

บทคัดย่อ

การดูดซับทางชีวภาพของโลหะหนักโดยใช้สาหร่าย เป็นเทคนิคที่มีแนวโน้มที่จะกำจัดโลหะหนักในน้ำเสียได้อย่างมีประสิทธิภาพและราคาถูก ทำการศึกษาการพัฒนาสารดูดซับจากสาหร่ายทะเลที่พบมากในอ่าวปัตตานี ได้แก่ สาหร่ายผสมนาง (*Gracilaria fisheri*) สาหร่ายผักกาด (*Ulva reticulata*) และ สาหร่ายไส้ไก่ (*Chaetomorpha* sp.) การศึกษาผลของ pH ของสารละลายวัสดุสาหร่ายแต่ละชนิดต่อความสามารถในการดูดซับโลหะหนักคือ ตะกั่ว ทองแดงและสารหนู พบว่าค่าการดูดซับโลหะหนักเพิ่มขึ้นเมื่อ pH ของสารละลายเพิ่มขึ้น จาก 2.0 ถึง 4.0 และเริ่มคงที่ ณ pH 5.0-7.0 การศึกษาความสามารถดูดซับโลหะหนักของสาหร่ายชนิดต่าง ๆ เปรียบเทียบกับ ถ่านกัมมันต์ และซิลิกาเจล แบบไม่ต่อเนื่อง พบว่าสาหร่ายทั้งสามชนิด สามารถดูดซับโลหะได้ใกล้เคียงกัน และดูดซับได้มากกว่าถ่านกัมมันต์ และซิลิกาเจล กลไกการดูดซับโลหะหนักเป็นไปตาม Langmuir และ Freundlich model โดยสาหร่ายผสมนาง สาหร่ายผักกาด และสาหร่ายไส้ไก่มีความสามารถดูดซับทองแดง (Q_m) เท่ากับ 15.87, 14.71 และ 12.35 mg/g ตามลำดับ ซึ่งสูงกว่าถ่านกัมมันต์และซิลิกาเจล ($Q_m = 8.64$ และ 8.16 mg/g ตามลำดับ) สำหรับการดูดซับตะกั่ว วัสดุสาหร่ายไส้ไก่ สาหร่ายผักกาด สาหร่ายผสมนาง ถ่านกัมมันต์ และซิลิกาเจล มีค่า Q_m เท่ากับ 1.26, 1.186, 1.183, 1.140 และ 1.156 mg/g ตามลำดับ กรณีสารหนู วัสดุตัวอย่างมีการดูดซับได้น้อย และกลไกการดูดซับแบบ Freundlich เกิดได้ดีกว่าแบบ Langmuir ($r^2 = 0.942-0.991$ และ 0.53-0.59 ตามลำดับ) จากการทดลองจลนศาสตร์ของการดูดซับโลหะหนักแต่ละชนิด พบว่า สาหร่ายทั้งสามชนิดสามารถดูดซับโลหะหนักได้อย่างรวดเร็ว และดูดซับได้ถึงร้อยละ 90 ภายในระยะเวลา 15-30 นาที

ผลการศึกษาการกำจัดโลหะหนัก ตะกั่วและทองแดง (20 mg/l, pH5.0) แบบ continuous flow system โดยใช้สาหร่ายแต่ละชนิดหรือถ่านกัมมันต์ พบว่า สาหร่ายไส้ไก่สามารถลดปริมาณตะกั่วได้ 480 ml/g ซึ่งมากกว่าสาหร่ายผักกาดและสาหร่ายผสมนาง (305 และ 260 ml/g ตามลำดับ) ส่วนถ่านกัมมันต์สามารถกำจัดตะกั่วได้น้อยที่สุด (80 ml/g) และสาหร่ายทั้งสามชนิดสามารถกำจัดทองแดงได้ไม่แตกต่างกัน อยู่ในช่วง 175-240 ml/g

จากการศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีบางชนิดพบว่า สาหร่ายทั้งสามชนิดและถ่านกัมมันต์มีค่ามวลของแข็งอยู่ในช่วงร้อยละ 87-90 สาหร่ายมีสมบัติการบวมน้ำและความสามารถดูดซับน้ำอยู่ในช่วง 0.154-0.191 และ 0.81-0.84 ตามลำดับ จากการศึกษาอินฟราเรดสเปกตรัมของสาหร่ายผสมนางโดยเครื่อง FTIR พบว่า พื้นผิวของสาหร่ายประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชัน -OH, CH_2 , C=O ที่ต่อกับพันธะ C=C หรือพันธะ -NH และหมู่ C-O

การศึกษาศักยภาพการดูดซับโลหะหนักของสาหร่ายผสมนาง หลังจากการปรับสภาพพื้นผิวด้วยฟอร์มาลดีไฮด์ หรือแคลเซียมคลอไรด์ (0.2 M) แบบไม่ต่อเนื่อง พบว่า การใช้แคลเซียมคลอไรด์ ให้ผลในการดูดซับทองแดงและตะกั่วดีกว่าฟอร์มาลดีไฮด์และการไม่ปรับสภาพผิว สาหร่ายที่ปรับสภาพผิวด้วยแคลเซียมคลอไรด์สามารถกำจัดทองแดงและตะกั่วได้สูงถึงร้อยละ 80 และ 65 ซึ่งมากกว่าสาหร่ายที่ไม่ปรับสภาพ (ร้อยละ 60 และ 55 ตามลำดับ) และเมื่อดูภายใต้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่า มีลักษณะพื้นผิวเป็นร่องอย่างมีระเบียบ แตกต่างจากพื้นผิวของตัวอย่างสาหร่ายที่ไม่ปรับสภาพ ค่า pH ที่เหมาะสมในการดูดซับโลหะคือ 4.0-6.0 โดยมีการดูดซับโลหะได้รวดเร็วและดูดซับได้ถึงร้อยละ 90 ภายในระยะเวลา 15-30 นาที นอกจากนี้โลหะเบา Na^+ , K^+ , Ca^{2+} หรือ Mg^{2+} (ความเข้มข้น 10 mM) ไม่มีผลต่อความสามารถดูดซับทองแดง จากการศึกษา Adsorption-desorption ของทองแดงแบบไม่ต่อเนื่องของสาหร่ายผสมนางที่ไม่ปรับสภาพและปรับสภาพด้วยแคลเซียมคลอไรด์

และใช้กรดเกลือ เข้มข้น 0.5 M เป็นตัวชะ พบว่ามีค่า desorption efficiency ไม่แตกต่างกัน

จากการทดสอบเบื้องต้นในการกำจัดตะกั่วและทองแดงในน้ำตัวอย่างที่ปนเปื้อนโลหะหนัก ซึ่งเก็บจากบริเวณเหมืองแร่เก่า ตำบลลำทะลุ จังหวัดยะลา โดยใช้สารละลายที่ปรับสภาพด้วยแคลเซียมคลอไรด์ โดยการทดลองแบบต่อเนื่อง พบว่า สามารถลดปริมาณตะกั่วได้ 410 ml/g (98 %) และทองแดง 1450 m l/g (96.6 %),

Prince of Songkla University
Pattani Campus

Abstract

Biosorption of heavy metal ions by algae is a potential technology for treating wastewater contaminated with heavy metals. Adsorption of lead and copper and arsenic in aqueous solutions by some marine algae available in large quantities in Pattani Bay including *Gracilaria fisheri*, *Ulva reticulata*, and *Chaetomorpha* sp. were investigated. The effect of pH on metal sorption of the algal biomass and the metal uptake capacity of the algal biomass comparing to activated carbon and silica gel were studied by using batch equilibrium experiments. It was found that the metal uptake capacity of the biomass increased as pH of the solution increased from 2.0 to 4.0 and reached a plateau at pH 5.0-7.0. The metal uptake capacities of the algal biomass were similar. The equilibrium data of copper and lead ions fitted well to the Langmuir and Freundlich isotherm models. The maximum sorption capacity (Q_m) values of *Gracilaria*, *Ulva*, and *Chaetomorpha* biomass for copper ions were 15.87, 14.71 and 12.35 mg/g, respectively, which were higher than those of activated carbon and silica gel ($Q_m = 8.64$ and 8.16 mg/g, respectively). For lead adsorption, the Q_m values for *Chaetomorpha*, *Ulva*, *Gracilaria*, activated carbon and silica gel were 1.26, 1.186, 1.183, 1.140 and 1.156 mg/g, respectively. The adsorption capacity of each algal biomass for arsenic was found to be less than those for lead or copper and appeared to follow the Freundlich model ($r^2 = 0.942-0.991$) rather than the Langmuir model ($r^2 = 0.53-0.59$). The kinetics profiles of each metal sorption showed that metal uptake rates were rapid with 90 % of total biosorption occurring within 15-30 minutes.

The metal (lead or copper; 20 mg/l, pH 5.0) removal capacities of each algal biomass and activated carbon were also studied by using continuous flow system. It was found that the *Chaetomorpha* biomass had higher lead removal capacity (480 ml/g) than *Ulva*, *Gracilaria* and activated carbon (305, 206 and 80 ml/g, respectively). For copper, the three algal adsorbents exhibited similar removal capacities within a range of 175-240 ml/g.

Some physical and chemical characteristics of the adsorbents showed that the algal biomass and activated carbon had the percentage of total solid within a range of 87-90. The swelling ratio and the volume of absorbed solvent of algal biomass were 0.154 – 0.191 and 0.81-0.84, respectively. The IR spectrum of *Gracilaria* biomass obtained from FTIR showed that the outer layer of alga cell walls were composed of several functional groups including –OH, –CH₃, C=O connecting to C=C bond or to –NH, and C–O groups.

The metal sorption capacity of the *Gracilaria* biomass treated with formaldehyde and 0.2 M CaCl₂ was examined by batch equilibrium experiment. The Ca-pretreated biomass showed higher metal removal capacity than formaldehyde-pretreated biomass and native biosorbent. The metal removal capacity of the Ca-pretreated biomass was found to be 80 and 65% for copper and lead, respectively, while those of the native biomass were 60 and 55%, respectively. The Ca-pretreated biomass examined by scanning electron microscope exhibited highly ordered cell surface which was different from the native biomass. The optimum pH range for metal uptake by Ca-pretreated biomass

was 4.0-6.0. The metal adsorption occurred rapidly and reached 90% of complete sorption within 15-30 min. In addition, the presence of each light metal ion including Na^+ , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} (10 mM) had an insignificant effect on copper sorption capacity. Adsorption-desorption process for copper was also studied by using batch equilibrium system with native and Ca-pretreated *Gracilaria* biomass and 0.5 M HCl as an eluent. The desorption efficiency of Ca-pretreated *Gracilaria* biomass was not different from that of native biomass.

The preliminary study of copper and lead removal from the water sample contaminated with heavy metals collected from the former tin-mining area, Thumtalu Subdistrict, Yala province was carried out. By using continuous flow experiment with Ca-pretreated *Gracilaria* biomass it was found that the biosorbent column was able to remove lead and copper up to 410 ml/g (98%) and 1,450 ml/g (96.6%), respectively.

Prince of Songkla University
Pattani Campus