

การดูฉบับสารละลายผสมของโลหะหนักด้วยสหายช่อพริกไทย

นายรณบรรจบ อภิตกุล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา)

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2546

ISBN 974-17-4199-5

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

BIOSORPTION OF HEAVY METALS MIXTURE SOLUTION BY GREEN  
MACROALGA, *CAULERPA LENTILLIFERA*

Mr. Ronbanchob Apiratikul

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science  
in Environmental Management (Inter-Department)  
Graduate School  
Chulalongkorn University  
Academic Year 2003  
ISBN 974-17-4199-5  
Copyright of Chulalongkorn University



รณบรรจบ อภิตติกุล : การดูดซับสารละลายผสมของโลหะหนักด้วยสาหร่ายช่อพริกไทย (BIOSORPTION OF HEAVY METALS MIXTURE SOLUTION BY GREEN MACROALGA, *CAULERPA LENTILLIFERA* ) อ.ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ ภูสันต์, 110 หน้า ISBN 974-17-4199-5

สาหร่ายช่อพริกไทยซึ่งเป็นสาหร่ายที่เจริญเติบโตตามธรรมชาติมีประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะหนักบางชนิด ได้แก่ ทองแดง, แคลเซียม, ตะกั่ว, และสังกะสี การทดลองในห้องปฏิบัติการแสดงให้เห็นว่าโลหะหนักต่างๆเหล่านี้ที่ความเข้มข้นไม่เกิน 100 มก./ล. สามารถละลายได้ในช่วงของค่าความเป็นกรดค่าที่ใช้ในการดูดซับระหว่าง  $5 \pm 0.2$  สำหรับการหาปริมาณองค์ประกอบอนินทรีย์ในสาหร่ายโดยใช้เครื่องย่อยสลายด้วยไมโครเวฟพบว่า ธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลักของสาหร่าย ได้แก่ อลูมิเนียม, เหล็ก, โพแทสเซียม, ลิเทียม, แมงกานีส, แคลเซียม, และ แมกนีเซียม สำหรับโลหะหนักที่ศึกษาในงานวิจัยนี้ (ทองแดง, แคลเซียม, ตะกั่ว, และสังกะสี) พบว่ามีปริมาณน้อยมากในสาหร่าย ช่อพริกไทย ผลการศึกษาการดูดซับพบว่าที่สภาวะสมดุลของการดูดซับสำหรับช่วงความเข้มข้นที่ใช้ศึกษาเป็นไปตามแบบจำลองไอโซเทอมของแลงเมียร์และของฟรุนดิชการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR พบว่าหมู่ฟังก์ชันที่เป็นไปได้ในการทำหน้าที่ดูดซับโลหะหนักที่ศึกษาในงานวิจัยนี้ได้แก่ O-H Bending, N-H Bending, N-H stretching, C-N stretching, C-O, S=O stretching, และ S-O stretching ผลการดูดซับสารละลายโลหะหนักผสมกันสองชนิดพบว่าการแข่งขันในการดูดซับระหว่างโลหะหนัก โดยที่ความสามารถในการดูดซับของโลหะหนักผสมสองชนิด จะมีค่าประมาณ 10 – 50% ของโลหะหนักเพียงชนิดเดียวในสารละลาย ผลการศึกษาสารละลายโลหะหนักผสมสามชนิดและสี่ชนิด พบว่าผลรวมของค่าความสามารถในการดูดซับของแต่ละโลหะหนักในกรณีสารละลายโลหะหนักผสมมักจะมีค่ามากกว่าความสามารถในการดูดซับกรณีสารละลายโลหะหนักชนิดเดียวแต่มีข้อยกเว้นสำหรับตะกั่ว ทำให้สามารถวิเคราะห์ได้ว่าโลหะหนักแต่ละชนิดมีตำแหน่งดูดซับที่แตกต่างกันบนสาหร่าย และตะกั่วมีปริมาณตำแหน่งดูดซับมากที่สุด ซึ่งลำดับความเข้ากันได้ระหว่างโลหะหนักกับสาหร่ายที่สรุปได้จากงานวิจัยนี้คือ ตะกั่ว > ทองแดง > แคลเซียม > สังกะสี ที่ช่วงความเข้มข้นต่ำ และ ตะกั่ว > ทองแดง > สังกะสี > แคลเซียม ที่ช่วงความเข้มข้นสูง

สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม

ปีการศึกษา 2546

ลายมือชื่อนิสิต.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

## 45894552320: MAJOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT

KEY WORD: BIOSORPTION/ MULTICOMPONENT/ COMPETITIVE/  
CAULERPA LENTILLIFERA

RONBANCHOB APIRATIKUL: BIOSORPTION OF HEAVY METALS  
MIXTURE SOLUTION BY GREEN MACROALGA CAULERPA  
LENTILLIFERA. THESIS ADVISOR: ASST. PROF. PRASERT PAVASANT,  
Ph.D. 110 PP. ISBN 974-17-4199-5

*Caulerpa lentillifera*, a naturally grown alga, was shown to have adsorption potential for the sorption of Cu, Cd, Pb, and Zn for the concentration less than 100 mg/l. Preliminary experiments showed that the heavy metals of interested had sufficient solubility at pH  $5 \pm 0.2$ . Inorganic components this alga was clarified by microwave digester and the results showed that the main element were Al, Fe, K, Li, Mn, Ca, and Mg. The metal of interested (Cu, Cd, Pb, and Zn) contributed only a tiny amount in this alga. The adsorption equilibrium was found to follow both Langmuir and Freundlich isotherms in the range of concentration employed here. The analysis with FT-IR indicated that the possible functional groups that may be involved for metals binding by this alga were O-H Bending, N-H B ending, N-H s stretching, C -N s stretching, C -O, S=O stretching, and S-O stretching. The adsorption of binary mixture of heavy metals solution onto the surface of The alga was found to be competitive type where the adsorption capacity for any single metal decreased by 10-50% with the presence of the others. The total adsorption capacity of The alga was, in most cases, found to decrease by 30-50% when there existed more than one heavy metal in the solution. The result of ternary and four component systems revealed that the total sorption capacities are always more than those in the single system but with one exception for the case of Pb. This suggested that each heavy metal adsorbed onto different binding sites in this alga where Pb had the highest amount of binding site. The order of metal affinity observed from this work were  $Pb > Cu > Cd > Zn$  at low concentration range and  $Pb > Cu > Zn > Cd$  at high concentration range.

Field of study: Environmental Management

Academic year 2003

Student's signature.....

Advisor's signature. *Prasert Pavasant*

## ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere gratitude to my thesis advisor, Assistant Professor Dr. Prasert Pavasant, for his encouragement, invaluable support, and kindness guidance throughout my work. This thesis would not have been accomplished with out his excellent supervision. I am also grateful to Assistant Professor Dr. Sutha Khaodhiar, Dr. Ekawan Luepromchai, Dr. Sorawit Powtongsook, Dr. Manaskorn Rachakornkij, and Dr. Pairat Kaewsarn for their helpful and many valuable comments.

Special thanks should also be directed towards Mr. Vorapot Kanokkantaphong, Mr. Prateep Suthiparinyanont, Miss Vimonrat Sungkhum, and all of students at the National Research Center for Environmental and Hazardous Waste Management (NRC-EHWM) for many available helps and comments. Special gratitude to Banchong farm owner, Mr. Banchong Nisaphawanit and his wife at Chachoengsao province for supporting algal material and to the Scientific and Technological Research Equipment Center, Chulalongkorn University, for supporting lab instrument. Moreover, I would like to express gratitude to Miss Parichat Norranattrakul for the very nice support and the great will power that she continuously gives to me.

Finally, I feel proud to dedicate this thesis with all respects to my beloved parents for their love, encouragement, and inspiration throughout my entire study.

# CONTENTS

	<b>Pages</b>
ABSTRACT IN THAI .....	iv
ABSTRACT IN ENGLISH.....	v
ACKNOWLEDGEMENTS .....	vi
CONTENTS .....	vii
LIST OF FIGURES .....	x
LIST OF TABLES .....	xii
ABBREVIATIONS.....	xiii
CHAPTER 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Motivation .....	1
1.2 Objective.....	2
1.3 Hypothesis .....	2
1.4 Scopes of this work.....	2
1.5 Benefits from this work .....	2
CHAPTER 2 BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW.....	3
2.1 Heavy metals .....	3
2.1.1 Definition.....	3
2.1.2 Significant and toxicity of heavy metals to Biology .....	3
2.1.3 Sources of heavy metal.....	4
2.1.4 Legal controls for heavy metals contamination.....	4
2.1.5 Treatment technologies.....	5
2.2 Basic adsorption theory .....	5
2.2.1 Single-component sorption isotherm.....	5
2.2.2 Binary and multi-component sorption isotherm .....	6
2.3 Mechanisms of heavy metals sequestering by biomass.....	9
2.4 Mechanism of heavy metal biosorption by non-living biomass.....	10
2.5 Mechanism of heavy metal biosorption by algae .....	11
2.6 Binary, ternary and multi-component biosorption .....	12
2.6.1 Effect of heavy metal ions contamination .....	12

## CONTENTS (Cont.)

	Pages
2.6.2 Effect of light metal ions .....	13
2.6.3 Effect of cationic or anionic ligands.....	14
2.7 <i>Caulerpa lentillifera</i> .....	15
2.8 MINEQL program .....	15
CHAPTER 3 RESEARCH METHODOLOGY .....	28
3.1 Material.....	28
3.1.1 Equipment.....	28
3.1.2 Glassware.....	28
3.1.3 Chemical Reagents .....	29
3.2 Methodology.....	30
3.2.1 Algal collection and preparation.....	30
3.2.2 Glassware preparation .....	30
3.2.3 Preparation for synthetic wastewater.....	30
3.2.4 Determine competitive biosorption behavior for multi-component heavy metal.....	30
CHAPTER 4 RESULTS AND DISCUSSIONS .....	34
4.1 Preliminary experiment .....	34
4.1.1 Solubility test.....	34
4.1.2 Determination of the component in pure algae .....	35
4.2 Biosorption of single component heavy metal .....	35
4.2.1 Removal efficiency and isotherm .....	35
4.2.2 Relationship between functional groups and metal sorption.....	37
4.3 Biosorption of binary components heavy metal.....	39
4.3.1 Copper as primary metal.....	39
4.3.2 Cadmium as primary metal.....	40
4.3.3 Lead as primary metal .....	41
4.3.4 Zinc as primary metal.....	42
4.3.5 Adsorption of binary mixture heavy metal solution.....	43
4.3.6 Concluding remarks for binary sorption.....	43
4.4 Biosorption of ternary component heavy metals .....	44
4.4.1 Cu-Cd-Pb Series .....	44



## CONTENTS (Cont.)

	<b>Pages</b>
4.4.2 Cu-Cd-Zn Series .....	45
4.4.3 Cu-Pb-Zn series .....	46
4.4.4 Cd-Pb-Zn series .....	47
4.4.5 Concluding remarks for ternary sorption.....	47
4.5 Biosorption of four-components heavy metals.....	48
4.5.1 Removal percentage and total sorption capacities of four component mixtures..	48
4.6 Concluding remarks.....	49
CHAPTER 5 CONCLUSIONS AND RECOMMONDATIONS .....	82
5.1 Conclusions .....	82
5.2 Contribution of this work .....	83
5.3 Recommondations for future work.....	83
REFERENCES .....	84
APPENDICES.....	87
BIOGRAPHY .....	96

## LIST OF FIGURES

	<b>Pages</b>
Figure 2.1 Pathways of heavy metals in transferring to the environment.....	16
Figure 2.2 Structural data of alginate, the component in algal cell wall.....	17
Figure 4.1.1 Solubility of copper (II) ion with initial concentration of 100 mg/l .....	50
Figure 4.1.2 Solubility of cadmium (II) ion with initial concentration of 100 mg/l .....	51
Figure 4.1.3 Solubility of lead (II) ion with initial concentration of 100 mg/l .....	52
Figure 4.1.4 Solubility of zinc (II) ion with initial concentration of 100 mg/l .....	53
Figure 4.2 Metal composition in <i>Caulerpa lentillifera</i> .....	54
Figure 4.3.1 Removal percentage of heavy metals with mass unit concentration .....	55
Figure 4.3.2 Removal percentage of heavy metals with molar unit concentration .....	56
Figure 4.4.1 Isotherm of copper .....	57
Figure 4.4.2 Isotherm of cadmium .....	58
Figure 4.4.3 Isotherm of lead .....	59
Figure 4.4.4 Isotherm of Zinc.....	60
Figure 4.4.5 Isotherm of each metal (combining Figures 4.4.1 – 4.4.4) .....	61
Figure 4.5.1 FTIR transmission spectra for pure algae .....	62
Figure 4.5.2 FTIR transmission spectra for spent algae with Cu .....	63
Figure 4.5.3 FTIR transmission spectra for spent algae with Cd .....	64
Figure 4.5.4 FTIR transmission spectra for spent algae with Pb.....	65
Figure 4.5.5 FTIR transmission spectra for spent algae with Zn .....	66
Figure 4.6 Isotherm of Cu in single and binary component system.....	67
Figure 4.7 Isotherm of Cd in single and binary component system.....	68
Figure 4.8 Isotherm of Pb in single and binary component system .....	69
Figure 4.9 Isotherm of Zn in single and binary component system .....	70
Figure 4.10.1 Isotherm of ternary component Cu, Cd, and Pb.....	71
Figure 4.10.2 Removal of ternary component Cu, Cd, and Pb .....	72
Figure 4.11.1 Isotherm of ternary component Cu, Cd, and Zn .....	73
Figure 4.11.2 Removal of ternary component Cu, Cd, and Zn .....	74
Figure 4.12.1 Isotherm of ternary component Cu, Pb, and Zn.....	75
Figure 4.12.2 Removal of ternary component Cu, Pb, and Zn.....	76

## LIST OF FIGURES (Cont.)

	<b>Pages</b>
Figure 4.13.1 Isotherm of ternary component Cd, Pb, and Zn.....	77
Figure 4.13.2 Removal of ternary component Cd, Pb, and Zn.....	78
Figure 4.14.1 Isotherm of four component.....	79
Figure 4.14.2 Removal of four component .....	80

## LIST OF TABLES

	Page
Table 2.1 TLVs and effects of poisoning for heavy metals and some organic chemicals .....	18
Table 2.2 Metals employed in various types of industries .....	18
Table 2.3 Standards for heavy metal concentration in industrial effluent.....	19
Table 2.4 Frequently used single-component adsorption isotherm models .....	20
Table 2.5 Literature reviews on competitive adsorption.....	21
Table 4.1 Wave number of dominant peak obtained from transmission spectra. ....	81

## ABBREVIATIONS

°C	=	degree celcius
$1/n$	=	intensity indicator of Freundlich isotherm
$b$	=	affinity constant value of Langmuir isotherm
C=O	=	carbonyl
$C_e$	=	equilibrium heavy metal concentrations
$C_i$	=	initial heavy metal concentrations
COOH	=	carboxyl
FT-IR	=	Fourier Tranform Infrared Spectrometer
g	=	gram
g/l	=	gram per litre
ICP	=	Inductively Coupled Plasma
KBr	=	potassium bromide
$K_f$	=	constant value of Freundlich isotherm
l	=	litre
m	=	dry mass of the biomass-added
mg	=	milligram
mg/g	=	milligram per gram
mg/l	=	milligram per litre
ml	=	millilitre
mmol/g	=	millimol per gram
mmol/l	=	millimol per litre
NH <sub>2</sub>	=	amino
No.	=	number
ppm	=	part per million
$q$	=	adsorption capacity
$q_{max}$	=	the maximum adsorption capacity
$r^2$	=	the square value of correlation coefficient
rpm	=	round per minute
S=O	=	sulfonyl
TLV	=	threshold limit value
V	=	volume of the heavy metal concentration
x/m	=	solute (metal) concentration in the sorbent (algae) phase