

จลนศาสตร์ กลไกและเทอร์โมไดนามิกส์การดูดซับโครเมียม (VI)

จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะโดยใช้ไคโตซาน

Kinetics Mechanism and Thermodynamic Adsorption Chromium (VI) from Electroplating Wastewater by Chitosan

สิริวารินทร์ โตใหญ่ เกตุวดี วิลพรเจริญ ยิ่งพิศ พรพัฒน์กุล และ โกวิทย์ ปิยะมงคล*

ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ บางซื่อ กรุงเทพมหานคร 10800

อีเมล: kwt@kmutnb.ac.th โทรศัพท์ 02-9132500 โทรสาร 02-5878251

Siriwarin Toyai, Ketwadee Vilipornjaroen, Yingpit Pornputtkul and Kowit Piyamongkala*

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Applied Science,

King Mongkut's University of Technology North Bangkok, Bangsue, Bangkok, 10800

E-mail: kwt@kmutnb.ac.th, Tel 02-9132500, Fax 02-5878251

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะโดยใช้ไคโตซานเป็นตัวดูดซับ ทำการทดลองแบบแบตช์ถึงความเข้มข้นเริ่มต้นและอุณหภูมิของโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ พบว่า ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นร้อยละ 100 โดยปริมาตรต่อปริมาตร และอุณหภูมิ 303 เคลวิน มีความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ เท่ากับ 115 มิลลิกรัมต่อกรัม จลนศาสตร์การดูดซับสอดคล้องกับสมการ Pseudo-second order กลไกของการดูดซับเกิดขึ้น 2 ขั้นตอน โดยการแพร่ที่ผิวภายนอกเป็นขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็วของการดูดซับ พลังงานกระตุ้นการดูดซับ การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีและการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของการดูดซับ มีค่าเท่ากับ 28.2, -4.4, และ -1.03 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ

คำสำคัญ: การดูดซับ โครเมียม (VI) ไคโตซาน

ABSTRACT

Chitosan as adsorbent for adsorption chromium (VI) from electroplating wastewater was studied. Batch experiments were carried out as a function of initial concentration and temperature of electroplating wastewater. The experimental results showed that the adsorption capacity of electroplating wastewater at initial concentration 100% v/v and 303 K was 115 mg/g. The kinetic of adsorption could be elucidated by pseudo-second order. The mechanisms of the adsorption occurred in 2 steps. The rate limiting step for mechanism of adsorption was film diffusion. The activation energy (E_a), enthalpy (ΔH^0), and free energy (ΔG^0) were 28.2, -4.4 and -1.03 kJ/mol, respectively.

Keywords: Adsorption, Chromium (VI), Chitosan

1. บทนำ

โครเมียม (Chromium, Cr) พบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1798 โดยนักเคมีชาวฝรั่งเศส Vauquelin ซึ่งพบร่วมกับ ตะกั่วในสินแร่ Crocoite ($PbCrO_4$) โครเมียมในธรรมชาติโดยส่วนใหญ่ มีเลขออกซิเดชันที่เสถียรอยู่ 2 ค่า ได้แก่ โครเมียม (III) และ โครเมียม (VI) โดยโครเมียม (III) จะอยู่ในลักษณะ $Cr(OH)_3$ ในบางครั้งเกิดเป็น ไอออนในลักษณะ Mononuclear ได้แก่ $Cr(OH)^{2+}$, $Cr(OH)_2^+$ หรือ $Cr(OH)_4^-$ ไอออนในลักษณะ Polynuclear ได้แก่ $Cr_2(SO_4)_3$ และ $Cr_3(OH)_4^{5+}$ ในขณะที่ โครเมียม (VI) จะเกิดร่วมกับออกซิเจนใน ลักษณะสารประกอบ ที่มีประจุลบ ได้แก่ CrO_4^{2-} , $HCrO_4^-$ หรือ $Cr_2O_7^{2-}$

การได้รับโครเมียม (III) ในปริมาณ 50–200 ไมโครกรัมต่อวัน จะไม่เป็นอันตรายต่อร่างกายมนุษย์ [1] ในขณะที่การได้รับโครเมียม (III) ในปริมาณที่มากเกินไป จะเกิดความเป็นพิษต่อมนุษย์ ในทางตรงกันข้าม การได้รับ โครเมียม (VI) ในปริมาณเพียงเล็กน้อย อาจทำให้เกิด ความผิดปกติต่อร่างกายมนุษย์ ได้แก่ ผิวหนังอักเสบ ระบบ การทำงานของตับและไตผิดปกติ ตลอดจนถึงการเป็น มะเร็งปอด [2] ดังนั้น โครเมียม (VI) จึงมีอันตรายต่อ มนุษย์มากกว่าโครเมียม (III) เนื่องจาก โครเมียม (VI) ละลายน้ำได้ดีกว่าโครเมียม (III)

สารประกอบโครเมียม มีการใช้งานในอุตสาหกรรม หลายประเภท ได้แก่ ชุบโลหะ เครื่องหนัง สี ย้อม สารเคมี ปกป้องเนื้อไม้ สารเคมีในแบตเตอรี่ ตลอดจนตัวเร่ง ปฏิกิริยา

โครเมียม (VI) เป็นสารที่มีอันตรายค่อนข้างสูง ประเทศอินเดีย กำหนดให้โรงงานอุตสาหกรรม สามารถ ปล่อยโครเมียม (VI) ลงในแหล่งน้ำสาธารณะได้ไม่ มากกว่า 0.1 มิลลิกรัมต่อลิตร [3] ประเทศสเปนกำหนดให้ ปล่อยโครเมียม (VI) ลงในแหล่งน้ำได้อยู่ในช่วง 0.1 – 0.5 มิลลิกรัมต่อลิตร [4] ในขณะที่ประเทศไทย กำหนดให้ โรงงานอุตสาหกรรม สามารถปล่อยโครเมียม (III) และ

โครเมียม (VI) ลงสู่แหล่งน้ำสาธารณะได้ไม่มากกว่า 0.75 และ 0.25 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ

โรงงานอุตสาหกรรมสามารถกำจัดโครเมียม (VI) โดยกระบวนการตกตะกอน กระบวนการตกตะกอนทาง เคมี-ไฟฟ้า กระบวนการแยกโดยใช้เยื่อแผ่น กระบวนการ สกัดด้วยตัวทำละลาย กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนและ กระบวนการดูดซับ เมื่อเปรียบเทียบกระบวนการดูดซับกับ กระบวนการที่กล่าวมาข้างต้น ในการกำจัดโครเมียม (VI) พบว่ามีข้อดี ได้แก่ ไม่ต้องมีการเติมสารเคมีลงไปให้น้ำเสีย ใช้เงินลงทุนน้อย ใช้เวลาในการบำบัดไม่นานนัก ใช้ สถานที่ไม่มากนัก สามารถดำเนินการได้ที่อุณหภูมิและ ความดันบรรยากาศ [5] ตัวดูดซับที่นิยมใช้ในการบำบัดน้ำ เสีย ที่ปนเปื้อนโครเมียม (VI) ได้แก่ ถ่านกัมมันต์ วัสดุ เหลือทิ้งทางการเกษตร [6, 7] การใช้ถ่านกัมมันต์และ วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร ประสบปัญหาเรื่อง การ ฟื้นฟูสภาพภายหลังการดูดซับทำได้ยาก

ไคโตซานเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพและอนุพันธ์ของไค ดิน พบในเปลือกนอกของสัตว์ทะเลพวกกระดองปู แคน หมึกหรือเปลือกกุ้ง ไคโตซานสามารถใช้เป็นตัวดูดซับ โลหะหนักได้หลายชนิด ได้แก่ ตะกั่ว (II) พรอท (II) และ แคลเซียม (II) [8] ทองแดง (II) [9] ตลอดจนโลหะมีค่า ได้แก่ เงิน (I) [10] และทอง (III) [11] เนื่องจาก มี หมู่ไฮดรอกซิล (OH^-) และหมู่อะมิโน ($-NH_2$) ที่สามารถ เกิดแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต ตลอดจนถึงเกิด Chelation กับ โลหะทรานซิชันได้ดี ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงได้มี การศึกษา ความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) จาก น้ำเสียโรงงานชุบโลหะ ศึกษาผลความความเข้มข้นเริ่มต้น และอุณหภูมิของโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบ โลหะ นำผลที่ได้มาหา จลนศาสตร์และกลไกการดูดซับ โครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ นอกจากนี้ ยังมีการศึกษา ตัวแปรทางเทอร์โมไดนามิกส์อีกด้วย

2. อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

2.1 ความเข้มข้นเริ่มต้นของโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ

ซังโครโตซานปริมาณ 1.0 กรัม (ซื้อจากบริษัท Sea fresh; ประเทศไทย) ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 ลูกบาศก์เซนติเมตร เติมโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ ความเข้มข้นร้อยละ 25, 50 และ 100 โดยปริมาตรต่อปริมาตร ปริมาณ 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร ลงในขวดรูปชมพู่แต่ละใบ ปรับความเป็นกรด-เบส ในน้ำเสียชุบโลหะเป็น pH 2.7 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (ซื้อจากบริษัท BDH; ประเทศอังกฤษ) จากนั้นนำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าควบคุมอุณหภูมิ (TUV Product Service Model GFL 1092) อุณหภูมิ 303 เคลวิน ที่ความเร็ว 120 รอบต่อนาที โดยเก็บน้ำเสียตัวอย่างจากโรงงานชุบโลหะทุกๆ 1 นาที เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นนำมาวิเคราะห์หาปริมาณโครเมียม (VI) ด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโตรมิเตอร์ (Varian Spectra-A 20) ที่ความยาวคลื่น 520.8 นาโนเมตร คำนวณความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ ตามสมการที่ 1

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{W} \quad (1)$$

เมื่อ q_t หมายถึง ความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะที่เวลาใด ๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม) C_0 หมายถึง ความเข้มข้นเริ่มต้นของโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ (มิลลิกรัมต่อลิตร) และ C_t หมายถึง ความเข้มข้นของโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะที่เวลาใดๆ (มิลลิกรัมต่อลิตร) V หมายถึง ปริมาตรของโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ (ลูกบาศก์เซนติเมตร) และ W หมายถึง ปริมาณของโครโตซาน (กรัม)

2.2 อุณหภูมิของโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ

ซังโครโตซานปริมาณ 1.0 กรัม ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 ลูกบาศก์เซนติเมตร เติมโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ ความเข้มข้นร้อยละ 100 โดยปริมาตรต่อปริมาตร ปริมาณ 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร ลงในขวดรูปชมพู่ ปรับความเป็นกรด-เบส ของน้ำเสียชุบโลหะเป็น pH 2.7 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ จากนั้นนำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าควบคุมอุณหภูมิ ที่อุณหภูมิ 303, 313 และ 323 เคลวิน ที่ความเร็ว 120 รอบต่อนาที จากนั้นดำเนินการตามวิธีการทดลองข้อ 2.1

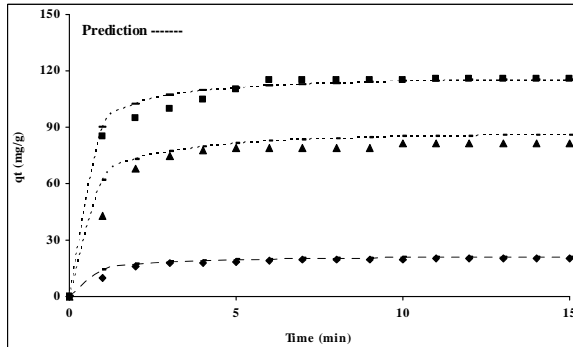
3. ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

3.1 ผลความเข้มข้นเริ่มต้นของโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ

ความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับร้อยละ 25, 50 และ 100 โดยปริมาตรต่อปริมาตร แสดงดังรูปที่ 1 พบว่า การดูดซับเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ในช่วง 2 นาทีแรก มีความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะเท่ากับ 16, 68 และ 98 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ หลังจากนั้น ความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะเริ่มลดลง และเข้าสู่สภาวะสมดุล ซึ่งเกิดขึ้นในเวลา 6 นาที มีความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะเท่ากับ 20, 85 และ 115 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ การเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ มีผลทำให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจาก เกิดความแตกต่างที่มากขึ้นของโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ ในสารละลายและที่ผิวหน้าของโครโตซาน เป็นผลทำให้เกิดแรงผลักดัน (Driving force) ที่มากขึ้น [5]

โครโตซานมีความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะได้มากในช่วงเริ่มต้น เนื่องจากบริเวณผิวของโครโตซานมีหมู่ฟังก์ชัน (Active site) ใน

ปริมาณมากและเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว หลังจากนั้นความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะเริ่มเกิดขึ้นช้าลง เนื่องจาก บริเวณผิวของไคโตซาน ถูกปกคลุมด้วยโครเมียม (VI) [12]



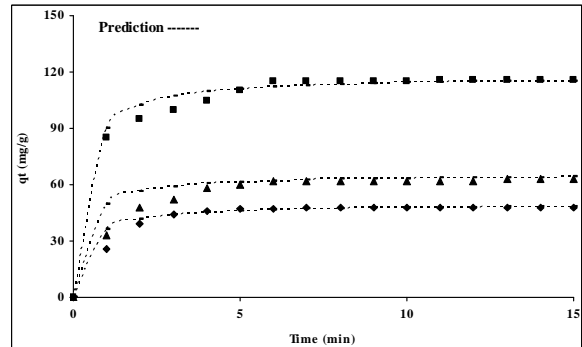
รูปที่ 1 ความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ: ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นร้อยละ \diamond 25, \blacktriangle 50 และ \blacksquare 100 โดยปริมาตรต่อปริมาตร

3.2 ผลอุณหภูมิของโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ

ความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะของไคโตซาน ที่อุณหภูมิ 303, 313 และ 323 เคลวิน แสดงดังรูปที่ 2 พบว่า ในช่วง 2 นาทีแรกความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว มีค่าเท่ากับ 98, 48 และ 39 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ หลังจากนั้นความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะเริ่มลดลง และเข้าสู่สมดุล ซึ่งเกิดในเวลาประมาณ 6 นาที มีความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะเท่ากับ 115, 62 และ 47 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ

ความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ มีแนวโน้มลดต่ำลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ เนื่องจาก มีการคายการดูดซับจากผิวของตัวดูดซับกลับไปยังสารละลายเพิ่มสูงขึ้น [13] แสดงให้เห็นว่า การดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ เป็นกระบวนการคายความร้อน (Exothermic process)

สอดคล้องกับการทดลองของ Ho และ Ofomaja ที่ใช้เนื้อมะพร้าวดูดซับแคดเมียม [14]



รูปที่ 2 ความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ: ที่อุณหภูมิ \blacksquare 303, \blacktriangle 313 และ \blacklozenge 323 เคลวิน

3.3 จลนศาสตร์การดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ

จลนศาสตร์การดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ โดยใช้ไคโตซาน ศึกษาจากสมการ Pseudo-first order และ Pseudo-second order

Pseudo-first order แสดงดังสมการที่ 2

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (2)$$

เมื่อ q_e หมายถึง ความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม) k_1 หมายถึง ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่ง (ต่อนาที) และ t หมายถึง เวลาที่ใช้ในการดูดซับ (นาที)

อินทิเกรตสมการที่ 2 ที่สภาวะ $t = 0$ ถึง > 0 ($q_t = 0$ ถึง > 0) สมการเส้นตรงของ Pseudo-first order แสดงดังสมการที่ 3

$$\text{Log} (q_e - q_t) = \text{Log} q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (3)$$

Pseudo-second order แสดงดังสมการที่ 4

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

เมื่อ k_2 หมายถึง ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับที่สอง (กรัมต่อมิลลิกรัม-นาที)

อินทิเกรตสมการที่ 4 ที่เวลา $t = 0$ ถึง t และ $q_t = 0$ ถึง q_t สมการเส้นตรง Pseudo-second order เขียนดังสมการที่ 5

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

ความถูกต้องของจลนศาสตร์การดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะของไคโดซาน พิจารณาจาก ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (Relative coefficient, R^2) ความสามารถในการดูดซับที่เปรียบเทียบจากผลการทดลอง ($q_{e, \text{exp}}$) และผลจากการคำนวณ ($q_{e, \text{cal}}$) และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard deviation, S.D.) ซึ่งเขียนได้ดังสมการที่ 6

$$S.D. = \sqrt{\frac{\sum \left[\frac{(q_{t, \text{exp}} - q_{t, \text{cal}})^2}{q_{t, \text{exp}}} \right]}{n-1}} \quad (6)$$

เมื่อ S.D. หมายถึง ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard deviation) $q_{t, \text{exp}}$ หมายถึง ความสามารถในการดูดซับที่เวลาใด ๆ เป็นผลจากการทดลอง (มิลลิกรัมต่อกรัม) $q_{t, \text{cal}}$ หมายถึง ความสามารถในการดูดซับที่เวลาใด ๆ ที่เป็นผลจากการคำนวณ (มิลลิกรัมต่อกรัม) และ n หมายถึง จำนวนจุดของข้อมูล

นำข้อมูลการศึกษาความเข้มข้นเริ่มต้นและอุณหภูมิการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ มาเขียนกราฟเส้นตรงตามสมการ Pseudo-first order ดังแสดงในรูปที่ 3 (a) และรูปที่ 4 (a) ตามลำดับ พบว่า ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะเท่ากับร้อยละ 25, 50 และ 100 โดยปริมาตรต่อปริมาตร มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เท่ากับ 0.9372, 0.9272 และ 0.9244 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 303, 313 และ

323 เคลวิน มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เท่ากับ 0.9244, 0.9634 และ 0.9251 ตามลำดับ ค่าคงที่ k_1 และ ค่า $q_{e, \text{cal}}$ แสดงในตารางที่ 1 และตารางที่ 2 ตามลำดับ

เมื่อนำข้อมูลการศึกษาความเข้มข้นเริ่มต้นและอุณหภูมิการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะมาเขียนกราฟเส้นตรงตามสมการ Pseudo-second order ดังแสดงในรูปที่ 3 (b) และ รูปที่ 4 (b) ตามลำดับ พบว่า ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะเท่ากับร้อยละ 25, 50 และ 100 โดยปริมาตรต่อปริมาตร มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เท่ากับ 0.9969, 0.9978 และ 0.9991 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 303, 313 และ 323 เคลวิน มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เท่ากับ 0.9991, 0.9980 และ 0.9984 ตามลำดับ ค่าคงที่ k_2 และ ค่า $q_{e, \text{cal}}$ แสดงในตารางที่ 1 และตารางที่ 2 ตามลำดับ

จลนศาสตร์ Pseudo-first order สอดคล้องกับผลการทดลองในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับเท่านั้น [15] ในขณะที่จลนศาสตร์ Pseudo-second order สามารถอธิบายได้ตลอดช่วงการดูดซับ [16] ความถูกต้องของการดูดซับ ตรวจสอบได้จากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ พบว่า ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ของ Pseudo-second order มีความเป็นเส้นตรงมากกว่า Pseudo-first order (มีค่าเข้าใกล้หนึ่งมากกว่า) ในขณะเดียวกัน ความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ คำนวณจากสมการ Pseudo-second order มีความใกล้เคียงกับผลการทดลอง มากกว่าคำนวณจากสมการ Pseudo-first order นอกจากนั้น ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของสมการ Pseudo-second order มีค่าน้อยกว่าสมการ Pseudo-first order ดังนั้น การดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะของไคโดซาน จึงสอดคล้องกับสมการ Pseudo-second order อธิบายว่า กระบวนการดูดซับเกิดจากแรงทางเคมี (Chemisorption) ที่เกิดขึ้นจากการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันหรือการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างหมู่อะมิโนของตัวดูดซับและไฮโดรเจนโครเมต [17] นอกจากนั้น อัตราเร็วของการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ จะขึ้นอยู่กับอัตราการ

เกิดปฏิกิริยาทางเคมีของกลไกการดูดซับทั้งหมดที่เกิดขึ้นในระบบ และขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะยกกำลังสอง [18]

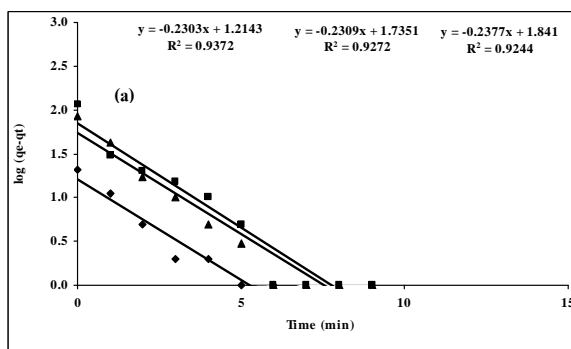
เนื่องด้วยการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะของไคโตซาน สอดคล้องกับ Pseudo-second order ดังนั้น การทำนายความสามารถในการดูดซับ โดยใช้ค่าคงที่อัตราเร็วของ Pseudo-second order เขียนได้ดังสมการที่ 7

$$q_t = \frac{tk_2q_e^2}{1 + tk_2q_e} \quad (7)$$

ผลการทำนายความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเริ่มต้นและอุณหภูมิ แสดงในรูปที่ 1 และ 2 ตามลำดับ พบว่า ความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะที่ได้จากการทำนายมีความใกล้เคียงกับผลการทดลอง

ครึ่งเวลาของการดูดซับ (Half-adsorption time) หมายถึง เวลาที่ต้องการครึ่งหนึ่งของการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ คำนวณได้จากสมการที่ 8

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 q_e} \quad (8)$$

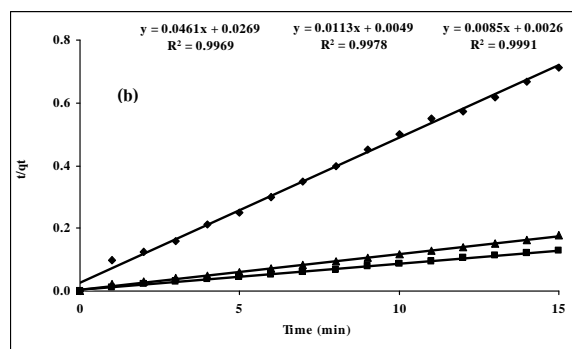


เมื่อ $t_{1/2}$ หมายถึง ครึ่งเวลาของการดูดซับ (นาที) อัตราเร็วการดูดซับในช่วงเริ่มต้น (h) เมื่อ q_t/t เข้าใกล้ศูนย์ สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 9

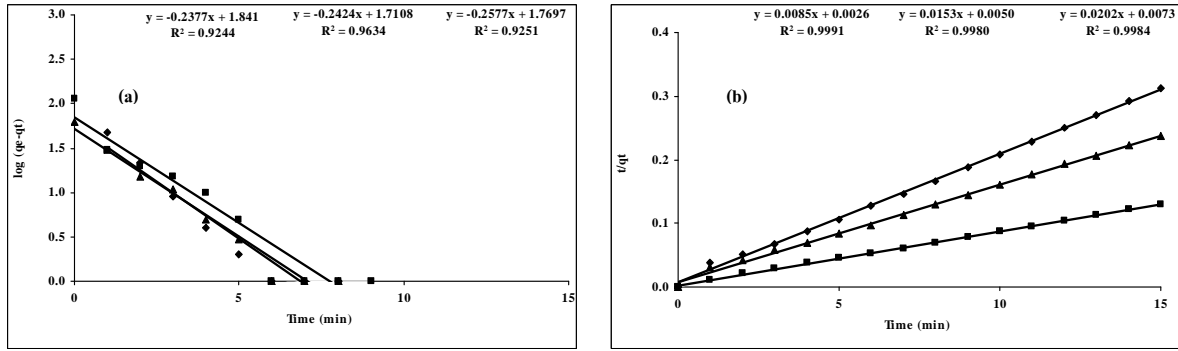
$$h = k_2 q_e^2 \quad (9)$$

เมื่อ h หมายถึง อัตราเร็วการดูดซับในช่วงเริ่มต้น (มิลลิกรัมต่อกรัม-นาที)

ครึ่งเวลาของการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะมีแนวโน้มลดลงจาก 0.56–0.31 นาที ในทางตรงกันข้าม อัตราเร็วการดูดซับในช่วงเริ่มต้นมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นจาก 38.6–348.6 มิลลิกรัมต่อกรัม-นาที เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะเพิ่มสูงขึ้นจากร้อยละ 25–100 โดยปริมาตรต่อปริมาตร ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 1 ในขณะที่ ครึ่งเวลาของการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น จาก 0.31–0.36 นาที และอัตราเร็วการดูดซับในช่วงเริ่มต้นมีแนวโน้มลดลงจาก 348.6–137.0 มิลลิกรัมต่อกรัม-นาที เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะจาก 303–323 เคลวิน ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 2



รูปที่ 3 จดนำศาตร์ความเข้มข้นเริ่มต้นของการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะของไคโตซาน ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นร้อยละ \blacklozenge 25, \blacktriangle 50 และ \blacksquare 100 โดยปริมาตรต่อปริมาตร: (a) Pseudo-first-order และ (b) Pseudo-second-order



รูปที่ 4 จลนศาสตร์อุณหภูมิจากการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะของโคโตซาน ที่อุณหภูมิ ■ 303, ▲ 313 และ ♦ 323 เคลวิน: (a) Pseudo-first-order และ (b) Pseudo-second-order

ตารางที่ 1 ค่าคงที่อัตราเร็วความเข้มข้นเริ่มต้นตามสมการ Pseudo-first order, Pseudo-second order และ Intraparticle diffusion ของการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ

% (v/v)	$t_{1/2}$	h	$q_{e, exp}$	Pseudo-first order				Pseudo-second order				Intraparticle diffusion	
				$q_{e, cal}$	k_1	R^2	SD	$q_{e, cal}$	k_2	R^2	SD	$k_{i,1}$	$k_{i,2}$
25	0.56	38.6	20	16.4	0.530	0.9372	0.043	21.7	0.082	0.9969	0.024	9.35	0.89
50	0.43	204.1	85	54.3	0.532	0.9272	0.085	88.5	0.026	0.9978	0.012	36.60	0.91
100	0.31	348.6	115	69.3	0.547	0.9244	0.094	117.7	0.028	0.9991	0.007	19.75	1.52

ตารางที่ 2 ค่าคงที่อัตราเร็วของอุณหภูมิตามสมการ Pseudo-first order, Pseudo-second order และ Intraparticle diffusion ของการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ

T (K)	$t_{1/2}$	h	$q_{e, exp}$	Pseudo-first order				Pseudo-second order				Intraparticle diffusion	
				$q_{e, cal}$	k_1	R^2	SD	$q_{e, cal}$	k_2	R^2	SD	$k_{i,1}$	$k_{i,2}$
303	0.31	384.6	115	69.3	0.547	0.9244	0.094	117.7	0.028	0.9991	0.007	19.71	1.52
313	0.33	200.0	62	51.4	0.558	0.9634	0.043	65.4	0.047	0.9980	0.014	24.22	1.25
323	0.36	137.0	47	58.8	0.593	0.9251	0.063	49.5	0.056	0.9984	0.013	24.92	0.84

3.4 กลไกการดูดซับ

Hu และคณะ [19] อธิบาย กระบวนการดูดซับที่เกิดขึ้นจากตัวดูดซับที่มีลักษณะเป็นรูพรุน กลไกการดูดซับเกิดขึ้นหลายขั้นตอนต่อเนื่องกัน ดังนี้ หนึ่ง การถ่ายโอนมวลของตัวถูกดูดซับไปยังบริเวณชั้นฟิล์มรอบนอกของตัวดูดซับ สอง การดูดซับที่ผิวของตัวดูดซับ และสาม การแพร่ของตัวถูกดูดซับไปยังบริเวณการดูดซับ ซึ่งในขั้นตอนนี้ กลไกการดูดซับ อาจเป็นการแพร่ภายในรูพรุน (Pore diffusion) หรือการแพร่ที่ผิว (Surface diffusion)

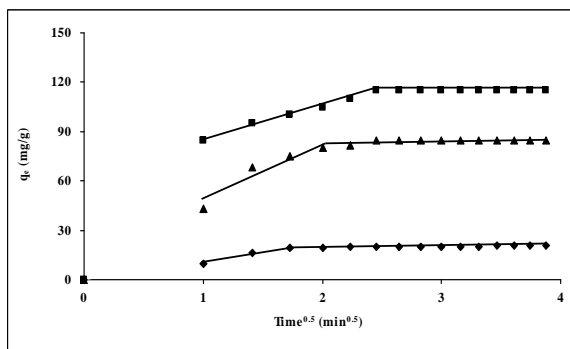
สมการที่ใช้ศึกษากลไกการดูดซับ การแพร่ภายในอนุภาค (Intraparticle diffusion) แสดงดังสมการที่ 10

$$q_t = k_{i,d} t^{0.5} \quad (10)$$

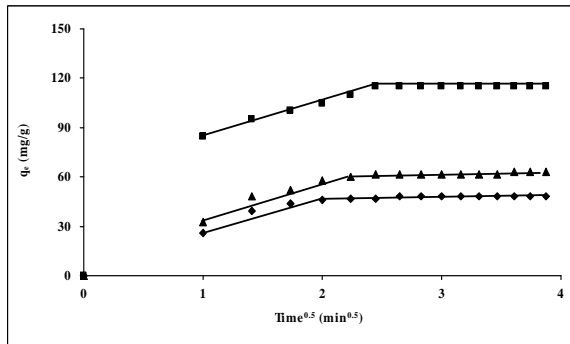
เมื่อ $k_{i,d}$ หมายถึง ค่าคงที่อัตราเร็วการแพร่โครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะเข้าไปภายในรูพรุนของโคโตซาน (มีลิกแรนด์ออร์ม-นาที่^{0.5})

นำข้อมูลการศึกษาความเข้มข้นเริ่มต้นและอุณหภูมิการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ

ศึกษากลไกการดูดซับ ดังแสดงในรูปที่ 5 และ 6 ตามลำดับ พบว่า การดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะของไคโตซาน มีกลไกการดูดซับเกิดขึ้น 2 ขั้นตอน โดยขั้นตอนแรก เป็นการถ่ายโอนมวลที่บริเวณรอบนอกตัวดูดซับหรือการแพร่ที่ผิวภายนอก (External mass transfer or film diffusion) ในขณะที่ขั้นตอนที่สอง แสดงถึงการแพร่ภายในอนุภาค ซึ่งทั้ง 2 ขั้นตอนมีค่าคงที่อัตราเร็วการแพร่เท่ากับ $k_{i,1}$ และ $k_{i,2}$ แสดงในตารางที่ 1 และ 2 ตามลำดับ



รูปที่ 5 กลไกการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะของไคโตซาน: ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นร้อยละ \diamond 25, \blacktriangle 50 และ \blacksquare 100 โดยปริมาตรต่อปริมาตร



รูปที่ 6 กลไกการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะของไคโตซาน: ที่อุณหภูมิ \blacksquare 303, \blacktriangle 313 และ \diamond 323 เคลวิน

Khambhaty และคณะ [20] อธิบายการดูดซับที่เกิดขึ้นมากกว่า 1 ขั้นตอนว่า การแพร่ภายในอนุภาค ไม่ได้เป็นขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็วการดูดซับ (Rate limiting steps) ตลอดช่วงเวลาของการดูดซับ

ผลการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเริ่มต้นและอุณหภูมิของการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ นำมาวิเคราะห์อีกครั้ง เพื่อหาขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็วการดูดซับ เกิดขึ้นที่การแพร่ที่ผิวภายนอกหรือการแพร่ภายในอนุภาค ดังแสดงในสมการที่ 11

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} e^{-B_b t} \quad (11)$$

เมื่อ B_b หมายถึง ค่าคงที่ และ F หมายถึง สัดส่วนการเข้าถึงสมดุลที่เวลาใด ๆ ซึ่งค่า F หาได้จากสมการที่ 12

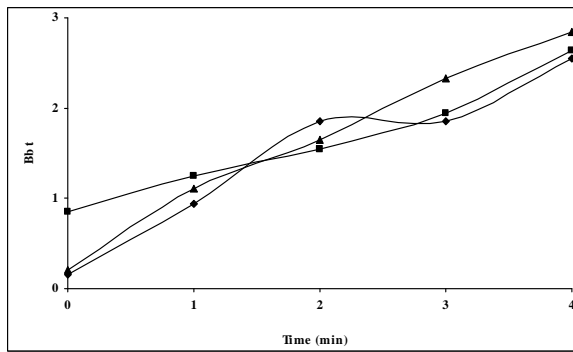
$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (12)$$

แทนค่าสมการที่ 12 ลงในสมการที่ 11 จะได้สมการที่ 13

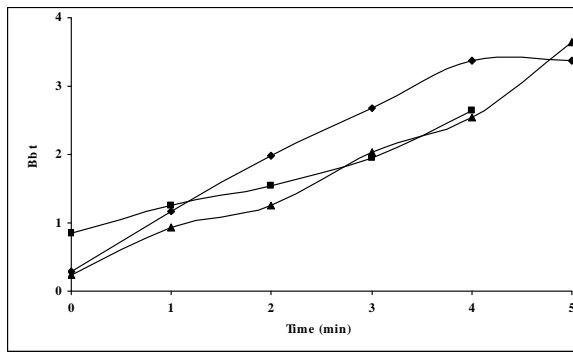
$$B_b t = -0.4977 - \ln \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right) \quad (13)$$

นำค่า $B_b t$ มาเขียนความสัมพันธ์กับเวลา (t) ลักษณะของเส้นตรง สามารถจำแนกขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็วการดูดซับ ระหว่างการแพร่ที่ผิวภายนอกและการการแพร่ภายในอนุภาค ดังนี้ กรณีที่เป็นเส้นตรงและผ่านจุดกำเนิดอธิบายว่า การแพร่ภายในอนุภาคเป็นขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็วการดูดซับ เมื่อการเขียนความสัมพันธ์ดังกล่าวเกิดในลักษณะตรงกันข้าม อธิบายว่า การแพร่ที่ผิวภายนอกเป็นขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็วการดูดซับ [21]

การจำแนกขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็วการดูดซับ เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเริ่มต้นและอุณหภูมิ การดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะโดยไคโตซาน แสดงในรูปที่ 7 และ 8 ตามลำดับ พบว่า เส้นที่ได้จากความสัมพันธ์ระหว่าง $B_b t$ กับเวลา ไม่มีลักษณะเป็นเส้นตรงและไม่ผ่านจุดกำเนิด ดังนั้นจึงอธิบายได้ว่า การดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะโดยไคโตซาน การแพร่ที่ผิวภายนอกเป็นขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็วการดูดซับ



รูปที่ 7 ความสัมพันธ์ระหว่าง $B_{b,t}$ กับ เวลา: ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นร้อยละ \blacklozenge 25, \blacktriangle 50 และ \blacksquare 100 โดยปริมาตรต่อปริมาตร



รูปที่ 8 ความสัมพันธ์ระหว่าง $B_{b,t}$ กับ เวลา: ที่อุณหภูมิ \blacksquare 303, \blacktriangle 313 และ \blacklozenge 323 เคลวิน

3.5 เทอร์โมไดนามิกส์การดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ

พารามิเตอร์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ของการดูดซับ ได้แก่ พลังงานกระตุ้น (E_a) หาได้จากสมการอาร์เรเนียส (Arrhenius's equation) โดยการนำค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับที่สองมาคำนวณ ดังสมการที่ 14

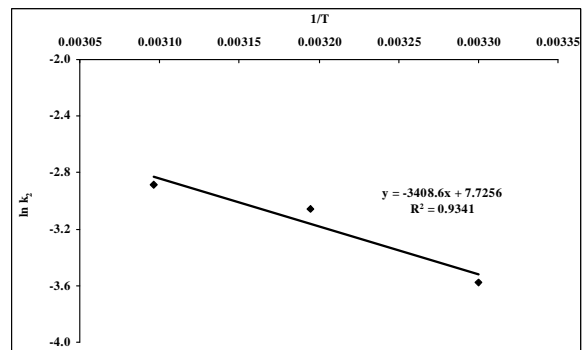
$$k_2 = k_0 e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (14)$$

เมื่อ k_0 หมายถึง Temperature independent factor (กรัมต่อมิลลิกรัม-นาที) E_a หมายถึง ค่าพลังงานกระตุ้น (Activation Energy) ของการดูดซับ (จุดต่อโมล) T หมายถึง อุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับ (เคลวิน) และ R หมายถึง ค่าคงที่ของแก๊สเท่ากับ 8.314 (จุดต่อโมล-เคลวิน)

สมการที่ 14 จัดให้อยู่ในรูปสมการเส้นตรง จะได้ดังสมการที่ 15

$$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (15)$$

เมื่อนำผลการศึกษา การดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะของไคโตซาน ที่อุณหภูมิ 303, 313 และ 323 เคลวิน มาเขียนความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k_2$ กับ $1/T$ ดังแสดงในรูปที่ 9 พลังงานกระตุ้นของการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ ของไคโตซาน มีค่าเท่ากับ 28.2 กิโลจูลต่อโมล ดังแสดงในตารางที่ 3



รูปที่ 9 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\ln k_2$ กับ $1/T$

การดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ ที่อุณหภูมิเท่ากับ 303, 313 และ 323 เคลวิน สามารถนำมาหาการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (ΔH^0) และการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (ΔS^0) แสดงดังสมการที่ 16

$$\text{Log} \frac{q_{e,t}}{C_{e,t}} = \frac{\Delta S^0}{2.303R} - \frac{\Delta H^0}{2.303RT} \quad (16)$$

เมื่อ ΔH^0 หมายถึง การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (จุดต่อโมล) และ ΔS^0 หมายถึง การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (จุดต่อโมล-เคลวิน)

นำผลการศึกษาการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะของไคโตซาน ที่อุณหภูมิ 303, 313 และ 323 เคลวิน มาเขียนความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\log (q_{e,t}/C_{e,t})$ กับค่า $1/T$ ดังแสดงในรูปที่ 10 การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี

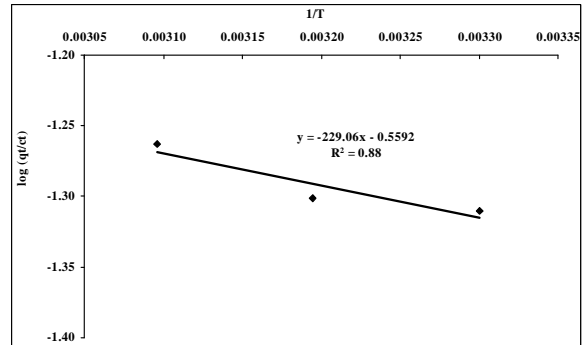
ปีและการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี มีค่าเท่ากับ -4.4 กิโลจูลต่อโมล และ -10.7 จูลต่อโมล-เคลวิน ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 3

การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ (ΔG^0) คำนวณได้ดังสมการที่ 17

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (17)$$

เมื่อ ΔG^0 หมายถึง การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ (จูลต่อโมล)

การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระแสดงในตารางที่ 3 พบว่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระมีค่าลดลงตามไปด้วย แสดงว่า อุณหภูมิมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ



รูปที่ 10 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\text{Log } q_{e,t}/C_{e,t}$ กับ $1/T$

ตารางที่ 3 พารามิเตอร์ทางเทอร์โมไดนามิกส์การดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ

E_a (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol-K)	ΔG^0 (kJ/mol)		
			303 K	313 K	323 K
28.2	-4.4	-10.7	-1.14	-1.03	-0.93

การดูดซับทางกายภาพเป็นแรงดึงดูดอย่างอ่อน ๆ มีพลังงานกระตุ้นน้อยกว่า 4.2 กิโลจูลต่อโมล [22] การคำนวณพลังงานกระตุ้นพบว่า มีค่าเท่ากับ 28.2 กิโลจูลต่อโมล ซึ่งมีค่ามากกว่า 4.2 กิโลจูลต่อโมล อธิบายว่า การดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะของไคโตซาน เกิดการดูดซับแบบทางเคมี (Chemisorption) การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของการดูดซับ มีค่าเท่ากับ -4.4 กิโลจูลต่อโมล แสดงว่า การดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นกระบวนการคายความร้อน ส่วนการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีมีค่าเท่ากับ -10.7 จูลต่อโมล-เคลวิน มีค่าเป็นลบ แสดงว่าเกิดการลดลงของ Degree of freedom ของกระบวนการดูดซับ ผลการคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะมีค่าเฉลี่ยเท่ากับ -1.03 กิโลจูลต่อโมล อธิบายว่า การดูดซับสามารถเกิดขึ้นได้เอง และการเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้เกิดการคายการดูดซับ เป็นผลให้การดูดซับเกิดได้ลดลง

4. สรุป

ความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะของไคโตซานมีค่าเท่ากับ 115 มิลลิกรัมต่อกรัม การเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ มีผลทำให้ ความสามารถในการดูดซับเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจาก มีแรงผลักดันเพิ่มสูงขึ้น ในขณะที่ การเพิ่มอุณหภูมิของโครเมียม (VI) จากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ มีผลทำให้ ความสามารถในการดูดซับลดต่ำลง เนื่องจาก การคายการดูดซับของไคโตซาน จลนศาสตร์ของการดูดซับสอดคล้องกับ Pseudo-second order กลไกการดูดซับเกิดขึ้น 2 ขั้นตอน การแพร่ที่ผิวภายนอกเป็นขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็วของการดูดซับ พลังงานกระตุ้นของการดูดซับ มีค่า 28.2 กิโลจูลต่อโมล การดูดซับเกิดแบบทางเคมี การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของการดูดซับ มีค่า -4.4 กิโลจูลต่อโมล การดูดซับเป็นกระบวนการคายความร้อน การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ

มีค่าเฉลี่ย -1.03 กิโลจูลต่อโมล การดูดซับสามารถเกิดขึ้น
ได้เอง

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะ
วิทยาศาสตร์ประยุกต์ มจพ. ที่ให้ความอนุเคราะห์ใช้
เครื่องมือสำหรับทำงานวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- [1] Mohan, D. and Pittman Jr, C.U. (2006). Activated Carbon and Low Cost Adsorptions for Remediation of Tri- and Hexavalent Chromium from Water, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B137. pp. 762-811.
- [2] Cieslak-Golonka, M. (1995). Toxic and Mutagenic Effects of Chromium (VI), *Polyhedron*, Vol. 15 (21), pp. 3667-3689.
- [3] Gary, V.K., Gupta, R., Kumar, R. and Gupta, R.K. (2004). Adsorption of Chromium from Aqueous Solution on Treated Sawdust, *Bioresource Technology*, Vol. 92, pp. 79-81.
- [4] Álvarez-Ayuso, E., García-Sánchez, A. and Querol, X. (2007). Adsorption of Cr(VI) from Synthesis Solutions and Electroplating Wastewater on Amorphous Aluminium Oxide, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 142. pp. 191-198.
- [5] โกวิทช์ ปิยะมัจฉลา, จารุวรรณ ตาวัฒน์, ปิยวัฒน์ โพธิมงคลกุล และ ฉัฐรส คงสมภักดิ์ (2551). จลนศาสตร์การดูดซับโครเมียม (VI) จากโรงงานชุบโลหะโดยใช้โคโคซานเรซิน, วารสารวิชาการพระจอมเกล้าพระนครเหนือ, ปีที่ 18 ฉบับที่ 1, มกราคม – เมษายน, หน้า 68-79.
- [6] ชเรศ ศรีสถิตย์ และ ชวิชัย สิงหศิริ (2549). การใช้ถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัส (*Eucalyptus camaldulensis* Dehnh.) และกะถินเทพา (*Acacia mangium* Willd.) เพื่อกำจัดโครเมียมและนิกเกิลจากน้ำเสียสังเคราะห์, วารสารวิศวกรรมสิ่งแวดล้อมไทย, ปีที่ 20 ฉบับที่ 3, หน้า 25-37.
- [7] Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A. and Mer'eb, M. (2002). Selective Adsorption of Chromium (VI) in Industrial Wastewater Using Low-cost Abundantly Available Adsorbents, *Advances in Environmental Research*, Vol. 6. pp. 533-540.
- [8] Debbaudt, A.L., Ferreira, M.L. and Gschaidner, M.E. (2004). Theoretical and Experimental Study of M^{2+} Adsorption on Biopolymers. III. Comparative Kinetic Pattern of Pb, Hg and Cd, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 56. pp. 321-332.
- [9] Li, N. and Bai, R. (2005). Copper Adsorption on Chitosan-cellulose Hydrogel Beads: Behaviors and Mechanisms, *Separation Purification Technology*, Vol. 42, pp. 237-247.
- [10] Lasko, C.L. and Hurst, M.P. (1998). An Investigation into the Use of Chitosan for the Removal of Soluble Silver from Industrial Wastewater, *Environmental Science & Technology*, Vol. 33, pp. 3622-3626.
- [11] Donia, A. M., Atia, A. A. and Elwakeel, K. Z. (2007). Recovery of Gold (III) and Silver (I) on a Chemically Modified Chitosan with Magnetic Properties, *Hydrometallurgy*, Vol. 87, pp. 197-206.
- [12] วราภรณ์ ศรีภักดี และ โกวิทช์ ปิยะมัจฉลา (2552). การดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียชุบโลหะโดยใช้โคโคซานเชื่อมขวางเรซิน, วิศวกรรมสารฉบับวิจัยและพัฒนา, ปีที่ 20 ฉบับที่ 3, หน้า 87-98.
- [13] Sari, A., Tuzen, M., Citak, D. and Soylak, M. (2007). Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies of Adsorption of Pb(II) from Aqueous Solution onto Turkish Kaolinite Clay, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 149, pp. 283-291.
- [14] Ho, Y.-S. and Ofomaja, A. E. (2006). Biosorption Thermodynamics of Cadmium on Coconut Copra as Biosorbent, *Biochemical Engineering Journal*, Vol. 30, pp. 117-123.

- [15] El-Kamash ,A.M., Zaki, A.A. and Abed El Geleel, M. (2005). Modeling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium ions removal from waste solutions using synthetic zeolite A, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 127, pp.211-220.
- [16] Ahmad, A.L., Sumathi, S. and Hameed, B.H. (2005). Adsorption of residue oil from palm oil mill effluent using powder and flake chitosan: Equilibrium and kinetic studies, *Water Research*, Vol.39, pp.2483-2494.
- [17] Kenned Oubagaranadi, J.U., Sathyamurihy, N. and Murthy, Z.V.P. (2007). Evaluation of Fuller's Earth for the Adsorption of Mercury from Aqueous Solution: A Comparative Study with Activated Carbon, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 142, pp. 165-174.
- [18] Wan Ngah, W. S., Kamari, A. and Koay, Y. J. (2004). Equilibrium and Kinetics Studies of Adsorption of Copper (II) on Chitosan and Chitosan/PVA Beads, *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 34. pp. 155-161.
- [19] Hu, X.-J., Wang, J.-S., Liu, Y.-G., Li, X., Zeng, G.-M., Bao, Z.-L., Zeng, X.-X. Chen, A.-W. and Long, F. (2011). Adsorption of Chromium (VI) by Ethylenediamine-modified Cross-linked Magnetic Chitosan Resin: Isotherm, Kinetics, and Thermodynamics, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 185, pp. 306-314.
- [20] Khambhaty, Y., Mody, K., Basha , S. and Jha, B. (2009). Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on bisorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 145, pp.489-495.
- [21] Mohan, D. and Singh, K. P. (2002). Single- and Multi- Component Adsorption of Cadmium and Zinc Using Activated Carbon Derived from Bagasse-an Agricultural Waste, *Water Research*, Vol. 36, pp. 2304-2318.
- [22] Unuabonah, E.I., Adebowale, K.O. and Olu-Owolabi, B.I. (2007). Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead (II) ions onto phosphate-modified kaolinite clay, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.144, pp.386-395.