



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสร้างท่อบำบัดน้ำทิ้งที่เกิดจากกระบวนการฟอกหนัง

Construction of an inline remover for tannery effluent treatment

โดย

รองศาสตราจารย์ ดร.จิตติมา เจริญพานิช

ดร. ศรีสุดา นิเทศน์ธรรม

โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้
จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน)
ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2560 มหาวิทยาลัยบูรพา

รหัสโครงการ 354292

สัญญาเลขที่ 1/2560

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสร้างท่อบำบัดน้ำทิ้งที่เกิดจากกระบวนการฟอกหนัง

Construction of an inline remover for tannery effluent treatment

รองศาสตราจารย์ ดร.จิตติมา เจริญพานิช

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

ดร. ศรีสุดา นิเทศน์ธรรม

คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

กิติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยเรื่อง “การสร้างท่อบำบัดน้ำทิ้งที่เกิดจากระบวนการฟอกหนัง” สำเร็จลงด้วยดี เนื่องจากได้รับทุนสนับสนุนการวิจัย จากงบประมาณเงินรายได้จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2560 มหาวิทยาลัยบูรพา ผ่านสำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ เลขที่สัญญา 1/2560 ผู้วิจัยต้องขอกราบขอบพระคุณมา ณ โอกาสนี้

คณะผู้วิจัย

ธันวาคม 2561

บทคัดย่อ

เฮกซาวาเลนซ์โครเมียมหรือ Cr(VI) เป็นสารตกค้างที่มีความเสถียรและพบได้ทั่วไปในของไหลที่เกิดจากอุตสาหกรรม ในปัจจุบันมีวิธีการกำจัด Cr(VI) หลายวิธีแต่ยังใช้ต้นทุนในการดำเนินการสูงและยังคงทิ้งสารพิษตกค้างที่เกิดจากกระบวนการกำจัดในสิ่งแวดล้อมต่อไป การดูดซับทางชีวภาพเป็นวิธีการกำจัดทางเลือกใหม่ที่มีประสิทธิภาพสูงและลดการใช้สารเคมีช่วยในปฏิกิริยาได้ จากความนิยมในการดื่มชาและกาแฟทั่วโลกเฉลี่ยวันละล้านแก้วทำให้เหลือกากชาและกากกาแฟเป็นของเหลือทิ้งจำนวนมาก แม้ว่าจะมีการรีไซเคิลกากชาและกากกาแฟในอุตสาหกรรมเครื่องสำอางอยู่บ้างก็ยังคงมีปริมาณเหลือทิ้งค่อนข้างสูงอยู่ ทางหนึ่งที่จะใช้ในการแก้ปัญหาของเหลือทิ้งนี้คือ การเปลี่ยนรูปของเหลือทิ้งเหล่านี้ไปเป็นวัสดุที่สามารถย่อยสลายได้ใหม่อีกครั้ง จากข้อเท็จจริงที่ว่ากากชาและกากกาแฟประกอบด้วยสารอินทรีย์ที่สามารถออกซิไดส์ได้ ซึ่งเป็นสารสำคัญที่ใช้ในการรีดักชัน Cr(VI) ได้ จึงทำให้งานวิจัยนี้สนใจที่จะทดลองใช้กากชาและกากกาแฟเป็นสารดูดซับราคาถูกทางเลือกใหม่สำหรับกำจัด Cr(VI) ที่ปนเปื้อนมากับน้ำทิ้งสังเคราะห์

งานวิจัยได้ดำเนินการทดลองในระบบปิดเพื่อศึกษาผลของปริมาณตัวดูดซับ ค่าพีเอชและอุณหภูมิ ความเร็วในการเขย่าเพื่อเติมอากาศ ความเข้มข้นเริ่มต้นของ Cr(VI) ที่ใช้ และเวลาในการสัมผัสของ Cr(VI) กับสารดูดซับ ต่อประสิทธิภาพในการดูดซับ Cr(VI) ของกากชาและกากกาแฟ เมื่อดำเนินการวิจัยโดยใช้น้ำทิ้งสังเคราะห์พบว่าทั้งกากชาและกากกาแฟสามารถดูดซับ Cr(VI) ปนเปื้อนที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 10-30 มิลลิกรัมต่อลิตร ได้อย่างสมบูรณ์ โดยมีสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับคือการใช้กากชาและกากกาแฟที่ปริมาณ 2 กรัมต่อลิตร ที่ค่าพีเอชเท่ากับ 2.0 ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ด้วยความเร็วในการเขย่าเท่ากับ 250 รอบต่อนาที เป็นเวลา 180 นาที และเมื่อเพิ่มปริมาณการปนเปื้อนของ Cr(VI) เริ่มต้นเป็น 50-250 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่า ประสิทธิภาพในการกำจัดจะลดลงแต่ยังคงดูดซับได้ดีร้อยละ 50 เมื่อทำการวิเคราะห์พื้นผิวของสารดูดซับด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดร่วมกับเทคนิคจุลวิเคราะห์ (SEM-EDS) พบการเปลี่ยนแปลงบนพื้นผิวของกากชาและกากกาแฟภายหลังการใช้ดูดซับ Cr(VI) และสามารถตรวจพบการสะสมของโครเมียมบนพื้นผิวของสารดูดซับทั้งสองชนิด แต่ไม่พบการเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชันใดๆ บนพื้นผิวของสารดูดซับทั้งสองเมื่อวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟลูออเรสเซนต์อินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (FTIR) ยกเว้นแต่พบ CH stretching ถูกแทนที่ด้วย CH bending บนผิวของกากชาภายหลังการดูดซับ Cr(VI) นอกจากนี้ยังพบว่ากากชาและกากกาแฟสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำในการดูดซับ Cr(VI) ได้ถึง 3 ครั้ง โดยยังคงประสิทธิภาพในการดูดซับมากกว่าร้อยละ 70

การศึกษาไอโซเทอมและจลนศาสตร์ของการดูดซับเพื่ออธิบายลักษณะการดูดซับที่สมดุลของ Cr(VI) บนกากชาและกากกาแฟที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส พบผลการดูดซับของทั้งกากชาและกากกาแฟที่สอดคล้องกับ Freundlich sorption isotherm model ในทุกช่วงความเข้มข้น Cr(VI) ที่ใช้ ตั้งแต่ 100 ถึง 250 มิลลิกรัมต่อลิตร และพบลักษณะจลนศาสตร์ของการดูดซับเป็นแบบ pseudo second-order kinetic adsorption model โดยให้ผลความจุของการดูดซับสูงสุดสำหรับกากชาและกากกาแฟ คือ 94.34 มิลลิกรัมต่อกรัม และ 87.72 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ และเมื่อทำการศึกษากำจัด Cr(VI) ในลักษณะของท่อบำบัดขนาดใหญ่ที่บรรจุน้ำทิ้งสังเคราะห์ปริมาตร

100 ลิตร โดยใช้กากชาเป็นสารดูดซับ พบว่า สามารถกำจัด Cr(VI) ความเข้มข้นสูงถึง 100 มิลลิกรัม ต่อลิตรได้อย่างสมบูรณ์ในระยะเวลาอันสั้นเพียง 30 นาทีเท่านั้น ผลการวิจัยที่ได้ทั้งหมดนี้แสดงให้เห็นถึงศักยภาพของกากชาและกากกาแฟที่สามารถใช้เป็นสารดูดซับทางเลือกที่มีประสิทธิภาพในการกำจัด Cr(VI) ปนเปื้อนในน้ำทิ้งจากอุตสาหกรรมต่อไปในอนาคต

คำสำคัญ การดูดซับทางชีวภาพ, เฮกซาวาเลนซ์โครเมียม, การกำจัด Cr(VI), ตัวดูดซับทางชีวภาพ

Abstract

Hexavalent chromium, Cr(VI) found in industrial effluent is a serious concern problem due to recalcitrant and persistency control. Removals of Cr(VI) by conventional technologies are not economical and further generate huge quantity of toxic chemical remaining in environment. Biosorption is emerging as a reasonable alternative method for Cr(VI) removal because of its low cost and minimal chemical used. Coffee and tea are one of worldwide-consumed beverages average billion cups daily liberating considerable waste. Some waste is recycled into cosmetic production with remainder unused and, in many instances, posing a disposal problem. One solution to recycle these wastes is using them as alternative useful materials. According to the facts that coffee ground and waste tea contain oxidizing organic chemicals that are basic materials involved in Cr(VI) reduction. Hence, to overcome the disposal problem, this study aims to apply coffee ground and waste tea as alternative low-cost adsorbents for decontamination of Cr(VI) from synthetic wastewater.

Batch experiments were conducted to study the effects of adsorbent dosage, pH and temperature, agitation speed, initial Cr(VI) concentration and contact time. Complete adsorption of 10-30 mg/L Cr(VI) from the synthetic wastewater was found with 2 g/L of mixed waste tea or coffee ground used at pH 2.0 for 180 minutes, 30 °C and 250 rpm. With the increase of initial Cr(VI) concentration (50-250 mg/L), the removal percentage decreased but the efficiency was still half-detected. Scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy revealed that the nature of the mixed waste tea and coffee ground was altered after Cr(VI) adsorption and noticeable chromium accumulation was detected on adsorbent surfaces. No significant changes in the surface functional groups were observed from fourier transform infrared spectrometry except that the CH stretching was replaced with bending on the surface of mixed waste tea after Cr(VI) adsorption. Reusability of the adsorbents for Cr(VI) adsorption exhibited the efficiency >70% in the third cycle.

The most common isotherms and kinetics of adsorption were used to describe the Cr(VI) adsorption equilibrium studies of mixed waste tea and coffee ground at 30 °C. The Freundlich sorption isotherm model correlated best with the Cr(VI) adsorption equilibrium data for the 100-250 mg/L concentration range, for both adsorbents. Analysis of kinetic studies indicated Cr(VI) adsorption by both adsorbents was consistent with the pseudo second-order kinetic adsorption model. Experimental

data demonstrated a sorption capacity of 87.72 mg/g of coffee ground and 94.34 mg/g of mixed waste tea. Study on a 100 L of packed-bed reactor showed the breakthrough time of adsorption for mixed waste tea as 30 minutes in 100 mg/L Cr(VI) concentration. According to the high efficiency of Cr(VI) removal, this finding renders the potential of mixed waste tea and coffee ground as alternative adsorbent for chromium decontamination in the future.

Keywords: Biosorption, Hexavalent chromium, Cr(VI) removal, Bioadsorbent

สารบัญเรื่อง

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	2
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	4
สารบัญเรื่อง	6
สารบัญตาราง	8
สารบัญภาพ	9
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อที่ใช้ในการวิจัย	10
บทที่	
1 บทนำ	
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา	11
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	13
2 การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง	
2.1 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	14
2.1.1 กระบวนการพอกหนัง	14
2.1.2 เฮกซาวาเลนซ์โครเมียม	16
2.1.3 การกำจัดโครเมียม	18
2.2 ขอบเขตของการดำเนินการวิจัย	23
3 ระเบียบวิธีดำเนินการวิจัย	
3.1 น้ำเสียสังเคราะห์	24
3.2 การเตรียมตัวดูดซับและการศึกษาคุณลักษณะทางกายภาพของตัวดูดซับ	24
3.3 การวิเคราะห์ปริมาณของ Cr(VI)	25
3.4 การศึกษาการดูดซับของ Cr(VI) ด้วยตัวดูดซับที่เตรียมได้	25
3.5 การศึกษาการดูดซับที่สภาวะสมดุล	26
3.5.1 Langmuir model	26
3.5.2 Freundlich model	27
3.6 การศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับ	28
3.6.1 Pseudo-first-order model	28
3.6.2 Pseudo-second-order model	29
3.6.3 Intra-partical diffusion model	29
3.6.4 การประมาณค่าความสอดคล้องของผลการทดลองกับโมเดลทางจลนศาสตร์ที่ทำการศึกษา	30
3.7 การทดลองในถังปฏิกรณ์ที่บรรจุตัวดูดซับ	30

สารบัญเรื่อง (ต่อ)

บทที่	หน้า
4 ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัย	
4.1 ลักษณะทางกายภาพของตัวดูดซับ	32
4.2 ความสามารถในการนำตัวดูดซับกลับมาใช้ซ้ำ	35
4.3 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงลักษณะทางกายภาพของตัวดูดซับเมื่อจับกับ Cr(VI)	36
4.4 การติดตามประสิทธิภาพในการดูดซับ Cr(VI) ของตัวดูดซับที่ความเข้มข้นเริ่มต้นต่างกัน	40
4.5 การศึกษาไอโซเทอมของการดูดซับ	41
4.5.1 Langmuir model	41
4.5.2 Freundlich model	43
4.6 การศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับ	45
4.6.1 Pseudo-first-order model	45
4.6.2 Pseudo-second-order model	45
4.6.3 Intra-partical diffusion model	52
4.7 การทดลองในถังปฏิกรณ์ที่บรรจุตัวดูดซับ	52
5 สรุปผลการวิจัย	57
บรรณานุกรม	58
ภาคผนวก	
1 กราฟมาตรฐานของ Cr(VI) เมื่อวิเคราะห์ด้วยวิธี 1,5-diphenylcarbazide	69
ประวัติและผลงานของผู้วิจัย	70

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1 Cr(VI) ที่ใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ	17
2 สารดูดซับทางชีวภาพที่ใช้ในการกำจัด Cr(VI)	19
3 การดูดซับ Cr(VI) โดยจุลินทรีย์	20
4 ความถี่ของกักซาและกักกาแพที่ได้จากการวิเคราะห์ FTIR	35
5 ค่าความถี่ที่ใช้ในการดูดซับ Cr(VI) ของกักซาและกักกาแพเมื่อวิเคราะห์โดยเทคนิค FTIR เทียบกับเมื่อไม่เกิดการดูดซับ	39
6 ค่าพารามิเตอร์ของไอโซเทอมโมเดลแบบ Langmuir ที่หาได้จากการดูดซับ Cr(VI) ของกักซาและกักกาแพ	43
7 ค่าพารามิเตอร์ของไอโซเทอมโมเดลแบบ Freundlich ที่หาได้จากการดูดซับ Cr(VI) ของกักซาและกักกาแพ	43
8 ค่าคงที่ทางจลนศาสตร์ของ Pseudo-first-order model สำหรับการดูดซับ Cr(VI) ด้วยกักซาและกักกาแพ	48
9 ค่าคงที่ทางจลนศาสตร์ของ Pseudo-second-order model สำหรับการดูดซับ Cr(VI) ด้วยกักซาและกักกาแพ	51
10 ค่าคงที่ทางจลนศาสตร์ของ Intra-particle diffusion model สำหรับการดูดซับ Cr(VI) ด้วยกักซาและกักกาแพ	55

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
1 ภาพจำลองถึงปฏิกิริยาที่บรรจุตัวดูดซับที่ใช้ในการทดลอง	31
2 ภาพถ่ายจากการวิเคราะห์ SEM และผลการวิเคราะห์อะตอมธาตุของกากชาก่อนทำการดูดซับด้วย Cr(VI)	32
3 ภาพถ่ายจากการวิเคราะห์ SEM และผลการวิเคราะห์อะตอมธาตุของกากกาแฟก่อนทำการดูดซับด้วย Cr(VI)	33
4 FTIR สเปกตรัมของกากชากากกาแฟ ก่อนการดูดซับ Cr(VI)	34
5 ความสามารถในการนำกากชากากกาแฟมาใช้ซ้ำในการดูดซับ Cr(VI)	36
6 ภาพถ่ายจากการวิเคราะห์ SEM และผลการวิเคราะห์อะตอมธาตุของกากชากากกาแฟ หลังทำการดูดซับด้วย Cr(VI)	37
7 ภาพถ่ายจากการวิเคราะห์ SEM และผลการวิเคราะห์อะตอมธาตุของกากกาแฟ หลังทำการดูดซับด้วย Cr(VI)	37
8 สเปกตรัมของกากชากากกาแฟ หลังทำการดูดซับ Cr(VI) เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR	38
9 การติดตามการดูดซับ Cr(VI) ที่เวลาต่างกันเมื่อใช้กากชาเป็นตัวดูดซับ	40
10 การติดตามการดูดซับ Cr(VI) ที่เวลาต่างกันเมื่อใช้กากกาแฟเป็นตัวดูดซับ	41
11 ไอโซเทอมโมเดลแบบ Langmuir ของการดูดซับ Cr(VI) ด้วยกากชากากกาแฟ	42
12 ไอโซเทอมโมเดลแบบ Freundlich ของการดูดซับ Cr(VI) ด้วยกากชากากกาแฟ	44
13 กราฟจลนศาสตร์แบบ Pseudo-first-order สำหรับการดูดซับ Cr(VI) ด้วยกากชากากกาแฟที่ความเข้มข้นโครเมียมต่างกัน	46
14 กราฟจลนศาสตร์แบบเส้นตรงของ Pseudo-first-order model สำหรับการดูดซับ Cr(VI) ด้วยกากชากากกาแฟ ที่ความเข้มข้นโครเมียมต่างกัน	47
15 กราฟจลนศาสตร์แบบ Pseudo-second-order สำหรับการดูดซับ Cr(VI) ด้วยกากชากากกาแฟที่ความเข้มข้นโครเมียมต่างกัน	49
16 กราฟจลนศาสตร์แบบเส้นตรงของ Pseudo-second-order model สำหรับการดูดซับ Cr(VI) ด้วยกากชากากกาแฟ ที่ความเข้มข้นโครเมียมต่างกัน	50
17 กราฟจลนศาสตร์แบบ Intra-particle diffusion สำหรับการดูดซับ Cr(VI) ด้วยกากชากากกาแฟที่ความเข้มข้นโครเมียมต่างกัน	53
18 กราฟจลนศาสตร์แบบเส้นตรงของ Intra-particle diffusion สำหรับการดูดซับ Cr(VI) ด้วยกากชากากกาแฟ ที่ความเข้มข้นโครเมียมต่างกัน	54
19 กราฟ Breakthrough สำหรับการดูดซับโครเมียมบนกากชากากกาแฟที่ความเข้มข้นโครเมียมเริ่มต้นต่างกัน	56

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อที่ใช้ในการวิจัย

<	=	น้อยกว่า
±	=	บวกหรือลบ
%	=	ร้อยละ
°C	=	องศาเซลเซียส
cm ⁻¹	=	ต่อเซนติเมตร
g	=	กรัม
g/L	=	กรัมต่อลิตร
h	=	ชั่วโมง
kV	=	กิโลโวลต์
L	=	ลิตร
L/mg	=	ลิตรต่อมิลลิกรัม
M	=	โมลาร์
min	=	นาที
mg/g	=	มิลลิกรัมต่อกรัม
mg/L	=	มิลลิกรัมต่อลิตร
mL/min	=	มิลลิลิตรต่อนาที
nM	=	นาโนเมตร
OD	=	Optical density
Pa	=	ปาสคาล
pH	=	ค่าความเป็นกรด-ด่าง, ค่าพีเอช
ppm	=	ส่วนในล้านส่วน
R ²	=	Regression coefficient
rpm	=	ความเร็วรอบต่อนาที

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

โครเมียมเป็นหนึ่งในสารเคมีที่มีการใช้อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมหลายชนิด ยกตัวอย่างเช่น ใช้ในกระบวนการฟอกหนังสัตว์ การผลิตแผ่นวงจรไฟฟ้า การเคลือบผิวไม้ และอุตสาหกรรมสิ่งทอ ซึ่งในธรรมชาติจะพบโครเมียมในสองรูปวาเลนซ์ที่มีความเสถียรคือ ไททราวาเลนซ์โครเมียม หรือ Cr(III) และเฮกซะวาเลนซ์โครเมียมหรือ Cr(VI) โดยเคยมีรายงานว่า Cr(III) เป็นสารอาหารที่จำเป็นช่วยในการรักษาระดับน้ำตาลในเลือดและเกี่ยวข้องกับเมแทบอลิซึมของกลูโคส โปรตีน และกรดไขมัน (Department for Environment, Food and Rural Affairs and The Environment Agency, 2002) ขณะที่ในทางตรงกันข้าม Cr(VI) จัดเป็นสารออกซิไดส์ที่มีความรุนแรงและมีความเป็นพิษสูง ซึ่งถูกจัดเป็นสารก่อมะเร็งในสิ่งมีชีวิต ในสภาวะปกติ Cr(VI) จะสามารถเคลื่อนผ่านเยื่อหุ้มเมมเบรนของเซลล์ได้อย่างอิสระและถูกออกซิไดส์ภายในเซลล์ได้เป็น Cr(III) ซึ่งมีความเป็นพิษน้อยกว่า แต่หากมีปริมาณที่มากเกินไปจะสามารถทำปฏิกิริยากับสารชีวโมเลกุลหรือดีเอ็นเอ ส่งผลให้เกิดความเสี่ยงต่อมะเร็งที่ปอดและระบบทางเดินหายใจได้ (Dayan and Paine, 2001)

การฟอกหนัง (Tanning) คือกระบวนการเตรียมพื้นผิวของหนังสัตว์ให้พร้อมก่อนที่จะนำมาผลิตเป็นเครื่องหนัง ซึ่งเป็นหนึ่งในอุตสาหกรรมที่เก่าแก่ที่สุดในโลกและรองรับความต้องการของประชากรในทุกภาคส่วน เมื่อจำนวนประชากรเพิ่มสูงขึ้นส่งผลให้การใช้นหนังฟอกนั้นมีความต้องการเพิ่มสูงขึ้นด้วย จึงนำไปสู่การขยายตัวของกิจการฟอกหนังจากกิจการระดับเล็กไปสู่อุตสาหกรรมระดับใหญ่ขึ้นสำหรับประเทศไทยที่จัดเป็น 1 ใน 4 ของประเทศที่มีการส่งออกหนังฟอกและผลิตภัณฑ์ที่ทำจากเครื่องหนังมากที่สุดในโลก (Ramanujam et al., 2009) ประกอบกับนโยบายของภาครัฐที่ส่งเสริมให้ประเทศไทยเป็นเมืองแฟชั่นเสื้อผ้าและเครื่องแต่งกาย ทำให้อุตสาหกรรมเครื่องหนังมีกำลังขยายตัวเพิ่มขึ้นด้วย จึงไม่สามารถหลีกเลี่ยงกับปัญหามลพิษที่จะตามมาได้ ในกระบวนการฟอกหนังเริ่มจากวัตถุดิบที่เป็นหนังเค็ม (หนังแช่เกลือ) ผ่านขบวนการต่างๆ จนได้เป็นหนังสำเร็จพร้อมส่งจำหน่ายได้นั้นจำเป็นต้องมีการใช้วัตถุดิบเคมีภัณฑ์ พลังงาน และน้ำเป็นจำนวนมาก ที่กลายเป็นของเสียที่ทำให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม เช่น น้ำเสีย อากาศเสีย และกากของเสียจากการผลิต โดยพบว่าปัญหาหลักของโรงงานฟอกหนังคือ น้ำเสียที่มีโลหะหนักจากการฟอกโครม (chrome tanning) ปนเปื้อนและกลิ่นเหม็นที่ยังไม่สามารถแก้ไขได้อย่างเป็นการถาวร (Khan et al., 1999) ซึ่งเคยมีรายงานว่ามีการเติมสารเคมีโดยเฉพาะโครเมียม ลงไปในขั้นการฟอกหนังประมาณ 300 กิโลกรัมต่อหนังดิบ 1 ตันเลยทีเดียว (Verheijen et al., 1996) และพบการปนเปื้อนของ Cr(VI) ในปริมาณมากมากับน้ำทิ้งที่ได้จากขั้นตอนการฟอกโครมนี ซึ่งปล่อย Cr(VI) ปนเปื้อนออกมากับน้ำทิ้งหลังกระบวนการบำบัดของโรงงานประมาณ 150 ppm (Buljan et al., 2011) ที่เป็นค่าที่สูงกว่าค่า Cr(VI) ปนเปื้อนในผิวน้ำที่กำหนดโดย WHO ที่ควรอยู่ที่ 0.1 ppm เท่านั้น (World Health

Organization, 2004) สำหรับประเทศไทยเคยมีรายงานพบการตกค้างของสารแขวนลอยและโลหะหนักโครเมียมเฉลี่ยปริมาณ 8,725 และ 13 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ในน้ำทิ้งรวมจากอุตสาหกรรมฟอกหนัง (กรมโรงงานอุตสาหกรรม, 2549) ด้วยเหตุนี้การปนเปื้อนของ Cr(VI) ในสิ่งแวดล้อมจึงยังคงเป็นปัญหาสำคัญที่ต้องตระหนักและยังต้องการวิธีการกำจัดที่มีประสิทธิภาพต่อไป

จากอดีตถึงปัจจุบันมีการพัฒนาวิธีการกำจัด Cr(VI) ในน้ำทิ้งจากกระบวนการอุตสาหกรรมอย่างต่อเนื่อง ทั้งการใช้วิธีทางเคมี ทางกายภาพ และทางชีวภาพ ยกตัวอย่างเช่น การตกตะกอนโครเมียมด้วยการใช้สารอนินทรีย์ช่วยในการตกตะกอน (inorganic coagulants) การใช้อะลูมิเนียมซัลเฟต (aluminium sulphate; $AlSO_4$) หรือการใช้เฟอร์รัสซัลเฟต (ferrous sulphate; $FeSO_4$) (Song et al., 2004) การกรองผ่านลิควิดเมมเบรน (liquid membrane separation) (Chaudry et al., 1998) การใช้กระบวนการรีเวิร์สออสโมซิส (reverse osmosis) (de Gisi et al., 2009) หรือการใช้กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน (ion-exchanging) (Rengaraj et al., 2001) อย่างไรก็ตามเทคนิคเหล่านี้ยังคงมีต้นทุนการดำเนินการที่สูงและต้องใช้พลังงานมา ไม่เหมาะต่อการประยุกต์ใช้จริงในการบำบัดน้ำทิ้งในระดับอุตสาหกรรม จึงทำให้นักวิจัยจำนวนมากสนใจที่จะมองหาวิธีการกำจัด Cr(VI) วิธีใหม่ที่มีประสิทธิภาพสูง ซึ่งการบำบัดทางชีวภาพเชื่อว่าเป็นวิธีการบำบัดน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมที่ดีที่สุดแต่มีข้อจำกัดในเรื่องของความเสถียรและศักยภาพของแบคทีเรียที่ใช้ในระบบบำบัด (Jawahar et al., 1998; Kadam, 1990; Rajamani et al., 1995) ที่อาจได้รับผลกระทบจากปริมาณเกลือสูง (ร้อยละ 1-10 น้ำหนักต่อปริมาตร) ที่พบในน้ำทิ้งได้ (Dhaneshwar, 1990) จึงทำให้แบคทีเรียที่สามารถเจริญได้ในสภาวะที่มีเกลือสูง (salt tolerant bacteria) เป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัดฯ ได้ ซึ่งเคยมีรายงานถึงการใช้แบคทีเรียทนเกลือทำงานร่วมกับแบคทีเรียธรรมชาติในระบบบำบัดแบบแอกติเวทสลัดจ์ (activated sludge process) ที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำทิ้งจากกระบวนการฟอกหนังได้ (Hinteregger and Streichsbier, 1997; Kargi and Uygur, 1997; Kubo et al., 2001; Lefebvre et al., 2005; Moon et al., 2003; Santos et al., 2001; Sivaprakasarn et al., 2008) อย่างไรก็ตาม เนื่องจากองค์ประกอบของน้ำทิ้งที่มาจากระบวนการฟอกหนังนั้น ยังมีคราบโปรตีน ไขมัน สารเคมี และโลหะหนัก โดยเฉพาะโครเมียมในปริมาณสูงที่ส่งผลต่อการเจริญและศักยภาพในการบำบัดของแบคทีเรียหรือเอนไซม์ที่ผลิตจากแบคทีเรียเหล่านี้ปนมาอีกด้วย ด้วยเหตุนี้จึงมีงานวิจัยจำนวนมากสนใจที่จะใช้วัสดุชีวภาพ (biomaterial) เป็นสารดูดซับ (adsorbant) โครเมียมซึ่งเป็นโลหะหนักที่ก่อปัญหาหลักและปนเปื้อนมากับน้ำทิ้งของกระบวนการฟอกหนังก่อนเข้าสู่ถังพักเพื่อบำบัดน้ำเสียก่อนทิ้งต่อไป แต่ปัญหาหลักที่มักพบคือต้นทุนของสารดูดซับที่ใช้ยังคงมีราคาสูงเมื่อต้องนำมาใช้ในปริมาณมาก

จากสมบัติในการเป็นสารดูดซับทางชีวภาพ ทำให้มีงานวิจัยหลายฉบับใช้วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร เช่น ชี้อ้อย ฟางข้าว ถ่าน เปลือกถั่ว กิ่งยูคาลิปตัส รำข้าว และผลิตภัณฑ์ร่วมของซีเรียลเป็นสารดูดซับทางเลือกสำหรับการกำจัด Cr(VI) (Sumathi et al., 2005; Hegazi, 2013; Wang and Lin, 2008; Xavier et al., 2013; Kaya et al., 2014; Arris et al., 2016) รวมทั้งได้มีการดัดแปลงสารดูดซับทางชีวภาพ เช่น แอคติเวทคาร์บอนจากไม้มะขาม (Acharya et al., 2009) ถ่านเคลือบไคโตซาน (chitosan) และเปลือกผลปาล์ม (Saifuddin and Kumaran, 2005) ถ่านจากกะลามะพร้าวและแอคติเวทคาร์บอนที่เคลือบด้วยสารออกซิไดส์และไคโตซาน (Babel and

Kurniawan, 2004) มาประยุกต์ใช้ในการกำจัด Cr(VI) จากน้ำทิ้งอุตสาหกรรมด้วย เป็นที่ทราบกันดีว่าชาและกาแฟเป็นเครื่องดื่มที่ได้รับความนิยมโดยมีการบริโภคเฉลี่ยวันละ 1 พันล้านแก้ว ซึ่งมีขยะเหลือทิ้งในรูปของกากชาและกากกาแฟจำนวนมาก แม้ว่ากากชาและกากกาแฟเหล่านี้จะถูกนำมารีไซเคิลในการผลิตเครื่องสำอางค์แต่ก็ยังคงเหลือปริมาณที่จำนวนมากและยังคงเป็นปัญหาต่อเนื่องทุกวัน ทางเดียวที่จะแก้ปัญหายขยะเหล่านี้คือการนำขยะเหล่านี้มาใช้ให้ก่อประโยชน์ใหม่อีกครั้ง จากข้อเท็จจริงที่ว่ากากชาและกากกาแฟประกอบด้วยสารอินทรีย์จำนวนมากที่มีสมบัติเป็นสารออกซิไดส์ซึ่งมีปริมาณของออกซิเจน และหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซี คาร์บอกซิเลท อะมิโน ซัลโฟนิค และฟีนอลิกซึ่งจัดเป็นหมู่ฟังก์ชันที่เกี่ยวข้องกับการรีดักชัน Cr(VI) อยู่จำนวนมาก (Ballesteros et al., 2014; Yashin et al., 2015) ด้วยเหตุนี้หากเราสามารถนำกากชาและกากกาแฟที่เป็นปัญหายขยะเหล่านี้มาใช้เป็นสารดูดซับราคาถูก สำหรับการกำจัด Cr(VI) จากน้ำทิ้งสังเคราะห์ได้ก็จะเป็นการลดปริมาณขยะที่ก่อให้เกิดประโยชน์ได้อีกครั้ง จากการดำเนินงานวิจัยในปีที่ 2 ที่พบว่า กากชาและกากกาแฟสามารถนำมาใช้เป็นสารดูดซับราคาถูกสำหรับการกำจัดโครเมียมที่ปนเปื้อนมากับน้ำทิ้งสังเคราะห์ที่ออกแบบให้มอดุคประกอบคล้ายของไหลที่ได้จากกระบวนการพอกหนัง โดยพบว่า การใช้กากชาและกากกาแฟจำนวน 5 กรัมต่อลิตร สามารถดูดซับ Cr(VI) ความเข้มข้น 30 มิลลิกรัมต่อลิตรที่ปนเปื้อนในน้ำทิ้งสังเคราะห์ได้อย่างสมบูรณ์ ภายในเวลา 180 นาที ในสภาวะที่มีค่าพีเอชเท่ากับ 2.0 ด้วยการเขย่าที่ความเร็ว 250 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิช่วงกว้างตั้งแต่ 35-65 องศาเซลเซียส จึงทำให้ในการดำเนินงานวิจัยในปีที่ 3 ซึ่งเป็นปีสุดท้ายนี้ คณะผู้วิจัยจะมุ่งประเด็นไปที่การทดสอบการใช้กากชาและกากกาแฟบำบัดโครเมียมที่ปนเปื้อนในน้ำทิ้งสังเคราะห์ โดยออกแบบให้เกิดระบบบำบัดแบบท่อบำบัด รวมทั้งทำการศึกษากลไกการดูดซับโครเมียมผ่านการทดสอบไอโซเทอมของการดูดซับที่สมดุล (equilibrium isotherm) จลนศาสตร์ของการดูดซับ (adsorption kinetics) และประสิทธิภาพในการดูดซับ Cr(VI) ของท่อบำบัดที่สร้างขึ้น เพื่อที่จะนำข้อมูลวิจัยที่ได้ไปสร้างเป็นท่อบำบัด Cr(VI) ต้นแบบที่มีราคาต่ำ เป็นองค์ความรู้ใหม่ที่สามารถถ่ายทอดให้ภาคอุตสาหกรรม โดยเฉพาะอุตสาหกรรมพอกหนัง นำมาพัฒนาต่อยอดและใช้ในการบำบัดน้ำทิ้งที่มีการปนเปื้อนโครเมียมได้จริงต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย (ปีที่ 3 ปีงบประมาณ พ.ศ. 2560)

สร้างท่อบำบัดที่บรรจุตัวดูดซับราคาถูก โดยใช้ตัวอย่างของไหลสังเคราะห์ที่มีมอดุคประกอบคล้ายน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมเป็นน้ำทิ้งต้นแบบที่มีการปนเปื้อนของ Cr(VI) และหาสภาวะที่เหมาะสมในการบำบัดฯ

บทที่ 2

การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1.1 กระบวนการฟอกหนัง

การฟอกหนัง (Tanning) คือกระบวนการเตรียมพื้นผิวของหนังสัตว์ให้พร้อมก่อนที่จะนำมาผลิตเป็นเครื่องหนัง ซึ่งเป็นหนึ่งในอุตสาหกรรมที่เก่าแก่ที่สุดในโลกและรองรับความต้องการของประชากรในทุกภาคส่วน เมื่อจำนวนประชากรเพิ่มสูงขึ้นส่งผลให้การใช้หนังฟอกนั้นมีความต้องการเพิ่มสูงขึ้นด้วย จึงนำไปสู่การขยายตัวของกิจการฟอกหนังจากกิจการระดับเล็กไปสู่อุตสาหกรรมระดับใหญ่ขึ้น สำหรับประเทศไทยที่จัดเป็น 1 ใน 4 ของประเทศที่มีการส่งออกหนังฟอกและผลิตภัณฑ์ที่ทำจากเครื่องหนังมากที่สุดในโลก (Ramanujam et al., 2009) ประกอบกับนโยบายของภาครัฐที่ส่งเสริมให้ประเทศไทยเป็นเมืองแฟชั่นเสื้อผ้าและเครื่องแต่งกาย ทำให้อุตสาหกรรมเครื่องหนังมีกำลังขยายตัวเพิ่มขึ้นด้วย จึงไม่สามารถหลีกเลี่ยงกับปัญหามลพิษที่จะตามมาได้ ในกระบวนการฟอกหนังเริ่มจากวัตถุดิบที่เป็นหนังเค็ม (หนังแช่เกลือ) ผ่านขบวนการต่างๆ จนได้เป็นหนังสำเร็จพ่นสีที่พร้อมส่งจำหน่ายได้นั้นจำเป็นต้องมีการใช้วัตถุดิบเคมีภัณฑ์ พลังงาน และน้ำเป็นจำนวนมาก ที่กลายเป็นของเสียที่ทำให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม เช่น น้ำเสีย อากาศเสีย และกากของเสียจากการผลิต โดยพบว่าปัญหาหลักของโรงงานฟอกหนังคือ น้ำเสียที่มีโลหะหนักจากการฟอกโครมปนเปื้อนและกลิ่นเหม็นที่ยังไม่สามารถแก้ไขได้อย่างเป็นการถาวร (Khan et al., 1999)

กระบวนการฟอกหนังสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ขั้นตอนหลัก คือ

(1) การเตรียมหนังก่อนฟอก (beam house process) ที่จะต้องมีการกำจัดส่วนที่ไม่ต้องการ เช่น ขนสัตว์ เศษหนัง และคราบไขมันออกจากหนังดิบก่อน เพื่อเตรียมหนังดิบให้อยู่ในสภาพที่พร้อมจะฟอก ในขั้นตอนนี้จะมีการแช่น้ำปูน กัดขนออกด้วยซัลไฟด์หรือเอนไซม์โปรติเอส (proteolytic enzymes) ขูดพังผืด แล่หนัง ล้างน้ำปูน และบ่มหนังในน้ำยาที่มีสารต้านการเจริญของแบคทีเรียและเชื้อรา ที่นิยมใช้ได้แก่ ไดไทโอคาร์บาเมต (dithiocarbamate) หรือ 2-(ไทโอไฮยาโนเมทิลไทโอ) เบนโซไทอะโซล (2-(thiocyanomethylthio) benzothiazole) เป็นระยะเวลา 6 ชม. ถึง 12 วัน ทำให้ในขั้นตอนนี้มีการปล่อยน้ำทิ้งที่มีฤทธิ์เป็นด่างอย่างแรงที่มีสิ่งเจือปนที่เป็นสารจำพวกโปรตีนและไขมัน ขนสัตว์ ตลอดจนสารเคมีที่ใช้ในขั้นตอน เช่น ปูนขาว สารลดแรงตึงผิว (surfactant) แอมโมเนียม (ammonium) อัลคาไลน์ (alkaline) ซัลไฟด์ (sulfide) และยาฆ่าเชื้อ เป็นต้น ออกมากับน้ำทิ้ง

(2) การฟอก (tanning process) คือการเปลี่ยนสภาพหนังสัตว์ดิบซึ่งเน่าเปื่อยได้ไปเป็นหนังสำเร็จที่มีความคงตัวกว่า ไม่เน่าเปื่อย และมีความทนทานต่อสภาพอากาศและน้ำร้อน ซึ่งในขั้นตอนนี้มีการใช้สารเคมีบางชนิด ได้แก่ ฝาด (vegetable tanning) โครเมียม (chrome tanning) ร่วมกับเอนไซม์โปรติเอส และสารเคมีอื่นๆ เข้าไปทำปฏิกิริยากับโปรตีนคอลลาเจน

(collagen) ในหนัง (Rao et al., 2002; Sundar et al., 2011) ซึ่งเคยมีรายงานว่ามีการเติมสารเคมีลงไปในช่วงขั้นตอนนี้ประมาณ 300 กิโลกรัมต่อหนังดิบ 1 ตันเลยทีเดียว (Verheijen et al., 1996) โดยกระบวนการฟอกหนังด้วยโครเมียมหรือที่เรียกว่าการฟอกโครมนั้น เป็นวิธีที่ได้รับความนิยมมากกว่าการฟอกฝาดที่ใช้แทนนิน (tannin) หรือสารสังเคราะห์ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมเป็นตัวฟอก เนื่องจากใช้เวลาสั้น สารเคมีราคาถูก และหนังที่ผ่านการฟอกโดยวิธีนี้ยังทนต่อความร้อนและความชื้นได้ดีกว่า ซึ่งเคยมีรายงานพบว่าร้อยละ 90 ของอุตสาหกรรมฟอกหนังใช้วิธีการฟอกโครมในช่วงขั้นตอนนี้ (Ramanujam et al., 2009) แต่ไม่ว่าการฟอกหนังจะดำเนินการโดยวิธีใด ก็มีความจำเป็นที่จะต้องทำการดองกรดเสียก่อนเพื่อปรับค่าพีเอชให้เหมาะสมกับปฏิกิริยาการฟอกหนัง และสารเคมีทั่วไปที่นิยมใช้ในขั้นตอนนี้คือ เกลือแกง กรดกำมะถัน และกรดฟอร์มิก (formic acid) ที่มีค่าพีเอชประมาณ 3.5-4.0 ประกอบกับในระหว่างการฟอกอาจมีการเติมสารเคมีพิเศษ เช่น สารซักฟอกหรือสารช่วยตรึงโครเมียม ลงไปในช่วงการดองกรด เพื่อให้หนังจับโครเมียมได้ดีขึ้นและเพื่อลดปริมาณโครเมียมในน้ำทิ้งที่เกิดจากกระบวนการฟอกหนัง แต่ทั้งนี้ปริมาณของโลหะหนักโครเมียมที่ยังเหลือตกค้างในน้ำทิ้งที่มีความเป็นกรดก็ยังคงอยู่ในระดับที่ค่อนข้างสูงอยู่ เมื่อผ่านขั้นตอนนี้หนังจะถูกรีดน้ำทำให้แห้ง เจียรผิวด้วยเครื่องตัดแต่งและคัดเลือกเพื่อเก็บไว้รอจำหน่ายหรือแปรรูปต่อไป

(3) การฟอกซ้ำ ย้อมสี ให้น้ำมัน และการตกแต่งหนัง (finishing process) เป็นขั้นตอนที่มักกระทำกับหนังที่ได้มาจากการฟอกโครม โดยทำขึ้นเพื่อปรับปรุงคุณภาพหนังให้เหมาะสมกับความต้องการของตลาด ในการนี้สารเคมีที่ใช้อาจเป็นโครเมียม, แทนนิน หรือซินแทน (ซึ่งเป็นสารที่สังเคราะห์ขึ้น) ก็ได้ (Durai and Rajasimman, 2011) จะเห็นได้ว่าการฟอกหนังเป็นกระบวนการแปรรูปหนังสัตว์ที่อาศัยน้ำและสารเคมีจำนวนมาก ที่อาจส่งผลให้เกิดการตกค้างของคราบโปรตีนไขมัน เกลือ สารแขวนลอย สารเคมี หรือโลหะหนัก โดยเฉพาะโครเมียมและซัลไฟด์มากับน้ำทิ้งของโรงงานปริมาณสูง (Nandy et al., 1999; Uberoi, 2003) สำหรับประเทศไทยเคยมีรายงานพบการตกค้างของสารแขวนลอยและโลหะหนักโครเมียมเฉลี่ยปริมาณ 8,725 และ 13 มิลลิกรัมต่อลิตรตามลำดับ ในน้ำทิ้งรวมจากอุตสาหกรรมฟอกหนัง (กรมโรงงานอุตสาหกรรม, 2549)

การบำบัดทางชีวภาพ เชื่อว่าเป็นวิธีการบำบัดน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมที่ดีที่สุดแต่มีข้อจำกัดในเรื่องของความเสถียรและศักยภาพของแบคทีเรียที่ใช้ในระบบบำบัด (Jawahar et al., 1998; Kadam, 1990; Rajamani et al., 1995) สำหรับน้ำทิ้งจากกระบวนการฟอกหนังนั้น เคยมีรายงานวิจัยถึงการใช้ ระบบบำบัด MSBR (membrane sequencing batch reactor) บำบัดน้ำทิ้งที่ได้จากขั้นตอนการเตรียมหนังก่อนฟอกของโรงงานฟอกหนัง โดยเดินระบบต่อเนื่องเป็นระยะเวลา 150 วันและไม่มีการกำจัดกากตะกอนออกระหว่างเดินระบบ พบประสิทธิภาพของระบบในการกำจัดแอมโมเนียมเกือบสมบูรณ์ ขณะที่สามารถลดค่า COD (chemical oxygen demand) ได้ร้อยละ 90 และมีประสิทธิภาพในการกำจัดไนโตรเจนรวม (total nitrogen; TN) ในช่วงร้อยละ 60-90 (Goltara et al., 2003) หรือรายงานวิจัยของ Haydar และคณะ ในปี ค.ศ. 2007 ที่ใช้ระบบบำบัดน้ำทิ้งแบบแอกติเวทเตดสลัดจ์ (activated sludge process) ซึ่งประกอบด้วยแท่งเติมอากาศและถังตกตะกอน ที่มีดำเนินการของระบบบำบัดอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 267 วัน บำบัดน้ำทิ้งสังเคราะห์ของกระบวนการฟอกหนัง พบว่าสามารถลดค่า BOD (biochemical oxygen demand) และ COD ของน้ำทิ้งได้ถึงร้อยละ 90 และ 80 ตามลำดับ ในวันที่ 5 ของการเดินระบบ เป็นต้น

จากปริมาณเกลือสูง (ร้อยละ 1-10 น้ำหนักต่อปริมาตร) ที่พบในน้ำทิ้งจากโรงงานฟอกหนัง ส่งผลต่อประสิทธิภาพของการบำบัดทางชีวภาพน้ำทิ้งจากกระบวนการฟอกหนังด้วยวิธีปกติ (Dhaneshwar, 1990) จึงทำให้แบคทีเรียที่สามารถเจริญได้ในสภาวะที่มีเกลือสูง (salt tolerant bacteria) เป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัดฯ ได้ ซึ่งเคยมีรายงานถึงการ
ใช้แบคทีเรียทนเกลือทำงานร่วมกับแบคทีเรียธรรมชาติในระบบบำบัดแบบแอกติเวทเตดสลัดจ์ที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำทิ้งจากกระบวนการฟอกหนังได้ (Hinteregger and Streichsbier, 1997; Kargi and Uygur, 1997; Kubo et al., 2001; Lefebvre et al., 2005; Moon et al., 2003; Santos et al., 2001; Sivaprakasam et al., 2008) อย่างไรก็ตาม เนื่องจากองค์ประกอบของน้ำทิ้งที่มาจากกระบวนการฟอกหนังนั้น ยังมีคราบโปรตีน ไขมัน สารเคมี และโลหะหนัก โดยเฉพาะโครเมียมในปริมาณสูงที่ส่งผลต่อการเจริญและศักยภาพในการบำบัดของแบคทีเรียหรือเอนไซม์ที่ผลิตจากแบคทีเรียเหล่านี้ขึ้นมาอีกด้วย จึงทำให้นักวิจัยส่วนใหญ่สนใจที่จะหาแบคทีเรียหรือเอนไซม์ที่มีความเสถียรในสภาวะดังกล่าวมาทดลองใช้ในระบบบำบัดน้ำทิ้งจากกระบวนการฟอกหนังดังตัวอย่างเช่น รายงานวิจัยของ Pillai และคณะ ในปี ค.ศ. 2011 ที่คัดแยก *Bacillus subtilis* P13 ที่สามารถขับเอนไซม์เซรีนโปรติเอส (serine protease) มาใช้กักขังในขั้นตอนการเตรียมหนังก่อนฟอก รวมทั้งใช้ในการบำบัดขนสัตว์ที่ปนเปื้อนมากับน้ำทิ้งที่ได้จากขั้นตอนการเตรียมหนังก่อนฟอก หรือรายงานวิจัยของ Sivaprakasam และคณะ ในปีเดียวกันที่ทดลองใช้เอนไซม์โปรติเอสทนเกลือที่ผลิตจาก *Pseudomonas aeruginosa* BC1 ความเข้มข้นร้อยละ 2 (ปริมาตรต่อปริมาตร) กำจัดโปรตีนที่ปนเปื้อนมากับน้ำทิ้งของกระบวนการฟอกหนังได้ถึงร้อยละ 75 เมื่อทำการบำบัดเป็นระยะเวลา 6 ชั่วโมง สำหรับการกำจัดโครเมียมออกจากน้ำทิ้งของกระบวนการฟอกหนังนั้น ได้เคยมีรายงานถึงการ
ใช้ *Bacillus subtilis* ที่คัดแยกได้จากดินและน้ำทิ้งในบริเวณใกล้แหล่งอุตสาหกรรมฟอกหนัง กำจัดโครเมียมที่อยู่ในระบบบำบัดได้ถึงร้อยละ 92-98 (Adeel et al., 2012) และการใช้ตัวดูดซับ (adsorbent) เช่น แอกติเวทเตดคาร์บอน (activated carbon) หรือวัสดุธรรมชาติที่ได้ทางการเกษตร เช่น เศษหญ้าและขี้เลื่อย ดูดซับโครเมียมที่ตกค้างในน้ำทิ้งจากกระบวนการฟอกหนัง เป็นต้น (Hamadia et al., 2001; Kadirvelu et al., 2001; Netzer et al., 1974; Ranganathan, 2000; Rao et al., 2002; Valdimir and Danish, 2002; Youssef et al., 2004)

2.1.2 เฮกซาวาเลนซ์โครเมียม

โครเมียม (Chromium) เป็นโลหะหนักที่ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางในกระบวนการอุตสาหกรรมหลายชนิด เช่น การผลิตแผ่นวงจรไฟฟ้า การทำสารถ้อย้อมสีไม้ สีย้อมผ้า และที่นิยมใช้มากที่สุดคืออุตสาหกรรมฟอกหนัง ที่มีการปล่อยโครเมียมปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมในปริมาณสูงผ่านมากับน้ำทิ้งที่เกิดจากอุตสาหกรรม

เฮกซาวาเลนซ์โครเมียม (Hexavalent chromium; Cr(VI)) เป็นสารประกอบเคมีที่มีโครเมียมในสถานะออกซิเดชัน (oxidation state) เท่ากับ +6 บางครั้งรู้จักในชื่อของโครเมียมไตรออกไซด์ (chromium trioxide) หรือโครเมต (chromate) หรือเกลือไดโครเมต (dichromate salts) ซึ่งไอออนทั้งของโครเมต (สีเหลือง) และไดโครเมต (สีส้ม) จัดเป็นสารออกซิไดส์ที่มีความรุนแรงในสภาวะที่มีค่าพีเอชเป็นกรด (Holleman et al., 1945) โดย Cr(VI) เป็นสารที่นิยมนำมาใช้ใน

อุตสาหกรรมที่หลากหลาย ยกตัวอย่างเช่น การผลิตสี หมึก ยาฆ่าเชื้อรา ยาทาพื้นผิวไม้ และในกระบวนการฟอกหนัง (NIOSH, 1975; NIOSH, 1988) โดยโพแทสเซียมไดโครเมต ($K_2Cr_2O_7$) เป็นรูปของโครเมียมที่นิยมใช้ที่สุดในการผลิตหนังโดยใช้เป็นสารฟอกหนัง (tanning agent) ขณะที่โครเมตนิยมนำมาใช้เป็นสารที่ช่วยในการย้อมติดสีในอุตสาหกรรมสิ่งทอ ตารางที่ 1 แสดงการใช้ Cr(VI) ในอุตสาหกรรมต่างๆ

ตารางที่ 1 Cr(VI) ที่ใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ

รูปแบบของ Cr(VI) ที่ใช้	สูตรโครงสร้าง	การประยุกต์ใช้	เอกสารอ้างอิง
Ammonium dichromate	$(NH_4)_2Cr_2O_7$	การทำพลุ ภาพถ่าย และสีย้อมสำหรับเครื่องแก้วและเครื่องหนัง	Bryson, 1996
Barium chromate	$BaCrO_4$	เม็ดสีในสีทาพื้นผิว	Eastaugh et al., 2007
Calcium chromate	$CaCrO_4$	เม็ดสีในสีทาพื้นผิว สารยับยั้งการกัดกร่อน ใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตโครเมียม ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน และในการขับเคลื่อนเตอรี	Pohanish, 2008
Chromium trioxide	CrO_3	สีเขียวในสีทาพื้นผิว	Walker and Tarn, 1990
Lead chromate	$PbCrO_4$	สีทาถนน	Cornelis et al., 2005
Potassium chromate	K_2CrO_4	เครื่องพิมพ์ กระบวนการผลิตภาพถ่าย และการผลิตโครม-เม็ดสี	Pohanish, 2008
Potassium dichromate	$K_2Cr_2O_7$	การฟอกหนัง สีทาพื้นผิว สิ่งพิมพ์ ภาพถ่าย เม็ดสีในสีทาเคลือบผิวไม้	US EPA, 2000
Sodium chromate	$Na_2Cr_2O_7$	อุตสาหกรรมปิโตรเคมี อุตสาหกรรมสิ่งทอ สีเคลือบเนื้อไม้	Anger et al., 2005 Thompson, 1991
Strontium chromate	$SrCrO_4$	เม็ดสีต้านการกัดกร่อน	Fouassier and Rabek, 1993
Zinc chromate	$ZnCrO_4$	สารเคลือบสี	Tencer, 2006

2.1.3 การกำจัดโครเมียม

โครเมียมเป็นสารเคมีอันตรายที่พบได้ในน้ำที่มาจากกระบวนการฟอกหนังซึ่งมักพบหลักอยู่ในรูปของไตรวาเลนซ์โครเมียมหรือ Cr(III) และเฮกซะวาเลนซ์โครเมียมหรือ Cr(VI) ซึ่งมีรายงานพบว่า Cr(VI) นั้นมีความเป็นพิษมากกว่า Cr(III) ประมาณ 100 เท่า เมื่อได้รับเข้าสู่ร่างกายโดยตรงผ่านการบริโภค และพบรายงานจำนวนมากถึงความเป็นพิษอันตรายร้ายแรงต่อมนุษย์ (Katz and Salem, 1992) ด้วยเหตุนี้การกำจัดโครเมียมอย่างสมบูรณ์จึงเป็นเรื่องที่น่าสนใจ และในปัจจุบันพบวิธีการกำจัดโครเมียมที่นิยมใช้อยู่สองวิธีคือ การกำจัดด้วยปฏิกิริยาทางเคมี ที่ใช้สารเคมีเปลี่ยนสถานะออกซิเดชันของ Cr(VI) หรือทำให้ตกตะกอน และการกำจัดทางชีวภาพที่ใช้จุลินทรีย์และสารดูดซับทางชีวภาพในการกำจัด (Lofrano et al., 2013)

การกำจัดด้วยปฏิกิริยาทางเคมีเกี่ยวข้องข้องกับปฏิกิริยารีดักชัน Cr(VI) ด้วยสารรีดิวซ์ ซึ่งเป็นวิธีที่นิยมใช้ก่อนการกำจัดทางชีวภาพ ยกตัวอย่างเช่น การใช้ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ทำปฏิกิริยากับ Cr(VI) เปลี่ยนเป็นโครเมียม (III) ไฮดรอกไซด์ ($Cr(OH)_3$) และซัลเฟอร์ (S) ซึ่ง $Cr(OH)_3$ ที่ได้จะอยู่ในรูปออกซิเดชัน Cr(III) ที่ละลายน้ำได้ลดลงและตกตะกอนลงมา (Kim et al., 2001) นอกจากนี้ยังมีการใช้สารรีดิวซ์เช่น โซเดียมไดไทโอไนต์ ($Na_2S_2O_4$) (Fruchter et al., 2000) โซเดียมเมทาไบซัลไฟต์ ($NaHSO_3$) แคลเซียมเมทาไบซัลไฟต์ ($CaHSO_3$) และแคลเซียมโพลีซัลไฟต์ (CaS_5) ในบางปฏิกิริยา (Jacobs et al., 2001) จากจำนวนสารรีดิวซ์ทั้งหมดได้มีรายงานพบว่าการใช้ $Na_2S_2O_4$ เป็นวิธีในการรีดิวซ์โครเมทที่ต่ำสุด โดยสามารถรีดิวซ์โครเมทได้ที่ระดับปริมาณ 900 มิลลิกรัมต่อลิตร ให้เหลือในระดับที่ตรวจสอบไม่พบ (< 8 มิลลิกรัมต่อลิตร) อย่างไรก็ตามการใช้สารเคมีในการกำจัดโครเมียมก็ยังคงเป็นวิธีที่มีต้นทุนในการใช้งานที่ค่อนข้างสูงและในระบบกำจัดต้องมีระบบการกรองหรือการทำให้ตกตะกอนที่มีประสิทธิภาพร่วมด้วย นอกจากนี้การกำจัดโครเมียมด้วยสารเคมียังคงเป็นวิธีที่ไม่คุ้มในเชิงต้นทุนสำหรับการกำจัดโครเมียมที่มีปริมาณต่ำที่พบในน้ำเสียอีกด้วย

การกำจัดทางชีวภาพ แบ่งได้เป็น 2 วิธีหลักๆ คือ

1) การใช้สารดูดซับทางชีวภาพ เคยมีรายงานการใช้สารดูดซับทางชีวภาพที่เป็นของเหลือทิ้งทางเกษตรกรรมหรืออุตสาหกรรมในการกำจัด Cr(VI) ดังสรุปในตารางที่ 2 ดังนี้ ในปี ค.ศ. 2002 Dakiky และคณะทดลองนำขนสัตว์ กากทะเลลายปาล์ม ชี้เลื่อย ใบสน เปลือกอัลมอนต์ ใบกระบองเพชร และถ่าน มาประยุกต์ใช้เป็นสารดูดซับ Cr(VI) จากน้ำเสียของโรงงานอุตสาหกรรม ผลการทดลองพบว่าขนสัตว์และชี้เลื่อยสามารถดูดซับ Cr(VI) ได้ดีที่สุดเมื่อเทียบกับสารอื่น โดยสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับคือใช้ Cr(VI) 100 ppm และสารดูดซับจำนวน 8 กรัมต่อลิตร พบว่าขนสัตว์สามารถดูดซับ Cr(VI) ได้ 69.3% ขณะที่ชี้เลื่อยดูดซับได้ 53.5% (Dakiky et al., 2002) และในปีเดียวกันนี้ Garg และคณะได้ทดลองใช้ชานอ้อยกำจัด Cr(VI) โดยพบว่าชานอ้อยที่ผ่านการจุ่มกรดซัคซินิก (succinic acid) สามารถดูดซับ Cr(VI) ในรูปของสารละลายเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตรได้ 92% ที่ค่าพีเอชเท่ากับ 2 ต่อมาในปี ค.ศ. 2003 Yu และคณะได้ทดลองใช้ชี้เลื่อยของต้นมาเบิ้ล กำจัด Cr(VI) ในรูปของสารละลายและพบว่าสามารถกำจัด Cr(VI) ได้ 70% เมื่อใช้ชี้เลื่อย 10 กรัมต่อลิตร และเมื่อเพิ่มปริมาณชี้เลื่อยก็พบว่าประสิทธิภาพในการดูดซับเพิ่มขึ้นเล็กน้อยและสามารถดูดซับได้สูงสุดเมื่อทำการดูดซับที่ค่าพีเอชในช่วง 2-5 (Yu et al., 2003) ต่อมาในปี ค.ศ. 2006 Malkoc และคณะได้ทดลองใช้กากชาจากโรงงานชาในตุรกีดูดซับ Cr(VI) ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร

พบว่าสามารถดูดซับได้สูงถึง 99% ในสภาวะที่มีค่าพีเอชเท่ากับ 2 และใช้กากชาปริมาณ 10 กรัมต่อลิตร เมื่อสร้างแบบจำลอง Langmuir isotherm พบว่ากากชาสามารถดูดซับ Cr(VI) ได้สูงที่สุด 54.65 มิลลิกรัมต่อกรัมที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส (Malkoc et al., 2006) นอกจากนี้ยังพบรายงานวิจัยใช้เปลือกมะขามในการดูดซับ Cr(VI) ผลการวิจัยพบว่าการใช้เปลือกมะขาม 10 กรัมต่อลิตร สามารถกำจัด Cr(VI) ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตรได้ 99 % เมื่อเวลาผ่านไป 15 ชั่วโมง และเมื่อเพิ่มความร้อนจะส่งผลให้ประสิทธิภาพในการดูดซับเพิ่มขึ้น โดยเปลือกมะขามสามารถดูดซับ Cr(VI) ได้ดีที่สุดที่ความจุ 81 มิลลิกรัมต่อกรัม ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส (Verma et al., 2006)

ตารางที่ 2 สารดูดซับทางชีวภาพที่ใช้ในการกำจัด Cr(VI)

สารดูดซับทางชีวภาพ	ประสิทธิภาพในการดูดซับ	เอกสารอ้างอิง
เปลือกอัลมอนต์	23.5% เมื่อใช้ Cr(VI) 100 ppm และสารดูดซับ 8 กรัมต่อลิตร	Dakiky et al., 2002
ใบกระบอกเพชร	19.8% เมื่อใช้ Cr(VI) 100 ppm และสารดูดซับ 8 กรัมต่อลิตร	Dakiky et al., 2002
ถ่าน	23.6% เมื่อใช้ Cr(VI) 100 ppm และสารดูดซับ 8 กรัมต่อลิตร	Dakiky et al., 2002
ขี้เลื่อย	70.0% เมื่อใช้ Cr(VI) 10 มิลลิกรัมต่อลิตรและสารดูดซับ 10 กรัมต่อลิตร	Yu et al., 2003
กากทะเลสาปาล์ม	47.1% เมื่อใช้ Cr(VI) 100 ppm และสารดูดซับ 8 กรัมต่อลิตร	Dakiky et al., 2002
ใบสน	42.9% เมื่อใช้ Cr(VI) 100 ppm และสารดูดซับ 8 กรัมต่อลิตร	Dakiky et al., 2002
ชานอ้อน	92.0% เมื่อใช้ Cr(VI) 50 มิลลิกรัมต่อลิตร และสารดูดซับ 10 กรัมต่อลิตร	Garg et al., 2009
เปลือกมะขาม	99.0% เมื่อใช้ Cr(VI) 50 มิลลิกรัมต่อลิตร และสารดูดซับ 1 กรัมต่อลิตร	Verma et al., 2006
กากชา	99.0% เมื่อใช้ Cr(VI) 100 มิลลิกรัมต่อลิตร และสารดูดซับ 10 กรัมต่อลิตร	Malkoc et al., 2007

2) การกำจัดโดยจุลินทรีย์ที่ใช้เชื้อรา แบคทีเรีย และสาหร่ายขนาดเล็ก ตารางที่ 3 แสดงตัวอย่างจุลินทรีย์ที่เคยมีรายงานใช้ในการกำจัดโครเมียม เช่น การใช้เชื้อรา *Padina* sp. และ *Sargassum* sp. กำจัด Cr(VI) ความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ อย่างสมบูรณ์ในเวลา 1450 นาที และ 500 นาที ตามลำดับ หรือการใช้สาหร่ายทะเลสีน้ำตาลสองชนิดกำจัด Cr(VI) ได้ 90% ในเวลา 360 นาที เป็นต้น (Sheng et al., 2005) อีกหนึ่งตัวอย่างของการใช้จุลินทรีย์ดูดซับโครเมียมในสภาวะที่มีเกลือคือ การใช้ *Rhizopus arrhizus* ที่พบว่าสามารถกำจัด Cr(VI) ความเข้มข้นสูงถึง 78.0 มิลลิกรัม

ตารางที่ 3 การดูดซับ Cr(VI) โดยจุลินทรีย์

จุลินทรีย์	ประสิทธิภาพในการดูดซับ	เอกสารอ้างอิง
<i>Aspergillus niger</i>	117.33 มิลลิกรัมต่อกรัม	Khambhaty et al., 2009
<i>A. sydoni</i>	87.95%	Kumar et al., 2008
<i>Mucor hiemalis</i>	53.5 มิลลิกรัมต่อกรัม	Tewari et al., 2005
<i>Padina</i> sp.	54.60 มิลลิกรัมต่อกรัม	Sheng et al., 2005
<i>Penicillium janthinellum</i>	86.61%	Kumar et al., 2008
<i>Rhizopus arrhizus</i>	78.0 มิลลิกรัมต่อกรัม	Aksu & Balibek., 2007
<i>Sargassum</i> sp.	31.72 มิลลิกรัมต่อกรัม	Sheng et al., 2005
<i>Chlorella miniata</i>	100%	Han et al., 2007
<i>Dunaliella</i> sp.		Dönmez & Aksu, 2002
<i>Dunaliella</i> 1	58.3 มิลลิกรัมต่อกรัม	
<i>Dunaliella</i> 2	45.5 มิลลิกรัมต่อกรัม	
<i>Pachymeniopsis</i> sp.	225 มิลลิกรัมต่อกรัม	Lee et al., 2000
<i>Spirogyra</i> sp.	14.7 × 10 ³ มิลลิกรัมต่อ กิโลกรัม	Gupta et al., 2001
<i>Achromobacter</i> sp.	8 มิลลิโมลาร์	Zhu et al., 2008
<i>Bacillus pumilus</i>	24%	Rehman & Faisal, 2015
<i>B. salmalaya</i>	20.35 มิลลิกรัมต่อกรัม	Dadrasnia et al., 2015
<i>B. sphaericus</i>	300 ไมโครโมลาร์	Pal et al., 2005
<i>B. subtilis</i>	0.2 มิลลิโมลาร์	Zheng et al., 2015
<i>Cellulosimicrobium cellulans</i>	18%	Rehman & Faisal, 2015
<i>Exiguobacterium</i>	19%	Rehman & Faisal, 2015
<i>Lysinibacillus fusiformis</i>	1 มิลลิโมลาร์	He et al., 2011
<i>Microbacterium</i> sp.	100 ไมโครโมลาร์	Pattanapitpaisal et al., 2001
<i>Pantoea agglomerans</i>	100 ไมโครโมลาร์	Francis et al., 2002
<i>Pseudomonas putida</i>	40 ไมโครโมลาร์	Ishibashi et al., 1990
<i>Shewanella alga</i>	10 มิลลิกรัมต่อลิตร	Guha et al., 2001

ต่อลิตรได้ในสถานะที่ปราศจากเกลือ และยังคงกำจัดโครเมียมได้สูงถึง 64.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ได้ในสถานะที่มีเกลือปนเปื้อน 50 มิลลิกรัมต่อลิตร (Aksu and Balibek., 2007) นอกจากนี้ยังเคยมีรายงานถึงการกำจัด Cr(VI) โดยเชื้อราในระบบปิด ซึ่งพบว่าในสถานะที่มี Cr(VI) ปนเปื้อนความเข้มข้น 30 มิลลิกรัมต่อลิตรนั้น *Aspergillus niger* สามารถกำจัด Cr(VI) ได้ 91.03% ขณะที่ *A. sydoni* และ *Penicillium janthinellum* กำจัดได้ 87.95% และ 86.61% ตามลำดับ (Kumar et al., 2008) และยังพบการกำจัด Cr(VI) ของ *A. niger* ที่ไม่มีชีวิตที่สามารถกำจัดได้สูงสุดที่ค่าพีเอชเท่ากับ 1.0 และอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส โดยกำจัดโครเมียมความเข้มข้น 400 มิลลิกรัมต่อลิตรได้ 117.33 มิลลิกรัมต่อกรัมของเชื้อ (Khambhaty et al., 2009)

นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการใช้สาหร่ายทั้งในรูปของเซลล์ที่มีและไม่มีชีวิตกำจัด Cr(VI) ซึ่งพบการเข้าจับของ Cr(VI) กับผิวเซลล์อย่างรวดเร็ว เคยมีรายงานการกำจัด Cr(VI) ของ *Spirogyra* sp. ในระบบปิด พบว่าสามารถกำจัด Cr(VI) ความเข้มข้นเริ่มต้น 5 มิลลิกรัมต่อลิตรได้ภายใน 120 นาที ด้วยประสิทธิภาพในการกำจัดเท่ากับ 14.7×10^3 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัมโครเมียม (Gupta et al., 2001) หลังจากนั้นได้มีการทดลองใช้ *Chlorella miniata* กำจัด Cr(VI) ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตรได้ในประสิทธิภาพของการกำจัดเท่ากับ 65% ภายในเวลา 2 ชั่วโมง และพบว่าที่ความเข้มข้นนี้เชื้อสามารถกำจัดได้อย่างสมบูรณ์ในเวลา 150 ชั่วโมง เมื่ออยู่ในสถานะที่มีค่าพีเอชเริ่มต้นเท่ากับ 2.0 และใช้มวลชีวภาพของเชื้อเท่ากับ 5.0 กรัมต่อลิตร (Han et al., 2007) ต่อมาในปี ค.ศ. 2002 Dönmez และ Aksu ได้รายงานการใช้ *Dunaliella* sp. ที่แยกได้จากทะเลสาบน้ำเค็มในตุรกี ในการกำจัด Cr(VI) ซึ่งพบว่ามีเชื้อสองสายพันธุ์คือ *Dunaliella* sp.1 และ *Dunaliella* sp.2 ที่สามารถกำจัด Cr(VI) ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ค่าพีเอชเท่ากับ 2.0 ในสถานะที่มีเกลือปนเปื้อน โดยพบว่า *Dunaliella* sp.1 และ *Dunaliella* sp.2 สามารถกำจัด Cr(VI) ได้ 58.3 และ 45.5 มิลลิกรัมต่อกรัม ในสถานะที่มีเกลือปนเปื้อน 20% (น้ำหนักต่อปริมาตร) ได้ภายในเวลา 72 ชั่วโมง ซึ่งพบปริมาณของ Cr(VI) ลดลงเหลือ 20.7 และ 12.2 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ

นอกจากเชื้อราและสาหร่ายแล้ว แบคทีเรียจัดเป็นจุลินทรีย์ทางเลือกที่นิยมใช้ในการกำจัด Cr(VI) เนื่องจากข้อได้เปรียบที่เหนือกว่าในเรื่องของอัตราการเจริญที่เร็วและง่ายต่อการประยุกต์ใช้ แบคทีเรียทุกสายพันธุ์ที่จะใช้ในการกำจัดโครเมียมนั้นจำเป็นต้องผลิตเอนไซม์โครเมทรีดักเทส (chromate reductase) ซึ่งเป็นเอนไซม์สำคัญในการกำจัด Cr(VI) ซึ่งเคยมีรายงานถึงการผลิตเอนไซม์โครเมทรีดักเทสของ *Pseudomonas putida* หลายสายพันธุ์ ได้แก่ *P. putida* PRS2000 และ *P. fluorescens* LB303 รวมทั้ง *Escherichia coli* AC80 ที่มียีนที่กำหนดการสร้างเอนไซม์โครเมทรีดักเทส โดยพบว่า *P. putida* PRS2000 สามารถกำจัด Cr(VI) ได้อย่างรวดเร็วและสมบูรณ์ เมื่อศึกษาค่าทางจลนศาสตร์ของเอนไซม์ในแบคทีเรียชนิดนี้พบว่าเอนไซม์ต้องการ NADH หรือ NADPH ในการเร่งปฏิกิริยา โดยให้ค่าคงที่ Michaelis-Menten (K_m) เท่ากับ 40 ไมโครโมลาร์ของโครเมียม และให้ค่าความเร็วสูงสุด (V_{max}) เท่ากับ 6 นาโนโมลต่อนาทีต่อมิลลิกรัมของโปรตีน และพบว่า Hg^{2+} และ Ag^+ สามารถยับยั้งการเร่งปฏิกิริยาของเอนไซม์ได้อย่างสมบูรณ์ (Ishibashi et al., 1990) นอกจากนี้ยังมีการแยกแบคทีเรียที่ทน Cr(VI) จากน้ำทิ้งของโรงงานฟอกหนังในปากีสถานพบ *Microbacterium* sp. จำนวน 13 ไอโซเลท ที่สามารถกำจัด Cr(VI) ได้และพบว่าไอโซเลท No. MP 30 สามารถกำจัดโซเดียมไดโครเมทความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ ได้สูงที่สุด 99% เมื่อทำในสถานะ

ที่ไม่มีออกซิเจน ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง *Microbacterium* sp. MP 30 สามารถเจริญได้ในสภาวะที่มี Cr(VI) ความเข้มข้น 100-500 มิลลิโมลาร์ โดยกำจัด Cr(VI) ความเข้มข้น 100 มิลลิโมลาร์ได้อย่างสมบูรณ์เมื่อใช้ปริมาณมวลชีวภาพเท่ากับ 2.4×10^9 เซลล์ต่อ มิลลิลิตร (Pattanapitpaisal et al., 2001) นอกจากนี้ยังพบรายงานการกำจัด Cr(VI) โดยเซลล์พัก ของ *Achromobacter* sp.Ch1 ที่สามารถดูดซับ Cr(VI) ความเข้มข้น 8 มิลลิโมลาร์ได้อย่างสมบูรณ์ ภายในเวลา 150 นาที (Zhu et al., 2008) หรือรายงานวิจัยที่ใช้ *Lysinibacillus fusiformis* ZC1 ที่ คัดแยกได้จากโรงงานผลิตอิเล็กทรอนิกส์โทรเพลทใน Guangdong ประเทศจีนที่สามารถกำจัด Cr(VI) ได้อย่าง สมบูรณ์ภายในเวลา 12 ชั่วโมง (He et al., 2011) และยังพบการใช้ *Bacillus subtilis* BYCr-1 ที่คัด แยกได้จากดินในเมือง Baiyin ประเทศจีนที่สามารถกำจัด Cr(VI) ความเข้มข้น 0.2 มิลลิโมลาร์ได้ อย่างสมบูรณ์ในเวลา 48 ชั่วโมง ซึ่งเมื่อทำการส่องกราดเซลล์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง กราด (Transmission electron microscopy; TEM) พบการตกตะกอนของ Cr(VI) อยู่ทั้งภายใน และภายนอกเซลล์ และพบว่าเอนไซม์ NADPH nitroreductase (NfsA) เป็นเอนไซม์ที่สำคัญในการ กำจัด Cr(VI) ของแบคทีเรียชนิดนี้ (Zheng et al., 2015)

สำหรับแบคทีเรียทางทะเลเคยมีรายงานของ Yer และคณะในปี ค.ศ. 2004 ที่คัดแยก *Enterobacter cloacae* จากตะกอนทะเลในชายฝั่งทะเลทางตะวันตกของอินเดีย พบว่าแบคทีเรีย สามารถเจริญได้ดีในสภาวะที่มีโลหะหนักปนเปื้อนและสามารถผลิตเอกโซโพลีแซคคาไรด์ (exopolysaccharide) ได้ในสภาวะที่มี Cr(VI) ปนเปื้อนที่ความเข้มข้น 25, 50 และ 100 ppm แสดงให้เห็นถึงความเป็นไปได้ที่จะใช้แบคทีเรียชนิดนี้ในการกำจัดโครเมียมทางชีวภาพต่อไป ต่อมา Cheung และ Gu (2005) ได้ทำการคัดแยก *Bacillus megaterium* TKW3 จากตะกอนทะเลที่มีการปนเปื้อนของโลหะหนักใน Tokwawan ฮ่องกง พบว่าแบคทีเรียชนิดนี้สามารถกำจัด Cr(VI) ในรูป ของ CrO_4^{2-} ที่ละลายน้ำได้เป็น Cr(III) ที่ไม่ละลายน้ำและมีความเป็นพิษลดลง ภายใต้สภาวะที่ต้องใช้ออกซิเจน โดยสามารถกำจัด Cr(VI) ความเข้มข้น 0.20 มิลลิโมลาร์ได้อย่างสมบูรณ์ภายใน 360 ชั่วโมง นอกจากนี้ยังพบว่าแบคทีเรียชนิดนี้สามารถทนต่อโลหะหนักอื่นๆ ได้แก่ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ความเข้มข้น 0.34 มิลลิโมลาร์ AsO_4^{3-} ความเข้มข้น 0.32 มิลลิโมลาร์ SeO_3^{2-} ความเข้มข้น 0.58 มิลลิโมลาร์ และ SeO_4^{2-} ความเข้มข้น 0.53 มิลลิโมลาร์ ต่อมาในปี ค.ศ. 2006 ได้มีรายงานถึง *Shewanella* sp. PV-4 ที่แยกจากตะกอนทะเลลึกในฮาวาย ซึ่งสามารถกำจัดโลหะหนักหลายชนิด ได้แก่ Fe(III), Co(III) Cr(VI) Mn(IV) และ U(VI)

ต่อมาได้มีการศึกษา *Bacillus* sp. MTCC 5514 ที่คัดแยกจากทะเลใน Tamil Nadu กำจัด Cr(VI) ทั้งในระบบปิดและระบบแบบต่อเนื่อง พบว่า แบคทีเรียสามารถกำจัด Cr(VI) ที่ความเข้มข้น สูงถึง 2000 มิลลิกรัมต่อลิตรได้โดยใช้ระบบปิดที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส ด้วยความเร็วในการ เขย่า 200 รอบต่อนาที โดยสามารถกำจัด Cr(VI) ได้สมบูรณ์ภายในเวลา 72 ชั่วโมง สำหรับการ ใช้ระบบแบบต่อเนื่องในการบำบัด พบว่าเมื่อใช้ Cr(VI) ความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อลิตร ในการบำบัด โดยเติมทุก 12 ชั่วโมง พบว่า สามารถบำบัด Cr(VI) ได้อย่างสมบูรณ์ภายในเวลา 22 วัน (Gnanamani et al., 2010) หลังจากนั้น ในปีค.ศ. 2012 ได้มีการคัดแยกแบคทีเรียชอบเกลื้อ *Halomonas* sp. TA-04 จากตะกอนทะเลในประเทศอิตาลี เมื่อใช้เซลล์อิสระของแบคทีเรียชนิดนี้ทำ ปฏิกิริยากับ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ ที่ความเข้มข้น 0.2-3 มิลลิโมลาร์พบว่า แบคทีเรียสามารถกำจัด Cr(VI) ความ

เข้มข้น 0.2-1 มิลลิโมลาร์ ได้อย่างสมบูรณ์ภายในเวลา 50 ชั่วโมง ขณะที่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นความสามารถในการกำจัด Cr(VI) ก็ไม่เพิ่มขึ้น และเมื่อทำการตรึงเซลล์แบคทีเรียใส่ในคอลัมน์แก้วขนาด 100 มิลลิลิตร พบว่า แบคทีเรียสามารถรีดิวซ์ Cr(VI) ที่ความเข้มข้น 0.5 มิลลิโมลาร์ ได้เหลือเป็นความเข้มข้น 0.0248 มิลลิโมลาร์ คือสามารถกำจัด Cr(VI) ได้ 94.5% (Focardi et al., 2012)

หลังจากนั้นได้มีงานวิจัยคัดแยก *Streptomyces* sp. จำนวน 20 สายพันธุ์จาก Tokyo Bay ประเทศญี่ปุ่น พบว่าเชื้อทั้ง 20 สายพันธุ์สามารถทนต่อ Cr(VI) ความเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตรได้ และได้เลือก *S. thermocarboxydus* มาทำการศึกษาความสามารถในการกำจัด Cr(VI) พบว่าสามารถทนต่อ Cr(VI) ได้ความเข้มข้นสูงถึง 150 มิลลิกรัมต่อลิตร และสามารถรีดิวซ์ Cr(VI) ความเข้มข้น 60 มิลลิกรัมต่อลิตรได้อย่างสมบูรณ์ภายในระยะเวลา 1 อาทิตย์ (Terahara et al., 2015) ต่อมาในปี ค.ศ. 2016 Ran และคณะได้ศึกษาการกำจัด Cr(VI) ของ *Sporosarcina saromensis* M52 isolated ที่คัดแยกจากตะกอนทะเลใน Xiamen ประเทศจีน พบว่าเชื้อสามารถทนต่อ Cr(VI) ความเข้มข้นสูงถึง 500 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยสามารถกำจัด Cr(VI) ได้อย่างสมบูรณ์ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ภายในเวลา 24 ชั่วโมง

2.2 ขอบเขตของการดำเนินการวิจัยในปีที่ 3 (ปีงบประมาณ 2560)

จากความสำเร็จในการดำเนินงานวิจัยในปีที่ 2 ที่พบว่า กากชาและกากกาแฟ สามารถนำมาใช้เป็นสารดูดซับราคาถูกลงสำหรับการกำจัดโครเมียมที่ปนเปื้อนมากับน้ำทิ้งสังเคราะห์ที่ออกแบบให้มีส่วนประกอบคล้ายของไหลที่ได้จากกระบวนการฟอกหนัง โดยพบว่า การใช้กากชาและกากกาแฟจำนวน 5 กรัมต่อลิตร สามารถดูดซับ Cr(VI) ความเข้มข้น 30 มิลลิกรัมต่อลิตรที่ปนเปื้อนในน้ำทิ้งสังเคราะห์ได้อย่างสมบูรณ์ ภายในเวลา 180 นาที ในสภาวะที่มีค่าพีเอชเท่ากับ 2.0 ด้วยการเขย่าที่ความเร็ว 250 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิช่วงกว้างตั้งแต่ 35-65 องศาเซลเซียส จึงทำให้ในการดำเนินงานวิจัยในปีที่ 3 ซึ่งเป็นปีสุดท้ายนี้ คณะผู้วิจัยจะมุ่งประเด็นไปที่การทดสอบการใช้กากชาและกากกาแฟบำบัดโครเมียมที่ปนเปื้อนในน้ำทิ้งสังเคราะห์ โดยออกแบบให้เกิดระบบบำบัดแบบต่อเนื่อง รวมทั้งทำการศึกษากลไกการดูดซับโครเมียมผ่านการทดสอบไอโซเทอมของการดูดซับที่สมดุล (equilibrium isotherm) จลนศาสตร์ของการดูดซับ (adsorption kinetics) และประสิทธิภาพในการดูดซับ Cr(VI) ของท่อบำบัดที่สร้างขึ้น เพื่อที่จะนำข้อมูลวิจัยที่ได้ไปสร้างเป็นท่อบำบัด Cr(VI) ต้นแบบที่มีราคาต่ำ เป็นองค์ความรู้ใหม่ที่สามารถถ่ายทอดให้ภาคอุตสาหกรรม โดยเฉพาะอุตสาหกรรมฟอกหนัง นำมาพัฒนาต่อยอดและใช้ในการบำบัดน้ำทิ้งที่มีการปนเปื้อนโครเมียมได้จริงต่อไป

บทที่ 3

ระเบียบวิธีดำเนินการวิจัย

3.1 น้ำเสียสังเคราะห์

น้ำเสียสังเคราะห์ที่นำมาทดสอบในครั้งนี้ออกแบบให้มีองค์ประกอบคล้ายกับน้ำทิ้งชุมชนที่ประกอบด้วยน้ำที่มีสารแขวนลอยจำนวนเล็กน้อย สารอินทรีย์ที่ละลายน้ำได้ และสารอนินทรีย์ ซึ่งจะทำกรสังเคราะห์ใหม่ทุกวัน โดยการผสมน้ำประปาปริมาตร 220 ลิตร กับซูโครส 160 กรัม, โซเดียมอะซิเตท (CH_3COONa) 40 กรัม, แอมโมเนียม-คลอไรด์ (NH_4Cl) 42 กรัม, แมกนีเซียมคลอไรด์ ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 10 กรัม, แคลเซียมคลอไรด์ ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 5 กรัม, โซเดียมคาร์บอเนต (NaHCO_3) 100 กรัม, ไดโทแทสเซียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (K_2HPO_4) 6.56 กรัม, โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (KH_2PO_4) 3.28 กรัม ปรับค่าพีเอชให้เท่ากับ 7.5 และกำหนดค่า Total Chemical Oxygen Demand (TCOD) เท่ากับ 812.2 มิลลิกรัมต่อลิตร ค่า Soluble Chemical Oxygen Demand (SCOD) เท่ากับ 721.8 มิลลิกรัมต่อลิตร ค่า MLSS เท่ากับ 98 มิลลิกรัมต่อลิตร และปริมาณแอมโมเนียมเท่ากับ 53.2 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 29 องศาเซลเซียส

3.2 การเตรียมตัวดูดซับและการศึกษาคุณลักษณะทางกายภาพของตัวดูดซับ

การทดลองนี้ใช้ตัวดูดซับสองชนิดคือ กากชาและกากกาแฟ ที่ได้รับบริจาคมาจากร้านกาแฟในมหาวิทยาลัยบูรพา นำกากชาและกากกาแฟที่ได้มาล้างทำความสะอาดด้วยการผ่านน้ำร้อนเป็นเวลา 30 นาทีก่อนที่จะนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลารวม 3 วัน และเก็บในเดซิเคเตอร์เพื่อป้องกันความชื้นและนำมาใช้งานต่อไป

การศึกษาคุณลักษณะทางกายภาพของกากชาและกากกาแฟที่เตรียมได้จะดำเนินการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope หรือ SEM) ที่ต่อร่วมกับเครื่องวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์ (Energy dispersive X-ray spectroscopy หรือ EDS) ในการเตรียมตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์จะทำการตัดตัวอย่างแบบคอสมิกชัน (cross-section cut) และทำให้แห้งภายใต้สภาวะสุญญากาศ จากนั้นจะนำตัวอย่างไปยึดไว้กับแผ่นวิเคราะห์ด้วยการเคลือบด้วยผงทอง ทำการวิเคราะห์โดยกำหนดค่าพารามิเตอร์ดังนี้ ความดัน 1.3×10^{-2} Pa และความละเอียดน้อยกว่า 10 nm ที่ความต่างศักย์ 115 kV

นอกจากนี้ยังทำการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชันบนผิวของตัวดูดซับหลังจับกับโครเมียมด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy หรือ FTIR โดยเริ่มต้นเตรียมตัวอย่างโดยการกำจัดโมเลกุลของน้ำ (dehydration) ออกจากตัวอย่างที่จะทำการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ก่อนที่จะนำไปบดให้ละเอียดและผสมกับผงโพแทสเซียมโบไมด์ (KBr) เกรด spectroscopic เพื่อเตรียมเป็นผงตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์ โดยจะทำการอัดเม็ดตัวอย่างด้วยความดัน 10 ตัน เพื่อให้ได้ตัวอย่างที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 13

มิลลิเมตร และมีความหนา 1 มิลลิเมตร ในการวิเคราะห์จะกำหนด mode ของการวิเคราะห์เป็น reflectance mode ที่ความละเอียด $4000-400\text{ cm}^{-1}$ โดยให้มีระยะห่างเท่ากับ 4 cm^{-1} และปรับ baseline ของข้อมูลดิบและ modified data โดยใช้ OMNIC 8.0.342 software (Thermo Scientific, USA)

3.3 การวิเคราะห์ปริมาณของ Cr(VI)

ในการหาความเข้มข้นของ Cr(VI) จะใช้วิธีไดฟีนีลคาร์บาไซด์ (Diphenylcarbazide method) (American Public Health Association, 1989) ซึ่งใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณ Cr(VI) ที่ระดับความเข้มข้นระหว่าง 0.5 และ 50 mg/L ในการทดลองจะทำการเก็บตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์ที่เวลาต่างๆ นำมากรองด้วยกระดาษกรอง Whatman No. 1001-150 เพื่อแยกตัวดูดซับออกก่อนทำการวัดปริมาณไอออนของ Cr(VI) ที่สุดท้ายจะทำปฏิกิริยากับ 1,5-diphenylcarbazide เกิดเป็นสารเชิงซ้อนในสถานะที่เป็นกรด (ค่าพีเอชเท่ากับ 2.0 ± 0.5) ที่จะเกิดสีได้เมื่อตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5-10 นาที ก่อนที่จะนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 540 นาโนเมตร จากนั้นคำนวณหาปริมาณของ Cr(VI) ที่ถูกดูดซับจากการเทียบกับกราฟมาตรฐานที่สร้างขึ้นจากการ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ความเข้มข้นในช่วง 0-1 mg/L ดังที่แสดงในภาคผนวก ก

3.4 การศึกษาการดูดซับของ Cr(VI) ด้วยตัวดูดซับที่เตรียมได้

ในการทดสอบนี้จะดำเนินการในระบบแบบปิด (batch system) โดยดำเนินการทดลองในน้ำเสียสังเคราะห์ ปริมาตร 25 มิลลิลิตร ที่มีค่าพีเอชเท่ากับ 7.0 และมีการใส่ Cr(VI) ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 10 mg/L ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ด้วยการเขย่าที่ความเร็ว 150 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นคำนวณหาร้อยละการกำจัด Cr(VI) โดยใช้สมการที่ (1) คือ

$$\text{การกำจัด Cr(VI) (\%)} = \frac{c_i - c_e}{c_i} \times 100 \quad (1)$$

เมื่อกำหนดให้ c_i และ c_e คือความเข้มข้นของ Cr(VI) ในหน่วย mg/L ในสถานะเริ่มต้นและหลังจากผ่านการดูดซับ ตามลำดับ

ในการศึกษาการนำตัวดูดซับมาใช้สำหรับการกำจัด Cr(VI) จะดำเนินการทดลองในระบบแบบ batch โดยใช้น้ำเสียสังเคราะห์ปริมาตร 25 มิลลิลิตร ที่ใส่ Cr(VI) ความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 50 mg/L โดยใช้สภาวะเหมาะสมที่ได้จากการดำเนินการวิจัยในปีที่ 2 คือ ที่ค่าพีเอชเท่ากับ 2.0 ด้วยการเขย่าที่ความเร็ว 250 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้ตัวดูดซับปริมาณ 2.0 g/L หลังจากผ่านการดูดซับจะนำตัวดูดซับมาล้างด้วยน้ำกลั่น ปริมาตร 25 มิลลิลิตร และกรองโดยใช้กระดาษกรอง จากนั้นจะนำไปเขย่าในสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 0.1 M ที่มีค่าพีเอช เท่ากับ 10 เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อทำให้เกิดการหลุดออกของ Cr(VI) จากตัวดูดซับ (desorption) จากนั้นจะนำตัวดูดซับที่มีการกำจัด Cr(VI) ออกแล้วมาทำการกรองด้วยกระดาษกรอง

Whatman No. 1001-150 และนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แต่ละรอบของการดูดซับจะดำเนินการทดลองเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในสภาวะที่เหมาะสม และรายงานเป็นร้อยละของการกำจัด Cr(VI) เทียบกับการดูดซับที่เกิดขึ้นครั้งแรก

3.5 การศึกษาการดูดซับที่สภาวะสมดุล (Adsorption isotherms)

การดูดซับที่สภาวะสมดุลเป็นการทดสอบเพื่อแสดงถึงความสัมพันธ์ของความเข้มข้นของ Cr(VI) ที่ไม่ถูกดูดซับกับปริมาณของตัวดูดซับในสภาวะสมดุล ซึ่งสามารถใช้อธิบายกระบวนการดูดซับโดยให้ข้อมูลที่เพียงพอสำหรับกลไกการดูดซับที่เกิดขึ้น ซึ่งในการดำเนินการทดลองจะทำการเทียบผลการทดลองที่ได้ในสภาวะที่เกิดการสมดุลของการดูดซับโดยใช้ไอโซเทอมโมเดล (isotherm model) ที่แตกต่างกัน ซึ่งในรายงานวิจัยนี้จะใช้ไอโซเทอมโมเดลจำนวน 2 โมเดล ได้แก่ Langmuir model และ Freundlich model (Foo & Hameed, 2010)

ความจุในการดูดซับ Cr(VI) ที่สภาวะสมดุล (Adsorption capacity) สามารถคำนวณได้โดยใช้การเทียบความสมดุลของมวล (mass balance) ดังแสดงในสมการที่ (2)

$$q_e = \frac{(c_i - c_e)V}{m} \quad (2)$$

โดยกำหนดให้ c_i และ c_e คือความเข้มข้นของ Cr(VI) ในหน่วย mg/L ที่สภาวะเริ่มต้นและสมดุล, q_e คือค่าความจุในการดูดซับที่สภาวะสมดุล ในหน่วย mg/g, m คือมวลของตัวดูดซับที่ใช้ ในหน่วย g, และ V คือปริมาตรของสารละลายที่ใช้ในหน่วย L

3.5.1 Langmuir model

Langmuir model เป็นโมเดลที่ให้รายละเอียดเชิงปริมาณถึงการดูดซับที่เกิดขึ้นได้สูงที่สุดในสภาวะสมดุลบนผิวของตัวดูดซับที่เกิดขึ้นแบบชั้นเดียว (monolayer adsorption) ซึ่งสามารถอธิบายได้ดังสมการที่ (3) (Dada et al., 2012)

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

เมื่อกำหนดให้ c_e คือความเข้มข้นของ Cr(VI) ที่อยู่ในสารละลายที่สภาวะสมดุล ในหน่วย mg/L, q_e คือค่าความจุในการดูดซับที่สภาวะสมดุล ในหน่วย mg/g, q_m และ K_L คือค่าความจุในการดูดซับแบบชั้นเดียว ในหน่วย mg/g และค่าคงที่สมดุลของ Langmuir ในหน่วย L/mg ซึ่งแสดงให้เห็นถึงธรรมชาติของการดูดซับที่เกิดขึ้น ตามลำดับ

ค่าพารามิเตอร์ของการดูดซับแบบ Langmuir สามารถหาได้จากการจัดเรียงสมการที่ (3-3) ใหม่เป็นรูปสมการเส้นตรง ดังแสดงในสมการที่ (4)

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m K_L} \right) \left(\frac{1}{c_e} \right) + \frac{1}{q_m} \quad (4)$$

ค่าพารามิเตอร์ q_m และ K_L สามารถหาได้จากกราฟเส้นตรงที่เกิดจากการลงกราฟระหว่างค่า $1/q_e$ และ $1/c_e$ โดยมีค่าความชันคือ $1/q_m K_L$ และมีจุดตัดคือ $1/q_m$ ในสภาวะที่เกิดการดูดซับแบบชั้นเดียวอย่างสมบูรณ์

เมื่อทำการวิเคราะห์ต่อเนื่องโดยใช้ผลการทดลองที่ได้จาก Langmuir model จะสามารถอธิบายถึงการจับจำเพาะของ Cr(VI) กับตัวดูดซับ ในแบบที่ไม่คำนึงถึงค่าคงที่ของทิศทางในการดูดซับ (dimensionless constant) โดยใช้ค่าพารามิเตอร์ที่สมดุล R_L ที่หาได้จากสมการที่ (5)

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_e} \quad (5)$$

เมื่อกำหนดให้ K_L คือค่าคงที่ของ Langmuir ในหน่วย L/mg และ c_e คือความเข้มข้นที่สมดุลของ Cr(VI) ในสารละลาย ในหน่วย mg/L ค่า R_L ที่หาได้จะระบุชนิดของไอโซเทอม กล่าวคือ $R_L > 1$ คือไม่เหมาะที่จะเกิดขึ้น (unfavorable), $R_L = 1$ คือเส้นตรง, $0 < R_L < 1$ คือเหมาะสมที่จะเกิด (favorable) และ $R_L = 0$ คือสามารถผันกลับได้ (irreversible)

3.5.2 Freundlich model

Freundlich model คือไอโซเทอมที่ใช้อธิบายถึงลักษณะของการดูดซับที่เกิดขึ้นแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (heterogeneous) หรือเกิดการดูดซับแบบหลายชั้นบนพื้นผิว (multilayer surface) (Foo & Hameed, 2010) ซึ่งสามารถหาได้จากสมการที่ (6)

$$q_e = K_f c_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

เมื่อกำหนดให้ q_e และ c_e มีความหมายเดียวกับของสมการ Langmuir, K_f และ n คือค่าคงที่ของ Freundlich ที่ใช้อธิบายถึงความจุในการดูดซับ (adsorption capacity) ในหน่วย mg/g และความเข้ม (intensity) ในหน่วย mg/g ตามลำดับ

สมการของ Freundlich สามารถอธิบายในรูปของสมการเส้นตรง ดังแสดงในสมการที่ (7)

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log c_e \quad (7)$$

การสร้างกราฟเส้นตรงระหว่าง $\log q_e$ และ $\log c_e$ จะให้ค่าความชันเท่ากับ $1/n$ และจุดตัดคือ $\log K_f$ ซึ่งค่า $1/n$ นี้จะสามารถระบุลักษณะของไอโซเทอมได้ คือ $1/n < 1$ คือการดูดซับแบบธรรมดา และ $1/n > 1$ คือการดูดซับแบบต้องการปัจจัยอื่นร่วม (cooperative adsorption)

3.6 การศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับ (Adsorption kinetic)

การทดลองนี้จะใช้โมเดลทางจลนศาสตร์ (kinetic model) จำนวน 3 โมเดลเพื่อใช้อธิบายลำดับขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาการดูดซับ Cr(VI) โมเดลที่ใช้ศึกษา ได้แก่ โมเดลจลนศาสตร์ลำดับที่หนึ่งเทียม (pseudo-first-order kinetic model) และโมเดลจลนศาสตร์ลำดับที่สองเทียม (pseudo-second-order kinetic model) รวมทั้งโมเดลที่อธิบายการแพร่ของสารภายในโมเลกุลเดียวกัน (intra-particle diffusion model) ในการดำเนินการทดลองจะทำการดูด Cr(VI) บนกากชาและกากกาแฟที่สภาวะที่เหมาะสม คือ ในน้ำเสียสังเคราะห์ที่มี Cr(VI) ความเข้มข้นเริ่มต้นที่แตกต่างกัน ที่ค่าพีเอชเท่ากับ 2.0 ด้วยการเขย่าที่ความเร็ว 250 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวดูดซับปริมาณ 2 g/L เวลาในการดูดซับในช่วง 20-360 นาที

3.6.1 Pseudo-first-order model หรือ Lagergren model

นักวิทยาศาสตร์ชื่อ Lagergren ได้เสนอสมการที่ระบุอัตราการดูดซับลำดับที่ 1 สำหรับใช้วิเคราะห์การดูดซับของสารที่อยู่ในสภาพของเหลวบนตัวดูดซับที่มีสภาพเป็นของแข็ง (Qiu et al., 2009) โดยใช้สมการคณิตศาสตร์อธิบาย ดังแสดงในสมการที่ (8)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (8)$$

และเมื่ออินทิเกรต (Integration) สมการที่ (8) เพื่อนำมาใช้ในสภาวะที่เกิดการจับ (boundary conditions) ที่เวลา $t = 0$ ถึง $t = t$ และค่า $q_t = 0$ ถึง $q_t = q_t$ สามารถแสดงได้ดังสมการที่ (9)

$$\frac{\ln(q_e - q_t)}{q_e} = -k_1 t \quad (9)$$

สมการที่ (10) แสดงรูปแบบที่ไม่ใช่สมการเส้นตรงของโมเดลจลนศาสตร์แบบ pseudo-first-order model คือ

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (10)$$

และสามารถแสดงได้ในรูปของสมการเส้นตรง ดังสมการที่ (11)

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

เมื่อกำหนดให้ q_t คือค่าความจุในการดูดซับ (adsorption capacity) ในหน่วย mg/g ที่เวลา t ในหน่วยนาที, q_e คือค่าความจุที่สมดุล (equilibrium capacity) ในหน่วย mg/g, k_1 คือค่าคงที่อัตราเร็วลำดับที่หนึ่ง (pseudo-first-order rate constant)

การวาดกราฟเส้นตรงระหว่างค่า $\log (q_e - q_t)$ ต่อเวลา t จะให้ค่าความชันและจุดตัดกราฟเป็นค่า k_1 และ q_e ตามลำดับ

3.6.2 Pseudo-second-order model

จลนศาสตร์ของการดูดซับอาจสามารถอธิบายได้โดยใช้ pseudo-second-order model ที่เสนอโดย Ho and McKay (Qiu et al., 2009) ซึ่งสามารถหาอัตราเร็วของปฏิกิริยาได้ดังแสดงในสมการที่ (12)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

เมื่อปรับสมการที่ (12) เพื่อนำมาใช้ในสภาวะที่เกิดการจับ (boundary conditions) ที่เวลา $t = 0$ ถึง $t = t$ และค่า $q_t = 0$ ถึง $q_t = q_t$ สามารถแสดงได้ดังสมการที่ (13) ที่สามารถใช้อธิบายปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากการดูดซับด้วยปฏิกิริยาเคมี (chemisorption) โดยสามารถจัดเรียงสมการที่ (13) ได้ใหม่เป็นสมการที่ (14)

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (13)$$

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

เมื่อกำหนดให้ค่า q_t คือความจุในการดูดซับในหน่วย mg/g ที่เวลา t ในหน่วยนาที่, q_e คือความจุที่สถานะสมดุล ในหน่วย mg/g, k_2 คือค่าคงที่อัตราเร็วของจลนศาสตร์ลำดับที่สอง

เมื่อวาดกราฟระหว่าง t/q_t และ t ที่ความเข้มข้น Cr(VI) ที่ต่างกัน จะให้กราฟเส้นตรงที่มีค่าความชันเท่ากับ $1/k_2 q_e^2$ และจุดตัดกราฟเท่ากับ $1/q_e$

3.6.3 Intra-particle diffusion model หรือสมการของ Morris-Weber

การแพร่ที่เกิดขึ้นภายในโมเลกุลเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราเร็ว (rate controlling step) ที่นิยมศึกษาเพื่ออธิบายกลไกในการดูดซับของสาร (Hameed & Ahmad 2009) ค่าโมเดลจลนศาสตร์นี้ได้มีการเสนอครั้งแรกโดย Weber และ Morris ดังแสดงในสมการที่ (15)

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + \theta \quad (15)$$

เมื่อกำหนดให้ q_t คือปริมาณของ Cr(VI) บนพื้นผิวของตัวดูดซับที่เวลา t ในหน่วยของ mg/g และ k_{id} คือค่าคงที่อัตราเร็วที่เกิดขึ้นจากการแพร่ภายในโมเลกุล (intra-particle diffusion rate constant) ในหน่วย $\text{mg/g min}^{0.5}$ และ θ คือค่าพารามิเตอร์ที่ขึ้นกับการแพร่แบบสร้างฟิล์ม (film diffusion)

หรือการแพร่ที่มาจากภายนอก (external diffusion) ในขณะเกิดจลนศาสตร์การดูดซับ และเมื่อวาดกราฟระหว่างค่า q_t และ $t^{0.5}$ จะได้กราฟเส้นตรง หากกลไกการดูดซับถูกควบคุมโดยการแพร่ภายในโมเลกุลจะทำให้พบจุดตัดแกน ที่ระบุถึงการสร้างฟิล์มที่มีความหนาในสภาวะที่เกิดการจับของตัวดูดซับและ Cr(VI)

3.6.4 การประมาณค่าความสอดคล้องของผลการทดลองกับโมเดลทางจลนศาสตร์ที่ทำการศึกษา

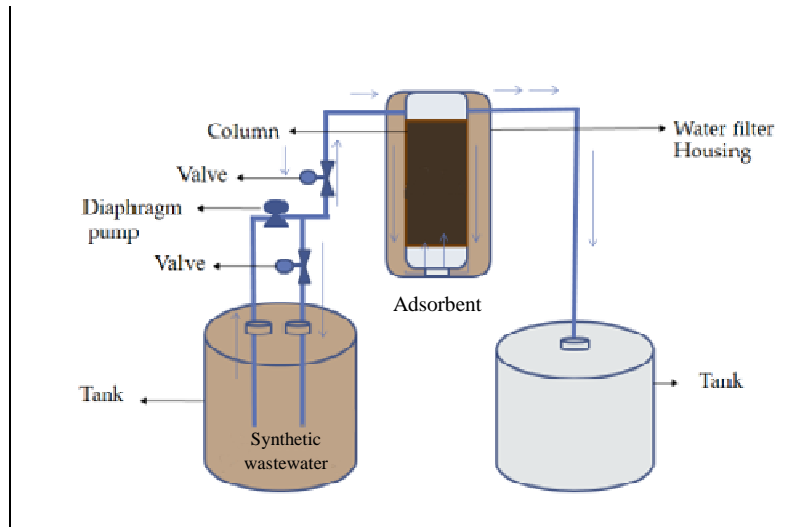
การประมาณว่าผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับโมเดลทางจลนศาสตร์ที่ทำการศึกษาหรือไม่จะใช้ค่า R^2 (regression coefficient) ของกราฟเส้นตรงที่สร้างขึ้นจากสมการของแต่ละโมเดล ร่วมกับค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของ Marquardt (Marquardt's present standard deviation หรือ MPSD) ที่พัฒนาขึ้นโดย Marquardt (1963) ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ (16)

$$MPSD = 100 \left(\sqrt{\frac{1}{p-n} \sum_{i=1}^p \left[\frac{q_{t,exp} - q_{t,calc}}{q_{t,exp}} \right]_i^2} \right) \quad (16)$$

โดยกำหนดให้ p คือจำนวนของข้อมูลจุดทดลอง และ n คือจำนวนของพารามิเตอร์ในสมการโมเดล ค่า $q_{t,exp}$ และ $q_{t,calc}$ เป็นค่าที่ได้จากการทดลองและค่าที่ได้จากการคำนวณจากแต่ละสมการโมเดลตามลำดับ

3.7 การทดลองในถังปฏิกรณ์ที่บรรจุตัวดูดซับ (Packed-bed reactor)

ถังปฏิกรณ์ที่บรรจุตัวดูดซับที่ใช้ในการทดลองนี้สร้างขึ้นในลักษณะของคอลัมน์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6.35 เซนติเมตร (2.5 นิ้ว) และยาว 25.4 เซนติเมตร (10 นิ้ว) โดยจะบรรจุกากชาเป็นตัวดูดซับในปริมาณ 200 กรัม ดังแสดงในภาพที่ 1 ในการศึกษาการดูดซับจะดำเนินการในน้ำเสียสังเคราะห์ปริมาตร 100 ลิตร ที่มีการเติม Cr(VI) ที่ระดับความเข้มข้นหลากหลายในช่วง 40-100 mg/L เติมน้ำที่ค่าพีเอชเท่ากับ 2.0 และอุณหภูมิ 28-30 องศาเซลเซียส ปล่อยน้ำไหลเข้าระบบด้วยความเร็ว 300 mL/min โดยใช้ปั๊ม Diaphragm booster (DEW, Italy) ควบคุมและเดินระบบอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 4 ชั่วโมง



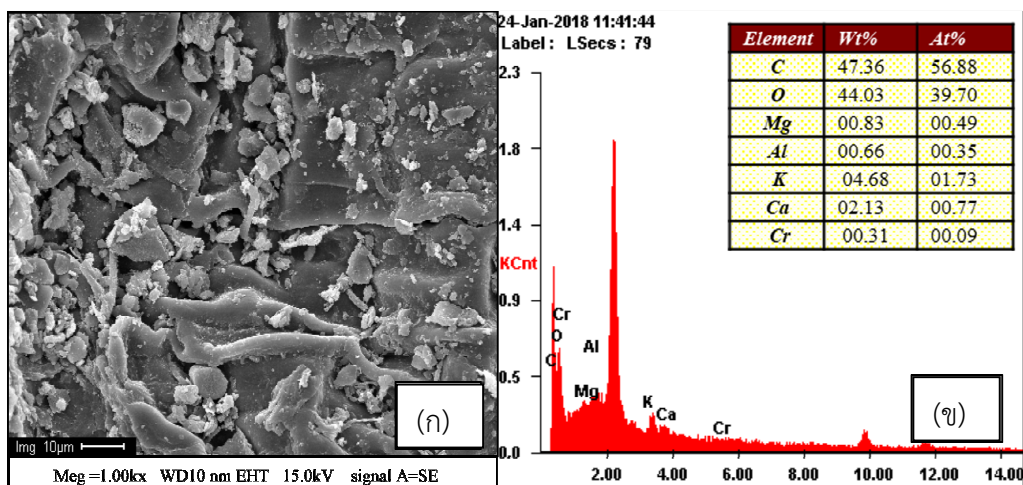
ภาพที่ 1 ภาพจำลองถึงปฏิกิริยาที่บรรจุตัวดูดซับที่ใช้ในการทดลอง

บทที่ 4

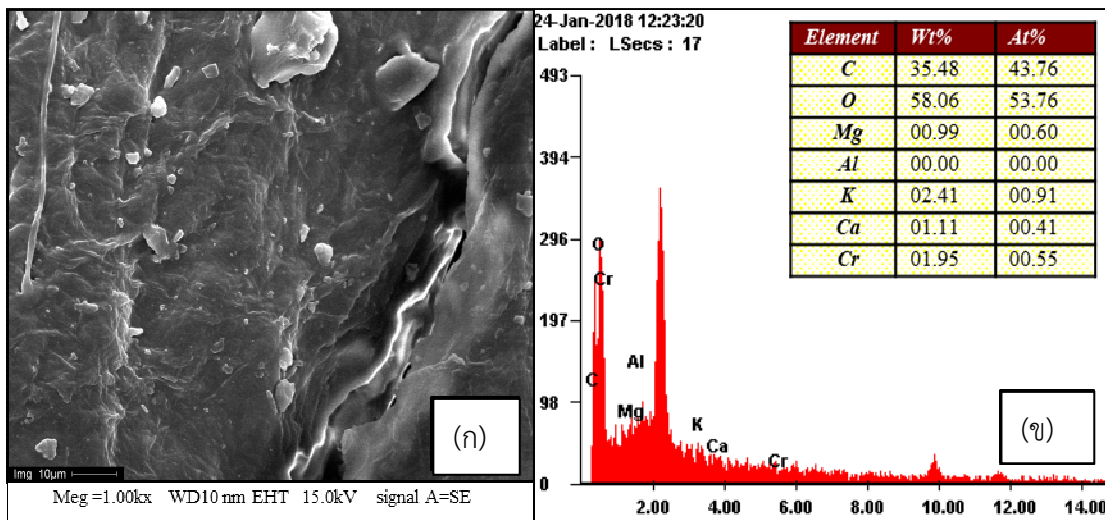
ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัย

4.1 ลักษณะทางกายภาพของตัวดูดซับ

กากชาและกากกาแฟเป็นขยะเหลือทิ้งจำนวนมากที่พบในสิ่งแวดล้อมและเริ่มจะส่งปัญหาในการกำจัด ในงานวิจัยนี้ได้ทดสอบนำกากชาและกากกาแฟจากร้านกาแฟในมหาวิทยาลัยบูรพามาใช้เป็นตัวดูดซับทางเลือกสำหรับการกำจัด Cr(VI) เมื่อทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิค EDS พบว่ากากชามีองค์ประกอบของธาตุต่างๆ ดังนี้ ได้แก่ คาร์บอน 47.36% ออกซิเจน 44.03% โพแทสเซียม 4.68% แคลเซียม 2.13% และแมกนีเซียม อะลูมิเนียม และโครเมียมในปริมาณเล็กน้อย ดังแสดงในภาพที่ 2 เมื่อพิจารณาจากภาพถ่ายที่ได้จากการวิเคราะห์ SEM พบว่ากากชามีพื้นผิวที่เรียบและมีลักษณะเป็นผง สำหรับผลการวิเคราะห์ SEM-EDS ของกากกาแฟนั้นให้ผลในลักษณะใกล้เคียงกัน ดังแสดงในภาพที่ 3 โดยพบองค์ประกอบของธาตุคาร์บอนและออกซิเจนในปริมาณเยอะที่สุด คือ 35.48% และ 58.06% ตามลำดับ สำหรับธาตุชนิดอื่นจะตรวจพบในปริมาณน้อยกว่า 2.5% และตรวจพบลักษณะพื้นผิวที่เรียบและเป็นชั้นบางจากภาพถ่ายที่ได้จากการวิเคราะห์ SEM ปริมาณโครเมียมที่พบเล็กน้อยในทั้งกากชาและกากกาแฟก่อนนำไปดูดซับ Cr(VI) น่าจะเกิดจากการปนเปื้อนจากขั้นตอนการปลูกชาและกาแฟ การขนส่ง การผลิตและการจัดการผลิตภัณฑ์ก่อนที่จะลำเลียงมาที่ร้านกาแฟ ซึ่งมีเอกสารวิจัยหลายฉบับยืนยันพบการปนเปื้อนของโครเมียมในชาและกาแฟในหลายประเทศ (Amin and Kassem, 2012; Mandiwana et al., 2011; Seenirasan et al., 2008; Zaleschi et al., 2012)



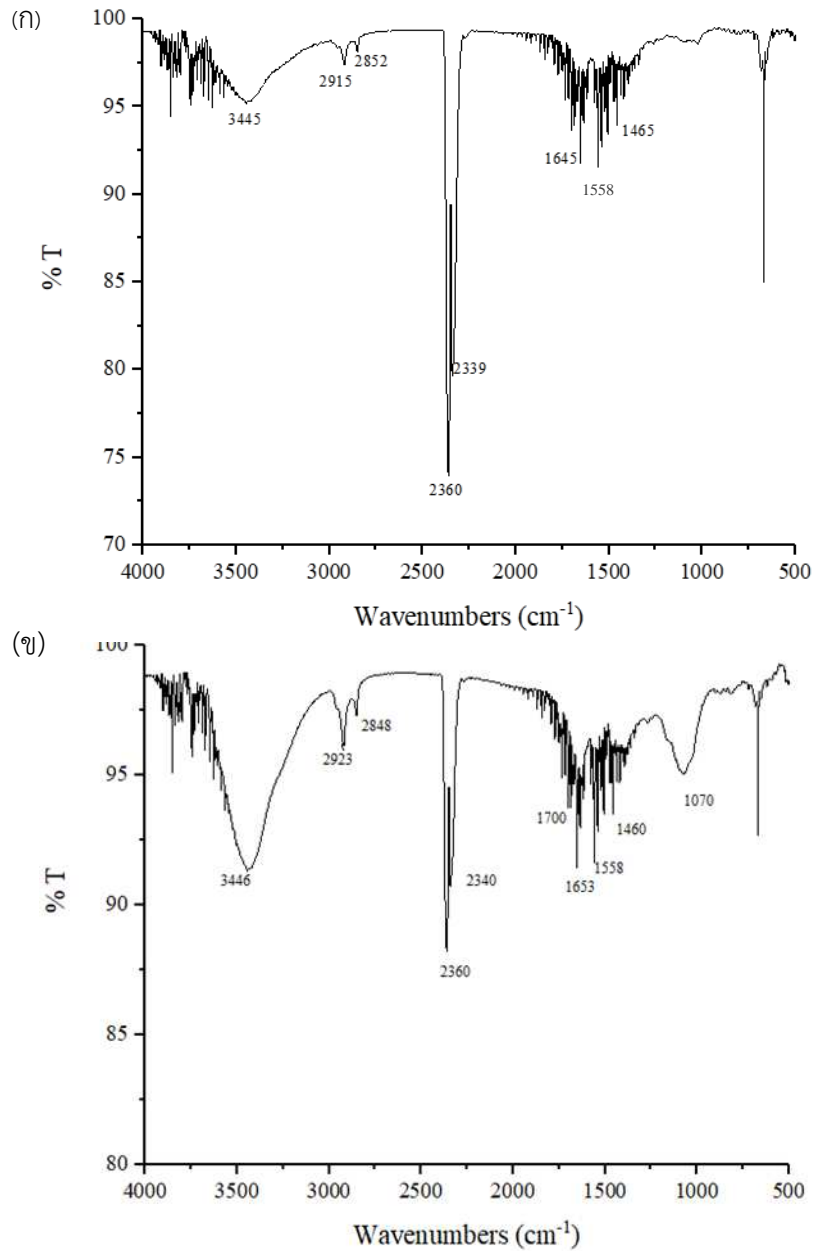
ภาพที่ 2 (ก) ภาพถ่ายจากการวิเคราะห์ SEM ที่กำลังขยาย 1K และ (ข) ผลการวิเคราะห์อะตอมธาตุของกากชาก่อนทำการดูดซับด้วย Cr(VI)



ภาพที่ 3 (ก) ภาพถ่ายจากการวิเคราะห์ SEM ที่กำลังขยาย 1K และ (ข) ผลการวิเคราะห์อะตอมธาตุของกากกาแพก่อนทำการดูดซับด้วย Cr(VI)

แม้ว่ากลไกในการดูดซับโลหะหนักโดยเฉพาะ Cr(VI) เมื่อใช้กากชาและกากกาแพเป็นตัวดูดซับจะยังคงไม่เคยมีรายงานมาก่อน แต่ก็มีรายงานวิจัยบางฉบับพบว่าชาและกาแพจะใช้หมู่คาร์บอกซิลและเอมีนในการดูดซับโลหะหนักบางชนิดได้ (Ahluwalia and Goyal, 2005; Nandal et al., 2014) นอกจากนี้ยังพบรายงานวิจัยบางฉบับกล่าวถึงเซลลูโลส (cellulose) และเฮมิเซลลูโลส (hemicellulose) รวมทั้งลิกนิน (lignin) และสารกลุ่มแทนนิน (tannin) ว่าเป็นหมู่ฟังก์ชัน (functional group) ที่น่าจะเกี่ยวข้องในการดูดซับโลหะของกากชา ดังนั้นเพื่อที่จะศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้กากชาและกากกาแพเป็นตัวดูดซับทางเลือกสำหรับการดูดซับ Cr(VI) จำเป็นต้องทำการวิเคราะห์ FTIR เพื่อจำแนกหมู่ฟังก์ชันที่อาจจะเกี่ยวข้องในการดูดซับ Cr(VI) ภาพที่ 4 และตารางที่ 4 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัม (infrared spectra) ของตัวดูดซับและความถี่ของคลื่นสเปกตรัมที่หาได้ ตามลำดับ ผลการวิเคราะห์ที่ได้แสดงให้เห็นว่าทั้งกากชาและกากกาแพมีหมู่ฟังก์ชันจำนวนมากและมีปริมาณเพียงพอที่จะนำมาใช้ในการดูดซับ Cr(VI) ยกตัวอย่างเช่น หมู่ฟังก์ชัน OH, NH และ CH stretching ในแอลกอฮอล์ (alcohol) หรือเอมีน (amine) หรืออัลคิล (alkyl) ที่พบที่ความยาวคลื่น 3445 cm^{-1} หรือ 3446 cm^{-1} และยังพบ CH stretching ของอัลเคน (alkane) ที่ความยาวคลื่น $2852\text{-}2915\text{ cm}^{-1}$ สำหรับกากชา และที่ความยาวคลื่น $2848\text{-}2923\text{ cm}^{-1}$ สำหรับกากกาแพ รวมทั้งยังพบหมู่อะมิโน (amino) ที่ความยาวคลื่น $2339\text{-}2360\text{ cm}^{-1}$ อีกด้วย ผลการวิเคราะห์ที่ได้คล้ายกับผลการวิเคราะห์ของ Gorzin และ Ghoreyshi (2013) และของ Mulani และคณะ (2013) ที่พบว่าหมู่ OH และ CH stretching ของอัลเคนที่พบในกากชาและกากกาแพ เป็นหมู่ฟังก์ชันที่ใช้ในการดูดซับ Cr(VI) นอกจากนี้ยังตรวจพบหมู่ C=O และ C-H bending (ในระนาบ) ที่ความยาวคลื่น $1465\text{-}1645\text{ cm}^{-1}$ สำหรับกากชา และที่ความยาวคลื่น $1460\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ สำหรับกากกาแพ รวมทั้งหมู่ C-O stretching สำหรับอะลิฟาติกเอมีน (aliphatic amines) ที่ความยาวคลื่น 1070 cm^{-1} และหมู่ N-H bending ที่ความยาวคลื่น $1558\text{-}1645\text{ cm}^{-1}$ ในตัวดูดซับทั้งสองชนิด ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิจัยก่อนหน้าที่พบว่ากากชาและกากกาแพจะใช้หมู่ C=O และ -NH เพื่อดูดซับ

Cr(VI) (Levankumar et al., 2009; Xining et al., 2015; Teymouri et al., 2013; Bai and Abraham, 2002) ด้วยเหตุนี้จึงสามารถกล่าวได้ว่า กากชาและกากกาแฟสามารถนำมาใช้เป็นตัวดูดซับทางเลือกในการดูดซับ Cr(VI) สำหรับการทดลองต่อไปได้



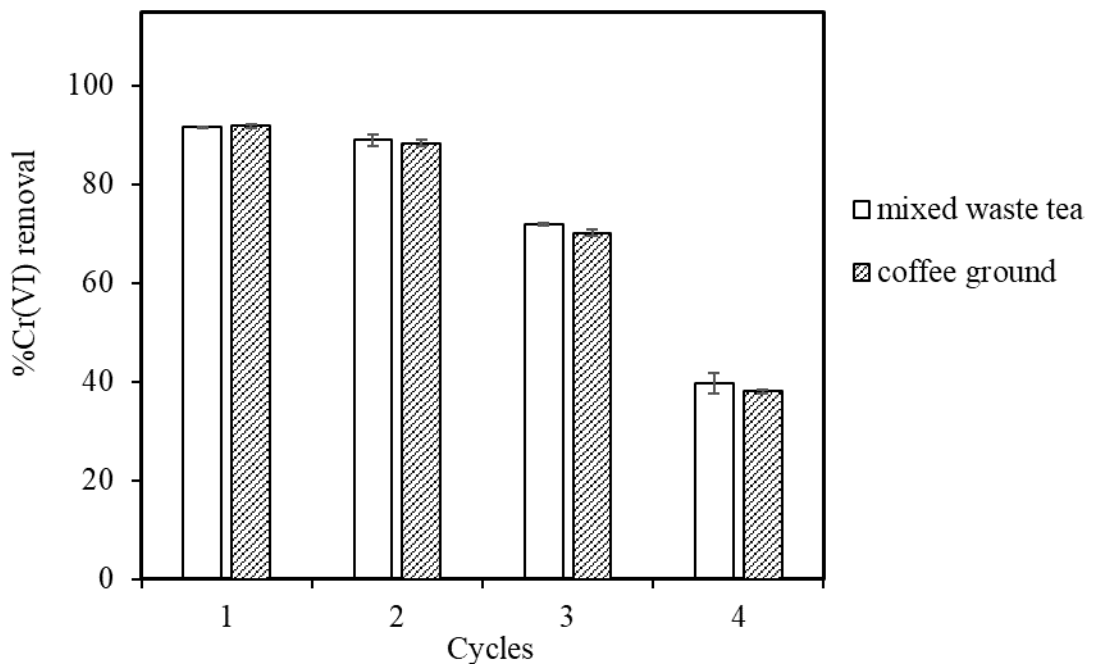
ภาพที่ 4 สเปกตรัมของ (ก) กากชา และ (ข) กากกาแฟ ก่อนการดูดซับ Cr(VI) เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR

ตารางที่ 4 ความถี่ของกาขากาและกาขากาแพที่ได้จากการวิเคราะห์ FTIR

ตัวดูดซับ	แถบความถี่หลักที่พบ (cm ⁻¹)	หมู่ฟังก์ชัน
กาขากา	3445	OH, NH, CH stretching ในแอลกอฮอล์ หรือเอมีน หรืออัลคิล
	2852-2915	CH stretching ในอัลเคน
	2339-2360	หมู่อะมิโน
	1465-1645	หมู่ C=O และ C-H bending
	1558-1645	N-H bending
กาขากาแพ	3446	OH, NH, CH stretching ในแอลกอฮอล์ หรือเอมีน หรืออัลคิล
	2848-2923	CH stretching ในอัลเคน
	2340-2360	หมู่อะมิโน
	1460-1700	หมู่ C=O และ C-H bending
	1558-1653	N-H bending
	1070	C-O stretching สำหรับอะลิฟาติกเอมีน

4.2 ความสามารถในการนำตัวดูดซับกลับมาใช้ซ้ำ

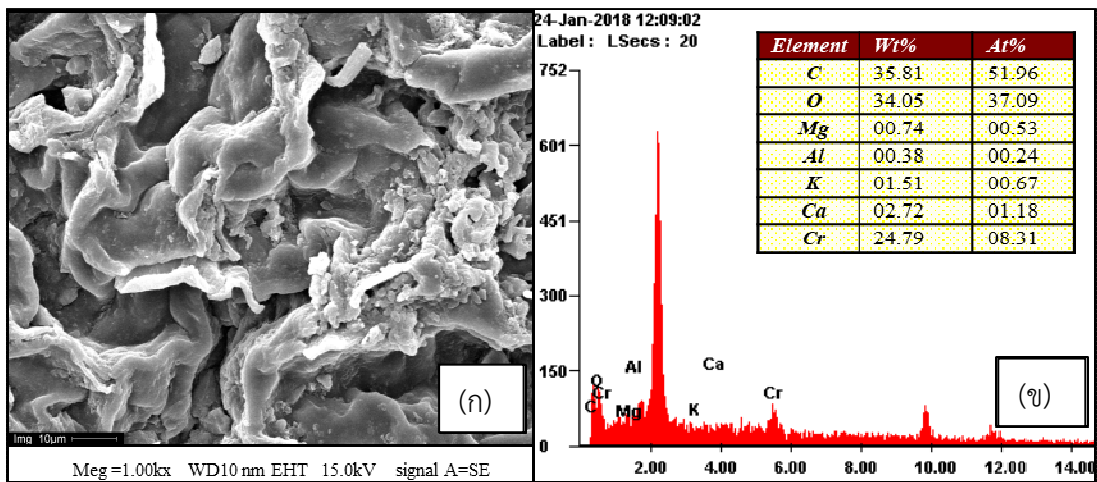
ความสามารถของตัวดูดซับในการนำกลับมาใช้ซ้ำเป็นสิ่งสำคัญในการเลือกใช้ตัวดูดซับนั้นในการบำบัดจริงและเป็นการประหยัดต้นทุนในการดำเนินการ ในการศึกษานี้ได้ดำเนินการทดลองในน้ำเสียสังเคราะห์ที่มี Cr(VI) ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นที่ 50 mg/L ในสภาวะเหมาะสมคือ ที่ค่าพีเอชเริ่มต้นเท่ากับ 2.0 ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ด้วยการเขย่าที่ความเร็ว 250 รอบต่อนาที โดยใช้ตัวดูดซับปริมาณ 2 g/L และให้เวลาในการดูดซับทั้งสิ้น 180 นาที โดยหลังการดูดซับจะนำตัวดูดซับไปล้างด้วย 0.1M NaOH และทำให้แห้งด้วยการอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนที่จะนำมาใช้ดูดซับ Cr(VI) ในรอบถัดไป ผลการทดลองที่ได้แสดงดังภาพที่ 5 ที่พบการลดลงเพียงเล็กน้อยของร้อยละในการกำจัด Cr(VI) ในรอบที่สองของการใช้ในตัวดูดซับทั้งสองชนิด และในรอบที่สามของการใช้ยังคงรักษาค่าร้อยละในการกำจัด Cr(VI) ได้สูงกว่าร้อยละ 70 ขณะที่รอบที่สี่ของการใช้ซ้ำพบค่าร้อยละการกำจัดอยู่ที่ประมาณร้อยละ 40 ผลการทดลองที่ได้ยืนยันกับข้อเท็จจริงที่กล่าวว่าการดูดซับ Cr(VI) เป็นกระบวนการที่ผันกลับได้ (Tytlak et al., 2015) ที่การหลุดออกจากการดูดซับ (desorption) ของ Cr(VI) สามารถเกิดขึ้นได้จากการทำงานของ NaOH (Gorzin and Bahri, 2018) การลดลงในค่าร้อยละการกำจัด Cr(VI) ที่เกิดขึ้นนี้สามารถอธิบายได้หลายเหตุผล เช่น การเพิ่มขึ้นของความอึดตัวในการเข้าจับของไอออน Cr(VI) กับหมู่ฟังก์ชันที่มีประจุลบในบริเวณแอคทีฟของตัวดูดซับ หรือค่าพีเอชที่รุนแรงเกินไปที่อาจทำลายพื้นผิวของตัวดูดซับ รวมทั้งการปนเปื้อนในปฏิกิริยาที่เกิดจากเกลือที่พบในน้ำเสียสังเคราะห์และสารประกอบอนินทรีย์ที่อยู่ในตัวดูดซับก่อนทำปฏิกิริยาที่อาจไปรบกวนการแสดงหมู่ฟังก์ชันบนผิวของตัวดูดซับ เป็นต้น (Kyzas, 2012)



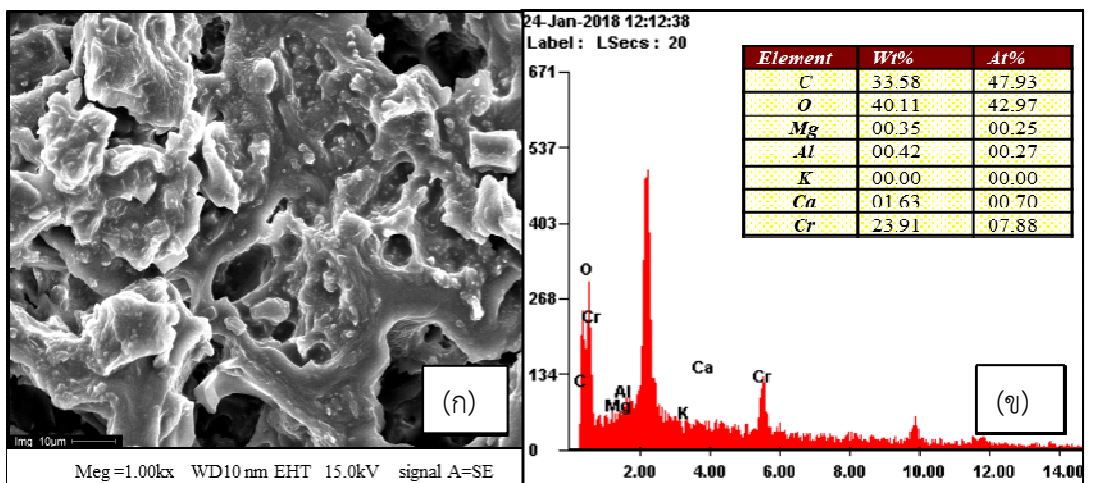
ภาพที่ 5 ความสามารถในการนำกากชาและกากกาแฟมาใช้ซ้ำในการดูดซับ Cr(VI) เมื่อดำเนินการทดลองในน้ำเสียสังเคราะห์ที่มี Cr(VI) เริ่มต้นที่ความเข้มข้น 50 mg/L ในสถานะที่เหมาะสม

4.3 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงลักษณะทางกายภาพของตัวดูดซับเมื่อจับกับ Cr(VI)

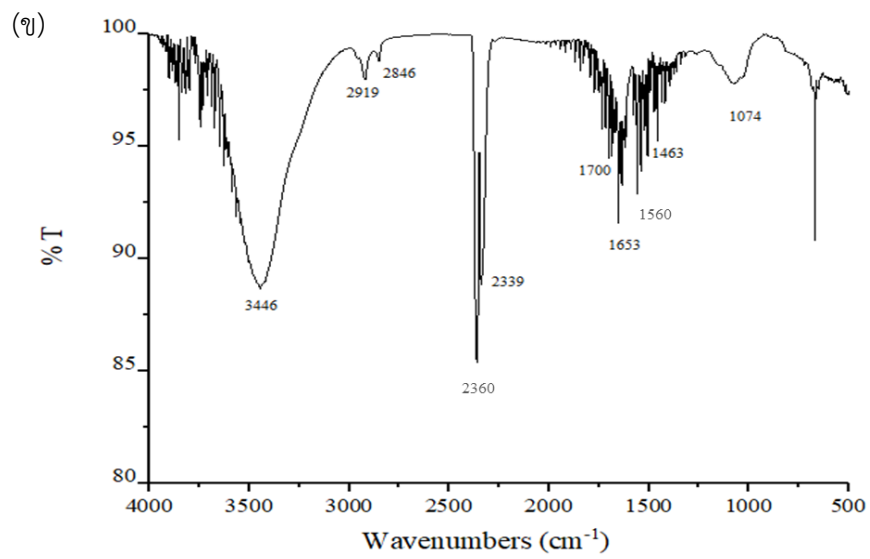
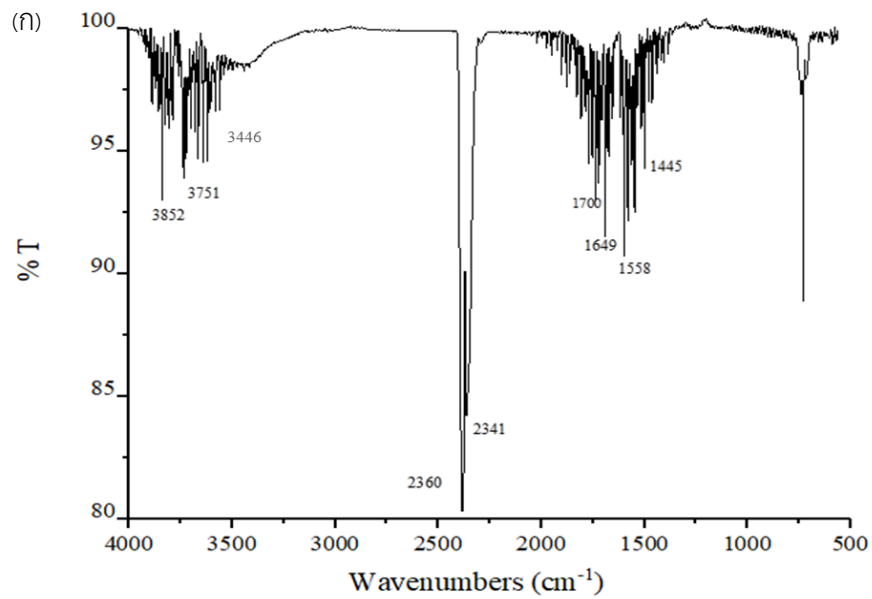
เมื่อเติมกากชาหรือกากกาแฟลงในน้ำเสียสังเคราะห์ที่มี Cr(VI) ความเข้มข้น 50 mg/L และทำการดูดซับในสถานะเหมาะสมที่หาได้ พบว่าตัวดูดซับทั้งสองชนิดมีลักษณะเงาวาวและมีพื้นผิวหยาบขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 6 และภาพที่ 7 ผลการวิเคราะห์ที่ได้สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค EDS ที่ตรวจพบการสะสมของโครเมียมบนพื้นผิวของตัวดูดซับ โดยสามารถตรวจพบโครเมียมในสัดส่วน 24.79% และ 23.91% บนพื้นผิวของกากชาและกากกาแฟหลังการจับตามลำดับ ภาพที่ 8 แสดงสเปกตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์ FTIR ของกากชาและกากกาแฟที่ผ่านการดูดซับ Cr(VI) เมื่อเปรียบเทียบค่าความเข้มของความถี่ (intense frequencies) ของสเปกตรัมที่วิเคราะห์ได้ของตัวดูดซับทั้งสองชนิด ก่อนและหลังการดูดซับ Cr(VI) ดังแสดงในตารางที่ 5 พบว่าการเปลี่ยนแปลงของพีคหมู่ฟังก์ชันบางชนิด และพบการหายไปของพีค 2915 cm^{-1} และ 2852 cm^{-1} และพบพีคใหม่ที่ 1700 cm^{-1} ภายหลังการดูดซับ Cr(VI) ของตัวอย่างกากชา ผลการวิเคราะห์ที่ได้แสดงให้เห็นถึงการแทนที่หมู่ CH stretching ด้วย bending บนพื้นผิวของตัวอย่างกากชา ภายหลังการดูดซับ ขณะที่ผลการวิเคราะห์ของตัวอย่างกากกาแฟ ไม่พบการเปลี่ยนแปลงใดๆ อย่างมีนัยสำคัญในตำแหน่งและความเข้มของความถี่ที่วิเคราะห์ได้เลย ผลการวิเคราะห์ที่ได้แสดงให้เห็นว่าสารอินทรีย์และหมู่ฟังก์ชันที่พบบนผิวของตัวดูดซับทั้งสองชนิดมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยภายหลังการดูดซับกับ Cr(VI)



ภาพที่ 6 (ก) ภาพถ่ายจากการวิเคราะห์ SEM ที่กำลังขยาย 1K และ (ข) ผลการวิเคราะห์อะตอมธาตุของกากชาภายหลังทำการดูดซับด้วย Cr(VI)



ภาพที่ 7 (ก) ภาพถ่ายจากการวิเคราะห์ SEM ที่กำลังขยาย 1K และ (ข) ผลการวิเคราะห์อะตอมธาตุของกากกาแฟภายหลังทำการดูดซับด้วย Cr(VI)



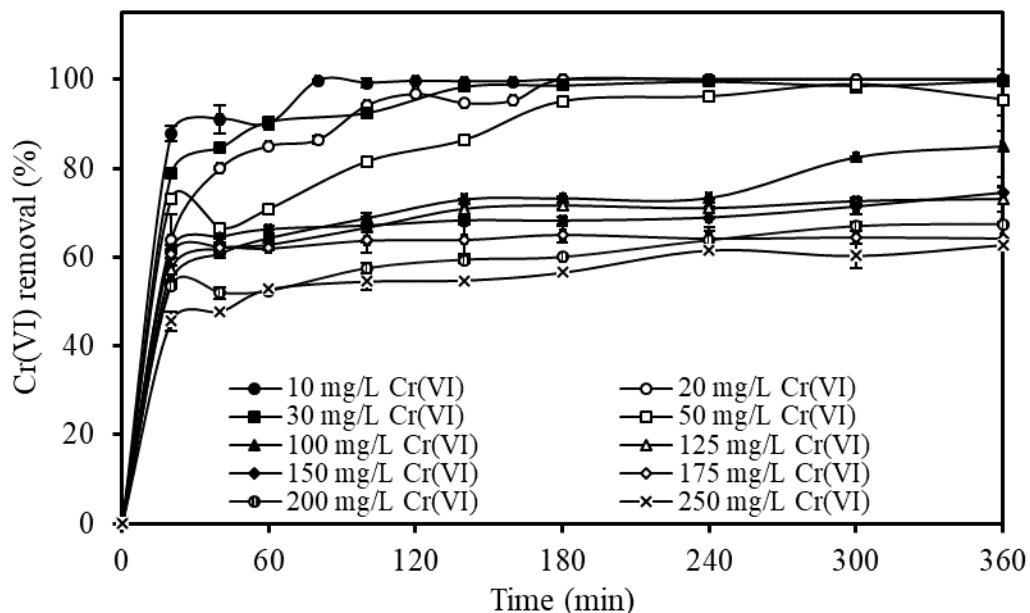
ภาพที่ 8 สเปกตรัมของ (ก) กากชา และ (ข) กากกาแฟ ภายหลังจากการดูดซับ Cr(VI) เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR

ตารางที่ 5 ค่าความถี่ที่ใช้ในการดูดซับ Cr(VI) ของกากชาและกากกาแฟเมื่อวิเคราะห์โดยเทคนิค FTIR เทียบกับเมื่อไม่เกิดการดูดซับ

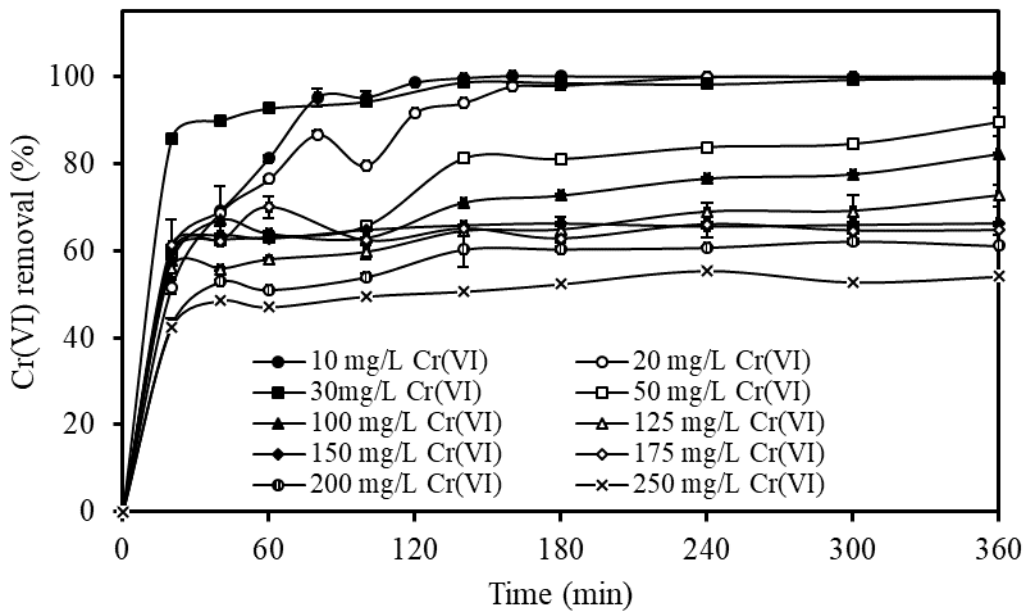
กากชา			กากกาแฟ			หมู่ฟังก์ชัน
แถบความถี่หลักที่พบ (cm ⁻¹)			แถบความถี่หลักที่พบ (cm ⁻¹)			
ก่อนดูดซับ	หลังดูดซับ	ความแตกต่าง	ก่อนดูดซับ	หลังดูดซับ	ความแตกต่าง	
3445	3446	-1	3446	3446	0	OH, NH, CH stretching ในแอลกอฮอล์ หรือเอมีน หรืออัลคิล
2915			2923	2919	4	CH stretching ในอัลเคน
2852			2848	2846	2	
2360	2360	0	2360	2360	0	หมู่เอมีน
2339	2341	-2	2340	2339	1	
	1700		1700	1700	0	หมู่ C=O, C-H bending และ N-H bending
1645	1649	-4	1653	1653	0	
1558	1558	0	1558	1560	-2	
1465	1445	20	1460	1463	-3	
-	-	-	1070	1074	-4	C-O stretching สำหรับอะลิฟาติกเอมีน

4.4 การติดตามประสิทธิภาพในการดูดซับ Cr(VI) ของตัวดูดซับที่ความเข้มข้นเริ่มต้นต่างกัน

เมื่อติดตามการดูดซับ Cr(VI) ในน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นแตกต่างกัน ในช่วง 10-250 mg/L ที่สภาวะเหมาะสมและที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส โดยใช้กากชาและกากกาแฟเป็นตัวดูดซับ พบว่าตัวดูดซับทั้งสองแสดงประสิทธิภาพในการดูดซับที่คล้ายกัน โดยประสิทธิภาพในการกำจัด Cr(VI) จะเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของเวลาที่ใช้ในการดูดซับ ที่ความเข้มข้นต่ำของ Cr(VI) กากชาจะสามารถกำจัด Cr(VI) ได้อย่างสมบูรณ์ภายในเวลา 80 นาที และ 180 นาที เมื่อใช้ Cr(VI) ที่ความเข้มข้น 10 mg/L และ 20-30 mg/L ตามลำดับ (ภาพที่ 9) ขณะที่กากกาแฟสามารถดูดซับ Cr(VI) ความเข้มข้น 10 mg/L ได้อย่างสมบูรณ์ที่เวลา 140 นาที (ภาพที่ 10) และความสามารถในการดูดซับจะมีค่าสูงสุดและคงที่ ที่เวลา 180 นาที และ 240 นาที เมื่อใช้กากชาและกากกาแฟเป็นตัวดูดซับ ตามลำดับ เมื่อใช้ Cr(VI) เริ่มต้นที่ความเข้มข้นสูง ด้วยเหตุนี้จึงเลือกเวลานี้เป็นเวลาที่จุดสมดุล (equilibrium response time) ที่ระบุถึงความอึดตัวในการดูดซับ Cr(VI) ของตัวดูดซับ อัตราการดูดซับที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงเริ่มต้นของกระบวนการ น่าจะเกิดมาจากการมีบริเวณที่ใช้ในการดูดซับบนตัวดูดซับที่มากเกินไปที่จะใช้สำหรับการจับกับ Cr(VI) ซึ่งสามารถอธิบายได้ในลักษณะเดียวกับอัตราการดูดซับที่เกิดขึ้นอย่างช้าที่จุดสมดุลที่มาจากความจุที่จำกัดของตัวดูดซับที่ใช้ (Kumar et al., 2008) ด้วยเหตุนี้ จึงเลือกเวลาที่ 360 นาทีเป็นเวลาที่การดูดซับเกิดขึ้นอย่างสมดุล (equilibrium adsorption) และใช้ผลการทดลองที่ได้ที่จุดนี้มาคำนวณค่าไอโซเทอมของการดูดซับและจลนศาสตร์ในการดูดซับต่อไป



ภาพที่ 9 การติดตามการดูดซับ Cr(VI) ที่เวลาต่างกันเมื่อใช้กากชาเป็นตัวดูดซับ การทดลองทำในน้ำเสียสังเคราะห์ที่มี Cr(VI) ความเข้มข้นแตกต่างกัน ในสภาวะที่เหมาะสม ผลการทดลองที่ได้เป็นค่าเฉลี่ยของการดำเนินการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง พร้อมส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน



ภาพที่ 10 การติดตามการดูดซับ Cr(VI) ที่เวลาต่างกันเมื่อใช้กากกาแฟเป็นตัวดูดซับ การทดลองทำในน้ำเสียสังเคราะห์ที่มี Cr(VI) ความเข้มข้นแตกต่างกัน ในสภาวะที่เหมาะสม ผลการทดลองที่ได้เป็นค่าเฉลี่ยของการดำเนินการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง พร้อมส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน

4.5 การศึกษาไอโซเทอมของการดูดซับ

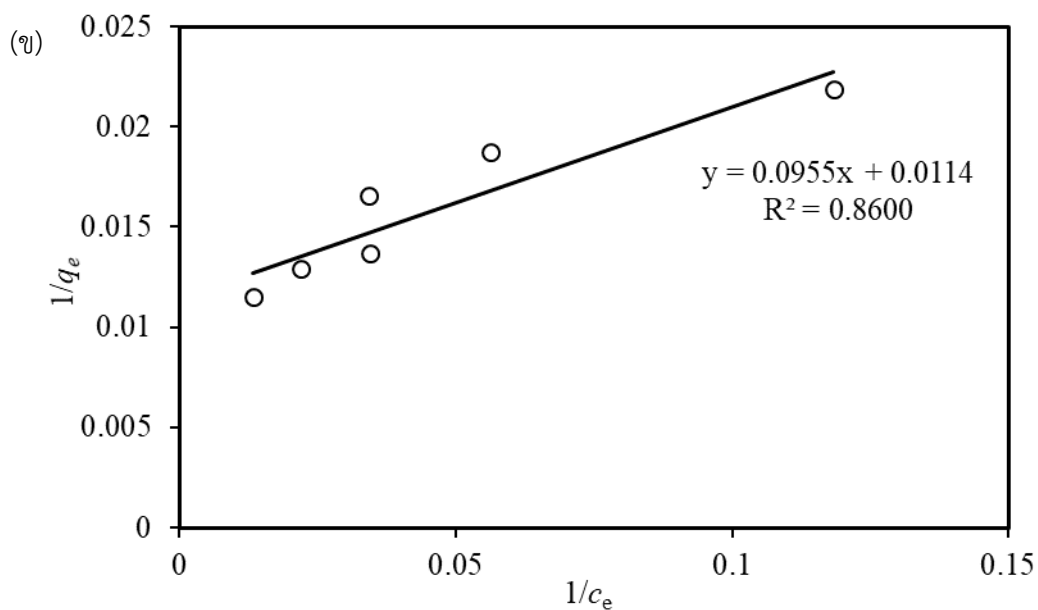
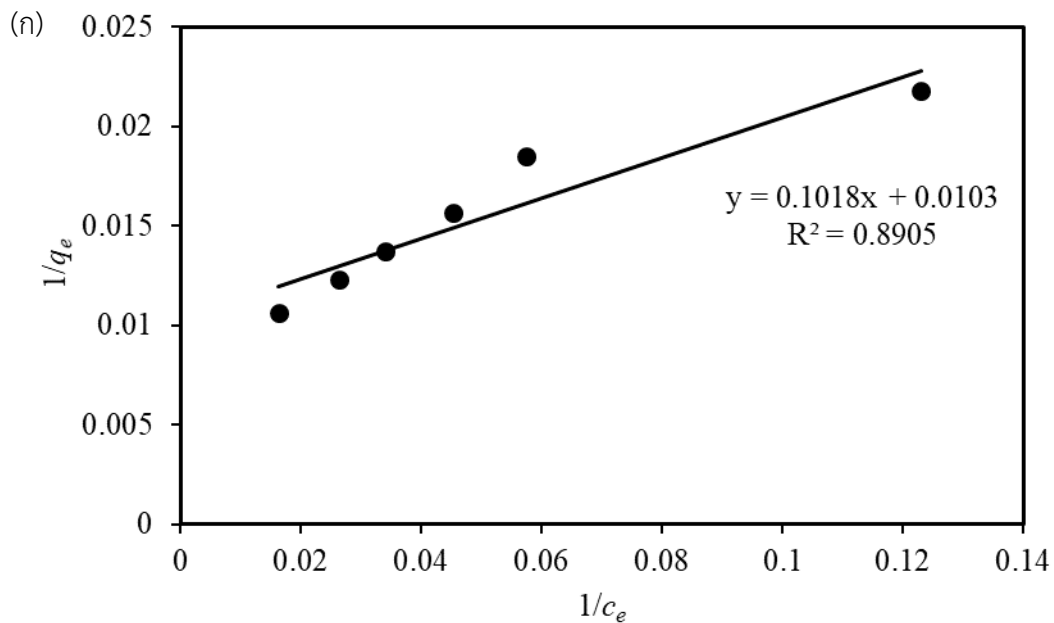
ไอโซเทอมโมเดลแบบ Langmuir และ Freundlich มักถูกนำมาใช้อธิบายความสัมพันธ์ระหว่างไอออนและตัวดูดซับที่สภาวะสมดุล

4.5.1 Langmuir model

กราฟเส้นตรงตามโมเดล Langmuir ของการใช้กากชาและกากกาแฟเป็นตัวดูดซับ แสดงในภาพที่ 11 ผลการทดลองได้ค่า R^2 ในระดับที่ไม่สูงมากนัก คือ $R^2 = 0.89$ สำหรับกากชา และ $R^2 = 0.86$ สำหรับกากกาแฟ ดังแสดงในตารางที่ 6 แสดงให้เห็นว่าการดูดซับ Cr(VI) โดยใช้ตัวดูดซับทั้งสองชนิดนี้ไม่ตรงตามโมเดลของ Langmuir แม้จะพบค่าความจุสูงสุดในการดูดซับ (maximum adsorption capacities หรือ q_m) เท่ากับ 97.09 mg/g และ 87.72 mg/g สำหรับกากชาและกากกาแฟ ตามลำดับ

ลักษณะสำคัญของสมการ Langmuir คือมีค่าคงที่ได้หลากหลาย ที่เรียกว่าค่าพารามิเตอร์ที่สมดุล (equilibrium parameter หรือ R_L) ซึ่งระบุประเภทของไอโซเทอมดังนี้ $R_L > 1$ คือ ไม่สามารถเกิดได้และใช้สำหรับการดูดซับที่ไม่เหมาะสม (non-optimum adsorption), $R_L = 1$ คือ การดูดซับแบบเป็นเส้นตรง (linear adsorption), $0 < R_L < 1$ คือ สามารถเกิดขึ้นได้และใช้สำหรับการดูดซับที่เหมาะสม (optimum adsorption) และ $R_L = 0$ คือการดูดซับที่ไม่สามารถผันกลับได้ และเมื่อพิจารณาจากผลการทดลองที่ได้ พบว่ากากชาให้ค่า R_L ในช่วง 0.037-0.082 ขณะที่

ของกากกาแฟคือ ค่า R_L ในช่วง 0.031-0.072 ซึ่งระบุถึงความเหมาะสมในการดูดซับของ Cr(VI) ภายใต้สภาวะที่ทำการวิเคราะห์



ภาพที่ 11 ไอโซเทอมโมเดลแบบ Langmuir ของการดูดซับ Cr(VI) ด้วย (ก) กากชา และ (ข) กากกาแฟ เมื่อดำเนินการทดลองที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ด้วยการเขย่าที่ความเร็ว 250 รอบต่อนาที ที่ค่าพีเอช เท่ากับ 2.0 และใช้ตัวดูดซับเท่ากับ 2 กรัมต่อลิตร

ตารางที่ 6 ค่าพารามิเตอร์ของไอโซเทอมโมเดลแบบ Langmuir ที่หาได้จากการดูดซับ Cr(VI) ของกากชาและกากกาแฟ

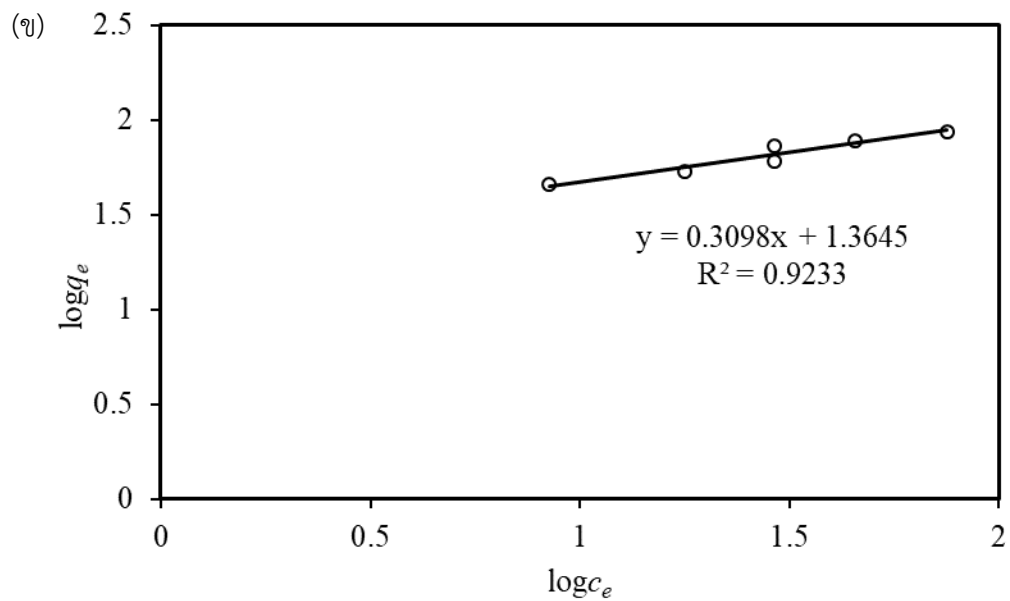
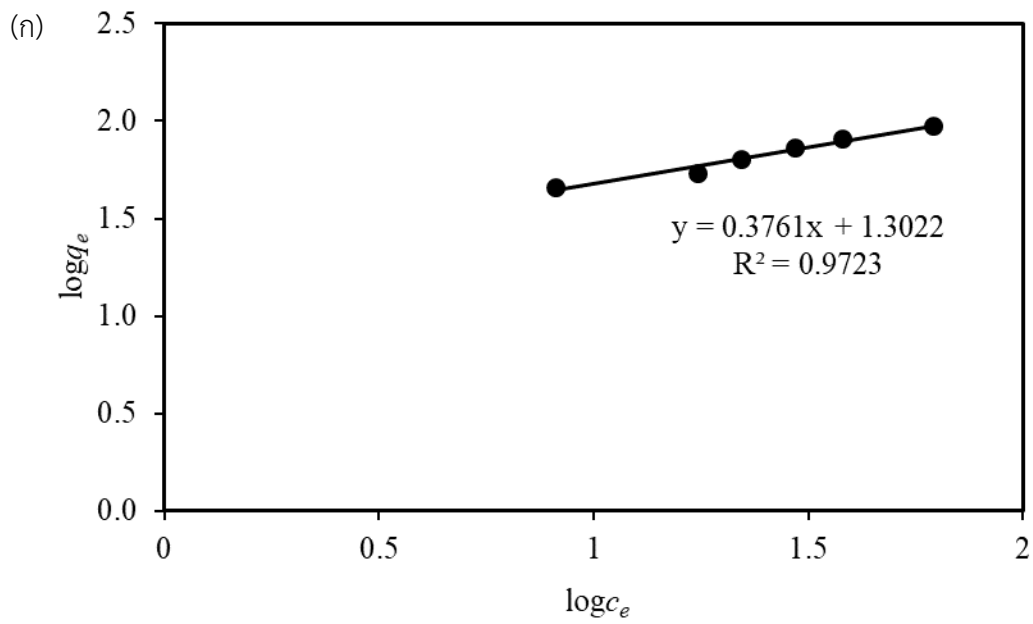
ตัวดูดซับ	ค่าพารามิเตอร์			
	K_L (คำนวณ) (mg/g)	R_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2
กากชา	0.10	0.037-0.082 ($0 < R_L < 1$)	97.09	0.8905
กากกาแฟ	0.12	0.031-0.072 ($0 < R_L < 1$)	87.72	0.8600

4.5.2 Freundlich model

เมื่อนำข้อมูลที่ได้จากการทดลองมาสร้างกราฟเส้นตรงตามสมการของโมเดล Freundlich ให้ผลการทดลองดังภาพที่ 12 โดยให้ค่า $R^2 > 0.9$ (ตารางที่ 7) ที่แสดงถึงการสอดคล้องของผลการทดลองกับโมเดล รวมทั้งเห็นถึงค่าความจุในการดูดซับ (sorption capacity) และการจับจำเพาะของกากชาและกากกาแฟกับ Cr(VI) ที่สูง และเมื่อพิจารณาถึงค่า $1/n$ ที่ระบุถึงประเภทของกระบวนการดูดซับคือ $1/n = 0$ เป็นการดูดซับแบบไม่สามารถผันกลับได้ $0 < 1/n < 1$ คือสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับ และ $1/n > 1$ คือการดูดซับอยู่ในสภาวะที่ไม่เหมาะสมหรือต้องอาศัยตัวช่วยในการดูดซับ (cooperative adsorption) พบว่าผลการทดลองให้ค่า $1/n = 0.31$ (สำหรับของกากชา) และ $1/n = 0.39$ สำหรับของกากกาแฟ ซึ่งเป็นค่าที่อยู่ระหว่าง 0 และ 1 ที่ระบุถึงความเหมาะสมในการเกิดการดูดซับในสภาวะที่ทำการทดลอง และเมื่อคำนวณค่าคงที่ไอโซเทอม (Freundlich isotherm constant หรือ K_f) พบว่ากากชาให้ค่า $K_f = 20.05$ mg/g และกากกาแฟให้ค่า $K_f = 23.15$ mg/g จากผลการทดลองที่ได้จึงระบุว่าการดูดซับ Cr(VI) ของกากชาและกากกาแฟเป็นไปตามโมเดลของ Freundlich ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการนำ Cr(VI) เข้ามาจับกับผิวของตัวดูดซับแบบเกิดการดูดซับหลายชั้น (multilayer adsorption) นั้นเอง (Malik, 2004; Owalude and Tella, 2016)

ตารางที่ 7 ค่าพารามิเตอร์ของไอโซเทอมโมเดลแบบ Freundlich ที่หาได้จากการดูดซับ Cr(VI) ของกากชาและกากกาแฟ

ตัวดูดซับ	ค่าพารามิเตอร์			
	K_f (คำนวณ) (mg/g)	$1/n$	n	R^2
กากชา	20.05	0.31	2.06	0.9723
กากกาแฟ	23.15	0.39	3.24	0.9233



ภาพที่ 12 ไอโซเทอมโมเดลแบบ Freundlich ของการดูดซับ Cr(VI) ด้วย (ก) กากชา และ (ข) กากกาแฟ เมื่อดำเนินการทดลองที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ด้วยการเขย่าที่ความเร็ว 250 รอบต่อนาที ที่ค่าพีเอช เท่ากับ 2.0 และใช้ตัวดูดซับเท่ากับ 2 กรัมต่อลิตร

4.6 การศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับ

การศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับที่อธิบายถึงอัตราเร็วในการดูดซับนั้นเป็นปัจจัยสำคัญที่จะใช้ในการออกแบบกระบวนการดูดซับต่อไป ซึ่งค่าจลนศาสตร์ในการดูดซับนี้จะขึ้นกับลักษณะทางกายภาพและเคมีของตัวดูดซับรวมทั้งกระบวนการเคลื่อนย้ายมวล (mass transfer process) ของสารที่ทำการศึกษา (Wang et al., 2005) ข้อมูลที่ได้จากการทดลองจะใช้ในการคาดเดาจลนศาสตร์ของการดูดซับ Cr(VI) ที่เกิดขึ้นเมื่อใช้ตัวดูดซับทั้งสองชนิดได้ ในการทดลองนี้ได้นำข้อมูลที่ได้จากการทดลองมาวิเคราะห์โดยใช้โมเดลทางจลนศาสตร์จำนวน 3 โมเดลคือ pseudo-first-order model, pseudo-second-order models และ intra-particle diffusion model ซึ่งจะดูความสอดคล้องของผลการทดลองกับโมเดลจากค่า R^2 ที่เข้าใกล้ 1 ร่วมกับความใกล้เคียงของค่าความจุในการดูดซับที่ได้จากการทดลองและที่ได้จากการคำนวณที่ระบุโดยค่า MPSD

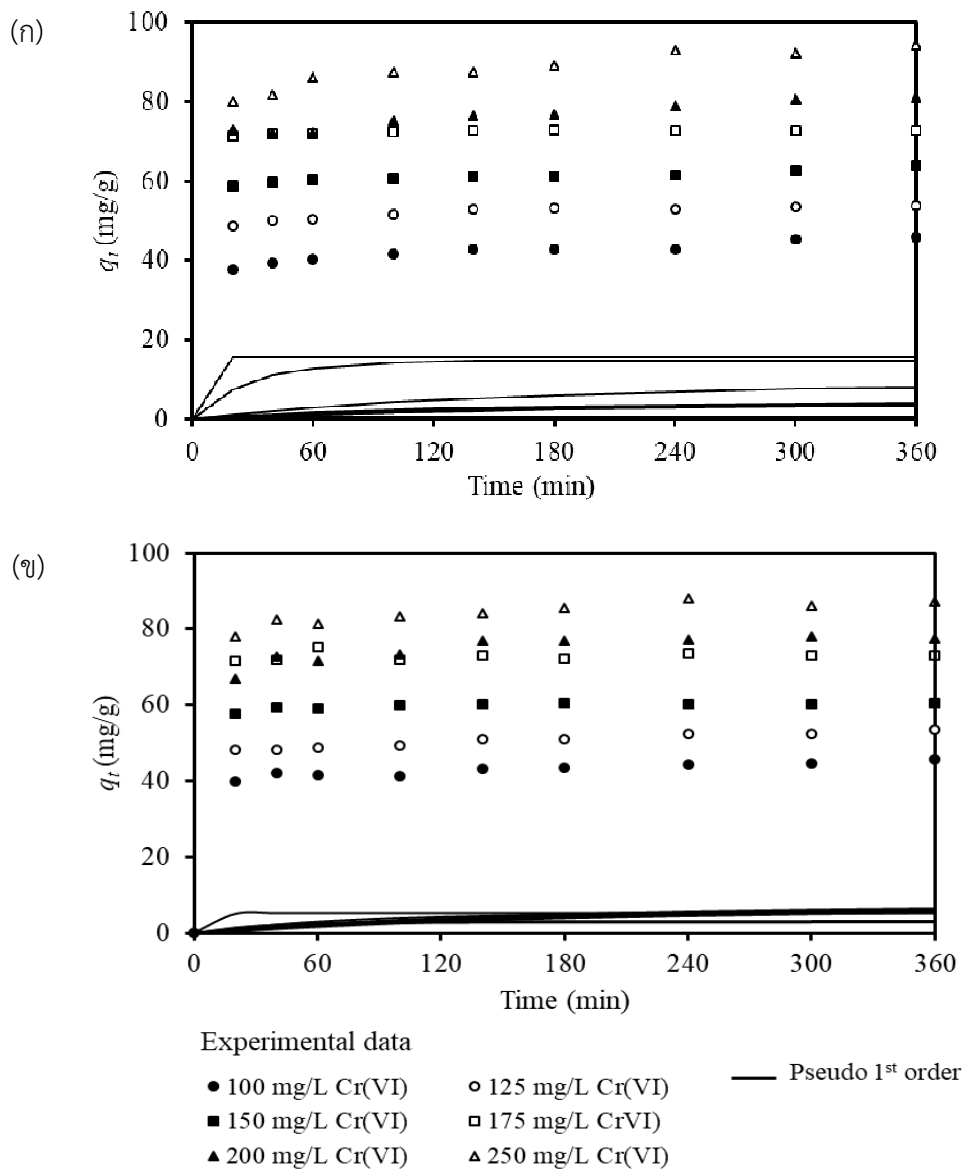
4.6.1 Pseudo-first-order model

โมเดลนี้ใช้อธิบายบนข้อเท็จจริงที่ว่า การเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นของ Cr(VI) ในแต่ละช่วงเวลานั้นจะเป็นสัดส่วนกับประสิทธิภาพในการดูดซับ เมื่อนำผลการทดลองมาสร้างกราฟของ pseudo-first-order model ได้กราฟดังแสดงในภาพที่ 13 ซึ่งพบว่าปริมาณของ Cr(VI) ที่ถูกดูดซับบนตัวดูดซับทั้งสองชนิดจะเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ ที่ทุกช่วงเวลาที่ทำการศึกษา โดยความสามารถในการดูดซับหรือค่า q_t (mg/g) จะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของ Cr(VI) ที่ใช้และอัตราเร็วในการดูดซับจะค่อยๆ ลดลงและเข้าสู่สมดุลตามเวลาที่ทำการศึกษา แต่ผลการทดลองที่ได้ให้ค่าที่แตกต่างค่อนข้างมากกับค่าตามทฤษฎี (ค่าที่คำนวณ) และเมื่อทำการสร้างกราฟเส้นตรงตามสมการของโมเดลที่ได้จากการพล็อตค่า $\log(q_e - q_t)$ และ t (ภาพที่ 14) และคำนวณค่า k_1 (pseudo-first-order rate constant) ให้ค่า R^2 แสดงดังตารางที่ 8 ซึ่งแสดงให้เห็นถึงความไม่สอดคล้องของผลการทดลองที่ได้กับค่าทางทฤษฎี โดยสามารถยืนยันได้จากค่า MPSD ซึ่งมีค่าสูงที่ระบุถึงความแตกต่างของค่า q_t ที่ได้จากทดลองและจากการคำนวณ ด้วยเหตุนี้จึงสรุปว่าผลการทดลองไม่สอดคล้องกับ pseudo-first-order model

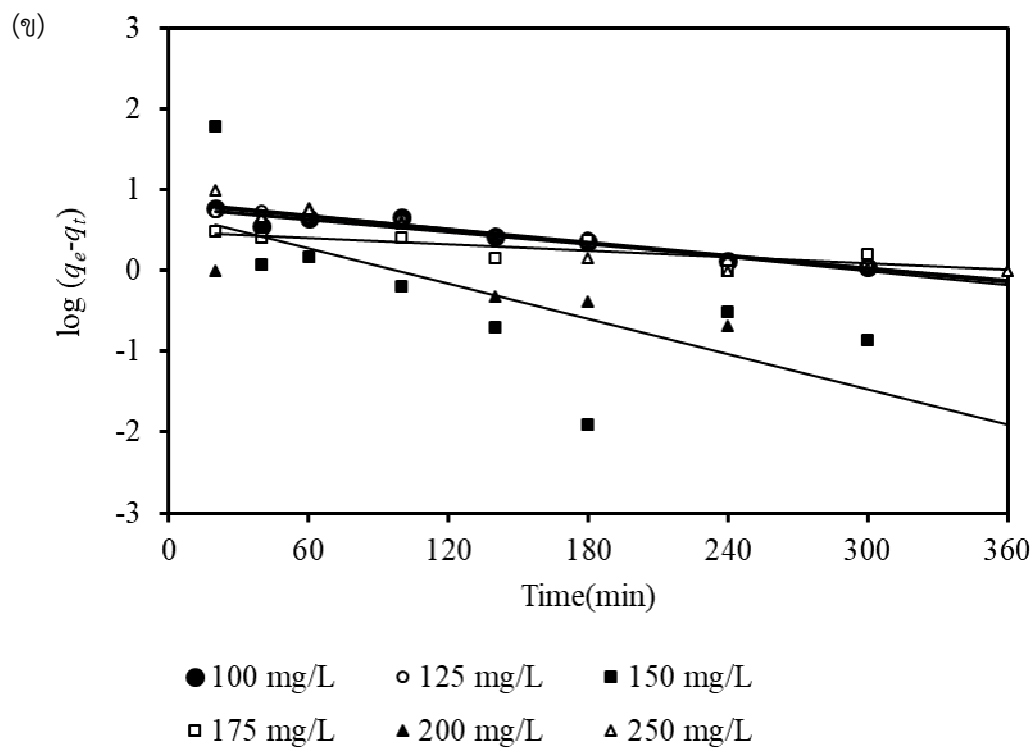
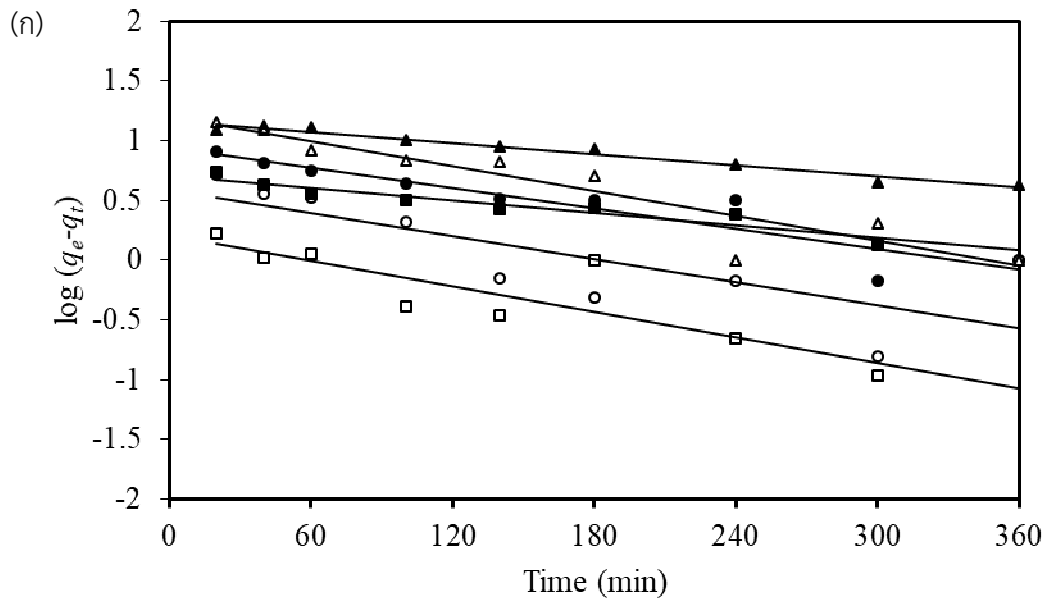
4.6.2 Pseudo-second-order model

Pseudo-second-order model เป็นโมเดลที่ใช้อธิบายการดูดซับเชิงเคมี (chemisorption) ที่เกิดขึ้นระหว่างตัวดูดซับกับสาร ซึ่งการสร้างกราฟของโมเดล (ภาพที่ 15) แสดงให้เห็นถึงความสอดคล้องของผลการทดลองกับค่าทางทฤษฎี และเมื่อคาดเด้อัตราเร็วทางจลนศาสตร์ของการดูดซับผ่านสมการเส้นตรงของโมเดลและกราฟเส้นตรงระหว่างค่า t/q_t และ t (ภาพที่ 16) ที่มีความชันคือ $1/k_2 q_e^2$ และจุดตัดแกนคือ $1/q_e$ ให้ค่าคงที่ของโมเดล (q_e และ k_2) สรุปได้ดังตารางที่ 9 จากผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นถึงความสอดคล้องของผลการทดลองกับค่าทางทฤษฎี จากค่า $R^2 > 0.99$ และความใกล้เคียงกันของค่า $q_{e, exp}$ และ $q_{e, cal}$ โดยค่า R^2 ที่ต่ำที่สุดคือ 0.991 ซึ่งยังคงเป็นค่าที่ดีกว่าค่าที่ได้จาก pseudo-first-order model นอกจากนี้ค่า MPSD ที่น้อยกว่า 10 ยังระบุถึงความใกล้เคียงกันของ $q_{e, exp}$ และ $q_{e, cal}$ อีกด้วย ผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่าการดูดซับ Cr(VI) ของกากขี้และกากกาแพนนั้นสอดคล้องกับ pseudo second-order model ซึ่งสามารถระบุได้ว่าเกิดการ

ดูดซับเชิงเคมีและเป็นขั้นตอนจำกัดความเร็ว (rate-limiting step) ซึ่งให้ผลที่คล้ายกับผลการดูดซับ Cr(VI) ที่เกิดขึ้นกับตัวดูดซับที่เป็นไม้มะขาม (Acharya et al., 2009) และผลิตภัณฑ์ร่วมของธัญพืช (cereal by-products) (Arris et al., 2016) รวมทั้งผลการดูดซับโลหะหนักที่เกิดขึ้นบนกากชาอีกด้วย (Ghasemi et al., 2017)



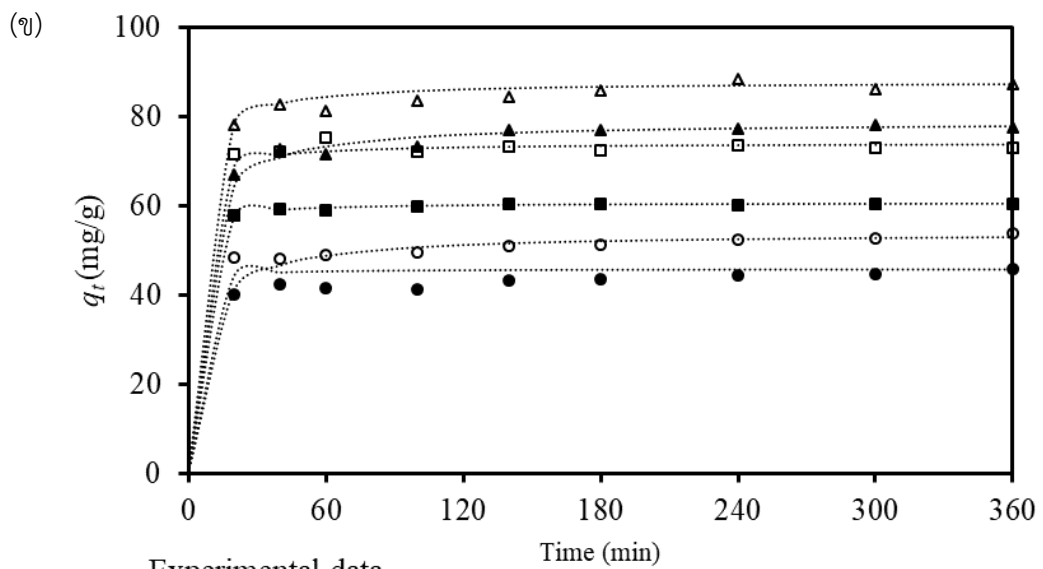
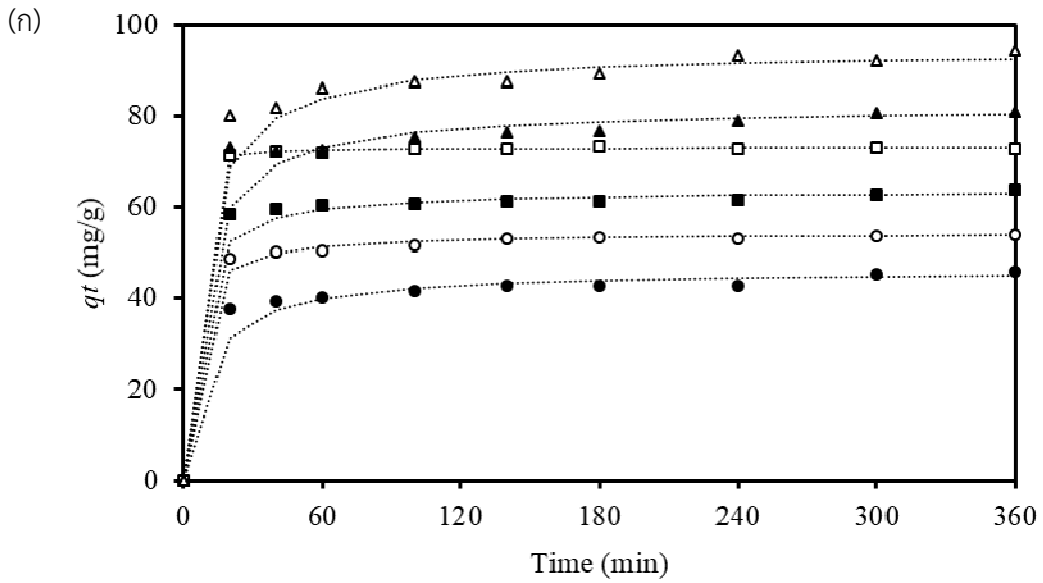
ภาพที่ 13 กราฟจลนศาสตร์แบบ Pseudo-first-order สำหรับการดูดซับ Cr(VI) ด้วย (ก) กากชา และ (ข) กากกาแฟ ที่ความเข้มข้นโครเมียมต่างกัน สัญลักษณ์ระบุถึงค่าที่ได้จากการทดลองและเส้นตรงคือค่าทางทฤษฎี (ค่าที่ได้จากการคำนวณ) จากโมเดล เมื่อดำเนินการทดลองที่ค่าพีเอชเท่ากับ 2.0 ความเร็วในการเขย่าเท่ากับ 250 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวดูดซับเท่ากับ 2 กรัมต่อลิตร



ภาพที่ 14 กราฟจลนศาสตร์แบบเส้นตรงของ Pseudo-first-order model สำหรับการดูดซับ Cr(VI) ด้วย (ก) กากชา และ (ข) กากกาแฟ ที่ความเข้มข้นโครเมียมต่างกัน สัญลักษณ์ระบุถึงค่าที่ได้จากการทดลองและเส้นตรงคือค่าทางทฤษฎี (ค่าที่ได้จากการคำนวณ) จากโมเดล เมื่อดำเนินการทดลองที่ค่าพีเอชเท่ากับ 2.0 ความเร็วในการเขย่าเท่ากับ 250 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวดูดซับเท่ากับ 2 กรัมต่อลิตร

ตารางที่ 8 ค่าคงที่ทางจลนศาสตร์ของ Pseudo-first-order model สำหรับการดูดซับ Cr(VI) ด้วยกากชาและกากกาแฟ

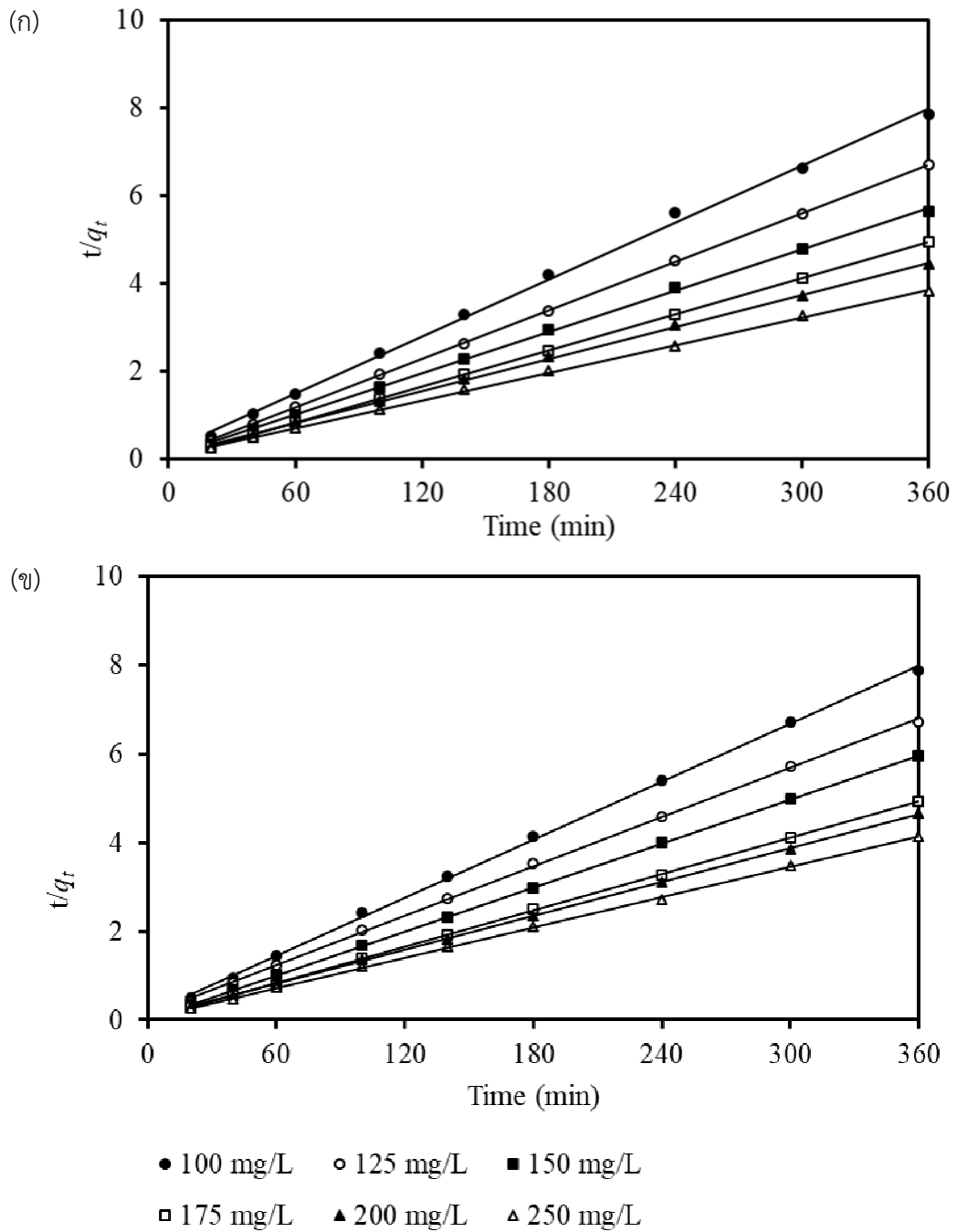
ตัวดูดซับ	ค่าจากการทดลอง			ค่าคงที่ของ Kinetic model, R ² และ MPSD		
	[Cr(VI)] (mg/L)	q _e (exp.) (mg/g)	q _e (cal.) (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	MPSD
กากชา	100	45.78	8.89	0.0064	0.8658	119.08
	125	53.63	8.89	0.0074	0.6092	128.37
	150	60.44	8.89	0.0039	0.9046	129.58
	175	73.02	1.62	0.0083	0.6092	133.04
	200	77.42	14.77	0.0345	0.9695	110.98
	250	87.10	15.78	0.0078	0.8738	110.05
กากกาแฟ	100	45.93	6.09	0.0058	0.9199	124.51
	125	53.78	6.80	0.0062	0.9588	124.62
	150	63.96	5.12	0.1658	0.4665	122.69
	175	72.81	3.00	0.0299	0.5580	129.31
	200	81.05	5.39	0.0131	0.5958	127.19
	250	94.22	7.19	0.0064	0.8752	127.96



Experimental data

- 100 mg/L Cr(VI) ○ 125 mg/L Cr(VI)
- 150 mg/L Cr(VI) □ 175 mg/L Cr(VI) Pseudo 2nd order
- ▲ 200 mg/L Cr(VI) △ 250 mg/L Cr(VI)

ภาพที่ 15 กราฟจลนศาสตร์แบบ Pseudo-second-order สำหรับการดูดซับ Cr(VI) ด้วย (ก) กากชา และ (ข) กากกาแฟ ที่ความเข้มข้นโครเมียมต่างกัน สัญลักษณ์ระบุถึงค่าที่ได้จากการทดลองและเส้นประคือค่าทางทฤษฎี (ค่าที่ได้จากการคำนวณ) จากโมเดล เมื่อดำเนินการทดลองที่ค่าพีเอชเท่ากับ 2.0 ความเร็วในการเขย่าเท่ากับ 250 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวดูดซับเท่ากับ 2 กรัมต่อลิตร



ภาพที่ 16 กราฟจลนศาสตร์แบบเส้นตรงของ Pseudo-second-order model สำหรับการดูดซับ Cr(VI) ด้วย (ก) กากชา และ (ข) กากกาแฟ ที่ความเข้มข้นโครเมียมต่างกัน สัญลักษณ์ระบุถึงค่าที่ได้จากการทดลองและเส้นตรงคือค่าทางทฤษฎี (ค่าที่ได้จากการคำนวณ) จากโมเดล เมื่อดำเนินการทดลองที่ค่าพีเอชเท่ากับ 2.0 ความเร็วในการเขย่าเท่ากับ 250 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวดูดซับเท่ากับ 2 กรัมต่อลิตร

ตารางที่ 9 ค่าคงที่ทางจลนศาสตร์ของ Pseudo-second-order model สำหรับการดูดซับ Cr(VI) ด้วยกากชาและกากกาแฟ

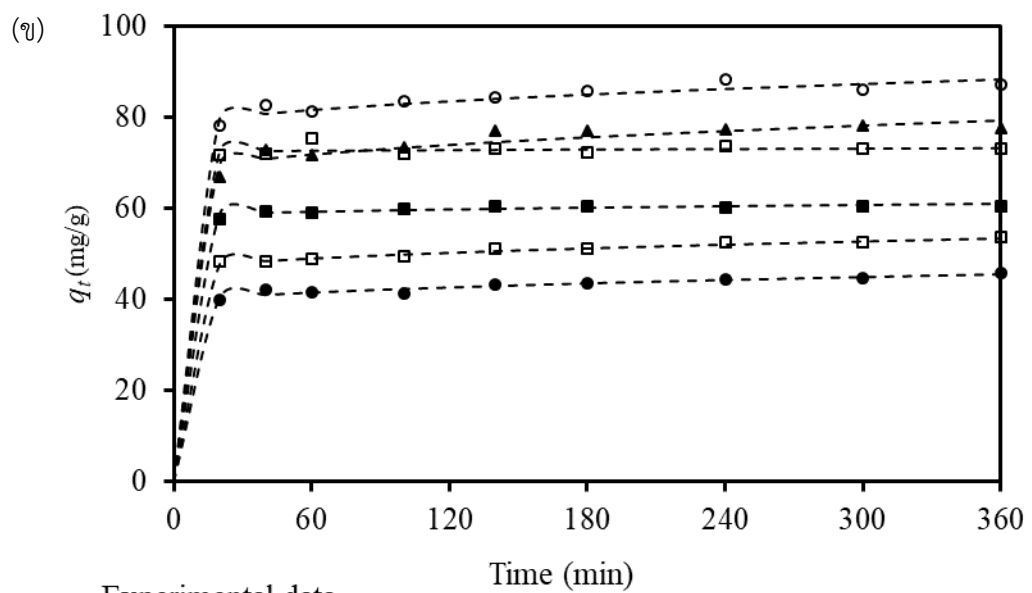
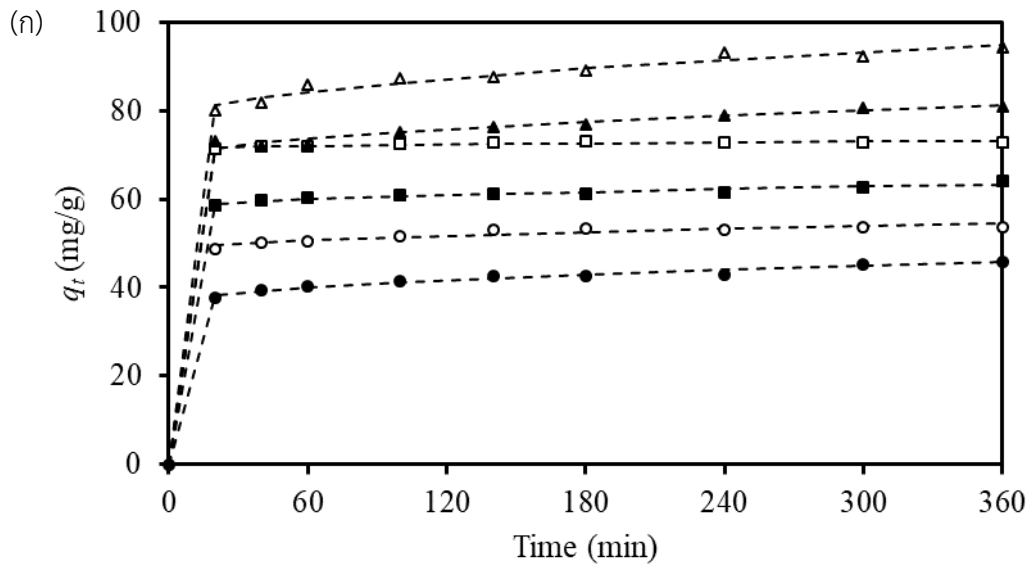
ตัวดูดซับ	ค่าจากการทดลอง			ค่าคงที่ของ Kinetic model, R ² และ MPSD		
	[Cr(VI)] (mg/L)	q _e (exp.) (mg/g)	q _e (cal.) (mg/g)	k ₂ (min ⁻¹)	R ²	MPSD
กากชา	100	45.93	45.87	0.0313	0.9980	8.44
	125	53.78	53.76	0.0030	0.9990	2.61
	150	63.96	60.61	0.0148	0.9940	5.05
	175	72.81	74.07	0.0087	1.0000	0.39
	200	81.05	78.74	0.0028	0.9993	8.45
	250	94.22	87.72	0.0029	0.9992	6.79
กากกาแฟ	100	45.78	46.30	0.0022	0.9910	9.44
	125	53.63	54.35	0.0051	0.9940	7.14
	150	60.44	63.69	0.0037	1.0000	0.57
	175	73.02	72.99	0.0272	0.9960	2.76
	200	77.42	81.97	0.0017	0.9998	2.72
	250	87.10	94.34	0.0014	0.9996	2.41

4.6.3 Intra-particle diffusion model

เนื่องจากการเคลื่อนย้ายไอออนของ Cr(VI) สู่พื้นผิวของตัวดูดซับสามารถเกิดขึ้นได้หลายขั้นตอน ได้แก่ การแพร่ผ่านชั้นฟิล์มหรือการแพร่จากภายนอก (external diffusion) การแพร่ผ่านรูพรุน (pore diffusion) การแพร่ผ่านพื้นผิว (surface diffusion) และการดูดซับบนพื้นผิวรูพรุน (pore surface) หรือการรวมกันหลายขั้นตอน นอกจากนี้การดูดซับในระบบแบบ batch ที่มีการใช้ไบพัตควมอย่างรวดเร็วยังอาจทำให้เกิดการแพร่ของมวล (diffusive mass transfer) ด้วยค่าคงที่การแพร่ (diffusion coefficient) ที่ต่างกันได้ ทำให้การทดลองนี้นำสมการของ Morris-Weber ซึ่งใช้ประเมินชนิดของการแพร่ผ่านค่าคงที่ของการแพร่ (intra-particle diffusion rate constant หรือ k_{id}) มาใช้ เมื่อสร้างกราฟระหว่าง q_t และเวลาที่เกิดการแพร่ (ภาพที่ 17) ตามโมเดล และกราฟเส้นตรงระหว่าง q_t และ $t^{0.5}$ (ภาพที่ 18) พบว่ากราฟไม่ผ่านจุดเริ่มต้น แสดงให้เห็นว่าการแพร่ของ Cr(VI) เข้าสู่ตัวดูดซับทั้งสองชนิดมีอัตราการเคลื่อนย้ายมวลในขั้นแรกและขั้นสุดท้ายของการดูดซับที่แตกต่างกัน และยังสามารถระบุได้ว่าการแพร่ภายในอนุภาคนั้นไม่ใช่ขั้นตอนจำกัดความเร็วที่เกิดขึ้น แม้ว่าค่า R^2 ที่หาได้จากโมเดลนี้จะสูงกว่าของ pseudo-first-order model (ตารางที่ 10) แต่ค่า R^2 ที่ได้จากของ pseudo-second-order model ก็มีค่าเข้าใกล้ 1 มากกว่า ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าผลการทดลองที่ได้ใกล้เคียงกับ pseudo-second-order model มากกว่าอีกสองโมเดล ซึ่งให้ผลสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ SEM-EDS และ FTIR ที่แสดงถึงความเป็นไปได้ของการดูดซับบนพื้นผิวมากกว่าการดูดซับเข้าสู่ภายในของอนุภาคหลังจากการเกิดการแพร่นั้นเอง

4.7 การทดลองในถังปฏิกรณ์ที่บรรจุตัวดูดซับ

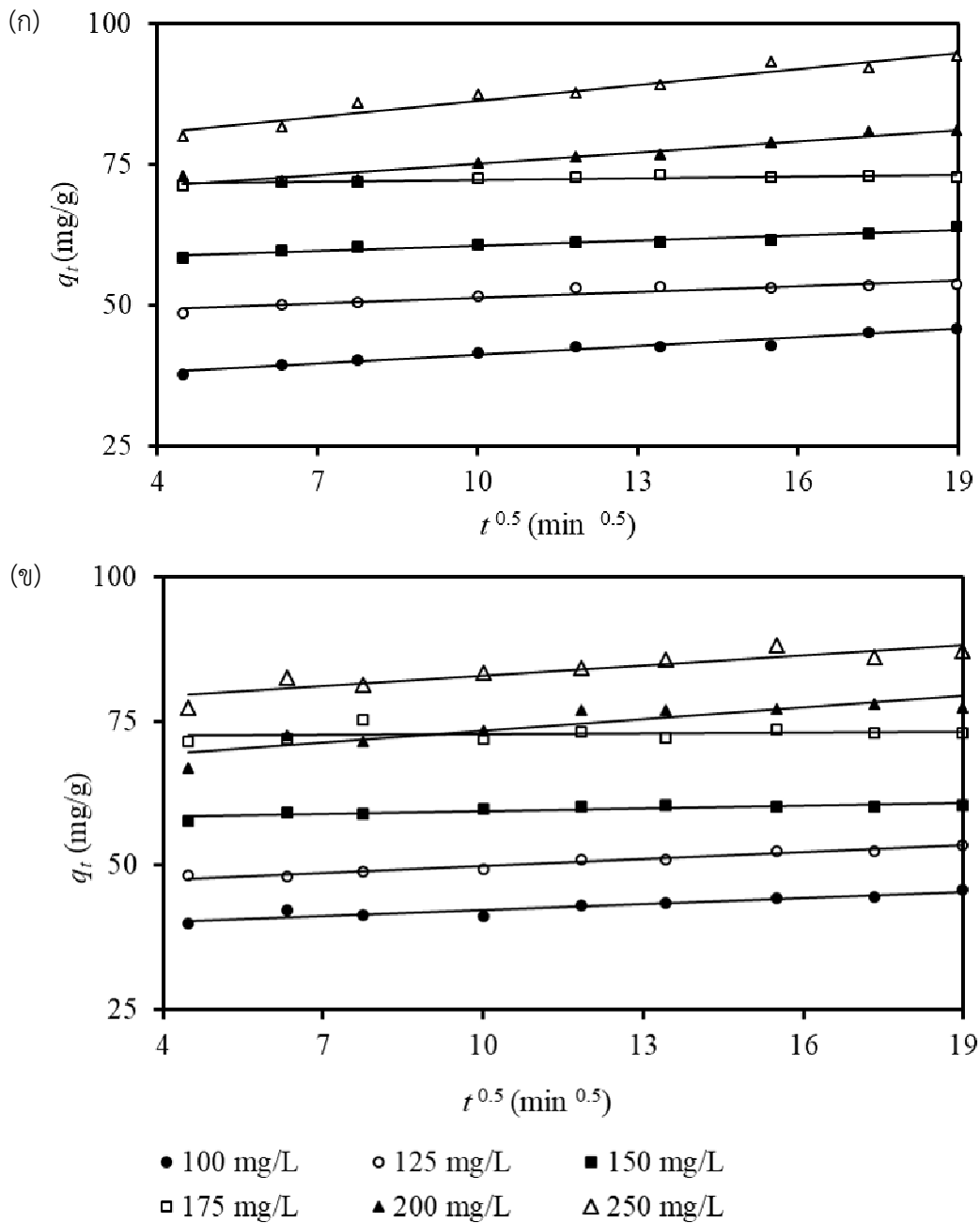
จากผลการทดลองทางจลนศาสตร์และไอโซเทอมที่สมดุลของการดูดซับ ที่ระบุว่าไอออนของ Cr(VI) จะดูดซับบนกากชาและกากกาแฟผ่านการดูดซับแบบหลายชั้น จึงได้ดำเนินการทดลองต่อเมื่อทำระบบแบบต่อเนื่องโดยเลือกกากชาเป็นตัวดูดซับต้นแบบและเดินระบบในถังปฏิกรณ์ขนาด 100 ลิตร ที่บรรจุกากชาจำนวน 200 กรัม ไว้ภายในถังกรอง เดินระบบการดูดซับ Cr(VI) แบบต่อเนื่องเป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยการเติมโครเมียมเริ่มต้นเข้าระบบที่ความเข้มข้นต่างกัน 40-100 มิลลิกรัมต่อลิตร ในน้ำเสียสังเคราะห์ ทำการเดินระบบที่อุณหภูมิห้อง (28-30 องศาเซลเซียส) ที่ค่าพีเอชเท่ากับ 2.0 และอัตราการไหลเริ่มต้น 300 มิลลิกรัมต่อนาที วัดประสิทธิภาพของกากชาในการเป็นตัวดูดซับของถังปฏิกรณ์จากกราฟเบรคทรู (breakthrough curve) ของการดูดซับที่ความเข้มข้น Cr(VI) ต่างกัน (ภาพที่ 19) ซึ่งจะเห็นว่าการขนส่ง Cr(VI) จะลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นในการเข้าสู่ระบบ ที่เป็นเช่นนี้อาจเนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของปริมาณไอออน Cr(VI) ที่จะถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับ โดยจากผลการทดลองพบค่าเวลาเบรคทรู (breakthrough time) ของการดูดซับที่เวลา 30 นาที เมื่อใช้ Cr(VI) เริ่มต้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นถึงความเป็นไปได้ในการนำกากชามาใช้เป็นตัวดูดซับเพื่อกำจัด Cr(VI) เนื่องจากสามารถกำจัด Cr(VI) ความเข้มข้นสูงได้อย่างสมบูรณ์ภายในเวลาอันสั้น



Experimental data

- 100 mg/L Cr(VI)
- 150 mg/L Cr(VI)
- ▲ 200 mg/L Cr(VI)
- 125 mg/L Cr(VI)
- ▣ 175 mg/L Cr(VI)
- 250 mg/L Cr(VI)
- Intra-particle diffusion

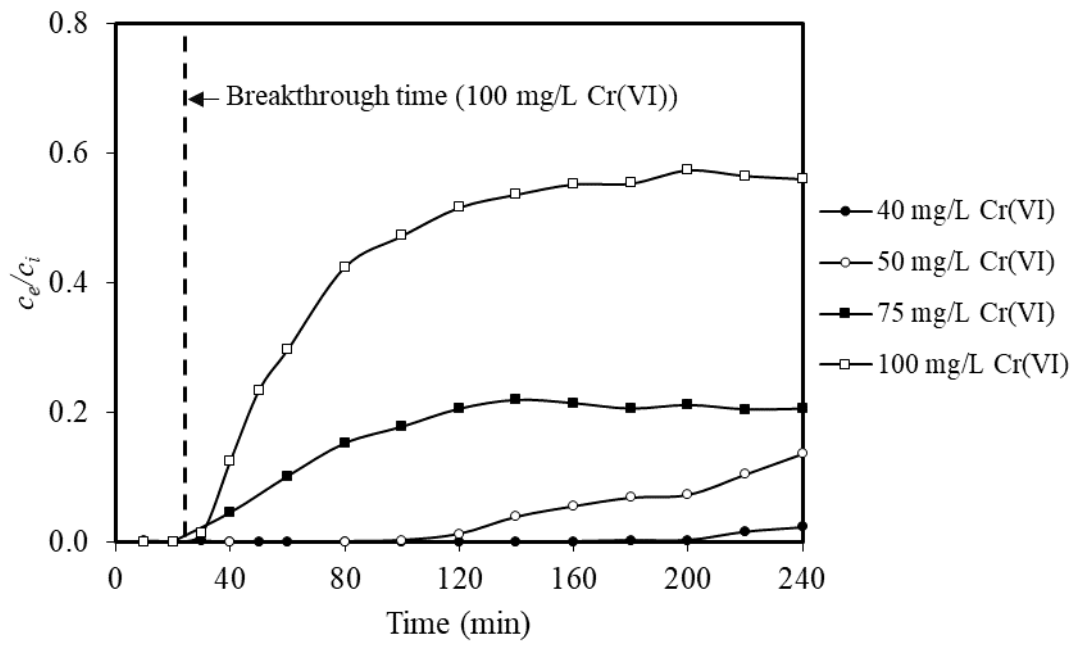
ภาพที่ 17 กราฟจลนศาสตร์แบบ Intra-particle diffusion สำหรับการดูดซับ Cr(VI) ด้วย (ก) กากชา และ (ข) กากกาแฟ ที่ความเข้มข้นโครเมียมต่างกัน สัญลักษณ์ระบุถึงค่าที่ได้จากการทดลองและเส้นขีดคือค่าทางทฤษฎี (ค่าที่ได้จากการคำนวณ) จากโมเดล เมื่อดำเนินการทดลองที่ค่าพีเอชเท่ากับ 2.0 ความเร็วในการเขย่าเท่ากับ 250 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวดูดซับเท่ากับ 2 กรัมต่อลิตร



ภาพที่ 18 กราฟจลนศาสตร์แบบเส้นตรงของ Intra-particle diffusion model สำหรับการดูดซับ Cr(VI) ด้วย (ก) กากชา และ (ข) กากกาแฟ ที่ความเข้มข้นโครเมียมต่างกัน สัญลักษณ์ระบุถึงค่าที่ได้จากการทดลองและเส้นตรงคือค่าทางทฤษฎี (ค่าที่ได้จากการคำนวณ) จากโมเดล เมื่อดำเนินการทดลองที่ค่าพีเอชเท่ากับ 2.0 ความเร็วในการเขย่าเท่ากับ 250 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวดูดซับเท่ากับ 2 กรัมต่อลิตร

ตารางที่ 10 ค่าคงที่ทางจลนศาสตร์ของ Intra-particle diffusion model สำหรับการดูดซับ Cr(VI) ด้วยกากชาและกากกาแฟ

ตัวดูดซับ	ค่าจากการทดลอง			ค่าคงที่ของ Kinetic model, R ² และ MPSD		
	[Cr(VI)] (mg/L)	q _e (exp.) (mg/g)	k _{id} (min ⁻¹)	θ	R ²	MPSD
กากชา	100	45.78	0.5144	36.0200	0.9538	1.91
	125	53.63	0.3450	47.9350	0.8867	1.68
	150	60.44	0.3024	57.5660	0.9205	0.02
	175	73.02	0.0999	71.2930	0.7309	0.59
	200	77.42	0.6671	68.4620	0.9409	1.63
	250	87.10	0.9443	76.8730	0.9402	1.93
กากกาแฟ	100	45.93	0.3568	38.727	0.8949	2.07
	125	53.78	0.3938	45.968	0.9691	0.99
	150	63.96	0.1565	57.8570	0.7296	1.15
	175	72.81	0.0506	72.246	0.0536	2.03
	200	81.05	0.6671	66.676	0.8035	3.26
	250	94.22	0.5973	76.966	0.8196	2.19



ภาพที่ 19 กราฟ Breakthrough สำหรับการดูดซับโครเมียมบนกากชาที่ความเข้มข้นโครเมียมเริ่มต้นต่างกัน

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทดลองนำกากชาและกากกาแฟมาใช้เป็นตัวดูดซับทางเลือกราคาถูกสำหรับการกำจัด Cr(VI) จากน้ำเสียสังเคราะห์โดยทำการทดสอบในระบบแบบ batch ผลการทดสอบการดูดซับที่สภาวะสมดุลพบข้อมูลการทดลองที่ตรงกับไอโซเทอมโมเดลแบบ Freundlich โดยให้ค่า R^2 ที่สูงคือ $R^2 = 0.97$ เมื่อใช้กากชา และ $R^2 = 0.92$ เมื่อใช้กากกาแฟ มากกว่าไอโซเทอมโมเดลแบบ Langmuir ที่ให้ค่า $R^2 = 0.89$ เมื่อใช้กากชา และ $R^2 = 0.86$ เมื่อใช้กากกาแฟ เมื่อศึกษาจลนศาสตร์ในการดูดซับ Cr(VI) โดยใช้ตัวดูดซับทั้งสองชนิด พบผลการทดลองสอดคล้องกับจลนศาสตร์โมเดลแบบ pseudo-second-order ซึ่งให้ค่า R^2 และค่า MPSD ที่ดี โดยพบค่าความจุในการดูดซับสูงสุดของกากชาเท่ากับ 94.34 mg/g และของกากกาแฟคือ 87.72 mg/g เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDS พบการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนในลักษณะปรากฏบนผิวของทั้งกากชาและกากกาแฟภายหลังการดูดซับ Cr(VI) และสามารถสังเกตเห็นตะกอนของโครเมียมบนผิวของตัวดูดซับด้วย เมื่อทำการศึกษาโดยเทคนิค FTIR พบการเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชันบนผิวของตัวดูดซับ คือ CH stretching ถูกแทนที่ด้วย CH bending ภายหลังเกิดการดูดซับด้วยกากชา เมื่อศึกษาการนำตัวดูดซับมาใช้ซ้ำ พบว่าตัวดูดซับทั้งสองชนิดสามารถนำมาใช้ซ้ำได้สามครั้งโดยยังคงรักษาประสิทธิภาพในการดูดซับได้สูงกว่าร้อยละ 70 เมื่อทำการศึกษาโดยใช้ระบบต่อเนื่องขนาดใหญ่ขนาด 100 ลิตร ที่ออกแบบให้มีลักษณะเป็นถังปฏิกรณ์แบบคอลัมน์ที่บรรจุกากชาเป็นตัวดูดซับไว้ภายในพบการดูดซับอย่างสมบูรณ์ของ Cr(VI) ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 mg/L ในน้ำเสียสังเคราะห์ภายในเวลา 30 นาทีของการเดินระบบ ผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นถึงศักยภาพของกากชาและกากกาแฟที่สามารถนำมาใช้เป็นตัวดูดซับทางเลือกราคาถูกสำหรับการกำจัดน้ำเสียที่พบการปนเปื้อนของ Cr(VI) ต่อไปในอนาคต

บทที่ 6

ผลผลิต (Output) ที่เกิดจากงานวิจัย

โครงการวิจัยนี้ได้รับนิสิตระดับปริญญาโท เข้าร่วมโครงการจำนวน 1 คน คือ นางสาวชिरาภรณ์ เชิดชู โดยดำเนินการวิจัยในหัวข้อวิทยานิพนธ์เรื่อง “Removal of hexavalent chromium from synthetic wastewater by adsorption on coffee ground and mixed waste tea” ซึ่งนิสิตได้สำเร็จการศึกษาแล้ว จากหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมชีวภาพ (นานาชาติ) รวมทั้งเนื้อหาบางส่วนของ รายงานวิจัยนี้ได้ดำเนินการเผยแพร่ในวารสารวิจัยระดับนานาชาติ ซึ่งขณะนี้อยู่ในขั้นตอนแก้ไขบทความ (Revision) เพื่อตอบรับตีพิมพ์ และได้มีการนำเสนอผลงานวิจัยในที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ ที่มีคณะกรรมการกลั่นกรอง โดยได้เผยแพร่ในรายงานสืบเนื่องจากการประชุม (Full proceeding) และรวมเล่ม บทคัดย่อ (Abstract book) รายละเอียดดังนี้

1. Cherdchoo, W., Nithettham, S., and Charoenpanich, J. Removal of Cr(VI) from synthetic wastewater by adsorption onto coffee ground and mixed waste tea. (อยู่ในขั้นตอนแก้ไขบทความ).
2. Cherdchoo, W., Nithettham, S., and Charoenpanich, J. 2018. Removal of Cr(VI) from synthetic wastewater by adsorption on mixed waste tea. *Program and Abstracts of The 6th International Conference on Biochemistry and Molecular Biology, June 20-22, Rayong Resort, Rayong, Thailand.* (Poster presentation).
3. Cherdchoo, W., Nithettham, S., and Charoenpanich, J. 2017. Removal of Cr (VI) from synthetic wastewater by adsorption on waste tea. In Proceedings of the 29th Annual Meeting of the Thai Society for Biotechnology and International Conference, November 23-25, Swissôtel Le Concorde, Bangkok, Thailand. pp. EB71-EB80. (Poster presentation).
4. Cherdchoo, W., Tani, A., and Charoenpanich, J. 2016. Removal of Cr (VI) from synthesis wastewater by adsorption on coffee grounds. In Proceedings of the 2nd Joint Seminar Core to Core Program A. Advanced Research Networks “Establishment of an international research core for new bio-research fields with microbes from tropical areas (World-class research hub of tropical microbial resources and their utilization)”, November 14-15, Chonburi, Thailand. (Poster presentation).

บรรณานุกรม

- กรมโรงงานอุตสาหกรรม. (2549). คู่มือมาตรฐานการตรวจสอบโรงงานฟอกหนัง. สำนักโรงงานอุตสาหกรรม
รายสาขา 2. กรมโรงงานอุตสาหกรรม. 75 หน้า.
- Acharya, J., Sahu, J. N., Sahoo, B. K., Mohanty, C. R., Meikap, B. C. (2009). Removal of
chromium(VI) from wastewater by activated carbon developed from *Tamarind wood*
activated with zinc chloride. *Chemical Engineering Journal*. 150 (1): 25-39.
- Adeel, S. S., Wajid, A., Hussain, S., Malik, F., Sami, Z., Ul-Haq, I., Hameed, A., Channa, R. A.
(2012). Recovery of chromium from the tannery wastewater by use of *Bacillus subtilis*
in Gujranwala, Pakistan. *IOSR Journal of Pharmacy and Biological Sciences*. 2 (2): 36-
45.
- Ahluwalia, S. S., Goyal, D. (2005). Removal of heavy metals by waste tea leaves from
aqueous solution. *Engineering in Life Sciences*. 5 (2): 158-162.
- Aksu, Z., Balibek, E. (2007). Chromium (VI) biosorption by dried *Rhizopus arrhizus*: Effect of
salt (NaCl) concentration on equilibrium and kinetic parameters. *Journal of Hazardous*
Materials. 145 (1): 210-220.
- American Public Health Association. (1989). Water Environment Federation Standard methods
for the examination of water and wastewater.
- Amin, A. S., Kassem, M. A. (2012). Chromium speciation in environmental samples using a
solid phase spectrophotometric method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and*
Biomolecular Spectroscopy. 96: 541-547.
- Anger, G., Halstenberg, J., Hochgeschwender, K., Scherhag, C., Korallus, U., Knopf, H.,
Ohlinger, M. (2005). Chromium compounds. *Ullmann's encyclopedia of industrial*
chemistry. 252.
- Arris, S., Lehocine, M. B., Meniai, A. H. (2016). Sorption study of chromium sorption from
wastewater using cereal by-products. *International Journal of Hydrogen Energy*. 41
(24): 10299-10310.
- Babel, S., Kurniawan, T. A. (2004). Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut
shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents
and/or chitosan. *Chemosphere*. 54 (7): 951-967.
- Bai, R. S., Abraham, T. E. (2002). Studies on enhancement of Cr(VI) biosorption by chemically
modified biomass of *Rhizopus nigricans*. *Water Research*. 36 (5): 1224-1236.
- Ballesteros, L. F., Teixeira, J. A., Mussatto, S. I. (2014). Chemical, functional, and structural
properties of spent coffee grounds and coffee silverskin. *Food and Bioprocess*
Technology. 7 (12): 3493-3503.
- Bryson, P.D. (1996). *Comprehensive reviews in toxicology: for emergency clinicians*. CRC press.
318.

- Buljan, J., Kral, I., Clonfero, G., Bosnić, M. Schmel F. (2011). Introduction to treatment of tannery effluents. United Nations Industrial Development Organization (UNIDO), Vienna.
- Chaudry, M. A., Ahmad, S., Malik, M. T. (1998). Supported liquid membrane technique applicability for removal of chromium from tannery wastes. *Waste Management*. 17 (4): 211-218.
- Cornelis, R., Caruso, J. A., Crews, H., Heumann, K. G. (2005). Handbook of elemental speciation II: species in the environment, food, medicine and occupational health. John Wiley & Sons. 254.
- Dada, A. O., Olalekan, A. P., Olatunya, A. M., Dada, O. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} unto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*. 3 (1): 38-45.
- Dadrasnia, A., Chuan Wei, K. S., Shahsavari, N., Azirun, M. S., Ismail, S. (2015). Biosorption potential of *Bacillus salmalaya* strain 139SI for removal of Cr (VI) from aqueous solution. *International Journal of Environmental Research and Public health*. 12 (12): 15321-15338.
- Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mer'eb, M. (2002). Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Advances in Environmental Research*. 6 (4): 533-540.
- Dayan, A. D., Paine, A. J. (2001). Mechanisms of chromium toxicity, carcinogenicity and allergenicity: review of the literature from 1985 to 2000. *Human & Experimental Toxicology*. 20 (9): 439-451.
- de Gisi, S., Galasso, M., de Feo, G. (2009). Treatment of tannery wastewater through the combination of a conventional activated sludge process and reverse osmosis with a plane membrane. *Desalination*. 249 (1): 337-342.
- Department for Environment, Food and Rural Affairs and The Environment Agency (2002). Contaminants in soil: collation of toxicological data and intake values for humans. CLR9. Department for the Environment, Food and Rural Affairs and The Environment Agency, Bristol, UK.
- Dhaneshwar, R. S. (1990). Tannery wastewater treatment and disposal-state of art. *Indian Journal of Environmental Protection*. 10: 131-141.
- Dönmez, G., Aksu, Z. (2002). Removal of chromium (VI) from saline wastewaters by *Dunaliella* species. *Process Biochemistry*. 38 (5): 751-762.
- Durai, G., Rajasimman, M. (2011). Biological treatment of tannery wastewater-A review. *Journal of Environmental Science and Technology*. 4 (1): 1-17.
- Eastaugh, N., Walsh, V., Chaplin, T., Siddall, R. (2007). Pigment compendium: a dictionary of historical pigments. Routledge. 38-39.

- Focardi, S., Pepi, M., Landi, G., Gasperini, S., Ruta, M., Di Biasio, P., Focardi, S.E. (2012). Hexavalent chromium reduction by whole cells and cell free extract of the moderate halophilic bacterial strain *Halomonas* sp. TA-04. *International Biodeterioration and Biodegradation*. 66 (1): 63-70.
- Foo, K. Y., Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*. 156 (1): 2-10.
- Fouassier, J. P., Rabek, J. F. (Eds.). (1993). *Radiation curing in polymer science and technology: Practical aspects and applications* (Vol. 4). Springer Science & Business Media.
- Francis, C. A., Obratsova, A. Y., Tebo, B. M. (2002). Dissimilatory metal reduction by the facultative anaerobe *Pantoea agglomerans* SP1. *Applied and Environmental Microbiology*. 66 (2): 543-548.
- Fruchter, J. S., Cole, C. R., Williams, M. D., Vermeul, V. R., Amonette, J. E., Szecsody, J. E., Humphrey, M. D. (2000). Creation of a subsurface permeable treatment zone for aqueous chromate contamination using in situ redox manipulation. *Groundwater Monitoring and Remediation*. 20 (2): 66-77.
- Garg, U. K., Kaur, M. P., Sud, D., Garg, V. K. (2009). Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by adsorption on treated sugarcane bagasse using response surface methodological approach. *Desalination*. 249 (2): 475-479.
- Ghasemi, S., Gholami, R. M., Yazdani, M. (2017). Biosorption of heavy metal from cadmium rich aqueous solutions by tea waste as a low-cost bio-adsorbent. *Jundishapur Journal of Health Sciences*. 9 (1): e37301.
- Gnanamani, A., Kavitha, V., Radhakrishnan, N., Rajakumar, G. S., Sekaran, G., Mandal, A. B. (2010). Microbial products (biosurfactant and extracellular chromate reductase) of marine microorganism are the potential agents reduce the oxidative stress induced by toxic heavy metals. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 79 (2): 334-339.
- Goltara, A., Martinez, J., Mendez, R. (2003). Carbon and nitrogen removal from tannery wastewater with a membrane bioreactor. *Water Science and Technology*. 48 (1): 207-214.
- Gorzin, F., Bahri Rasht Abadi, M. M. (2018). Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by adsorbent prepared from paper mill sludge: Kinetics and thermodynamics studies. *Adsorption Science & Technology*. 36 (1-2): 149-169.
- Gorzin, F., Ghoreyshi, A. A. (2013). Synthesis of a new low-cost activated carbon from activated sludge for the removal of Cr(VI) from aqueous solution: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and desorption studies. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 30 (8): 1594-1602.
- Guha, H., Jayachandran, K., Maurrasse, F. (2001). Kinetics of chromium (VI) reduction by a type strain *Shewanella* alga under different growth conditions. *Environmental Pollution*. 115 (2): 209-218.

- Gupta, V. K., Shrivastava, A. K., Jain, N. (2001). Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species. *Water Research*. 35 (17): 4079-4085.
- Hamadia, N. K., Chena, X. D., Farid, M. M., Lub, M. G. Q. (2001). Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust. *Chemical Engineering Journal*. 84: 95-105.
- Hameed, B. H., Ahmad, A. A. (2009). Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*. 164 (2-3): 870-875.
- Han, X., Wong, Y. S., Wong, M. H., Tam, N. F. Y. (2007). Biosorption and bioreduction of Cr (VI) by a microalgal isolate, *Chlorella miniata*. *Journal of Hazardous Materials*. 146 (1): 65-72.
- Haydar, S., Aziz, J. A., Ahmad, M. S. (2007). Biological treatment of tannery wastewater using activated sludge process. *Pakistan Journal of Engineering and Applied Science*. 1: 61-66.
- He, M., Li, X., Liu, H., Miller, S. J., Wang, G., Rensing, C. (2011). Characterization and genomic analysis of a highly chromate resistant and reducing bacterial strain *Lysinibacillus fusiformis* ZC1. *Journal of Hazardous Materials*. 185 (2): 682-688.
- Hegazi, H. A. (2013). Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. *HBRC Journal*. 9 (3): 276-282.
- Hinteregger, C., Streichsbier, F. (1997). *Halomonas* sp., a moderately halophilic strain, for biotreatment of saline phenolic wastewater. *Biotechnology Letters*. 19: 1099-1102.
- Hossain, M. A., Kumita, M., Mori, S. (2010). SEM Characterization of the mass transfer of Cr(VI) during the adsorption on used black tea leaves. *African Journal of Pure and Applied Chemistry*. 4 (7): 135-141.
- Ishibashi, Y., Cervantes, C., Silver, S. (1990). Chromium reduction in *Pseudomonas putida*. *Applied and Environmental Microbiology*. 56 (7): 2268-2270.
- Jawahar, A. J., Chinnadurai, M., Ponselvan, J. K. S., Annadurai, G. (1998). Pollution from tanneries and options for treatment of effluent. *Industrial Journal of Environmental Protection*. 18: 672.
- Kadam, R. V. (1990). Treatment of tannery wastes. *Industrial Journal of Environmental Protection*. 10: 212.
- Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K., Namasivayam, C. (2001). Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. *Bioresources Technology*. 76: 63-65.
- Kargi, F., Uygur, A. (1997). Biological treatment of saline wastewater in a rotating biodisc contactor by using halophilic organisms. *Bioprocess and Biosystems Engineering*. 17: 81-85.

- Kaya, K., Pehlivan, E., Schmidt, C., Bahadir, M. (2014). Use of modified wheat bran for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions. *Food Chemistry*. 158: 112-117.
- Khambhaty, Y., Mody, K., Basha, S., & Jha, B. (2009). Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*. *Chemical Engineering Journal*. 145 (3): 489-495.
- Khan, S. R., Kawaja, M. A., Khan, A. M., Ghani, H., Kazmi, S. (1999). Environmental impacts and mitigation costs associated with cloth and leather exports from Pakistan. A Report on Trade and Sustainable Development Submitted by Sustainable Development Policy Institute and IUCNP to IISD Canada for the IISD/IUCN/IDRC Project on Building Capacity for Trade and Sustainable Development in Developing Countries, Islamabad.
- Kim, C., Zhou, Q., Deng, B., Thornton, E. C., Xu, H. (2001). Chromium (VI) reduction by hydrogen sulfide in aqueous media: stoichiometry and kinetics. *Environmental Science and Technology*. 35(11): 2219-2225.
- Kubo, M., Hiroe, J., Murakami, M., Fukami, H., Tachiki, T. (2001). Treatment of hypersaline-containing wastewater with salt-tolerant microorganisms. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 91 (2): 222-224.
- Kumar, R., Bishnoi, N. R., Bishnoi, K. (2008). Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution and electroplating wastewater using fungal biomass. *Chemical Engineering Journal*. 135 (3): 202-208.
- Kyzas, G. Z. (2012). Commercial coffee wastes as materials for adsorption of heavy metals from aqueous solutions. *Materials*. 5(10): 1826-1840.
- Lee, D. C., Park, C. J., Yang, J. E., Jeong, Y. H., Rhee, H. I. (2000). Screening of hexavalent chromium biosorbent from marine algae. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 54 (3): 445-448.
- Lefebvre, O., Vasudevan, N., Torrijos, M., Thanasekaran, K., Moletta, R. (2005). Halophilic biological treatment of tannery soaks liquor in a sequencing batch reactor. *Water Research*. 39: 1471-1480.
- Levankumar, L., Muthukumar, V., Gobinath, M. B. (2009). Batch adsorption and kinetics of chromium(VI) removal from aqueous solutions by *Ocimum americanum* L. seed pods. *Journal of Hazardous Materials*. 161 (2-3): 709-713.
- Lofrano, G., Meriç, S., Zengin, G. E., Orhon, D. (2013). Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: a review. *Science of the Total Environment*. 461: 265-281.
- Malik, P. (2004). Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*. 113 (1-3): 81-88.

- Malkoc, E., Nuhoglu, Y. (2007). Potential of tea factory waste for chromium (VI) removal from aqueous solutions: thermodynamic and kinetic studies. *Separation and Purification Technology*. 54 (3): 291-298.
- Mandiwana, K. L., Panichev, N., Panicheva, S. (2011). Determination of chromium(VI) in black, green and herbal teas. *Food Chemistry*. 129 (4): 1839-1843.
- Marquardt, D. W. (1963). An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*. 11 (2): 431-441.
- Moon, B. H., Seo, G. T., Lee, T. S., Kim, S. S., Yoon, C. H. (2003). Effects of salt concentration on floc characteristics and pollutants removal efficiencies in treatment of seafood wastewater by SBR. *Water Science and Technology*. 47 (1): 65-70.
- Mulani, K., Daniels, S., Rajdeo, K., Tambe, S., Chavan, N. (2013). Adsorption of chromium(VI) from aqueous solutions by coffee polyphenol-formaldehyde/acetaldehyde resins. *Journal of Polymers*. 1-11.
- Nandal, M., Hooda, R., Dhanial, G. (2014). Tea wastes as a sorbent for removal of heavy metals from wastewater. *International Journal of Current Engineering and Technology*. 4 (1): 244-247.
- Nandy, T., Kaul, S. N., Shastry, S., Manivel, W., Deshpande, C. V. (1999). Waste-water management in cluster of tanneries in Tamilnadu through implementation of common treatment plants. *Journal of Science Industrial and Research*. 58: 475-516.
- Netzer, A., Wilkinson, P., Beszedits, S. (1974). Removal of trace metals from wastewater by treatment with lime and discarded automotive tires. *Water Research*. 8: 813-817.
- Owalude, S. O., Tella, A. C. (2016). Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by adsorption on modified groundnut hull. *Beni-suef University Journal of Basic and Applied Sciences*. 5 (4): 377-388.
- Pal, A., Dutta, S., Paul, A.K. (2005). Reduction of hexavalent chromium by cell-free extract of *Bacillus sphaericus* AND 303 isolated from serpentine soil. *Current microbiology*. 51 (5): 327-330.
- Pattanapitpaisal, P., Brown, N., Macaskie, L. (2001). Chromate reduction and 16S rRNA identification of bacteria isolated from a Cr(VI)-contaminated site. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 57 (1): 257-261.
- Pillai, P., Mandge, S., Archana, G. (2011). Statistical optimization of production and tannery applications of a keratinolytic serine protease from *Bacillus subtilis* P13. *Process Biochemistry*. 46: 1110-1117.
- Pohanish, R. P. (2008). Sittig's handbook of toxic and hazardous chemicals and carcinogens. William Andrew.
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B. C., Zhang, Q. J., Zhang, W. M., Zhang, Q. X. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-Science A*. 10 (5): 716-724.

- Rajamani, S., Ramasami, T., Langerwerf, J. S. A., Schappman, J. E. (1995). Environmental management in tanneries-feasible chromium recovery and reuse system. Proceedings of the 3rd International Conference on Appropriate Waste Management Technologies for Developing Countries, (AWMTDC'95), Nagpur, India, pp: 965-969.
- Ramanujam, R. A., Ganesh, R., Kandasamy, J. (2009). Wastewater treatment technology for tanning industry. In Vigneswaran, S. ed. Water and Wastewater Treatment Technologies. Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS) Publishers, Ontario, Canada.
- Ranganathan, K. (2000). Chromium removal by activated carbons prepared from *Casurina equisetifolia* leaves. *Bioresources Technology*. 73: 99-103.
- Rao, J. R., Thanikavelan, P., Sreeram, K. J., Nair, B. U. (2002). Green route for the utilization of chrome shavings (chromium-containing solid waste) in tanning industry. *Environmental Science and Technology*. 36: 1372-1376.
- Rehman, F., Faisal, M. (2015). Toxic hexavalent chromium reduction by *Bacillus pumilis*, *Cellulosimicrobium cellulans* and *Exiguobacterium*. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*. 33 (3): 585-589.
- Rengaraj, S., Yeon, K. H., Moon, S. H. (2001). Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*. 87 (1): 273-287.
- Saifuddin, M., Kumaran, P. (2005). Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan coated oil palm shell charcoal. *Electronic Journal of Biotechnology*. 8 (1): 43-53.
- Santos, C. A., Vieira, A. M., Fernandes, H. L., Empis, J. A., Novais, J. M. (2001). Optimisation of the biological treatment of hypersaline wastewater from *Dunaliella salina* carotenogenesis. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 76: 1147-1153.
- Seenivasan, S., Manikandan, N., Muraleedharan, N. N. (2008). Chromium contamination in black tea and its transfer into tea brew. *Food Chemistry*. 106 (3): 1066-1069.
- Sheng, P. X., Tan, L. H., Chen, J. P., Ting, Y. P. (2005). Biosorption performance of two brown marine algae for removal of chromium and cadmium. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 25 (5): 679-686.
- Sivaprakasam, S., Dhandapani, B., Mahadevan, S. (2011). Optimization studies on production of a salt-tolerant protease from *Pseudomonas aeruginosa* strain BC1 and its application of tannery saline wastewater treatment. *Brazilian Journal of Microbiology*. 42: 1506-1515.
- Sivaprakasam, S., Mahadevan, S., Sekar, S., Rajakumar, S. (2008). Biological treatment of tannery wastewater by using salt-tolerant bacterial strains. *Microbial Cell Factories*. 7: 15.
- Song, Z., Williams, C. J., Edyvean, R. G. J. (2004). Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation. *Desalination*. 164 (3): 249-259.

- Sumathi, K. M. S., Mahimairaja, S., & Naidu, R. (2005). Use of low-cost biological wastes and vermiculite for removal of chromium from tannery effluent. *Bioresource Technology*. 96 (3): 309-316.
- Sundar, J. V., Raghavrao, J., Muralidharan, C., Mandal, A. B. (2011). Recovery and utilization of chromium-tanned proteinous wastes of leather making: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 41: 2048-75.
- Tencer, M. (2006). Electrical conductivity of chromate conversion coating on electrodeposited zinc. *Applied Surface Science*. 252 (23): 8229-8234.
- Terahara, T., Xu, X., Kobayashi, T., Imada, C. (2015). Isolation and characterization of Cr (VI)-reducing *Actinomyces* from estuarine sediments. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 175 (7): 3297-3309.
- Tewari, N., Vasudevan, P., Guha, B. K. (2005). Study on biosorption of Cr (VI) by *Mucorhiemalis*. *Biochemical Engineering Journal*. 23 (2): 185-192.
- Teymouri, P., Ahmadi, M., Babaei, A. A., Ahmadi, K., Jaafarzadeh, N. (2013). Biosorption studies on NaCl-modified ceratophyllum demersum: removal of toxic chromium from aqueous solution. *Chemical Engineering Communications*. 200 (10): 1394-1413.
- Thompson-Eagle, E. T., Frankenberger, W. T. (1991). Selenium biomethylation in an alkaline, saline environment. *Water Research*. 25 (2): 231-240.
- Tytlak, A., Oleszczuk, P., Dobrowolski, R. (2015). Sorption and desorption of Cr(VI) ions from water by biochars in different environmental conditions. *Environmental Science and Pollution Research*. 22 (8): 5985.
- Uberoi, N. K. (2003). *Environmental Management*. Excel Books Publisher, New Delhi. pp: 269.
- Valdimir, S., Danish, J. M. (2002). Characterization and metal sorptive properties of oxidized active carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*. 250: 213-220.
- Verheijen, L. A. H. M., Weirsema, D., Hwshoffpol, L. W., Dewit, J. (1996). *Live stock and the environment: finding a balance management of waste from animal product processing*. International Agriculture Centre, Wageningen, The Netherlands.
- Verma, A., Chakraborty, S., Basu, J. K. (2006). Adsorption study of hexavalent chromium using tamarind hull-based adsorbents. *Separation and Purification Technology*. 50 (3): 336-341
- Walker, P., Tarn, W. H. (Eds.). (1990). *CRC handbook of metal etchants*. CRC press, 293.
- Wang, L. H., Lin, C. I. (2008). Adsorption of lead (II) ion from aqueous solution using rice hull ash. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 47 (14): 4891-4897.
- Wang, S., Zhu, Z. H., Coomes, A., Haghseresht, F., Lu, G. Q. (2005). The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science*. 284 (2): 440-446.
- World Health Organization. (2004). *Guidelines for drinking-water quality* (3rd ed.). Geneva: World Health Organization.

- Xavier, A. M., Logeswari, A., Mano, S., Thirumarimurugan, M., Kannadasan, T. (2013). Removal of chromium from real tannery effluent by using bioadsorbents. *International Journal of Engineering and Science*. 2 (7): 35-40.
- Xining, S., Jingjing, M., Zengqiang, Z., Zhiyong, Z. (2015). Biosorption of hexavalent chromium from aqueous medium with the antibiotic residue. *Advance Journal of Food Science and Technology*. 7 (2): 120-128.
- Yashin, A. Y., Nemzer, B. V., Combet, E., Yashin, Y. I. (2015). Determination of the chemical composition of tea by chromatographic methods: a review. *Journal of Food Research*. 4 (3): 56-87.
- Youssef, A. M., El-Nabarawy, T. H., Samra, S. E. (2004). Sorption properties of chemically-activated carbons 1. Sorption of cadmium (II) ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 235: 153-163.
- Yu, L. J., Shukla, S. S., Dorris, K. L., Shukla, A., Margrave, J. L. (2003). Adsorption of chromium from aqueous solutions by maple sawdust. *Journal of Hazardous Materials*. 100 (1): 53-63.
- Zaleschi, L., Teodosiu, C., Cretescu, I., Rodrigo, M. A. (2012). A comparative study of electrocoagulation and chemical coagulation processes applied for wastewater treatment. *Environmental Engineering and Management Journal*. 11 (8): 1517-1525.
- Zheng, Z., Li, Y., Zhang, X., Liu, P., Ren, J., Wu, G., Li, X. (2015). A *Bacillus subtilis* strain can reduce hexavalent chromium to trivalent and an *nfrA* gene is involved. *International Biodeterioration and Biodegradation*. 97: 90-96.
- Zhu, W., Chai, L., Ma, Z., Wang, Y., Xiao, H., Zhao, K. (2008). Anaerobic reduction of hexavalent chromium by bacterial cells of *Achromobacter* sp. strain Ch1. *Microbiological Research*. 163 (6): 616-623.

ภาคผนวก

ภาคผนวกที่ 1

กราฟมาตรฐานของ Cr(VI) เมื่อวิเคราะห์ด้วยวิธี 1,5-diphenylcarbazide

