

สมดุลและจลนศาสตร์การดูดซับไอออนเงินโดยโคโตซานผสมพอลิไวนิล แอลกอฮอล์เรซิน

Equilibrium and Kinetic Adsorption of Silver Ion by Blend Chitosan-Polyvinyl Alcohol Resin

อุษณีย์ รัชไชยวรรณ ยุพดี กุศลรัตน์กิตติวงศ์ โกวิทย์ ปิยะมั่งคณา

ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

1518 ถนนประชากรราษฎร์ 1 แขวงวงศ์สว่าง เขตบางซื่อ กรุงเทพมหานคร 10800

E-mail: kwt@kmutnb.ac.th

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการดูดซับไอออนเงินโดยใช้โคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซินเป็นตัวดูดซับ ทำการทดลองแบบแบตช์ ศึกษาผลของปริมาณตัวดูดซับ 0.1 - 0.5 กรัม และความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนเงิน 20 -100 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่าการเพิ่มปริมาณตัวดูดซับและความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนเงิน มีผลทำให้ร้อยละการดูดซับและความสามารถในการดูดซับไอออนเงินเพิ่มสูงขึ้น ความสามารถในการดูดซับไอออนเงินของโคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซินมีค่าเท่ากับ 18.5 มิลลิกรัมต่อกรัม ไอโซเทอมของการดูดซับสอดคล้องกับสมการฟรุนดลิช แบบจำลองทางจลนศาสตร์มีการอธิบายโดยใช้สมการ Pseudo-first order และ Pseudo-second order พบว่าการดูดซับไอออนเงินสอดคล้องกับ Pseudo-second order กลไกการดูดซับเกิดขึ้น 3 ขั้นตอน โดยการแพร่ที่ผิวเป็นขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็วของการดูดซับ

คำสำคัญ: การดูดซับ ไอออนเงิน โคโตซาน

ABSTRACT

Blend chitosan-polyvinyl alcohol resin as adsorbent for adsorption of silver ion was studied. Batch experiments were carried out in the dosage of adsorbent between 0.1 - 0.5 g and initial concentration of silver ion in range 20 - 100 mg/L. The experimental result showed that an increasing dosage of adsorbent and initial concentration of silver ion increased percent adsorption and adsorption capacity. The adsorption capacity of blend chitosan-polyvinyl alcohol resin occurred 18.5 mg/g. The silver ion could be explained by Freundlich adsorption isotherm. The pseudo-first order and pseudo-second order were employed to evaluate the kinetic model. It was found that the pseudo-second order model was fit for describing the adsorption behavior. The mechanisms of the adsorption occurred in 3 steps. The rate limiting step for mechanism of adsorption was film diffusion.

Keyword: Adsorption, Silver ion, Chitosan

1. บทนำ

การถ่ายภาพจัดเป็นอุตสาหกรรมที่มีความสำคัญและมีประโยชน์มาก เพราะรูปถ่ายสามารถเก็บความทรงจำและเหตุการณ์ต่างๆ ที่สำคัญ รวมไปถึงใช้เป็นหลักฐานทางนิติกรรมได้ด้วย กระบวนการถ่ายภาพประกอบด้วยขั้นตอน การล้างฟิล์ม การล้างอัดรูป การตกแต่งรูป [1] กระบวนการล้างอัดรูปสร้างมลพิษให้กับสิ่งแวดล้อม เนื่องจากในฟิล์มถ่ายรูปมีส่วนประกอบของโลหะเงิน ซึ่งมีสมบัติไวต่อแสง (Photosensitive) จึงมีโลหะเงินปนเปื้อนออกมากับน้ำล้างอัดรูป ในลักษณะของไอออนเงิน โดยพบในน้ำยาถ่ายรูปถ่าย ความเข้มข้นในช่วง 1,000 - 10,000 มิลลิกรัมต่อลิตร และน้ำล้างรูปในช่วงความเข้มข้น 50 - 200 มิลลิกรัมต่อลิตร [2] น้ำเสียที่มีไอออนเงินปนอยู่ หากปล่อยลงสู่สิ่งแวดล้อมโดยไม่ได้มีการบำบัดที่ถูกต้อง จะเป็นอันตรายต่อมนุษย์และสัตว์น้ำเป็นอย่างมาก ในมนุษย์การได้รับปริมาณเพียงเล็กน้อยจะมีอาการระคายเคือง เกิดผลกับระบบทางเดินหายใจ ท้องเสีย ช็อกและเสียชีวิตได้ [3] แต่ถ้ามีการรับในปริมาณที่น้อยมากแต่สะสมเป็นระยะเวลานาน ก็จะส่งผลต่อการตั้งครรภ์ สิว ผื่น ผื่นแพ้ และก่อให้เกิดมะเร็ง

โคตินพบได้ในโครงสร้างเปลือกนอกของสัตว์จำพวกกิ้งก่า และแกนนก นอกจากนี้น้ำยังพบในผนังเซลล์ของเห็ด รา และสาหร่ายบางพันธุ์ โคโตซานเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพซึ่งเป็นอนุพันธ์ของโคติน ใช้เป็นตัวสร้างตะกอนและตัวตกตะกอนที่ดี เนื่องจากมีหมู่อะมิโนจำนวนมาก ซึ่งสามารถแตกตัวเป็นประจุบวกและจับกับสารที่เป็นประจุลบ เช่น โปรตีน สีย้อม และพอลิเมอร์ได้ดี โคโตซานสามารถจับกับโลหะหนักได้โดยอะตอมของไนโตรเจนในหมู่อะมิโน ทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน [4] ในขณะที่การนำโคโตซานมาผสมกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ มีผลทำให้ได้วัสดุพอลิเมอร์ที่มีความต้านทานทางกลและทางเคมีได้ดี [5]

ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงมีความสนใจดูดซับไอออนเงิน โดยใช้โคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซินเป็นตัวดูดซับ ศึกษาการดูดซับแบบแบดซ์ นำผลการ

ทดลองที่ได้มาอธิบายไอโซเทอมและจลนศาสตร์การดูดซับ

2. วิธีการทดลอง

2.1 การเตรียมโคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซิน

ซังเกล็ดโคโตซาน (บริษัท ซีเฟรช โคโตซาน (แล็บ) จำกัด; มีการกำจัดหมู่อะซิติกมากกว่าร้อยละ 95 มวลโมเลกุลเท่ากับ 700,000) ปริมาณ 2.0 กรัม ละลายในกรดแอซิดิก (Fluka เกรดห้องปฏิบัติการ) ความเข้มข้นร้อยละ 2 โดยปริมาตร ปริมาณ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร กวนด้วยเครื่องกวน (Janke&Kunkel รุ่น RW 20) ที่ความเร็ว 200 รอบต่อนาที ใช้เวลา 24 ชั่วโมง ได้สารละลายโคโตซาน

สารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เตรียมจากนำผงพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (VWR เกรดห้องปฏิบัติการ) มีไฮโดรไลซิสเท่ากับร้อยละ 99.6 มีสูตรโมเลกุลเป็น $(C_2H_4O)_n$ มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 44.05_n ความหนืดเมื่อละลายในน้ำ สำหรับความเข้มข้นร้อยละ 4 ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส มีค่าเท่ากับ 30.6 เซนติพอยส์) ปริมาณ 8.0 กรัม ไปละลายในน้ำปราศจากไอออน (Barnstead รุ่น D4742) ปริมาณ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร กวนด้วยเครื่องกวนสารพร้อมให้ความร้อน (IKA รุ่น C-MAG-HS-7) ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ด้วยความเร็ว 400 รอบต่อนาที ใช้เวลา 5 ชั่วโมง ได้สารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์

นำสารละลายโคโตซานมาผสมกับสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ กวนด้วยเครื่องกวนสารพร้อมให้ความร้อน ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ด้วยความเร็ว 300 รอบต่อนาที ใช้เวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นปล่อยให้เย็น 12 ชั่วโมง นำสารละลายที่เตรียมได้หยดลงในสารละลายโซเดียมไตรพอลิฟอสเฟต (Sigma-Aldrich เกรดอุตสาหกรรม) ความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ด้วยเครื่องสูบล้างสารเคมี (Masterflex รุ่น L/S) แซ่ทิ้งไว้ 1 คืน นำเม็ดโคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์มาล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน 3 ครั้ง จากนั้นนำมาวางโดยเรียงเป็นเม็ดในถาด ที่อุณหภูมิห้อง ใช้เวลา 1 วัน ได้ตัวดูดซับโคโต

ชานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซิน จากนั้นวัด ปริมาตรรูพรุน พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยเครื่องวัด ปริมาตรรูพรุน พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน (BEL JAPAN, INC รุ่น Belsorp-mini) พบว่ามีค่าเท่ากับ 4.6×10^{-3} ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม 21.5×10^{-2} ตารางเมตรต่อ กรัม และ 183.4 นาโนเมตร ตามลำดับ ขนาดรูพรุน ของโคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซินจัดอยู่ใน ขนาดโพรงใหญ่ โดยมีค่ามากกว่า 50 นาโนเมตร [6]

2.2 ผลของปริมาณตัวดูดซับ

ชั่งโคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซินปริมาณ 0.1–0.5 กรัม ลงในขวดรูปชมพู่ จากนั้นเติมไอออนเงิน (AgNO_3 , VWR เกรตวิเคราะหฺ์) ความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาณ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร ลงไปลงในขวดรูปชมพู่ นำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่า (UMAC Scientific รุ่น UM-S60) ที่ความเร็ว 120 รอบต่อนาที เก็บตัวอย่างไอออนเงินที่เหลืออยู่ในสารละลายตามเวลาที่กำหนดไว้ จากนั้นนำไปวิเคราะห์หาปริมาณไอออนเงินด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรมิเตอร์ (Analytik Jena รุ่น ContrAA 300) ที่ความยาวคลื่น 328 นาโนเมตร คำนวณร้อยละการดูดซับไอออนเงิน เขียนได้ตามสมการที่ (1)

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

เมื่อ C_0 หมายถึงความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนเงิน (มิลลิกรัมต่อลิตร) และ C_e หมายถึงความเข้มข้นที่สมดุลของไอออนเงิน (มิลลิกรัมต่อลิตร)

2.3 ผลความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนเงิน

ชั่งโคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซินปริมาณ 0.5 กรัม ลงในขวดรูปชมพู่ เติมไอออนเงินที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 20–100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาณ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร ลงในขวดรูปชมพู่ จากนั้นดำเนินการทดลองตามข้อ 2.2 คำนวณความสามารถในการดูดซับไอออนเงินได้ตามสมการที่ (2)

$$q_{e,e} = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (2)$$

เมื่อ $q_{e,e}$ หมายถึงความสามารถในการดูดซับไอออนเงินของโคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซินที่สภาวะสมดุลจากการทดลอง (มิลลิกรัมต่อกรัม) V หมายถึงปริมาณของไอออนเงิน (ลิตร) และ W หมายถึงน้ำหนักของโคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซิน (กรัม)

3. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

3.1 ผลของปริมาณตัวดูดซับ

ร้อยละการดูดซับไอออนเงินความเข้มข้นเริ่มต้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ของโคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซิน ปริมาณ 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 และ 0.5 กรัม แสดงในรูปที่ 1 พบว่าในช่วง 30 นาทีแรก โคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซินมีร้อยละการดูดซับไอออนเงินเท่ากับ 11.9, 33.6, 39.9, 50.6 และ 73.8 ตามลำดับ สมดุลการดูดซับเกิดขึ้นที่เวลา 150 นาที มีร้อยละการดูดซับไอออนเงินเท่ากับ 27.8, 78.4, 89.0, 94.1 และ 96.1 ตามลำดับ การเพิ่มปริมาณตัวดูดซับมีผลทำให้ร้อยละการดูดซับเพิ่มสูงขึ้นเนื่องจากตัวดูดซับมีพื้นที่ผิวในการดูดซับมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองของ Hua-Sheng และคณะ [7] ใช้กระบวนการตกตะกอนและการดูดซับแยก แพลเลเดียมและเงินออกจากน้ำเสีย ตัวดูดซับโคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซินปริมาณ 0.5 กรัม มีร้อยละการดูดซับไอออนเงินมากที่สุด สูงถึงร้อยละ 98.1 ที่เวลา 180 นาที ดังนั้นจึงเลือกใช้ตัวดูดซับปริมาณดังกล่าว ทำการศึกษาผลความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนเงิน

3.2 ผลความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนเงิน

ความสามารถในการดูดซับไอออนเงินของโคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซินปริมาณ 0.5 กรัม ความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนเงินเท่ากับ 20, 40, 60, 80 และ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร แสดงในรูปที่ 2 พบว่า ในช่วง 10 นาทีแรก ความสามารถในการดูดซับไอออนเงินของโคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซินเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว มีค่าเท่ากับ 3.7, 5.1, 5.9, 6.4 และ 7.0 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ เมื่อเพิ่มเวลาการดูดซับเป็น 60 นาที พบว่าความสามารถในการดูดซับ

ไอออนเงินเพิ่มสูงขึ้นเป็น 6.9, 10.8, 12.1, 13.9 และ 16.3 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ สมดุลการดูดซับ ไอออนเงินเกิดขึ้นที่เวลา 150 นาที มีความสามารถในการดูดซับไอออนเงินเท่ากับ 7.0, 11.2, 13.6, 14.6 และ 18.5 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ การเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนเงินมีผลทำให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากมีอัตราการถ่ายโอนมวลเพิ่มสูงขึ้น โดยความเข้มข้นของไอออนเงินที่เพิ่มสูงขึ้น มีผลทำให้เกิดความแตกต่างที่มากขึ้นของความเข้มข้นในสารละลายและความเข้มข้นที่ผิวหน้าของโคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซิน เป็นผลทำให้เกิดแรงผลักดันจากการถ่ายโอนมวลเพิ่มมากขึ้น [8]

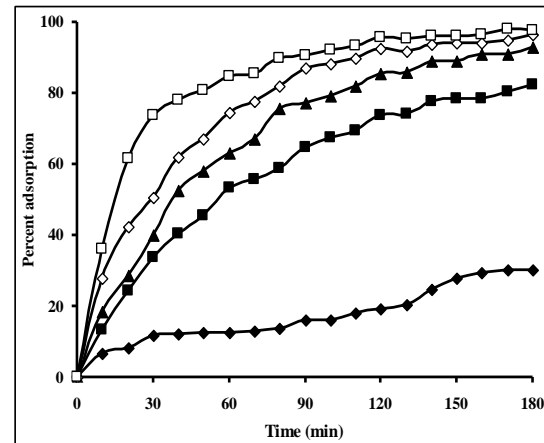
เมื่อทำการเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับไอออนเงินของตัวดูดซับหลายชนิด สำหรับงานวิจัยที่ได้มีการดำเนินการมาแล้วสรุปไว้ในตารางที่ 1 พบว่าการดูดซับไอออนเงินของโคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซิน มีความสามารถในการดูดซับน้อยกว่า Chelating polymer, Glycidyl methacrylate resin และโคโตซานดัดแปรด้วย Ethylene Glycol Diglycidyl Ether (EGDE) ปริมาณ 20.9, 16.6 และ 6.6 เท่า ตามลำดับ ในขณะที่ข้อดีของตัวดูดซับที่เตรียมได้จากงานวิจัยนี้ได้แก่ มีการเตรียมที่ไม่ยุ่งยาก ซับซ้อน ใช้สารเคมีน้อยชนิด นอกจากนั้นสารเคมีที่นำมาใช้ยังมีความเป็นอันตรายต่ำต่อผู้ปฏิบัติงาน

ตารางที่ 1 ความสามารถในการดูดซับไอออนเงินของตัวดูดซับหลายชนิด

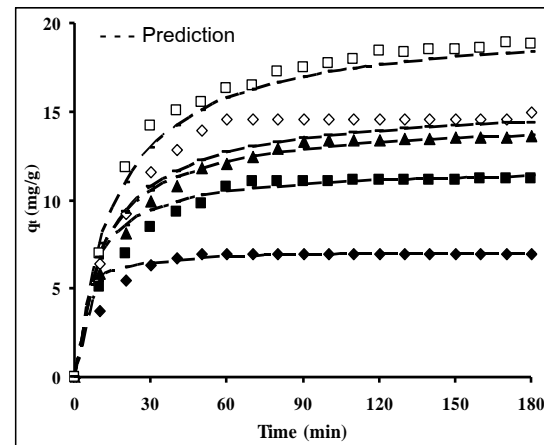
ตัวดูดซับ	q_e (mg/g)	เอกสารอ้างอิง
โคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซิน	18.5	[งานวิจัยนี้]
เรซินโคโตซาน	22.8	[6]
Chelating polymer	388.1	[9]
Glycidyl methacrylate	308.3	[10]
Modified chitosan with EGDE	121.8	[11]

3.3 ไอโซเทอมการดูดซับ

ไอโซเทอมการดูดซับใช้อธิบายความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของไอออนเงินที่เหลืออยู่ที่สภาวะสมดุล กับความสามารถในการดูดซับไอออนเงินของโคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซิน ที่อุณหภูมิคงที่



รูปที่ 1 ร้อยละการดูดซับไอออนเงินของโคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซิน ปริมาณ: \blacklozenge 0.1, \blacksquare 0.2, \blacktriangle 0.3, \blacklozenge 0.4 และ \square 0.5 กรัม



รูปที่ 2 ความสามารถในการดูดซับไอออนเงิน: ความเข้มข้นเริ่มต้น: \blacklozenge 20, \blacksquare 40, \blacktriangle 60, \blacklozenge 80 และ \square 100 มิลลิกรัมต่อลิตร

แลงเมียร์ไอโซเทอมเขียนได้ดังสมการที่ (3)

$$q_{e,m} = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

เมื่อ $q_{e,m}$ หมายถึงความสามารถในการดูดซับไอออนเงินของโคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซินที่

สภาวะสมดุลจากการคำนวณ (มิลลิกรัมต่อกรัม) q_m หมายถึงความสามารถในการดูดซับสูงสุดที่เกิดขึ้นแบบชั้นเดียว (มิลลิกรัมต่อกรัม) และ K_L หมายถึงค่าคงที่ไอโซเทอมของการดูดซับแบบแลงเมียร์ (ลิตรต่อมิลลิกรัม)

สมการที่ (3) สามารถจัดรูปให้เป็นสมการเส้นตรง เขียนได้ดังสมการที่ (4)

$$\frac{1}{q_{e,e}} = \frac{1}{q_m K_L C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (4)$$

เมื่อนำข้อมูลสมการที่ (4) มาเขียนกราฟเส้นตรง แสดงในรูปที่ 3 (ก) พบว่าโคโคซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซินดูดซับไอออนเงิน มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) เท่ากับ 0.9849 ค่าพารามิเตอร์ q_m และ K_L มีค่าเท่ากับ 42.4 มิลลิกรัมต่อกรัม และ 0.34 ลิตรต่อมิลลิกรัม ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 2

สมการฟรุนดลิช เขียนได้ดังสมการที่ (5)

$$q_{e,m} = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

เมื่อ K_F หมายถึงค่าคงที่ของฟรุนดลิช แสดงถึงความสามารถในการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม)(ลิตรต่อมิลลิกรัม) $^{1/n}$ และ n หมายถึงค่าคงที่ของฟรุนดลิช ที่อธิบายถึงความเข้มข้นของการดูดซับ (ไม่มีหน่วย)

สมการที่ (5) จัดรูปให้อยู่ในลักษณะของสมการเส้นตรง เขียนได้ดังสมการที่ (6)

$$\text{Log } q_{e,e} = \frac{1}{n} \text{Log } C_e + \text{Log } K_F \quad (6)$$

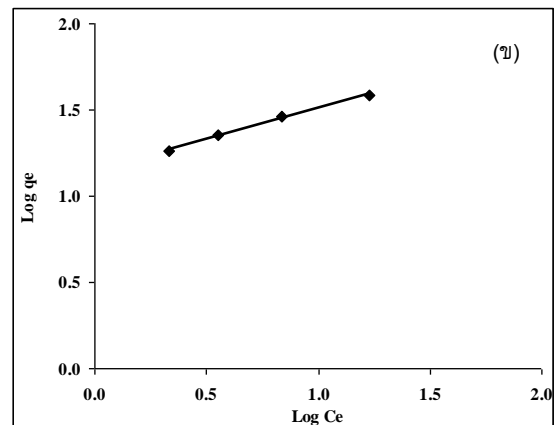
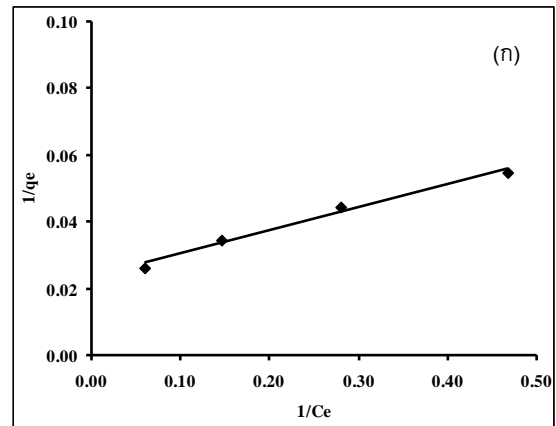
สมการที่ (6) เมื่อนำมาเขียนกราฟเส้นตรง แสดงในรูปที่ 3 (ข) พบว่าโคโคซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซินดูดซับไอออนเงิน มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เท่ากับ 0.9958 ค่าพารามิเตอร์ K_F และ $1/n$ ได้ 14.16 (มิลลิกรัมต่อกรัม)(ลิตรต่อมิลลิกรัม) $^{1/n}$ และ 0.36 ดังแสดงในตารางที่ 2

ความถูกต้องของไอโซเทอมจากการดูดซับพิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์และ Chi-square (χ^2) เขียนได้ดังสมการที่ (7)

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

ผลการทดลองพบว่า โคโคซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซินดูดซับไอออนเงินสอดคล้องกับ

สมการฟรุนดลิชมากกว่าสมการแลงเมียร์ การคำนวณค่า Chi-square ของสมการฟรุนดลิชมีค่าน้อยกว่าสมการแลงเมียร์ นอกจากนั้นความสามารถในการดูดซับที่คำนวณได้จากสมการฟรุนดลิชเท่ากับ 22.8 มิลลิกรัมต่อกรัม ยังมีค่าใกล้เคียงกับผลการทดลอง (มีค่าเท่ากับ 18.5 มิลลิกรัมต่อกรัม) มากกว่าสมการแลงเมียร์ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 24.0 มิลลิกรัมต่อกรัม Wan Ngah และคณะ [12] อธิบายขั้นตอนการดูดซับที่เกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องเป็นลำดับ ดังนี้ (ก) การแพร่ของตัวถูกละลายผ่านชั้นของเหลวไปสู่ผิวภายนอกของตัวดูดซับ (ข) ตัวถูกละลายแพร่เข้าไปภายในรูพรุนของตัวดูดซับ และ (ค) การดูดซับของตัวถูกละลายภายในรูพรุนของตัวดูดซับ



รูปที่ 3 ไอโซเทอมการดูดซับไอออนเงินของโคโคซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซิน: (ก) สมการแลงเมียร์ และ (ข) สมการฟรุนดลิช

ปริมาณโคโคซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซินที่ต้องการต่อปริมาณน้ำเสีย

(Adsorbent used rate, AUR) สำหรับใช้ในการดูดซับไอออนเงิน เมื่อสมการการดูดซับสอดคล้องกับสมการฟรุนดลิช เขียนได้สมการ (8)

$$AUR = \frac{(C_1 - C_E)}{14.16 C_E^{0.36}} \quad (8)$$

เมื่อ AUR หมายถึงปริมาณไคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซินที่ต้องการต่อปริมาณน้ำเสีย (กรัมต่อลิตร) C_1 หมายถึงความเข้มข้นของไอออนเงินที่เข้ากระบวนการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อลิตร) และ C_E หมายถึงความเข้มข้นของไอออนเงินที่ออกจากกระบวนการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อลิตร)

3.4 การออกแบบการดูดซับแบบแบตช์

ข้อมูลจากไอโซเทอมการดูดซับนำมาใช้งานอีกครั้ง สำหรับการออกแบบกระบวนการดูดซับแบบแบตช์ดังแสดงในรูปที่ 4 โดยไอออนเงินที่ต้องการบำบัดใช้สัญลักษณ์ V และความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนเงินที่ต้องการกำจัดมีค่าจาก C_0 ถึง C_1 ให้ M เป็นปริมาณตัวดูดซับ ความสามารถในการดูดซับไอออนเงินเพิ่มสูงขึ้นจาก q_0 ถึง q_1 กระบวนการดูดซับในช่วงเริ่มต้นใช้ตัวดูดซับใหม่ เป็นผลให้ $q_0 = 0$ ในขณะที่กระบวนการดูดซับกำลังดำเนินการอยู่ ตัวถูกดูดซับที่อยู่ในสารละลายเคลื่อนที่มาเกาะอยู่บนผิวหน้าตัวดูดซับ [13] สมดุลมวลของกระบวนการดูดซับเขียนได้ดังสมการที่ (9)

$$V(C_0 - C_1) = M(q_0 - q_1) = Mq_1 \quad (9)$$

เมื่อกระบวนการดูดซับอยู่ในสภาวะสมดุล เขียนได้ดังสมการที่ (10)

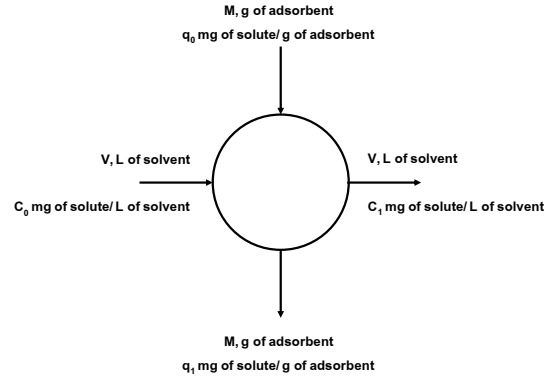
$$C_1 \rightarrow C_e \text{ and } q_1 \rightarrow q_e \quad (10)$$

การดูดซับไอออนเงินของไคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซินมีความสอดคล้องกับไอโซเทอมแบบฟรุนดลิช ดังนั้นสมการที่ (9) จัดรูปใหม่และแทน q_1 ด้วยสมการที่ (5) เขียนใหม่ได้เป็นสมการที่ (11)

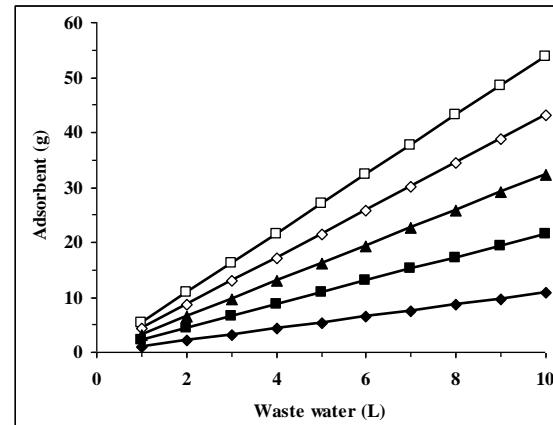
$$\frac{M}{V} = \frac{(C_0 - C_e)}{q_1} = \frac{(C_0 - C_e)}{q_e} = \frac{(C_0 - C_e)}{14.16 C_e^{0.36}} \quad (11)$$

สมการที่ (11) นำมาใช้คำนวณหาปริมาณตัวดูดซับ โดยรูปที่ 5 แสดงการกำจัดไอออนเงินปริมาณ 1–10 ลิตร เมื่อใช้ความเข้มข้นไอออนเงิน 100 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยมีการกำจัดเท่ากับร้อยละ 20–

100 พบว่าการกำจัดไอออนเงินปริมาณ 1–10 ลิตร ให้ได้ร้อยละ 100 ต้องใช้ไคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซินปริมาณ 5.3–53.8 กรัม ตามลำดับ



รูปที่ 4 สมดุลมวลการดูดซับแบบแบตช์



รูปที่ 5 ปริมาณไคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซินกับปริมาณไอออนเงินที่ต้องการกำจัดร้อยละ: ◆

20, ■ 40, ▲ 60, ◇ 80 และ □ 100

3.5 จลนศาสตร์การดูดซับไอออนเงินของไคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซิน

จลนศาสตร์การดูดซับไอออนเงินของไคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซิน ศึกษาจากแบบจำลองสมการ Pseudo-first order และ Pseudo-second order [14] โดยสมการ Pseudo-first order เขียนได้ดังสมการที่ (12)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{e,e} - q_t) \quad (12)$$

สมการเส้นตรงของ Pseudo-first order แสดงได้ดังสมการที่ (13)

$$\text{Log}(q_{e,e} - q_t) = \text{Log } q_{e,m} - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (13)$$

เมื่อ q_t หมายถึงความสามารถในการดูดซับไอออนเงินของโคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซินที่เวลาใด ๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม) k_1 หมายถึงค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่ง (ต่อนาที) และ t หมายถึงเวลาที่ใช้ในการดูดซับ (นาที)

สมการ Pseudo-second order เขียนได้ดังสมการที่ (14)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{e,e} - q_t)^2 \quad (14)$$

สมการเส้นตรงของ Pseudo-second order เขียนได้ดังสมการที่ (15)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e,m}^2} + \frac{t}{q_{e,m}} \quad (15)$$

เมื่อ k_2 หมายถึงค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับที่สอง (กรัมต่อมิลลิกรัม-นาที)

นำข้อมูลการศึกษาความเข้มข้นเริ่มต้นการดูดซับไอออนเงินของโคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซิน มาเขียนกราฟเส้นตรงตามสมการ Pseudo-first order และ Pseudo-second order ดังแสดงในรูปที่ 6 (ก) และ (ข) ตามลำดับ ค่าคงที่ k_1 , k_2 และ ค่า $q_{e,m}$ แสดงในตารางที่ 3

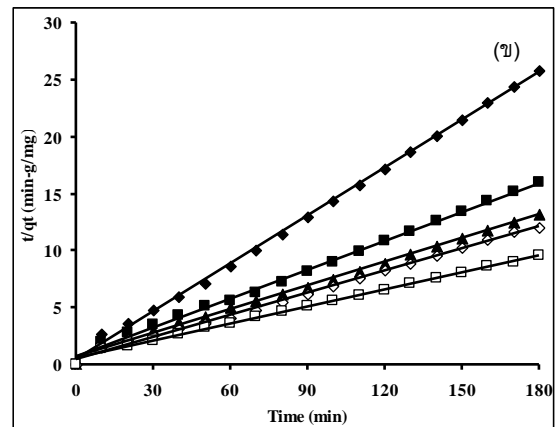
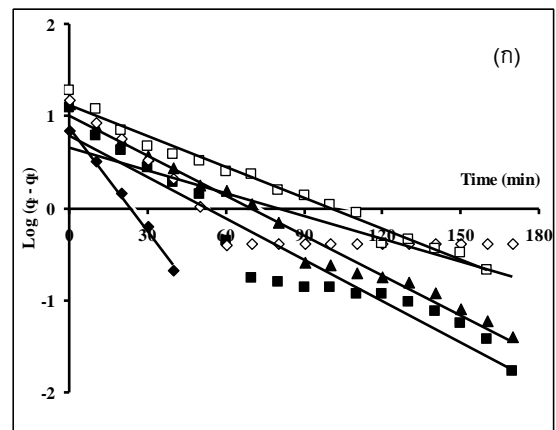
ความถูกต้องของจลนศาสตร์การดูดซับพิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ความสามารถในการดูดซับที่เปรียบเทียบจากผลการทดลองและผลการคำนวณ และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard deviation, S.D.) เขียนได้ดังสมการที่ (16)

$$S.D. = \sqrt{\frac{\sum \left[\frac{q_{t,e} - q_{t,m}}{q_{t,e}} \right]^2}{n-1}} \quad (16)$$

เมื่อ S.D. หมายถึงค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard deviation) $q_{t,e}$ หมายถึงความสามารถในการดูดซับที่เวลาใด ๆ เป็นผลจากการทดลอง (มิลลิกรัมต่อกรัม) $q_{t,m}$ หมายถึงความสามารถในการดูดซับที่เวลาใด ๆ เป็นผลจากการคำนวณ (มิลลิกรัมต่อกรัม) และ n หมายถึงจำนวนจุดของข้อมูล

ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์จากสมการ Pseudo-second order มีความเป็นเส้นตรงมากกว่าสมการ Pseudo-first order ในขณะที่เดียวกันผลการ

คำนวณค่าความสามารถในการดูดซับไอออนเงินของโคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซิน จากสมการ Pseudo-second order มีความใกล้เคียงกับผลการทดลองมากกว่าสมการ Pseudo-first order นอกจากนี้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของสมการ Pseudo-second order มีค่าน้อยกว่าสมการ Pseudo-first order ดังนั้นจึงลงความเห็นว่า การดูดซับไอออนเงินของโคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซินเป็นไปตาม Pseudo-second order อธิบายได้ว่าการดูดซับเกิดจากแรงทางเคมี ของการใช้ไอเล็กตรอนร่วมกันของไอออนเงินและโคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซิน [15]



รูปที่ 6 จลนศาสตร์การดูดซับไอออนเงินของโคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซินเมื่อใช้สมการ (ก) Pseudo-first order และ (ข) Pseudo-second order: ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนเงิน: \blacklozenge 20, \blacksquare 40, \blacktriangle 60, \circ 80 และ \square 100 มิลลิกรัมต่อลิตร

เนื่องด้วยการดูดซับไอออนเงินของโคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซินสอดคล้องกับปฏิกิริยา

อันดับสอง ดังนั้นการทำนายความสามารถในการดูดซับ โดยใช้ค่าคงที่อัตราเร็วของ Pseudo-second order เขียนได้ดังสมการที่ (17)

$$q_t = \frac{tk_2 q_{e,m}^2}{1 + tk_2 q_{e,m}} \quad (17)$$

ผลการทำนายความสามารถในการดูดซับ ไอออนเงิน เมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเริ่มต้นของ ไอออนเงิน ดังแสดงในรูปที่ 2

อัตราเร็วในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับ (h) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (18)

$$h = k_2 q_e^2 \quad (18)$$

เมื่อ h หมายถึงอัตราเร็วในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม-นาทีก)

ครึ่งเวลาของการดูดซับ (Half-adsorption time) คำนวณได้จากสมการที่ (19)

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 q_{e,e}} \quad (19)$$

เมื่อ $t_{1/2}$ หมายถึงครึ่งเวลาของการดูดซับ (นาทีก)

เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนเงินเพิ่มขึ้นจาก 20–100 มิลลิกรัมต่อลิตร อัตราเร็วในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับไอออนเงินมีแนวโน้มลดลงจาก 2.3 ถึง 1.0 มิลลิกรัมต่อกรัม-นาทีก ตามลำดับ ในขณะที่ครึ่งเวลาของการดูดซับไอออนเงินมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจาก 3.1 ถึง 19.3 นาทีก ตามลำดับ แสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 2 ค่าคงที่ไอโซเทอมการดูดซับไอออนเงินของสมการแลงเมียร์และฟรุนดลิช

Langmuir isotherm					Freundlich isotherm				
q_m	K_L	$q_{e,m}$	R^2	χ^2	K_F	$1/n$	$q_{e,m}$	R^2	χ^2
42.4	0.34	24.0	0.9849	1.24	14.16	0.36	22.8	0.9958	0.81

ตารางที่ 3 ค่าคงที่อัตราเร็วการดูดซับเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนเงิน

Concentration (mg/L)	$q_{e,e}$	Pseudo-first order				Pseudo-second order					
		$q_{e,m}$	k_1	R^2	S.D.	$q_{e,m}$	k_2	R^2	h	$t_{1/2}$	S.D.
20	7.0	7.5	0.086	0.9947	0.18	7.1	0.045	0.9988	2.3	3.1	0.11
40	11.2	6.2	0.035	0.9252	0.50	11.8	0.011	0.9968	1.5	7.9	0.09
60	13.6	10.2	0.033	0.9821	0.31	14.5	0.006	0.9966	1.4	10.7	0.05
80	14.6	11.6	0.019	0.6720	0.42	15.4	0.005	0.9964	1.2	13.3	0.07
100	18.5	13.0	0.003	0.9814	0.88	20.1	0.003	0.9961	1.0	19.3	0.05

3.6 กลไกการดูดซับ

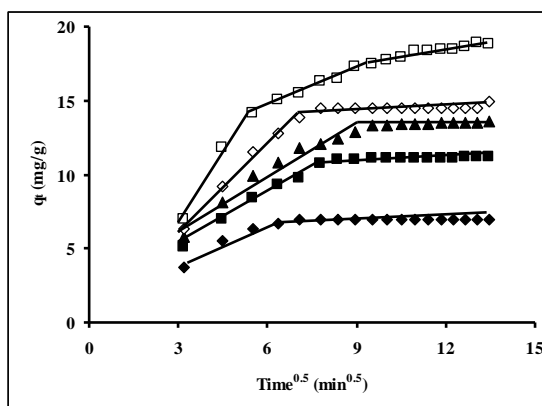
กลไกการดูดซับไอออนเงินของโคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซินศึกษาจากสมการ Intraparticle diffusion เขียนได้ดังสมการที่ (20)

$$q_t = k_i t^{1/2} \quad (20)$$

เมื่อ k_i หมายถึงค่าคงที่อัตราเร็วของการแพร่ไอออนเงินเข้าไปภายในรูพรุนของโคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซิน (มิลลิกรัมต่อกรัม-นาทีก^{0.5}) นำข้อมูลจากการศึกษาผลความเข้มข้นเริ่มต้น การดูดซับ

ไอออนเงินของโคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซินมาเขียนความสัมพันธ์ระหว่าง q_t กับ $t_{1/2}$ จะได้เส้นกราฟ ดังแสดงในรูปที่ 7 พบว่าที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนเงินมีค่า 100 มิลลิกรัมต่อลิตร มีค่าความชันสามค่า ในขณะที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนเงิน 20–80 มิลลิกรัมต่อลิตร มีค่าความชันสองค่า สามารถหาเป็นค่า k_i ดังแสดงในตารางที่ 4 Oubagaranadin และคณะ [16] อธิบายค่าความชันของ k_i ได้ดังนี้ ค่า k_i แรกเป็นการแพร่ของตัวถูกดูด

ชั้นจากสารละลายไปยังบริเวณผิวภายนอกของตัวดูดซับหรือ Boundary layer/Film diffusion ค่า k_i ที่สอง การดูดซับค่อย ๆ เกิดขึ้น เมื่อ Intraparticle เป็นขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็วของการดูดซับ ในขณะที่ค่า k_i ที่สามเป็นสมมูลของการดูดซับ เนื่องจากความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับในสารละลายมีปริมาณลดน้อยลง การดูดซับไอออนเงินที่ความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ของไคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซินในขั้นตอนแรกเกิดขึ้นเร็วมากภายในเวลา 30 นาที จากนั้นเป็นขั้นตอนที่สอง การแพร่ภายในรูพรุนของไคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซินเกิดอยู่ในช่วงเวลา 30-120 นาที และขั้นตอนที่สาม สมดุลการดูดซับเกิดขึ้นภายหลังช่วง 120 นาทีเป็นต้นไป จนกระทั่งถึงสมมูลของการดูดซับ การดูดซับไอออนเงินที่ความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 20, 40, 60 และ 80 มิลลิกรัมต่อลิตร ของไคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซินในขั้นตอนแรก และขั้นตอนที่สองเกิดขึ้นพร้อม ๆ กัน ที่เวลา 50, 70, 90 และ 70 นาที ตามลำดับ โดยสมดุลการดูดซับค่อย ๆ เกิดขึ้นหลังจากผ่านช่วงเวลา 60 นาที ไปแล้ว Khambhaty และคณะ [17] อธิบายการดูดซับที่เกิดขึ้นมากกว่า 1 ขั้นตอนว่า การแพร่ภายในอนุภาค ไม่ได้เป็นขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็วการดูดซับ (Rate limiting steps) ตลอดช่วงเวลาของการดูดซับ



รูปที่ 7 Intraparticle diffusion ของไคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซินดูดซับไอออนเงินที่ความเข้มข้นเริ่มต้น: \blacklozenge 20, \blacksquare 40, \blacktriangle 60, \blacklozenge 80 และ \square 100 มิลลิกรัมต่อลิตร

ผลการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเริ่มต้นของการดูดซับไอออนเงินโดยไคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซินนำมาวิเคราะห์อีกครั้ง เพื่อหาขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็วการดูดซับ เกิดขึ้นที่การแพร่ที่ผิวหรือการแพร่ภายในอนุภาค เขียนได้ดังสมการที่ (21)

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} e^{-Bt} \quad (21)$$

เมื่อ F หมายถึงสัดส่วนการเข้าถึงสมมูลที่เวลาใด ๆ และ B หมายถึงค่าคงที่ ค่า F หาได้จากสมการที่ (22)

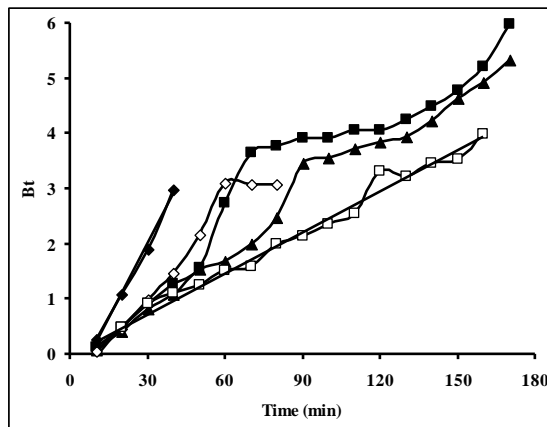
$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (22)$$

แทนค่าสมการที่ (22) ลงในสมการที่ (21) จะได้สมการที่ (23)

$$Bt = -0.4977 - \ln \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right) \quad (23)$$

นำค่า Bt มาเขียนความสัมพันธ์กับเวลา (t) ลักษณะของเส้นตรง สามารถจำแนกขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็วการดูดซับ ระหว่างการแพร่ที่ผิวและการการแพร่ภายในอนุภาคดังนี้ กรณีที่เป็นเส้นตรงและผ่านจุดกำเนิด อธิบายว่าการแพร่ภายในอนุภาคเป็นขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็วการดูดซับ เมื่อการเขียนความสัมพันธ์ดังกล่าวเกิดในลักษณะตรงกันข้าม อธิบายว่าการแพร่ที่ผิวเป็นขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็วการดูดซับ [18]

การจำแนกขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็วการดูดซับ เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนเงินโดยไคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซิน แสดงในรูปที่ 8 พบว่าเส้นที่ได้จากความสัมพันธ์ระหว่าง Bt กับเวลา ไม่มีลักษณะเป็นเส้นตรงและไม่ผ่านจุดกำเนิด ดังนั้นจึงอธิบายได้ว่า การดูดซับไอออนเงินโดยไคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซิน การแพร่ที่ผิวเป็นขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็วการดูดซับ



รูปที่ 8 ความสัมพันธ์ระหว่าง B กับเวลา ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนเงิน: \blacklozenge 20, \blacksquare 40, \blacktriangle 60, \blacklozenge 80 และ \square 100 มิลลิกรัมต่อลิตร

ตารางที่ 4 ค่าคงที่อัตราเร็วของการแพร่ไอออนเงินเข้าไปภายในรูพรุนของไคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซิน

Concentration (mg/L)	Intraparticle diffusion		
	$k_{i,1}$	$k_{i,2}$	$k_{i,3}$
20	0.96	0.01	-
40	1.19	0.03	-
60	1.20	0.07	-
80	1.81	0.03	-
100	3.16	0.72	0.26

4. สรุป

ความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนเงิน 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ใช้ไคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซินปริมาณ 0.5 กรัม มีความสามารถในการดูดซับเท่ากับ 18.5 มิลลิกรัมต่อกรัม การเพิ่มปริมาณตัวดูดซับและความเข้มข้นของไอออนเงิน มีผลทำให้ร้อยละการดูดซับและความสามารถในการดูดซับเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากตัวดูดซับมีพื้นที่ผิว และเกิดแรงผลักดันเพิ่มสูงขึ้น ตามลำดับ ไอโซเทอมการดูดซับสอดคล้องกับสมการฟรุนดลิช อธิบายได้ว่าไอออนเงินเกิดบนผิวของไคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซินที่มีลักษณะขรุขระ การกำจัดไอออนเงินปริมาณ 1 ลิตร ให้ได้ร้อยละ 100 ต้องใช้ไคโตซานผสมพอลิไวนิล

แอลกอฮอล์เรซินปริมาณ 5.3 กรัม จลนศาสตร์การดูดซับสอดคล้องกับสมการ Pseudo- second order กลไกการดูดซับเกิดขึ้น 3 ขั้นตอน โดยการแพร่ที่ผิวภายนอกเป็นขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็วของการดูดซับ

6. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับเงินทุนสนับสนุนจาก คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

7. เอกสารอ้างอิง

- [1] T. W. Purcel and J. J. Peters, "Sources of silver in the environment," *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 17, pp. 539-546, 1998.
- [2] C. Songkroah, W. Nakbanpote and P. Thiravetyan, "Recovery of silver-thiosulphate complexes with chitin," *Process Biochem.*, vol. 39, pp. 1553-1559, 2004.
- [3] X. Chen and H.J. Schluesener, "Nanosilver: A nanoparticle in medical application," *Toxicol. Lett.*, vol. 176, pp. 1-12, 2008.
- [4] M.N.V.R. Kumar, "A review of chitin and chitosan application," *React. Funct. Polym.*, vol. 46, pp. 1-27, 2000.
- [5] L. Jin and R. Bai, "Mechanisms of lead adsorption on chitosan/PVA hydrogel beads," *Langmuir*, vol. 18, pp. 9765-9770, 2002.
- [6] เกษราพร สุอรุณ และ โกวิท ปิยะมั่งคณา. "จลนศาสตร์การดูดซับไอออนเงินโดยไคโตซานเรซิน". *วารสารวิทยาศาสตร์ มข.* ปีที่ 40 (ฉบับที่ 4 ตุลาคม-ธันวาคม): หน้า 1285-1300, 2555.

- [7] Z. Hua-Sheng, C. Zhu-qiang and L. Gang, "A novel recovery technology of trace precious metals from waste water by combining agglomeration and adsorption," *T. Nonferr. Metal. Soc.*, vol.17, pp. 858-863, 2007.
- [8] โกวิทย์ ปิยะมังคลา จารุวรรณ ตาวัฒน์ ปิยวัฒน์ โพธิ์มงคลกุล และ ฉัตรส คงสมภักดิ์. "จลนศาสตร์การดูดซับโครเมียม (VI) จากโรงงานชุบโลหะโดยใช้ไคโตซานเรซิน". *วารสารวิชาการพระจอมเกล้าพระนครเหนือ*. ปีที่ 18 (ฉบับที่ 1 มกราคม-เมษายน): หน้า 68 -79, 2551.
- [9] M.A. Abd El-Ghaffar, M.H. Mohamed and K.Z. Elwakeel, "Adsorption of silver (I) on synthetic chelating polymer derived from 3-amino-1, 2, 4-triazole-5-thiol and glutaraldehyde," *Chem. Eng. J.*, vol. 151, pp. 30-38, 2009.
- [10] A.A. Atia, A.M. Donia and A.M. Yousif, "Comparative study of the recovery of silver (I) from aqueous solutions with different chelating resins derived from glycidyl methacrylate," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 97, pp. 806-812, 2005.
- [11] K.Z. Elwakeel, G.O. El-Sayed and R.S. Darweesh, "Fast and selective removal of silver(I) from aqueous media by modified chitosan resins," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 120, pp. 26-34, 2013.
- [12] W.S. Wan Ngah, A. Kamari and Y.J. Koay, "Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper (II) on chitosan and chitosan/PVA beads," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 34, pp. 155-161, 2004.
- [13] M. Alkan, B. Kalay, M. Gogan and O. Demirbas, "Removal of copper ions from aqueous solutions by kaolinite and batch design," *J. Hazard. Mater.*, vol. 153, pp. 867-876, 2008.
- [14] E. Malkoc and Y. Nuhoglu, "Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Cr (VI) onto waste acorn of *Quercus ithaburensis*," *Chem. Eng. Process.*, vol. 46, pp. 1020-1029, 2007.
- [15] Z. Reddad, C. Gerente, Y. Andres and P. Cloirec, "Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36 (9), 2002.
- [16] J.U.K. Oubagaranadin, N. Sathyamurthy and Z.V.P. Murthy, "Evaluation of Fuller's earth for the adsorption of mercury from aqueous solutions: A comparative study with activated carbon," *J. Hazard. Mater.*, vol. 142, pp. 165-174, 2007.
- [17] Y. Khambhaty, K. Mody, S. Basha and B. Jha, "Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on bisorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*," *Chem. Eng. J.*, vol. 145, pp. 489-495, 2009.
- [18] D. Mohan and K.P. Singh, "Single- and Multi- Component Adsorption of Cadmium and Zinc Using Activated Carbon Derived from Bagasse-an Agricultural Waste," *Water Res.*, vol. 36, pp. 2304-2318, 2002.