

การดูดซับตะกั่ว (Pb^{2+}) โดยใช้แกลบและแกลบที่ปรับสภาพ

Adsorption of Lead (Pb^{2+}) Using Rice Husk and Modified Rice Husk

นิธิศ นามชารี¹, ปานใจ สื่อประเสริฐสิทธิ์²

Nitit Namcharee¹, Panjai Saueprasearsit²

บทคัดย่อ

งานวิจัยมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการดูดซับตะกั่วโดยใช้แกลบและแกลบที่ปรับสภาพทางเคมีด้วยกระบวนการ Alkali-Acid Modification โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และสารละลายกรดซัลฟิวริกด้วยความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา การทดลองทั้งหมดอยู่ในรูปแบบที่ละเท โดยปัจจัยการดูดซับที่ทำการศึกษประกอบด้วย ค่าความเป็นกรด-ด่าง ระยะเวลาสัมผัส ความเข้มข้นของสารละลายตะกั่วเริ่มต้น และอุณหภูมิ ผลจากการศึกษาปัจจัยการดูดซับที่ได้จะนำมาใช้ในการศึกษากลไกการดูดซับ (ไอโซเทอร์มของการดูดซับ จลนศาสตร์การดูดซับ เทอร์โมไดนามิกส์การดูดซับ) และการคายซับ

ผลการศึกษาพบว่า สภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับ คือ ที่ค่าความเป็นกรดต่างเท่ากับ 5 ระยะเวลาสัมผัส 120 นาที ความเข้มข้นของสารละลายตะกั่วเริ่มต้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร และอุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ณ สภาวะดังกล่าวความสามารถในการดูดซับตะกั่วของตัวดูดซับทั้งสองมีค่าเท่ากับ 2.98 mg/g และ 3.06mg/g ตามลำดับ และจากการศึกษากลไกการดูดซับ พบว่า การดูดซับตะกั่วของตัวดูดซับทั้งสองเป็นแบบ Monolayer ล้อมรอบตัวดูดซับ โดยขั้นตอนในการเคลื่อนที่ของไอออนตะกั่วผ่านชั้นฟิล์มของเหลวและแพร่ผ่านเข้าไปในรูพรุนเป็นขั้นตอนในการควบคุมอัตราเร็วของการดูดซับ และการดูดซับที่เกิดขึ้นสามารถเกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติและเป็นการปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic Reaction) นอกจากนี้ การศึกษาการคายซับพบว่า ประสิทธิภาพการคายซับของแกลบมีค่าต่ำแตกต่างจากประสิทธิภาพของแกลบปรับสภาพมีค่าสูง ดังนั้นแกลบจึงเหมาะสมที่จะบำบัดโดยฝังกบอย่างปลอดภัย ในขณะที่แกลบปรับสภาพมีความเป็นไปได้ที่นำกลับตะกั่วกลับมาใช้ใหม่ได้

คำสำคัญ: ตะกั่ว, การดูดซับ, แกลบ

¹ นิสิตระดับปริญญาโท, หลักสูตรเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อม, คณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

² อาจารย์, คณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

¹ Master Degree's Student, Faculty of Environment and Resource Studies, Mahasarakham University, Kantharawichai District, Maha Sarakham, 44150, Thailand. Max.nitit@gmail.com

² Lecturer, Faculty of Environment and Resource Studies, Mahasarakham University, Kantharawichai District, Maha Sarakham, 44150, Thailand. panjai@msu.ac.th



Abstract

This research aimed to study adsorption of lead (Pb^{2+}) using rice husk (RH) and modified rice husk (MRH) which used Alkali-Acid modification with sodium hydroxide solution and citric acid in combination with heat as a catalyst. All experiments were carried out in the batch technique. Studied adsorption factors consisted of pH, contact time, initial Pb^{2+} concentration, and temperature. The results of all factors were used to study adsorption mechanisms (adsorption isotherms, adsorption kinetics, and adsorption thermodynamics) and desorption. The results discovered that the optimal condition was pH 5, contact time 120 min, 50 mg/l of initial Pb^{2+} concentration, and $30^{\circ}C$. In this condition, the adsorption capacity was 2.98 mg/g and 3.06 mg/g. The results indicated that adsorbed Pb^{2+} was in form of monolayer on both adsorbents. Moving of Pb^{2+} passed liquid film and intra-particle diffusion controlled the adsorption rates. The adsorption was spontaneous reaction and exothermic reaction. Moreover, the results of desorption presented that desorption capacity of rice husk was low while desorption capacity of modified rice husk was high. Thus, spent rice husk should be deposited in the secure landfill while spent modified rice husk should be released Pb^{2+} for recovering.

Keywords: lead, adsorption, rice husk

บทนำ

ปัจจุบันปัญหาการปนเปื้อนของสารโลหะหนักลงในแหล่งน้ำตามธรรมชาติ จัดว่าเป็นปัญหาสิ่งแวดล้อมที่สำคัญที่กำลังทวีความรุนแรงเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ทั้งนี้ อาจเป็นผลต่อการเจริญเติบโตของภาคอุตสาหกรรมที่มีการนำสารโลหะหนักมาใช้เป็นวัตถุดิบในกระบวนการผลิต สำหรับตะกั่ว (Pb^{2+}) จัดว่าเป็นโลหะหนักที่เป็นที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ เป็นจำนวนมาก เช่น อุตสาหกรรมการผลิตแบตเตอรี่ อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ จากการตะกั่วถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางดังกล่าวทำให้เกิดโอกาสที่โลหะหนักเหล่านี้จะปนเปื้อนลงในน้ำทิ้งที่ถูกปล่อยออกสู่แหล่งน้ำตามธรรมชาติมีค่าสูง ซึ่งจากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่ามีตะกั่วส่งผลกระทบต่อสุขภาพอนามัยของมนุษย์และสิ่งแวดล้อมค่อนข้างรุนแรง คือ จะทำให้เกิดอาการทางประสาท หงุดหงิด อ่อนเพลีย และคลื่นคลั่ง² จากผลกระทบดังกล่าวทำให้เกิดความคิดในการหาวิธีหรือแนวทางในการกำจัด ตะกั่วในน้ำเสียก่อนปล่อยลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ สามารถทำได้หลายวิธี เช่น การตกตะกอนทางเคมี (Chemical precipitation) การกรองเยื่อกรองแบบผันกลับ (Reverse Osmosis) การเปลี่ยนแปลงไอออน (Ion exchange) โดยวิธีที่นิยมใช้

กันทั่วไปคือ การตกตะกอนทางเคมี แต่อย่างไรก็ตามวิธีดังกล่าวมีค่าใช้จ่ายของสารเคมีที่สูง และต้องใช้บุคลากรที่มีความรู้เชิงเทคนิคขั้นสูง ตลอดจนจะต้องหาวิธีกำจัดตะกอนทางเคมีในขั้นตอนสุดท้ายทำให้ต้องเสียค่าใช้จ่ายเพิ่มในงานวิจัยผู้วิจัยจึงได้เลือกวิธีดูดซับ (Adsorption) มาใช้ในการบำบัดตะกั่ว ทั้งนี้เนื่องจากเป็นวิธีที่ใช้หลักการขั้นพื้นฐานที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อน และไม่ต้องอาศัยบุคลากรที่มีความรู้เชิงเทคนิคขั้นสูง โดยทั่วไปในการดูดซับโลหะหนักนั้นวัตถุดิบที่นิยมใช้เป็น ตัวดูดซับ (Adsorbent) คือ ถ่านกัมมันต์ (Activated Carbon) แต่เนื่องจากในกระบวนการที่ได้มาของถ่านกัมมันต์นั้นจำเป็นต้องใช้อุณหภูมิสูงเป็นผลให้เป็นการใช้พลังงานในปริมาณมากผู้วิจัยให้ความสำคัญกับการใช้วัสดุอื่นทดแทนถ่านกัมมันต์ คือ แกลบ ที่จัดว่าเป็นสารลิกโนเซลลูโลส (Lignocellulose) มีโครงสร้างประกอบด้วย เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน³ซึ่งเมื่อพิจารณาโครงสร้างดังกล่าวพบว่า มีกลุ่มฟังก์ชันนอล คือ ไฮดรอกซิล (OH) และคาร์บอกซาลิก (COO^-) เป็นจำนวนมากจึงมีความเป็นไปได้ที่จะสามารถดูดซับโลหะหนักที่มีประจุบวกได้อย่างมีประสิทธิภาพ นอกจากนี้ งานวิจัยนี้ได้มีการศึกษาผลของการปรับสภาพต่อประสิทธิภาพการดูดซับ จาก

งานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า การใช้โซเดียม ไฮดรอกไซด์ (NaOH) ในการปรับสภาพจะช่วยไปทำลายพันธะโควาเลนต์ระหว่างลิกนินและเฮมิเซลลูโลส จึงทำให้เพิ่มความสามารถในการดูดซับ นอกจากนี้ยังช่วยย่อยสลายไซและไขมันบนผิวของเซลลูโลส และการให้ความร้อนร่วมกับการใช้กรดซิตริก (Citric acid) จะทำให้เกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเปลี่ยนกลุ่มฟังก์ชันนอลของ OH⁻ ให้เป็น COO⁻ เพิ่มความเป็นประจุลบให้แก่พื้นที่ผิวของตัวดูดซับทำให้ประสิทธิภาพในการดูดซับสูงขึ้น⁵ จากเหตุผลดังกล่าวในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยจึงสนใจที่จะปรับสภาพแกลบด้วยกระบวนการ Alkali-Acid Modification โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ และ กรดซิตริก ในขั้นตอนการศึกษา ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับซึ่งประกอบด้วย ความเป็นกรด-ด่าง ระยะเวลาสัมผัส ความเข้มข้นของสารละลาย ตะกั่วเริ่มต้น และอุณหภูมิ และได้มีการศึกษา ไอโซเทอร์มของการดูดซับ จลนศาสตร์การดูดซับ และเทอร์โมไดนามิกส์การดูดซับ รวมทั้งการคายซับของวัสดุดูดซับ โดยสิ่งที่คาดหวังจากงานวิจัยนี้ คือ สามารถอธิบายปัจจัยที่มีความสำคัญต่อการดูดซับ อธิบายกลไกการดูดซับทั้งในด้านการเคลื่อนที่เข้าไปจับบนตัวดูดซับ การเข้ายึดจับบนตัวดูดซับ และกลไกที่เกี่ยวข้องกับด้านพลังงานของการเกิดปฏิกิริยาการดูดซับ และทราบแนวทางการจัดการที่เหมาะสมของตัวดูดซับหลังผ่านการดูดซับ

อุปกรณ์และวิธีการ

การเตรียมแกลบ

การเตรียมแกลบทำได้โดยการนำแกลบมาล้างด้วยน้ำกลั่น และนำไปอบที่อุณหภูมิ 105°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วทิ้งไว้ให้เย็นในโถดูดความชื้นทำการบดและร่อนผ่านตะแกรงเบอร์ 60 (500 ไมครอน) และ 35 (250 ไมครอน) จากนั้นนำไปเก็บในภาชนะที่มีฝาปิดสนิทเพื่อป้องกันความชื้น

การเตรียมแกลบที่ปรับสภาพทางเคมี

การเตรียมแกลบที่ปรับสภาพทางเคมีทำได้โดยการนำแกลบมาแช่ใน NaOH 0.2 M 4 ลิตร แล้วนำไป

แช่ยาที่ความเร็วรอบ 150 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิห้อง (25°C ± 2) เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยเครื่องเขย่าควบคุมอุณหภูมิทิ้งไว้หนึ่งคืน จากนั้นนำมาล้างด้วยน้ำกลั่นจนค่าความเป็นกรด-ด่างของน้ำที่ผ่านการล้างเท่ากับน้ำกลั่น ทำการกรองและนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำวัสดุดูดซับที่ผ่านการปรับสภาพด้วย NaOH แช่ในกรดซิตริกความเข้มข้น 1 M. ในอัตราส่วน 1 : 7 (กรัม : มิลลิลิตร) นำไปแช่ยาด้วยความเร็ว 200 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นนำมาล้างด้วยน้ำกลั่นจนค่าความเป็นกรด-ด่างของน้ำที่ผ่านการล้างเท่ากับน้ำกลั่น และนำไปอบที่อุณหภูมิ 105°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทำการบดและร่อนผ่านตะแกรงเบอร์ 60 (500 ไมครอน) และ 35 (250 ไมครอน) เก็บในภาชนะที่มีฝาปิดสนิทเพื่อป้องกันความชื้น

การศึกษาคุณสมบัติของวัสดุดูดซับ

คุณสมบัติของแกลบและแกลบปรับสภาพเป็น การศึกษาลักษณะพื้นที่ผิวของวัสดุดูดซับด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) และเครื่อง Surface Area Analyzer (BET) ยี่ห้อ Bel-Japan รุ่น Bel Sorp moni II วิเคราะห์องค์ประกอบโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์หรือ X-ray Diffractometer (XRD) วิเคราะห์ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันโดยใช้เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR) รุ่น Tensor 27

การเตรียมน้ำเสียสังเคราะห์

เตรียมโดยการชั่งเลด(II)ไนเตรด (Pb(NO₃)₂) 1.59 กรัม จากนั้นใช้น้ำกลั่นปรับให้มีปริมาตร 1,000 มิลลิลิตร จะได้สารละลายตะกั่ว (Pb²⁺) เข้มข้น 1,000 มิลลิกรัมต่อลิตร เตรียมไว้สำหรับเจือจางเพื่อใช้ในการศึกษาปัจจัยอื่นๆ

ศึกษาปัจจัยที่เหมาะสมต่อการดูดซับ

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาปัจจัยที่เหมาะสมต่อการดูดซับในรูปแบบการทดลองแบบกะ โดยปัจจัยการดูดซับที่ทำการศึกษาประกอบด้วย ค่า pH (2-7)



ระยะเวลาสัมผัส (0, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 240, 360) ความเข้มข้นของสารละลายตะกั่วเริ่มต้น (5, 10, 25, 50, 100) โดยในการดูดซับใช้แกลบนและแกลบนปรับสภาพเท่ากับ 250-500 ไมครอน ปริมาณตัวดูดซับที่ใช้เท่ากับ 5 กรัมต่อลิตร และความเร็วยรอบในการเขย่าเท่ากับ 150 รอบต่อนาที ของผลสมที่ผ่านการดูดซับจะถูกกรองด้วยกระดาษกรอง Whatman No.42 ทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Atomic absorption spectrophotometry (AAS) ยี่ห้อ Shimadzu aa-6200 การทดลองมีการควบคุมปัจจัยที่ศึกษาโดยการกำหนดชุดควบคุม (Blank) และทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง (Triplicate experiments) ค่าความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้จะถูกนำมาหาประสิทธิภาพการดูดซับโดยคำนวณหาร้อยละการดูดซับด้วยสมการที่ (1)

$$\% \text{Removal} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

เมื่อ C_i = ความเข้มข้นเริ่มต้นของโลหะหนัก (มิลลิกรัมต่อลิตร)

C_f = ความเข้มข้นคงเหลือของโลหะหนัก (มิลลิกรัมต่อลิตร)

ศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับ

ในการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับเป็นการนำผลการศึกษาที่ได้จากการศึกษาผลของค่าความเข้มข้นของสารละลายตะกั่วเริ่มต้นและอุณหภูมิมาทำการศึกษา โดยสมการที่นำมาศึกษาประกอบด้วย สมการแลงเมียร์ (Langmuir Adsorption Isotherm) สมการของฟรูดลิช (Freudlich Adsorption Isotherm) สมการของเทมคิน (Temkin Isotherm) และสมการของดูบินิน-ราดัสเควิช (Dubinin-Radushkevich Isotherm) สมการแบบจำลองไอโซเทอร์มการดูดซับของแลงเมียร์ซึ่งมีสมมติฐานสมการการดูดซับของแลงเมียร์มีสมมติฐานที่ว่าโมเลกุลของตัวดูดซับจะเกิดการดูดซับบนผิวในตำแหน่งที่แน่นอนของตัวดูดซับแต่ละโมเลกุลของตัวดูดซับเกิดการดูดซับบนผิวแบบชั้นเดียวและมีรูปสมการดังสมการที่ 2 และ 3

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m K_L} \quad (2)$$

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

เมื่อ C_e คือความเข้มข้นของสารละลายตะกั่วที่จุดสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร) q_e คือปริมาณของตะกั่วที่ถูกดูดซับต่อปริมาณของแกลบนหรือแกลบนปรับสภาพ (มิลลิกรัมต่อกรัม) q_m คือความสามารถในการดูดซับตะกั่วสูงสุด (มิลลิกรัมต่อกรัม) และ K_L คือค่าคงที่แลงเมียร์ที่อุณหภูมิหนึ่งๆ (ลิตรต่อกรัม) สมการแบบจำลองไอโซเทอร์มของฟรูดลิชซึ่งมีสมมติฐานของการดูดซับที่ว่าพื้นผิวของตัวดูดซับไม่เป็นเนื้อเดียวกันตลอด (พื้นผิวของตัวดูดซับมีลักษณะขรุขระ) พื้นผิวและพลังงานมีการกระจายตัวเป็นแบบเลขชี้กำลัง และมีรูปสมการดังสมการที่ 4 และ 5

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

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (5)$$

เมื่อ K_F คือค่าคงที่ของฟรูดลิช (มิลลิกรัมต่อกรัม) และ n คือค่าคงที่ของฟรูดลิช

สมการแบบจำลองของเทมคินเป็นการอธิบายการดูดซับทางเคมี ซึ่งถูกพัฒนามาจากกระบวนการที่การเปลี่ยนแปลงของความร้อนในการดูดซับและมีรูปสมการดังสมการที่ 6 และ 7

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T C_e \quad (6)$$

$$q_e = \beta \ln K_T + \beta \ln C_e \quad (7)$$

เมื่อ T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์ (K) R คือค่าคงที่ของก๊าซเท่ากับ 8.314 (จูลต่อโมลเคลวิน) K_T คือค่าคงที่สมดุล (kJ/mg) b คือพลังงานการดูดซับ (กิโลจูลต่อโมล) และ β คือค่าคงที่ของเทมคิน (โมล²ต่อกิโลจูล²)

สมการแบบจำลองไอโซเทอร์มของดูบินิน-ราดัสเควิช (Dubinin-Radushkevich Isotherm) เป็นการอธิบายใช้พลังงานในการดูดซับในการอธิบาย คือถ้าใช้พลังงานในการดูดซับน้อยหรือเท่ากับ 8 กิโลจูลต่อโมล แสดงว่าเป็น การดูดซับทางกายภาพ (แรงวานเดอร์วาลส์) และมีรูปสมการดังสมการที่ 8,9 และ 10

$$\ln q_e = \ln q_d \beta \varepsilon^2 \quad (8)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (9)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (10)$$

เมื่อ q_d คือปริมาณสูงสุดของสารที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักตัวของตัวดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม) β คือค่าคงที่ของพลังงานในการดูดซับ (โมล²ต่อกิโลจูล²) ε คือ Polanyi Potential และ E คือพลังงานในการดูดซับ (กิโลจูลต่อโมล)

การศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูดซับ

ในการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับเป็นการนำผลการศึกษาที่ได้จากการศึกษาผลของระยะเวลาสัมผัส (ที่ความเข้มข้นที่แตกต่างกัน) มาทำการศึกษาโดยใช้สมการ Pseudo-First-Order Pseudo-Second-Order และ Intraparticle Diffusion ดังสมการ

สมการ Pseudo-First-Order ดังสมการที่ 11

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (11)$$

เมื่อ q_e คือความสามารถดูดซับ ตะกั่ว ที่จุดสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม) q_t คือความสามารถในการดูดซับ ตะกั่วต่อปริมาณแกลบหรือแกลบปรับสภาพที่เวลาใดๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม) k_1 คือค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (นาที่⁻¹) และ t คือเวลาที่ใช้ในการดูดซับ (นาที่)

สมการ Pseudo-Second-Order ดังสมการที่ 12

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

เมื่อ k_2 คือค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับสองเทียม (มิลลิกรัมต่อกรัม*นาที่⁻¹) 18

สมการการแพร่กระจายของอนุภาคภายในตัวดูดซับ (Intraparticle Diffusion) ดังสมการที่ 13

$$q_t = k_1 t^{\frac{1}{2}} + C \quad (13)$$

การศึกษาอุณหพลศาสตร์การดูดซับ

พารามิเตอร์ของอุณหพลศาสตร์เช่น Enthalpy Change (ΔH°) Free Energy Change (ΔG°) และ Entropy Change (ΔS°) สามารถประมาณโดยใช้ค่าคงที่สมดุลการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของการดูดซับให้ผลตามสมการดังสมการที่ 14, 15 และ 16

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (13)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (14)$$

$$\ln K_L = \frac{\Delta H^\circ}{-RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (15)$$

เมื่อ ΔG° คือพลังงานอิสระของ Gibbs (kJ/mol-1) R คือค่าคงที่ของก๊าซ (8.314J โมล⁻¹K) K_L คือค่าคงที่สมดุลทางอุณหพลศาสตร์และ T คือค่าสัมประสิทธิ์อุณหภูมิ (K)

การคำนวณค่า K_L สามารถคำนวณได้ 3 รูปแบบคือ

$$K_L = K_F^n$$

$$K_L = 1/b$$

$$K_L = q_e/c_e$$

แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสมการแลงเมียร์ และฟรุนดลิชโดยคำนวณค่า K_L ได้ 3 รูปแบบได้แก่ $K_L = K_F^n$ ค่า K_F^n ได้มาจากค่าคงที่ของสมการฟรุนดลิช $K_L = 1/b$ ค่า b ได้มาจากค่าคงที่ของสมการแลงเมียร์ (K_L) และ $K_L = q_e/c_e$ ได้มาจากไอโซเทอมการดูดซับโดยตรง

การศึกษาการคายซับของโลหะหนัก

นำแกลบและแกลบปรับสภาพที่ผ่านการดูดซับและผ่านการอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตรจำนวน 0.5 กรัมเติมกรดไนตริกความเข้มข้น 0.5 1.0 และ 1.5 โมลาร์ปริมาตร 100 มิลลิลิตรแล้วนำไปเขย่าในเครื่องเขย่าด้วยความเร็วรอบ 150 รอบต่อนาทีที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30



นาที่การแยกตัวดูดซับโดยการกรองตัวอย่างและวัดค่าความเข้มข้นของแควดเมียมด้วยเครื่อง AAS หลังจากนั้นให้คำนวณการคายซับจากสมการประสิทธิภาพการคายซับดังสมการที่ (16)

$$D = \left\{ \frac{(C_i - C_e) - C_d}{C_i - C_d} \right\} \quad (16)$$

เมื่อ D คือประสิทธิภาพการคายซับ (%) C_i คือความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายโลหะหนัก (mg/l) C_e คือความเข้มข้นของตัวถูกละลาย (ตัวถูกดูดซับ) ในสารละลายที่จุดสมดุล (mg/g) และ C_d คือความเข้มข้นของโลหะหนักที่เหลืออยู่ (mg/L)

ผลและอภิปรายผล

ผลศึกษาคุณสมบัติของวัสดุดูดซับ

จากการศึกษาคุณสมบัติของตัวดูดซับจะแสดงลักษณะพื้นที่ของแกลบและแกลบปรับสภาพโดยใช้เครื่อง SEM ที่กำลังขยาย 500 เท่า พบว่า การปรับสภาพด้วยวิธี Alkali-Acid Modification โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และสารละลายกรดซัลฟิวริก ร่วมกับ

ความร้อนทำให้พื้นที่ผิวของวัสดุเปลี่ยนสภาพให้เหมาะสมแก่การดูดซับมากยิ่งขึ้น และยังช่วยชะล้างสิ่งสกปรกออกจากพื้นที่ผิวของวัสดุ อีกทั้งยังช่วยในการสลายพันธะโควาเลนต์ระหว่างลิกนินและเซลลูโลส ไฮโดรไลซ์เอมิเซลลูโลสและการสลายโครงสร้างของลิกนินดัง Figure 1 ทำให้มีแนวโน้มเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะหนักได้ดีขึ้น

ต่อมาการแสดงลักษณะองค์ประกอบของแกลบและแกลบปรับสภาพโดยใช้เครื่อง X-ray พบว่า ขี้แกลบและแกลบปรับสภาพมีโครงสร้างเป็นอสัณฐาน^o (Amorphous) เป็นการเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบในโครงสร้างและทำให้มีรูปร่างที่ไม่แน่นอนโดยองค์ประกอบส่วนมากที่พบจะเป็นส่วนประกอบที่มีในโครงสร้างของพืชเมื่อเปรียบเทียบระหว่างแกลบและแกลบปรับสภาพพบว่าการปรับสภาพจะมีการเกิดผลึกของเซลลูโลสเกิดมากขึ้นทำให้ลักษณะของเส้นกราฟมีความเป็นระเบียบดัง Figure 2

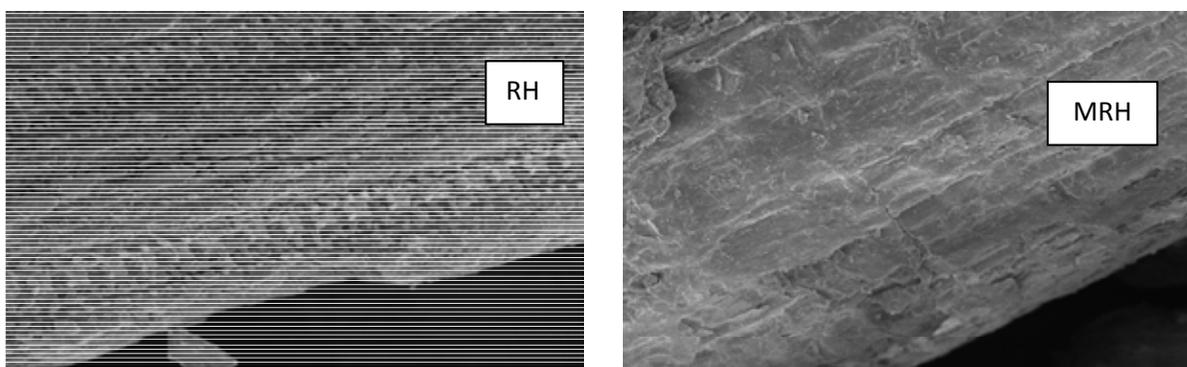


Figure 1 Characteristics of surface area in SD and MSD of adsorption using SEM at times 500 magnification

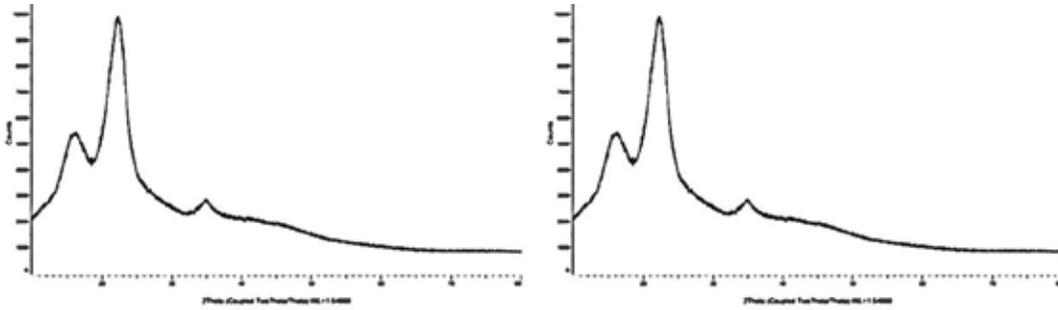


Figure 2 Characteristics of configuration in RH and MRH of adsorption using X-ray

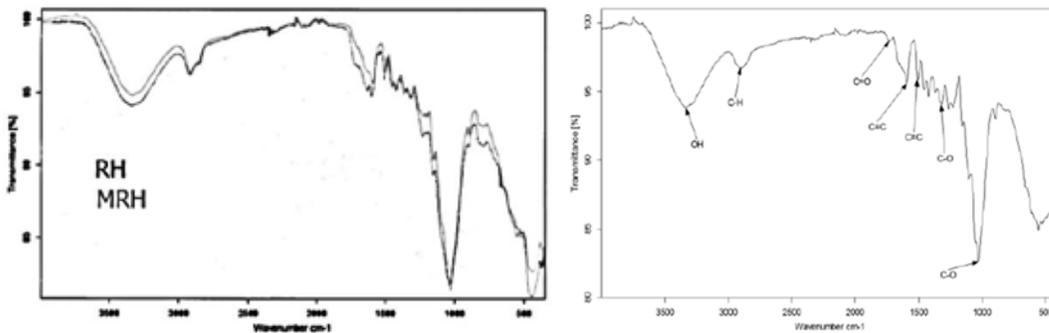


Figure 3 FT-IR spectra of RH and MR

Figure 3 ผลวิเคราะห์ FT-IR จะปรากฏพีดดังนี้คือพีดแรกพบที่ 3400 cm^{-1} แสดงการสั่นของ O-H stretching ตำแหน่งต่อมาพบที่ 480 cm^{-1} แสดงการสั่นของ Si-O-Si bending และตำแหน่งสุดท้ายพบที่ 1000 cm^{-1} แสดงการสั่นของ Si-O-Si asymmetric stretching จำนวนพีดที่เกิดขึ้นทั้งหมดเป็น หมู่ฟังก์ชันที่เป็นเอกลักษณ์เฉพาะของซิลิกาซึ่งการที่เคลือบปรับสภาพมีกลุ่มฟังก์ชันต่างๆเพิ่มมากขึ้น⁷ ทั้งนี้เป็นเพราะผลของการทำปฏิกิริยาโดยกรดซิดริกและการใช้ความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเปลี่ยนกลุ่มฟังก์ชันจากไฮดรอกซิลเป็นคาร์บอกซิลิก ซึ่งเป็นการเพิ่มไอออนลบ ให้แก่วัสดุ ทำให้เพิ่มความสามารถในการดูดซับโลหะหนักที่มีประจุบวกได้เพิ่มมากขึ้น

จากการศึกษาคุณสมบัติของวัสดุดูดซับ พบว่าเมื่อทำการปรับสภาพทำให้วัสดุดูดซับมีคุณสมบัติที่เปลี่ยนไปได้แก่ พื้นที่ผิว องค์ประกอบและหมู่ฟังก์ชัน ซึ่งการปรับสภาพวัสดุด้วยวิธี Alkali-Acid Modification มีแนวโน้มสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับให้แก่วัสดุดูดซับในการดูดซับตะกั่วได้ จากการนำเคลือบและเคลือบปรับสภาพไปวัดด้วยเครื่อง Surface Area Analyzer (BET) ซึ่งแสดงให้เห็นพื้นที่ผิวจำเพาะขนาดรูพรุน ปริมาตรรวมของรูพรุน โดยเคลือบและเคลือบปรับสภาพมีพื้นที่ผิวเท่ากับ 2.67 ตารางเมตรต่อกรัม และ 3.39 ตารางเมตรต่อกรัม ขนาดรูพรุนของเคลือบและเคลือบปรับสภาพมีค่าเท่ากับ 1.11 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และ 1.14 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมตามลำดับ จากการศึกษารกระจายตัวของรูพรุนพบว่า รูพรุนส่วนใหญ่มีขนาดอยู่ในช่วง 2-50 นาโนเมตร ซึ่งจัดว่าเป็นรูพรุนขนาดกลาง⁸ (Mesopore) และมีขนาดรูพรุนของเคลือบและเคลือบปรับสภาพโดยเฉลี่ยเท่ากับ 16.71 นาโนเมตร และ 16.78 นาโนเมตร จาก



การศึกษาที่ได้จะเห็นว่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรวมของรูพรุน และขนาดของรูพรุนมีค่าเพิ่มมากขึ้น เป็นผลมาจากกระบวนการปรับสภาพ ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาและงานวิจัยที่ผ่านมาที่ได้ทำการปรับสภาพด้วยวิธี Alkaline Acid Modification ดังที่ได้อธิบายไว้ข้างต้น

ผลการศึกษา pH

ผลจากการศึกษาค่า pH ที่มีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับตะกั่วโดยใช้แกลบ และแกลบปรับสภาพ ผลการศึกษาแสดงดัง Figure 4

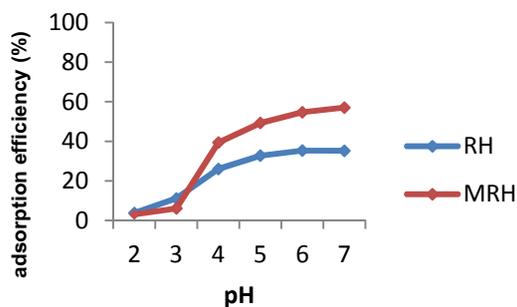


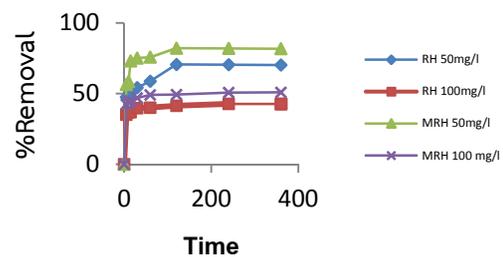
Figure 4 Effect of pH on Pb^{2+} adsorption

ผลการศึกษาได้คือที่สภาวะที่ค่า pH ต่ำจะมีประสิทธิภาพการดูดซับน้อยและมีประสิทธิภาพการดูดซับจะมีแนวโน้มที่เพิ่มสูงขึ้นเมื่อค่า pH เพิ่มขึ้นทั้งนี้ เป็นผลมาจากในสภาวะที่ค่า pH ต่ำสารละลายจะมีปริมาณของไฮโดรเจนไอออน¹⁰ (H^+) เป็นจำนวนมากทำให้เกิดการแย่งจับหรือดูดซับบนพื้นที่ผิวของตัวดูดซับ ทำให้ประสิทธิภาพของการดูดซับมีค่าต่ำลง¹¹ เมื่อค่า pH เพิ่มขึ้นจนมีค่าตั้งแต่ pH 6 จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า จะเกิดการตกตะกอนของตะกั่วในรูปของตะกั่วไฮดรอกไซด์¹² $Pb(OH)_2$ ทำให้ปริมาณตัวสารถูกดูดซับในสารละลายลดน้อยลง² ทำให้ไม่สามารถแยกประสิทธิภาพการกำจัดตะกั่วที่เกิดจากกระบวนการใดระหว่างการดูดซับ และการตกตะกอนและเมื่อเปรียบเทียบระหว่างแกลบและแกลบปรับสภาพจะเห็นได้ว่าแกลบปรับสภาพจะมีประสิทธิภาพการดูดซับสูงกว่าเพราะว่าการปรับสภาพด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์และกรดซัลฟิวริกจะทำให้โครงสร้างของแกลบเปลี่ยนไป

โดยการปรับสภาพวัสดุจะช่วยให้การจัดลักษณะ และช่วยเพิ่มรูพรุนของวัสดุจึงทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับสูงขึ้น งานวิจัยนี้ผู้วิจัยจึงได้เลือกค่า pH ที่เหมาะสมสำหรับการดูดซับที่ค่า pH 5 เพื่อใช้ในการศึกษาในขั้นต่อไป

ผลการศึกษาระยะเวลาสัมผัส

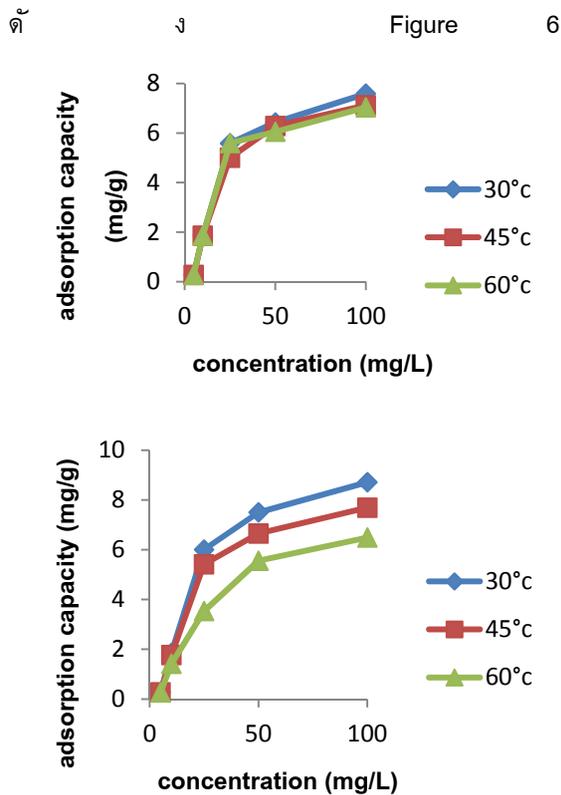
ผลจากการศึกษาระยะเวลาสัมผัสที่มีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับตะกั่วโดยใช้แกลบ และแกลบปรับสภาพ ผลการศึกษาแสดงดัง Figure 5



จากการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับตะกั่วโดยใช้แกลบและแกลบปรับสภาพ พบว่าที่ความเข้มข้น 50 และ 100 มิลลิกรัมต่อกรัมมีแนวโน้มไปทิศทางเดียวกันคือ ประสิทธิภาพการดูดซับสูงขึ้นเมื่อระยะเวลาเพิ่มขึ้น และจะเริ่มคงที่ที่ระยะเวลา 120 นาที เนื่องจากในระยะแรกพื้นที่ผิวของตัวดูดซับมีมากทำให้การดูดซับในระยะแรกทำได้ดี และเมื่อระยะเวลาผ่านไปช่วงเวลานึงพื้นที่ผิวของตัวดูดซับเริ่มน้อยลงจึงทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับเริ่มคงที่ เนื่องจากอัตราการดูดซับกับอัตราการคายออกมีค่าเท่ากันแสดงว่าการเปลี่ยนแปลงเข้าสู่ภาวะสมดุล¹⁴

ผลการศึกษาความเข้มข้นเริ่มต้นต่ออุณหภูมิ

จากการศึกษาพบว่ามีความเข้มข้นไปทิศทางเดียวกันคือ ความเข้มข้นเพิ่มสูงขึ้นความสามารถในการดูดซับจะเพิ่มขึ้นและเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นความสามารถในการดูดซับจะลดลงเพราะการดูดซับเป็นปฏิกิริยาแบบคายความร้อนดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการศึกษาคืออุณหภูมิที่ 30 องศาเซลเซียสและความเข้มข้นที่เหมาะสมคือ 50 มิลลิกรัมต่อลิตรผล



จากกราฟจะเห็นได้ว่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้น ประสิทธิภาพการดูดซับจะลดลง เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิจะเป็นการเพิ่มพลังงานจลน์ให้กับโลหะหนัก ทำให้เกิดการเคลื่อนที่อยู่ตลอดเวลาทำให้การดูดซับเกิดขึ้นได้ยาก ส่งผลให้ประสิทธิภาพการดูดซับต่ำลง¹⁵

ผลการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับ

นำค่าความเข้มข้นต่ออุณหภูมิไปทำการศึกษาไอโซเทอมของการดูดซับโดยใช้สมการของ Langmuir Isotherm, Freundlich Isotherm, Dubinin Isotherm, Temkin Isotherm Isotherm เพื่อหาสมการที่เหมาะสมในการอธิบายกลไกการดูดซับและหาค่าความสามารถในการดูดซับสูงสุดแสดงใน Table 1 และ 2

Figure 6 Effects of initial lead concentration on adsorption capacity of RH and MR

Table 1 The parameters of langmuir Freundlich Temkin and Dubinin-Radushkevits for RHadsorption.

temp. (°C)	langmuir			Freundlich			Temkin			Dubinin-Radushkevits		
	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F	n	R^2	K_T (L/g)	b	R^2	q_d (mg/g)	E (kJ/mol)	R^2
30	2.98	0.42	0.97	2.03	5.76	0.24	6.71	0.32	0.17	1.36	0.04	0.31
45	3.17	0.51	0.98	2.299	7.33	0.15	5.56	0.36	0.33	1.39	0.01	0.26
60	3.60	0.47	0.98	2.03	4.27	0.34	15.51	0.82	0.28	1.37	0.01	0.20

Table 2 The parameters of langmuir Freundlich Temkin and Dubinin-Radushkevits for MRHadsorption.

temp. (°C)	langmuir			Freundlich			Temkin			Dubinin-Radushkevits		
	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F	n	R^2	K_T (L/g)	b	R^2	q_d (mg/g)	E (kJ/mol)	R^2
30	3.06	0.20	0.87	1.36	2.20	0.33	5.52	0.43	0.22	1.64	0.0004	0.47
45	3.06	0.21	0.87	1.37	2.20	0.33	6.04	0.12	0.21	4.481	0.0007	0.05
60	2.50	0.30	0.96	1.24	3.45	0.58	6.75	0.32	0.32	1.19	0.0005	0.09



การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับตะกั่วโดยใช้แคลบและ แกลบปรับสภาพ ได้พิจารณาจากค่า R^2 พบว่า มีความใกล้เคียงกับสมการ แลงเมียร์คือเท่ากับ 0.97, 0.97 และ 0.98 สามารถอธิบายได้ตามทฤษฎีของแลงเมียร์ ได้ว่า ตัวถูกดูดซับจะถูกยึดไว้ที่ตำแหน่งใดตำแหน่งหนึ่งบนพื้นผิวเท่านั้น (หมายความว่า การดูดซับสามารถเกิดได้มากที่สุดและมีความหนาเพียงชั้นเดียว) แต่ละตำแหน่งจะสามารถจับสารที่ถูกดูดซับได้เพียงตัวเดียวเท่านั้น ซึ่งเป็นการดูดซับชั้นเดียว¹⁶

ผลจากการศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับ

จากผลการศึกษาระยะเวลาที่เพิ่มขึ้นทำให้ ประสิทธิภาพการดูดซับแตกต่างกันแสดงว่าความเข้มข้นของตะกั่วมีผลต่ออัตราเร็วของการดูดซับโดย ผลการทดลองดังกล่าวจะนำมาศึกษาทางจลนพลศาสตร์สมการที่จะนำมาศึกษาได้แก่ Pseudo-first-order และ Pseudo-second-order และ การแพร่กระจายภายในอนุภาค ดัง Table 3 และ 4

Table 3 Pseudo-first-order, Pseudo-second order and Intraparticle diffusion constants for adsorption of lead on Rich Husk and modified Rich Husk.

Concentration (mg/L)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order			Intraparticle diffusion		
	K_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	K_2 ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{-1}$)	q_e (mg/g)	R^2	K_{id} ($\text{mg} \cdot \text{min}^{0.5}/\text{g}$)	C_i	R^2
50 RH	0.01	2.04	0.92	6.97	0.02	0.99	6.98	32.10	0.88
100 RH	0.04	1.37	0.97	8.25	0.02	0.99	5.56	31.67	0.56
50 MRH	0.01	1.03	0.63	7.96	0.03	0.99	9.49	61.41	0.89
100MRH	0.01	1.37	0.50	9.28	0.13	0.99	8.48	65.48	0.66

เมื่อพิจารณาจากค่า R^2 พบว่า มีความใกล้เคียงกับสมการ Pseudo-second-order สามารถอธิบายได้ตามทฤษฎีได้ว่า ในการเคลื่อนที่ของไอออนตะกั่วผ่านชั้นฟิล์มของเหลวและแพร่ผ่านเข้าไปในรูพรุนเป็นขั้นตอนในการควบคุมอัตราเร็วของการดูดซับ¹⁷

ผลการศึกษาเทอร์โมไดนามิกส์

การศึกษาอุณหพลศาสตร์การดูดซับของแกลบและแกลบปรับสภาพ พบว่า ΔH° อธิบายได้ว่าปฏิกิริยาการดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic Reaction) โดยผลที่ได้มีค่าเท่ากับ -6.52 กิโลจูลต่อโมล และ -13.26 กิโลจูลต่อโมล ΔG° มีค่าที่เป็นลบ แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาการดูดซับดังกล่าวสามารถเกิดขึ้นได้เอง (Spontaneous Reaction) และ ΔS° มีค่าเท่ากับ -11.27 จูลต่อโมลเคลวินและ -24.84 จูลต่อโมลเคลวิน ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการดูดซับที่เกิดขึ้นทำให้ระบบมีความเป็นระเบียบมากขึ้น¹⁸

ผลการศึกษาการคายซับ

ศึกษาการคายซับตะกั่ว (Pb^{2+}) โดยใช้แกลบและแกลบปรับสภาพ จากการศึกษาภาวะที่เหมาะสมต่อการดูดซับคือที่ pH 5 ระยะเวลา 120 นาที ความเข้มข้นเริ่มต้นที่ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร อุณหภูมิ 30°C นำมาคายซับโดยใช้กรดไนตริก (HNO_3) ที่ความเข้มข้น 0.5, 1, และ 1.5 โมลาร์ ปริมาณ 100 มิลลิกรัมได้ผลการศึกษาดัง Figure 7

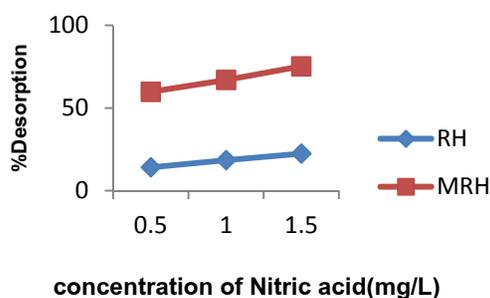


Figure 7 Effect of desorption

พบว่าประสิทธิภาพการคายซับของแกลบและแกลบปรับสภาพที่ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์มีค่า 14.13%,

59.74% ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ 18.45%, 66.93% และที่ความเข้มข้น ที่ความเข้มข้น 1.5 โมลาร์ 22.41%, 75.19% ตามลำดับจะเห็นได้ว่าประสิทธิภาพการคายซับมีแนวโน้มสูงขึ้นแต่ไม่มากเมื่อความเข้มข้นของกรดไนตริกสูงขึ้นเนื่องจากไฮโดรเจนไอออน (H^+) ของกรดไนตริกไปแทนที่ของตะกั่วไอออน (Pb^{2+}) ทำให้ตะกั่วไอออน (Pb^{2+}) หลุดออกจากตัวดูดซับส่งผลให้ประสิทธิภาพการคายซับ¹⁹ จากผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่า แกลบหลังผ่านการดูดซับควรนำไปฝังกลบอย่างปลอดภัยเนื่องจากมีค่าประสิทธิภาพการคายซับค่อนข้างต่ำ ในขณะที่แกลบปรับสภาพสามารถนำไปใช้ในการนำกลับมาใช้ใหม่ เนื่องจากสามารถคายซับได้ดี จากการศึกษาทั้งหมดสามารถสรุปได้ว่าแกลบและแกลบปรับสภาพเป็นวัสดุดูดซับที่น่าสนใจและมีประสิทธิภาพในการดูดซับตะกั่ว

สรุปผลการศึกษา

จากผลการศึกษา สรุปได้ว่า pH ที่เหมาะสมต่อการดูดซับตะกั่วโดยใช้แกลบและแกลบปรับสภาพคือที่ pH 5 ระยะเวลาในการสัมผัสคือที่ 120 นาที ความเข้มข้นที่เหมาะสมคือ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียสที่สภาวะดังกล่าวจะมีความสามารถในการดูดซับสูงสุดที่ 7.5 มิลลิกรัมต่อกรัม และการศึกษาไอโซเทอรัมพบว่าสอดคล้องกับสมการของแลงเมียร์การศึกษาจลนศาสตร์สอดคล้องกับ Pseudo second order อีกทั้งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้เอง และเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ประสิทธิภาพการคายซับของแกลบและแกลบปรับสภาพสูงสุดอยู่ที่ 22.41 และ 75.19 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ ที่ความเข้มข้น 1.5 โมลาร์ เป็นการส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยที่สุด และยังสามารถนำสารที่ทำการคายซับกลับไปใช้ประโยชน์ใหม่ได้อีกด้วย

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณกองส่งเสริมการวิจัยและบริการวิชาการ มหาวิทยาลัยมหาสารคามสำหรับทุนสนับสนุนการวิจัย ผู้มอบทุนทุนอุดหนุนการวิจัยปีงบประมาณ 2557 รวมทั้งคณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์



มหาวิทยาลัยมหาสารคามที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้อุปกรณ์วิทยาศาสตร์และเครื่องมือศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีและคณะทันตแพทยศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่นที่ให้ความอนุเคราะห์ลดหย่อนค่าวิเคราะห์คุณสมบัติและองค์ประกอบของตัวดูดซับตลอดจนคณาจารย์และเจ้าหน้าที่ของคณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ทุกท่านที่ให้ความเอื้อเฟื้อจนทำงานวิจัยสามารถดำเนินการสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

เอกสารอ้างอิง

1. จันทรฉาย อึ้งอุตรภักดี. 2541 .การกำจัดตะกั่วในน้ำเสียจากโรงงานแบตเตอรี่โดยใช้รูปฤๅษีและฟางข้าว. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต. สาขาอนามัยสิ่งแวดล้อม. กรุงเทพมหานคร: คณะสาธารณสุขศาสตร์ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยมหิดล
2. ชัยณรงค์ ไชยสินธ์. 2545. ประสิทธิภาพในการกำจัดโครเมียมและนิกเกิลจากน้ำเสียโรงงานชุบเคลือบด้วยโลหะด้วยไฟฟ้าโดยใช้สารปอซโซลาน. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต. มหาวิทยาลัยขอนแก่น. ขอนแก่น
3. Tarley และ Arruda, (2004), Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents
4. Volesky, B. (1990). Biosorption of Heavy Metal. Boca Raton : CRC Press.
5. Seyda Ta s ,ar , Fatih Kaya, Ahmet "Ozer, Biosorption of lead(II) ions from aqueous solution by peanut shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies, Journal of Environmental Chemical Engineering 2 (2014) 1018–1026
6. เกรียงศักดิ์ อุดมสินโรจน์. 2539. การบำบัดน้ำเสีย. สำนักพิมพ์มิตรนราการพิมพ์. กรุงเทพฯ, 24 น
7. Ververis, C. et al. 2007. Cellulose, hemicelluloses, lignin and ash content of some organic materials and their suitability for use as paper pulp supplement. 296-301
8. นิธิรัชต์ สงวนเดือน. (2546). การกำจัดทองแดงโดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนที่มาจากขังข้าวโพดเปลือกถั่วเหลืองและก้านดอกทานตะวัน. คณะวิศวกรรมศาสตร์: จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
9. Nady A. Fathy, Ola I. El-Shafey, and Laila B. Khalil. 2013. Effectiveness of Alkali-Acid Treatment in Enhancement the Adsorption Capacity for Rice Straw : The Removal of Methylene Blue Dye
10. Xiaosen Li, Songlin Liu, Zhongyuan Na, Diannan Lu, Zheng Liu Adsorption. (2013). concentration, and recovery of aqueous heavy metal ions with the root powder of Eichhornia crassipes. Ecological Engineering 60 (2013) 160– 166
11. Dumitru Bulgariu, Laura Bulgariu. (2012). Equilibrium and kinetics studies of heavy metal ions biosorption on green algae waste biomass. Bioresource Technology 103 (2012) 489–493
12. V.O. Njoku. (2014) Biosorption potential of cocoa pod husk for the removal of Zn(II) from aqueous phase. Journal of Environmental Chemical Engineering 2 (2014) 881–887
13. Yakout. S.M., Elsherif. E. (2010). Batch kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of strontium from aqueous solutions onto low cost rice-straw based carbons. Carbon-Sci. Tech. 1 : 144-153

14. A.A. Ayuk, V.O. Njoku, Kinetic and thermodynamics parameters of biosorption of Pb(II) and Cu(II) from aqueous solutions onto cocoa pod husk, *Modeling, Measurement and Control. Part C. 72* (2011) 50–67 .
15. J.C. Miranda-Trevino, C.A. Coles, Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH, *Appl. Clay Sci.* 23 (2003) 133–139
16. K.O. Adebowale, I.E. Unuabonah, B.I. Olu-Owolabi, The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay, *J. Hazard. Mater.* 134 (2006) 130–139.
17. Huixue Ren, Zhimin Gao, Daoji Wu, Jiahui Jiang, Youmin Sun, Congwei Luo, Efficient Pb(II) removal using sodium alginate–carboxymethylcellulose gel beads: Preparation, characterization, and adsorption mechanism, *Carbohydrate Polymers* 137 (2016) 402–409
18. M. Imamoglu, O. Tekir, Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks, *Desalination* 228 (1–3) (2008) 108–113.
19. J. Rivera-Utrilla, I. Bautista-Toledo, M.A. Ferro-García, C. Moreno-Castilla, Bioadsorption of Pb(II), Cd(II), and Cr(VI) on activated carbon from aqueous solutions, *Carbon* 41 (2003) 323–330