064			

表 6、最佳吸附率模型之驗證

Table 6. Verification tests for fitted model of optimum adsorption

Variable : Adsorption									
N	Lower	Mean	Upper	Lower	Std Dev	Upper	Std Err	Min.	Max.
	CL Mean		CL Mean	CL Std Dev		CL Std Dev			
3	89.7	92.7	95.7	0.62	1.20	7.54	0.69	91.5	93.9

Variable	DF	t Value	Pr > t
adsorption	2	4.47	0.05

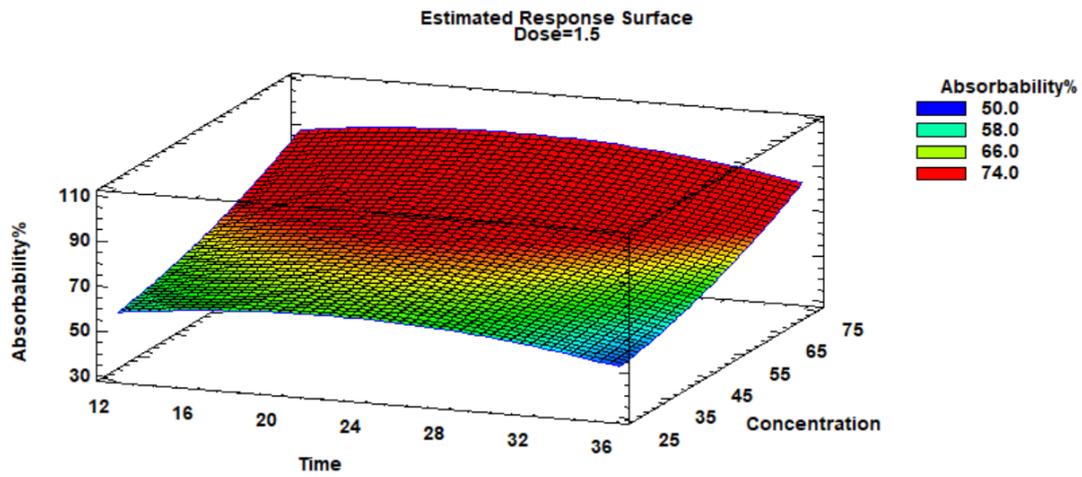


圖 23、蛋殼於 1.5 g 吸附劑劑量下吸附時間與金屬濃度對銅離子吸附率之影響。

Figure 23. Effect of reaction time and copper ion concentration on the copper ion absorbability of 1.5 g Egg shell.

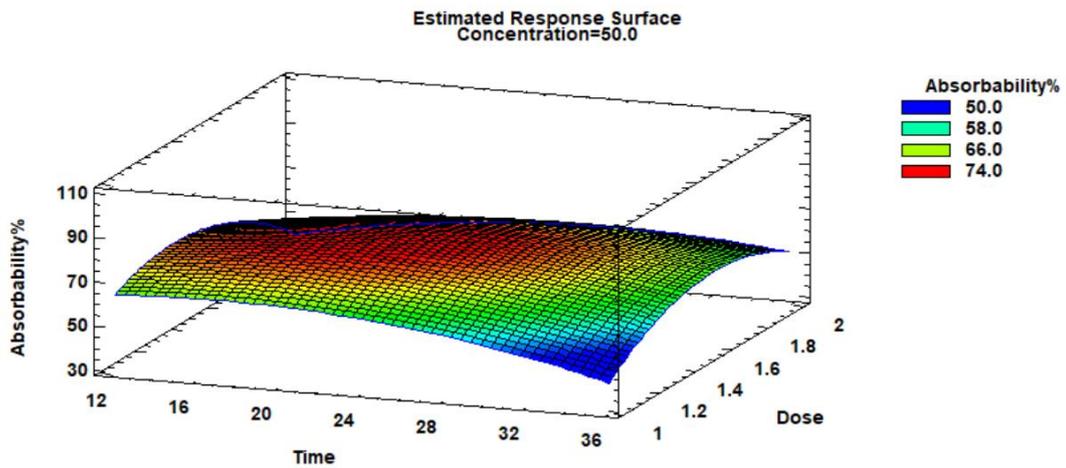


圖 24、蛋殼於 50 mg/L 金屬濃度下吸附時間與吸附劑劑量對銅離子
 吸附率之影響。

Figure 24. Effect of reaction time and egg shell dose on absorbability of 50
 mg/L copper ion concentration.

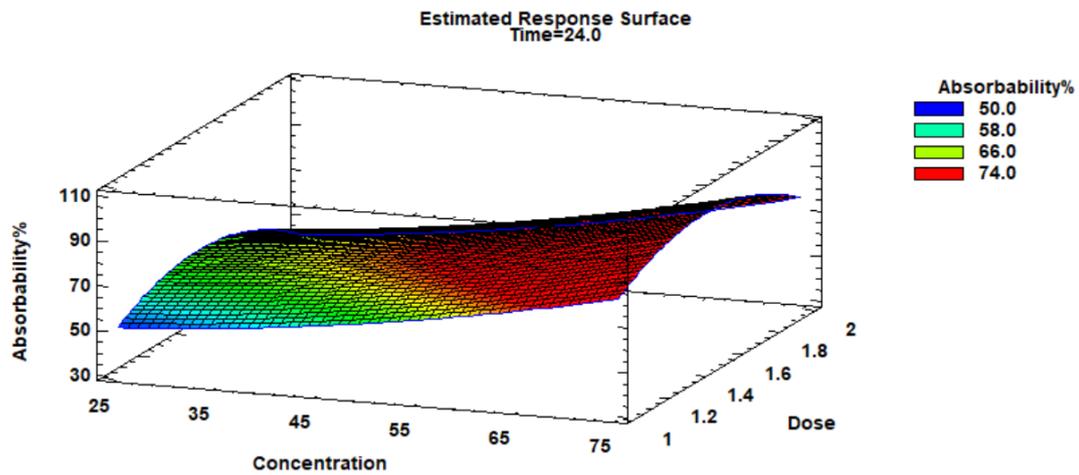


圖 25、蛋殼於吸附時間 24 小時下金屬濃度與吸附劑劑量對銅離子吸
附率之影響。

Figure 25. Effect of copper ion concentration and egg shell dose on
absorbability of 24hr reaction time.

(二)蛋殼膜

使用蛋殼膜作為吸附劑吸附銅離子水溶液中的銅離子，實驗條件以反應時間、金屬濃度及吸附劑劑量三因子作為獨立變數，分別探討其範圍為 12~36 小時、25 mg/L~75 mg/L 及 100 mg~200 mg 如表 7 所示，並利用 BBD 來實驗設計，所得出 15 組不同吸附條件的組合如表 2 所示，其中有三個連續重複中心點在底部，依照所得出 15 組實驗組進行實驗設計組合後進行吸附實驗，分析出這 15 組實驗組之銅離子吸附率如表 8 所示。由表 8 可得知實驗組 9 之吸附率較不適用於吸附銅離子，所得的吸附率為 22.2%，在所有 15 組實驗組中的吸附率為最低，而三個連續重複中心點的吸附率為 42.1~62.5%，而實驗組 15 的吸附條件可得到最高的吸附率為 93.3%。

將 15 組實驗組所得之吸附率結果輸進 Stagraphic 軟體中分析，可獲得一組二次回歸方程式如下所示及各別的參數如表 9 所示：

$$Y=72.8875 + 0.382639*\text{reaction time} - 1.47333*\text{concentration} - 0.085*\text{dose} + 0.00622106*\text{reaction time}^2 - 0.00975*\text{reaction time}*\text{concentration} - 0.001625*\text{reaction time}*\text{dose} + 0.00567333*\text{concentration}^2 + 0.01042*\text{concentration}*\text{dose} - 0.00126167*\text{dose}^2$$

另 Stagraphic 軟體亦可得到變異係數(ANOVA)分析表如表 10 所示，變異係數(ANOVA)分析可探討反應時間、金屬濃度與吸附劑劑量等三變異數對吸附銅離子的吸附率之影響，並由均方與實驗誤差的估

計值來比較，當 p 值在 0.05 以下則表示在統計上有顯著差異。如表 10 所示，在因子間共有 1 個效應為顯著 ($p < 0.05$)，表示金屬濃度的一次項(B)、金屬濃度與吸附劑劑量交互作用皆有顯著影響吸附銅離子的吸附率。其他的一次項、二次項與交互作用項則沒有顯著 ($p > 0.05$)。R-squared 為 83.4266%。另提供柏拉圖(Pareto chart)作為主次要效應之分析如圖 26 所示，濃度的一次項(B)、金屬濃度與吸附劑劑量交互作用有超過顯著線，表示其對於銅離子之吸附率有顯著影響。另該圖亦表示時間的一次項與吸附劑劑量的二次項皆對銅離子之吸附率有負向顯著影響，表示時間與劑量的中心點設計若低一點，有利於吸附銅離子。

圖 27 為蛋殼膜於 150 g 吸附劑劑量下，吸附時間與金屬濃度對銅金屬離子吸附之影響，銅離子之吸附率隨金屬濃度增加而上升，金屬濃度在 65 mg/L 至 75 mg/L 間吸附率有最高點出現，隨金屬濃度增加有上升的趨勢。圖 28 為蛋殼膜於 50 mg/L 金屬濃度下，吸附時間與吸附劑劑量對銅金屬離子吸附之影響，吸附時間在 12 小時間與吸附劑劑量在 200 mg 吸附率有最高點出現。圖 29 為蛋殼膜於吸附時間 24 小時下，金屬濃度與吸附劑劑量對銅金屬離子吸附之影響，金屬濃度在 65 mg/L 至 75 mg/L 間吸附率有最高點出現，隨金屬濃度增加有上升的趨勢。另吸附劑劑量在 200 mg 吸附率有最高點出現。Mezener

等人(2009)指出，使用氫氧化鐵蛋殼吸附磷酸鹽，在反應時間 20-220 分鐘、金屬濃度 2.8-110 mg/L、吸附劑劑量 2.5-20 g 與溫度 24-45°C，吸附作用涉及表面反應，隨著反應時間的增加，吸附劑表面上的可吸附位逐漸減少，其表面斥力之影響，使吸附劑表面之殘餘空吸附位難再快速吸附之，且吸附初期為迅速的，隨著吸附位減少，使吸附趨緩，由本實驗可得知反應時間並非越長吸附率越好，當吸附位減少則吸附趨緩，難以在吸附之。Vijayaraghavan 等人(2005)指出，以螃蟹殼吸附銅之充填管吸附銅離子離子，隨吸附劑劑量增加，吸附率也隨之增加，其原因為藉由增加可吸附位，使其吸附率增加，由本實驗得知吸附劑劑量在 200 mg 有最佳吸附率，表示並吸附劑劑量越高吸附率越高，使用預測值之吸附劑劑量 200 mg 確定能有效得到最佳吸附率 75.4%。

反應曲面之最佳吸附條件與最佳吸附率之預測值如表 11 所示，最佳吸附條件為反應時間 12 小時、金屬濃度 75 mg/L 與吸附劑劑量 200 mg，在該條件下吸附銅離子的吸附率預測值為 60.0~75.4%，後續以三重複實驗驗證實際吸附率及預測值的差異，確定實驗的數學模型為有效的。如表 12 所示實際銅離子之吸附率為 67.0%，將數據及預測值輸入 SAS 軟體進行 t 檢定分析，p 值為 0.05，表示實驗數據和預測值無顯著性，則實驗的方程式為有效。

表 7、蛋殼膜三因子三階層的 BBD 實驗設計吸附條件之參數數值範圍

Table 7. The parameters range of 3-level-3-factore Box-Behnken design (BBD) of adsorption from eggshell membrane

Factor	Coded level of factore		
	-1	0	1
Reaction time (hr)	12	24	36
Concentration (mg/L)	25	50	75
Dose (mg)	100	150	200
Temperture (°C)	25		
pH	No adjust(5.9)		

表 8、蛋殼膜三因子三階層的 BBD 實驗設計與吸附率

Table 8. 3-level-3-factor BBD and the adsorption (Y) of eggshell membrane.

Treatment	Coded level of factor			Y(%) Adsorption
	Reaction time (hr)	Concentration (mg/L)	Dose (g)	
1	1(36)	0(50)	-1(100)	40.9
2	1(36)	-1(25)	0(150)	35.7
3	0(24)	0(50)	0(150)	47.4
4	0(24)	0(50)	0(150)	42.1
5	0(24)	0(50)	1(200)	47.4
6	0(24)	1(75)	1(200)	62.5
7	1(36)	0(50)	1(200)	50.0
8	0(24)	-1(25)	-1(100)	55.6
9	0(24)	-1(25)	0(150)	22.2
10	0(24)	1(75)	-1(100)	43.8
11	1(36)	1(75)	0(150)	57.9
12	-1(12)	-1(25)	0(150)	36.4
13	-1(12)	0(50)	-1(100)	34.8
14	-1(12)	0(50)	1(200)	47.8
15	-1(12)	1(75)	0(150)	70.3

表 9、蛋殼膜吸附銅離子之反應曲面的迴歸係數及二次多項式

Table 9. Second-order model equations for the response surfaces fitted to the data point, as adsorption of eggshell membrane on copper ion solution and the analysis of regression.

Regression coefficient for adsorption	
Coefficient	Estimates
Constant	72.88750
A:Reaction time	0.38264
B:Concentration	-1.47333
C:Dose	-0.08500
AA	0.00622
AB	-0.00975
AC	-0.00163
BB	0.00567
BC	0.01042
CC	-0.00126

表 10、蛋殼膜吸附銅離子影響因子之變異數分析

Table 10. Analysis of variance for effect factors related to the adsorption of eggshell membrane on copper ion solution.

Source	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	F-Ratio	p-Value
A:Reaction time	2.88000	1	2.88000	0.04	0.8452
B:Concentration	894.64500	1	894.64500	13.14	0.0151*
C:Dose	6.84500	1	6.84500	0.10	0.7640
AA	2.96314	1	2.96314	0.04	0.8430
AB	34.22250	1	34.22250	0.50	0.5100
AC	3.80250	1	3.80250	0.06	0.8226
BB	46.42310	1	46.42310	0.68	0.4466
BC	678.60200	1	678.60200	9.97	0.0252*
CC	36.73390	1	36.73390	0.54	0.4956
Tortal error	1270.38000	5	68.09430		
Total (corr.)	5095.58000	14			

*: Sinificant at 5% level

R-squared = 83.4266 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 53.5944 percent

Standard Error of Est. = 8.25193

Mean absolute error = 3.84444

Durbin-Watson statistic = 2.07044 (P=0.1183)

Lag 1 residual autocorrelation = -0.0957534

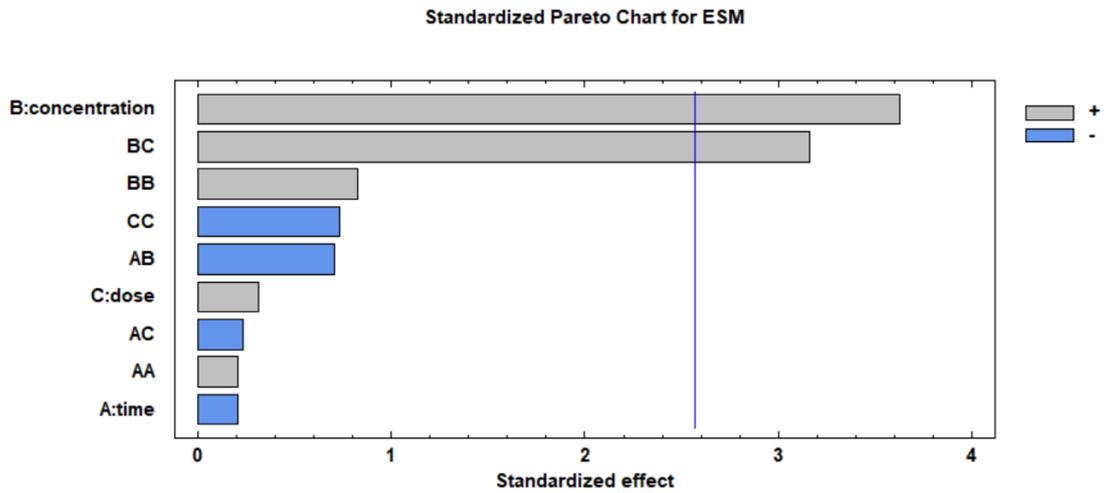


圖 26、柏拉圖-蛋殼膜吸附銅離子的吸附率之主要效應。

Figure 26. Pareto chart of standardized effects for adsorption of eggshell membrane on copper ion solution.

表 11、反應曲面之最佳吸附條件與最佳吸附率之預測值

Table 11. Optimum conditions and adsorption predicted yield value of response at the optimum condition.

Factor	Low	High	Optimum conditions	Modified condition
Reaction time (hr)	12	36	12	12
Concentration (mg/L)	25	75	74.582	75
Dose (mg)	100	200	200	200
Adsorption (%)	75.3847			

表 12、最佳吸附率模型之驗證

Table 12. Verification tests for fitted model of optimum adsorption.

Variable : Adsorption									
N	Lower CL	Mean	Upper CL	Lower CL	Std Dev	Upper CL	Std Dev	Min.	Max.
3	58.4	67.0	75.6	1.80	3.46	21.74	2.00	63.7	70.6

Variable	DF	t Value	Pr > t
Adsorption	2	4.21	0.05

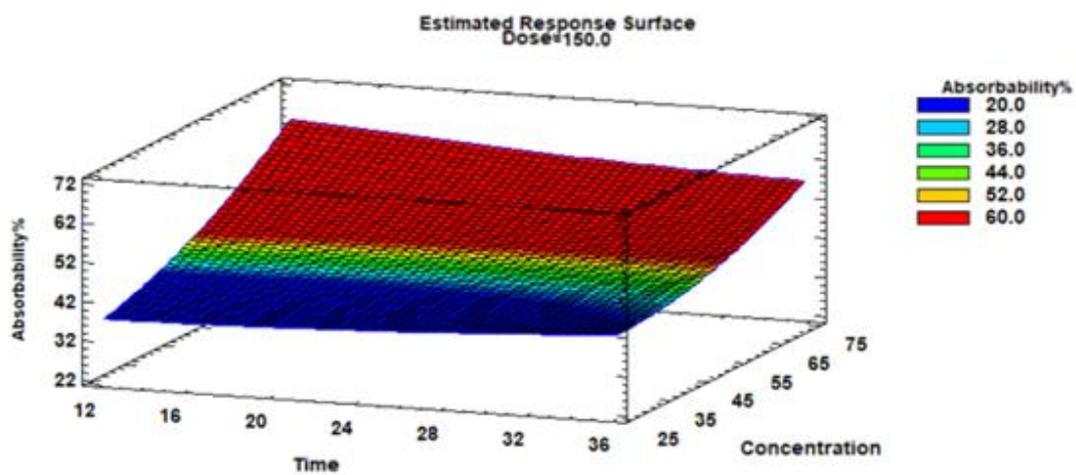


圖 27、蛋殼膜於 150 mg 吸附劑劑量下吸附時間與金屬濃度對銅離子
 吸附率之影響。

Figure 27. Effect of reaction time and copper ion concentration on
 absorbability of 150 mg egg shell membrane dose.

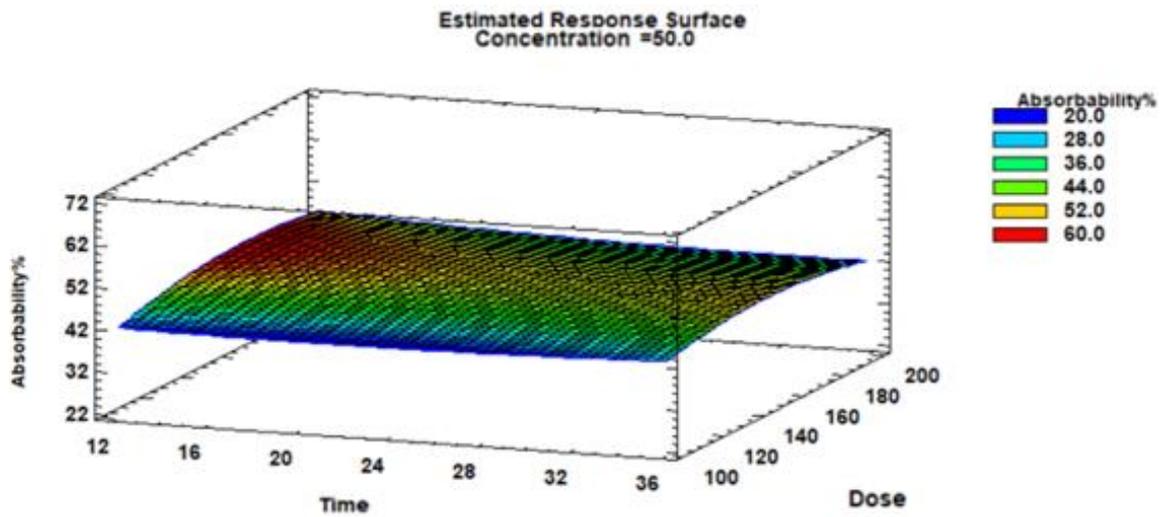


圖 28、蛋殼膜於 50 mg/L 金屬濃度下吸附時間與吸附劑劑量對銅離子吸附率之影響。

Figure 28. Effect of reaction time and egg shell membrane dose on absorbability of 50 mg/L copper ion concentration.

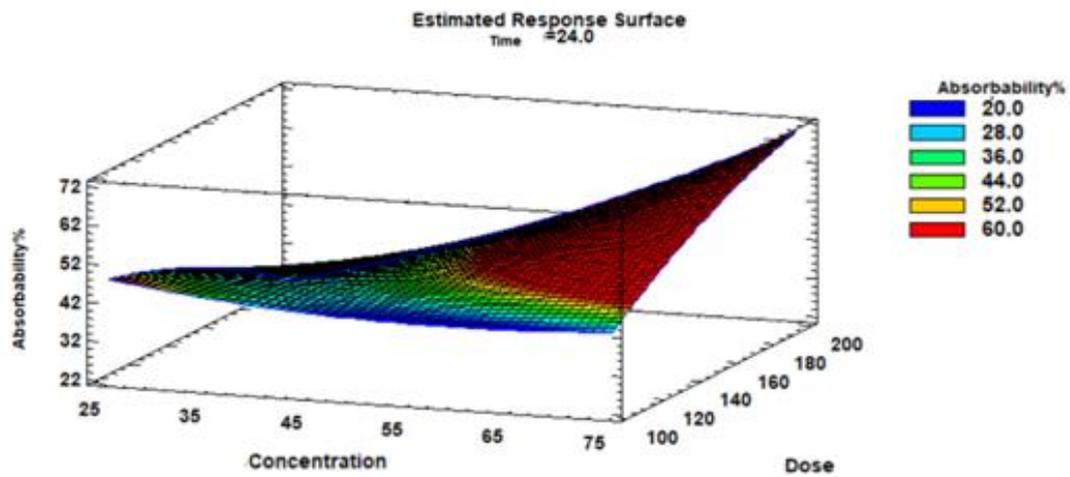


圖 29、蛋殼膜於吸附時間 24 小時下金屬濃度與吸附劑劑量對銅離子
 吸附率之影響。

Figure 29. Effect of copper ion concentration and egg shell membrane dose
 on absorbability of 24hr reaction time.

(三)帶膜蛋殼

使用帶膜蛋殼作為吸附劑吸附銅離子水溶液中的銅離子，實驗條件以反應時間、金屬濃度及吸附劑劑量三因子作為獨立變數，分別探討其範圍為 12~36 小時、25 mg/L~75 mg/L 及 1.0 g~2.0 g 如表 13 所示，並利用 BBD 來實驗設計，所得出 15 組不同吸附條件的組合如表 14 所示，其中有三個連續重複中心點在底部，依照所得出 15 組實驗組進行實驗設計組合後進行吸附實驗，分析出這 15 組實驗組之銅離子吸附率如表 14 所示。由表 14 可得知實驗組 4、13、14 之吸附率較不適用於吸附銅離子，所得的吸附率為 11.1%，在所有 15 組實驗組中的吸附率為最低，而三個連續重複中心點的吸附率為 11.1%~64.9%，而實驗組 11 的吸附條件可得到最高的吸附率為 68.4%。

將 15 組實驗組所得之吸附率結果輸進 Stagraphic 軟體中分析，可獲得一組二次回歸方程式如下所示及各別的參數如表 15 所示：

$$Y = 146.225 - 5.60764 * \text{reaction times} + 1.97783 * \text{concentration} - 162.275 * \text{dose} + 0.0916956 * \text{reaction times}^2 + 0.0025 * \text{reaction times} * \text{concentration} + 0.441667 * \text{reaction times} * \text{dose} - 0.0117933 * \text{concentration}^2 + 0.054 * \text{concentration} * \text{dose} + 52.5167 * \text{dose}^2$$

另 Stagraphic 軟體亦可得到變異係數(ANOVA)分析表如表 16 所示，變異係數(ANOVA)分析可探討反應時間、金屬濃度與吸附劑劑量等三變異數對吸附銅離子的吸附率之影響，並由均方與實驗誤差的估

計值來比較，當 p 值在 0.05 以下則表示在統計上有顯著差異。如表 16 所示，在因子間共有 1 個效應為顯著 ($p < 0.05$)，表示金屬濃度的一次項(B)、反應時間的二次項、吸附劑劑量的二次項皆有顯著影響吸附銅離子的吸附率。其他的一次項、二次項與交互作用項則沒有顯著 ($p > 0.05$)。R-squared 為 96.629%。另提供柏拉圖(Pareto chart)作為主次要效應之分析如圖 30 所示，金屬濃度的一次項(B)、反應時間的二次項、吸附劑劑量的二次項皆有超過顯著線，表示其對於銅離子之吸附率有顯著影響。另該圖亦表示反應時間的一次項、金屬濃度的二次項皆對銅離子之吸附率有負向顯著影響，表示時間與金屬濃度的中心點設計若低一點，有利於吸附銅離子。最佳吸附率的預測值之金屬濃度條件為 75 mg/L，大於其實驗設計之金屬濃度中心點 50 mg/L，造成無法解釋此效應之原因，可能為金屬濃度的一次項顯著的關係。

圖 31 為帶膜蛋殼於 1.5 g 吸附劑劑量下，吸附時間與金屬濃度對銅離子吸附之影響，銅離子之吸附率隨金屬濃度增加而上升，金屬濃度在 65 mg/L~75 mg/L 間吸附率有最高點出現，隨金屬濃度增加有上升的趨勢。圖 32 為帶膜蛋殼於 50 mg/L 金屬濃度下，吸附時間與吸附劑劑量對銅金屬離子吸附之影響，吸附時間在 12 小時與吸附劑劑量在 2.0mg 吸附率有最高點出現。圖 33 為帶膜蛋殼於吸附時間 24 小時下，金屬濃度與吸附劑劑量對銅金屬離子吸附之影響，濃度在 65

mg/L~75 mg/L 間吸附率有最高點出現，隨金屬濃度增加有上升的趨勢。另吸附劑劑量在 2.0 g 吸附率有最高點出現。Vijayaraghavan 等人 (2005)指出，以螃蟹殼吸附銅之充填管吸附銅離子離子，隨吸附劑劑量增加，吸附率也隨之增加，其原因為藉由增加可吸附位，使其吸附率增加，由本實驗得知吸附劑劑量在 2.0 g 有最佳吸附率，表示並吸附劑劑量越高吸附率越高，使用預測值之吸附劑劑量 2.0 g 經三重複實驗即可確定能有效得到最佳吸附率 76.4%。

反應曲面之最佳吸附條件與最佳吸附率之預測值如表 17 所示，最佳吸附條件為反應時間 12 小時、金屬濃度 75 mg/L 與吸附劑劑量 2.0 g，在該條件下吸附銅離子的吸附率預測值為 60.0~80.6%，後續以三重複實驗驗證實際吸附率及預測值的差異，確定實驗的數學模型為有效的。如表 12 所示實際銅離子之吸附率為 76.4%，將數據及預測值輸入 SAS 軟體進行 t 檢定分析，p 值為 0.26 (>0.05)，表示實驗數據和預測值無顯著性，則實驗的方程式為有效。

表 13、帶膜蛋殼三因子三階層的 BBD 實驗設計吸附條件之參數數值範圍

Table 13. The parameters range of 3-level-3-factore Box-Behnken design (BBD) of adsorption from eggshell with membrane.

Factor	Coded level of factore		
	-1	0	1
Reaction time (hr)	12	24	36
Concentration (mg/L)	25	50	75
Dose (g)	1.0	1.5	2.0
Temperture (°C)	25		
pH	No adjust(5.9)		

表 14、帶膜蛋殼三因子三階層的 BBD 實驗設計與吸附率

Table 14. 3-level-3-factor BBD and the adsorption (Y) of eggshell with membrane.

Treatment	Coded level of factor			Y(%) Adsorption
	Reaction time (hr)	Concentration (mg/L)	Dose (g)	
1	0(24)	0(50)	0(1.5)	26.3
2	-1(12)	-1(25)	0(1.5)	22.2
3	-1(12)	0(50)	-1(1.0)	57.9
4	0(24)	-1(25)	-1(1.0)	11.1
5	0(24)	0(50)	0(1.5)	31.6
6	0(24)	0(50)	0(1.5)	36.8
7	0(24)	1(75)	1(2.0)	64.9
8	1(36)	1(75)	0(1.5)	54.1
9	1(36)	0(50)	1(2.0)	63.2
10	-1(12)	1(75)	0(1.5)	62.2
11	-1(12)	0(50)	1(2.0)	68.4
12	0(24)	1(75)	-1(1.0)	62.2
13	0(24)	-1(25)	1(2.0)	11.1
14	1(36)	-1(25)	0(1.5)	11.1
15	1(36)	0(50)	-1(1.0)	42.8

表 15、帶膜蛋殼吸附銅離子之反應曲面的迴歸係數及二次多項式

Table 15. Second-order model equations for the response surfaces fitted to the data point, as adsorption of eggshell with membrane on copper ion solution and the analysis of regression.

Regression coefficient for adsorption	
Coefficient	Estimates
Constant	146.22500
A:Reaction time	-5.60764
B:Concentration	1.97783
C:Dose	-162.27500
AA	0.09170
AB	0.00250
AC	0.44167
BB	-0.01179
BC	0.05400
CC	52.5167

表 16、帶膜蛋殼吸附銅離子影響因子之變異數分析

Table 16. Analysis of variance for effect factors related to the adsorption of eggshell with membrane on copper ion solution.

Source	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	F-Ratio	p-Value
A:Reaction time	202.00500	1	202.00500	4.59	0.0850
B:Concentration	4413.30000	1	4413.3000	100.36	0.0002*
C:Dose	147.06100	1	147.06100	3.34	0.1270
AA	643.75400	1	643.75400	14.64	0.0123*
AB	2.25000	1	2.25000	0.05	0.8300
AC	28.09000	1	28.09000	0.64	0.4604
BB	200.60000	1	200.60000	4.56	0.0858
BC	1.82250	1	1.82250	0.04	0.8467
CC	636.46200	1	636.46200	14.47	0.0126*
Tortal error	219.88400	5	43.9768		
Total (corr.)	6522.74000	14			

*: Sinificant at 5% level

** : Sinificant at 1% level

R-squared = 96.629 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 90.5611 percent

Standard Error of Est. = 6.6315

Mean absolute error = 3.35889

Durbin-Watson statistic = 2.74314 (P=0.7929)

Lag 1 residual autocorrelation = -0.468132

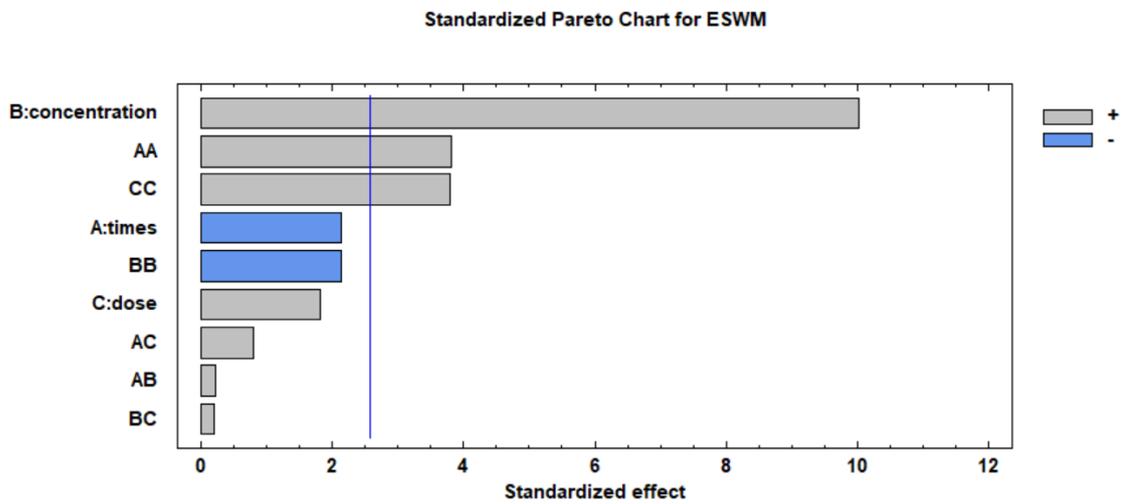


圖 30、柏拉圖-帶膜蛋殼吸附銅離子的吸附率之主要效應。

Figure 30. Pareto chart of standardized effects for adsorption of eggshell with membrane on copper ion solution.

表 17、反應曲面之最佳吸附條件與最佳吸附率之預測值

Table 17. Optimum conditions and adsorption predicted yield value of response at the optimum condition

Factor	Low	High	Optimum conditions	Modified condition
Reaction time (hr)	12	36	12	12
Concentration (mg/L)	25	75	74.9916	75
Dose (g)	1.0	2.0	2.0	2.0
Adsorption (%)	80.6			

表 18、最佳吸附率模型之驗證

Table 18. Verification tests for fitted model of optimum adsorption

Variable : Adsorption									
N	Lower CL Mean	Upper CL Mean	Lower CL Std Dev	Upper CL Std Dev	Std Dev	Std Err	Min.	Max.	
3	64.7	76.4	88.1	2.45	4.71	29.62	2.72	71.9	81.3
Variable	DF	t Value	Pr > t						
Adsorption	2	1.54	0.26						

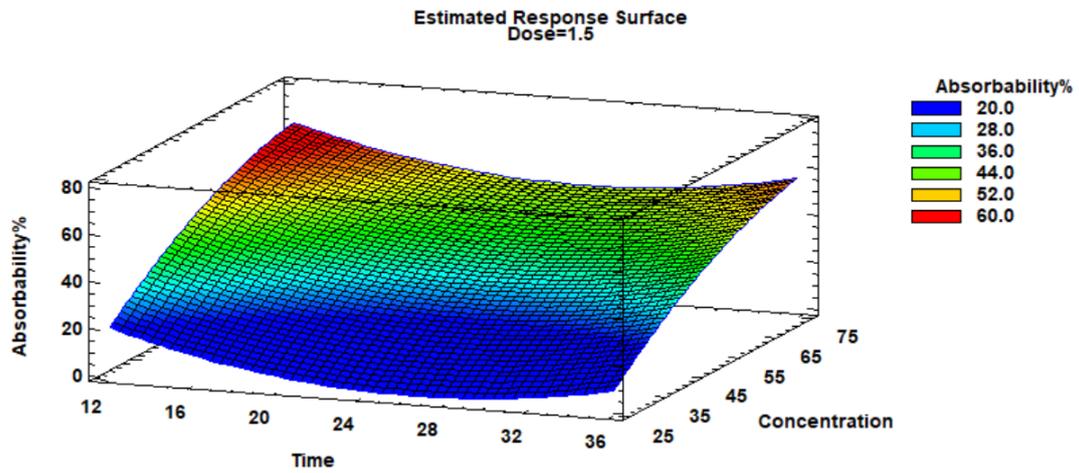


圖 31、帶膜蛋殼於 1.5 g 吸附劑劑量下吸附時間與金屬濃度對銅離子
 吸附率之影響。

Figure 31. Effect of reaction time and copper ion concentration on absorbability of 1.5 g egg shell with membrane dose.

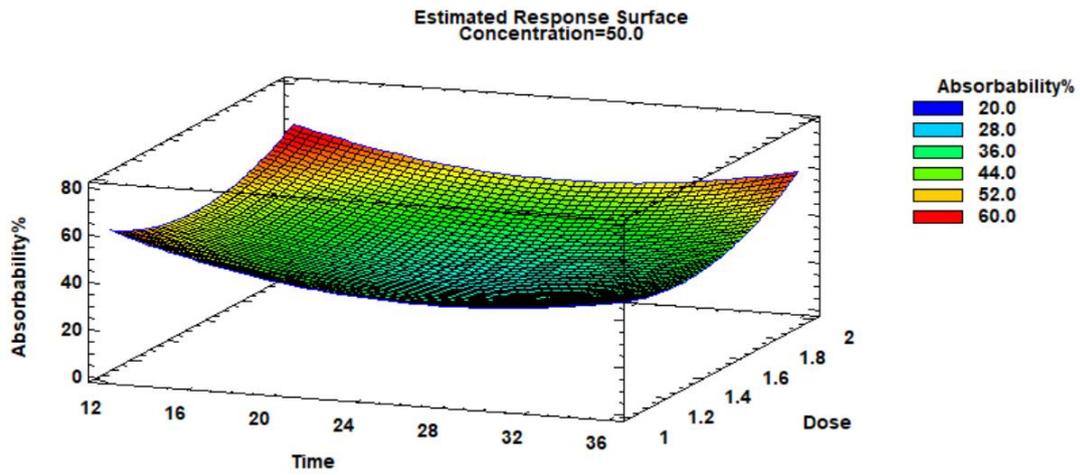


圖 32、帶膜蛋殼於 50 mg/L 金屬濃度下吸附時間與吸附劑劑量對銅離子吸附率之影響。

Figure 32. Effect of reaction time and egg shell with membrane dose on absorbability of 50 mg/L copper ion concentration.

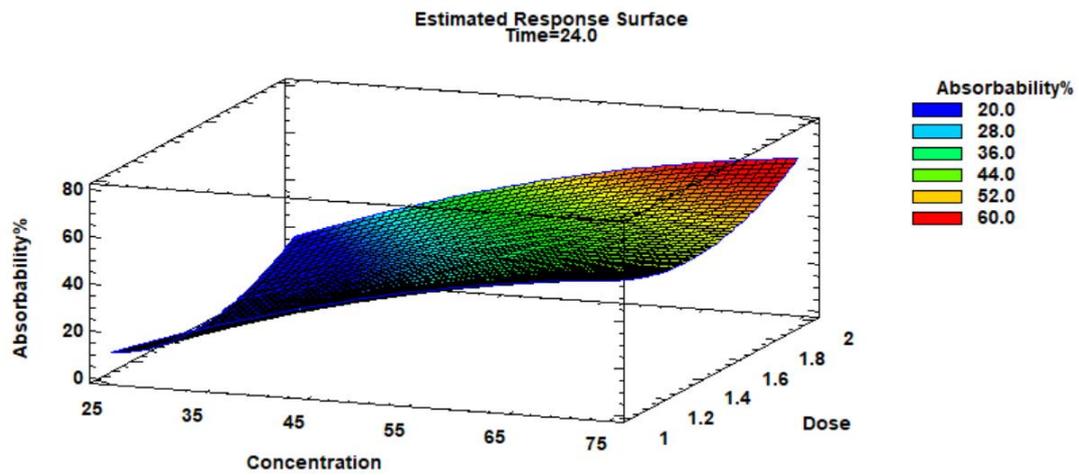


圖 33、帶膜蛋殼於吸附時間 24 小時下金屬濃度與吸附劑劑量對銅離子吸附率之影響。

Figure 33. Effect of copper ion concentration and egg shell with membrane dose on absorbability of 24hr reaction time.

(四)鍛燒蛋殼

使用 900℃, 2 小時鍛燒蛋殼作為吸附劑吸附銅離子水溶液中的銅離子, 實驗條件以反應時間、金屬濃度及吸附劑劑量三因子作為獨立變數, 分別探討其範圍為 20~60 分鐘、100 mg/L~200 mg/L 及 1.0 mg~19.0 mg 如表 19 所示, 並利用 BBD 來實驗設計, 所得出 15 組不同吸附條件的組合如表 20 所示, 其中有三個連續重複中心點在底部, 依照所得出 15 組實驗組進行實驗設計組合後進行吸附實驗, 分析出這 15 組實驗組之銅離子吸附率如表 20 所示。由表 20 可得知實驗組 12 之吸附率較不適用於吸附銅離子, 所得的吸附率為 86.7%, 在所有 15 組實驗組中的吸附率為最低, 而三個連續重複中心點的吸附率為 98.0%~100.0%, 而實驗組 5、8、9、10、13 及 15 的吸附條件可得到最高的吸附率為 100.0%。

將 15 組實驗組所得之吸附率結果輸進 Stagraphic 軟體中分析, 可獲得一組二次回歸方程式如下所示及各別的參數如表 21 所示:

$$Y = 105.149 - 0.317986 * \text{times} + 0.0289722 * \text{concentration} - 0.244033 * \text{dose} + 0.00445833 * \text{times}^2 - 0.0001 * \text{times} * \text{concentration} - 0.00180556 * \text{times} * \text{dose} - 0.000406667 * \text{concentration}^2 + 0.00627778 * \text{concentration} * \text{dose} - 0.0177984 * \text{dose}^2$$

另 Stagraphic 軟體亦可得到變異係數(ANOVA)分析表如表 22 所示, 變異係數(ANOVA)分析可探討反應時間、金屬濃度與吸附劑劑量等三變異數對吸附銅離子的吸附率之影響, 並由均方與實驗誤差的估

計值來比較，當 p 值在 0.05 以下則表示在統計上有顯著差異。如表 22 所示，在因子間共有 1 個效應為顯著 ($p < 0.05$)，表示吸附劑劑量的一次項(C)有顯著影響吸附銅離子的吸附率。其他的一次項、二次項與交互作用項則沒有顯著 ($p > 0.05$)。R-squared 為 81.2286%。另提供柏拉圖(Pareto chart)作為主次要效應之分析如圖 34 所示，吸附劑劑量的一次項(C)有超過顯著線，表示其對於銅離子之吸附率有顯著影響。另該圖亦表示金屬濃度的一次項、金屬濃度的二次項、吸附劑劑量的二次項皆對銅離子之吸附率有負向顯著影響，表示金屬濃度與吸附劑劑量的中心點設計若低一點，有利於吸附銅離子。最佳吸附率的預測值之金屬濃度與吸附劑劑量條件為 180 mg/L、19.0 mg，大於其實驗設計之金屬濃度與吸附劑劑量之中心點 150 mg/L、10.0mg，造成無法解釋此效應之原因，可能為反應時間與金屬濃度交互作用、反應時間與吸附劑劑量交互作用影響所致。

圖 35 為 900°C，2 小時鍛燒蛋殼於 10.0 mg 吸附劑劑量下，吸附時間與金屬濃度對銅金屬離子吸附之影響，吸附時間在 20 分鐘~30 分鐘間與金屬濃度在 160 mg/L 與 180 mg/L 間吸附率有最高點出現。圖 36 為 900°C，2 小時鍛燒蛋殼於 150 mg/L 金屬濃度下，吸附時間與吸附劑劑量對銅金屬離子吸附之影響，吸附時間在 20 分鐘~30 分鐘間與吸附劑劑量在 16.0 mg~20.0 mg 間吸附率有最高點出現。圖 37 為

900°C, 2 小時鍛燒蛋殼於吸附時間 40 分鐘下，金屬濃度與吸附劑劑量對銅金屬離子吸附之影響，金屬濃度在 160 mg/L~180 mg/L 間與吸附劑劑量在 16.0 mg~20.0 mg 間吸附率有最高點出現，隨金屬濃度增加有上升的趨勢。另吸附劑劑量在 19.0 mg 吸附率有最高點出現。

反應曲面之最佳吸附條件與最佳吸附率之預測值如表 23 所示，最佳吸附條件為反應時間 20 分鐘、金屬濃度 180 mg/L 與吸附劑劑量 19.0 mg，在該條件下吸附銅離子的吸附率預測值為 99.6~100.0%，後續以三重複實驗驗證實際吸附率及預測值的差異，確定實驗的數學模型為有效的。如表 24 所示實際銅離子之吸附率為 99.3%，將數據及預測值輸入 SAS 軟體進行 t 檢定分析，p 值為 0.18 (>0.05)，表示實驗數據和預測值無顯著性，則實驗的方程式為有效。

表 19、900°C, 2 小時鍛燒蛋殼三因子三階層的 BBD 實驗設計吸附條件之參數數值範圍

Table 19. The parameters range of 3-level-3-factore Box-Behnken design (BBD) of adsorption from calcined eggshell at 900°C, 2hr

Factor	Coded level of factore		
	-1	0	1
Reaction time (mins)	20	40	60
Concentration (mg/L)	100	150	200
Dose (mg)	1.0	10.0	19.0
Temperture (°C)	25		
pH	No adjust(5.9)		

表 20、900°C, 2 小時鍛燒蛋殼三因子三階層的 BBD 實驗設計與吸附率

Table 20. 3-level-3-factor BBD and the adsorption (Y) of calcined eggshell at 900°C, 2hr

Treatment	Coded level of factor			Y(%) Adsorption
	Reaction time (hr)	Concentration (mg/L)	Dose (mg)	
1	0(40)	-1(100)	-1(1.0)	98.0
2	-1(20)	0(150)	-1(1.0)	97.3
3	1(60)	0(150)	1(19.0)	100.0
4	0(40)	0(150)	0(10.0)	98.6
5	0(40)	-1(100)	1(19.0)	100.0
6	1(60)	0(150)	-1(1.0)	98.6
7	1(60)	1(200)	0(10.0)	98.6
8	-1(20)	0(150)	1(19.0)	100.0
9	0(40)	1(200)	1(19.0)	100.0
10	1(60)	-1(100)	0(10.0)	100.0
11	0(40)	0(150)	0(10.0)	97.3
12	0(40)	1(200)	-1(1.0)	86.7
13	-1(20)	-1(100)	0(10.0)	100.0
14	-1(20)	1(200)	0(10.0)	99.0
15	0(40)	0(150)	0(10.0)	100.0

表 21、900°C, 2 小時鍛燒蛋殼吸附銅離子之反應曲面的迴歸係數及二次多項式

Table 21. Second-order model equations for the response surfaces fitted to the data point, as adsorption of calcined eggshell at 900°C 2hr on copper ion solution and the analysis of regression.

Regression coefficient for adsorption	
Coefficient	Estimates
Constant	105.149
A:Reaction time	-0.317986
B:Concentration	0.0289722
C:Dose	-0.244033
AA	0.00445833
AB	-0.0001
AC	-0.00180556
BB	-0.000406667
BC	0.00627778
CC	-0.0177984

表 22、900°C, 2 小時鍛燒蛋殼吸附銅離子影響因子之變異數分析

Table 22. Analysis of variance for effect factors related to the adsorption of calcined eggshell at 900°C, 2hr on copper ion solution

Source squares	Sum of square	Degree of freedom	Mean	F-Ratio	p-Value
A:Reaction time	0.10125	1	0.10125	0.02	0.9010
B:Concentration	23.4613	1	23.4613	3.96	0.1031
C:Dose	47.045	1	47.045	7.95	0.0371*
AA	11.7426	1	11.7426	1.98	0.2180
AB	0.04	1	0.04	0.01	0.9377
AC	0.4225	1	0.4225	0.07	0.8000
BB	3.81641	1	3.81641	0.64	0.4584
BC	31.9225	1	31.9225	5.39	0.0678
CC	7.6741	1	7.6741	1.30	0.3064
Tortal error	29.5892	5	5.91783		
Total (corr.)	1746.62000	14			

*: Sinificant at 5% level

R-squared = 81.2286 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 47.4402 percent

Standard Error of Est. = 2.43266

Mean absolute error = 1.22556

Durbin-Watson statistic = 1.29822 (P=0.0921)

Lag 1 residual autocorrelation = 0.317934

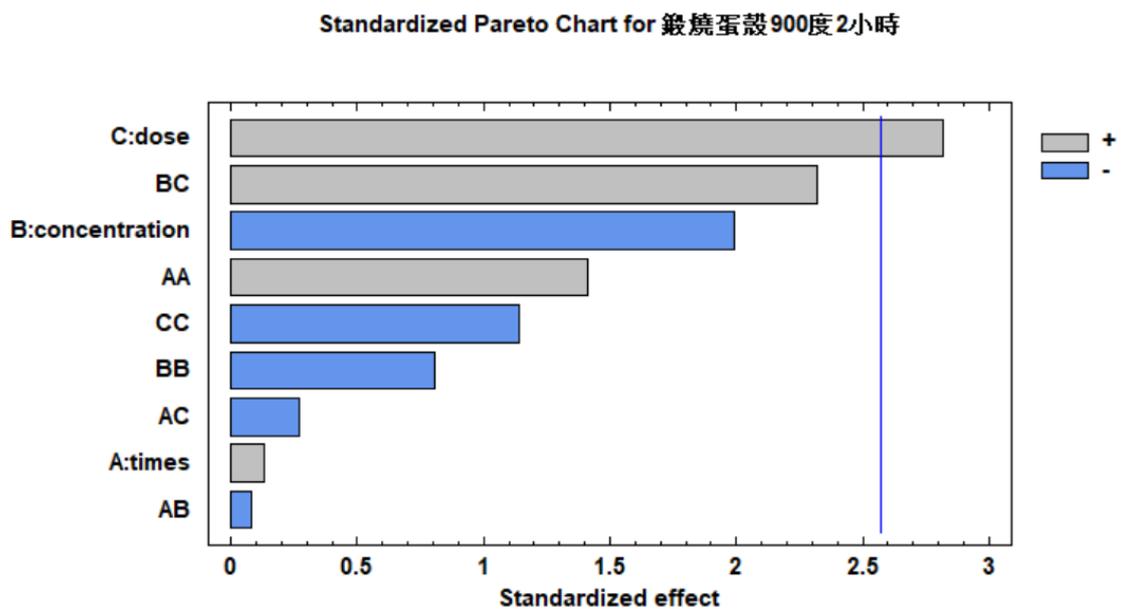


圖 34、柏拉圖 900°C, 2 小時鍛燒蛋殼吸附銅離子的吸附率主要效應。

Figure 34. Pareto chart of standardized effects for adsorption of calcined eggshell at 900°C, 2hr on copper ion solution

表 23、反應曲面之最佳吸附條件與最佳吸附率之預測值

Table 23. Optimum conditions and adsorption predicted yield value of response at the optimum condition

Factor	Low	High	Optimum conditions	Modified condition
Reaction time (mins)	20	60	20.0703	20
Concentration (mg/L)	100	200	179.764	180
Dose (mg)	1.0	19.0	19.0	19.0
Adsorption (%)			100.0	

表 24、最佳吸附率模型之驗證

Table 24. Verification tests for fitted model of optimum adsorption

Variable : Adsorption									
N	Lower CL	Mean	Upper CL	Lower CL	Std Dev	Upper CL	Std Err	Min	Max.
	Mean		Mean	Std Dev		Std Dev			
3	97.7	99.3	100.8	0.33	0.64	3.99	0.37	98.4	100.0

Variable	DF	t Value	Pr > t
Adsorption	2	2.00	0.18

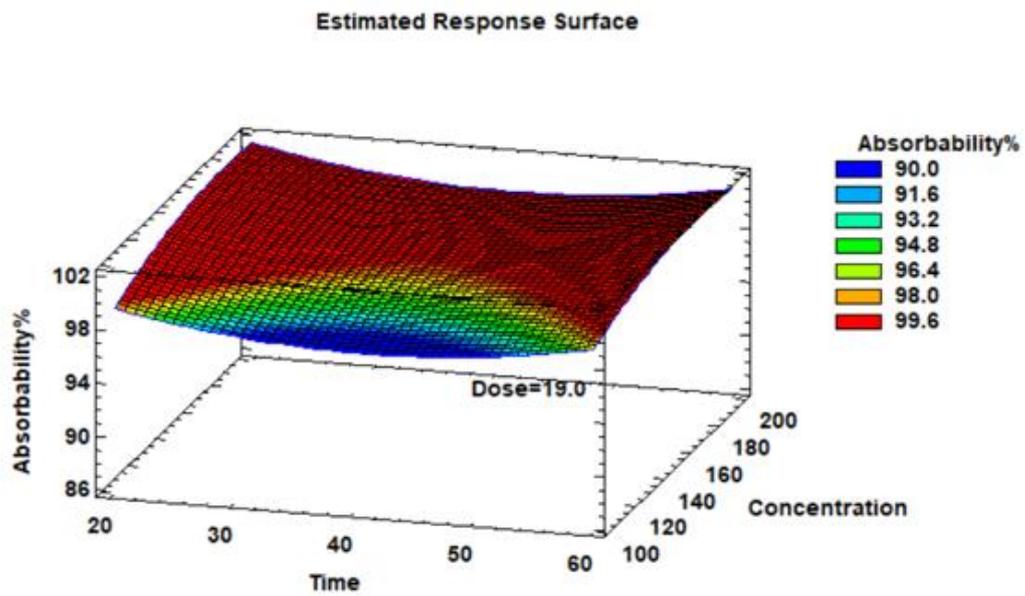


圖 35、900°C, 2 小時鍛燒蛋殼於 19.0 mg 吸附劑劑量下吸附時間與金屬濃度對銅離子吸附率之影響。

Figure 35. Effect of reaction time and copper ion concentration on absorbability of 19.0 mg calcined egg shell dose.

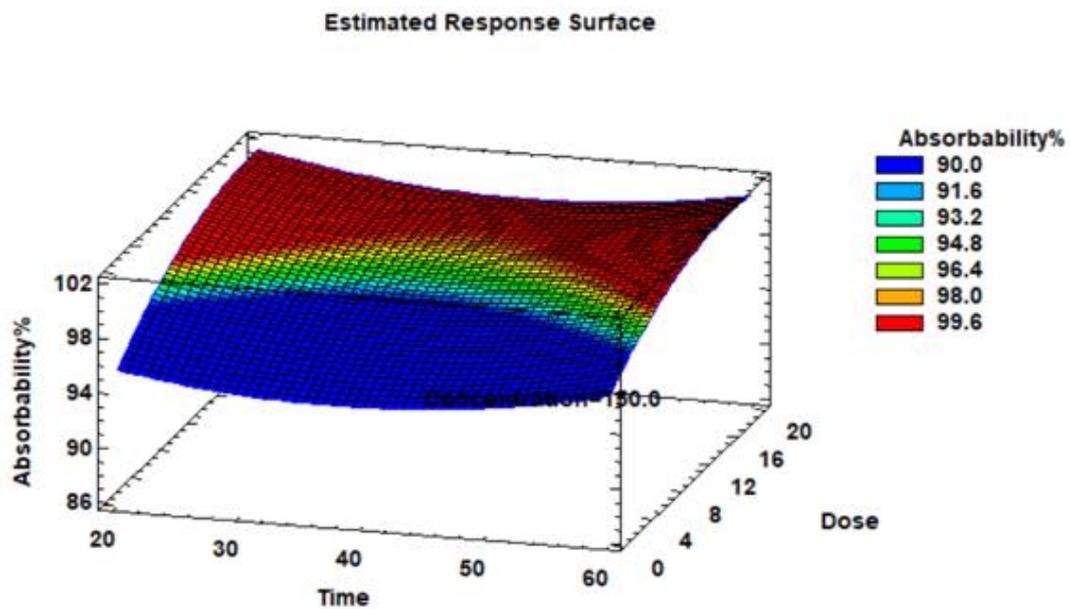


圖 36、900°C, 2 小時鍛燒蛋殼於 150 mg/L 金屬濃度下吸附時間與吸
附劑劑量對銅離子吸附率之影響。

Figure 36. Effect of reaction time and calcined egg shell dose on
absorbability of 150 mg/L copper ion concentration.

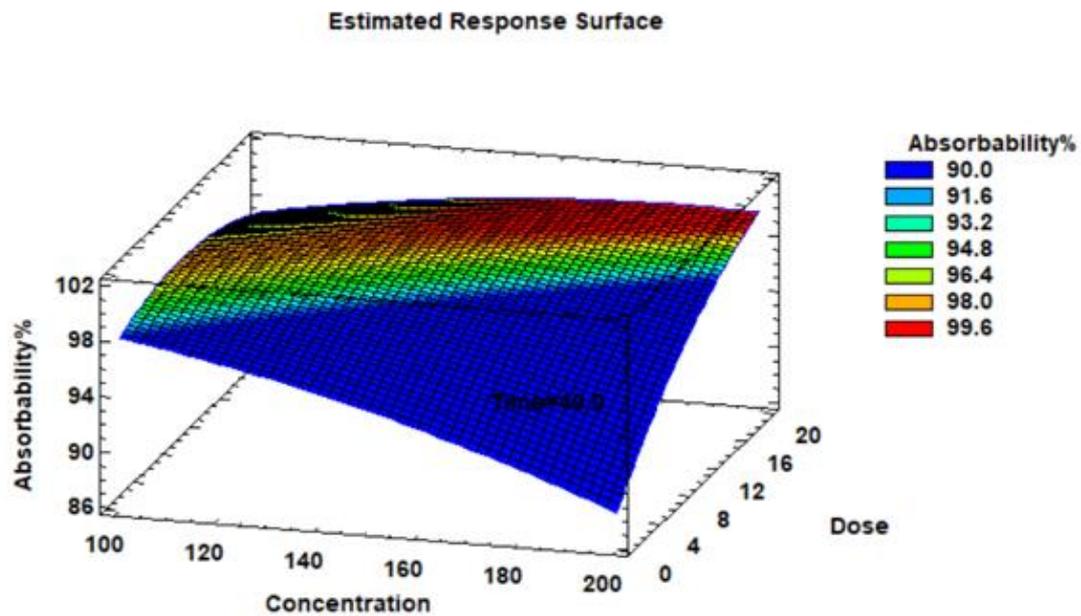


圖 37、900°C, 2 小時鍛燒蛋殼於吸附時間 40 分鐘下金屬濃度與吸附劑劑量對銅離子吸附率之影響。

Figure 37. Effect of copper ion concentration and calcined egg shell dose on absorbability of 40 mins reaction time.

伍、結論

本研究試驗使用廢棄蛋殼，將廢棄蛋殼經 55°C 烘乾 24 小時磨粉過篩裝瓶備用；鍛燒蛋殼樣品係以過篩後之蛋殼樣品經高溫爐 700°C 與 900°C 鍛燒處理。

一次因子實驗結果，在適當的處理下有最佳吸附率，在反應時間 24 小時、金屬濃度 25 mg/L、吸附劑劑量 10 mg、溫度 25°C，ES 與 ESWM 在 pH5 的吸附率為 95.2% 與 90.5%，ESM 在 pH5.9 的吸附率為 73.3%。另使用經過鍛燒處理之 CES1, CES2, CES3 與 CES4, CES5, CES6 在反應時間 24 小時、金屬濃度 25 mg/L、吸附劑劑量 90 mg、溫度 25°C 與 pH5.9，CES1, CES2 與 CES3 的吸附率皆為 99.3%，CES4, CES5 與 CES6 的吸附率皆為 100%。

反應曲面法探討之，在適當的處理下有最佳吸附率，鍛燒蛋殼 900°C, 2 小時在反應時間 20 分鐘、金屬濃度 180 mg/L、吸附劑劑量 19.0 mg、溫度 25°C 與 pH5.9 之吸附率達 99.3% 遠高於蛋殼 92.7%、蛋殼膜 67% 與帶膜蛋殼 76.4%。蛋殼在反應時間 21.5 小時、金屬濃度 75 mg/L、吸附劑劑量 1.445 g、溫度 25°C 與 pH5.9 之吸附率 92.7%，蛋殼膜在反應時間 12 小時、金屬濃度 75 mg/L、吸附劑劑量 200 mg、溫度 25°C 與 pH5.9 之吸附率 67.0%，帶膜蛋殼在反應時間 12 小時、

金屬濃度 75 mg/L、吸附劑劑量 2.0 g、溫度 25°C 與 pH5.9 之吸附率 76.4%，表示使用鍛燒蛋殼吸附銅離子，反應時間可以縮短至 20 分鐘，金屬濃度可以提高至 180 mg/L，吸附劑劑量可以降低至 19.0 mg，在溫度維持在室溫 25°C 與不調整金屬濃度之 pH5.9 的吸附率可以達 99.3%。

蛋殼、蛋殼膜、帶膜蛋殼與鍛燒蛋殼皆應用於工業廢水中銅離子移除之技術。鍛燒蛋殼吸附率較未鍛燒蛋殼佳且吸附快速，並在酸性工業廢水有良好中和性，故鍛燒蛋殼應用於酸性工業廢水中銅離子移除之技術，優於未鍛燒蛋殼。故將量多且價廉的雞蛋蛋殼廢棄物轉換成生物吸附劑，應用於工業廢水的重金屬吸附，經濟邊際效益不容忽視，對於環境友善與畜產廢棄物資源的再生利用皆有正面之效益，實際應用廢水處理係先以廉價且廢棄的蛋殼層層吸附製造皮蛋的工廠排放之高金屬濃度的銅離子廢水作為前處理，將銅離子廢水之金屬濃度降至 180 mg/L，以鍛燒蛋殼處理吸附率可達 99.3%，於實際產學應用有便捷與實用性，未來將此技術用於皮蛋工廠之銅離子廢水處理。

陸、參考文獻

- 郭思吟。2008。蛋殼廢棄物吸附水溶液中重金屬之能力。東海大學畜產與生物科技學系。台中。台灣。
- 王慧雯。2012。蛋殼與蛋殼膜對水溶液中鎳與銀之吸附能力。東海大學畜產與生物科技學系。台中。台灣。
- 張凱婷。2014。廢棄蛋殼與鍛燒蛋殼對水溶液中銀與鎳之吸附能力。東海大學畜產與生物科技學系。台中。台灣。
- 郭盈吟。2014。微波輔助萃取北蟲草機能性成分之最適化條件。東海大學食品科學系碩士論文。台中。台灣。
- 呂仲雯。2018。金頂側耳麥角硫因微波及超音波輔助萃取最適化條件探討及抗氧化性質與純化。東海大學食品科學系碩士論文。台中。台灣。
- 張勝善。1986。蛋品加工學。華香園出版社。
- 行政院農業委員會。2017。畜產品生產量值統計。
<https://agrstat.coa.gov.tw/sdweb/public/inquiry/InquireAdvance.aspx>
- 經濟部工業局。2017。歷年營運中工廠家數。
<https://www.moeaidb.gov.tw/RDownload/DownLoad.jsp>

環保署。2017。廢汙水產生量與排放量。

<http://statis91.epa.gov.tw/epa/stmain.jsp?sys=210&kind=21&type=1&fundm=11042&rdm=iil77hIN>

環保署。2019。全國環境水質監測資訊網。

<https://wq.epa.gov.tw/Code/Business/Statutory.aspx>

環保署。2017。全國環境水質監測資訊網。

<https://wq.epa.gov.tw/Code/Business/Statutory.aspx?Tabs=3>

環保署。2016。全國環境水質監測資訊網。

<https://wq.epa.gov.tw/Code/Business/Statutory.aspx>

Ahmad, M., Adel, R. A. U., Lee, S. S., Kim, S. C., & Joo, J. H. (2012).

Eggshell and coral wastes as low cost sorbents for the removal of Pd^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18,198-204.

Ahmad, R., Kumar, R., & Haseeb, S. (2012). Adsorption of Cu^{2+} from aqueous solution onto iron oxide coated eggshell powder: Evaluation of equilibrium, isotherms, kinetics, and regeneration capacity. *Arabian Journal of Chemistry* 5,353-359.

Anantha, R. K., & Kota, S. (2018). Bio-composites for the sorption of copper from aqueous solution: A comparative study. *Groundwater for Sustainable Development* 7,265-276.

Animesh, A., & Puneet, K. G. (2014). Removal of Cu & Fe from aqueous solution by using eggshell powder as low cost adsorbent. *Advances in Applied Science Research* 5(2),75-79.

Anirudhan, T. S., & Sreekumari, S. S. (2011) Adsorptive removal of heavy metal ions from industrial effluents using activated carbon derived

- from waste coconut buttons. *Journal of Environmental Sciences* 23(12), 1989-1998.
- Arami, M., Limaee, N. Y., Mahmoodi, N. M., & Tabrizi, N. S. (2005). Removal of dyes from colored textiles wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Colloid and Interface Science* 288, 371-376.
- Balázš, M. (2014) Eggshell membrane biomaterial as a platform for applications in materials science. *Acta Biomaterialia* 10, 3827–3843.
- Balázš, M., Ficeriova, J., & Briancin, j. (2016). Influence of milling on the adsorption ability of eggshell waste. *Chemosphere* 146, 458-471.
- Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), 361-377.
- Bharti , A., Sharma, Dr. AK., Sharma, & Dr. S. (2017). Removal of copper from aqueous solution by using low cost adsorbent: A review. *International Journal of Advanced Science and Research*. 2(5),90-92
- Bjerregaard, P., Andersen, C. B. I., & Andersen, A. O. (2015). Ecotoxicology of Metals—Sources, Transport, and Effects on the Ecosystem. *Handbook on the Toxicology of Metals* 4E. 425-455.
- Cervera, L., Arnal, C. M., & Guardia, M. D. L. (2003). Removal of heavy metals by using adsorption on alumina or chitosan. *Anal Bioanal Chem.* 375, 820-825.
- Carol, T., Tsung, N., & Horvitz, H. R. (1983). Egg-laying defective mutants of the nematode *caenorhabditis elegans*. *Genetics* 104, 619-647.
- Carvalho, J., Ribeiro, A., Graça, A., Araújo, j., Vilarinho, J., & Castro, F. (2011). Adsorption process onto an innovative eggshell-derived low

–cost adsorbent in simulated effluent and real industrial effluents.
wastes: solutions, treatments and opportunities.

- Chandrasekaran, S., Ramanathan, S., & Basak, T. (2013). Microwave food processing-A review. *Food Research International* 52, 243-261.
- Chattoraj, S., Mondal, N. K., Das, B., Roy, P., & Sadhukhan, B. (2014). Carbaryl removal from aqueous solution by Lemna major biomass using response surface methodology and artificial neural network. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2,1920-1928.
- Chen, L. H., Li, X. Y., Rooke, J. C., Zhang, Y. H., Yang, X. Y., Tang, Y., Xiao, F. S., & Su, B. L. (2012). Hierarchically structured zeolites: synthesis, mass transport properties and applications. *Journal of Materials Chemistry*. 22,17381
- Chiu, W. Z., & Wei, H. W. (2011) Optimization of the thermal conditions for processing hatchery waste eggs as meal for feed. *Department of Animal Science and Technology*. 90, 1080-1087.
- Cho, H., Oh, D., & Kim, K. (2005). A study on removal characteristics of heavy metals from aqueous solution by fly ash. *J Hazard Mater*, 127(1-3), 187-195.
- Cho, Y. B., & Seo, G. (2010). High activity of acid-treated quail eggshell catalysts in the transesterification of palm oil with methanol. *Bioresour Technol*, 101(22), 8515-8519.
- Correia, L. M., Saboya, R. M. A., Campelo, N. S., Cecilia, J. A., Castellón, E. R., & Jr, C. L. C. (2014). Characterization of calcium oxide catalysts from natural sources and their application in the transesterification of sunflower oil. *Bioresource Technology*. 151,

207-213.

- Cutillas-Barreiro, L., Ansias-Manso, L., Fernandez-Calvi~no, D., Arias-Estevez, M., Novoa-Mu~noz, J. C., Fernandez-Sanjurjo, M. J., Alvarez-Rodríguez, E., & Nú~nez-Delgado, A. (2014). Pine bark as bio-adsorbent for Cd, Cu, Ni, Pb and Zn: Batch-type and stirred flow chamber experiments. *Journal of Environmental Management*. 144, 258-264.
- Dutta, S. K., & Subrahmanyam, A. V. (1969). Hall Effect, Magnetic Resistivity, and Magnetic Susceptibility of Nickel and Nickel-Copper Alloys. *Physical review*. 177(3), 1133-1138.
- Dahiya, S., Tripathi, R. M., & Hegde, A. G. (2008). Biosorption of heavy metals and radionuclide from aqueous solutions by pre-treated arca shell biomass. *J Hazard Mater*, 150(2), 376-386.
- De Angelis, G., Medeghini, L., Conte, A. M., & Mignardi, M. (2017). Recycling of eggshell waste into low-cost adsorbent for Ni removal from wastewater. *Journal of Cleaner Production*. 164, 1497-1506.
- Djemmo, L. G., Njanja, T. E., Deussi, M. C. N., & Tonle, K. I. (2016). Assessment of copper(II) biosorption from aqueous solution by agricultural and industrial residues. *Comptes Rendus Chimie*. 1-9.
- Dong, D., Wu, Y., Zhang, X., Yao, J., Huang, Y., Li, D., & Li, C. Z. (2010). Eggshell membrane-templated synthesis of highly crystalline perovskite ceramics for solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Chemistry*.
- Ekinci, E., Budinova, T., Yardim, F., Petrov, N., Razvigorova, M., & Minkova, V. (2002). Removal of mercury ion from aqueous solution

- by activated carbons obtained from biomass and coals. *Fuel Processing Technology*. 77-78,437-443.
- Eletta, O. A. A., Ajayi, O. A., Ogunleye, O. O., & Akpan, I. C. (2016). Adsorption of cyanide from aqueous solution using calcinated eggshells: Equilibrium and optimisation studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 1367-1375.
- El-Kafrawy, A. F., El-Saeed, S. M., Farag, R. K., El-Saied, H. A. A., & Abdel-Raouf, M. E. S. (2017). Adsorbents based on natural polymers for removal of some heavy metals from aqueous solution. *Egyptian Journal of Petroleum*. 26, 23-32.
- Feng, S., Cheng, S., Yuan, Z., Leitch, & M., Xu, C. (2013). Valorization of bark for chemicals and materials: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 26, 560-578.
- Freitas, O., Delerue-Matos, C., & Boaventura, R. (2009). Optimization of Cu(II) biosorption onto *Ascomyllum nodosum* by factorial design methodology. *Journal of Hazardous Materials*. 167, 449-454.
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *J Environ Manage*, 92(3), 407-418.
- Gamby, j., Taberna, P. L., Simon, P., Fauvarque, J. F., & Chesneau, M. (2001). Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 101, 109-116.
- Gatica, J. M., & Vidal, H. (2010). Non-cordierite clay-based structured materials for environmental applications. *J Hazard Mater*, 181(1-3), 9-18.

- Gautam, R. K., Mudhoo, A., Lofrano, G., & Chattopadhyaya, M. C. (2014). Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 239-259.
- Gholam, H. F., Behnam, H., Mojtaba, K., & Ali, S. (2013). Using Eggshell Membrane as Nerve Guide Channels in Peripheral Nerve Regeneration. *Iranian Journal of Basic Medical Sciences*.
- Guo, X., Zhang, S., & Shan, X. Q. (2008). Adsorption of metal ions on lignin. *J Hazard Mater*, 151(1), 134-142.
- Guru, P. S., & Dash, S. (2014). Sorption on eggshell waste—A review on ultrastructure, biomineralization and other applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209,49-67.
- Harikishore Kumar Reddy, D., Vijayaraghavan, K., Kim, J. A., & Yun, Y. S. (2017). Valorisation of post-sorption materials: Opportunities, strategies, and challenges. *Advances in Colloid and Interface Science*, 242,35-58.
- Ho, J. H., Yeh, Y. N., Wang, H. W., Khoo, S. K., Chen, Y. H., & Chow, C. F. (2014). Removal of Nickel and Silver Ions Using Eggshells with Membrane, Eggshell Membrane, and Eggshells. *Food Science and Technology Research*, 20(2), 337-343.
- Hsieh, S., Chou, H. H., Hsieh, C. W., Wu, D. C., Kuo, C. H., & Lin, F. H. (2013). Hydrogen peroxide treatment of eggshell membrane to control porosity. *Food Chemistry*, 141, 2117-2121.
- Jeon, C. (2011). Removal of copper ion using rice hulls. *Journal of*

- Industrial and Engineering Chemistry. 17, 517-520.
- Jianwei, W. H., Chen, J., Berti, W. R., & Cunningham, S. D. (1997). Phytoremediation of Lead-Contaminated Soils: Role of Synthetic Chelates in Lead Phytoextraction. *Environmental Biotechnology*. 31, 800-805.
- Yang, M. J., Yang, X. E., & Römheld, R. (2002). Growth and nutrient composition of *elsholtzia splendens nakai* under copper toxicity. *Journal of Plant Nutrition*. 25(7), 1359-1375.
- Köse, T. E., & Kıvanç, B. (2011). Adsorption of phosphate from aqueous solutions using calcined waste eggshell. *Chemical Engineering Journal*, 178, 34-39.
- Kalmykova, Y., Strömvall, A. M., & Steenari, B. M. (2008). Adsorption of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn on Sphagnum peat from solutions with low metal concentrations. *Journal of Hazardous Materials*. 152, 885-891.
- Karimifard, S., & Moghaddam, M. R. A. (2018). Application of response surface methodology in physicochemical removal of dyes from wastewater: A critical review. *Science of the Total Environment*. 640-641, 772-797.
- Kwon, T. N., & Jeon, C. (2012). Selective adsorption for indium(III) from industrial wastewater using chemically modified sawdust. *Journal of Chemistry Engineering* 29(12), 1730-1734.
- Kyozo, S., Yoshitaka, F., & Yoshiaki, U. (1994). A New Biomaterial, Hen Egg Shell Membrane, to Eliminate Heavy Metal ion from Their Dilute Waste Solution. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 45-46, 871-879.

- Laca, A., Laca, A., & Díaz, M. (2017). Eggshell waste as catalyst: A review. *Journal of Environmental Management*. 197, 351-359.
- Li, J., Ng, D. H. L., Ma, R., Zuo, M., & Song, P. (2017). Eggshell membrane-derived $MgFe_2O_4$ for pharmaceutical antibiotics removal and recovery from water.
- Martin-Dupont, M., Gloaguen, V., Granet, R., & Guilloton, M. (2011). Heavy metal adsorption by crude coniferous barks: a modelling study. *Journal of Environmental Science and Health*. 37(6), 1063-1073.
- Maruyama, T., Terashima, Y., Takeda, S., Okazaki, F., & Goto, F. (2014). Selective adsorption and recovery of precious metal ions using protein-rich biomass as efficient adsorbents. *Process Biochemistry*. 49, 850-857.
- Mayes, S. D., Calhoun, S. L., Aggarwal, R., Baker, C., Mathapati, S., Molitoris, S., & Mayes, R. D. (2013). Unusual fears in children with autism. *Research in Autism Spectrum Disorders*. 7, 151-158.
- Mezenner, N. Y., & Bensmaili, A. (2009). Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste. *Journal of Chemical Engineering*. 147, 87-96.
- Mittal, A., Teotia, M., Soni, R. K., & Mittal, J. (2016). Applications of egg shell and egg shell membrane as adsorbents: A review. *Journal of Molecular Liquids*. 223, 376-387.
- Mor, S., Chhoden, K., & Ravindra, K. (2016). Application of agro-waste rice husk ash for the removal of phosphate from the wastewater. *Journal of Cleaner Production*. 129, 673-680.

- Navajas, A., Issariyakul, T., Arzamendi, G., Gandía, L. M., & Dalai, A. K. (2013). Development of eggshell derived catalyst for transesterification of used cooking oil for biodiesel production. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 8(5), 742-748.
- Niju, S., Meera, K. M., Begum, S., & Anantharaman, N. (2014). Modification of egg shell and its application in biodiesel production. *Journal of Saudi Chemical Society*. 18, 702-706.
- Oliveira, D. A., Benelli, P., & Amante, E. R. (2013). A literature review on adding value to solid residues: egg shells. *Journal of Cleaner Production*, 46, 42-47.
- Park, H. J., Jeong, S. W., Yang, J. K., Kim, B. G., & Lee, S. M. (2007). Removal of heavy metals using waste eggshell. *Journal of Environmental Sciences*. 19, 1436-1441.
- Pettinato, M., Chakraborty, S., Arafat, H. A., & Calabro', V. (2015). Eggshell: A green adsorbent for heavy metal removal in an MBR system. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 121, 57-62.
- Plattes, M., Bertrand, A., Schmitt, B., Sinner, J., Verstraeten, F., & Welfring, J. (2007). Removal of tungsten oxyanions from industrial wastewater by precipitation, coagulation and flocculation processes. *Journal of Hazardous Materials*. 148, 613-615.
- Polat, H., & Erdogan, D. (2007). Heavy metal removal from waste waters by ion flotation. *Journal of Hazardous Materials*. 148, 267-273.
- Prabakaran, K., & Rajeswari, S. (2009). Spectroscopic investigations on the synthesis of nano-hydroxyapatite from calcined eggshell by hydrothermal method using cationic surfactant as template.

- Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, 74(5), 1127-1134.
- Quina, M. J., Soares, M. A. R., & Quinta-Ferreira, R. (2017). Applications of industrial eggshell as a valuable anthropogenic resource. *Resources, Conservation and Recycling*. 123, 176-186.
- Stott, R., Jenkins, T., Bahgat, M., & Shalaby, I. (1999). Capacity of constructed wetlands to remove parasite eggs from wastewaters in egypt. *Waf. Sci Tech*. 40(3), 117-123.
- Somashekar, D., & Joseph, R. (1996). Chitosanases-properties and application:A review. *Bioresource Technology*. 55, 35-45.
- Simons, P. C. M. (1971). Ultrastructure of the hen eggshell and its physiological interpretation. Centre for Agricultural Publishing and Documentation Wageningen.
- Sardella, F., Gimenez, M., Navas, C., Morandi, C., Deiana, C., & Sapag, K. (2015). Conversion of viticultural industry wastes into activated carbons for removal of lead and cadmium. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 3, 253-260.
- Shaheen, S. M., Eissa, F. I., Ghanem, K. M., Gamal El-Din, H. M., & Al Anany, F. S. (2013). Heavy metals removal from aqueous solutions and wastewaters by using various byproducts. *Journal of Environmental Management*. 128, 514-521.
- Sharma, Y. C., Singh, B., & Korstad, J. (2010). Application of an Efficient Nonconventional Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Synthesis from Pongamia pinnata Oil. American Chemical Society.
- Shin-ichi, I., Kyozo, S., Keizo, A., & Makoto, I. (2002). Uptake and recovery of gold ions from electroplating wastes using eggshell

- membrane. *Bioresource Technology*. 81, 201-206.
- Sudha Rani, K., Srinivas, B., Gouru Naidu, K., & Ramesh, K. V. (2018). Removal of copper by adsorption on treated laterite. *Proceedings*. 5,463-469.
- Sun, Y., Yang, G., & Zhang, L. (2018). Hybrid adsorbent prepared from renewable lignin and waste egg shell for SO₂ removal: Characterization and process optimization. *Ecological Engineering*. 115, 139-148.
- Susan, E. B., Trudy, J. O., Bricka, R. M., & Adrian, D. D. (1999). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Wat. Res.* 33(11), 2469-2479.
- Tangboriboon, N., Wongkasemjit, S., Kunanuruksapong, R., & Sirivat, A. (2010). An Innovative Synthesis of Calcium Zeolite Type A Catalysts from Eggshells via the Sol-Gel Process. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 21(1), 50-60.
- Tony, C. Y., & Robert, R. Z. (1984). Absorption of Metals by Natural Polymers Generated from Seafood Processing Wastes. *Ind. Eng. Chem.* 23, 168-172.
- Tovar-Gómez, R., Rivera-Ramírez, D. A., Hernández-Montoya, D., Bonilla-Petriciolet, A., Durán-Valle, C. J., & Montes-Morán, M.A. (2012). Synergic adsorption in the simultaneous removal of acid blue 25 and heavy metals from water using a Ca(PO₃)₂-modified carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 199-200, 290-300.
- Tsai, W. T., Hsien, K. J., Hsu, H. C., Lin, C. M., Lin, K. Y., & Chiu, C. H. (2008). Utilization of ground eggshell waste as an adsorbent for the

- removal of dyes from aqueous solution. *Bioresource Technology*. 99, 1623-1629.
- Tsai, W. T., Yang, J. M., Lai, C. W., Cheng, Y. H., Lin, C. C., & Yeh, C. W. (2006). Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane. *Bioresour Technol*, 97(3), 488-493.
- Tshizanga, N., Aransiola, E. F., & Oyekola, O. (2017). Optimisation of biodiesel production from waste vegetable oil and eggshell ash. *south african journal of chemical engineering*. 23, 145-156.
- Vadehra, D. V., Hasiak, R. J., & Baker, R. C. (1970). IPID composition of egg exteriors of chicken (*gallus gallus*). *Comp. Biochem. Physiol.* 37, 429-435.
- Veli, S., & Aly`uz, B. (2007). Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. *Journal of Hazardous Materials*. 149, 226-233.
- Vieira, M. G. A., Almeida Neto, A. F. D., Silva, M. G. C. D., Carneiro, C. N., & Melo Filho, A. A. (2014). Adsorption of lead and copper ions from aqueous effluents on rice husk ash in a dynamic system. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 31(2), 519-529.
- Vijayaraghavan, K., Palanivelu, K., & Velan, M. (2006). Biosorption of copper(II) and cobalt(II) from aqueous solutions by crab shell particles. *Bioresource Technology*. 97, 1411-1419.
- Witek-Krowiak, A., Podstawczyk, D., Chojnacka, K., & Sadowski, Z. (2014). Biosorption of malachite green by eggshells: Mechanism identification and process optimization. *Bioresource Technology*. 160, 161-165.

- Wei, Z., Xu, C., & Li, B. (2009). Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. *Bioresour Technology Research*, 100(11), 2883-2885.
- Wu, Q., Chen, J., Clark, M., & Yu, Y. (2014). Adsorption of copper to different biogenic oyster shell structures. *Applied Surface Science*.
- Yasushi, T., & Hironori, A. (1990). Removal of coexisting Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} ions from water by addition of hydroxyapatite powder. *Journal of chemical engineering of japan*. 23(1), 75-80
- Yeni, F., Odaci, D., & Timur, S. (2008). Use of Eggshell Membrane as an Immobilization Platform in Microbial Sensing. 2744-2758.
- Yi, F., Guo, Z. X., Zhang, L. X., Yu, J., & Li, Q. (2004). Soluble eggshell membrane protein: preparation, characterization and biocompatibility. *Biomaterials*. 25, 4591-4599.
- Zhang, T., Tu, Z., Lu, G., Duan, X., Yi, Y., Guo, C., & Dang, Z. (2017). Removal of heavy metals from acid mine drainage using chicken eggshells in column mode. *Journal of Environmental Management*. 188, 1-8.
- Zhang, T., Zhou¹, L. P., Guo, X. Q., Cai, L. X., & Sun, Q. F. (2017). Adaptive self-assembly and induced-fit transformations of anion-binding metal-organic macrocycles. *Nature communications*.
- Zheng, W., Li, X. M., Yang, Q., Zeng, G. M., Shen, X. X., Zhang, Y., & Liu, J. J. (2007). Adsorption of Cd(II) and Cu(II) from aqueous solution by carbonate hydroxylapatite derived from eggshell waste. *J Hazard Mater*, 147(1-2), 534-539.
- Zhu, L. P., Wang, J. P., Ding, X. M., Bai, S. P., Zeng, Q. F., Su, Z. W., Xuan,

Y., & Zhang, K. Y. (2018). Effects of dietary rapeseed meal on laying performance, egg quality, apparent metabolic energy, and nutrient digestibility in laying hens. *Livestock Science*. 214, 265-271.

