



จลนศาสตร์และเทอร์โมไดนามิกการดูดซับเมทิลีนบลูโดยใช้แกลบดัดแปร Kinetic and Thermodynamic Adsorption of Methylene Blue by Modified Rice Husk

รวินทร์ สุทธะนันท์¹ และ โกวิท พิชะมังคลา^{2*}

Rawin Suttanan¹ and Kowit Piyamongkala^{2*}

บทคัดย่อ

การทดลองนี้ใช้แกลบดัดแปรทำปฏิกิริยากับกรดไนตริก นำมาใช้เป็นตัวดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู ทำการทดลองแบบแบตช์ ศึกษาผลของปริมาณตัวดูดซับ ความเข้มข้นเริ่มต้นและอุณหภูมิของสีย้อมเมทิลีนบลู นอกจากนั้นยังทำการศึกษาไอโซเทอม จลนศาสตร์ และข้อมูลเทอร์โมไดนามิก ผลการทดลองพบว่า การเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นและอุณหภูมิของสีย้อมเมทิลีนบลู มีผลทำให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มสูงขึ้น ไอโซเทอมของการดูดซับ ศึกษาจากแบบจำลองแลงเมียร์และฟรุนดลิช พบว่าสอดคล้องกับแบบสมการฟรุนดลิช มากกว่าสมการแลงเมียร์ จลนศาสตร์ของการดูดซับศึกษาจากแบบจำลอง Pseudo-first Order และ Pseudo-second Order พบว่าจลนศาสตร์ในการดูดซับสอดคล้องกับสมการ Pseudo-second Order อัตราเร็วของการดูดซับในช่วงเริ่มต้น มีค่าเพิ่มสูงขึ้นจาก 0.308 ถึง 0.965 มิลลิกรัมต่อกรัม-นาทีก เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลู จาก 20 ถึง 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ กลไกการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูโดยใช้แกลบดัดแปรเกิดขึ้น 2 ขั้นตอน ข้อมูลทางเทอร์โมไดนามิก พบว่า

การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน มีค่าเท่ากับ -23.322 กิโลจูลต่อโมล การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีมีค่าเท่ากับ 67.585 จูลต่อโมล-เคลวิน และการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์เฉลี่ยมีค่าเท่ากับ -44.856 กิโลจูลต่อโมล ซึ่งมีค่าเป็นลบ แสดงให้เห็นว่ากระบวนการดูดซับสามารถเกิดขึ้นเองได้

คำสำคัญ: การดูดซับ เมทิลีนบลู แกลบดัดแปร จลนศาสตร์

Abstract

The rice husk treated by nitric acid was used as adsorbent for removed methylene blue from solution in batch adsorption system. The effects of amount of adsorbent, initial methylene blue concentration and temperature were investigated. The adsorption isotherm, kinetics and thermodynamic data of adsorption methylene blue were studied. It was found that an increase initial concentration and temperature of methylene blue boosted the

¹ นักวิทยาศาสตร์ ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

² ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

* Corresponding Author, Tel. 0-2913-2500 Ext. 4812, E-mail: kwt@kmutnb.ac.th

adsorption capacity. The Langmuir and Freundlich adsorption models were applied to describe that methylene blue adsorption. The Freundlich isotherm is better in describing the adsorption process. The pseudo-first order and pseudo-second order were employed to evaluate the kinetic model. It was found that the adsorption behavior was fit with pseudo-second order model rather than pseudo-first order model. The initial rate of adsorption increased from 0.308 – 0.965 mg/g-min when initial concentration of methylene blue increased from 20 to 100 mg/L, respectively. The mechanism of methylene blue adsorption of modified rice husk occurred in 2 steps. The thermodynamics study revealed that changes in enthalpy, enthalpy and Gibbs free energy were -23.322 kJ/mol, 67.585 J/mol-K and -44.856 kJ/mol, respectively. The Gibbs free energy was negative value, suggesting spontaneous of adsorption process.

Keywords: Adsorption, Methylene Blue, Modified Rice Husk, Kinetic

1. บทนำ

ปัญหาสิ่งแวดล้อมจากอุตสาหกรรมฟอกย้อม โดยส่วนใหญ่จะเป็นปัญหาในเรื่องน้ำเสีย อากาศเสีย หรือกากของเสียอุตสาหกรรม ปัญหาน้ำเสียเป็นเรื่องที่มีความสำคัญเป็นอย่างมากสำหรับอุตสาหกรรมฟอกย้อม เนื่องจากมีผลกระทบเป็นวงกว้างโดยเฉพาะกับชุมชนที่อยู่รอบๆ โรงงาน การปล่อยน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อมลงสู่แหล่งน้ำสาธารณะโดยไม่มีการบำบัดก่อนทิ้ง จะก่อให้เกิดสื่อน้ำเสียของน้ำเสีย นอกจากนั้นสารเคมีที่มีอยู่ในน้ำเสียอาจทำอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตที่อาศัยอยู่ในแหล่งน้ำ การลดความเป็นพิษของน้ำเสียก่อนปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อม จึงเป็นแนวทางหนึ่งที่จะลดความขัดแย้งระหว่างโรงงานกับชุมชนโดยรอบ

เมทิลีนบลูเป็นสีเบสิก (Basic Dyes) ที่ละลายน้ำได้

มีโครงสร้างเป็นแคทไอออนในส่วนประกอบที่ให้สี บางครั้งเรียกสีประเภทนี้ว่า สีแคทไอออนิก (Cationic Dyes) เมื่อมีการปนเปื้อนในน้ำเสียจะก่อให้เกิดความน่ารังเกียจ ดังนั้นจึงควรมีการกำจัดสีในน้ำเสียก่อนที่จะลงแหล่งน้ำสาธารณะ การกำจัดสีเมทิลีนบลูโดยใช้กระบวนการดูดซับ มีตัวดูดซับหลายชนิด ได้แก่ ฝ้าย เปลือกไม้ เส้นผม ถ่านหิน กากมะกอก เปลือกถั่ว Hazel ขี้เลื่อยและขี้เถ้า แกลบตัดแปร [1]–[4] การดูดซับเป็นกระบวนการหนึ่งในการกำจัดสี เหมาะสมสำหรับนำมาใช้งาน มีข้อดีได้แก่ ไม่ต้องมีการเติมสารเคมีลงไป ในน้ำเสีย ใช้เงินลงทุนน้อย ใช้เวลาในการบำบัดไม่นานนัก ใช้สถานที่ไม่มากนัก นอกจากนั้นสามารถดำเนินการได้ที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศ [5]

วัสดุที่ใช้ในการดูดซับมีหลายชนิด ได้แก่ (ก) สารอินทรีย์ เช่น แมกนีเซียมออกไซด์ ซิลิกาแกมมันต์ อะลูมิเนียมแกมมันต์ ถ่านกระดูก สินแร่จำพวกอะลูมิโนซิลิเกต มีพื้นที่ผิวประมาณ 50-200 ตารางเมตรต่อกรัม (ข) ถ่านแกมมันต์ มีพื้นที่ผิวประมาณ 500-1400 ตารางเมตรต่อกรัม (ค) สารอินทรีย์สังเคราะห์ เช่น เรซิน สารแลกเปลี่ยนไอออน มีพื้นที่ผิวประมาณ 300-500 ตารางเมตรต่อกรัม (ง) วัสดุชีวภาพหรือวัสดุเหลือใช้จากการเกษตร ได้แก่ แกลบ ขี้เลื่อย ชังข้าวโพด เปลือกของพืช เปลือกหรือกระดูกสัตว์ ฟางข้าว กากถั่ว กากกาแฟ ผักตบชวา ถั่วแกลบดำ และ (จ) สารดูดซับชีวภาพ ได้แก่ เซลล์จุลินทรีย์ สาหร่าย เป็นต้น

แกลบ (Rice Husk) เป็นวัสดุเหลือจากอุตสาหกรรม การเกษตรที่มีราคาถูกและมีปริมาณมาก มีองค์ประกอบ โดยส่วนใหญ่เป็นเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน [6] แกลบเป็นวัสดุที่ไม่ละลายในน้ำ มีความต้านทานต่อสารเคมี มีความต้านทานต่อแรงกระแทกและมีขนาดเล็ก โดยปกติแล้วจะถูกทิ้งเป็นขยะหรือนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิง ซึ่งอาจจะก่อให้เกิดขี้เถ้าที่เป็นมลพิษทางอากาศและส่งผลกระทบต่อระบบทางเดินหายใจ ดังนั้น ทางเลือกใหม่ของการใช้กากเหลือทิ้งเหล่านี้เป็นวัตถุดิบ เพื่อนำมาปรับใช้เป็นตัวดูดซับสีย้อมในน้ำเสีย จึงนับว่าเป็นประโยชน์อย่างยิ่ง เพราะนอกจากเป็นการช่วยกำจัด

กากที่เหลือจากอุตสาหกรรมเกษตรแล้ว ยังสามารถนำมาใช้บำบัดน้ำเสียได้อีกด้วย ช่วยลดปัญหาสารมลพิษที่เกิดขึ้นในแหล่งน้ำ ดังนั้นงานวิจัยนี้ทำการศึกษาการใช้วัสดุเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมเกษตร เป็นตัวดูดซับเมทิลีนบลู ออกจากน้ำเสีย

2. วิธีการทดลอง

2.1 การเตรียมตัวดูดซับ

นำแกลบประมาณ 10 กรัม มาล้างทำความสะอาดด้วยน้ำสะอาด 3-4 ครั้ง ใส่ในตุ๋บ [Binder, Model: FD 53] ที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ได้เป็นแกลบแห้ง แล้วนำมอลดขนาดด้วยเครื่องปั่น [Phillips, Model: HR 2068] ใช้เวลา 2 นาที จะได้ลักษณะเป็นผงแกลบ จากนั้นนำสารละลายกรดไนตริกความเข้มข้นร้อยละ 40 ปริมาตรต่อปริมาตร ปริมาณ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร ใส่ลงไปในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 ลูกบาศก์เซนติเมตร นำผงแกลบไปทำปฏิกิริยากับสารละลายกรดไนตริกในเครื่องเขย่า [Shaker Bath; GFL, Model:1086] ที่ความเร็ว 120 รอบต่อนาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วกรองผงแกลบออกจากสารละลายกรดไนตริก โดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 1 (Whatman) ล้างทำความสะอาดผงแกลบด้วยน้ำกลั่นปริมาณ 500 ลูกบาศก์เซนติเมตร จำนวน 3 ถึง 4 ครั้ง นำผงแกลบไปใส่ในตุ๋บที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จะได้ผงแกลบดัดแปร ดังแสดงในรูปที่ 1 จากนั้นเก็บไว้ในขวดแก้วปิดสนิท ปริมาตรรูพรุนขนาดรูพรุนและพื้นที่ผิววัดจากเครื่องบีอีที [BEL JAPAN, Model: Belsorp-mini] ได้เท่ากับ 0.95×10^{-3} ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม 0.22 นาโนเมตร และ 13.94 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ มีความหนาแน่นเท่ากับ 0.34 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

2.2 การดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู

เมทิลีนบลูที่ใช้ในการทดลอง (สั่งซื้อจากบริษัท Fluka ประเทศสวิสเซอร์แลนด์) ความบริสุทธิ์เป็นแบบเกรดวิเคราะห์ การเตรียมเป็นสารละลาย ทำโดยนำ



รูปที่ 1 แกลบดัดแปรใช้ดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู

เมทิลีนบลูมาละลายในน้ำกลั่น การทดลองแบบแบตช์ (Batch) ทำโดยชั่งผงแกลบดัดแปรปริมาณ 0.25 ถึง 1.50 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 ลูกบาศก์เซนติเมตร ตวงสีย้อมเมทิลีนบลูปริมาณ 100.0 ลูกบาศก์เซนติเมตร ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ จากนั้นนำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าที่ความเร็ว 120 รอบต่อนาที เก็บตัวอย่างสีย้อมเมทิลีนบลูตามเวลาที่กำหนด จนกระทั่งถึงสมดุลของการดูดซับ วิเคราะห์หาปริมาณเมทิลีนบลูที่เหลืออยู่ในสารละลาย ด้วยเครื่องวิสิเบิลสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ (Spectronic 20 Genesys: 4001/4) ที่ความยาวคลื่น 663 นาโนเมตร นำผลการทดลองที่ได้มาคำนวณหาร้อยละการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู ตามสมการที่ 1

$$\% \text{ Adsorption} = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

เมื่อ C_0 หมายถึงความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมเมทิลีนบลู (มิลลิกรัมต่อลิตร) และ C_e หมายถึงความเข้มข้นสมดุลของสีย้อมเมทิลีนบลู (มิลลิกรัมต่อลิตร)

การศึกษาผลความเข้มข้นและอุณหภูมิของสีย้อมเมทิลีนบลู ทำการทดลองในช่วง 20 ถึง 100 มิลลิกรัมต่อลิตร และที่อุณหภูมิ 30 ถึง 60 องศาเซลเซียส ตามลำดับ นำผลการทดลองที่ได้มาคำนวณหาความสามารถในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู ตามสมการที่ 2

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{W} \quad (2)$$

เมื่อ q_e หมายถึงความสามารถในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม) V หมายถึงปริมาณของสีย้อมเมทิลีนบลู (ลูกบาศก์เซนติเมตร) และ W หมายถึงปริมาณของแกลบดัดแปร (กรัม)

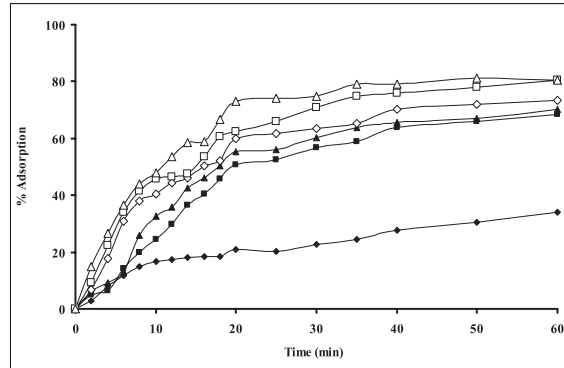
3. ผลการทดลองและวิจารณ์

3.1 ผลปริมาณแกลบดัดแปร

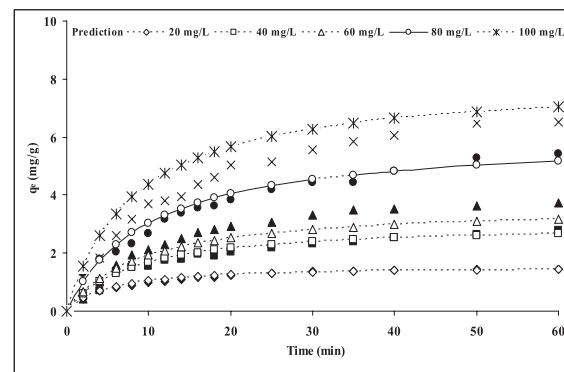
ผลการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู ความเข้มข้น 60 มิลลิกรัมต่อลิตร อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณแกลบดัดแปร 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25 และ 1.50 กรัม แสดงในรูปที่ 2 พบว่า สมดุลการดูดซับเกิดขึ้นภายในเวลา 40 นาที แกลบดัดแปรมีร้อยละการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูเท่ากับ 27.61, 65.64, 65.83, 70.17, 76.05 และ 79.22 ตามลำดับ การเพิ่มปริมาณแกลบดัดแปรมีผลทำให้ร้อยละการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากพื้นที่ผิวของตัวดูดซับมีมากขึ้นและบริเวณที่เกิดการดูดซับมีสูงขึ้น โดยพื้นที่ผิวจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณของแกลบดัดแปร [7] ดังนั้นการเพิ่มปริมาณแกลบดัดแปรจึงมีผลทำให้ร้อยละการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูเพิ่มสูงขึ้น แกลบดัดแปรปริมาณ 1.25 กรัม มีร้อยละการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูใกล้เคียงกับปริมาณ 1.50 กรัม ดังนั้น จึงเลือกใช้แกลบดัดแปรปริมาณเท่ากับ 1.25 กรัม ทำการศึกษาผลความเข้มข้นและอุณหภูมิของการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู

3.2 ผลความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลู

ผลการใช้แกลบดัดแปรปริมาณ 1.25 กรัม อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลู 20, 40, 60, 80 และ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร แสดงในรูปที่ 3 พบว่าที่เวลา 10 นาทีแรก แกลบดัดแปรมีความสามารถในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูเท่ากับ 0.99, 1.54, 2.13, 2.67 และ 3.47



รูปที่ 2 ร้อยละการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูของแกลบดัดแปรปริมาณ $\diamond$ 0.25 $\blacksquare$ 0.50 $\blacktriangle$ 0.75 $\diamond$ 1.00 $\square$ 1.25 และ Δ 1.50 กรัม



รูปที่ 3 ความสามารถในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น $\diamond$ 20 $\blacksquare$ 40 $\blacktriangle$ 60 $\bullet$ 80 และ $\times$ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร

มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ สมดุลการดูดซับเกิดขึ้นที่เวลา 40 นาที มีความสามารถในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูเท่ากับ 1.41, 2.55, 3.54, 4.82 และ 6.06 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ การเพิ่มความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลู มีผลทำให้ความสามารถในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากการเพิ่มความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลู เป็นผลทำให้เกิดความแตกต่างระหว่างความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลูในสารละลายกับบริเวณผิวของแกลบดัดแปรเพิ่มสูงขึ้น เกิดแรงขับเคลื่อน

(Driving Force) ที่เพิ่มสูงขึ้น ความสามารถในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูของแกลบดัดแปรจึงสูงขึ้น

3.3 ผลอุณหภูมิของสีย้อมเมทิลีนบลู

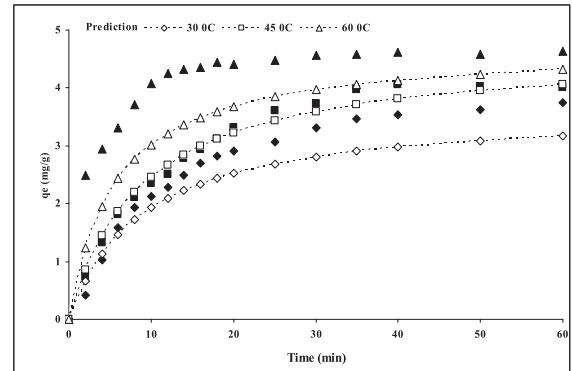
ผลการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู ความเข้มข้น 60 มิลลิกรัมต่อลิตร ใช้แกลบดัดแปรปริมาณ 1.25 กรัม เปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของสีย้อมเมทิลีนบลูเป็น 30, 45 และ 60 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 4 พบว่า ในช่วง 10 นาทีแรก ความสามารถในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว มีค่า 2.13, 2.36 และ 4.08 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ หลังจากนั้นความสามารถในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูเริ่มลดลง และเข้าสู่สมดุล ซึ่งเกิดในเวลาประมาณ 40 นาที มีความสามารถในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูเท่ากับ 3.54, 4.06 และ 4.61 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ

ความสามารถในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูเกิดขึ้นได้น้อยที่อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากพลังงานจลน์ของสีย้อมเมทิลีนบลูมีปริมาณน้อย ดังนั้นจึงมีโอกาสน้อยมากและอาจจะต้องใช้เวลานาน สำหรับสีย้อมเมทิลีนบลูที่จะดูดซับบนแกลบดัดแปร ในขณะที่การเพิ่มอุณหภูมิ มีผลทำให้มีการเคลื่อนที่ได้มากขึ้นของสีย้อมเมทิลีนบลู พลังงานจลน์ของสีย้อมเมทิลีนบลูมีค่าสูงกว่าพลังงานศักย์ ดังนั้นจึงเกิดแรงดึงดูดระหว่างแกลบดัดแปรกับสีย้อมเมทิลีนบลู [5]

3.4 ไอโซเทอมของการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู

ไอโซเทอมของการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู ด้วยแกลบดัดแปร เป็นการหาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสีย้อมเมทิลีนบลูที่ถูกดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักของแกลบดัดแปรกับความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลูที่เหลืออยู่ที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิที่คงที่ เพื่อหาไอโซเทอมที่เหมาะสม และใช้อธิบายลักษณะการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูของแกลบดัดแปร แบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ เขียนได้ดังสมการที่ 3 [8]

$$q_e = \frac{q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$



รูปที่ 4 ความสามารถในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูที่อุณหภูมิ ♦ 30 ■ 45 และ ▲ 60 องศาเซลเซียส

แบบจำลองไอโซเทอมสมการเส้นตรงของการดูดซับแบบแลงเมียร์ สามารถเขียนได้ดังสมการที่ 4

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_0} + \frac{1}{K_L q_0} \frac{1}{C_e} \quad (4)$$

เมื่อ q_0 หมายถึงปริมาณสูงสุดของสีย้อมเมทิลีนบลูที่สามารถดูดซับแบบชั้นเดียวต่อปริมาณแกลบดัดแปร (มิลลิกรัมต่อกรัม) และ K_L หมายถึงค่าคงที่แลงเมียร์ (ลิตรต่อมิลลิกรัม)

เมื่อนำข้อมูลผลปริมาณแกลบดัดแปรมาเขียนความสัมพันธ์ระหว่าง $1/q_e$ กับ $1/C_e$ ควรได้กราฟเส้นตรง โดยค่า q_0 หาได้จากจุดตัดแกนตั้ง และความชันของเส้นตรงหาค่า K_L ได้

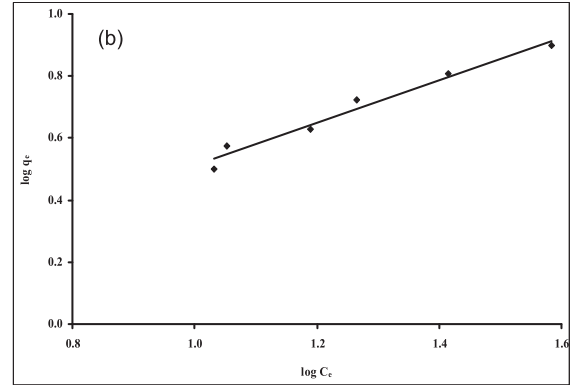
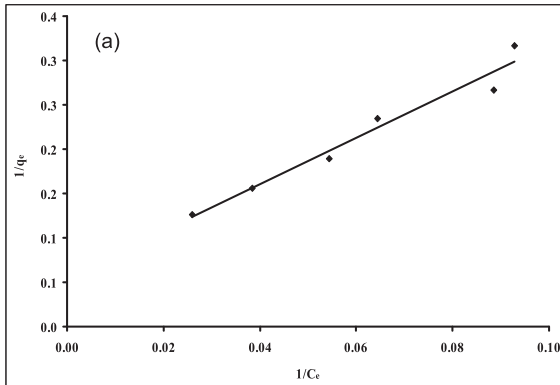
เมื่อพิจารณาแบบจำลองไอโซเทอมของการดูดซับแบบฟรุนดลิช เขียนได้ดังสมการที่ 5 [8]

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

แบบจำลองของไอโซเทอมสมการเส้นตรงแบบฟรุนดลิช เขียนได้ดังสมการที่ 6

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

เมื่อ K_F หมายถึงค่าคงที่ฟรุนดลิช (ลิตรต่อมิลลิกรัม) และ $1/n$ หมายถึงปัจจัยที่แสดงความไม่เป็นเนื้อเดียวกัน



รูปที่ 5 ไอโซเทอมการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูของแกลบดัดแปร (a) แบบลงเมียร์ และ (b) แบบฟรุนดลิช

ตารางที่ 1 ค่าคงที่ไอโซเทอมแบบแลงเมียร์และฟรุนดลิช

Langmuir isotherm					Flundlich isotherm				
q_0 (mg/g)	K_L (L/mg)	$q_{e,m}$ (mg/g)	R^2	χ^2	K_F (mg/g)(L/mg) $^{1/n}$	$1/n$	$q_{e,m}$ (mg/g)	R^2	χ^2
17.99	0.0212	3.46	0.9631	1.95	1.50	0.687	7.92	0.9704	0.44

$$q_e = 1.50C_e^{0.687}$$

Alkan และคณะ [9] ได้อธิบายค่าคงที่ n ในสมการ ฟรุนดลิช สามารถบอกได้ 3 กรณี ได้แก่ เมื่อ $n = 1$ แสดงให้เห็นถึงมีสิ่งขวางกั้นระหว่างตัวดูดซับและ ตัวถูกดูดซับ โดยไม่ขึ้นกับความเข้มข้น เมื่อ $1/n$ น้อยกว่าหนึ่ง แสดงว่าการดูดซับเป็นไอโซเทอมแบบ แลงเมียร์ และเมื่อ $1/n$ มากกว่าหนึ่ง แสดงว่าการดูดซับ เกิดขึ้นร่วมกัน

ค่า Chi-square (χ^2) เขียนได้ดังสมการที่ 7 [10]

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{e,e} - q_{e,m})^2}{q_{e,m}} \quad (7)$$

เมื่อ $q_{e,e}$ หมายถึงความสามารถในการดูดซับสีย้อม เมทิลีนบลูที่สถานะสมดุล ที่ได้จากการทดลอง (มิลลิกรัมต่อกรัม) และ $q_{e,m}$ หมายถึงความสามารถในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูที่สถานะสมดุลที่ได้จากการคำนวณ (มิลลิกรัมต่อกรัม)

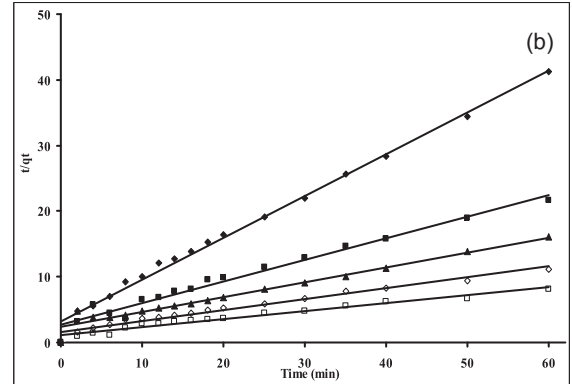
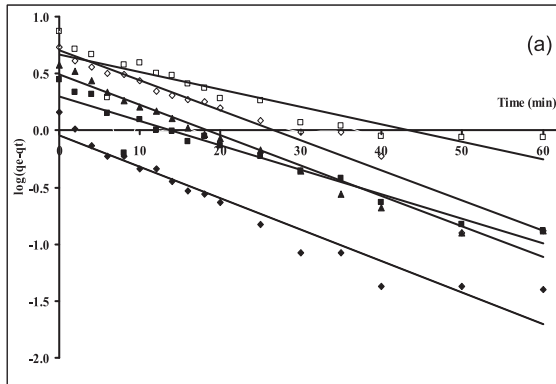
ไอโซเทอมการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูโดยใช้ แกลบดัดแปร เมื่อใช้สมการแลงเมียร์และฟรุนดลิช แสดง ในรูปที่ 5 (a) และ (b) ตามลำดับ ในขณะที่ค่าคงที่ของ

แลงเมียร์และฟรุนดลิช แสดงในตารางที่ 1 ความถูกต้อง ของไอโซเทอมจากการดูดซับ พิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์ สหสัมพันธ์ มีความใกล้เคียง 1 มากที่สุด และ Chi-square (χ^2) มีค่าน้อยที่สุด พบว่าสอดคล้องกับสมการฟรุนดลิช มากกว่าสมการแลงเมียร์ อธิบายได้ว่า การดูดซับเกิดขึ้น จากแรงดึงดูดเป็นแรงทางเคมีที่ไม่สามารถผันกลับได้ นอกจากนั้น ผลการคำนวณความสามารถในการดูดซับ สีย้อมเมทิลีนบลูได้จากสมการ ฟรุนดลิชมีปริมาณ เท่ากับ 7.92 มิลลิกรัมต่อกรัม ยังมีค่าใกล้เคียงกับ ผลการทดลองมีค่าเท่ากับ 6.06 มิลลิกรัมต่อกรัม มากกว่า สมการแลงเมียร์ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 3.46 มิลลิกรัมต่อกรัม การดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูของแกลบดัดแปร สามารถ อธิบายขั้นตอนการดูดซับที่เกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง เป็นลำดับ ได้ดังนี้ [11]

ก) การเคลื่อนที่ของเมทิลีนบลูจากสารละลาย ผ่านชั้นของเหลวไปสู่ผิวภายนอกของแกลบดัดแปร

ข) เมทิลีนบลูแพร่เข้าไปภายในรูของแกลบดัดแปร

ค) การดูดซับของเมทิลีนบลูภายในรูพรุนของ แกลบดัดแปร



รูปที่ 6 จลนศาสตร์การดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูความเข้มข้น $\blacklozenge$ 20 $\blacksquare$ 40 $\blacktriangle$ 60 $\diamond$ 80 และ $\square$ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร
(a) Pseudo-first Order และ (b) Pseudo-second Order

ปริมาณของแกลบดัดแปรที่ต้องการใช้ต่อปริมาณน้ำเสีย (Rice Husk Used Rate, RUR) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 8 [12]

$$RUR = \frac{(C_I - C_E)}{q_{e(F)}} \quad (8)$$

เมื่อ RUR หมายถึง ปริมาณของแกลบดัดแปรที่ต้องการใช้ต่อปริมาณน้ำเสีย (กรัมต่อลิตร) C_I หมายถึง ความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลูที่เข้ากระบวนการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อลิตร) C_E ความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลูที่ออกจากกระบวนการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อลิตร) และ $q_{e(F)}$ หมายถึง ความสามารถในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูที่คำนวณได้จากสมการฟรุนดลิช (มิลลิกรัมต่อกรัม)

ดังนั้น ปริมาณของแกลบดัดแปรที่ต้องการใช้ต่อปริมาณน้ำเสียของการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูเมื่อสมดุลการดูดซับสอดคล้องกับสมการฟรุนดลิชแทนค่าลงไปในสมการ 8 มีค่าเท่ากับ

$$RUR = \frac{(C_I - C_E)}{1.50 \times C_e^{0.687}}$$

3.5 จลนศาสตร์การดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู

การศึกษาอัตราเร็วปฏิกิริยาของการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยแกลบดัดแปรใช้แบบจำลอง Pseudo-

first Order และ Pseudo-second Order สมการ Pseudo-first Order แสดงได้ดังสมการที่ 9 [13]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (9)$$

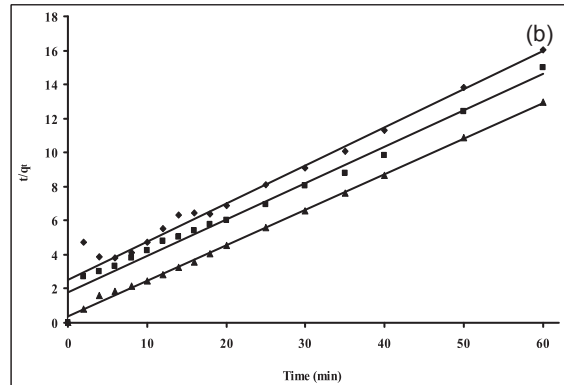
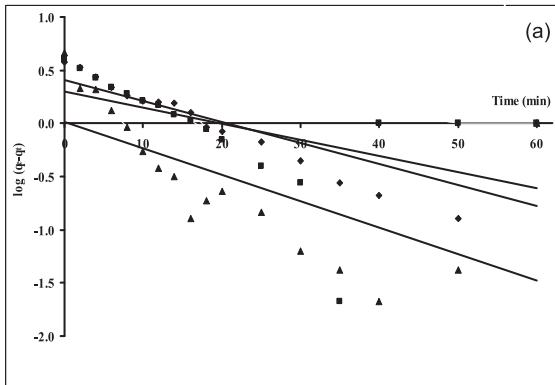
อินทิเกรตสมการที่ 9 ที่สภาวะ $t = 0$ ถึง $t > 0$ ($q_t = 0$ ถึง $t > 0$) สมการเส้นตรงของ Pseudo-first Order แสดงดังสมการที่ 10

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (q_e - q_t) - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (10)$$

เมื่อ q_t หมายถึงความสามารถในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูต่อปริมาณแกลบดัดแปรที่เวลาใดๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม) k_1 หมายถึงค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่ง (ต่อนาที) และ t หมายถึงเวลาที่ใช้ในการดูดซับ (นาที) เมื่อนำข้อมูลจากการศึกษาผลความเข้มข้นและอุณหภูมิของการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูมาเขียนความสัมพันธ์ระหว่าง $\log (q_e - q_t)$ กับ t ได้กราฟเส้นตรง ดังแสดงในรูปที่ 6 (a) และ 7 (a) ตามลำดับ ค่าคงที่อัตราเร็วของ Pseudo-first Order (k_1) หาได้จากความชันและ q_e (cal) หาได้จากจุดตัดของเส้นตรง ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 2 และ 3 ตามลำดับ

สมการ Pseudo-second Order แสดงดังสมการที่ 11 [14]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (11)$$



รูปที่ 7 จลนศาสตร์การดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูของอนุกรม 30 45 และ 60 องศาเซลเซียส (a) Pseudo-first Order และ (b) Pseudo-second Order

อินทิเกรตสมการที่ 11 ที่เวลา $t = 0$ ถึง $t = t$ และ $q_t = 0$ ถึง $q_t = q_e$ สมการเส้นตรง Pseudo-second Order แสดงดังสมการที่ 12

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (12)$$

เมื่อ k_2 หมายถึงค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับที่สอง (กรัมต่อมิลลิกรัม - นาที)

เมื่อนำข้อมูลผลความเข้มข้นและอุณหภูมิของการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู มาเขียนความสัมพันธ์ระหว่าง t/q_t กับ t จะได้กราฟเส้นตรง ดังแสดงในรูปที่ 6 (b) และ 7 (b) ตามลำดับ มีค่าความชันเป็น $1/q_e$ และจุดตัดแกนตั้งสามารถหาค่าคงที่ k_2 ดังแสดงในตารางที่ 2 และ 3 ตามลำดับ

ความถูกต้องของสมการจลนศาสตร์พิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) ที่เข้าใกล้หนึ่ง ความสามารถในการดูดซับที่เปรียบเทียบจากผลการทดลองและผลจากการคำนวณ และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard Deviation, S.D.) ที่เข้าใกล้ศูนย์ [15] เขียนได้ดังสมการที่ 13

$$S.D. = \sqrt{\frac{\sum \left[\frac{q_{t,exp} - q_{t,cal}}{q_{t,exp}} \right]^2}{n-1}} \quad (13)$$

เมื่อ S.D. หมายถึงค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard Deviation) $q_{t,exp}$ หมายถึงความสามารถในการดูดซับที่เป็นผลจากการทดลอง (มิลลิกรัมต่อกรัม) $q_{t,cal}$ หมายถึงความสามารถในการดูดซับที่เป็นผลจากการคำนวณ (มิลลิกรัมต่อกรัม) และ n หมายถึงจำนวนจุดของข้อมูล

ผลการทดลอง พบว่าสมการจลนศาสตร์ของ Pseudo-second Order มีความเป็นเส้นตรงมากกว่า Pseudo-first Order ในขณะเดียวกัน ผลการคำนวณค่าความสามารถในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูของสมการ Pseudo-second Order มีความใกล้เคียงกับผลการทดลองมากกว่าสมการ Pseudo-first Order นอกจากนั้น ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของสมการ Pseudo-second Order มีค่าน้อยกว่าสมการ Pseudo-first Order ดังนั้นจึงลงความเห็นว่า การดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูของแกลบดัดแปรเป็นไปตาม Pseudo-second Order จึงเป็นการดูดซับที่เกิดจากแรงทางเคมี

เนื่องด้วยการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูของแกลบดัดแปรสอดคล้องกับปฏิกิริยาอันดับสอง การทำนายความสามารถในการดูดซับโดยใช้ค่าคงที่อัตราเร็วของ Pseudo-second Order เขียนได้ดังสมการที่ 14 [16]

$$q_t = \frac{t k_2 q_e^2}{1 + t k_2 q_e} \quad (14)$$

ตารางที่ 2 ค่าความสามารถและค่าคงที่อัตราเร็วการดูดซับเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมเมทิลีนบลู

ความเข้มข้น (mg/L)	q_e (exp)	Pseudo-first Order				Pseudo-second Order					k_i	
		q_e (cal)	k_1	R^2	S.D.	q_e (cal)	k_2	R^2	h	S.D.	k_{i1}	k_{i2}
20	1.45	0.92	0.017	0.9336	0.094	1.57	0.125	0.9923	0.308	0.021	0.29	0.05
40	2.78	1.97	0.009	0.9281	0.075	3.09	0.042	0.9707	0.401	0.029	0.47	0.21
60	3.75	3.03	0.012	0.9711	0.050	3.64	0.031	0.9997	0.410	0.008	0.63	0.22
80	5.41	5.09	0.013	0.9561	0.015	5.67	0.019	0.9686	0.611	0.012	0.87	0.48
100	7.37	4.62	0.007	0.8346	0.096	8.02	0.015	0.9593	0.965	0.023	1.2	0.68

ตารางที่ 3 ค่าความสามารถและค่าคงที่อัตราเร็วการดูดซับเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของสีย้อมเมทิลีนบลู

อุณหภูมิ (°C)	q_e (exp)	Pseudo-first Order				Pseudo-second Order					k_i	
		q_e (cal)	k_1	R^2	S.D.	q_e (cal)	k_2	R^2	h	S.D.	k_{i1}	k_{i2}
30	3.75	3.03	0.012	0.9711	0.050	3.64	0.031	0.9997	0.410	0.008	0.63	0.22
45	4.00	2.04	0.007	0.2654	0.127	4.66	0.024	0.9756	0.521	0.043	0.73	0.14
60	4.21	1.89	0.008	0.3565	0.142	4.72	0.038	0.9898	0.847	0.031	0.83	0.13

ผลการทำนายความสามารถในการดูดซับ เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นและอุณหภูมิของสีย้อมเมทิลีนบลู ดังแสดงในรูปที่ 3 และ 4 ตามลำดับ พบว่าความสามารถในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูที่ได้จากการทำนายมีความใกล้เคียงกับผลการทดลอง

อัตราเร็วในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับ (h) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 15 [17]

$$h = k_2 q_e^2 \quad (15)$$

เมื่อ h หมายถึงอัตราเร็วในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม-นาที่)

อัตราเร็วในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูมีแนวโน้มสูงขึ้นจาก 0.308 ถึง 0.965 มิลลิกรัมต่อกรัม-นาที่ เมื่อความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลูเพิ่มสูงขึ้นจาก 20 ถึง 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ดังแสดงในตารางที่ 2 ในขณะที่ผลอุณหภูมิของการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นจาก 0.410 ถึง 0.847 มิลลิกรัมต่อกรัม-นาที่ เมื่ออุณหภูมิของสีย้อมเมทิลีนบลูเพิ่มสูงขึ้นจาก 30 ถึง 60 องศาเซลเซียส ดังแสดงในตารางที่ 3 อัตราเร็วของการดูดซับในช่วงเริ่มต้นมีค่า

เพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลู เนื่องจากความเข้มข้นที่เพิ่มสูงขึ้น มีแรงขับเคลื่อนที่สูงขึ้นเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วในอัตราเร็วของการดูดซับเมทิลีนบลู

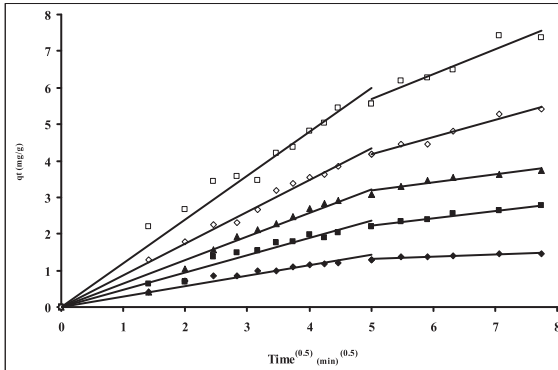
3.6 กลไกการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู

สมการ Intraparticle Diffusion ใช้ในการศึกษา กลไกการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูโดยใช้แบบจำลองแสดงดังสมการที่ 16 [18]

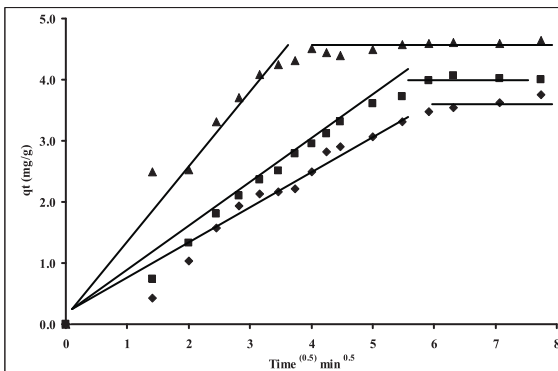
$$q_t = k_i t^{1/2} \quad (16)$$

เมื่อ k_i หมายถึง ค่าคงที่อัตราเร็วของการแพร่สีย้อมเมทิลีนบลูเข้าไปภายในรูพรุนของแบบจำลอง (มิลลิกรัมต่อกรัม - นาที่^{0.5})

นำข้อมูลจากการศึกษาผลความเข้มข้นและอุณหภูมิของการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูมาเขียนความสัมพันธ์ระหว่าง q_t กับ $t^{1/2}$ จะได้กราฟที่มีความชัน 2 ค่า ดังแสดงในรูปที่ 8 และรูปที่ 9 ตามลำดับ ค่าความชันเป็น k_i แสดงในตารางที่ 2 และตารางที่ 3 ตามลำดับ



รูปที่ 8 Intraparticle Diffusion การดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูความเข้มข้น $\blacklozenge$ 20 $\blacksquare$ 40 $\blacktriangle$ 60 $\blacklozenge$ 80 และ $\square$ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร



รูปที่ 9 Intraparticle Diffusion การดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูอุณหภูมิ $\blacklozenge$ 30 $\blacksquare$ 45 และ $\blacktriangle$ 60 องศาเซลเซียส

k_i แสดงค่าคงที่อัตราเร็วของการแพร่ของสีย้อมเมทิลีนบลูเข้าไปภายในรูพรุนของแกลบดัดแปร พบว่าการดูดซับเกิดขึ้นสองขั้นตอน ในขั้นแรก (k_{i1}) เกิดขึ้นมากกว่าในขั้นที่สอง (k_{i2}) โดยในขั้นแรก การดูดซับเกิดขึ้นอย่างทันทีทันใด เนื่องจากมีปริมาณของสีย้อมเมทิลีนบลูอยู่อย่างมากมาย เป็นผลของ Boundary Layer/Film Diffusion ในขณะที่ขั้นที่สอง เป็นสมดุลของการดูดซับเนื่องมาจากความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลูมีปริมาณลดต่ำลง เป็นผลของ Intraparticle/Pore Diffusion [19]

3.7 พารามิเตอร์ทางเทอร์โมเคมี

ในการทดลองนี้ มีพารามิเตอร์ทางเทอร์โมเคมี ได้แก่ การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของการดูดซับ (ΔH^0) การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของการดูดซับ (ΔS^0) และการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ (ΔG^0) ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

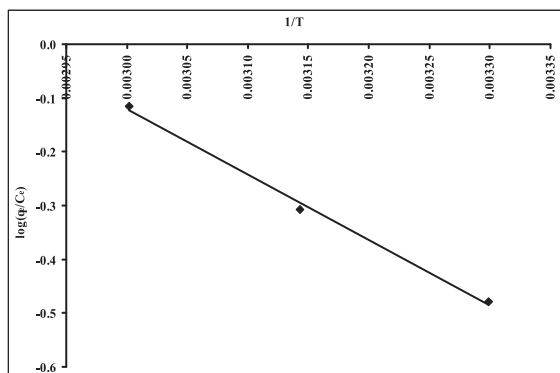
การคำนวณหาค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี เอนโทรปี และพลังงานอิสระของกิบส์ สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 17 และ 18 ตามลำดับ [20]

$$\log \frac{q_e}{C_e} = \frac{\Delta S^0}{2.303R} - \frac{\Delta H^0}{2.303RT} \quad (17)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (18)$$

เมื่อ ΔH^0 หมายถึงการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของการดูดซับ (กิโลจูลต่อโมล) ΔS^0 หมายถึงการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของการดูดซับ (จูลต่อโมล-เคลวิน) ΔG^0 หมายถึงการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ (กิโลจูลต่อโมล) R หมายถึงค่าคงที่ของก๊าส (8.314 จูลต่อโมล-เคลวิน) และ T หมายถึงอุณหภูมิ (เคลวิน)

เมื่อนำผลการทดลอง การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในช่วง 30 ถึง 60 องศาเซลเซียส ของการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูความเข้มข้น 60 มิลลิกรัมต่อลิตร มาเขียนความสัมพันธ์ระหว่าง $\log q_e/C_e$ กับ $1/T$ ดังแสดงในรูปที่ 10 จะได้กราฟเส้นตรงที่มีค่าความชันเท่ากับ $\Delta H^0/2.303R$ และจุดตัดแกนตั้ง เท่ากับ $\Delta S^0/2.303R$ ค่าพารามิเตอร์ทางเทอร์โมเคมีแสดงในตารางที่ 4 พบว่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีมีค่าเป็นลบ แสดงว่าการดูดซับเป็นแบบปฏิกิริยาคายความร้อน การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีมีค่าเป็นบวก อธิบายได้ว่า กระบวนการดูดซับที่เกิดขึ้น มีความไม่เป็นระเบียบ เนื่องจากผลของ Degree of Freedom เพิ่มขึ้นที่บริเวณรอยต่อของแข็งของเหลวในระหว่างที่เกิดการดูดซับ การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ มีค่าเป็นลบ แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาการดูดซับเกิดได้เอง



รูปที่ 10 ความสัมพันธ์ระหว่าง $1/T$ กับ $\log(q_e/C_e)$
การดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูของแกลบดัดแปร

ตารางที่ 4 ค่าพารามิเตอร์ทางเทอร์โมเคมีของการดูดซับ
สีย้อมเมทิลีนบลูของแกลบดัดแปร

ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol-K)	ΔG^0 (kJ/mol)		
		30 °C	45 °C	60 °C
-23.322	67.585	-43.841	-44.856	-45.871

4. สรุป

การดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู โดยใช้แกลบดัดแปร เป็นตัวดูดซับ พบว่าความเข้มข้นเริ่มต้นและอุณหภูมิของสีย้อมเมทิลีนบลูที่เพิ่มสูงขึ้น ไอโซเทอมการดูดซับสอดคล้องกับสมการฟรุนดลิช จลนศาสตร์ของการดูดซับสอดคล้องกับสมการ Pseudo-second Order อธิบายได้ว่าเป็นการดูดซับทางเคมีที่ใช้อิเล็กตรอนร่วมกันระหว่างแกลบดัดแปรและสีย้อมเมทิลีนบลู อัตราเร็วของการดูดซับในช่วงเริ่มต้นมีค่าสูงขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลู เนื่องจากความเข้มข้นที่เพิ่มสูงขึ้นมีแรงขับเคลื่อนที่สูงขึ้น กลไกการดูดซับเกิดขึ้นสองขั้นตอน โดยในขั้นแรกการดูดซับเกิดขึ้นอย่างทันทีทันใด ในขณะที่ขั้นที่สองเป็นสมดุลของการดูดซับ การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีมีค่าเท่ากับ -23.322 กิโลจูลต่อโมล เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์มีค่าเฉลี่ย -44.856 กิโลจูลต่อโมล อธิบายว่าการดูดซับสามารถเกิดขึ้นได้เอง

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับเงินทุนสนับสนุนจาก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ (มจพ.)

เอกสารอ้างอิง

- [1] G. McKay, J.F. Porter, and G.R. Prasad, "The removal of dye column from aqueous solution by adsorption on low-cost materials," *Water, Air and Soil Pollution*, vol. 114, pp. 423-438, 1999.
- [2] F. Banat, S. Al-Asheh, R. Al-Ahmad, and F. Bni-Khalid, "Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal," *Bioresource Technology*, vol. 98, pp. 3017-3025, 2007.
- [3] R. Han, Y. Wang, W. Yu, W. Zou, J. Shi, and H. Lin, "Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column," *Journal of Hazardous Materials*, vol.141, pp. 713-718, 2007.
- [4] F. Ferrero, "Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 142, pp. 144-152, 2007.
- [5] รวิินทร์ สุทธะนันท์ และ โกวิทย์ ปิยะมั่งคลา, "จลนศาสตร์และเทอร์โมไดนามิกส์การดูดซับเมทิลีนบลูโดยใช้เปลือกถั่วลิสง," *วารสารวิจัยและพัฒนา มจร.*, ปีที่ 31, ฉบับที่ 4, หน้า 751-763, 2551.
- [6] นคร ทิพย์าวงศ์, *เทคโนโลยีการแปลงสภาพชีวมวล*, กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์ ส.ส.ท., 2553, หน้า 12-18.
- [7] D. Özer, G. Dursun, and A. Özer, "Methylene blue adsorption from aqueous solution by dehydrated peanut hull," *Journal of Hazardous Materials*, vol.144, pp.171-179, 2007.
- [8] L.D. Benefield, J.F. Judkins, and B.L. Weand, *Process chemistry for water and wastewater*



- treatment, New Jersey: Prentice Hall, 1982, pp. 202-209.
- [9] M. Alkan, S. çelikçapa, Ö. Demirbaş, M. Doğan, "Removal of reactive blue 221 and acid blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite," *Dyes and Pigments*, vol. 65, pp. 251-259, 2005.
- [10] N.A. Oladoja and A.K. Akinlabi, "Congo red biosorption on palm kernel seed coat," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 48, pp. 6188-6196, 2009.
- [11] M.I. El-khaiary, "Kinetics and mechanism of adsorption of methylene blue from aqueous solution by nitric-acid treated water-hyacinth," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 147, pp. 28-36, 2007.
- [12] C.C. Lee and S.D. Lin, *Handbook of environmental engineering calculations*, McGraw-Hill, New York, 1999, pp. 1.420-1.423.
- [13] B.H. Hameed, "Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste," *Journal of hazardous materials*, vol. 154, pp. 204-212, 2008.
- [14] Y.S. Ho and G. McKay, "Sorption of dye from aqueous solution by peat," *Chemical Engineering Journal*, vol. 70, pp. 115-124, 1998.
- [15] M. Özacar, "Contact time optimization of two-stage batch adsorber design using second-order kinetic model for the adsorption of phosphate onto alunite," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 137, pp.218-225, 2006.
- [16] V.C. Srivastava, M.M. Swamy, I.D. Mall, B. Prasad, and I.M. Mishra, "Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics," *Colloids and Surface A*, vol. 272, pp. 89-104, 2006.
- [17] Y.S. Ho and G. McKay, "Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 76, pp.183-191, 1998.
- [18] E. Lorenc-Grabowska and G. Gryglewicz, "Adsorption characteristics of congo red on coal-base mesoporous activated carbon," *Dyes and Pigments*, vol. 74, pp. 34-40, 2007.
- [19] J.X. Lin, S.L. Zhan, M.H. Fang, X.Q. Qian, and H. Yang, "Adsorption of basic dye from aqueous solution onto fly ash," *Journal of Environmental Management*, vol. 87, pp.193-200, 2008.
- [20] U.R. Lakshmi, V.C. Srivastava, I.D. Mall, and D.H. Lataye, "Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for indigo carmine dye," *Journal of Environmental Management*, vol. 90, pp. 710-720, 2009.