

จลนพลศาสตร์การดูดซับทางชีวภาพของโลหะหนักด้วยสาหร่ายช่อพริกไทย



นายวิริยะ มะเคชะ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2549

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

KINETICS OF BIOSORPTION OF HEAVY METALS BY
CAULERPA LENTILLIFERA

Mr. Viriya Madacha

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

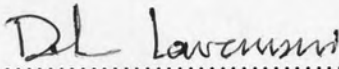
Academic Year 2006

Copyright of Chulalongkorn University

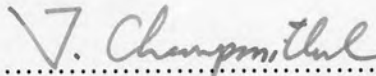
490756

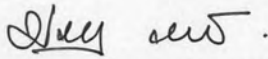
Thesis Title KINETICS OF BIOSORPTION OF HEAVY METALS BY
 CAULERPA LENTILLIFERA
By Mr. Viriya Madacha
Field of study Chemical Engineering
Thesis Advisor Associate Professor Prasert Pavasant, Ph.D.

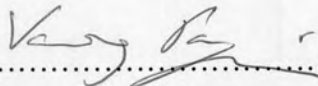
Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in
Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

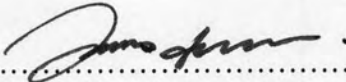
.....Dean of the Faculty of Engineering
(Professor Direk Lavansiri, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

.....Chairman
(Associate Professor Tawatchai Charinpanitkul, Dr.Eng.)

.....Thesis Advisor
(Associate Professor Prasert Pavasant, Ph.D.)

.....Member
(Assistant Professor Varong Pavarajarn, Ph.D.)

.....Member
(Assistant Professor Worapon Kiatkittipong, D.Eng.)

วิริยะ มะเดชะ : จลนพลศาสตร์การดูดซับทางชีวภาพของโลหะหนักด้วยสาหร่ายช่อพริกไทย.

(KINETICS OF BIOSORPTION OF HEAVY METALS BY *CAULERPA LENTILLIFERA*)

อาจารย์ที่ปรึกษา: รศ.ดร.ประเสริฐ ภาวสันต์, 76 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการดูดซับทางชีวภาพของโลหะหนักบนตัวดูดซับทางชีวภาพจากสาหร่ายช่อพริกไทย จากการศึกษาพบว่าสถานะสมดุลของการดูดซับขึ้นอยู่กับ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายโลหะหนัก ปริมาณตัวดูดซับ อัตราเร็วรอบกวน และ อุณหภูมิในการดูดซับ นอกจากนี้ยังพบว่า โดยความสามารถในการดูดซับต่อมวลตัวดูดซับของทองแดง ตะกั่ว และแคดเมียมในสารละลายเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของโลหะหนักเพิ่มขึ้น และจะลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของสาหร่าย ความเร็วรอบกวนที่เหมาะสมที่ใช้ในการดูดซับคือ 150 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส เมื่อนำแบบจำลองไอโซเทิร์มของแลงเมียร์มาทำนายการดูดซับทางชีวภาพพบว่ามีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์มากกว่า 0.99 ซึ่งมีค่าสูงกว่าการทำนายด้วยแบบจำลองไอโซเทิร์มของฟรุนดลิช จากการทำนายพบว่าความสามารถในการดูดซับของทองแดง ตะกั่ว และแคดเมียมที่สูงที่สุดของสาหร่ายช่อพริกไทยคือ 0.19, 0.11 และ 0.18 มิลลิโมลต่อกรัม ตามลำดับ และการทำนายจลนพลศาสตร์ของการดูดซับสามารถทำนายได้ด้วยสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับสอง ได้ดีกว่าสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง จากการศึกษาด้านอุณหพลศาสตร์ของการดูดซับ (เกี่ยวกับพลังงานเสรีของกิบ, เอนโทรปี, เอนทัลปี) พบว่าการดูดซับสามารถเกิดขึ้นได้เองและปฏิกิริยาการดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อนสำหรับช่วงอุณหภูมิที่ทำการศึกษา และกลไกการแลกเปลี่ยนไอออนเป็นกลไกหลักในการดูดซับ ทองแดง แคดเมียม แต่ไม่ใช่กลไกหลักสำหรับการดูดซับตะกั่วและระดับการแลกเปลี่ยนไอออนจะมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของโลหะหนักซึ่งแสดงให้เห็นถึงความจำกัดของกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนโลหะหนัก

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2549

ลายมือชื่อนิสิต.....วิริยะ มะเดชะ.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....เสริฐ ภาวสันต์.....

4870470621 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: BIOSORPTION / HEAVY METALS / *CAULERPA LENTILLIFERA* / KINETICS / ISOTHERM

VIRIYA MADACHA: KINETICS OF BIOSORPTION OF HEAVY METALS BY *CAULERPA LENTILLIFERA*. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. PRASERT PAVASANT, 76 pp.

The biosorption of heavy metals onto biomaterial derived from the marine alga, *Caulerpa lentillifera*, was investigated. The biosorption equilibrium was determined as a function of initial heavy metal concentration, sorbent dose, agitation rate and temperature on biosorption. The uptakes of Cu^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution increased with initial metal concentration and decreased with biosorbent dose. The optimal agitation rate was determined at 150 rpm for all heavy metal ions at 20°C. The biosorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} on the biomass was correlated well ($R^2 > 0.99$) with the Langmuir isotherm as compared to Freundlich isotherm under the concentration range studied. According to Langmuir isotherm, the maximum sorption capacities were 0.19, 0.11 and 0.18 mmol g^{-1} for Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} ions, respectively. The pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models were applied to test the experimental data and the results were better described using the pseudo-second-order. Thermodynamic examination of the sorption (the Gibbs free energy, entropy and enthalpy) demonstrated that the biosorption process was spontaneous and endothermic under natural conditions. Ion exchange took part as a significant mechanism in the sorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} , but not for Pb^{2+} . The level of ion exchange was lower with an increase in the initial metal concentration which indicated the limitation of the metals for the ion exchange process.

Department Chemical Engineering Student's signature.....
 Field of study Chemical Engineering Advisor's signature.....
 Academic year 2006.

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis will never have been completed without the help and support of many people and organizers who are gratefully acknowledged here. Firstly, I would like to express my sincere gratitude to Associate Professor Prasert Pavasant, my advisor, for his suggestions, guidance, warm encouragement and generous supervision throughout my master program. I am also grateful to Associate Professor Dr. Tawatchai Charinpanitkul, Associate Professor Dr. Varong Pavarajarn and Assistant Professor Dr. Worapon Kiatkittipong for their helpful and many valuable comments.

Special gratitude should be given to Banchong farm owner, Mr. Banchong Nisaphawanit at chachoengsao province for supporting algal material. Special thanks should also be directed towards Mr. Ronbanchob Apiratikul and Miss Khanidtha Marungrueng for many valuable helps, supporting comments. In addition, the financial supports from the Thailand Research Fund and the Graduate School of Chulalongkorn University are greatly acknowledged.

I would like to thank the National Research Center for Environmental and Hazardous Waste Management for their help on laboratory services. I cannot forget to express my thankfulness to my lovely friends, Miss Duangmanee Reungsuk, Miss Apipreeya Kongsuwan and Mr. Pimol Panchonghan.

Finally, I would like to express my sincere respect to my parents for their worthy supports throughout my Master course.

CONTENTS

	Page
ABTRACT IN THAI.....	iv
ABTRACT IN ENGLISH.....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xi
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1 Motivation.....	1
1.2 Objective.....	2
1.3 Scopes of this work.....	2
1.4 Benefits of this work.....	3
CHAPTER II BACKGROUND & LITERATURE REVIEW.....	4
2.1 Heavy metal.....	4
2.1.1 Sources of heavy metals.....	4
2.1.2 Toxicity of heavy metals.....	5
2.1.3 Legal controls for heavy metals contamination.....	5
2.1.4 Treatment technologies.....	6
2.2 Mechanisms of biosorption.....	7
2.3 Adsorption kinetic.....	8
2.4 Equilibrium behavior and sorption isotherm	8
2.5 <i>Caulerpa lentillifera</i>	10
2.6 Controlling factors for the adsorption of heavy metals.....	10
2.6.1 pH.....	11
2.6.2 Metal chemistry.....	11
2.6.3 Size of adsorbent.....	11
2.6.4 Cations.....	11
2.6.5 Anions.....	12
2.6.6 Heavy metal concentration.....	12
2.6.7 Temperature.....	17

	Page
2.6.8 Biomass dose.....	17
2.6.9 Shaking rate.....	17
2.7 Past work on the biosorption of heavy metals using <i>Caulerpa lentillifera</i>	17
 CHAPTER III EXPERIMENT	 29
3.1 Algal collection and preparation.....	29
3.2 Glassware preparation.....	29
3.3 Effect of buffer solution on biosorption.....	30
3.4 Kinetic experiments.....	30
3.4.1 Experiment with variable heavy metal concentrations.....	30
3.4.2 Experiment with variable biomass doses.....	30
3.4.3 Experiment with variable temperature.....	31
3.4.4 Investigation for the rate limiting steps in the sorption process.....	31
3.5 Calculation.....	31
 CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION	 32
4.1 Effect of buffer solution on biosorption.....	32
4.2 Effect of initial heavy metal concentrations on biosorption.....	32
4.3 Effect of biomass doses on biosorption.....	34
4.4 Effect of agitation rate on biosorption.....	35
4.5 Effect of temperature on biosorption.....	36
4.6 Adsorption equilibrium modeling.....	36
4.7 Determination of thermodynamic constants of biosorption.....	37
4.8 Ionic exchange mechanism.....	38
 CHAPTER V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	 54
5.1 Conclusions.....	54
5.2 Contributions.....	54
 REFERENCES	 56

	Page
APPENDICES.....	60
BIOGRAPHY.....	76

LIST OF TABLES

	Page
Table 2.1 Metals employed in various types of industries.....	3
Table 2.2 TLVs and effects of poisoning for heavy metals and some organic chemicals.....	5
Table 2.3 Standards for heavy metal concentration in industrial effluent.....	6
Table 2.4 Removal characteristics of treatment technologies for heavy metals....	7
Table 2.5 Effect of initial metal concentration on biosorption.....	13
Table 2.6 Effect of temperature on biosorption.....	18
Table 2.7 Effect of biomass dose on biosorption.....	21
Table 2.8 Effect of shaking rate on biosorption.....	25
Table 2.9 Biosorption by <i>Caulerpa lentillifera</i>	27
Table 4.1 Effect of acetic/acetate buffer solution on biosorption by <i>Caulerpa lentillifera</i>	40
Table 4.2 Kinetic parameters for the sorption of metals by <i>Caulerpa lentillifera</i> of varying initial metal concentrations.....	40
Table 4.3 Kinetic parameters for the sorption of metals by <i>Caulerpa lentillifera</i> of varying sorbent doses.....	41
Table 4.4 Kinetic parameters for the sorption of metals by <i>Caulerpa lentillifera</i> of varying agitation rates.....	41
Table 4.5 Kinetic parameters for the sorption of metals by <i>Caulerpa lentillifera</i> of vary Temperature.....	42
Table 4.6 Freundlich and Langmuir sorption constants associated to sorption isotherms of Cu^{2+} , Cd and Pb^{2+} ions by <i>Caulerpa lentillifera</i> at different temperatures.....	42
Table 4.7 Release of light metal ions after sorption on <i>Caulerpa lentillifera</i>	43
Table 5.1 Maximum capacity of natural biosorbent.....	55

LIST OF FIGURES

	Page
Figure 4.1 Effect of acetic/acetate buffer solution on biosorption by <i>Caulerpa lentillifera</i>	44
Figure 4.2 Effect of initial metal ions concentration on biosorption by <i>Caulerpa lentillifera</i>	45
Figure 4.3 Effect of sorbent dose on metals biosorption by <i>Caulerpa lentillifera</i>	46
Figure 4.4 Effect of sorbent dose on metals biosorption by <i>Caulerpa lentillifera</i>	47
Figure 4.5 Effect of agitation rate on metals biosorption by <i>Caulerpa lentillifera</i>	48
Figure 4.6 Effect of temperature on metals biosorption by <i>Caulerpa lentillifera</i> at initial metals concentration 0.1 mM.....	49
Figure 4.7 Effect of temperature on metals biosorption by <i>Caulerpa lentillifera</i> initial metals concentration 3 mM.....	50
Figure 4.8 Isotherm for biosorption by <i>Caulerpa lentillifera</i>	51
Figure 4.9 Release of light metal ions after sorption on <i>Caulerpa lentillifera</i>	52
Figure 4.10 Linearization in determination of thermodynamic parameters of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+}	53
Figure A1 Solubility of copper (II) ion with initial concentration of 100 mg/l....	65
Figure A2 Solubility of cadmium (II) ion with initial concentration of 100 mg/l.	66
Figure A3 Solubility of lead (II) ion with initial concentration of 100 mg/l.....	67
Figure A4 Elemental composition in <i>Caulerpa lentillifera</i>	68