

การดัดแปรกากมันสำปะหลังเพื่อดูดซับไอออนตะกั่วจากสารละลาย

Modification of Cassava Residue for the Adsorption of Pb(II) Ion from Aqueous Solution

ณัฐกนิศณิน สุภเมธานนท์, ณัฐธยาน์ บุตรวงศ์, กาญจนพร จันทร์สูงเนิน และ ปาวินี วอนอก

Natkanin Supamathanon^{*}, Nutthaya Butwong, Kanjanaporn Jansungnean and Pawinee Voanok

สาขาเคมีประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน

Department of Applied Chemistry, Faculty of Sciences and Liberal Arts, Rajamangala University of Technology Isan

Received : 15 February 2017

Accepted : 7 July 2017

Published online : 12 July 2017

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการกำจัดไอออนตะกั่วในสารละลายด้วยกระบวนการดูดซับโดยใช้กากมันสำปะหลังดัดแปรด้วยวิธีแซนเทต (CRX) เป็นตัวดูดซับ และศึกษาสมบัติของตัวดูดซับ ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี และการวัดศักย์ซีต้า รวมทั้งศึกษาสภาวะที่เหมาะสมต่อประสิทธิภาพของตัวดูดซับ ได้แก่ ชนิดตัวดูดซับ (ตัวดูดซับกากมันสำปะหลัง (CR) และตัวดูดซับกากมันสำปะหลังดัดแปรด้วยวิธีแซนเทต) ค่าพีเอช และปริมาณความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไอออนตะกั่ว พบว่าตัวดูดซับ CRX มีประสิทธิภาพการดูดซับสูงถึง 80.74 เปอร์เซ็นต์ ที่สภาวะการทดลองดังนี้ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายตะกั่ว(II) ไอออน 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาณตัวดูดซับ 0.50 กรัมต่อลิตร ค่าพีเอช 5 และเวลาในการดูดซับ 30 นาที การดูดซับไอออนตะกั่วด้วยตัวดูดซับ CRX สอดคล้องกับแบบจำลองจลนศาสตร์แบบอันดับสองเทียม และไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์ ความจุของการดูดซับตะกั่ว(II) ไอออนสูงสุดจากสมการไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์เท่ากับ 250.00 มิลลิกรัมต่อกรัม ดังนั้นการดัดแปรกากมันสำปะหลังด้วยวิธีแซนเทตมีศักยภาพที่จะใช้เป็นตัวดูดซับในการกำจัดโลหะหนักในน้ำเสียได้

คำสำคัญ : การดูดซับ ไอออนตะกั่ว กากมันสำปะหลังดัดแปรด้วยวิธีแซนเทต จลนศาสตร์

*Corresponding author. E-mail : nsupamathanon@gmail.com

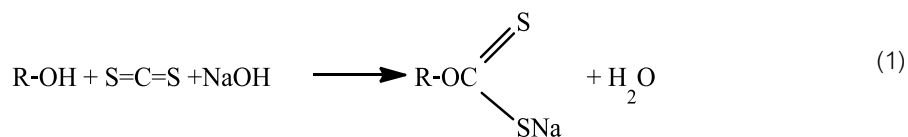
Abstract

In this work, the use of cassava residue xanthate (CRX) as adsorbent for the removal of lead(II) ion from aqueous solution was investigated. The CRX was prepared by Xanthate method. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Zeta potentials were used for characterization the prepared CRX. The parameters effective the experiments were studied including type of adsorbent (cassava residue (CR) and modified cassava residue), pH, and initial lead (II) ion concentration. It was found that the optimum condition was 100 mg/L of initial concentration lead (II) ion, 0.50 g/L of XCR adsorbent dosage with pH of 5.0 and contact time of 30 min, the percentage of adsorption was 80.74. The adsorption behaviors of lead (II) ion on CRX fit both the pseudo-second order kinetic model and the Langmuir isotherm model. The maximum adsorption capacity from the Langmuir isotherm equation was 250.00 mg/g. Thus, the cassava residue xanthate has the potential to be used as the adsorbent for the removal of heavy metals in waste water.

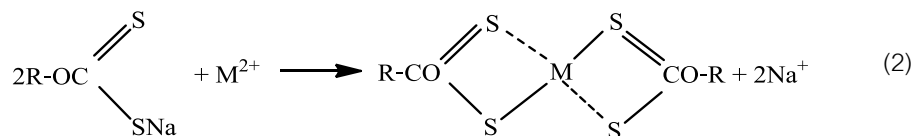
Keywords : adsorption, lead(II) ion, cassava residue xanthate, kinetic

บทนำ

วิธีการกำจัดโลหะหนักที่ปนเปื้อนในน้ำเสียก่อนจะปล่อยลงสู่แหล่งน้ำตามธรรมชาติมีหลายวิธี วิธีการดูดซับ (adsorption) เป็นวิธีหนึ่งที่ได้รับค่านิยมอย่างกว้างขวาง ดังนั้นจึงมีการศึกษาอย่างต่อเนื่องเพื่อพัฒนาตัวดูดซับต้นทุนต่ำ โดยการนำวัสดุทางชีวภาพมาเป็นตัวดูดซับเพื่อทดแทนตัวดูดซับที่มีราคาแพง เช่น แกลบ เปลือกถั่ว และเปลือกมังคุด เป็นต้น อย่างไรก็ตามการใช้วัสดุดูดซับทางชีวภาพโดยตรงมีประสิทธิภาพการดูดซับและมีความจำเพาะต่ำ ดังนั้นจึงต้องมีการดัดแปรวัสดุดูดซับก่อนนำไปใช้ เช่นการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดหรือด่าง การกระตุ้นด้วยความร้อน การดัดแปรโดยใช้สารจำพวกคราวน์อีเทอร์ (crown ether) เอมีน (amines) และสารกลุ่มที่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบ เช่น ซัลไฟด์ (sulfide) ไทออล (thiols) ไดไทโอคาร์บาเมต (dithiocarbamate) และแซนเทต (xanthate) เป็นต้น โดยแซนเทตเป็นสารที่มีความโดดเด่นมาก เพราะไม่ละลายน้ำง่ายต่อการเตรียม รีเอเจนต์ที่ใช้ราคาไม่แพง และสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะที่มีความเสถียรสูง สารแซนเทตเตรียมจากการทำปฏิกิริยาระหว่างสารอินทรีย์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) กับคาร์บอนไดซัลไฟด์ (CS₂) ภายใต้สภาวะที่เป็นเบส (สมการที่ 1)



แซนเทตสามารถเกิดพันธะกับไอออนของโลหะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะที่มีความเสถียรสูง โดยแซนเทตมีซัลเฟอร์อะตอมที่สามารถให้คู่อิเล็กตรอนกับไอออนของโลหะทรานซิชัน (M²⁺) ได้ (สมการที่ 2)



จากการศึกษาพบว่ามีการนำวัสดุเหลือทิ้งที่มีซัลฟูไรด์เป็นองค์ประกอบเช่น เปลือกส้ม (Liang *et al.*, 2009) กากแอปเปิ้ล (Chand *et al.*, 2015) และกากข้าวโพด (Zheng and Meng, 2016) มาดัดแปรด้วยวิธีแซนเทตเพื่อใช้เป็นวัสดุดูดซับไอออนของโลหะหนักเช่นไอออนของตะกั่ว แคดเมียม ทองแดง สังกะสีและนิกเกิล พบว่าการดูดซับของแซนเทตจะจำเพาะเจาะจงกับไอออนตะกั่ว จากทฤษฎีโลหะเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นตามระบบ HSAB (Hard and Soft Acid and Bases) แซนเทตมีซัลเฟอร์อะตอมซึ่งเป็นเบสแบบซอฟท์จะชอบสร้างพันธะกับไอออนตะกั่วที่เป็นกรดแบบซอฟท์ทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีความเสถียรและความจำเพาะสูง (Shriver, Atkins, and Langford, 1990)

กากมันสำปะหลังเป็นวัสดุเหลือทิ้งจากกระบวนการผลิตแป้งมันสำปะหลัง และแหล่งเพาะปลูกและผลิตแป้งมันสำปะหลังมีอยู่จำนวนมากในจังหวัดนครราชสีมา ในกากมันสำปะหลังมีซัลฟูไรด์เป็นองค์ประกอบซึ่งซัลฟูไรด์มีหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ที่จะนำมาทำการดัดแปรด้วยวิธีแซนเทตได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับไอออนตะกั่วจากสารละลายโดยใช้กากมันสำปะหลังดัดแปรด้วยวิธีแซนเทต

วิธีดำเนินการวิจัย

1 วัสดุ และสารเคมี

กากมันสำปะหลัง (Cassava residue; CR) และสารเคมีเกรดสำหรับงานวิเคราะห์ทางเคมี (AR grade) ได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) คาร์บอนไดซัลไฟด์ (CS₂) เลด(II)ไนเตรท (Pb(NO₃)₂) โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) อะซีโตน (C₃H₆O) กรดแอซติก (CH₃COOH) กรดซัลฟูริก (H₂SO₄) กรดไฮโดรคลอริก (HCl) และกรดไนตริก (HNO₃)

2 เครื่องมือ

เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FTIR) ใช้เพื่อวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของตัวดูดซับและเครื่องอะตอมมิกสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Atomic Absorption Spectrophotometer; AAS) เพื่อหาความเข้มข้นของไอออนตะกั่ว

3 วิธีวิจัย

3.1 เตรียมตัวดูดซับกากมันสำปะหลังดัดแปรด้วยวิธีแซนเทต

ชั่งกากมันสำปะหลังจำนวน 15 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ขนาด 500 มิลลิลิตร เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 4 โมลต่อลิตร ปริมาตร 200 มิลลิลิตร ปั่นกวนทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง 3 ชั่วโมง เติมคาร์บอนไดซัลไฟด์ 10 มิลลิลิตร แล้วปั่นกวนต่ออีก 3 ชั่วโมง วางทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง 1 ชั่วโมง จากนั้นกรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ ล้างด้วยน้ำกลั่น

หลาย ๆ ครั้งจึงมีค่าพีเอชเป็นกลาง แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส นาน 12 ชั่วโมง จะได้กากมันสำปะหลังดัดแปรด้วยวิธีแทนเทต ตัวดูดซับนี้เรียกว่าตัวดูดซับ CRX

3.2 ศึกษาคุณสมบัติของตัวดูดซับ

ศึกษาคุณสมบัติของตัวดูดซับด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, FTIR) เพื่อวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของตัวดูดซับและการวัดศักย์ซีต้า (Zeta Potential) เพื่อศึกษาประจุที่อยู่ล้อมรอบผิวของตัวดูดซับ

3.3 ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับไอออนตะกั่ว

ชั่งตัวดูดซับจำนวน 0.0250 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ขนาด 150 มิลลิลิตร ปิเปตสารละลายไอออนตะกั่วความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ปรับพีเอชเป็น 5 ด้วยกรดไนตริกความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร แล้วนำไปปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที เมื่อครบเวลาในการดูดซับนำสารผสมมากรองด้วยกระดาษกรอง Whatman เบอร์ 1 เพื่อแยกตัวดูดซับ นำสารละลายที่ผ่านการกรองไปวัดค่าการดูดกลืนแสงโดยเครื่อง AAS ที่ความยาวคลื่น 283.30 นาโนเมตร นำผลการทดลองที่ได้มาคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การดูดซับไอออนตะกั่วตามสมการที่ 3

$$\text{Adsorption (\%)} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

เมื่อ C_0 และ C_t คือ ความเข้มข้นของไอออนตะกั่ว เริ่มต้นและที่เวลาใดๆ (มิลลิกรัมต่อลิตร)

ศึกษาผลของค่าพีเอชในช่วง 2-7 เวลาที่ใช้ในการดูดซับ 5-90 นาที และปริมาณความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไอออนตะกั่ว 100-500 มิลลิกรัมต่อลิตร ในแต่ละสภาวะจะทำการทดลอง 3 ซ้ำ

การคำนวณหาความสามารถในการดูดซับไอออนตะกั่วที่เวลาใดๆ (q_t) หน่วยมิลลิกรัมต่อกรัม ใช้สูตรตามสมการที่ 4

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{w} \quad (4)$$

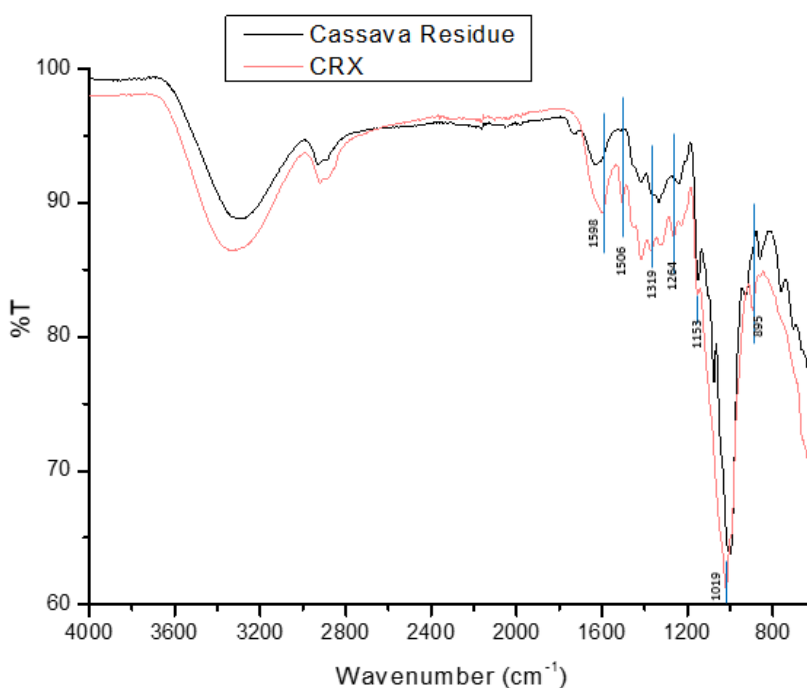
เมื่อ C_t คือ ความเข้มข้นของไอออนตะกั่วที่สมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร) V คือ ปริมาตรของสารละลายไอออนตะกั่ว (มิลลิลิตร) และ w คือ ปริมาณของตัวดูดซับ CRX (กรัม)

ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล

1 การตรวจสอบสมบัติของตัวดูดซับ

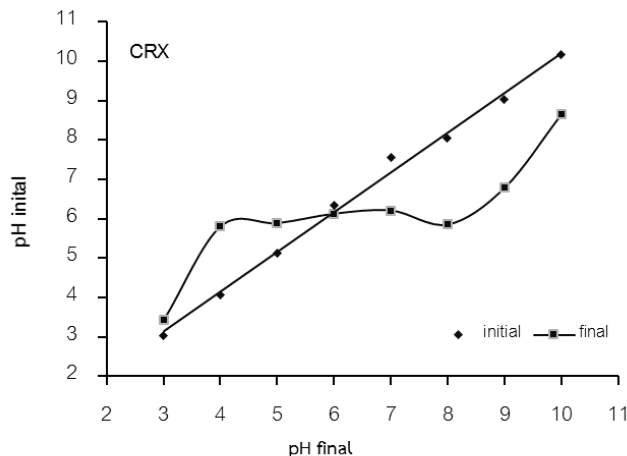
จากสเปกตรัม FTIR (ภาพที่ 1) ของกากมันสำปะหลัง (cassava residue) พบแถบการสั่นที่เลขคลื่น 3289, 2928, 1728 และ 1640 cm^{-1} ซึ่งแสดงการสั่นของพันธะ O—H stretching, = C—H stretching, C=O stretching และ O—H bending ตามลำดับ นอกจากนั้นยังพบพีคที่แสดงการสั่น C—N ของกรดอะมิโนที่บริเวณ 1368 และ 1244 cm^{-1} (Jorgetto *et al.*, 2014) นอกจากนั้นแล้วยังพบพีคการสั่นที่เป็นตัวแทนของ C=S บริเวณ 1,592–1,035 cm^{-1} (Homogai *et al.*, 2011)

เป็นการยืนยันว่ามีหมู่ฟังก์ชันของซัลเฟอร์ในกากมันสำปะหลังก่อนการดัดแปรซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่ศึกษาจากมันสำปะหลัง (Jorgetto *et al.*, 2014) เมื่อนำมาทำการดัดแปรด้วยวิธีเซนเทต พบว่ามีพีกใหม่เกิดขึ้นที่เลขคลื่น 1598, 1506 และ 1019 cm^{-1} ซึ่งแสดงลักษณะของ S-C-S stretching ส่วนพีกที่เลขคลื่น 1153 cm^{-1} เกิดการสั่นแบบ C=S stretching พีกที่ 1264 และ 895 cm^{-1} เกิดการสั่นแบบ O—C—S stretching และพีกที่ 1319 cm^{-1} เกิดการสั่นแบบ O=S asymmetric ซึ่งเป็นการยืนยันว่ามีหมู่ฟังก์ชันของซัลเฟอร์ (Liang *et al.*, 2010; Jorgetto *et al.*, 2014; Zheng and Meng, 2016) และนอกจากนั้นเมื่อเปรียบเทียบอัตราส่วนความเข้มของพีกในช่วง 1,592–1,035 cm^{-1} กับพีกการสั่นของ O-H (3289 cm^{-1}) พบว่ากากมันสำปะหลังที่ผ่านการดัดแปรมียัตราส่วนพีกสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัดดังแสดงในภาพที่ 1 เป็นการยืนยันว่ากากมันสำปะหลังที่ผ่านการดัดแปรมีปริมาณหมู่ฟังก์ชันของซัลเฟอร์เพิ่มมากขึ้น



ภาพที่ 1 FTIR spectrum ของตัวดูดซับ CR และ CRX

การวัดศักย์ซีต้าเพื่อหาค่าพีเอชที่ทำให้ประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของตัวดูดซับ (Point of zero charge, Pzc) พบว่าตัวดูดซับ CRX มีค่า pH_{pzc} เท่ากับ 6.6 (ภาพที่ 2) อธิบายว่าเมื่อความเป็นกรด-เบสของสารละลายไอออน มีค่า $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ แสดงว่าประจุที่ผิวของตัวดูดซับจะมีค่าเป็นบวก ในทางตรงกันข้ามเมื่อค่า $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ ประจุที่ผิวของตัวดูดซับจะมีค่าเป็นลบ (Jorgetto *et al.*, 2014) ดังนั้นจากผลการทดลองจะเลือกใช้ช่วงค่าพีเอชระหว่าง 2-7 ในการทดลองหาค่าพีเอชที่เหมาะสมต่อไป

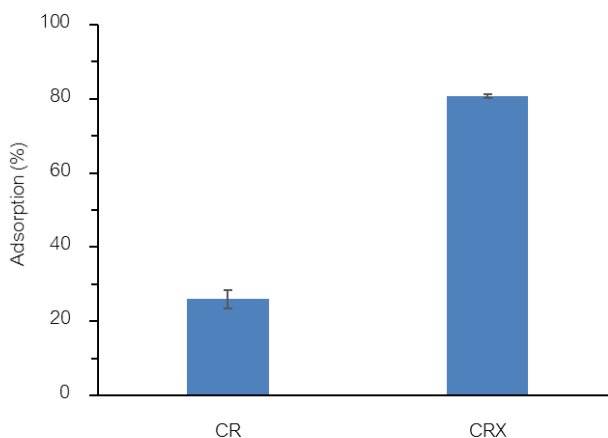


ภาพที่ 2 Point of zero charge ของตัวดูดซับ CRX

2 การศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับไอออนตะกั่ว

2.1 ผลของตัวดูดซับจากกากมันสำปะหลัง (CR) และมันสำปะหลังตัดแปรด้วยปฏิกิริยาแซนเทต (CRX)

จากการศึกษาความสามารถในการดูดซับไอออนตะกั่วด้วยตัวดูดซับ CR และ CRX พบว่าตัวดูดซับ CR มีความสามารถในการดูดซับไอออนตะกั่วได้ มีเปอร์เซ็นต์การดูดซับไอออนตะกั่วเท่ากับ 25.98 เนื่องจากตัวดูดซับชนิด CR มีเซลลูโลสทำให้มีหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญได้แก่ O-H (Liang *et al.*, 2010) ที่สามารถจับกับไอออนตะกั่วได้ และตัวดูดซับ CRX มีเปอร์เซ็นต์การดูดซับไอออนตะกั่วเท่ากับ 80.74 ซึ่งจะเห็นได้ว่าเปอร์เซ็นต์การดูดซับของตัวดูดซับ CRX สูงกว่าตัวดูดซับ CR มาก เนื่องจากในโครงสร้างของเซลลูโลสแซนเทตมีซิลเฟอร์อะตอม ซึ่งสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนของโลหะทรานซิชัน (Transition metals) ที่มีประจุ +2 และส่งผลให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อน ระหว่างไอออนตะกั่วและซิลเฟอร์อะตอม (Kim and Lee, 1999) จึงทำให้ตัวดูดซับ CRX สามารถดูดซับไอออนตะกั่วได้มากกว่าตัวดูดซับชนิด CR ดังแสดงในภาพที่ 3

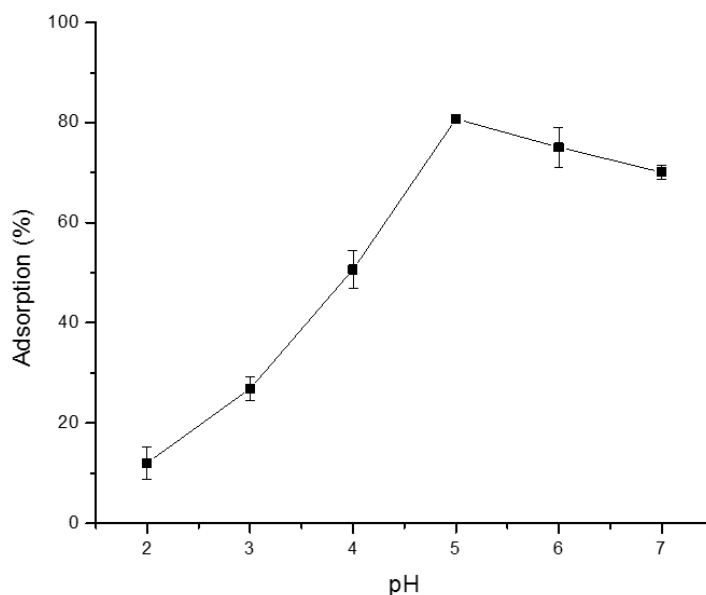


ภาพที่ 3 แผนภูมิแสดงการเปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์การดูดซับไอออนตะกั่วระหว่างตัวดูดซับ CR และ CRX

(สภาวะการทดลอง: ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไอออนตะกั่ว = 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตรของสารละลายไอออนตะกั่ว = 50 มิลลิลิตร ปริมาณตัวดูดซับ = 0.025 กรัม ที่ pH = 5 และระยะเวลาในการดูดซับ = 30 นาที)

2.2 ผลของค่าพีเอช

จากการศึกษาผลของค่าพีเอชต่อเปอร์เซ็นต์การดูดซับไอออนตะกั่วพบว่าที่ pH 5 มีค่าเปอร์เซ็นต์การดูดซับสูงที่สุด ในขณะที่ pH <5 และ pH >5 เปอร์เซ็นต์การดูดซับต่ำ (ภาพที่ 4) สามารถอธิบายได้ว่าที่ pH <5 เกิดการแข่งขันกันระหว่างโปรตอน (H^+) กับไอออนตะกั่วในการเข้าจับกับตำแหน่งว่างไว้ที่ผิวของตัวดูดซับ ในขณะที่เมื่อค่า pH สูงขึ้น สารละลายมีความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) มากขึ้นซึ่งสามารถทำให้ไอออนตะกั่วเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของไฮดรอกไซด์ไอออน (hydroxylated complexes) เช่น $Pb(OH)_2$, $Pb_2(OH)_3^+$ และ $Pb_3(OH)_4^+$ ทำให้ความเข้มข้นของไอออนตะกั่วลดลงส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับตะกั่วลดลง (Bashyal, Homagai and Ghimire, 2010; Gao et al., 2017) จากการวัดศักย์ซีต้าเพื่อหาประจุที่พื้นผิวเป็นศูนย์ของตัวดูดซับ พบว่ามีค่า pH_{pzc} 6.6 ซึ่งถ้าสารละลายที่ใช้ในกระบวนการดูดซับมี pH < pH_{pzc} แสดงว่าประจุที่ผิวของตัวดูดซับจะมีค่าเป็นบวก เมื่อนำมาใช้ในการดูดซับไอออนตะกั่วซึ่งมีประจุบวกควรจะให้ผลประสิทธิภาพการดูดซับต่ำ แสดงว่ากระบวนการดูดซับเกิดจากการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะตะกั่วเพียงอย่างเดียว



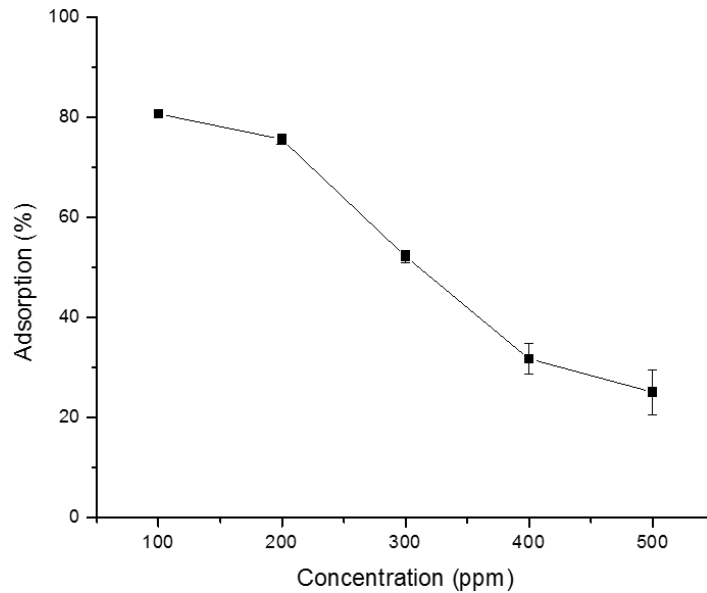
ภาพที่ 4 ผลของค่าพีเอชต่อประสิทธิภาพการดูดซับ

(สภาวะการทดลอง: ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไอออนตะกั่ว = 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตรของสารละลายไอออนตะกั่ว = 50 มิลลิลิตร ปริมาณตัวดูดซับ = 0.025 กรัม และระยะเวลาในการดูดซับ = 30 นาที)

2.3 ผลของความเข้มข้นต่อการดูดซับไอออนตะกั่ว

จากภาพที่ 5 พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายไอออนตะกั่วเปอร์เซ็นต์การดูดซับมีค่าลดลงเนื่องจากสัดส่วนระหว่างปริมาณตัวถูกดูดซับต่อตำแหน่งว่างบนตัวดูดซับที่สามารถดูดซับไอออนตะกั่วได้ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นน้อยๆ มีค่า

มากกว่าที่ความเข้มข้นเริ่มต้นสูงขึ้นไป นอกจากนี้ อาจเป็นเพราะที่ความเข้มข้นสูงการดูดซับได้เข้าสู่การดูดซับที่อิ่มตัวแบบมากเกินพอที่ตัวดูดซับจะดูดซับได้จึงทำให้มีประสิทธิภาพการดูดซับต่ำ (Liang *et al.*, 2010)



ภาพที่ 5 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไอออนตะกั่วต่อประสิทธิภาพการดูดซับ

(สภาวะการทดลอง: ปริมาตรของสารละลายไอออนตะกั่ว = 50 มิลลิลิตร ปริมาณตัวดูดซับ = 0.025 กรัม ที่ pH = 5 และระยะเวลาในการดูดซับ = 30 นาที)

3. การศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับ

การศึกษาอัตราเร็วของปฏิกิริยาของการดูดซับตะกั่ว(II) ไอออน ด้วยตัวดูดซับ CRX ใช้แบบจำลองสมการอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first-order) และสมการอันดับสองเทียม (Pseudo-second-order)

3.1 แบบจำลองสมการอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first-order) แสดงดังสมการที่ 5

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \tag{5}$$

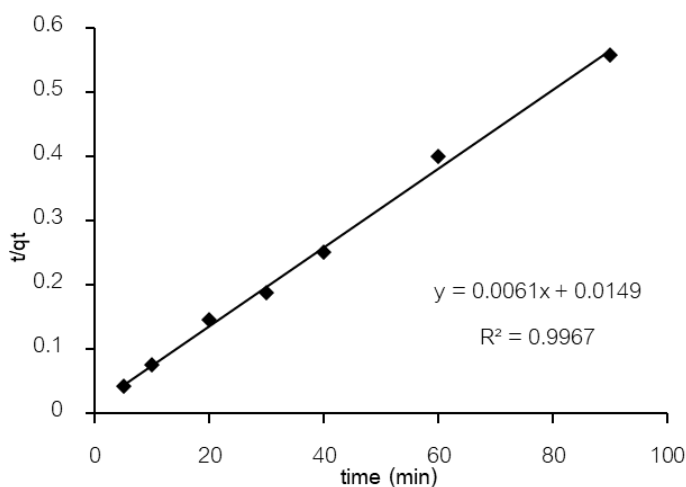
โดยที่ q_e หมายถึง ความสามารถในการดูดซับตะกั่ว(II) ไอออน ต่อตัวดูดซับ CRX ที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม), q_t หมายถึง ความสามารถในการดูดซับตะกั่ว(II) ไอออน ต่อตัวดูดซับ CRX ที่เวลาใดๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม), k_1 หมายถึง ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (ต่อนาที) และ t หมายถึง เวลาที่ใช้ในการดูดซับ (นาที) เมื่อนำข้อมูลจากการศึกษามาพล็อตกราฟระหว่าง $\log(q_e - q_t)$ กับ t ได้กราฟเส้นตรงค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (k_1) หาได้จากความชันของเส้นตรง

3.2 แบบจำลองสมการอันดับสองเทียม (Pseudo-second-order) แสดงดังสมการที่ 6

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \tag{6}$$

โดยที่ k_2 หมายถึง ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับสองเทียม (กรัมต่อมิลลิกรัม-นาที) เมื่อนำข้อมูลจากการศึกษา มาพล็อตกราฟระหว่าง t/q_t กับ t จะได้กราฟเส้นตรงมีค่าความชันเป็น $1/q_e$ และค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับสองเทียม (k_2) หาได้จากจุดตัดแกน y (intercept)

จากผลการทดลองพบว่าข้อมูลสอดคล้องกับแบบจำลองสมการอันดับสองเทียมเมื่อพล็อตกราฟระหว่าง t/q_t กับ t จะได้กราฟเส้นตรง (ภาพที่ 6) ค่าตัวแปรต่างๆ แสดงดังตารางที่ 1 พบว่าค่า R^2 ของปฏิกิริยาอันดับสองเทียม มีค่าเท่ากับ 0.9967จากการคำนวณพบว่าความสามารถในการดูดซับตะกั่ว(II) ไอออน ($q_e(\text{cal})$) มีค่าเท่ากับ 161.48 มิลลิกรัมต่อกรัม และความสามารถในการดูดซับตะกั่ว(II) ไอออน จากการทดลอง($q_e(\text{exp})$) มีค่าเท่ากับ 163.93 มิลลิกรัมต่อกรัม ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกัน



ภาพที่ 6 จลนศาสตร์การดูดซับของการดูดซับตะกั่ว(II) ไอออน ด้วยตัวดูดซับ CRX ตามแบบจำลองสมการอันดับสองเทียม (สภาวะการทดลอง: ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไอออนตะกั่ว=100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตรของสารละลายไอออน ตะกั่ว = 50 มิลลิลิตร และปริมาณตัวดูดซับ = 0.025 กรัม)

ตารางที่ 1 ค่าสัมประสิทธิ์ของจลนศาสตร์การดูดซับของปฏิกิริยาแบบจำลองสมการอันดับสองเทียม

ตัวดูดซับ	$q_e(\text{exp})$ (mg/g)	แบบจำลองสมการอันดับสองเทียม		
		k_2 (min ⁻¹)	$q_e(\text{cal})$ (mg/g)	R^2
CRX	161.48	0.0025	163.93	0.9967

4. การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ

การศึกษาไอโซเทอมของการดูดซับตะกั่วไอออนใช้แบบจำลองการดูดซับของแลงเมียร์และฟรุนดลิช แบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ ใช้สมการเส้นตรงดังสมการที่ 7

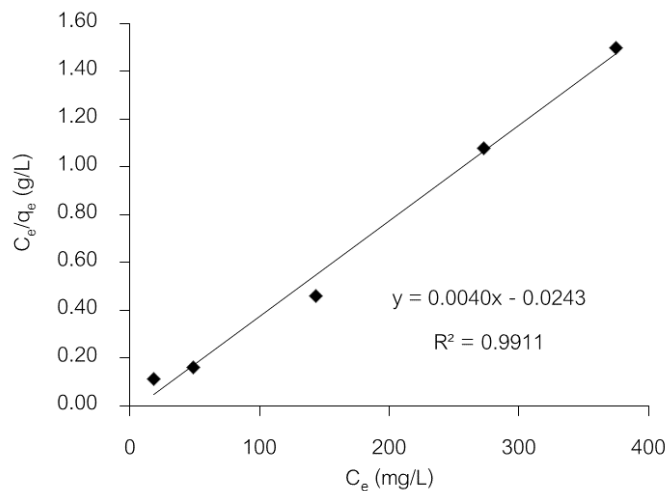
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (7)$$

เมื่อ K_L หมายถึงค่าคงที่แลงเมียร์ (ลิตรต่อมิลลิกรัม) เมื่อนำข้อมูลมาพล็อตกราฟระหว่าง C_e/q_e และ C_e จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $1/q_m$ จุดตัดแกนในแนวตั้งเท่ากับ $1/q_m K_L$ แบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดลิช สามารถเขียนสมการเส้นตรงได้ดังสมการที่ 8

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

เมื่อ K_F หมายถึงค่าคงที่ฟรุนดลิช (ลิตรต่อมิลลิกรัม) และ $1/n$ หมายถึงค่าคงที่สัมพันธ์กับความสามารถในการดูดซับของตัวดูดซับ เมื่อนำข้อมูลมาพล็อตกราฟระหว่าง ระหว่าง $\log q_e$ กับ $\log C_e$ จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $1/n$ และมีจุดตัดแกนในแนวตั้งเท่ากับ $\log K_F$

เมื่อนำข้อมูลมาศึกษาไอโซเทอมของการดูดซับตะกั่วไอออนโดยใช้แบบจำลองการดูดซับของแลงเมียร์และฟรุนดลิช พบว่าข้อมูลสอดคล้องกับแบบจำลองการดูดซับของแลงเมียร์ การพล็อตกราฟระหว่าง C_e/q_e และ C_e จะได้กราฟเส้นตรง (ภาพที่ 7) ค่า R^2 มีค่าเท่ากับ 0.9911 โดยค่าปริมาณไอออนตะกั่วที่ถูกดูดซับสูงสุด (q_m) หาได้จากค่าความชันเท่ากับ $1/q_m$ โดยตัวแปรที่ได้จากการคำนวณสมการของไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์แสดงดังตารางที่ 2 สามารถอธิบายได้ว่าการดูดซับไอออนตะกั่วบนตัวดูดซับ CRX เกิดจากปฏิกิริยาทางเคมีแบบผันกลับได้ ซึ่งเป็นการดูดซับเป็นแบบชั้นเดียว โดยปริมาณการดูดซับไอออนตะกั่วสูงสุด (q_m) มีค่าเท่ากับ 250.00 มิลลิกรัมต่อกรัม



ภาพที่ 7 แสดงไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์

(สภาวะการทดลอง: ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไอออนตะกั่ว=100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตรของสารละลายไอออนตะกั่ว= 50 มิลลิตร และปริมาณตัวดูดซับ = 0.025 กรัม)

ตารางที่ 2 ตัวแปรที่ได้จากการคำนวณสมการของไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์

ไอโซเทอมแบบแลงเมียร์		
q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
250.00	0.1646	0.9911

เมื่อทำการเปรียบเทียบปริมาณไอออนตะกั่วที่ถูกดูดซับสูงสุด (q_m) ด้วยตัวดูดซับ CRX กับวัสดุดูดซับที่ดัดแปรด้วยวิธีแชนเทตของงานวิจัยอื่นๆ (ตารางที่ 3) พบว่าความสามารถในการดูดซับไอออนตะกั่วของตัวดูดซับ CRX มีประสิทธิภาพสูงเมื่อเทียบกับตัวดูดซับที่ดัดแปรด้วยวิธีแชนเทตอื่นๆ

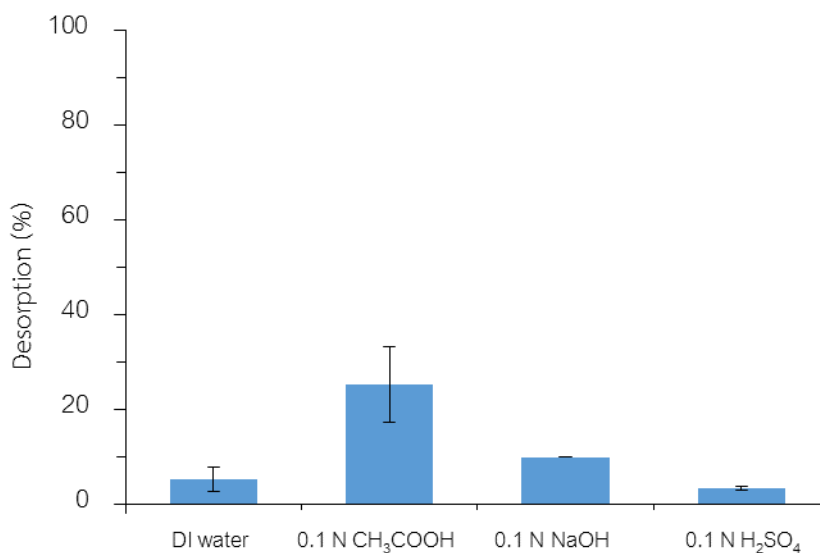
ตารางที่ 3 เปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับไอออนตะกั่วระหว่างตัวดูดซับ CRX และวัสดุดูดซับอื่นๆที่ดัดแปรด้วยวิธีแชนเทต

ชนิดตัวดูดซับที่ดัดแปรด้วยวิธีแชนเทต	q_m (mg/g)	อ้างอิง
เปลือกส้ม	204.50	Liang และคณะ (2009)
กากแอปเปิ้ล	178.57	Chand และคณะ (2015)
ลิกนิน	64.90	Li และคณะ (2015)
ไคโตซานแม่เหล็ก	76.90	Zhu และคณะ (2012)
กากมันสำปะหลัง (CRX)	250.00	งานวิจัยนี้

5. การศึกษาการคายซับ (Desorption)

การศึกษาการคายซับของตัวดูดซับ CRX ที่ดูดซับด้วยไอออนตะกั่วโดยแช่ในสารละลายกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) กรดแอซิติค (CH_3COOH) โซเดียมไฮดรอกไซด์ ($NaOH$) และน้ำที่ปราศจากไอออน (DI Water) พบว่า สารละลายกรดแอซิติค มีการคายซับที่ดีที่สุดถึง 25.22 เปอร์เซ็นต์ ภายในเวลา 30 นาที ในขณะที่ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ น้ำปราศจากไอออน และ สารละลายกรดซัลฟิวริก มีการคายซับเท่ากับ 9.96, 5.22 และ 3.40 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ ดังภาพที่ 8 สันนิษฐานได้ว่า ไอออนตะกั่วสามารถเกิดพันธะกับแอซเตตไอออนได้ดี เกิดสารประกอบของเลดอะซิเตต ($Pb(CH_3COO)_2$) (Zhu *et al.*, 2008) ในขณะที่เมื่อใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ซึ่งสามารถแตกตัวให้ไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) อาจทำให้เกิดตะกอนของ ($Pb(OH)_2$) บนผิวของตัวดูดซับได้ ทำให้เกิดการอุดตันของตำแหน่งว่างไว้ได้สำหรับการดูดซับครั้งต่อไป (Chauhan and

Sankararmakrishnan, 2008) นอกจากนี้เปอร์เซ็นต์การคายซับที่มีค่าต่ำเนื่องจากกระบวนการดูดซับที่เกิดขึ้นของระหว่างไอออนตะกั่วกับตัวดูดซับ CRX เป็นการดูดซับทางเคมี



ภาพที่ 8 แผนภูมิแสดงการเปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์การคายซับของไอออนตะกั่วเมื่อชะด้วยตัวทำละลายต่างๆ

สรุปผลการวิจัย

กากมันสำปะหลังเป็นวัสดุเหลือทิ้งจากกระบวนการผลิตแป้งมันสำปะหลังซึ่งมีเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบมีศักยภาพนำมาทำการดัดแปรด้วยวิธีแซนเทต (CRX) เพื่อใช้เป็นตัวดูดซับไอออนของตะกั่วได้ การดูดซับไอออนตะกั่วด้วยตัวดูดซับ CRX เป็นการดูดซับทางเคมี โดยผ่านการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไอออนตะกั่วและอะตอมซัลเฟอร์ โดยมีประสิทธิภาพในการดูดซับสูงถึงร้อยละ 80.74 ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายตะกั่วไอออน 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาณตัวดูดซับ 0.5 กรัมต่อลิตร พีเอช 5 และใช้เวลาในการดูดซับ 30 นาที การศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับตะกั่ว(II) ไอออน พบว่าเป็นไปตามสมการปฏิกิริยาอันดับสองเทียม (Pseudo-second-order) ไอโซเทอมการดูดซับสอดคล้องกับแบบจำลองการดูดซับแบบแลงเมียร์

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ สาขาวิชาเคมีประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสานสำหรับเครื่องมือ อุปกรณ์และสารเคมีสำหรับการทำวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- Bashyal, D., Homagai, L.P., and Ghimire N.K. (2010). Removal of lead from aqueous medium using xanthate modified apple juice residue. *Journal of Nepal Chemical Society*, 26, 53-60.
- Chand, P., Bafana, A. and Pakade Y. (2015). Xanthate modified apple pomace as an adsorbent for removal of Cd(II), Ni (II) and Pb (II), and its application to real industrial wastewater. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 97, 60-66.
- Chauhan, D. and Sankararamkrishnan, N. (2008). Highly enhanced adsorption for decontamination of lead ions from battery wastewaters using chitosan functionalized with xanthate. *Bioresource Technology*, 99, 9021–9024.
- Gao, T., Yu, J., Zhou, Y. and Jiang, X. (2017). Performance of xanthate-modified multi-walled carbon nanotubes on adsorption of lead ions. *Water Air Soil Pollution*, 228, 172-184.
- Homagai, P. L., Ghimire, K. N. and Inoue, K. (2011). Preparation and characterization of charred xanthated sugarcane bagasse for the separation of heavy metals from aqueous solutions. *Separation Science and Technology*, 46, 330-339.
- Jorgetto, A., Silva, R., Saeki, M., Barbosa, R., Martines, M., Jorge, S., Silva, A., Schneider, J. and Castro, G. (2014). Cassava root husks powder as green adsorbent for the removal of Cu(II) from natural river water. *Applied Surface Science*, 288, 356-362.
- Kim, H. and Lee, K. (1999). Application of Insoluble cellulose xanthate for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 3, 298-302.
- Li, Z., Kong, Y. and Ge Y. (2015). Synthesis of porous lignin xanthate resin for Pb²⁺ removal from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 270, 229-234.
- Liang, S., Guo, X., Feng, N. and Tian, Q. (2009). Application of orange peel xanthate for the adsorption of Pb²⁺ from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 425-429.
- Liang, S., Guo, X., Feng, N. and Tian, Q. (2010). Effective removal of heavy metals from aqueous solutions by orange peel xanthate. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20, 187-191.
- Shriver, D.F., Atkins, P.W. & Langford, C.H. (1990). *Inorganic Chemistry*. United Kingdom: Oxford University Press.
- Zheng, L. and Meng, P. (2016). Preparation, characterization of corn stalk xanthates and its feasibility for Cd(II) removal from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, 391-400.
- Zhu, X., He, X., Yang, J., Gao, L., Liu, J., Yang, D., Sun, X., Zhang, W., Wang, Q., Kumar, R.V. (2008). Leaching of spent lead acid battery paste components by sodium citrate and acetic acid. *Journal of Hazardous Materials*, 250–251, 387-396.

Zhu, Y., Hu, J. and Wang, J. (2012). Competitive adsorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto xanthate-modified magnetic chitosan. *Journal of Hazardous Materials*, 221-222, 155–161