

จลนพลศาสตร์ กลไกและการถ่ายโอนมวลในการดูดซับไอออนทองแดง และไอออนตะกั่ว
โดยผงไคโตซาน และเรซินไคโตซานดัดแปรโดยโซเดียมไตรพอลิฟอสเฟต

Adsorption of copper and lead ions by chitosan powder and sodium
tripolyphosphate-modified chitosan resin: Kinetics, mechanism and mass transfer

พิมพ์ชยา วัจนะรัตน์, โกวิท พิชะมังคลา*

Pimchaya Vatjanarat, Kowit Piyamongkala*

ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

*Corresponding author: kowit.p@sci.kmutnb.ac.th

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาการดูดซับไอออนทองแดงและไอออนตะกั่วแบบแบตช์โดยใช้ผงไคโตซาน (CS) และเรซินไคโตซานดัดแปรโดยโซเดียมไตรพอลิฟอสเฟต (CTP) เป็นตัวดูดซับ ผลการทดลองพบว่า ตัวดูดซับทั้ง 2 ชนิด สามารถดูดซับไอออนตะกั่วได้ดีกว่าไอออนทองแดง โดย CS และ CTP มีความสามารถในการดูดซับไอออนทองแดงเท่ากับ 5.17 และ 8.10 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ มีความสามารถในการดูดซับไอออนตะกั่วเท่ากับ 7.23 และ 8.95 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์การดูดซับสอดคล้องกับ Pseudo - Second Order กลไกการดูดซับเกิดขึ้น 3 ขั้นตอน การแพร่ที่ฟิล์มรอบนอกตัวดูดซับเป็นขั้นตอนการดูดซับที่เกิดช้าที่สุด CTP มีค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลที่ผิวภายนอก และสัมประสิทธิ์การแพร่ภายในรูพรุนตัวดูดซับสูงกว่า CS

คำสำคัญ: ไคโตซาน, การดูดซับ, ไอออนทองแดง, ไอออนตะกั่ว

Abstract

Chitosan powder (CS) and modified chitosan by sodium tripolyphosphate resin (CTP) using as adsorbents to adsorb copper and lead ions in solution were studied in the batch adsorption systems. CS and CTP showed higher selectivity towards lead ion over copper ion in the single metal system. However, it was found the adsorption capacity of copper ion for CS and CTP was 5.17 and 8.10 mg/g, respectively. The adsorption capacity of lead ion onto adsorbents was 7.23 and 8.95 mg/g, respectively. The pseudo-second order was fit to describe the kinetics of adsorption. The mechanism of the adsorption occurred in 3 steps. The rate limiting step for mechanism of adsorption was film diffusion. The external mass - transfer coefficient and intraparticle mass - transfer of CTP were higher than CS.

Keywords: Chitosan, Adsorption, Copper ion, Lead ion

1. บทนำ

ปัจจุบันการปนเปื้อนของโลหะหนักในสิ่งแวดล้อมทางดิน ทางน้ำและทางอากาศ ก่อให้เกิดความเสียหายและเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตและเป็นปัญหาสำคัญของโลก โลหะหนักปนเปื้อนลงสู่สิ่งแวดล้อมได้หลายทาง แหล่งที่มาหลักของโลหะหนักได้แก่ โรงงานอุตสาหกรรม การทำเหมืองแร่หรือน้ำทิ้งจากแหล่งชุมชน การหลีกเลี่ยงอันตรายจึงจำเป็นต้องกำจัดเอาโลหะ

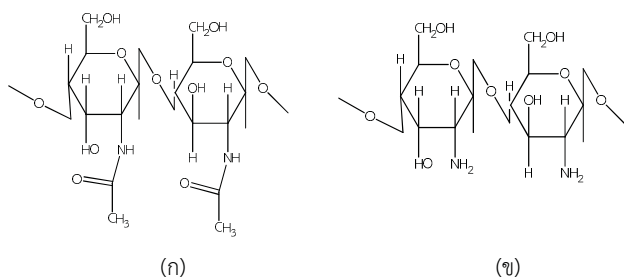
หนักที่ปนเปื้อนในน้ำเสียออกไปด้วยก่อนปล่อยน้ำทิ้ง กระบวนการกำจัดโลหะหนักขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่าง ได้แก่ เทคโนโลยีของการบำบัดน้ำเสีย ความเข้มข้น เลขออกซิเดชันของโลหะ ความเป็นกรด - เบสของน้ำ และกลไกการกำจัดโลหะ [1] ซึ่งการกำจัดน้ำเสียที่ปนเปื้อนโลหะหนักที่ใช้กันอย่างแพร่หลายประกอบด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้สารเคมี กระบวนการแยกโดยใช้เยื่อแผ่น กระบวนการแลกเปลี่ยน

ไอออนและกระบวนการดูดซับ การตกตะกอนพบปัญหาในเรื่องต้องเติมสารเคมีลงไปในน้ำเสีย และมีกากตะกอนเกิดขึ้น ทำให้เกิดปัญหาในเรื่องการกำจัดตะกอน การแยกโดยใช้เยื่อแผ่น พบปัญหาในเรื่องต้องใช้แรงดันสูง มีการอุดตันของโลหะที่ผิวเยื่อแผ่น เกิดปัญหาในเรื่องต้องใช้สารเคมีล้างทำความสะอาด การแลกเปลี่ยนไอออน พบปัญหาในเรื่องเรซินที่ใช้เป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออนยังมีราคาแพงและนำเข้าจากต่างประเทศ ทำให้สิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายในการลงทุน ในขณะที่การดูดซับเป็นอีกกระบวนการหนึ่ง ที่มีความเหมาะสมสำหรับนำมาใช้งานในการกำจัดโลหะหนัก มีข้อดีได้แก่ ไม่ต้องมีการเติมสารเคมีลงไปในน้ำเสีย ใช้เงินลงทุนน้อย ใช้เวลาในการบำบัดและใช้สถานที่ไม่มากนัก สามารถดำเนินการได้ที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศ [2] ตัวดูดซับที่นิยมใช้ในการบำบัดน้ำเสียที่ปนเปื้อนโลหะหนักจากอุตสาหกรรม ได้แก่ ถ่านกัมมันต์ เนื่องจากมีพื้นที่ผิวปริมาณมาก เป็นผลให้มีความสามารถในการดูดซับที่ดีเยี่ยม แต่การใช้ถ่านกัมมันต์อาจไม่เหมาะสมมากนัก เนื่องจากถ่านกัมมันต์มีราคาที่สูง ดังนั้นจึงมีการค้นคว้าวัสดุอื่นที่มีราคาต่ำกว่าเพื่อนำมาใช้แทนถ่านกัมมันต์ได้แก่ แอลลอย ซิลิกาเจล ซีโอไลท์ ลิกกินิน สาหร่าย ขนสัตว์ และวัสดุธรรมชาติที่เป็นของเหลือทิ้งทางการเกษตร ได้แก่ ขานอ้อย ชังข้าวโพด เปลือกมะพร้าว แกลบ ไคติน ไคโตซาน เมื่อเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ วัสดุธรรมชาติเหล่านี้สามารถดูดซับโลหะหนักได้เช่นเดียวกัน ดังนั้นวัสดุเหล่านี้จึงมีความเหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นตัวดูดซับน้ำเสียที่ปนเปื้อนโลหะหนักจากอุตสาหกรรม [3]

ไคโตซาน เป็นอนุพันธ์ของไคติน เกิดจากปฏิกิริยาการกำจัดหมู่อะซิติล (Deacetylation) ของการต้มไคตินในสารละลายต่างเข้มข้น ทำให้หมู่อะซิติล (-NHCOCH₃) ของไคตินถูกแทนที่ด้วยหมู่เอมีน (-NH₂) สูตรโครงสร้างทางเคมีของไคตินและไคโตซานแสดงในรูปที่ 1 ไคโตซานมีสมบัติเด่นหลายด้าน ได้แก่ รวมตัวกับเซลล์สิ่งมีชีวิตได้ดี (Biocompatibility) นอกจากนี้สลายตัวได้โดยจุลินทรีย์ทางชีวภาพ (Biodegradability) และเป็นสารที่ไม่มีพิษ แหล่งวัตถุดิบที่ใช้ในการสังเคราะห์ไคโตซานได้มาจากเปลือกกุ้งและเปลือกปู ในอุตสาหกรรมอาหารแช่แข็ง ซึ่งเป็นกากเหลือทิ้งที่มีปริมาณมาก [4, 5] ไคโตซานสามารถแสดงประจุบวกในสารละลายกรด และแสดงประจุลบในสารละลายเบส ไคโตซานประกอบด้วย 3 หมู่ฟังก์ชันที่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมี ได้แก่ หมู่เอมีน หมู่แอลกอฮอล์ชนิดปฐมภูมิ (Primary Alcohol) และหมู่แอลกอฮอล์ชนิดทุติยภูมิ (Secondary

Alcohol) ดังนั้นการตัดแปรรูปโครงสร้างด้วยวิธีการทางเคมีของไคโตซานจึงเป็นสิ่งจำเป็นในการปรับปรุงสมบัติการละลายสมบัติทางกายภาพ และความสามารถในการดูดซับ โดยการเชื่อมขวางอนุพันธ์หรือการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันผ่านการทำปฏิกิริยากับหมู่เอมีน การตัดแปรรูปโครงสร้างด้วยวิธีการทางเคมีของไคโตซาน ก่อให้เกิดวัสดุชนิดใหม่ จึงมีการศึกษาเพื่อประยุกต์ใช้ประโยชน์ของไคโตซานในอุตสาหกรรมอย่างกว้างขวาง นอกจากนั้น ไคโตซานสามารถขึ้นรูปได้ทั้งแบบเม็ด (Bead) เยื่อแผ่น (Membrane) หรือเส้นใย (Fiber) [6]

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงนำเอาไคโตซานมาทำการตัดแปรรูปเป็นไคโตซานตัดแปรรูประชิน เพื่อนำไปใช้ประโยชน์ในการดูดซับไอออนทองแดงและไอออนตะกั่วจากน้ำเสียสังเคราะห์ และทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ กลไกการดูดซับ และการถ่ายโอนมวล



รูปที่ 1 สูตรโครงสร้างทางเคมีของ (ก) ไคตินและ (ข) ไคโตซาน [7]

2. วิธีการทดลอง

2.1 สารเคมี

ในงานวิจัยนี้สารเคมีหลักประกอบด้วยผงไคโตซาน (C₆H₁₁NO₄)_n เป็นเกรดห้องปฏิบัติการ บริษัท Seafresh (ประเทศไทย) มีร้อยละ Deacetylation (%DD) เท่ากับ 85 กรดแอสติก (C₂H₄O₂) กรดซัลฟิวริก (Sulfuric Acid; H₂SO₄) ทองแดงซัลเฟต (Copper (II) Sulfate Pentahydrate; CuSO₄·5H₂O) ฟีนอล์ฟทาลีน (Phenolphthalein; C₂₀H₁₄O₄) เกรดวิเคราะห์ บริษัท QRec ตะกั่วไนเตรต (Lead (II) Nitrate; Pb(NO₃)₂) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium Hydroxide; NaOH) บริษัท Ajax Finechem โซเดียมไตรพอลิฟอสเฟต (Sodium Tripolyphosphate; Na₅P₃O₁₀) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Sigma – Aldrich ตลอดจนการทดลองใช้น้ำปราศจากไอออน (Deionization Water) ในการเตรียมสารละลายไอออนทองแดงและไอออนตะกั่ว ใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 70 มิลลิกรัมต่อลิตร

2.2 การเตรียมตัวดูดซับ

ซึ่งผงโคโตซาน (CS) ปริมาณ 2 กรัม ละลายในกรดแอซิดิกเจือจาง ความเข้มข้นร้อยละ 4 โดยปริมาตรต่อปริมาตร ปริมาณ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร จากนั้นกวนด้วยเครื่องกวน (Janke & Kunkel; RW 20) ที่ความเร็ว 300 รอบต่อนาที เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ได้สารละลายโคโตซาน มีลักษณะข้นเหนียว สีเหลืองขุ่น จากนั้นนำสารละลายโคโตซานปริมาณ 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร หยดลงในสารละลายโซเดียมไทรโพลฟอสเฟตความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ปริมาณ 300 ลูกบาศก์เซนติเมตร ด้วยเครื่องสูบล้างสารเคมี (Masterflex; L/S) ผ่านปลายเข็มเบอร์ 20 แซ่ทิ้งไว้ 1 คืน จากนั้นล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจนมีสภาพเป็นกลาง ตากให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง ได้เรซินโคโตซานตัดแปรโดยโซเดียมไทรโพลฟอสเฟต (CTP)

2.3 สมบัติทางกายภาพของตัวดูดซับ

2.3.1 การหาขนาดตัวดูดซับ

นำ CS ผ่านตะแกรงกรอง (Endecotts; ASTM E11:95) ขนาด 38, 45 และ 75 ไมโครเมตร ตามลำดับ และนำ CTP มาเรียงกันประมาณ 5 เม็ด วัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเม็ดด้วยเวอร์เนีย ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง หาค่าเฉลี่ย ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน และบันทึกผลการทดลอง

2.3.2 การหาปริมาตรรูพรุน พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนของตัวดูดซับ

นำ CS และ CTP ปริมาณ 0.2 กรัม มาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อไล่ความชื้น จากนั้นนำมาวิเคราะห์หาปริมาตรรูพรุน พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดของรูพรุนด้วยเครื่องวิเคราะห์การดูดซับและคายซับของก๊าซไนโตรเจน (Bel Japan, Inc.; BELSORP-mini with BELPREP-flow)

2.3.3 การหาค่าความจุไอออนของตัวดูดซับ

นำ CS และ CTP ปริมาณ 0.1 กรัม ใส่ลงในสารละลายกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร แซ่ทิ้งไว้ 2 ชั่วโมง จากนั้นกรองด้วยกระดาษกรอง เบอร์ 42 นำสารละลายที่กรองได้มาไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ บันทึกปริมาตรที่ใช้ในการไทเทรต คำนวณหาค่าความจุไอออนตามสมการที่ 1 [8]

$$\text{Ionic Capacity} = \frac{(V_2 - V_1)a}{W} \quad (1)$$

เมื่อ V_1 หมายถึงปริมาตรเริ่มต้นสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (ลูกบาศก์เซนติเมตร) V_2 หมายถึงปริมาตรสุดท้ายของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (ลูกบาศก์เซนติเมตร) a หมายถึงความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (นอร์มอล) และ W หมายถึงน้ำหนักตัวดูดซับ (กรัม)

2.4 ความสามารถในการดูดซับไอออนทองแดงและไอออนตะกั่ว

ซึ่ง CS และ CTP ปริมาณ 0.8 กรัม ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ จากนั้นเติมไอออนทองแดงที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 70 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาณ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร ที่ความเป็นกรด - เบส เท่ากับ pH 4.0 ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ นำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่า (UMAC; UM - S60) ที่ความเร็ว 120 รอบต่อนาที เก็บตัวอย่างไอออนทองแดงที่เหลืออยู่ในสารละลายตามช่วงเวลาที่กำหนด จากนั้นนำไปวิเคราะห์หาปริมาณไอออนทองแดงที่เหลืออยู่ในสารละลายด้วยเครื่องอะตอมมิคแอนบอซอร์พชันสเปกโทรมิเตอร์ (Analytik Jena; ContrAA300) ที่ความยาวคลื่น 324.8 นาโนเมตร นำผลการทดลองที่ได้คำนวณหาความสามารถในการดูดซับที่เวลาใดๆ ตามสมการที่ 2 [9]

$$q_{t,\text{exp}} = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad (2)$$

เมื่อ $q_{t,\text{exp}}$ หมายถึงความสามารถในการดูดซับไอออนทองแดงที่เวลาใดๆ ที่ได้จากการทดลอง (มิลลิกรัมต่อกรัม) C_0 หมายถึงความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนทองแดง (มิลลิกรัมต่อลิตร) C_t หมายถึงความเข้มข้นของไอออนทองแดงที่เวลาใดๆ (มิลลิกรัมต่อลิตร) และ V หมายถึงปริมาตรของไอออนทองแดง (ลิตร)

ในขณะที่การดูดซับไอออนตะกั่ว ทำได้โดยวิธีเดียวกันแต่เปลี่ยนจากไอออนทองแดงเป็นไอออนตะกั่ว และนำไปวิเคราะห์หาปริมาณไอออนตะกั่วที่เหลืออยู่ในสารละลายตัวอย่างด้วยเครื่องอะตอมมิคแอนบอซอร์พชันสเปกโทรมิเตอร์ ที่ความยาวคลื่น 217 นาโนเมตร

3. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

3.1 เส้นผ่านศูนย์กลางของตัวดูดซับ

CS และ CTP มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเท่ากับ 0.04 และ 2.33 มิลลิเมตร ตามลำดับ ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 1 CS มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่เล็ก เนื่องจากเป็น

สารที่สั่งซื้อมา บริษัทผู้ผลิตมีการกำหนดขนาดไว้แล้ว ส่วน CTP เป็นการขึ้นรูปผ่านปลายเข็มเบอร์ 20 จึงมีขนาดใหญ่กว่า CS

ตารางที่ 1 ขนาดของตัวดูดซับ

Adsorbents	Diameter (mm)
CS	0.04
CTP	2.33 ± 0.17

3.2 ปริมาตรรูพรุน พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนของตัวดูดซับ

ผลการวิเคราะห์ปริมาตรรูพรุน (Pore Volume) พื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific Surface Area) และขนาดรูพรุน (Pore Size) ก่อนการดูดซับ พบว่า CS มีค่าเท่ากับ 0.02 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม 0.09 ตารางเมตรต่อกรัม และ 256 นาโนเมตร ตามลำดับ และ CTP มีค่าเท่ากับ 0.07 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม 0.50 ตารางเมตรต่อกรัม และ 613 นาโนเมตร ตามลำดับ ในขณะที่ภายหลังการดูดซับไอออนทองแดง CS มีปริมาตรรูพรุน พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเท่ากับ 0.01 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม 0.06 ตารางเมตรต่อกรัม และ 209 นาโนเมตร ตามลำดับ และ CTP มีค่าเท่ากับ 0.01 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม 0.20 ตารางเมตรต่อกรัม และ 87 นาโนเมตร ตามลำดับ ภายหลังการดูดซับไอออนตะกั่ว CS มีปริมาตรรูพรุน พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเท่ากับ 0.01 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม 0.07 ตารางเมตรต่อกรัม และ 170 นาโนเมตร ตามลำดับ และ CTP มีค่าเท่ากับ 0.02 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม 0.35 ตารางเมตรต่อกรัม และ 67 นาโนเมตร ตามลำดับ ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 2 ซึ่งปริมาตรรูพรุนและพื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับวัสดุอื่น [10] อาจเป็นผลมาจากสภาวะที่ใช้มีความแตกต่างกัน ทั้งความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับ ความเร็วรอบและอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง ปริมาตรรูพรุน พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนของตัวดูดซับหลังการดูดซับไอออนทองแดงและไอออนตะกั่ว มีขนาดเล็กลง เนื่องจากการเกาะติดของไอออนทองแดงและไอออนตะกั่วภายในรูพรุนของตัวดูดซับ ขนาดรูพรุนของถ่านกัมมันต์จัดแบ่งได้ 3 ขนาด ดังนี้ ถ่านกัมมันต์โพรงเล็ก (Micropore) มีขนาดน้อยกว่า 2 นาโนเมตร ถ่านกัมมันต์โพรงกลาง (Mesopore) มีขนาดอยู่ระหว่าง 2-50 นาโนเมตร และถ่านกัมมันต์โพรงใหญ่ (Macropore) มีขนาดมากกว่า 50 นาโนเมตร [11] ดังนั้นขนาดรูพรุนของตัวดูดซับทุกชนิดที่เตรียมได้จัดอยู่ในขนาดโพรงใหญ่

ตารางที่ 2 ปริมาตรรูพรุน พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนของตัวดูดซับ

	Adsorbents	Pore Volume (cm ³ /g)	Specific Surface Area (m ² /g)	Pore Size (nm)
Before Adsorption	CS	0.02	0.09	256
	CTP	0.07	0.50	613
After the Adsorption of Cu ²⁺	CS	0.01	0.06	209
	CTP	0.01	0.20	87
After the Adsorption of Pb ²⁺	CS	0.01	0.07	170
	CTP	0.02	0.35	67

3.3 ความจุไอออนของตัวดูดซับ

ค่าความจุไอออน (Ionic Capacity) หมายถึงความสามารถสูงสุดต่อหน่วยน้ำหนักที่ตัวดูดซับสามารถดูดซับไอออนได้ ผลการทดลองพบว่า CS และ CTP มีค่าความจุไอออนเท่ากับ 28 และ 47 มิลลิกรัมวาลেন্টต่อกรัม ตามลำดับ ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ความจุไอออนของตัวดูดซับ

Adsorbents	Ionic Capacity (meq/g)
CS	28
CTP	47

3.4 ความสามารถในการดูดซับไอออนทองแดงและไอออนตะกั่ว

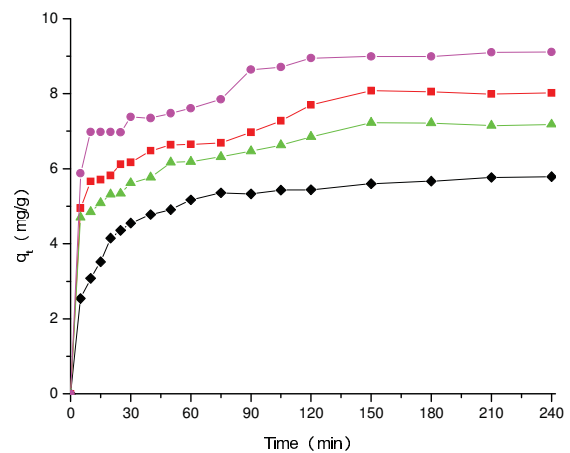
ความสามารถในการดูดซับของตัวดูดซับ ปริมาณ 0.8 กรัม ความเป็นกรด - เบส เท่ากับ pH 4.0 ความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 70 มิลลิกรัมต่อลิตร เมื่อเปลี่ยนแปลงเวลาที่ใช้ในการดูดซับไอออนทองแดงและไอออนตะกั่ว แสดงดังรูปที่ 2 พบว่าความสามารถในการดูดซับไอออนทองแดงและไอออนตะกั่วของตัวดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง 30 นาทีแรก หลังจากนั้นจึงค่อยๆ ลดลง และเริ่มเข้าสู่สมดุลที่ระยะเวลา 60 - 180 นาที ในช่วงแรกตัวดูดซับทุกชนิดดูดซับไอออนทองแดงและไอออนตะกั่วได้ดี เนื่องจากมีพื้นที่ผิวของตัวดูดซับมาก บริเวณผิวของตัวดูดซับมีหมู่ฟังก์ชัน (Active Site) ที่สามารถดูดซับไอออนทองแดงและไอออนตะกั่วในปริมาณมาก จึงสามารถดูดซับไอออนทองแดงและไอออนตะกั่วได้อย่างรวดเร็ว

แต่เมื่อเวลาผ่านไปไอออนทองแดงและไอออนตะกั่วเข้าไปยึดเกาะบนพื้นผิวตัวดูดซับมากขึ้น ทำให้เกิดการดูดซับยากขึ้น และจะเกิดแรงผลักระหว่างไอออนทองแดงและไอออนตะกั่วที่จะเข้าไปยึดเกาะกับไอออนเดิมที่ถูกดูดซับไปแล้ว เกิดการคายซับ (Desorption) ทำให้ความสามารถในการดูดซับเริ่มคงที่ [12] เวลาสมมูลการดูดซับไอออนทองแดงของ CS และ CTP มีค่าเท่ากับ 60 และ 180 นาที ตามลำดับ มีความสามารถในการดูดซับเท่ากับ 5.17 และ 8.10 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ ในขณะที่สมมูลการดูดซับไอออนตะกั่วของ CS และ CTP เกิดขึ้นที่เวลา 150 และ 120 นาที ตามลำดับ มีความสามารถในการดูดซับ เท่ากับ 7.23 และ 8.95 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ

ตัวดูดซับทั้ง 2 ชนิด สามารถดูดซับไอออนตะกั่วได้ดีกว่า ไอออนทองแดง เนื่องจากไอออนทองแดงและไอออนตะกั่ว มีค่ารัศมีไอออนที่แสดงออกเท่ากับ 87 และ 133 พิโคเมตร ตามลำดับ [13] จึงส่งผลให้อันตรกิริยา (Interaction) ระหว่างตำแหน่งที่ว่างไวต่อการดูดซับกับไอออนแต่ละชนิดมีค่าไม่เท่ากัน [14] ความสามารถในการละลายน้ำของโมเลกุลตัวถูกดูดซับมีผลต่อการดูดซับ ซึ่งแนวโน้มของการดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับจะลดลงเมื่อโมเลกุลตัวถูกดูดซับละลายน้ำได้ดี แต่โมเลกุลของตัวถูกดูดซับขนาดใหญ่มีความสามารถในการละลายน้ำลดลง จึงมีแนวโน้มที่จะถูกดูดซับบนพื้นผิวตัวดูดซับมากขึ้น [15] ดังนั้นไอออนตะกั่วซึ่งเป็นไอออนที่มีขนาดใหญ่กว่าไอออนทองแดง จึงมีความสามารถในการละลายน้ำลดลง โดยหลุดออกจากสารละลายไปเกาะบนพื้นผิวของตัวดูดซับ ทำให้มีแนวโน้มที่จะถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับมากขึ้น [16] นอกจากนี้ ไอออนทองแดงและไอออนตะกั่ว มีค่า Effective Nuclear Charges (Z_{eff}) เท่ากับ 13.20 และ 23.15 หน่วยตามลำดับ ซึ่งเป็นค่าแสดงถึงประจุที่วาเลนซ์อิเล็กตรอนได้รับจากนิวเคลียสเนื่องจากมีการบดบัง (Shielding) ของอิเล็กตรอนภายใน โดยอิเล็กตรอนที่อยู่ชั้นในกันแรงดึงดูดระหว่างโปรตอนในนิวเคลียสกับวาเลนซ์อิเล็กตรอน ขนาดอะตอมจึงมีขนาดใหญ่ เมื่ออิเล็กตรอนเคลื่อนที่รอบนิวเคลียส อิเล็กตรอนแต่ละตัวจะได้รับอิทธิพลของแรงดึงดูดจากนิวเคลียสที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับว่า อิเล็กตรอนตัวที่พิจารณาอยู่ในออร์บิทัลใด ดังนั้นแรงดึงดูดที่อิเล็กตรอนกับนิวเคลียสจึงแตกต่างกัน เรียกแรงที่เกิดจากนิวเคลียสกระทำกับอิเล็กตรอนแต่ละตัว [17] ดังนั้นไอออนที่มีค่า Effective Nuclear Charges สูงจะมีแรงดึงดูดติดกับผิวของตัวดูดซับได้ดีกว่า ดังนั้น

ไอออนตะกั่ว เกิดการดูดซับได้เร็วและมากกว่าไอออนทองแดง [18]

การดูดซับระหว่างตัวดูดซับทั้ง 2 ชนิด กับไอออนทองแดงและไอออนตะกั่วเกิดขึ้น อธิบายได้จากทฤษฎี Hard Soft Acid Base (HSAB) เป็นทฤษฎีที่ทำนายความเสถียรเชิงเปรียบเทียบของสารเชิงซ้อน (Relative Stability of Complex) ใช้หลัก Hard Acids ดูดซับได้ดีกับ Hard Bases และ Soft Acids ดูดซับได้ดีกับ Soft Bases โดยไอออนทองแดงและไอออนตะกั่ว จัดเป็น Soft Acids เมื่อดูดซับกับ CS ที่มีหมู่อะมิโนและ CTP ที่จัดเป็น Soft Bases เป็นผลทำให้เกิดการดูดซับได้ดี [19] นอกจากนี้โครงสร้างของ CTP ยังสามารถจับแบบคีเลตได้ ทำให้มีความสามารถในการดูดซับเพิ่มสูงขึ้น และจากการทดลองหาค่าความจุไอออน พบว่า CS และ CTP มีค่าเท่ากับ 28 และ 47 มิลลิกรัมวาเลนซ์ต่อกรัม ตามลำดับ ดังนั้น เมื่อนำตัวดูดซับทั้ง 2 ชนิด มาเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับไอออนทองแดงและไอออนตะกั่ว พบว่า CTP มีความสามารถในการดูดซับไอออนทองแดงและไอออนตะกั่วได้สูงกว่า CS



รูปที่ 2 ความสามารถในการดูดซับของตัวดูดซับ: \blacklozenge Cu-CS, \blacksquare Cu-CTP, \blacktriangle Pb-CS และ \bullet Pb-CTP

เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับไอออนทองแดงและไอออนตะกั่วของตัวดูดซับที่แตกต่างกัน พบว่ามีค่าความสามารถในการดูดซับไม่แตกต่างกันมาก ดังแสดงในตารางที่ 4

ตารางที่ 4 การเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับไอออนทองแดง และไอออนตะกั่วกับวัสดุอื่น

ตัวดูดซับ	ไอออนทองแดง (mg/g)	ไอออนตะกั่ว (mg/g)
ถ่านกัมมันต์ [20]	4.33	11.62
กะลามะพร้าว [21]	2.92	4.72
เมล็ดปาล์ม [22]	1.58	1.34
CS	5.17	7.23
CTP	8.10	8.95

3.5 จลนพลศาสตร์ของการดูดซับ

การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับไอออนทองแดงและไอออนตะกั่วของตัวดูดซับ ใช้แบบจำลอง Pseudo - First Order และ Pseudo - Second Order สมการ Pseudo - First Order เขียนได้ดังสมการที่ 3 [23]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

ผลจากการอินทิเกรตสมการที่ 3 เขียนให้อยู่ในรูปสมการเส้นตรงเขียนได้ดังสมการที่ 4 และปรับรูปแบบให้สามารถคำนวณหาความสามารถในการดูดซับที่เวลาใดๆ เขียนได้ดังสมการที่ 5

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (4)$$

$$q_{t,cal} = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (5)$$

เมื่อ q_t หมายถึงความสามารถในการดูดซับไอออนทองแดง และไอออนตะกั่วที่เวลาใดๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม) q_e หมายถึงความสามารถในการดูดซับไอออนทองแดงและไอออนตะกั่วที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม) $q_{t,cal}$ หมายถึงความสามารถในการดูดซับไอออนทองแดงและไอออนตะกั่วที่เวลาใดๆ ที่ได้จากการคำนวณ (มิลลิกรัมต่อกรัม) k_1 หมายถึงค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่ง (ต่อนาที) และ t หมายถึงเวลาที่ใช้ในการดูดซับ (นาที)

นำผลการทดลองการดูดซับมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง t กับ $\log(q_e - q_t)$ ได้สมการเส้นตรง โดยความสามารถในการดูดซับที่เป็นผลจากการคำนวณ หาได้จากจุดตัดของ

สมการเส้นตรง ในขณะที่ยอดค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่ง หาได้จากความชันของสมการเส้นตรง

สมการ Pseudo - Second Order เขียนดังสมการที่ 6 [24]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

เมื่อ k_2 หมายถึงค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาอันดับที่สอง (กรัมต่อมิลลิกรัม-นาที)

ผลจากการอินทิเกรตสมการที่ 6 เขียนได้ดังสมการที่ 7

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (7)$$

สมการที่ 7 เรียกว่า Integrate Rate Law สำหรับปฏิกิริยา Pseudo - Second Order โดยสมการที่ 7 ถูกปรับรูปแบบให้สามารถคำนวณหาความสามารถในการดูดซับที่เวลาใดๆ ได้ดังสมการที่ 8

$$q_{t,cal} = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (8)$$

สมการที่ 8 ถูกปรับให้อยู่ในลักษณะของสมการเส้นตรง สำหรับนำเสนอข้อมูลผลการดูดซับตามจลนพลศาสตร์ Pseudo - Second Order เขียนได้ดังสมการที่ 9

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (9)$$

นำผลการทดลองการดูดซับมาเขียนกราฟระหว่าง t กับ t/q_t ได้สมการเส้นตรง โดยความสามารถในการดูดซับที่เป็นผลจากการคำนวณ หาได้จากความชันของสมการเส้นตรง ในขณะที่ยอดค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาอันดับที่สอง หาได้จากจุดตัดแกนตั้งของสมการเส้นตรง

เนื่องจากมีสมการจลนพลศาสตร์หลายสมการที่นำมาใช้ในกระบวนการดูดซับแบบแบดซ์ จึงมีการพิจารณาคัดเลือกจลนพลศาสตร์ที่มีความเหมาะสมกับการดูดซับ ซึ่งสามารถทำได้หลายแนวทางดังนี้ พิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (Correlation Coefficient) ของสมการเส้นตรงที่เข้าใกล้ 1 มากที่สุด พิจารณาจากความสามารถในการดูดซับไอออนที่สภาวะสมดุลที่เปรียบเทียบจากผลการทดลอง ($q_{e,exp}$) และผล

จากการคำนวณ ($q_{e,cal}$) ซึ่งให้ผลที่ใกล้เคียงกัน และพิจารณาจากค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard Deviation, S.D.) ที่ให้ค่าต่ำที่สุด ดังสมการที่ 10 [25, 26]

$$S.D. = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{q_{e,exp}}}{n-1}} \quad (10)$$

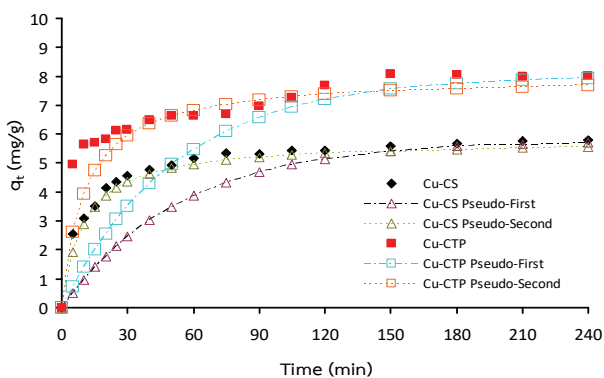
เมื่อ S.D. หมายถึงค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard Deviation) และ n หมายถึงจำนวนจุดของข้อมูล

เมื่อนำข้อมูลจากการศึกษาความสามารถในการดูดซับไอออนทองแดงและไอออนตะกั่วของ CS และ CTP มาเขียนกราฟระหว่าง t กับ $\log(q_e - q_t)$ ได้กราฟเส้นตรง ค่าคงที่อัตราเร็วของ Pseudo - First Order หาได้จากความชันของเส้นตรง สำหรับ Pseudo - Second Order เขียนกราฟระหว่าง t กับ t/q_t จะได้กราฟเส้นตรง มีค่าความชันเป็น $1/q_e$ ซึ่งมีค่าเป็นบวกและจุดตัดแกนตั้งสามารถหาได้จากค่าคงที่ k_2 แบบจำลองทั้งสองสมการ ใช้ในการอธิบายอัตราเร็วของการดูดซับซึ่งประกอบด้วย การแพร่ที่ฟิล์มภายนอก การดูดซับและการแพร่ภายในรูพรุน ความถูกต้องของผลทดลองตรวจสอบได้จากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ [27] ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 5 พบว่า ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ของ Pseudo - Second Order มีความเป็นเส้นตรงมากกว่า Pseudo - First Order ในขณะที่ความสามารถในการดูดซับไอออนทองแดงของ CS และ CTP เมื่อใช้สมการ Pseudo - First Order คำนวณได้เท่ากับ 2.58 และ 3.47 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ ความสามารถในการดูดซับไอออนตะกั่ว คำนวณได้เท่ากับ 2.95 และ 3.72 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ ความสามารถในการดูดซับไอออนทองแดงของ CS และ CTP

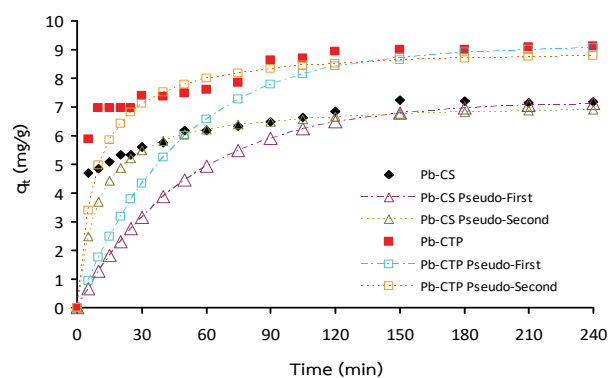
เมื่อใช้สมการ Pseudo - Second Order คำนวณได้เท่ากับ 5.98 และ 8.32 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ ความสามารถในการดูดซับไอออนตะกั่ว คำนวณได้เท่ากับ 7.44 และ 9.39 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ ในขณะที่ความสามารถในการดูดซับไอออนทองแดงของ CS และ CTP จากผลการทดลอง พบว่ามีค่าเท่ากับ 5.17 และ 8.10 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ ความสามารถในการดูดซับไอออนตะกั่วจากผลการทดลอง พบว่ามีค่าเท่ากับ 6.68 และ 8.95 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ ผลการคำนวณค่าความสามารถในการดูดซับไอออนทองแดงและไอออนตะกั่วของสมการ Pseudo - Second Order มีความใกล้เคียงกับผลการทดลองมากกว่า คำนวณจากสมการ Pseudo - First Order

ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของการดูดซับไอออนทองแดงและไอออนตะกั่วของ CS และ CTP พบว่าสมการ Pseudo - Second Order มีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานต่ำกว่าสมการ Pseudo - First Order ดังนั้นจึงลงความเห็นว่า การดูดซับไอออนทองแดงและไอออนตะกั่วของตัวดูดซับเป็นไปตามสมการ Pseudo - Second Order

จากนั้นนำผลการคำนวณความสามารถในการดูดซับไอออนทองแดงและไอออนตะกั่วที่เวลาใดๆ ในขณะที่ทำการทดลองและการคำนวณตามสมการ Pseudo - First Order และ Pseudo - Second Order มาเขียนเป็นกราฟการเปลี่ยนแปลงความสามารถในการดูดซับกับเวลา แสดงดังรูปที่ 3 และ 4 ตามลำดับ อธิบายได้ว่าผลการคำนวณค่าความสามารถในการดูดซับไอออนทองแดงและไอออนตะกั่วของสมการ Pseudo - Second Order มีความใกล้เคียงกับผลการทดลองมากกว่าคำนวณจากสมการ Pseudo - First Order



รูปที่ 3 ความสามารถในการดูดซับไอออนทองแดงที่เวลาใดๆ ของตัวดูดซับต่างๆ



รูปที่ 4 ความสามารถในการดูดซับไอออนตะกั่วที่เวลาใดๆ ของตัวดูดซับต่างๆ

ตารางที่ 5 ค่าความสามารถและค่าคงที่อัตราเร็วการดูดซับไอออนทองแดงและไอออนตะกั่ว

Adsorbents	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Pseudo-First Order				Pseudo-Second Order			
		k_1 (min^{-1})	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2	S.D.	k_2 ($\text{g/mg}\cdot\text{min}$)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2	S.D.
Cu-CS	5.17	0.018	2.58	0.9703	0.133	0.017	5.98	0.9997	0.001
Cu-CTP	8.10	0.019	3.47	0.7978	0.143	0.012	8.32	0.9963	0.122
Pb-CS	6.68	0.019	2.95	0.8110	0.146	0.015	7.44	0.9981	0.001
Pb-CTP	8.95	0.021	3.72	0.9658	0.142	0.013	9.39	0.9980	0.019

3.6 กลไกการดูดซับไอออนทองแดงและไอออนตะกั่วของตัวดูดซับ

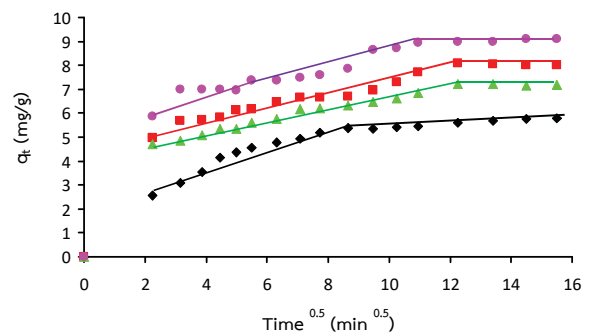
สมการการแพร่ภายในรูพรุนตัวดูดซับ (Intraparticle Diffusion) ที่ใช้ในการศึกษาการดูดซับไอออนทองแดงและไอออนตะกั่ว แสดงดังสมการที่ 11 [28]

$$q_t = k_i t^{0.5} + C \quad (11)$$

เมื่อ k_i หมายถึงค่าคงที่อัตราเร็วการแพร่ไอออนทองแดงและไอออนตะกั่วเข้าไปภายในรูพรุนตัวดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม-นาที่^{0.5}) และ C หมายถึงความหนาของชั้นขอบเขต (Boundary Layer, มิลลิกรัมต่อกรัม)

เมื่อนำข้อมูลการดูดซับไอออนทองแดงและไอออนตะกั่วของ CS และ CTP ปริมาณ 0.8 กรัม ความเข้มข้นเริ่มต้น 70 มิลลิกรัมต่อลิตร และความเป็นกรด - เบส ที่ pH 4 มาเขียนกราฟระหว่าง q_t และ $t^{0.5}$ ค่าความชันของกราฟในแต่ละช่วงเป็นค่า k_i ผลการทดลองและค่าคงที่อัตราเร็วการแพร่ไอออนทองแดงและไอออนตะกั่วเข้าไปภายในรูพรุนของตัวดูดซับดังแสดงในรูปที่ 5 และตารางที่ 6 พบว่าการดูดซับไอออนทองแดงและไอออนตะกั่วของ CS และ CTP มีกลไกการดูดซับเกิดขึ้น 3 ขั้นตอน [29] โดยขั้นตอนที่หนึ่งเกิดขึ้นเร็วมาก เป็นการดูดซับที่บริเวณผิวภายนอกตัวดูดซับ ผลการทดลองพบว่าไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงดังกล่าว ซึ่งอาจเกิดขึ้นเนื่องจากการเก็บตัวอย่างไอออนทองแดงและไอออนตะกั่วในช่วงแรกใช้เวลายาวนานเกินไป เป็นผลทำให้เห็นไอออนทองแดงและไอออนตะกั่วแพร่จากสารละลายเข้าไปภายในรูพรุนตัวดูดซับขั้นตอนที่สองปรากฏขึ้นในช่วงเวลา 5-30 นาที ซึ่งไอออนทองแดงและไอออนตะกั่วได้แพร่เข้าไปภายในรูพรุนตัวดูดซับแล้ว พบว่าความชันของเส้นตรงมีค่าเพิ่มขึ้น และขั้นตอนที่สามปรากฏขึ้นในช่วงเวลา 30-240 นาที พบว่าความชันของเส้นตรงมีค่าลดลง ซึ่งเป็นสมมูลการดูดซับ

Unuabonah และคณะ [30] ได้อธิบายความหนาของชั้นขอบเขต (จุดตัดแกน y จากการเขียนกราฟระหว่าง q_t กับ $t^{0.5}$ พบว่ามีค่ามากกว่าค่าคงที่อัตราเร็วการแพร่เข้าไปภายในรูพรุนตัวดูดซับในขั้นที่สองว่า (k_{i2}) เนื่องจากตัวถูกดูดซับเกิดการดูดซับที่ผิวตัวดูดซับ มากกว่าตัวถูกดูดซับแพร่เข้าไปภายในรูพรุนตัวดูดซับ ผลที่เกิดขึ้นในกรณีนี้จึงอธิบายได้ว่าการแพร่จากฟิล์มรอบนอกตัวดูดซับไปยังผิวรอบนอกตัวดูดซับเป็นขั้นตอนการดูดซับที่เกิดช้าที่สุด และเป็นขั้นตอนหลักที่ควบคุมกระบวนการดูดซับ



รูปที่ 5 Intraparticle diffusion การดูดซับของตัวดูดซับ: \blacklozenge Cu-CS, \blacksquare Cu-CTP, \blacktriangle Pb-CS และ \bullet Pb-CTP

ตารางที่ 6 ค่าคงที่อัตราเร็วการแพร่ไอออนทองแดงและไอออนตะกั่วเข้าไปภายในรูพรุนตัวดูดซับ

Adsorbents	k_{i1} ($\text{mg/g}\cdot\text{min}^{0.5}$)	C_1 (mg/g)	k_{i2} ($\text{mg/g}\cdot\text{min}^{0.5}$)	C_2 (mg/g)
Cu-CS	0.2064	3.5276	0.0785	4.6154
Cu-CTP	0.7019	0.5811	0.5802	0.8492
Pb-CS	0.3086	3.7841	0.0435	6.2759
Pb-CTP	0.5626	2.5869	0.3627	4.5433

3.7 ขั้นตอนการดูดซับที่เกิดช้าที่สุด

การดูดซับเกิดขึ้นได้หลายขั้นตอน สิ่งที่ต้องศึกษาเพิ่มเติมแก่การพิสูจน์ขั้นตอนใดของกระบวนการดูดซับเป็นขั้นตอนการดูด

ซับที่เกิดช้าที่สุด ซึ่งขั้นตอนดังกล่าวจะเป็นตัวควบคุมกระบวนการดูดซับทั้งหมดที่เกิดขึ้น

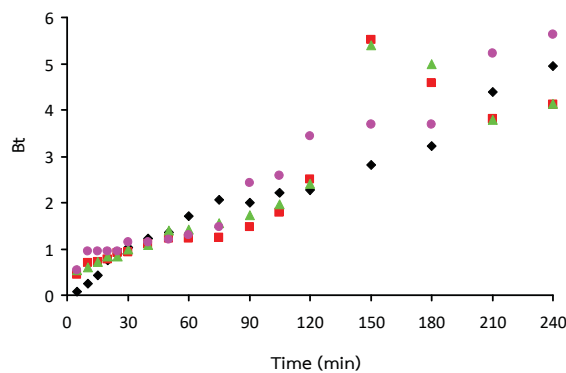
สำหรับการจำแนกขั้นตอนการดูดซับที่ช้าที่สุด เมื่อสมมติให้ตัวดูดซับมีลักษณะเป็นทรงกลม การแพร่เป็นไปตามกฎของ Fick's เมื่อค่า q_t/q_e มีค่ามากกว่า 0.85 และมีค่าน้อยกว่า 0.85 เขียนได้ดังสมการที่ 12 และ 13 ตามลำดับ [31]

$$Bt = -0.4977 - \ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) \quad (12)$$

$$Bt = 6.28 - 3.29\left(\frac{q_t}{q_e}\right) - 6.28\left(1 - 1.05\left(\frac{q_t}{q_e}\right)\right)^{0.5} \quad (13)$$

เมื่อ Bt หมายถึงฟังก์ชันทางคณิตศาสตร์ที่แสดงถึงความสามารถในการดูดซับที่เวลาใดๆ ต่อความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุล

การเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Bt กับเวลา หากพบว่าได้กราฟเส้นตรงและผ่านจุดกำเนิด ให้อธิบายว่าการแพร่ภายในรูพรุนตัวดูดซับเป็นขั้นตอนการดูดซับที่เกิดช้าที่สุด หากได้กราฟลักษณะอื่นได้แก่ กราฟเป็นเส้นตรงและไม่ผ่านจุดกำเนิดหรือกราฟไม่เป็นเส้นตรงและไม่ผ่านจุดกำเนิด ทั้งสองกรณีดังกล่าวให้อธิบายว่า ขั้นตอนการแพร่ที่บริเวณชั้นรอบนอกเป็นขั้นตอนการดูดซับที่เกิดช้าที่สุด เมื่อนำค่า Bt ที่คำนวณได้มาเขียนเป็นกราฟความสัมพันธ์ กับ เวลา เพื่อใช้ในการระบุขั้นตอนการแพร่ที่บริเวณชั้นรอบนอกหรือการแพร่ภายในรูพรุนตัวดูดซับเป็นขั้นตอนที่ควบคุมอัตราการดูดซับ ดังแสดงในรูปที่ 6 พบว่า กราฟไม่เป็นเส้นตรงและไม่ผ่านจุดกำเนิด อธิบายได้ว่า การแพร่ที่บริเวณชั้นรอบนอกเป็นขั้นตอนการดูดซับที่เกิดช้าที่สุด เนื่องจากความเข้มข้นไอออนทองแดงและไอออนตะกั่วในสารละลายมีน้อย และเกิดแรงดึงดูดทางเคมีของตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ [31, 32]



รูปที่ 6 ขั้นตอนการดูดซับที่เกิดช้าที่สุดของตัวดูดซับ: ◆ Cu-CS, ■ Cu-CTP, ▲ Pb-CS และ ● Pb-CTP

3.8 การถ่ายโอนมวล

การถ่ายโอนมวล (Mass Transfer) ในกระบวนการดูดซับเกิดขึ้นระหว่างตัวถูกดูดซับที่เกาะอยู่บนผิวหรือภายในรูพรุนตัวดูดซับ มีผลโดยตรงต่ออัตราการดูดซับ การศึกษาในเรื่องอัตราการเร็วของตัวถูกดูดซับที่ถูกกำจัดออกไปจากสารละลายจึงมีความสำคัญอย่างมาก สำหรับการนำตัวดูดซับมาประยุกต์ใช้งานในระดับอุตสาหกรรม การดูดซับระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับในสารละลายสามารถเกิดขึ้นได้ 4 ขั้นตอน โดยขั้นตอนการดูดซับที่เกิดขึ้นทั้งหมดนี้เกี่ยวข้องกับอัตราเร็วในการเคลื่อนที่ของตัวถูกดูดซับ เมื่อกระบวนการดูดซับเกิดขึ้นในระบบที่มีการกวนอย่างทั่วถึงและรุนแรง พบว่าตัวถูกดูดซับมีการเคลื่อนที่จากสารละลายไปยังฟิล์มน้ำที่อยู่รอบนอกตัวดูดซับนั้นเกิดขึ้นเร็วมาก [33] ดังนั้นการศึกษาอัตราเร็วในขั้นตอนที่หนึ่งจึงไม่น่ามาคิด หรือถูกตัดทิ้งไป นอกจากนั้นในขั้นตอนที่สี่ การดูดซับที่ผิวตัวดูดซับ พบว่าเป็นขั้นตอนที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วมาก ดังนั้นขั้นตอนนี้จึงถูกพิจารณาว่าไม่ได้เป็นขั้นตอนการดูดซับที่เกิดช้าที่สุดในกระบวนการดูดซับเช่นกัน ในหลายๆ กรณีที่เกิดขึ้นของกระบวนการดูดซับ พบว่าขั้นตอนที่สองและสาม อาจถูกพิจารณาได้ว่าเป็นขั้นตอนการดูดซับที่เกิดช้าที่สุด เนื่องจากการถ่ายโอนมวลของตัวถูกดูดซับไปยังตัวดูดซับเกิดขึ้นได้ช้า ดังนั้นจึงเป็นการศึกษาอัตราเร็วในส่วนที่เกี่ยวข้องกับการแพร่ของตัวถูกดูดซับข้ามฟิล์มของน้ำที่อยู่ล้อมรอบตัวดูดซับไปยังผิวภายนอกตัวดูดซับ และการแพร่ภายในรูพรุนตัวดูดซับ [34] โดยรายละเอียดดังนี้

3.8.1 การแพร่ผ่านฟิล์มของน้ำที่อยู่ล้อมรอบตัวดูดซับ (External Mass - Transfer) เป็นการศึกษาอัตราการถ่ายโอนมวลของตัวถูกดูดซับจากสารละลายโดยการแพร่ผ่านฟิล์มของน้ำที่ล้อมรอบตัวดูดซับไปยังผิวตัวดูดซับ ซึ่งมีการเสนอ

แบบจำลอง สำหรับการคำนวณหาสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวล ที่ผิวภายนอก (External Mass - Transfer Coefficient, k_f)

เมื่อสมมติให้ตัวดูดซับมีลักษณะเป็นทรงกลมพื้นผิวเรียบ พื้นที่ผิวสำหรับการถ่ายโอนมวลไปยังตัวดูดซับ สามารถหาได้จากความเข้มข้นของตัวดูดซับในสารละลาย เขียนได้ดังสมการที่ 14 [34]

$$m_s = \frac{W}{V} \quad (14)$$

เมื่อ m_s หมายถึงมวลของตัวดูดซับในสารละลาย (กรัมต่อลิตร) W และ V มีความหมายเช่นเดียวกับสมการที่ 1 และ 2

โดยพื้นที่ผิวสำหรับการดูดซับเขียนได้ดังสมการที่ 15 [34]

$$S_A = \frac{6m_s}{d_p \rho_s (1 - \varepsilon_p)} \quad (15)$$

เมื่อ S_A หมายถึงพื้นที่ผิวสำหรับการดูดซับ (ตารางเซนติเมตรต่อลิตร) d_p หมายถึงเส้นผ่านศูนย์กลางตัวดูดซับ (เซนติเมตร) ρ_s หมายถึงความหนาแน่นของตัวดูดซับ (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร) และ ε_p หมายถึงความเป็นรูพรุนตัวดูดซับ (ไม่มีหน่วย)

หาค่าความเป็นรูพรุนตัวดูดซับได้ดังสมการที่ 16 [35]

$$\varepsilon_p = \frac{V_p}{V_p + \left(\frac{1}{\rho_s}\right)} \quad (16)$$

เมื่อ V_p หมายถึงปริมาตรรูพรุนตัวดูดซับ (ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม)

สัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลที่ผิวภายนอกตัวดูดซับสามารถคำนวณหาได้โดยตรงจากสมการการแพร่ที่ฟิล์ม โดยในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับมีเพียงความต้านทานการแพร่ที่ผิวภายนอกตัวดูดซับเท่านั้นที่มีความสำคัญ และเป็นตัวควบคุมอัตราเร็วการดูดซับ ดังนั้นการดูดซับแบบแบดซ์จึงใช้แบบจำลอง External - Film Diffusion Model ในการเขียนสมการอัตราเร็วการดูดซับ การคำนวณสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลที่ผิวภายนอกตัวดูดซับ (External Mass - Transfer Coefficient, k_f) เขียนได้ดังสมการที่ 17 [36]

$$\frac{1}{1 + \left(\frac{1}{m_s a_{m,L}}\right)} \times \ln \left(\frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{m_s a_{m,L}} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \right) = k_f S_A t \quad (17)$$

เมื่อ k_f หมายถึงสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลที่ผิวภายนอกตัวดูดซับ (เซนติเมตรต่อนาที่) และ $a_{m,L}$ หมายถึงค่าคงที่แบบแลงเมียร์ (ลิตรต่อกรัม) ซึ่งคำนวณได้เท่ากับ 0.967 และ 3.399 ลิตรต่อกรัม เมื่อใช้ CS และ CTP ดูดซับไอออนทองแดงตามลำดับ และ 10.299 และ 0.529 ลิตรต่อกรัม เมื่อใช้ CS และ CTP ดูดซับไอออนตะกั่ว ตามลำดับ

นำผลการทดลองการดูดซับแบบแบดซ์มาเขียนกราฟระหว่าง t กับ $\left(1 / \left(1 + \left(1 / m_s a_{m,L}\right)\right)\right) \ln \left(\left(C_t / C_0\right) - \left(1 / m_s a_{m,L}\right) \left(1 - \left(C_t / C_0\right)\right)\right)$ ได้สมการเส้นตรง โดยค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลที่ผิวภายนอก หาได้จากความชันของสมการเส้นตรง ดังแสดงในตารางที่ 7

3.8.2 การถ่ายโอนภายในรูพรุนตัวดูดซับ (Intraparticle Mass - Transfer) เป็นการศึกษาอัตราการถ่ายโอนของตัวถูกดูดซับภายในรูพรุนตัวดูดซับ สำหรับคำนวณหาสัมประสิทธิ์การแพร่ภายในรูพรุนตัวดูดซับ (D_s) เมื่อให้ตัวดูดซับมีลักษณะเป็นทรงกลม แต่ในความเป็นจริงพบว่าตัวดูดซับมีรูปร่างไม่แน่นอน (Irregular Shape) ดังนั้นรูพรุนตัวดูดซับมีลักษณะเป็นทรงกระบอก (Cylindrical) การแพร่เกิดขึ้นในแนวรัศมีการแพร่ตามการเปลี่ยนแปลงมุมและในทิศทางแกนไม่นำมาคิดความสามารถในการดูดซับที่เวลาใดๆ ต่อความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุล เขียนได้ดังสมการที่ 18 [29]

$$\frac{q_{t,exp}}{q_{e,exp}} = 1 - \frac{4}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{b_n^2} e^{-D_s b_n^2 t} \quad (18)$$

เมื่อ D_s หมายถึงสัมประสิทธิ์การแพร่ภายในรูพรุนตัวดูดซับ (ตารางเซนติเมตรต่อนาที่)

เมื่อให้ความสามารถในการดูดซับที่เวลาใดๆ ต่อความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุล มีค่าอยู่ในช่วง 0 - 1 ($0 < q_t/q_e < 1$) ความสามารถในการดูดซับที่เวลาใดๆ ต่อความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุล สำหรับตัวดูดซับที่มีลักษณะเป็นทรงกลม เขียนได้ดังสมการที่ 19

$$\ln \frac{1}{1 - \left(\frac{q_{t,exp}}{q_{e,exp}}\right)^2} = \frac{D_s \pi^2 t}{r^2} \quad (19)$$

นำผลการทดลองแบบแบดซ์มาเขียนกราฟระหว่าง t กับ $\ln(1/(1-(q_t, \text{exp}/q_e, \text{exp})^2)))$ ได้สมการเส้นตรง โดยค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ภายในรูพรุนตัวดูดซับ หาได้จากความชันของสมการเส้นตรง ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 7 พบว่า ไอออนทองแดงและไอออนตะกั่วเมื่อใช้ CS และ CTP เป็นตัวดูดซับ พื้นที่ผิวสำหรับการดูดซับมีค่าเท่ากับ 1496.26 และ 44.02 ตารางเซนติเมตรต่อลิตร ตามลำดับ แสดงว่าในสารละลายไอออนทองแดง 1000 ลูกบาศก์เซนติเมตร CS มีพื้นที่ผิวในการถ่ายโอนมวลสูง มีโอกาสดูดซับไอออนทองแดงได้มากกว่า CTP สัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลที่ผิวภายนอกอธิบายถึงตัวดูดซับสามารถดูดซับกับตัวถูกดูดซับได้ช้าหรือเร็ว โดยสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลที่ผิวภายนอก หากมีค่ามากแสดงว่าตัวดูดซับสามารถดูดซับตัวถูกดูดซับได้อย่างรวดเร็ว [37] CS และ CTP มีค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลที่ผิวภายนอกของไอออนทองแดงเท่ากับ 4.2×10^{-6} และ 6.9×10^{-4} เซนติเมตรต่ออนาที ตามลำดับ มีค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลที่ผิวภายนอกของไอออนตะกั่วเท่ากับ 2.5×10^{-6} และ 2.0×10^{-4} เซนติเมตรต่ออนาที ตามลำดับ พบว่า CS มีค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลที่ผิวภายนอกน้อยกว่า CTP อธิบายได้ว่า CS ดูดซับตัวถูกดูดซับได้ช้ากว่า CTP สัมประสิทธิ์การแพร่ภายในรูพรุนตัวดูดซับ อธิบายถึงพื้นที่ภายในรูพรุนที่ใช้ในการดูดซับต่อหน่วยเวลา สัมประสิทธิ์การแพร่ภายในรูพรุนตัวดูดซับการดูดซับไอออนทองแดงของ CS และ CTP มีค่าเท่ากับ 7.3×10^{-7} และ 3.0×10^{-3} ตารางเซนติเมตรต่ออนาที ตามลำดับ สัมประสิทธิ์การแพร่ภายในรูพรุนตัวดูดซับการดูดซับไอออนตะกั่วของ CS และ CTP มีค่าเท่ากับ 1.0×10^{-6} และ 2.5×10^{-4} ตารางเซนติเมตรต่ออนาที ตามลำดับ CTP มีสัมประสิทธิ์การแพร่ภายในรูพรุนตัวดูดซับสูงกว่า CS อธิบายได้ว่าตัวถูกดูดซับสามารถแพร่เข้าไปภายในรูพรุนของ CTP ได้มากกว่า CS ในหนึ่งนาที

ตารางที่ 7 ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลที่ผิวภายนอกและค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ภายในรูพรุนหลังการดูดซับไอออนทองแดงและไอออนตะกั่วของตัวดูดซับ

Adsorbent	m_s (g/L)	S_A (cm ² /L)	ϵ_p	k_f (cm/min)	D_s (cm ² /min)
Cu-CS	8	1496.26	1.6×10^{-8}	4.2×10^{-6}	7.3×10^{-7}
Cu-CTP		44.02	4.7×10^{-9}	6.9×10^{-4}	3.0×10^{-3}
Pb-CS		1496.26	8.0×10^{-9}	2.5×10^{-6}	1.0×10^{-6}
Pb-CTP		44.02	9.4×10^{-9}	2.0×10^{-4}	2.5×10^{-4}

4. สรุปผลการทดลอง

ขนาดรูพรุนของ CS และ CTP มีค่าเท่ากับ 256 และ 613 นาโนเมตร สามารถจัดอยู่ในแบบถ่านกัมมันต์โพรงใหญ่ ตัวดูดซับทั้ง 2 ชนิดสามารถดูดซับไอออนตะกั่วได้ดีกว่าไอออนทองแดง เนื่องจาก ค่ารัศมีไอออนที่แสดงออกมา (Effective Nuclear Charges Radius) ต่างกัน โดยไอออนทองแดงและไอออนตะกั่ว มีค่ารัศมีไอออนที่แสดงออกเป็น 87 และ 119 พิโคเมตร ตามลำดับ ส่งผลให้อันตรกิริยา (Interaction) ระหว่างตำแหน่งที่ว่างไว้ต่อการดูดซับกับไอออนแต่ละชนิดมีค่าไม่เท่ากัน ความสามารถในการละลายน้ำของโมเลกุลตัวถูกดูดซับมีผลต่อการดูดซับ ซึ่งแนวโน้มของการดูดซับบนพื้นที่ผิวของตัวดูดซับจะลดลงเมื่อโมเลกุลตัวถูกดูดซับละลายน้ำได้ดี แต่โมเลกุลของตัวถูกดูดซับขนาดใหญ่มีความสามารถในการละลายน้ำลดลง จึงมีแนวโน้มที่จะถูกดูดซับบนพื้นที่ผิวตัวดูดซับมากขึ้น ดังนั้นไอออนตะกั่วซึ่งเป็นไอออนที่มีขนาดใหญ่กว่าไอออนทองแดง จึงมีความสามารถในการละลายน้ำลดลง โดยหลุดออกจากสารละลายไปเกาะบนพื้นผิวของตัวดูดซับ ทำให้มีแนวโน้มที่จะถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับมากขึ้น จลนพลศาสตร์สอดคล้องกับสมการ Pseudo - Second Order ตัวดูดซับ CTP มีสัมประสิทธิ์การแพร่ภายในรูพรุนตัวดูดซับสูงกว่า CS แสดงว่าตัวถูกดูดซับสามารถแพร่เข้าไปภายในรูพรุนของ CTP ได้มากกว่า CS ในหนึ่งนาที

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ที่ให้เงินทุนสนับสนุนการทำงานวิจัย

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] Unsri, B. (2015). Uptake of heavy metals in leaf mustard at Difference growth period and heavy metal concentrations in sandy loam soil. Undergraduate Thesis B. Sc. Natural Resources and Environment, Naresuan University, Phitsanulok.
- [2] Piyamongkala, K., Talawat, J., Pothimongkolkul, P. & Kongsompa, C. (2008). Kinetic adsorption of chromium (VI) from electroplating factory onto chitosan resin. Journal of King Mongkut's University of Technology North Bangkok, 18 (1), 68-79.

- [3] Wu, F., Tseng, R. & Juang, R. (2010). A review and experimental verification of using chitosan and its derivatives as adsorbents for selected heavy metals, *Journal of Environmental Management*, 91, 798-806.
- [4] Chantawong, V. (1999). Wastewater treatment from metal plating factory. *Journal of King Mongkut's University of Technology North Bangkok*, 9, 4-8.
- [5] Chawakitcharoen, P. (2004). Nickel recovery from electroplating wastewater using solvent extraction. *Journal of Thai Environmental Engineering*, 2, 73-80.
- [6] Choo, C.K., Kong, X.Y., Goh, T.L., Ngoh, G.C., Horri, B.A. & Salamatinia, B. (2016). Chitosan/halloysite beads fabricated by ultrasonic-assisted extrusion-dripping and a case study application for copper ion removal, *Carbohydrate Polymers*, 138, 16-26.
- [7] Majeti, N.V. & Ravi, K. (2000). A review of chitin and chitosan applications. *Reactive & Functional Polymers*, 46, 1-27.
- [8] Samornkraisorakit, P. (2001). Resin technology. presented at Training course Yokohama Training Program, Yokohama, Japan.
- [9] Vijayakumar, G., Tamilarasan, R. & Dharmendrakumar, M. (2012). Adsorption, kinetic, equilibrium and thermodynamic studies on the removal of basic dye Rhodamine-B from aqueous solution by the use of natural adsorbent perlite. *Journal of Materials and Environmental Science*, 3, 157-170.
- [10] Alkhamis, K. A., Salem, M. S. & Khanfar, M. S. (2008). The sorption of ketotifen fumarate by chitosan. *American Association of Pharmaceutical Scientists (AAPS)*, 9, 866-869.
- [11] Chatsiriwech, D. (2009). Adsorption processes, Chulalongkorn University Press.
- [12] Wisetrat, O., Ngamsombat, R., Saueprasearsit, P. & Prasara-A, J. (2012). Adsorption of suspended oil using bagasse and modified bagasse. *Journal of Science and Technology Mahasarakham University*, 31, 354-362.
- [13] Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, 31, 751-767.
- [14] Srimapol, K. & Tonjoy N. (2003). Cadmium and lead removal from wastewater using coconut shell. Undergraduate Thesis B. Sc. Science, Valaya Alongkorn Rajabhat University under the Royal Patronage, Pathumthani.
- [15] Tungkananuruk, N. & Tungkananuruk, K. (2007). Principle of chemical water quality analysis. Kasetsart University Press, Bangkok: Jatujak, 1-281.
- [16] Senkao, Y. (2014). Removal of cadmium (II) and lead (II) ions from wastewater by tamarind and pomegranate shell. *Journal of Science and Technology Valaya Alongkorn Rajabhat University under the Royal Patronage*, 22, 184-201.
- [17] Boundless, (2016, May 26) Boston. (1st ed.) [Online] Available URL: <https://www.boundless.com/chemistry/textbooks/bondless-chemistry-textbook/periodicproperties8/electronconfiguration68/the-shielding-effectand-effective-nuclear-charge-319-5175>
- [18] Srisorachatr, S. (2015). Removal of heavy metal ions from wastewater by white charcoal. *Srinakharinwirot Engineering Journal*, 10, 22-31.
- [19] Pearson R.G. (1968). Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles. *Journal of Chemical Education*, 45, 581-586.
- [20] Vieira, M.G.A., de Almeida Neto, A.F., da Silva, M.G.C., Carneiro C.N. & Melo, Filho A.A. (2014). Adsorption of lead and copper ions from aqueous effluents on rice husk ash in a dynamic system. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31, 519-529.
- [21] Okafor, P.C., Okon, P.U., Daniel, E.F. & Ebenso, E.E. (2012). Adsorption capacity of coconut (*Cocos nucifera* L.) shell for lead, copper, cadmium and arsenic from aqueous solutions. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 12354-12369.
- [22] Onundi, Y.B., Mamun, A.A., Al Khatib, M.F. & Ahmed, Y.M. (2010). Adsorption of copper, nickel and lead ions from synthetic semiconductor industrial wastewater by palm shell activated carbon. *International Journal Environmental Science Technology*, 7, 751-758.
- [23] Karnitz, O., Vinicius Alves Gurgel, L., Cesar Perin de Melo, J., Botaro, V.R., Sacramento Melo, T.M., Pereira de Freitas Gil, R. & Gil, L.F. (2007). Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*. 98, 1291-1297.
- [24] Ho, Y.S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 681-689.
- [25] Wu, C.H. (2007). Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 93-100.

- [26] Cheung, C.W., Porter, J.F. & McKay, G. (2001). Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water Research*, 35, 605-612.
- [27] Sombatsri, S., Chankaew, C., Kumboonma, P. & Rongchapo, W. (2015). Biosorption of copper(II) using fibroin from cocoon waste. *Journal of Science and Technology Ubon Ratchathani University*, 1, 50-58.
- [28] Ho, Y.S., Ng, J.C.Y. & McKay, G. (2000). Kinetics of pollutant sorption by biosorbents. *Separation and Purification Methods*, 29, 189-232.
- [29] Srivastava, V.C., Swamy, M.M. & Mall, I.D. (2006). Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272, 89-104.
- [30] Unuabonah, E.I., Adebowale, K.O. & Olu-Owolabi, B.I. (2007). Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead (II) ions onto phosphate-modified kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 386-395.
- [31] Önal, Y., Akmil-Başar, C., & Sarıcı-Özdemir, C. (2007). Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 146, 194-203.
- [32] Mohan, D. & Singh, K.P. (2002). Single-and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural waste. *Water Research*, 36, 2304-2318.
- [33] El-Kamash, A.M., Zaki, A.A. & Abed El Geleel, M. (2005). Modeling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium ions removal from waste solutions using synthetic zeolite A. *Journal of Hazardous Materials*, 127, 211-220.
- [34] Choy, K.K.H., Ko, D.C.K., Cheung, C.W., Porter, J.F. & McKay, G. (2004). Film and intraparticle mass transfer during the adsorption of metal ions onto bone char. *Journal of Colloid and Interface Science*, 271, 284-295.
- [35] Shaverdi, G. (2012). Developing a model for mass transfer in adsorption packed-bed filters. Undergraduate Thesis M. Sc. Applied Science (Mechanical Engineering), Concordia University, Montreal, Quebec, Canada.
- [36] Sag, Y. & Aktay, Y. (2000). Mass transfer and equilibrium studies for the sorption of chromium ions onto chitin. *Process Biochemistry*, 36, 157-173.
- [37] Chen, B., Hui, C.W. & McKay, G. (2001). Film-pore diffusion modeling and contact time optimization for the adsorption of dyestuffs on pith. *Chemical Engineering Journal*, 84, 77-94.

