

การดูดซับสีย้อมเอโซโดยผงลิ้นทะเล

Azo Dye Adsorption by Cuttlebone Powder

เกตุณารินทร์ ปั้นเพ็ง, วีระชัย ธานานันต์, ศรีสุดา ปันณานุสรณ์

และนिरมล ศากยวงศ์*

สาขาวิชาเทคโนโลยีชีวภาพ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

ศูนย์รังสิต ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

Ketnarin Panpeang, Theerachai Thanananta, Srisuda Pannanusorn

and Niramol Sakkayawong*

Department of Biotechnology, Faculty of Science and Technology, Thammasat University,

Rangsit Centre, Khlong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani 12120

บทคัดย่อ

การศึกษาประสิทธิภาพของผงลิ้นทะเลในการดูดซับสีย้อม 3 ชนิด ได้แก่ สี Reactive Red 141 (RR141) สี Sirius Red F3B (F3B) และ สี Telon Red M-3B 80 % (M-3B) โดยหาสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับสีย้อมความเข้มข้น 400 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่าขนาดของผงลิ้นทะเลที่เหมาะสมในการดูดซับ คือ 0.064-0.074 มิลลิเมตร สามารถดูดซับสีย้อม สี RR141 สี F3B และ สี M-3B ได้ร้อยละ 82.83, 97.80 และ 86.25 ตามลำดับ ที่ค่าความเป็นกรด-ด่างเริ่มต้นเท่ากับ 6.8-7.0 ประสิทธิภาพการดูดซับสีทั้ง 3 ชนิดด้วยผงลิ้นทะเลจะเพิ่มขึ้นในสภาวะความเป็นกรด (pH = 2.0) นอกจากนี้พบว่าผงลิ้นทะเลดูดซับสีย้อมทั้ง 3 ชนิด ได้สูงที่ความเข้มข้นที่แตกต่างกัน คือ สี RR141 ความเข้มข้น 200 มิลลิกรัมต่อลิตร สี F3B ความเข้มข้น 350 มิลลิกรัมต่อลิตร และสี M-3B ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัม โดยมีการดูดซับร้อยละ 99.4, 99.70 และ 96.07 ตามลำดับ ประสิทธิภาพของลิ้นทะเลในการดูดซับน้ำเสียจากโรงงานฟอกย้อมมีค่าร้อยละ 59.29 ในขณะที่การดูดซับสีย้อมผสมทั้ง 3 ชนิดมีค่าร้อยละ 91.43 เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมทั้ง 3 ชนิดกับไคโตซานพบว่าผงลิ้นทะเลมีประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมใกล้เคียงกับไคโตซาน การศึกษาไอโซเทอมของการดูดซับโดยลิ้นทะเล เมื่อพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) พบว่าค่า R^2 จากทั้งสมการแลงเมียร์และสมการฟรุนดลิชพบว่ามีค่าใกล้เคียงกันโดยสีย้อมทั้ง 3 ชนิด ให้ค่าความสามารถในการดูดซับสูงสุดของสีย้อมทั้ง 3 ชนิดเป็น 6.30, 9.56 และ 0.76 มิลลิกรัมต่อกรัมตัวดูดซับ ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าน้ำสีย้อมหลังผ่านการบำบัดโดยการดูดซับด้วยลิ้นทะเลมีค่า chemical oxygen demand (COD) น้อยกว่า 80 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งสามารถปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อมได้ ดังนั้นงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าลิ้นทะเลซึ่งจัดเป็นของเสียจากอุตสาหกรรมอาหาร มีประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อม และสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้ใน การบำบัดน้ำเสียสิ่งทอได้

คำสำคัญ : ลิ้นทะเล; การดูดซับ; สีย้อมเอโซ

Abstract

Adsorption ability of cuttlebone powder for removal of Reactive Red 141 (RR141), Sirius Red F3B (F3B) and Telon Red M-3B 80 % (M-3B) from aqueous solution was studied with maximum concentration of 400 mg/L. The optimum particle size of cuttlebone powder was 0.064-0.074 mm. At initial pH of 6.8-7.0, adsorption efficiencies of RR141, F3B and M-3B were 82.83, 97.80 and 86.25 %, respectively. The adsorption of dyes increased at acidic condition (pH=2.0). In addition, the increased adsorption was shown at high concentration of the dyes. The dye concentrations with maximum adsorption of RR141, F3B and M-3B were 200 mg/L (99.40 % adsorption), 350 mg/L (99.7 % adsorption) and 100 mg/L (96.07 % adsorption), respectively. The adsorption efficiency of waste water from dyeing factory (59.25 %) was lower compared to that of the mixture of three dyes (91.43 %) by cuttlebone. Comparison the adsorption efficiencies of three dyes by cuttlebone and those by chitosan was not significantly different. Chemical oxygen demand (COD) of water after treatment by cuttlebone adsorption was lower than 80 mg/L which is safe and allowed discharging to the environment. Equilibrium isotherms for the adsorption of three dyes on cuttlebone powder were measured and analyzed by the Langmuir and Freundlich equations using a linearized correlation coefficient (R^2). Both Langmuir isotherm and Freundlich isotherm demonstrated that the maximum adsorption capacities of three types of dye were 6.30, 10.56 and 0.76 mg/g. In conclusion, the cuttlebone, a by-product from food industries, could be suggested as an effective adsorbent for the treatment of dye wastewater.

Keywords: cuttlebone; adsorption; Azo dye

1. คำนำ

อุตสาหกรรมสิ่งทอถือเป็นอุตสาหกรรมที่มีความสำคัญในประเทศไทย แต่พบว่าอุตสาหกรรมสิ่งทอยังเป็นแหล่งที่ก่อให้เกิดมลพิษทางน้ำ (Eichlerova *et al.*, 2006) เนื่องจากน้ำเสียที่ปล่อยลงสู่ธรรมชาติมีการปนเปื้อนของสารเคมีและสีย้อมที่หลงเหลือจากกระบวนการผลิต ส่งผลให้เกิดความเสียหายต่อคุณภาพน้ำในด้านของทัศนียภาพ และมีความเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิต โดยสีย้อมมีโครงสร้างขนาดใหญ่และซับซ้อนมาก ทำให้ค่าซีไอดีในน้ำเสียมีปริมาณสูง โครงสร้างของสีย้อมประกอบด้วยหมู่อะตอมที่เรียกว่าโครโมฟอร์ (chromophore) ซึ่งเป็นหมู่อะตอมที่ทำให้เกิดสี ได้แก่ หมู่เอโซ (-N=N-) หมู่ไนโตร (-NO₂) และหมู่ซัลเฟอร์ (-S-) เป็นต้น ซึ่ง

เป็นสารก่อมะเร็ง (carcinogen) และสารก่อการกลาย (mutagen) ในสิ่งมีชีวิต (Santos *et al.*, 2004)

การดูดซับจึงเป็นทางเลือกหนึ่งในการนำมาใช้เพื่อกำจัดสี เนื่องจากไม่มีการใช้สารเคมีสามารถดูดซับสีความเข้มข้นสูง ต้นทุนต่ำ และระยะเวลาในการบำบัดสั้น นอกจากนี้ยังสามารถดำเนินการได้ที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศ (รวินทร์ และโกวิทย์, 2551)

ลึนทะเลจัดเป็นของเสียด้านอุตสาหกรรมอาหาร เนื่องจากลึนทะเลเป็นส่วนที่อยู่แกนกลางของหมีกกระดอง ไม่นิยมนำมาบริโภค ทำหน้าที่เพียงช่วยพยุงตัวให้หมีกกระดองเคลื่อนไหวในน้ำได้อย่างรวดเร็ว องค์ประกอบสำคัญของผนังทะเลคือ ไคตินและไคโตซาน (chitin-chitosan) ซึ่งจัดเป็น

โคพอลิเมอร์ (copolymer) ที่อยู่ร่วมกันในธรรมชาติ โดยไคตินเป็นพอลิเมอร์สายยาวเป็นองค์ประกอบของหน่วยย่อยอนุพันธ์น้ำตาลกลูโคสมีชื่อว่า N-acetyl glucosamine ส่วนไคโตซานเป็นพอลิเมอร์ของหน่วยย่อยที่ชื่อว่า glucosamine มากกว่าร้อยละ 60 ขึ้นไป

Ben Nasr และคณะ ในปี 2011 ได้ศึกษาความสามารถของลันทะเลในการดูดซับฟลูออไรด์ในน้ำดื่ม โดยลันทะเลสามารถดูดซับฟลูออไรด์ความเข้มข้น 5 มิลลิกรัมต่อลิตร ได้ร้อยละ 80 ภายในระยะเวลา 1 ชั่วโมง โดยใช้ผงลันทะเล 15 กรัม แสดงให้เห็นว่าลันทะเลมีความสามารถในการดูดซับได้ จากงานวิจัยของ Boonurapeepinyo และคณะ ในปี ค.ศ. 2011 ซึ่งศึกษาการดูดซับสีย้อมรีแอคทีฟโดยใช้อนุภาคนาโนไคตินและไคตินภายใต้สภาวะกรด กลาง และด่าง พบว่ามีการดูดซับสีย้อม รีแอคทีฟโดยนาโนไคตินและไคตินร้อยละ 98 และ 59 ตามลำดับ และการวิเคราะห์ ATR-FTIR พบว่าหมู่เอมีนของนาโนไคตินเป็นหมู่ฟังก์ชันที่เกิดการดูดซับสีย้อม Reactive Red 141 (RR141) ภายใต้สภาวะที่เป็นกรด ในขณะที่หมู่ไฮดรอกซิลคือ ตำแหน่งหลักที่เกิดการดูดซับในสภาวะที่เป็นด่าง นอกจากนี้มีงานวิจัยศึกษาการกำจัดสีประจุลบ 2 ชนิด ได้แก่ Direct Red 23 และ Acid Green 25 แบบระบบเดี่ยวและระบบคู่ งานวิจัยได้ศึกษาผลของแต่ละปัจจัย เช่น ปริมาณไคโตซาน ความเข้มข้นของสีย้อมเริ่มต้น เกลือ และกรด-ด่างในการดูดซับ ไอโซเทอมที่ใช้ในการศึกษาสี Direct Red 23 และ Acid Green 25 ในระบบเดี่ยวและระบบคู่คือ Tempkin isotherm จลนศาสตร์การดูดซับเป็นไปตาม pseudo-second order แสดงให้เห็นว่าไคโตซานสามารถใช้เป็นตัวดูดซับทางชีวภาพในการกำจัดสีย้อมประจุลบจากน้ำเสียได้ทั้งแบบระบบเดี่ยวและระบบคู่ (Mahmoodi *et al.*, 2011)

ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงเน้นศึกษาความสามารถ

ในการดูดซับสีย้อมไอโซโดยผงลันทะเล มีการแปรผันปัจจัยต่าง ๆ ทางเคมีและทางกายภาพ ศึกษาประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมผสม 3 ชนิด และน้ำเสียจากโรงงานฟอกย้อมเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับระหว่างผงลันทะเลและไคโตซาน ศึกษาสมการที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับ ตรวจสอบผลิตภัณฑ์หลังการบำบัดโดยวิธีการวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer และวิเคราะห์ค่าซีโอดี (chemical oxygen demand)

2. อุปกรณ์และวิธีการ

2.1 การเตรียมผงลันทะเล

นำลันทะเลที่ผ่านการทำความสะอาดและตากแดดเป็นเวลา 1 วัน บดโดยใช้เครื่องบด (Sharp, EM-ICE, Thailand) เป็นเวลา 15 นาที และแยกขนาดลันทะเลด้วยเครื่องเขย่าคัดแยกอนุภาคด้วยตะแกรง (Shieve shaker) (Retsch, AS200-Digit, Germany) ขนาด 30, 80, 140, 200 และ 230 mesh หรืออยู่ในช่วง 0.178-0.595, 0.106-0.177, 0.075-0.105, 0.064-0.074 และน้อยกว่า 0.064 มิลลิเมตร ตามลำดับ โดยเก็บแต่ละขนาดใส่ถุงซิปล็อคเพื่อป้องกันความชื้น

2.2 การศึกษาผลของขนาดอนุภาคของผงลันทะเลต่อการดูดซับ

ซึ่งผงลันทะเลขนาดต่าง ๆ ได้แก่ 30, 80, 140, 200 และ 230 mesh ปริมาณ 4 กรัม ใส่ลงในน้ำสีย้อมทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ RR141, F3B และ M-3B ที่ความเข้มข้น 400 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เขย่าที่ 200 รอบต่อนาที ด้วยเครื่องเขย่าสารชนิดตั้งโต๊ะ (open air shaker) (New Brunswick, Innova 2150, Germany) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เก็บตัวอย่าง 1 มิลลิลิตร หมุนเหวี่ยงโดยเครื่องหมุนเหวี่ยงสารปริมาณน้อยชนิดควบคุมอุณหภูมิ (IWAKI, TCF-12, Japan) ที่ความเร็ว

12,000 รอบต่อนาที ส่วนใสหลังการหมุนเหวี่ยง นำมาวิเคราะห์การลดสี เปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับสีของผงลื่นทะเลแต่ละขนาด โดยใช้กากลื่นที่ไม่มีการเติมสีเป็นทรีตเมนต์ควบคุม ซึ่งผงลื่นทะเลขนาดที่ให้ผลการดูดซับสียอมที่ดีที่สุดจะถูกนำไปใช้ในการทดลองต่อไป

2.3 การศึกษาผลของความเป็นกรด-ด่างต่อการดูดซับ

ซึ่งผงลื่นทะเล โดยใช้ขนาดที่ได้จากขั้นตอน 2.2 ปริมาณ 4 กรัม ใส่ลงในน้ำสียอมทั้ง 3 ชนิด ความเข้มข้น 400 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่มีการปรับค่าความเป็นกรด-ด่าง ให้มีค่า 2.0, 7.0 และ 11.0 เขย่าที่ 200 รอบต่อนาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เก็บตัวอย่างปริมาตร 1 มิลลิลิตร หมุนเหวี่ยงโดยเครื่องหมุนเหวี่ยงสารปริมาณน้อยชนิดควบคุมอุณหภูมิ ที่ความเร็ว 12,000 รอบต่อนาที ส่วนใสหลังการหมุนเหวี่ยง นำมาวิเคราะห์การลดสี โดยความเป็นกรด-ด่างที่ให้ผลการดูดซับสียอมที่ดีที่สุดจะถูกนำไปใช้ในการทดลองต่อไป

2.4 การศึกษาผลของความเข้มข้นของสียอมต่อการดูดซับ

ซึ่งผงลื่นทะเล โดยใช้ขนาดที่ได้จากขั้นตอน 2.2 ปริมาณ 4 กรัม ใส่ลงในน้ำสียอมทั้ง 3 ชนิด โดยปรับค่าความเป็นกรด-ด่างที่ได้จากขั้นตอน 2.3 แปรผันความเข้มข้นเป็น 100-500 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เขย่าที่ 200 รอบต่อนาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เก็บตัวอย่าง 1 มิลลิลิตร หมุนเหวี่ยงโดยเครื่องหมุนเหวี่ยงสารปริมาณน้อยชนิดควบคุมอุณหภูมิ ที่ความเร็ว 12,000 รอบต่อนาที ส่วนใสหลังการหมุนเหวี่ยง นำมาวิเคราะห์การลดสี

2.5 การศึกษาประสิทธิภาพการบำบัดสียอมผสม 3 ชนิด และน้ำเสียจากโรงงานฟอกย้อมต่อการดูดซับ

ซึ่งผงลื่นทะเลโดยใช้ขนาดที่ได้จากขั้นตอน 2.2 ปริมาณ 4 กรัม ใส่ลงในน้ำสียอมผสม 3 ชนิด และน้ำเสียจากโรงงานฟอกย้อม ความเข้มข้น 400 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร มีค่าความเป็นกรด-ด่างที่ได้จากขั้นตอนที่ 2.3 เขย่าที่ 200 รอบต่อนาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เก็บตัวอย่าง 1 มิลลิลิตร หมุนเหวี่ยงโดยเครื่องหมุนเหวี่ยงสารปริมาณน้อยชนิดควบคุมอุณหภูมิ (IWAKI, TCF-12, Japan) ที่ความเร็ว 12,000 รอบต่อนาที ส่วนใสหลังการหมุนเหวี่ยง นำมาวิเคราะห์การลดสีในหน่วย Space Unit (SU)

2.6 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับระหว่างผงลื่นทะเลและโคโตซาน

ซึ่งผงลื่นทะเลและโคโตซาน ขนาด 0.064-0.074 มิลลิเมตร หรือ 200 mesh ปริมาณ 4 กรัม ใส่ลงในน้ำสียอมทั้ง 3 ชนิด โดยปรับค่าความเป็นกรด-ด่างที่ได้จากขั้นตอน 2.3 ความเข้มข้น 400 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เขย่าที่ 200 รอบต่อนาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เก็บตัวอย่าง 1 มิลลิลิตร หมุนเหวี่ยงโดยเครื่องหมุนเหวี่ยงสารปริมาณน้อยชนิดควบคุมอุณหภูมิ ที่ความเร็ว 12,000 รอบต่อนาที ส่วนใสหลังการหมุนเหวี่ยง นำมาวิเคราะห์การลดสี เปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับสียอมระหว่างผงลื่นทะเลและโคโตซาน

2.7 ศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ

การศึกษาไอโซเทอมของการดูดซับทำโดยซึ่งผงลื่นทะเล โดยใช้ขนาดที่ได้จากขั้นตอน 2.2 ปริมาณ 4 กรัม ใส่ลงในสียอม 3 ชนิด ซึ่งปรับค่าความเป็นกรด-ด่างที่ได้จากขั้นตอน 2.3 แปรผันความเข้มข้นเป็น 100-500 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เขย่าที่ 200 รอบต่อนาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เก็บตัวอย่าง 1 มิลลิลิตร หมุนเหวี่ยงโดยเครื่องหมุนเหวี่ยงสารปริมาณน้อยชนิดควบคุมอุณหภูมิ ที่ความเร็ว 12,000 รอบต่อนาที

ส่วนไอโซเทอมนการดูดซับของ Langmuir isotherm ดังสมการที่ 4 คือ $(1/q_e) = (1/q_m) + (1/K_L q_m) + (1/C_e)$ และ Freundlich isotherm ดังสมการที่ 5 คือ $\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e$ เมื่อ K_L หมายถึง ค่าคงที่ไอโซเทอมนการดูดซับแบบแลงเมียร์ (ลิตรต่อมิลลิกรัม); q_m หมายถึง ความสามารถในการดูดซับสูงสุดที่เกิดขึ้นแบบชั้นเดี่ยว (มิลลิกรัมต่อกรัม); q_e หมายถึง ความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุลจากการคำนวณ (มิลลิกรัมต่อกรัม); K_F หมายถึง ค่าคงที่ของฟรุนดิช แสดงถึง ความสามารถในการดูดซับ (ลิตรต่อมิลลิกรัม); n หมายถึง ค่าคงที่ของฟรุนดิช ที่อธิบายความเข้มข้นของการดูดซับ (อุษณีย์ และคณะ, 2557)

2.8 วิเคราะห์ผลผลิตภัณ์หลังจากการดูดซับ

2.8.1 การวิเคราะห์การลดสี

นำผลผลิตภัณ์หลังจากการดูดซับด้วยผงลันทะเลมาวิเคราะห์หาเปอร์เซ็นต์การลดสี เก็บตัวอย่าง 1 มิลลิลิตร หมุนเหวี่ยงโดยเครื่องหมุนเหวี่ยงสารปริมาณน้อยชนิดควบคุมอุณหภูมิ ที่ความเร็ว 12,000 รอบต่อนาที นำส่วนไอโซเทอมนการดูดซับมาวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer วัดค่าการดูดกลืนแสงที่สูงสุด (λ_{max}) ของสี RR141, F3B และ M-3B คือ 544, 529 และ 551 นาโนเมตร ตามลำดับ โดยเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐานของสีย้อมทั้ง 3 ชนิด ที่ความเข้มข้น 0-50 มิลลิกรัมต่อลิตร ใช้น้ำกลั่นที่ไม่มีการเติมสีเป็นทริตเมนต์ควบคุม และคำนวณเปอร์เซ็นต์การลดสีจากสมการที่ 1 คือ การลดสี (%) = [(ความเข้มข้นก่อนบำบัด - ความเข้มข้นหลังบำบัด) ÷ ความเข้มข้นก่อนบำบัด] x 100 (Qu *et al.*, 2012)

2.8.2 การวิเคราะห์ความเข้มข้นในหน่วย Space unit (SU)

นำผลผลิตภัณ์หลังจากการดูดซับด้วยผงลันทะเลมาวิเคราะห์หาเปอร์เซ็นต์การลดสีย้อมผสม 3 ชนิด และนำเสียจากโรงงานฟอกย้อม เก็บตัวอย่าง 1 มิลลิลิตร หมุนเหวี่ยงโดยเครื่องหมุนเหวี่ยงสารปริมาณน้อยชนิดควบคุมอุณหภูมิ ที่ความเร็ว 12,000 รอบต่อนาที นำส่วนไอโซเทอมนการดูดซับมาวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer เพื่อวัดความเข้มข้นของสีเริ่มต้นในหน่วย Space unit (SU) ที่ช่วงความยาวคลื่น 400, 500, 600 และ 700 นาโนเมตร โดยใช้น้ำกลั่นที่ไม่มีการเติมสีเป็นทริตเมนต์ควบคุม นำผลการศึกษาที่ได้ก่อนและหลังการลดสีมาสร้างกราฟ โดยให้ค่าดูดกลืนแสงที่ได้เป็นแกนตั้งและความยาวคลื่นแสงในหน่วยนาโนเมตรเป็นแกนนอนแล้วคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟ จากนั้นคำนวณการลดสีจากสมการที่ 2 คือ $SU \text{ removal } (\%) = [(\text{ความเข้มข้นก่อนบำบัด} - \text{ความเข้มข้นหลังบำบัด}) \div \text{ความเข้มข้นก่อนบำบัด}] \times 100$ (Gregor, 1992)

2.8.3 การวิเคราะห์ค่าซีโอดี (COD)

นำผลผลิตภัณ์ก่อนการลดสีที่ความเข้มข้น 400 มิลลิกรัมต่อลิตร และหลังการลดสี ส่งวิเคราะห์ค่า chemical oxygen demand (COD) ด้วยวิธี closed reflux ที่ศูนย์วิทยาศาสตร์เบทาโกร (BSC) จังหวัดปทุมธานี นำค่า COD ที่ได้ไปคำนวณการกำจัดค่าซีโอดี (%) ดังสมการที่ 3 คือ $COD \text{ removal } (\%) = [(\text{COD ก่อนการบำบัด} - \text{COD หลังการบำบัด}) \div \text{COD ก่อนการบำบัด}] \times 100$ (Sureyya *et al.*, 2004)

2.9 การวิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติ

วิเคราะห์ความแปรปรวนทางสถิติ (analysis of variance) ตามแบบแผนการทดลองแบบสุ่มสมบูรณ์ (completely randomized design, CRD) และหาค่าความแตกต่างของค่าเฉลี่ยเป็นราย

คู่ด้วยวิธี Duncan's multiple range test โดยใช้โปรแกรม SPSS เวอร์ชัน 16.0

3. ผลการวิจัยและวิจารณ์

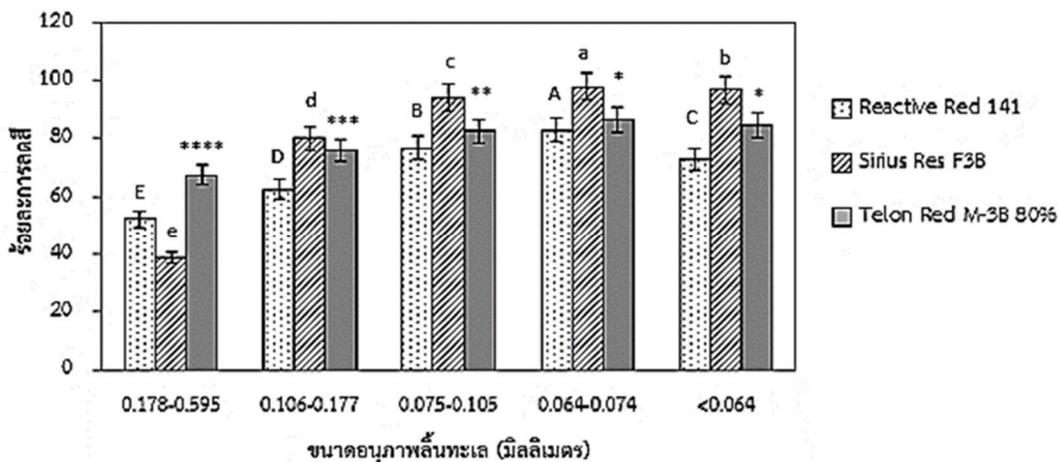
3.1 ผลของขนาดอนุภาคของผงลีนทะเลต่อประสิทธิภาพการดูดซับ

การทดลองเติมผงลีนทะเลใส่ลงในน้ำสีย้อมทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ RR141, F3B และ M-3B นำมาวัดค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ 544, 529 และ 551 นาโนเมตร ตามลำดับ พบว่าลีนทะเลขนาด 200 mesh (0.064-0.074 มิลลิเมตร) ซึ่งมีพื้นที่ผิวในการดูดซับที่ 10.66 ตารางเมตรต่อกรัม และมีขนาดรูพรุน 3.82 นาโนเมตร สามารถดูดซับสีย้อม 3 ชนิด ได้สูงสุดร้อยละ 82.83, 97.80 และ 86.25 ตามลำดับ แตกต่างจากประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมโดยลีนทะเลขนาดอื่น ๆ อย่างมีนัยสำคัญ ($p=0.00$) ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 % แสดงให้เห็นว่าขนาดของอนุภาคและขนาดของรูพรุนมีความสำคัญต่อกระบวนการดูดซับ ซึ่งถ้าเปรียบเทียบกับขนาดรูพรุนของลีนทะเลที่มีขนาด 200 mesh นี้จะอยู่ในช่วงรูพรุนขนาดกลาง (mesopore) มีค่าเท่ากับ 2-50 นาโนเมตร ซึ่งเป็นขนาดรูพรุนที่เหมาะสมใน

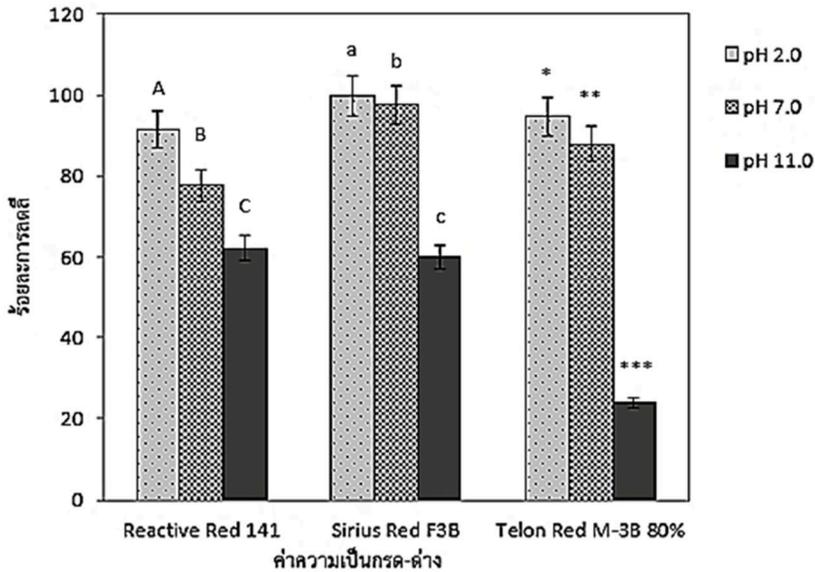
การดูดซับสีย้อม ถ้ารูพรุนขนาด mesopore มีจำนวนมากเท่าใด จะทำให้การดูดซับเกิดได้ดีขึ้นเท่านั้นและใช้เวลาเข้าสู่สมดุลลดลง (รวินิภา, 2559) และตัวดูดซับที่มีอนุภาคขนาดเล็กสามารถดูดซับได้ดีกว่าขนาดใหญ่ เพราะมีพื้นที่ผิวต่อปริมาตรในการสัมผัสกับน้ำสีย้อมทำให้เกิดการดูดซับได้สูง แต่เมื่อพิจารณาผงลีนทะเลที่มีขนาดเล็กที่สุด คือ 230 mesh (<0.064 มิลลิเมตร) ที่มีประสิทธิภาพในการดูดซับได้น้อยกว่าขนาด 200 mesh (0.064-0.074 มิลลิเมตร) อาจเนื่องมาจากถึงแม้ว่าจะมีพื้นที่ผิวในการดูดซับมากแต่ขนาดรูพรุนที่เล็กลงจนอยู่ในช่วงที่เป็นรูพรุนขนาดเล็ก (micropore) น้อยกว่า 2 นาโนเมตรทำให้อนุภาคสีย้อมมีขนาดใหญ่ไม่สามารถเข้าไปในรูพรุนของลีนทะเลขนาด 230 mesh ได้การดูดซับสีย้อมทั้ง 3 ชนิดจึงลดลง (Dogan *et al.*, 2009; รวินิภา, 2559) โดยผลของขนาดอนุภาคของผงลีนทะเลต่อประสิทธิภาพการดูดซับดังรูปที่ 1

3.2 ผลของความเป็นกรด-ด่างต่อประสิทธิภาพการดูดซับ

การทดลองเติมผงลีนทะเลขนาด 200 mesh (0.064-0.074 มิลลิเมตร) ใส่ลงในน้ำสีย้อมทั้ง



รูปที่ 1 ผลของขนาดอนุภาคของลีนทะเลต่อประสิทธิภาพการดูดซับ



รูปที่ 2 ผลของความเป็นกรด-ด่างต่อประสิทธิภาพการดูดซับ

3 ชนิด ได้แก่ RR141, F3B และ M-3B โดยมีการแปรผันค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายเป็น 2.0, 7.0 และ 11.0 พบว่าที่สภาวะเป็นกรด (pH = 2) มีการดูดซับสีย้อม 3 ชนิด ได้สูงสุดอยู่ที่ร้อยละ 91.65, 99.67 และ 94.78 ตามลำดับ แตกต่างจากประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมด้วยล้นทะเลที่สภาวะความเป็นกรด-ด่างอื่น ๆ อย่างมีนัยสำคัญ ($p=0.00$) ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 % เนื่องจากที่สภาวะเป็นกรดหมู่อะมิโนบนพื้นผิวของตัวดูดซับจะเกิดการโปรโตเนต (NH_3^+) ทำให้มีประจุบวกเพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดการจับกันระหว่างประจุบวกบนหมู่อะมิโนของตัวดูดซับและประจุลบของสีย้อม (Iqbal *et al.*, 2011) ทำให้การดูดซับที่สภาวะความเป็นกรดจึงมีประสิทธิภาพที่ดีกว่าสภาวะที่เป็นด่าง โดยประสิทธิภาพของการดูดซับดังรูปที่ 2

3.3 ผลของความเข้มข้นของสีย้อมต่อประสิทธิภาพการดูดซับ

การทดลองผงดล้นทะเลขนาด 200 mesh (0.064-0.074 มิลลิเมตร) ใส่ลงในน้ำสีย้อมทั้ง 3

ชนิด ได้แก่ RR141, F3B และ M-3B ปรับ pH ของสารละลายเป็น 2.0 โดยมีการแปรผันความเข้มข้นของสีย้อมเป็น 100-500 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่าล้นทะเลสามารถดูดซับสี RR141 ที่ความเข้มข้นสีย้อมสูงสุดที่ 200 มิลลิกรัมต่อลิตร ร้อยละ 99.4 สี F3B ความเข้มข้นสูงสุดที่ 350 มิลลิกรัมต่อลิตร ร้อยละ 99.70 และสี M-3B ความเข้มข้นสูงสุดที่ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ร้อยละ 96.07 แตกต่างจากประสิทธิภาพของล้นทะเลที่ความเข้มข้นสีย้อมอื่น ๆ อย่างมีนัยสำคัญ ($p=0.00$) ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 % การเพิ่มความเข้มข้นของสีย้อมมีผลทำให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากการเพิ่มความเข้มข้นเป็นผลทำให้เกิดความแตกต่างระหว่างความเข้มข้นของสีย้อมในสารละลายกับบริเวณผิวของตัวดูดซับเพิ่มสูงขึ้น เกิดแรงขับเคลื่อนที่เพิ่มสูงขึ้นความสามารถในการดูดซับจึงสูงขึ้น (รวินทร์ และ โกววิทย์, 2554) โดยประสิทธิภาพการดูดซับดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ผลของความเข้มข้นของสีย้อมต่อประสิทธิภาพการดูดซับ

สีย้อม	ความเข้มข้นที่มีการดูดซับสูงสุด (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ร้อยละการดูดซับ
RR141	200	99.40
F3B	350	99.70
M-3B	100	96.07

3.4 ผลของประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมผสม 3 ชนิด และน้ำเสียจากโรงงานฟอกย้อมต่อการดูดซับ

การทดลองผงล้นทะเลขนาด 200 mesh (0.064-0.074 มิลลิเมตร) ใส่ลงในน้ำสีที่มีสีย้อมผสม 3 ชนิด และน้ำเสียจากโรงงานฟอกย้อม ปรับ pH ของสารละลายเป็น 2.0 ที่ความเข้มข้น 400 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่าผงล้นทะเลสามารถดูดซับสีย้อมผสม 3 ชนิด และน้ำเสียจากโรงงานฟอกย้อมได้ร้อยละ 91.43 และ 59.29 ตามลำดับ ประสิทธิภาพในการดูดซับน้ำเสียจากโรงงานฟอกย้อมได้น้อยกว่า เนื่องจากน้ำเสียที่ปล่อยมาจากอุตสาหกรรมฟอกย้อม ประกอบด้วยสารแขวนลอย (suspended solid) และสารอินทรีย์จากกระบวนการย้อมในปริมาณสูง ได้แก่ แป้ง สีย้อม กรดอะซิติก และเส้นใยเส้นด้ายที่ปนเปื้อนออกมาจากกระบวนการผลิต อีกทั้งยังมีสารอนินทรีย์ประเภทโลหะหนักจากสีย้อมปนเปื้อนในน้ำทิ้ง เช่น ทองแดง (Cu) ตะกั่ว (Pb) โครเมียม (Cr) โคบอล (Co) สังกะสี (Zn) เป็นต้น (มันสิน, 2542) ทำให้กำจัดได้ยากกว่าสีย้อมผสม 3 ชนิด ที่สังเคราะห์ขึ้นในห้องปฏิบัติการ ดังรูปที่ 3

3.5 ผลของการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของผงล้นทะเลและไคโตซาน

การทดลองการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับระหว่างผงล้นทะเลและไคโตซาน

โดยใช้ผงล้นทะเลและไคโตซานขนาด 0.075-0.105 มิลลิเมตร ใส่ในน้ำสี 3 ชนิด RR141, F3B และ M-3B ความเข้มข้น 400 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่าล้นทะเลให้ค่าการดูดซับสีร้อยละ 89.18, 99.57 และ 94.93 ตามลำดับ ซึ่งใกล้เคียงกับไคโตซานที่มีค่าการดูดซับที่ร้อยละ 99.61, 99.95 และ 99.91 ตามลำดับ เนื่องจากภายในโครงสร้างของล้นทะเลมีองค์ประกอบที่เป็นไคตินไคโตซานเป็นส่วนประกอบ ทำให้มีความสามารถในการดูดซับที่ใกล้เคียงกับไคโตซาน และที่สำคัญไคตินเป็นโพลีเมอร์ชีวภาพที่มีมากเป็นอันดับสองของโลก ไคตินเป็นสารประกอบพวกคาร์โบไฮเดรตเช่นเดียวกับเซลลูโลสและแป้ง รูปร่างของไคตินจะเป็นโพลีเมอร์สายยาว ซึ่งประกอบขึ้นมาจากน้ำตาลโมเลกุลเล็ก ๆ ที่มีชื่อว่าเอ็นอะซิทิลกลูโคซามีน (N-acetylglucosamine) ส่วนไคโตซาน (chitosan) เป็นอนุพันธ์ของไคติน (chitin) ที่ได้จากการดึงเอาหมู่อะซิทิล (acetyl group) ของไคตินออกไป โดยปฏิกิริยาที่เรียกว่า deacetylation ทำให้โครงสร้างของไคตินที่เป็น N-acetylglucosamine กลายเป็น glucosamine ซึ่งเป็นโครงสร้างที่พร้อมจะทำปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็วและมีสมบัติละลายได้ในกรดอ่อน (สุริดา, 2552) โดยประสิทธิภาพการดูดซับดังรูปที่ 4

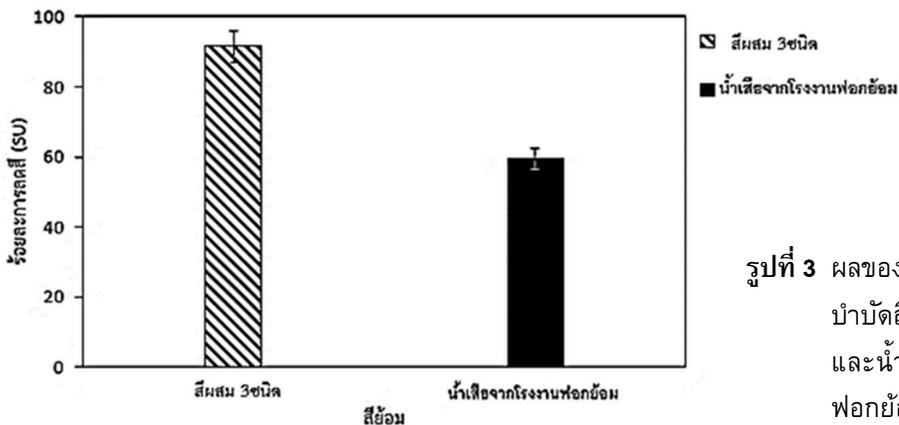
3.6 ไอโซเทอมการดูดซับ

ไอโซเทอมของการดูดซับ (adsorption isotherm) คือ ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสารที่ถูกดูดซับ (adsorbate) ที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับ (adsorbent) กับความดันที่อุณหภูมิคงที่ จากการศึกษาไอโซเทอมของการดูดซับ โดยเตรียมน้ำสีย้อมที่มีความเข้มข้น 100-500 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ใส่ผงล้นทะเล ปริมาตร 4 กรัม เขย่าเป็นเวลา 24 ชั่วโมง วัดค่าการดูดกลืนแสงเพื่อหาความเข้มข้นสีย้อมที่เหลือ (C_e) โดยแบบจำลองที่ใช้ในการศึกษาไอโซเทอมการดูด

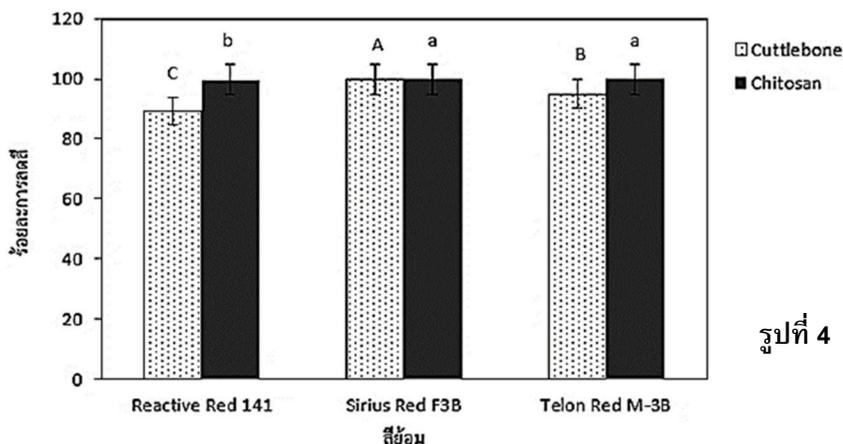
ซึบ ได้แก่ Langmuir isotherm นำข้อมูลที่ได้มาเขียนกราฟระหว่าง $1/q_e$ และ $1/C_e$ จะได้กราฟเส้นตรง โดยค่า q_m หาได้จากความชันของเส้นตรง และค่า K_L หาได้จากจุดตัดแกนตั้ง และ Freundlich isotherm นำข้อมูลที่ได้มาเขียนกราฟระหว่าง $\log q_e$ และ $\log C_e$ จะได้กราฟเส้นตรง โดยค่า K_F หาได้จากจุดตัดแกนตั้ง และค่า n หาได้จากความชันของเส้นตรง

ตารางที่ 2 แสดงค่าคงที่ไอโซเทอมแบบแลงเมียร์และแบบฟรุนดลิช เมื่อพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) พบว่าทั้ง 2 สมการ ให้ค่าที่ใกล้เคียงกัน โดยสีย้อมทั้ง 3 ชนิด ให้ความสามารถในการดูดซับสีย้อมสูงสุด (q_m) เท่ากับ 6.30, 9.56 และ 0.76 มิลลิกรัมต่อกรัมน้ำหนักแห้งของผงลึน

ทะเล ตามลำดับ จากการพิจารณาค่า R^2 แสดงให้เห็นว่าการดูดซับโดยลึนทะเลเป็นการดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer) ซึ่งสารที่ถูกดูดซับ (adsorbed species) จะถูกยึดไว้ที่ตำแหน่งใดตำแหน่งหนึ่งบนพื้นผิว แต่ละตำแหน่งจะสามารถจับสารที่ถูกดูดซับได้เพียงตัวเดียวเท่านั้น นอกจากนี้การดูดซับเกิดขึ้นจากแรงดึงดูดทางเคมีที่ไม่สามารถผันกลับได้ (irreversible) หมายความว่าสารที่ถูกดูดซับ (adsorbate) นั้น จะต้องมีการเปลี่ยนแปลงเมื่อผ่านขั้นตอนการดูดซับและการคายตัว ซึ่งการกำจัดสารที่ถูกดูดซับออกจากพื้นผิวตัวดูดซับจะทำได้ยาก (รวินทร์ และ โกวิทย์, 2554) ซึ่งผลการวิจัยที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Wan Ngah และคณะ (2004) ที่อธิบาย



รูปที่ 3 ผลของประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมผสม 3 ชนิด และน้ำเสียจากโรงงานฟอกย้อมต่อการดูดซับ



รูปที่ 4 ผลของการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของผงลึนทะเลและไคโตซาน

ตารางที่ 2 ค่าคงที่ไอโซเทอมแบบแลงเมียร์และแบบฟรุนดลิช

ชนิดสีย้อม	Langmuir Isotherm			Freundlich Isotherm		
	q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	K _F (L/mg)	n	R ²
RR141	6.30	1.31	0.9837	4.42	5.42	0.9938
F3B	9.56	65.37	0.9847	10.43	0.93	0.9823
M-3B	0.76	26.42	0.9932	0.84	1.31	0.9813

ตารางที่ 3 ผลร้อยละการกำจัดซีโอดีที่ลดลงก่อนบำบัดและหลังบำบัดสีโดยผงล้นทะเลขนาด 0.064-0.074 มิลลิเมตร ที่ pH 2 ความเข้มข้น 400 มิลลิกรัมต่อลิตร ภายในเวลา 24 ชั่วโมง

ผลิตภัณฑ์จากการบำบัดสี	ค่าซีโอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)		ร้อยละการกำจัดซีโอดี
	ก่อนบำบัด	หลังบำบัด	
RR141	210	<80	<61.91
F3B	225	<80	<64.44
M-3B	490	<80	<83.67
ผสม 3 ชนิด	285	<80	<71.93
น้ำเสียจากโรงงานฟอกย้อม	225	<80	<64.44

ขั้นตอนการดูดซับที่เกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องเป็นลำดับ กล่าวคือ (1) การแพร่ของสารที่ถูกดูดซับผ่านชั้นของเหลวไปสู่ผิวชั้นนอกของตัวดูดซับ (2) สารที่ถูกดูดซับแพร่เข้าไปภายในรูพรุนของตัวดูดซับ และ (3) การดูดซับของตัวดูดซับภายในรูพรุนของตัวดูดซับ

3.7 การวิเคราะห์ค่าซีโอดี (COD)

ผลของการวิเคราะห์ค่าซีโอดี (chemical oxygen demand, COD) ของผลิตภัณฑ์หลังการบำบัดสีโดยผงล้นทะเลที่ศูนย์วิทยาศาสตร์เบทาโกร (BSC) ได้ผลดังตารางที่ 3 โดยพบว่าก่อนการบำบัดน้ำสีย้อมทั้ง 3 ชนิด สีมผสมทั้ง 3 ชนิด และน้ำเสียสีจากโรงงานฟอกย้อม มีค่าซีโอดีสูงกว่ามาตรฐานค่าซีโอดีน้ำทิ้งซึ่งกำหนดไว้ไม่เกิน 120 มิลลิกรัมต่อลิตร (กรมโรงงานอุตสาหกรรม, 2548) หลังการบำบัดพบว่าน้ำสีย้อมทั้ง 3 ชนิด สีมผสมทั้ง 3 ชนิด และน้ำเสียสีจากโรงงานฟอกย้อมที่ผ่านการดูดซับ

ด้วยผงล้นทะเลมีค่าซีโอดีน้อยกว่า 80 มิลลิกรัมต่อลิตร ทำให้มีความเป็นไปได้ในการปล่อยออกน้ำที่ผ่านการบำบัดสู่สิ่งแวดล้อมได้ และมีร้อยละซีโอดีที่ลดลงสูงมากกว่า 60 แสดงให้เห็นว่าผงล้นทะเลมีประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมได้ดี

4. สรุป

การดูดซับสีย้อมเอโซทั้ง 3 ชนิดด้วยผงล้นทะเล ศึกษาปัจจัยทางกายภาพและทางเคมี โดยมีการแปรผันขนาดของผงล้นทะเล ค่าความเป็นกรดต่าง และความเข้มข้นของสีย้อมเริ่มต้น พบว่าผงล้นทะเลมีความสามารถในการดูดซับสีย้อมที่ความเข้มข้นสูงและมีความสามารถในการดูดซับได้ดีขึ้นเมื่อมีการลดขนาดของผงล้นทะเล สามารถดูดซับสีย้อม 3 ชนิด ได้แก่ RR141, F3B และ M-3B ร้อยละ 82.83, 97.80 และ 86.25 ตามลำดับ ที่ขนาดล้นทะเล 200 mesh (0.064-0.074 มิลลิเมตร) และ

สามารถดูดซับสีย้อมทั้ง 3 ชนิด ได้สูงกว่าร้อยละ 90 ภายใต้สภาวะกรด (pH=2) ลินทะเลมีประสิทธิภาพในการการดูดซับสีย้อมทั้ง 3 ชนิด ความเข้มข้นสูงถึง 400 มิลลิกรัมต่อลิตร มีค่าไม่แตกต่างกับไคโตซานที่มีขนาดเท่ากัน เมื่อนำลินทะเลมาดูดซับสีผสม 3 ชนิด และน้ำเสียจากโรงงานฟอกย้อมสามารถดูดซับได้ร้อยละ 91.43 และ 59.29 ตามลำดับ นอกจากนี้ สมการการดูดซับที่ได้มีความสอดคล้องกับทั้งสมการการดูดซับของแลงเมียร์ และฟรุนดลิช แสดงให้เห็นว่าการดูดซับสีย้อมโดยผงบดลินทะเล เป็นการดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับแบบชั้นเดียว ลินทะเลจัดเป็นของเสียทางอุตสาหกรรมอาหารที่มีประโยชน์ต่อการดูดซับสีย้อมและสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับสภาพแวดล้อมที่ปนเปื้อนจริง

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุนสำหรับการทำวิจัย และขอขอบ คุณเปรี๊ยะดาว เอกแก้ว ในการวิเคราะห์ตัวอย่างในการวิจัยนี้

6. รายการอ้างอิง

กรมโรงงานอุตสาหกรรม กระทรวงอุตสาหกรรม, 2548, ตำราระบบบำบัดมลพิษน้ำ, สำนักพิมพ์เทคโนโลยีสิ่งแวดล้อมโรงงาน, กรุงเทพฯ.
มันสิน ตัณฑุลเวศม์, 2542, เทคโนโลยีบำบัดน้ำเสียอุตสาหกรรม เล่ม 1, บริษัท แชน. อี. 68 คอนซัลติ้ง เอ็นจิเนียร, กรุงเทพฯ, 245 น.
รวินทร์ สุทธะนันท์ และโกวิท ยิปะมังคลา, 2551, จลนศาสตร์และเทอร์โมไดนามิกส์การดูดซับเมทิลีนบลูโดยใช้เปลือกถั่วลิสง, ว.วิจัยและพัฒนา มจร. 4: 751-763.
รวินทร์ สุทธะนันท์ และโกวิท ยิปะมังคลา, 2554,

จลนศาสตร์และเทอร์โมเคมีการดูดซับเมทิลีนบลูโดยใช้เกล็ดตัดแปรร, ว.วิชาการพระจอมเกล้าพระนครเหนือ 2: 337-348.

รวินิภา ศรีมูล, 2559, การบำบัดสีย้อมในน้ำเสียด้วยกระบวนการดูดซับ, ว.วิทยาศาสตร์ มช. 44: 419-434.

สุธิดา คงทอง, 2552, ไคติน-ไคโตซาน, ว.วิชาการอุตสาหกรรมศึกษา 3(1): 1-7.

อุษณีย์ รัชไชยวรรณ, ยุพดี กุลรัตน์กิตติวงศ์ และโกวิท ยิปะมังคลา, 2557, สมดุลและจลนศาสตร์การดูดซับไอออนเงินโดยไคโตซานผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เรซิน, ว.วิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ 9: 12-22.

Ben Nasr, A., Walha, K., Charcosset, C. and Ben Amar, R., 2011, Removal of fluoride ions using cuttlefish bones, J. fluorine Chem. 132: 57-62.

Boonurapeepinyo, S., Jearanaikoon, N. and Sakkayawong, N., 2011, Reactive red (RR141) solution adsorption by nanochitin particle via XAS and ATR-FTIR techniques, Int. Trans. J. Eng. Manag. Appl. Sci. Technol. 2: 461-470.

Dogan, M., Abak, H. and Alkan, M., 2009, Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: kinetics, mechanism and activation parameters, J. Hazard. Mater. 164: 172-181.

Eichlerova, I., Homolka, L. and Nerud, F., 2006, Synthetic dye decolorization of white rot fungus *Dichomitus squalens*, Biores. Technol. 97: 2153-2159.

Gregor, K.H., 1992, Oxidative decolorization of textile waste water with advanced oxidation processes, pp. 161- 193, In Chemical

- Oxidation Volume II: Proceeding of the Second International Symposium Chemical Oxidation: Technology for the Nineties.
- Iqbal, J., Wattoo, F.H., Wattoo, M.H.S., Malik, R., Tirmizi, S.A., Imran, M. and Ghangro, A.B., 2011, Adsorption of acid yellow dye on flakes of chitosan prepared from fishery wastes, *Arabian J. Chem.* 4: 389-395.
- Mahmoodi, N. M. , Selehi, R. , Arami, M. and Bahrami, H. , 2011, Dye removal from colored textile wastewater using chitosan in binary systems, *Desalination* 267: 64-72.
- Qu, Y., Cao, X., Ma, Q., Shi, Sh., Tan, L., Li, X., Zhou, H., Zhang, X. and Zhou, J., 2012, Aerobic decolorization and degradation of acid red b by a newly isolated *Pichia* sp. *TCL, J. Hazard. Mater.* 223: 31-38.
- Santos, A. B. , Cervantes, F. J. and Lier, J. B. , 2007, Review paper on current technologies for decolourization of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology, *Bioresour. Technol.* 98: 2369-2385.
- Sureyya, M. , Deniz, K. and Tugba, O. , 2004, Color and COD removal from wastewater containing reactive black 5 using Fenton's oxidation process, *Chemosphere* 54: 435-441.
- Wan Ngah W.S., Kamari A. and Koay Y.J., 2004, Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper (II) on chitosan and chitosan/PVA beads, *Int. J. Biol. Macromol.* 34: 155-161.