

การประยุกต์ใช้ไคโตซานปิดเป็นวัสดุดูดซับทางชีวภาพ สำหรับกำจัดโครเมียมเฮกซะวาเลนต์จากสารละลาย

รัตนาพร ยวงสวัสดิ์^{1*}, จิระพัฒน์ เจริญวงศ์จดี¹ และเบญจรงค์ อภิรักษ์ทรัพย์¹
ratanapom.y@mail.mutk.ac.th¹, oilweihei123@hotmail.com¹, a.benjarong@hotmail.com¹

Received	: 25-Mar-2022
Revised	: 23-Nov-2022
Accepted	: 2-Dec-2022

¹สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์จากน้ำเสียสังเคราะห์ โดยใช้ไคโตซานเชื่อมขวางด้วยโซเดียมไตรฟอสเฟตและขึ้นรูปเป็นเม็ดปิดเป็นวัสดุดูดซับ ทดสอบความสามารถในการดูดซับโดยใช้การทดลองแบบกะ ศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการดูดซับ ได้แก่ pH ของสารละลาย ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายโครเมียม อุณหภูมิในการดูดซับ และปริมาณวัสดุดูดซับ จากผลการทดสอบพบว่าร้อยละการดูดซับโครเมียมเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วใน 20 นาทีแรก และการดูดซับเข้าสู่สมดุลภายในเวลา 90 นาที pH ของสารละลายโครเมียมมีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับอย่างชัดเจน โดยการดูดซับเกิดขึ้นได้ดีในภาวะที่เป็นกรด ภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับ คือ pH เท่ากับ 2 ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายโครเมียม เท่ากับ 2 mg/L ปริมาณปิดไคโตซานเท่ากับ 2 g ได้ร้อยละการดูดซับโครเมียมเท่ากับ 92 ซึ่งมีค่าสูงกว่าการใช้ไคโตซานแบบผงเป็นวัสดุดูดซับที่มีค่าร้อยละการดูดซับเท่ากับ 86 จากการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับพบว่า การดูดซับสอดคล้องกับแบบจำลองของแลงเมียร์และจลนพลศาสตร์การดูดซับเป็นแบบอันดับสองเทียม แสดงให้เห็นว่าการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์บนปิดไคโตซานเป็นการดูดซับทางเคมีและเกิดขึ้นแบบขั้นเดียว จากผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าปิดไคโตซานเป็นวัสดุดูดซับที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดโครเมียมเฮกซะวาเลนต์และแยกออกจากสารละลายได้ง่าย

คำสำคัญ: โครเมียมเฮกซะวาเลนต์ ปิดไคโตซาน การดูดซับ ไอโซเทอมการดูดซับ จลนพลศาสตร์การดูดซับ

Application of Chitosan Beads as the Bio-Adsorbent for Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solutions

Ratanaporn Yuangsawad^{1*}, Jirapat Jaremvongjongdee¹ and Benjarong Apiraksap¹
ratanaporn.y@mail.mutk.ac.th^{1*}, oilweihei123@hotmail.com¹, a.benjarong@hotmail.com¹

Received	: 25-Mar-2022
Revised	: 23-Nov-2022
Accepted	: 2-Dec-2022

¹ Division of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Krungthep

Abstract

The adsorption of chromium hexavalent (Cr^{6+}) from synthetic wastewater using sodium tripolyphosphate - crosslinked chitosan beads was investigated. The adsorption of Cr^{6+} on chitosan beads was carried out in a batch experiment. The effect of parameters on the Cr^{6+} removal such as pH, initial Cr^{6+} concentration, adsorption temperature and adsorbent dosage were studied. The results showed that the removal of Cr^{6+} increased continuously in the first 20 min of adsorption and reached the equilibrium within 90 min. The Cr^{6+} removal was strongly affected by pH and the adsorption was favored in acidic solutions. The highest Cr^{6+} removal was obtained at the pH value of 2.0, initial Cr^{6+} concentration of 2 mg/L and chitosan beads dosage of 2 g. The adsorption efficiency of Cr^{6+} was 92 and 86% for chitosan beads and chitosan powder, respectively. Additionally, the adsorption isotherms and kinetics of Cr^{6+} adsorption on chitosan beads were studied. The adsorption isotherm and kinetics data were well fitted to Langmuir model and pseudo second-order model, indicating that the adsorption of Cr^{6+} on chitosan beads is a single layer chemisorption. This study showed that chitosan beads could be considered as an efficient bio-adsorbent for Cr^{6+} removal and easily separated from aqueous solutions.

Keywords: hexavalent chromium, chitosan beads, adsorption, adsorption isotherm, adsorption kinetic

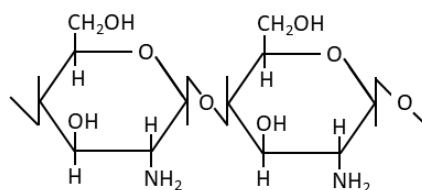
1. บทนำ

ปัญหามลภาวะทางน้ำที่เกิดจากการระบายน้ำเสียที่ไม่ผ่านมาตรฐานจากโรงงานอุตสาหกรรมหรือครัวเรือนลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติยังคงเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง โดยน้ำเสียเหล่านี้นอกจากประกอบด้วยอนุภาคของแข็งและอุณหภูมิที่สูงกว่าปกติแล้ว ยังประกอบด้วยสารอินทรีย์ เช่น ไขมัน โปรตีน และสารอินทรีย์ เช่น คลอไรด์ ฟอสฟอรัส ซัลเฟต ส่งผลให้ค่า COD และ BOD สูงกว่ามาตรฐาน [1] จึงเกิดปัญหาแหล่งน้ำเน่าเสีย สิ่งมีชีวิตในน้ำไม่สามารถอาศัยอยู่ได้ตามมา นอกจากนี้ยังพบโลหะหนัก เช่น โครเมียม นิเกิล แคดเมียม ตะกั่ว ฯลฯ โลหะหนักเหล่านี้เป็นสารพิษที่สามารถสะสมในร่างกายและส่งผลกระทบต่อสุขภาพในระยะยาว โดยเฉพาะโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ (Cr^{6+}) ที่ถูกใช้เป็นสารตั้งต้นในหลายอุตสาหกรรม เช่น การฟอกหนัง สิ่งทอ และการชุบโลหะ เป็นต้น [2] ถูกกำหนดไว้ว่าห้ามระบายออกจากโรงงานหากความเข้มข้นสูงกว่า 0.25 mg/L ตามประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม ดังนั้นจึงจำเป็นต้องผ่านกระบวนการบำบัดเพื่อลดปริมาณให้อยู่ภายใต้กฎหมายกำหนด

วิธีการกำจัด Cr^{6+} ในน้ำเสีย ได้แก่ การตกตะกอนทางเคมี (Chemical precipitation) การตกตะกอนด้วยไฟฟ้า (Electrocoagulation) การออสโมซิสผันกลับ (Reverse osmosis) และการดูดซับ (Adsorption) เป็นต้น [3-5] ในวิธีการต่างๆ ข้างต้น การดูดซับเป็นวิธีการที่ถุ่กนำมาใช้อย่างกว้างขวาง เนื่องจากไม่ต้องกำจัดสารเคมีที่ใช้ วิธีการไม่ซับซ้อน ต้นทุนในการดำเนินการต่ำและวัสดุดูดซับมีให้เลือกใช้ได้หลากหลายขึ้นกับสารที่ต้องการดูดซับ โดยมีงานวิจัยที่ได้ศึกษาการนำวัสดุต้นทุนต่ำจากธรรมชาติหรือวัสดุเหลือทิ้ง ใช้เป็นวัสดุดูดซับ Cr^{6+} เช่น ขี้เลื่อย แร่ดินเหนียว เนื้อในเมล็ดและกะลาปาล์ม เป็นต้น [6-8] โดยการนำวัสดุเหลือทิ้งเหล่านี้มาใช้ต้องมีการปรับสภาพโดยการใช้สารเคมีหรือความร้อนทำให้ต้นทุนในการบำบัดสูงขึ้น

ไคโตซาน (Chitosan) คือ พอลิเมอร์ชีวภาพ (Biopolymer) เกิดจากการกำจัดหมู่อะซิไคลของไคติน (Deacetylation) ที่พบในเปลือกหรือกระดูกของสัตว์ เช่น กุ้ง ปู เป็นต้น [5] โครงสร้างโมเลกุลประกอบด้วยหน่วย Glucosamine มีหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) และหมู่เอมีโน (-

NH_2) ในโครงสร้าง ดังแสดงในรูปที่ 1 โดยหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้มีความสามารถในการจับกับไอออนของโลหะ [5,9-10]



รูปที่ 1 โครงสร้างโมเลกุลของไคโตซาน

ไคโตซานเป็นวัสดุชีวภาพทำให้สามารถย่อยสลายได้ง่าย จึงไม่ตกค้างในสิ่งแวดล้อมและไม่เป็นอันตรายต่อมนุษย์ แต่เนื่องจากไคโตซานสามารถพองตัวในน้ำและละลายในกรดบางชนิดจึงต้องมีการดัดแปรเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของไคโตซาน เช่น การเคลือบหรือการตรึงบนวัสดุอื่น [11-12]

เนื่องจากไคโตซานเสียสภาพได้ง่ายในน้ำและสารละลายที่มีความเป็นกรดดังที่ได้กล่าวข้างต้น ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงดัดแปรไคโตซานโดยการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลและขึ้นรูปให้อยู่ในรูปเม็ดบีดซึ่งมีความคงทนเพื่อใช้เป็นวัสดุดูดซับ Cr^{6+} ศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่อประสิทธิภาพในการดูดซับ ได้แก่ ความเข้มข้นเริ่มต้นของ Cr^{6+} pH ของสารละลาย อุณหภูมิในการดูดซับ และปริมาณวัสดุดูดซับ ศึกษาไอโซเทอมและจลนพลศาสตร์ของการดูดซับ เพื่อเป็นแนวทางในการพัฒนาวัสดุดูดซับทางชีวภาพที่มีประสิทธิภาพในการดูดซับและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมต่อไป

2. ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

2.1 การเตรียมวัสดุดูดซับ

สังเคราะห์วัสดุดูดซับบีดไคโตซานดังวิธีที่รายงานไว้ในงานวิจัยก่อนหน้า [13] โดยเตรียม ไคโตซานในกรดแอซิติกความเข้มข้น 2%v/v และหยดลงในสารละลาย Sodium tripolyphosphate ความเข้มข้น 10%w/v โดยใช้ Syringe pump ปั่นจนหมดเวลาเป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อขึ้นรูปเป็นเม็ดบีด ดังรูปที่ 2 จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่นและซับให้แห้ง



รูปที่ 2 การขึ้นรูปปิดโคโตซาน

2.2 การดูดซับแบบกะ

เตรียมน้ำเสียสังเคราะห์ที่ใช้ในการทดสอบจาก Potassium dichromate ($K_2Cr_2O_7$, Ajax Finechem 99-101%) ให้ได้ความเข้มข้นของโครเมียมตามที่กำหนด ซึ่งวัสดุดูดซับในรูปปิดที่ได้จากข้อ 2.1 ใส่ใน ปีกเกอร์ที่มี สารละลายโครเมียม 500 mL พร้อมกวนสารละลายตลอดเวลา เก็บตัวอย่างสารละลายตามเวลาครึ่งละ 1 mL หาความเข้มข้นของ Cr^{6+} โดยวิธีการสร้างสีและวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วย UV-Vis spectro- photometer (Helios Zeta, Thermo Fisher Scientific) ที่ความยาวคลื่น 540 nm [13] จนกระทั่งความเข้มข้นของ Cr^{6+} คงที่ ทำการทดลองซ้ำโดยให้ความเข้มข้นเริ่มต้น ของ Cr^{6+} เป็น 2, 4, 6 และ 8 mg/L pH ของสารละลายเป็น 1, 2, 5, 7 และ 10 อุณหภูมิในการดูดซับเป็น 25, 30, 40 และ 50 °C ปริมาณ ปิดโคโตซานเป็น 0.5, 1 และ 2 g คำนวณหาร้อยละการดูดซับ (%Adsorption) และปริมาณ Cr^{6+} ที่ถูกดูดซับ ดังสมการที่ (1) - (2)

$$\%Adsorption = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{W} \quad (2)$$

โดย C_0 และ C_t คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นและความเข้มข้นที่เวลาใดๆ (mg/L) ตามลำดับ q_t คือ ปริมาณ Cr^{6+} ที่ถูกดูดซับที่เวลาใดๆ (mg/g) V คือ ปริมาตรสารละลาย (L) และ W คือ น้ำหนักปิดโคโตซาน (g)

2.3 ไอโซเทอมการดูดซับ

ศึกษาไอโซเทอมการดูดซับที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายโครเมียมเท่ากับ 2, 4, 6 และ 8 mg/L และปริมาณวัสดุดูดซับเท่ากับ 0.5, 1 และ 2 g โดยแบบจำลองการดูดซับที่ใช้อธิบายพฤติกรรมในการดูดซับ Cr^{6+} บนเม็ดปิดโคโตซานคือแบบจำลองของแลงเมียร์และฟรอนดิช [8] ดังสมการที่ (3) และ (4)

$$\text{Langmuir isotherm: } q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$\text{Freundlich isotherm: } q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

โดย q_e และ q_m คือปริมาณการดูดซับที่สมดุลและปริมาณการดูดซับสูงสุด (mg/g) K_L และ K_F คือ ค่าคงที่แลงเมียร์และฟรอนดิช C_e คือ ความเข้มข้นที่สมดุล (mg/L) และ n คือ แพคเตอร์ของสมการฟรอนดิช

2.4 จลนพลศาสตร์การดูดซับ

การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ Cr^{6+} บนเม็ดโคโตซาน ใช้แบบสมการอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first order) และสมการอันดับสองเทียม (Pseudo-second order) [9] ดังสมการที่ (5) และ (6)

$$\text{Pseudo-first order: } \frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (5)$$

$$\text{Pseudo-second order: } \frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

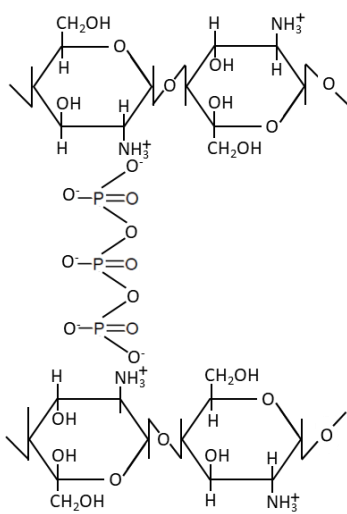
โดย k_1 คือ ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (min^{-1}) k_2 คือ ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาอันดับสองเทียม ($\text{g/mg} \cdot \text{min}$) และ t คือ เวลาในการดูดซับ (min)

3. ผลการวิจัยและอภิปรายผล

วัสดุดูดซับที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างคล้ายปิดทรงกลม ขุน มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 2.5 mm ดังแสดงในรูปที่ 3 เกิดจากการเชื่อมขวางของโมเลกุลโคโตซานโดยหมู่ฟอสเฟต (PO_4^{3-}) [13,14] ดังรูปที่ 4



รูปที่ 3 บีตไคโตซาน



รูปที่ 4 การเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลของไคโตซาน

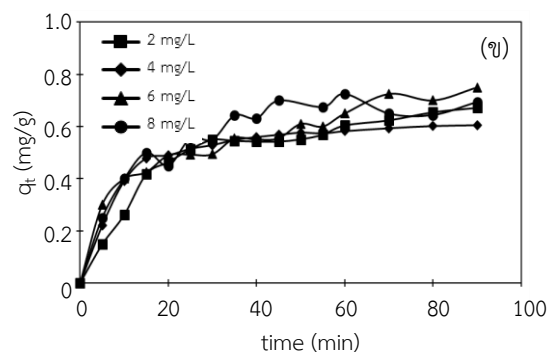
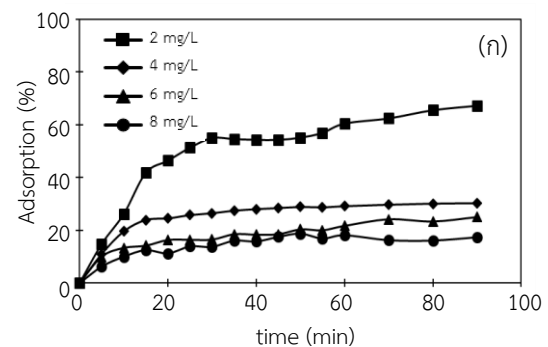
บีตไคโตซานถูกใช้เป็นวัสดุดูดซับในการทดสอบการดูดซับ Cr^{6+} โดยได้ผลการทดสอบดังนี้

3.1 ผลของตัวแปรต่อการดูดซับ Cr^{6+} บนบีตไคโตซาน

3.1.1 ความเข้มข้น Cr^{6+} เริ่มต้น

รูปที่ 5 แสดงร้อยละและปริมาณการดูดซับ Cr^{6+} เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย Cr^{6+} มีค่าตั้งแต่ 2 – 8 mg/L พบว่าการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนภายใน 20 นาทีแรกของการดูดซับ เมื่อเวลาผ่านไป 20 นาที การดูดซับจะเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย สำหรับความเข้มข้น 4 – 8 mg/L การดูดซับเข้าสู่สมดุลที่เวลาประมาณ 60 นาที และเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นมีค่าน้อย (2 mg/L) การดูดซับเข้าสู่สมดุลใช้เวลาประมาณ 90 นาที ซึ่งช้ากว่าที่ความเข้มข้นสูง เนื่องจากความแตกต่างระหว่างปริมาณ Cr^{6+} ที่อยู่ใน

สารละลายและที่พื้นผิวบีตไคโตซานต่ำส่งผลให้อัตราการเคลื่อนที่ของ Cr^{6+} ช้าลง นอกจากนี้จากผลการทดลองพบว่าร้อยละการดูดซับเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของ Cr^{6+} ลดลง เนื่องจากเมื่อปริมาณบีตไคโตซานคงที่ ที่ความเข้มข้นต่ำ อัตราส่วนระหว่างตัวถูกดูดซับต่อตำแหน่งว่างมีค่าน้อย ทำให้ Cr^{6+} ดูดซับบนบีตไคโตซานได้ง่าย ประสิทธิภาพในการดูดซับจึงมากกว่าที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของ Cr^{6+} มีค่าสูง [15]

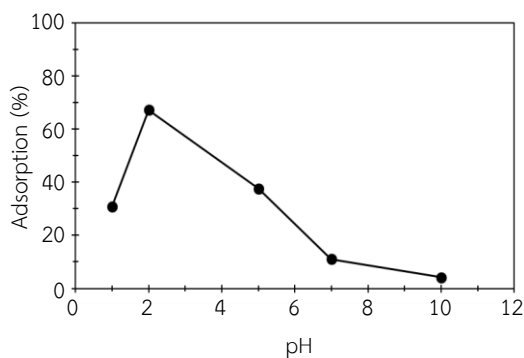


รูปที่ 5 ความสัมพันธ์ระหว่าง (ก) ร้อยละการดูดซับ Cr^{6+} (ข) ปริมาณการดูดซับ Cr^{6+} กับเวลาที่ความเข้มข้นเริ่มต้น (C_0) ต่างๆ ($W = 1 \text{ g}$, $T = 25^\circ \text{C}$)

3.1.2 pH ของสารละลาย

ศึกษาผลของ pH ของสารละลายต่อร้อยละการดูดซับ Cr^{6+} ของบีตไคโตซานโดยการปรับ pH ของสารละลายด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกในช่วงกรดและสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในช่วงเบส ผลการทดลองในรูปที่ 6 แสดงให้เห็นว่า pH ของสารละลายส่งผลต่อร้อยละการดูดซับ Cr^{6+} บนบีตไคโตซานอย่างเห็นได้ชัด โดยการดูดซับเกิดขึ้นได้ดีในช่วงที่ pH ของสารละลายต่ำกว่า 3 และมีความสามารถในการดูดซับสูงที่สุดเท่ากับ 67% ที่ pH = 2 และเมื่อ pH

เพิ่มชิ้นการดูดซับของ Cr^{6+} บนบิตโดโซนจะลดลง โดยค่าการดูดซับลดลงเหลือ 4.15% เมื่อ pH เท่ากับ 10 เนื่องจากในภาวะที่เป็นกรด Cr^{6+} จะอยู่ในรูปของ HCrO_4^- และ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ จึงสามารถดูดซับได้ดีเนื่องจากแรงดึงดูดทางไฟฟ้าระหว่างประจุลบ และประจุบวกบนพื้นผิวบิตโดโซน ($-\text{OH}_2^+$, $-\text{NH}_3^+$) [5,11-12] และในภาวะที่สลายละลายเป็นเบส จะมีแนวโน้มในการเกิดขึ้นของ CrO_4^{2-} ซึ่งดูดซับได้น้อยบนบิตโดโซน ความสามารถในการดูดซับจึงลดต่ำลงเมื่อ pH เพิ่มขึ้น [3,10] ดังนั้นจึงเลือกภาวะที่สลายละลายมี pH เท่ากับ 2 ในการศึกษาขั้นต่อไป



รูปที่ 6 การดูดซับ Cr^{6+} ที่ pH ต่างๆ
($C_0 = 2 \text{ mg/L}$, $W = 1 \text{ g}$, $T = 25^\circ\text{C}$)

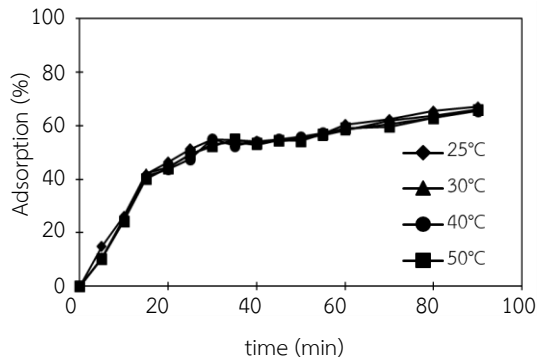
3.1.3 อุณหภูมิในการดูดซับ

น้ำเสียที่ออกจากโรงงานอุตสาหกรรมและชุมชนโดยทั่วไปจะมีอุณหภูมิสูงกว่าน้ำปกติ [1] ซึ่งจะส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับของวัสดุดูดซับ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ทดสอบประสิทธิภาพในการดูดซับ Cr^{6+} ในช่วงอุณหภูมิ 25 - 50 °C พบว่าประสิทธิภาพในการดูดซับเพิ่มขึ้นจาก 67% เป็น 69% เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 25 °C เป็น 50 °C ดังรูปที่ 7 โดยอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นส่งผลต่อพลังงานจลน์ทำให้โมเลกุลสามารถเคลื่อนที่ได้ดีขึ้น อย่างไรก็ตามในช่วงอุณหภูมิที่ทำการทดลองนี้การเปลี่ยนแปลงประสิทธิภาพในการดูดซับไม่มีนัยสำคัญเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าบิตโดโซนยังคงรักษาสภาพและความสามารถในการดูดซับแม้อุณหภูมิจะสูงขึ้นก็ตาม

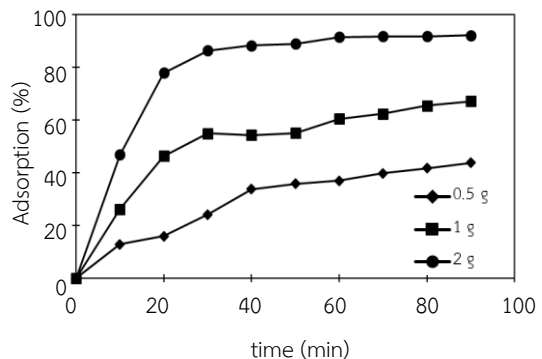
3.1.4 ปริมาณวัสดุดูดซับ

การศึกษาผลของปริมาณบิตโดโซนต่อการประสิทธิภาพในการดูดซับ Cr^{6+} ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของ Cr^{6+} เท่ากับ 2 mg/L อุณหภูมิ 25°C และ pH เท่ากับ 2

พบว่าประสิทธิภาพในการดูดซับเพิ่มขึ้นจาก 67% เป็น 92% เมื่อเพิ่มปริมาณบิตโดโซนจาก 1 g เป็น 2 g ดังแสดงในรูปที่ 8 ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อปริมาณบิตโดโซนเพิ่มขึ้นทำให้ตำแหน่งที่มีการแลกเปลี่ยนประจุระหว่างบิตโดโซนกับ Cr^{6+} เพิ่มขึ้น จึงส่งผลให้ประสิทธิภาพในการดูดซับเพิ่มสูงขึ้น [11]



รูปที่ 7 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการดูดซับ Cr^{6+} กับเวลา ที่อุณหภูมิต่างๆ
($C_0 = 2 \text{ mg/L}$, $W = 1 \text{ g}$, $\text{pH} = 2$)



รูปที่ 8 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการดูดซับ Cr^{6+} กับเวลา ที่ปริมาณบิตโดโซนต่างๆ
($C_0 = 2 \text{ mg/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2$)

3.2 ไอโซเทอมการดูดซับ

แบบจำลองการดูดซับของแลงเมียร์และ ฟรอนดิชเป็นแบบจำลองที่นิยมใช้ในการอธิบายพฤติกรรมของการดูดซับที่สภาวะสมดุลที่อุณหภูมิคงที่ โดยสามารถเขียนสมการที่ (3) – (4) ในรูปของสมการเส้นตรง ดังสมการ (7) – (8) [8]

Langmuir isotherm:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (7)$$

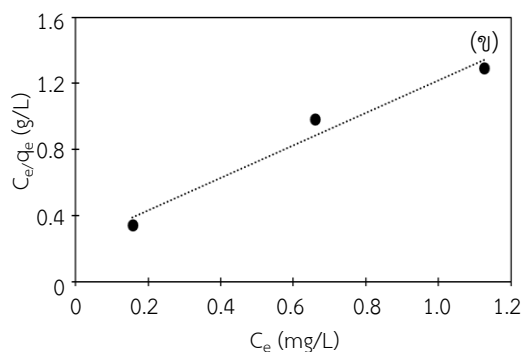
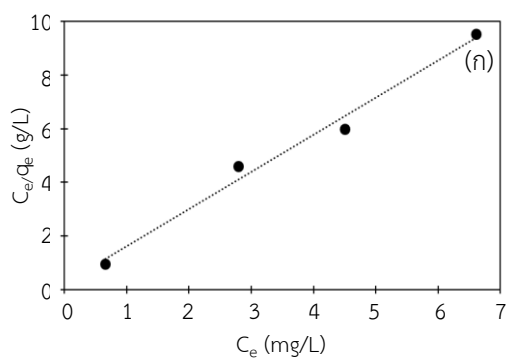
Freundlich isotherm:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (8)$$

เขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง C_e กับ C_e/q_e ตามสมการที่ (7) และความสัมพันธ์ระหว่าง $\log C_e$ กับ $\log q_e$ ตามสมการที่ (8) โดยใช้ข้อมูลจากการศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของ Cr^{6+} และปริมาณบีดโคโตซาน ได้ดังรูปที่ 9 และ 10 โดยพารามิเตอร์จากแบบจำลองทั้งสองแสดงดังตารางที่ 1 พิจารณาค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) ที่ได้ พบว่าในส่วนของการศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของ Cr^{6+} สัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์จากแบบจำลองของแลงเมียร์สูงกว่าของฟรุนดิช ในขณะที่ผลของปริมาณบีดโคโตซานให้ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ที่ใกล้เคียงกัน แสดงว่าการดูดซับของ Cr^{6+} บนบีดโคโตซานเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ใช้โคโตซานเป็นวัสดุดูดซับโลหะหนัก [5,16]

ตารางที่ 1 พารามิเตอร์ของไอโซเทอมจากแบบจำลองแลงเมียร์และฟรุนดิช

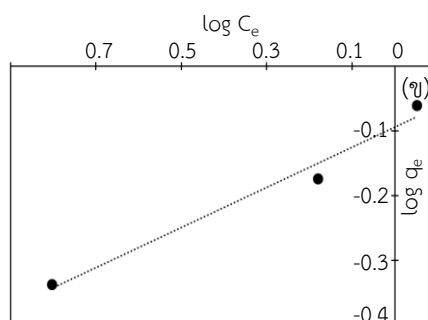
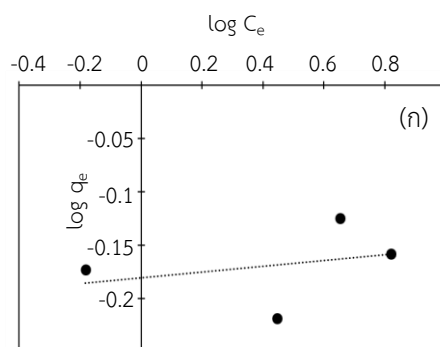
Langmuir isotherm parameters			
	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
C_0 (mg/L)	0.72	6.03	0.9859
W (g)	1.01	4.22	0.9687
Freundlich isotherm parameters			
	n	K_f ((mg/g)(L/mg) ^{1/n})	R^2
C_0 (mg/L)	36.90	0.66	0.0937
W (g)	3.22	0.8056	0.9763



รูปที่ 9 ไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์

(ก) ความเข้มข้นเริ่มต้น ($W = 1$ g, $T = 25$ °C, $pH = 2$)

(ข) ปริมาณบีดโคโตซาน ($C_0 = 2$ mg/L, $T = 25$ °C, $pH = 2$)



รูปที่ 10 ไอโซเทอมการดูดซับของฟรุนดิช

(ก) ความเข้มข้นเริ่มต้น ($W = 1$ g, $T = 25$ °C, $pH = 2$)

(ข) ปริมาณบีดโคโตซาน ($C_0 = 2$ mg/L, $T = 25$ °C, $pH = 2$)

3.3 จลนพลศาสตร์การดูดซับ

อินทิเกรตสมการอันดับหนึ่งเทียมและอันดับสองเทียมจากสมการที่ (5) – (6) จะได้สมการเส้นตรง ดังสมการ (9) – (10)

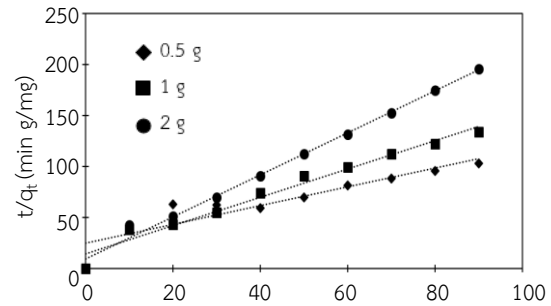
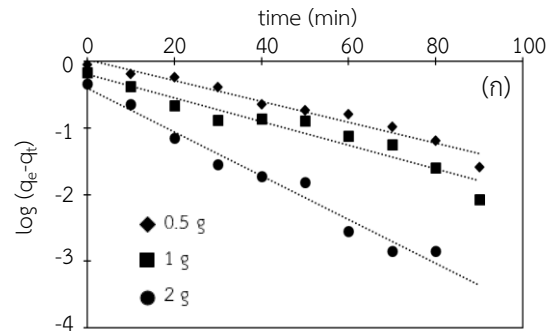
Pseudo first-order:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (9)$$

Pseudo second-order:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (10)$$

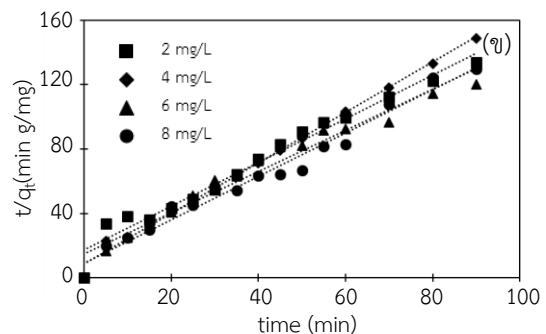
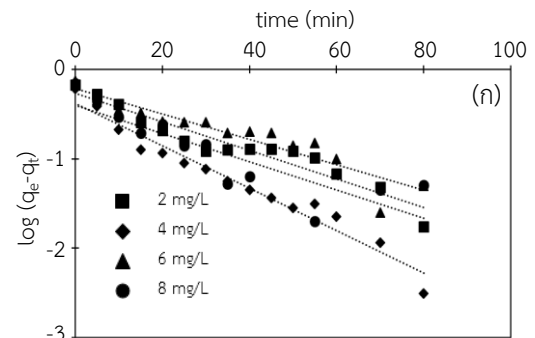
เมื่อเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(q_e - q_t)$ กับ t และ t/q_t กับ t ดังรูปที่ 11 และ 12 สามารถหาปริมาณการดูดซับที่สมดุล (q_e) และ ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งและอันดับสองเทียมได้ (k_1, k_2) ได้ ดังแสดงในตารางที่ 2 โดยข้อมูลที่ได้จากแบบจำลองจลนพลศาสตร์พบว่าปริมาณการดูดซับที่สมดุลมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณตัวดูดซับเพิ่มขึ้นและเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายโครเมียมมีค่าต่างๆ ซึ่งสอดคล้องกับค่าที่ได้จากผลการทดลอง เมื่อเปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์พบว่า ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ของ Pseudo second-order มีค่าใกล้เคียง 1 มากกว่าค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ของ Pseudo first-order และ ปริมาณการดูดซับที่สมดุลที่คำนวณได้จาก Pseudo second-order มีค่าใกล้เคียงกับปริมาณการดูดซับที่ได้จากการทดลองมากกว่า Pseudo first-order สำหรับการทดสอบทั้งกรณีที่มีความเข้มข้นของ Cr^{6+} และปริมาณปิตโคโตซานมีค่าต่างๆ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ [9,16] ข้อมูลในตารางที่ 2 แสดงให้เห็นว่า เมื่อความเข้มข้นของ Cr^{6+} มากกว่า 4 mg/L ค่าคงที่อัตราเร็วมีค่าลดลง เนื่องจากพื้นที่ผิวในการดูดซับมีจำกัด เมื่อพื้นที่ผิวถูกปกคลุมไปด้วย Cr^{6+} ที่ถูกดูดซับทำให้เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย Cr^{6+} เพิ่มขึ้น การดูดซับของ Cr^{6+} จึงเกิดได้ช้าลง ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าการดูดซับ Cr^{6+} บนปิตโคโตซานเป็นการดูดซับทางเคมีเกิดขึ้นระหว่างไอออนของโครเมียมกับหมู่อะมิโนและหมู่ไฮดรอกซิลของโคโตซาน



รูปที่ 11 จลนพลศาสตร์การดูดซับที่ W ต่างๆ

(ก) Pseudo first-order (ข) Pseudo-second order

($C_0 = 2 \text{ mg/L}$, $T = 25^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 2$)



รูปที่ 12 จลนพลศาสตร์การดูดซับที่ C_0 ต่างๆ

(ก) Pseudo first-order (ข) Pseudo-second order

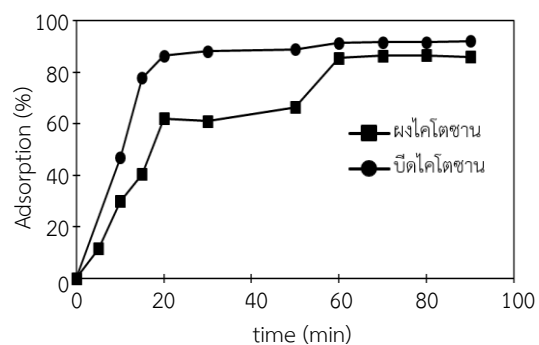
($W = 1 \text{ g}$, $T = 25^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 2$)

ตารางที่ 2 ค่าคงที่จลนพลศาสตร์การดูดซับ

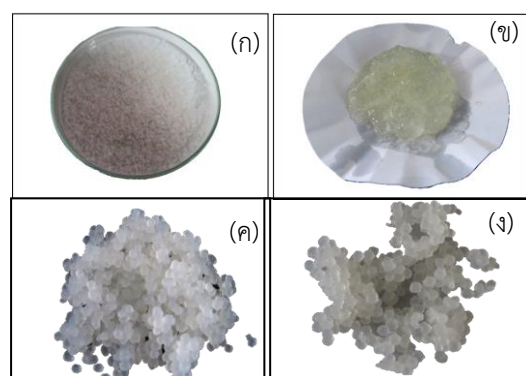
W (g)	q_e (mg/g) การทดลอง	Pseudo first-order			Pseudo second-order		
		k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2
0.5	0.90	0.036	0.964	0.9604	0.034	1.090	0.8582
1	0.67	0.041	0.960	0.9256	0.134	0.720	0.9746
2	0.46	0.076	0.927	0.9720	0.446	0.490	0.9926
C_0 (mg/L)	q_e (mg/g) การทดลอง	Pseudo first-order			Pseudo second-order		
		k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2
2	0.67	0.036	0.540	0.9150	0.108	0.740	0.9712
4	0.61	0.055	0.420	0.9585	0.282	0.640	0.9954
6	0.75	0.033	0.610	0.8629	0.109	0.780	0.9632
8	0.70	0.036	0.390	0.7540	0.197	0.740	0.9770

3.4 ประสิทธิภาพการดูดซับ Cr^{6+} ของวัสดุดูดซับในรูปแบบต่างๆ

เปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับ Cr^{6+} ของไคโตซานที่อยู่ในรูปแบบผงและปิด ที่อุณหภูมิเท่ากับ $25^{\circ}C$ ความเข้มข้นเริ่มต้นของ Cr^{6+} เท่ากับ 2 mg/L ปริมาณวัสดุดูดซับเท่ากับ 2 g และ pH เท่ากับ 2 พบว่าไคโตซานแบบผงมีประสิทธิภาพในการดูดซับ Cr^{6+} ต่ำกว่าปิดไคโตซานเล็กน้อย ดังแสดงในรูปที่ 13 โดยมีประสิทธิภาพการดูดซับร้อยละ 86 ในขณะที่ปิดไคโตซานมีประสิทธิภาพการดูดซับร้อยละ 92 ทำให้ได้ความเข้มข้นของสารละลาย Cr^{6+} เท่ากับ 0.16 mg/L ซึ่งอยู่ในระดับที่ต่ำกว่าค่าตามประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม ประสิทธิภาพที่ลดลงของไคโตซานแบบผงนี้อาจมีผลมาจากการเสียสภาพของไคโตซานระหว่างการดูดซับเนื่องจากไคโตซานแบบผง (รูปที่ 14 (ก)) มีการพองตัวในน้ำและเปลี่ยนสภาพกลายเป็นเจล ดังแสดงในรูปที่ 14 (ข) ในขณะที่ปิดไคโตซานยังคงรูปและสามารถแยกออกจากสารละลายภายหลังการดูดซับได้ง่าย ดังรูปที่ 14 (ค) - (ง)



รูปที่ 13 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการดูดซับ Cr^{6+} กับเวลา เมื่อใช้วัสดุดูดซับในรูปแบบผงและปิด ($W = 2\text{ g}$, $C_0 = 2\text{ mg/L}$, $T = 25^{\circ}C$, $pH = 2$)



รูปที่ 14 วัสดุดูดซับ (ก) ไคโตซานผงก่อนการดูดซับ (ข) ไคโตซานผงหลังการดูดซับ (ค) ปิดไคโตซานก่อนการดูดซับ (ง) ปิดไคโตซานหลังการดูดซับ

($W = 2\text{ g}$, $C_0 = 2\text{ mg/L}$, $T = 25^{\circ}C$, $pH = 2$)

4. สรุปผลการวิจัย

ไคโตซานที่เตรียมขึ้นโดยใช้โซเดียมไตรพอลิฟอสเฟตเป็นสารเชื่อมขวางและขึ้นรูปเป็นเม็ดบีดมีความสามารถในการกำจัดโครเมียมในสารละลาย โดยการดูดซับเกิดขึ้นได้ดีในสารละลายที่เป็นกรด ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการทดลองนี้ คือ pH เท่ากับ 2 ความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 2 mg/L และ ปริมาณบีดไคโตซานเท่ากับ 2 g ได้ร้อยละการดูดซับเท่ากับ 92 ซึ่งสามารถลดปริมาณโครเมียมให้อยู่ในมาตรฐานตามประกาศกระทรวงอุตสาหกรรมและการใช้บีดไคโตซานยังทนต่อสภาวะที่สารละลายมีอุณหภูมิสูงได้ดีและสามารถแยกออกจากสารละลายภายหลังการดูดซับได้ง่าย การดูดซับโครเมียมบนบีดไคโตซานเป็นการดูดซับทางเคมีและดูดซับแบบชั้นเดียวสอดคล้องกับแบบจำลองของแลงเมียร์และจอนพลศาสตร์การดูดซับอันดับสองเทียม จากงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าบีดไคโตซานเป็นวัสดุดูดซับทางธรรมชาติที่สามารถพัฒนาเพื่อให้มีประสิทธิภาพในการกำจัดโลหะหนักเพิ่มขึ้น ลดปัญหาสิ่งแวดล้อมและนำไปสู่การพัฒนาที่ยั่งยืนต่อไป

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ ในการสนับสนุนเครื่องมือในการทำวิจัย

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] Munter R. Industrial wastewater characteristics. Academia. [Internet]. 2003 [cited 2022 Sep 1];185-194. Available from: <https://shorturl.asia/IRHd1>
- [2] Akpor OB, Ohiobor GO, Olaolu TD. Heavy metal pollutants in wastewater effluent: Sources, effects and remediation. Advances in bioscience and bioengineering. 2014;2(4):37-43.
- [3] Peng H, Guo J. Removal of chromium from wastewater by membrane filtration, chemical precipitation, ion exchange, adsorption electro coagulation, electrochemical reduction, electrodialysis, electrodeionization, photocatalysis and

nanotechnology: A review. Environmental chemistry letters. 2020;18:2055-68.

- [4] Mnif A, Bejaoui I, Mouelhi M, Hamrouni B. Hexavalent chromium removal from model water and car shock absorber factory effluent by nanofiltration and reverse osmosis membrane. International journal of analytical chemistry. 2017;1-10.

- [5] Jung C, Heo J, Han J, Her N, Lee SJ, Oh, J Ryu J. Hexavalent chromium removal by various adsorbents: powdered activated carbon, chitosan, and single/multi-walled carbon nanotubes. Separation and purification technology. 2013;106:63-71.

- [6] Meez E, Rahdar A, Kyzas GZ. Sawdust for the removal of heavy metals from water: A review. Molecules. 2021;26(4318):1-21.

- [7] Ajouyed O, Hurel C, Marmier N. Evaluation of the adsorption of hexavalent chromium on kaolinite and illite. Journal of environmental protection. 2011;2:1347-52.

- [8] Mehr MR, Fekri MH, Omidali F, Eftekhari N, Akbari-adegani B. Removal of Chromium (VI) from wastewater by palm kernel shell-based on a green method. Journal of chemical health risks. 2019;9(1):75-86.

- [9] Piyamongkala K, Sripakdee W. Kinetic and thermodynamic of chromium (VI) adsorption from electroplating wastewater by crosslinked chitosan resin. Research and development journal. 2009;20(3):87-98. (in Thai)

- [10] Hua C, Zhang R, Bai F, Lu P, Liang X. Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using quaternized chitosan microspheres. Chinese journal of chemical engineering. 2017;25:153-8.

- [11] Siraj S, Islam MDM, Das PC, Masum SMD, Jahan IA, Shajahan MD. Removal of chromium from tannery effluent using chitosan-charcoal composite. *Journal of Bangladesh chemical society*, 2012; 25(1):53-61.
- [12] Nomanbhay SM, Palanisamy K. Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan coated oil palm, shell charcoal. *Electronic Journal of Biotechnology*. 2005;8(1):43-53.
- [13] Yuangsawad R, Piyo S, Kasetniyom N. Chromium (VI) removal using crosslinked chitosan in fixed bed column. *Journal of science and technology RMUTSB*. 2021;5(1):11-22. (in Thai)
- [14] Bhumkar DR, Pokharkar VB. Studies on effect of pH on cross-linking of chitosan with sodium tripolyphosphate: A technical note. *AAPS PharmSciTech*. 2006;7(2):E1-6.
- [15] Gorzin F, Abadi BR. Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by adsorbent prepared from paper mill sludge: Kinetics and thermodynamics studies. *Adsorption science & technology*. 2018;36(1-2):149-169.
- [16] Aydin YA, Aksoy ND. Adsorption of chromium on chitosan: Optimization, kinetics and thermodynamics. *Chemical engineering journal*. 2009;151:188-94.