

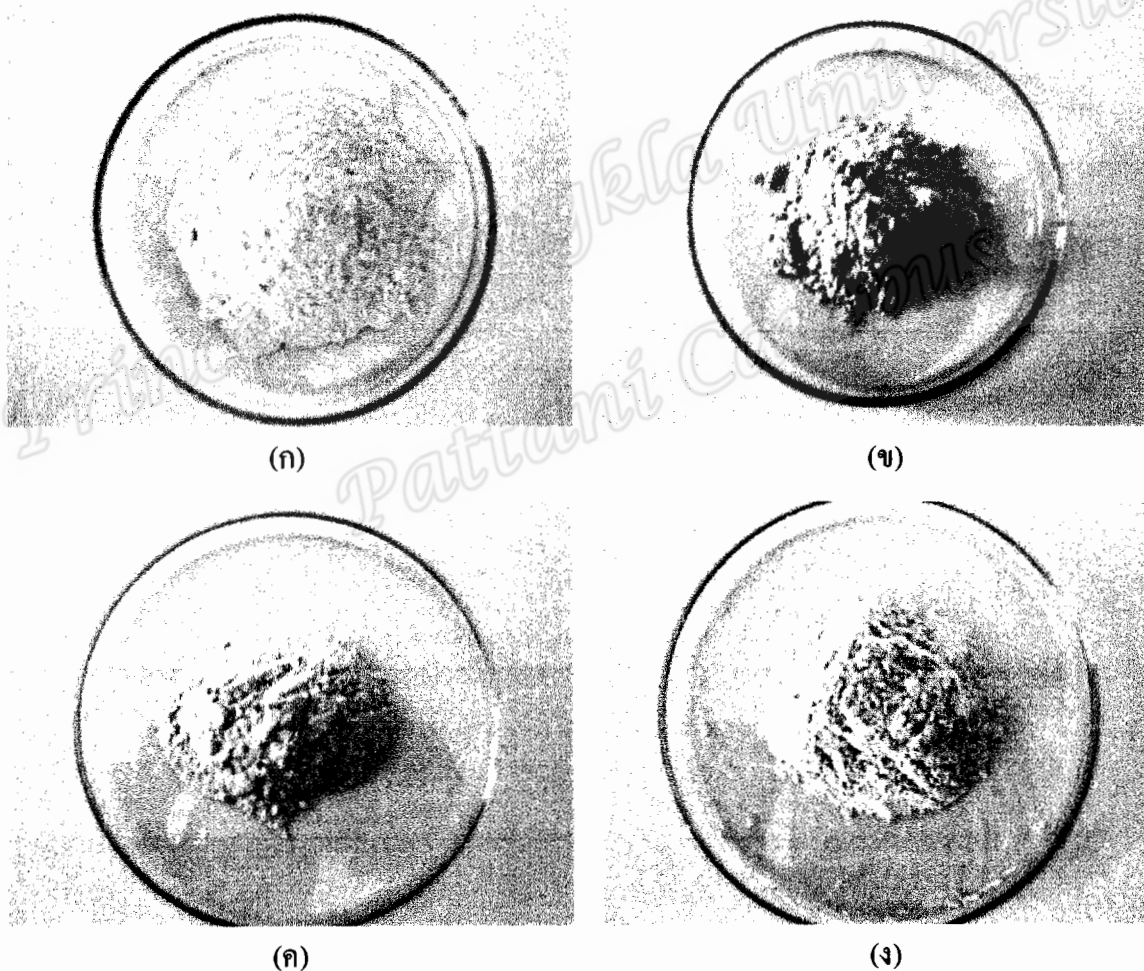
บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปราย

4.1 ตัวอย่างเบนทอไนท์ธรรมชาติและเบนทอไนท์ดัดแปรที่เตรียมได้

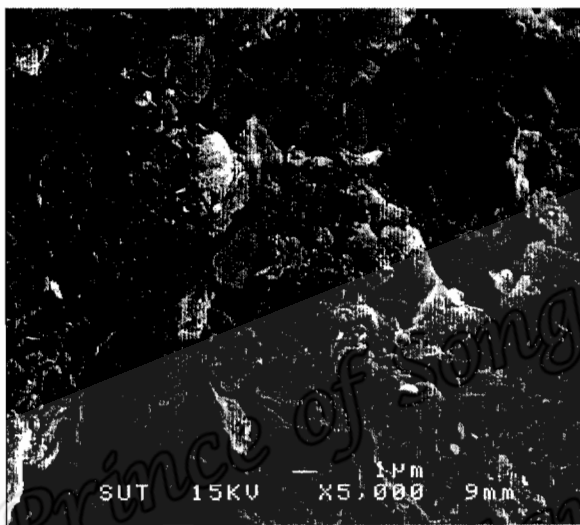
4.1.1 ลักษณะทางกายภาพของเบนทอไนท์ธรรมชาติและเบนทอไนท์ดัดแปร

ตัวอย่างเบนทอไนท์ที่เตรียมได้มีลักษณะคล้ายคลึงกันคือเป็นผงละเอียดคล้ายแป้ง แต่มีสีที่แตกต่างกัน โดย N-bentonite มีสีขาวขุ่น (รูปที่ 4.1 ก) ส่วน Na-bentonite มีสีน้ำตาลอ่อน (รูปที่ 4.1 ข) ODA-bentonite มีสีเหลือง (รูปที่ 4.1 ค) และ CTA-bentonite มีสีขาวปนเหลือง (รูปที่ 4.1 ง)

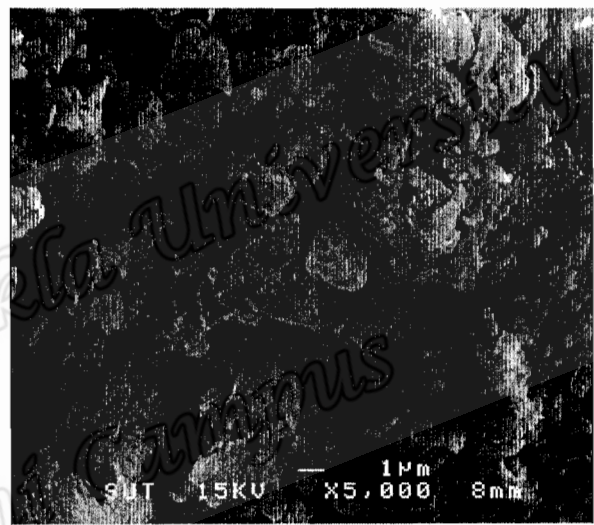


รูปที่ 4.1 ลักษณะของเบนทอไนท์ธรรมชาติ N-bentonite (ก) และเบนทอไนท์ดัดแปร Na-bentonite (ข) ODA-bentonite (ค) และ CTA-bentonite (ง)

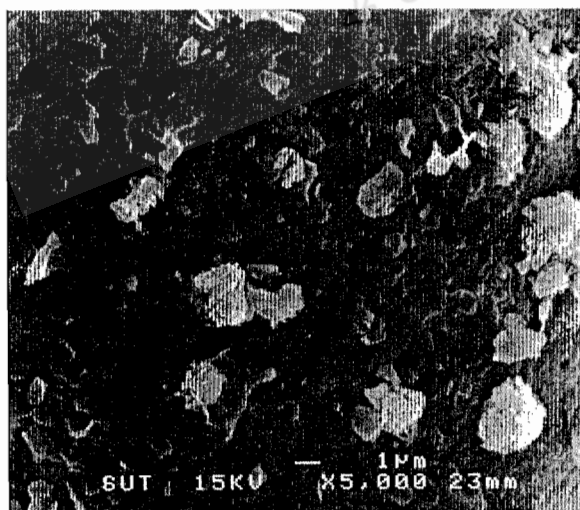
ผลการศึกษานาขนาดและลักษณะพื้นผิวเบนทอไนท์ธรรมชาติและเบนทอไนท์ดัดแปรโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงดังรูปที่ 4.2 พบว่า พื้นผิวของอนุภาคเบนทอไนท์ธรรมชาติ (N-bentonite) มีการกระจายตัวไม่สม่ำเสมอ (รูปที่ 4.2 ก) อนุภาคมีการจับตัวเป็นกลุ่มก้อน พื้นผิวมีรูพรุนขนาดใหญ่ ส่งผลให้เบนทอไนท์ที่มีสมบัติดูดซับน้ำได้ดี เมื่อดัดแปรโครงสร้างเบนทอไนท์ธรรมชาติโดยการแลกเปลี่ยนไอออนด้วย Na ion จะมีการแลกเปลี่ยนประจุระหว่างไอออนของแคลเซียมและแมกนีเซียมในโมเลกุลของเบนทอไนท์กับ Na ion ทำให้ได้ Na-bentonite ที่มีสมบัติในการพองตัวในน้ำได้ดีขึ้น จึงมีการกระจายตัวของอนุภาคคล้ายคลึงกับ N-bentonite แต่อนุภาคมีการกระจายตัวที่เป็นระเบียบมากขึ้น รูพรุนมีขนาดเล็กลง เนื่องจากมีอนุภาคของโซเดียมไอออนมาเกาะ (รูปที่ 4.2 ข) ลักษณะพื้นผิวคล้ายคลึงกับ CTA-bentonite (รูปที่ 4.2 ง) ซึ่งพบว่า มีขนาดอนุภาคที่เล็กลง มีการกระจายตัวของ



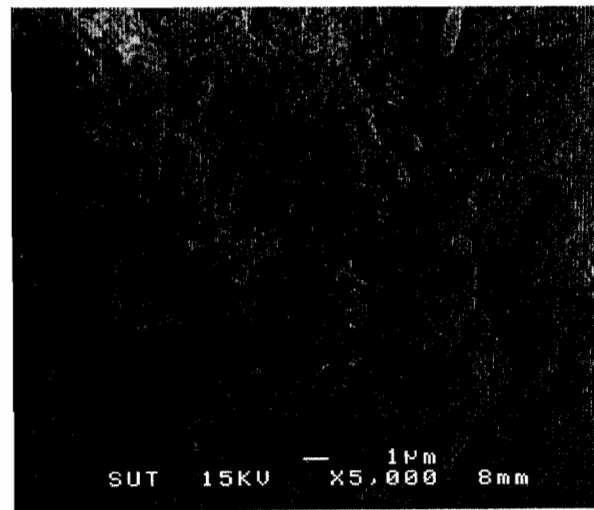
(ก)



(ข)



(ค)



(ง)

รูปที่ 4.2 ภาพถ่าย SEM ของเบนทอไนท์ธรรมชาติ N-bentonite (ก) และเบนทอไนท์ดัดแปร Na-bentonite (ข) ODA-bentonite (ค) และ CTA-bentonite (ง) (กำลังขยาย 5000 เท่า)

อนุภาคเป็นระเบียบมากกว่า N-bentonite และ Na-bentonite อีกทั้งรูพรุนมีขนาดเล็กลง เนื่องจากมีอนุภาคของ CTA ion มาเกาะ (รูปที่ 4.2 ง) ส่วน ODA-bentonite (รูปที่ 4.2 ค) จะเห็นได้ว่า พื้นผิวที่เรียกว่าเบนทอไนท์ชนิดอื่น ๆ มีลักษณะแตกออกเป็นแผ่นบางๆ ซึ่งเกิดจากโครงสร้างผลึกของเบนทอไนท์ตรงตำแหน่งระหว่างชั้นซิลิเกตที่ยึดเหนี่ยวกันไว้ด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ เมื่อตัดแปรด้วย ODA โดยการแลกเปลี่ยนแคทไอออนที่อยู่ระหว่างชั้นซิลิเกตในโครงสร้างของเบนทอไนท์ ทำให้เกิดการแตกออกจากกันเป็นแผ่นได้ง่ายขึ้น จะเห็นได้ว่า การใช้ตัวตัดแปรที่เป็นสารประกอบเอมีนต่างชนิดกัน (ODA - primary amine, CTAB - quaternary amine) ทำให้ได้เบนทอไนท์ตัดแปรมีลักษณะพื้นผิวที่แตกต่างกัน

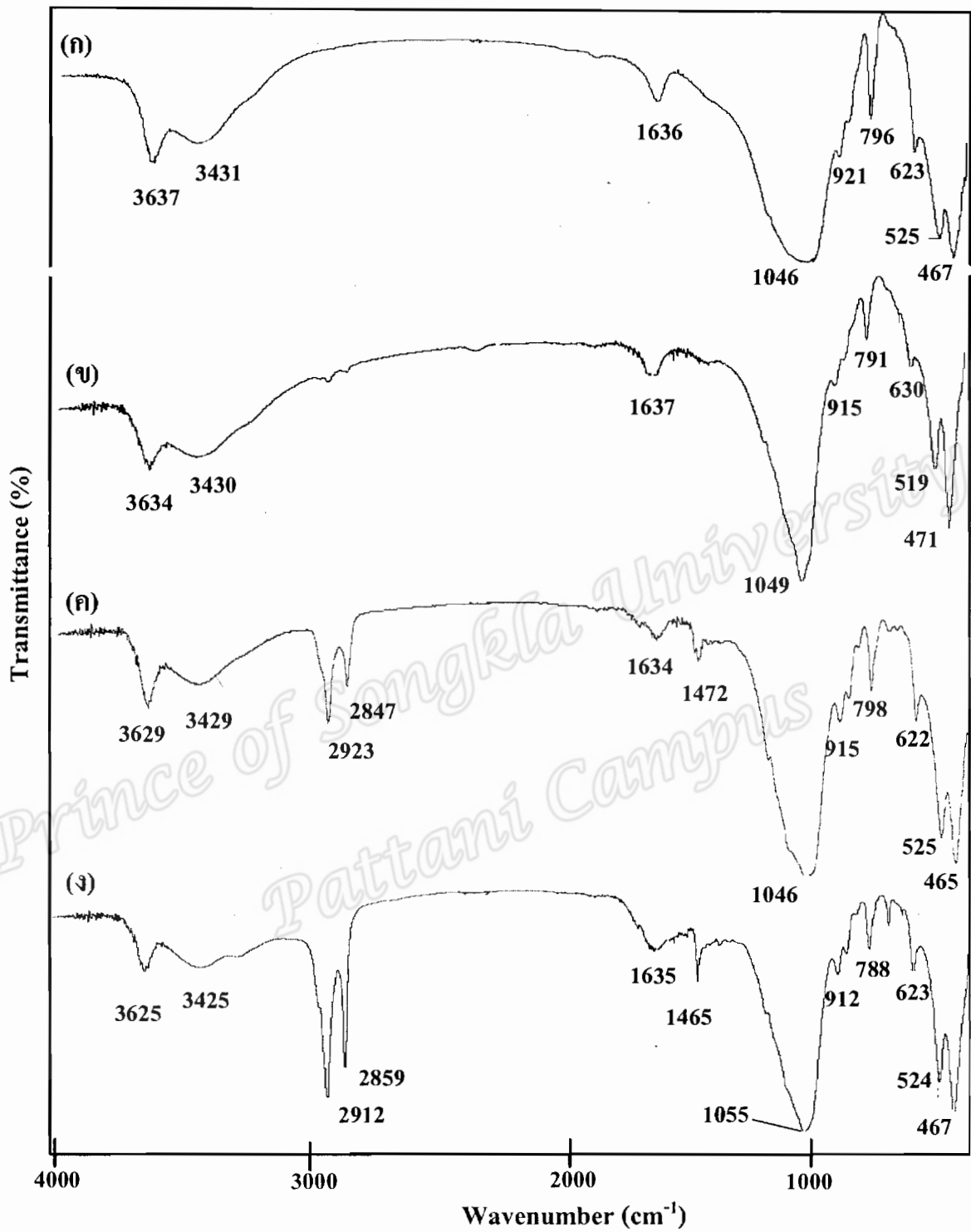
4.1.2 หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของเบนทอไนท์ธรรมชาติและเบนทอไนท์ตัดแปร

ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของเบนทอไนท์โดยใช้เทคนิค FTIR สามารถบ่งบอกตำแหน่งของแถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่แตกต่างกันของเบนทอไนท์ธรรมชาติและเบนทอไนท์ตัดแปร ข้อมูลอินฟราเรดสเปกตรัม แสดงดังรูปที่ 4.3 และได้จำแนกแถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรด ดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 เลขคลื่นและหมู่ฟังก์ชันของเบนทอไนท์ธรรมชาติ (N-bentonite) และเบนทอไนท์ตัดแปร

Na-bentonite, ODA-bentonite และ CTA-bentonite

| Wave number (cm ⁻¹) | | | | Functional group | | | |
|---------------------------------|--------------|---------------|---------------|---------------------|---------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| N-bentonite | Na-bentonite | ODA-bentonite | CTA-bentonite | N-bentonite | Na-bentonite | ODA-bentonite | CTA-bentonite |
| 3637 | 3634 | 3625 | 3629 | Al-Al-OH stretching | Al-Al-OH stretching | Al-Al-OH stretching | Al-Al-OH stretching |
| 3431 | 3430 | 3425 | 3429 | H-O-H stretching | H-O-H stretching | H-O-H stretching | H-O-H stretching |
| - | - | 2912 | 2923 | - | - | C-H stretching (-CH ₃) | C-H stretching (-CH ₃) |
| - | - | 2859 | 2847 | - | - | C-H stretching (-CH ₂ -) | C-H stretching (-CH ₂ -) |
| 1636 | 1637 | 1635 | 1634 | H-O-H bending | H-O-H bending | H-O-H bending | H-O-H bending |
| - | - | 1465 | 1472 | - | - | C-N bending | C-N bending |
| 1046 | 1049 | 1055 | 1046 | Si-O-Si stretching | Si-O-Si stretching | Si-O-Si stretching | Si-O-Si stretching |
| 921 | 915 | 912 | 915 | Si-O-Si bending | Si-O-Si bending | Si-O-Si bending | Si-O-Si bending |
| 796 | 791 | 787 | 798 | Mg-Fe-OH | Mg-Fe-OH | Mg-Fe-OH | Mg-Fe-OH |
| 623 | 630 | 623 | 622 | Si-O-Si | Si-O-Si | Si-O-Si | Si-O-Si |
| 525 | 519 | 524 | 525 | Si-O-Al | Si-O-Al | Si-O-Al | Si-O-Al |
| 467 | 471 | 467 | 465 | Si-O-Mg | Si-O-Mg | Si-O-Mg | Si-O-Mg |

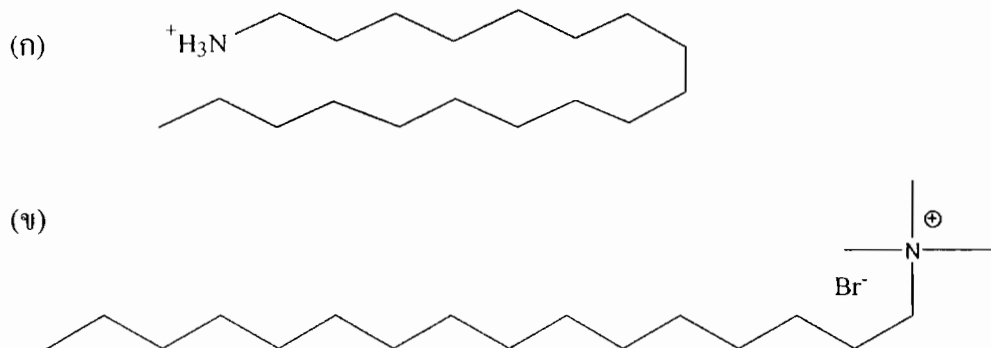


รูปที่ 4.3 FTIR spectra ของ N-bentonite (น) Na-bentonite (น) CTA-bentonite (ค) และ ODA-bentonite (จ)

รูปที่ 4.3 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของเบนทอไนท์ทั้งก่อนและหลังดัดแปรโครงสร้างด้วย Na ion, ODA และ CTAB พบแถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดเนื่องจากการสั่นแบบต่างๆ ของหมู่ฟังก์ชันที่อยู่ในโครงสร้างของ N-bentonite (ก) และ Na-bentonite (ข) ซึ่งจะเห็นได้ว่าพีคหลัก ๆ ในสเปกตรัมของเบนทอไนท์ทั้งก่อนและหลังดัดแปรโครงสร้าง (ตารางที่ 4.1) มีลักษณะคล้ายคลึงกัน โดยตำแหน่งแถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่เลขคลื่น 3637 cm^{-1} เกิดจากการสั่นแบบยืดของ Al-OH ในโครงผลึกแบบแปดเหลี่ยมของชั้นอะลูมิเนียม ซึ่งเป็นอะตอมของอะลูมิเนียมที่ต่อกับหมู่ไฮดรอกซี แถบการดูดกลืนแสงที่ตำแหน่งเลขคลื่น 3431 cm^{-1} เกิดจากการสั่นแบบยืดของ H-O-H แถบการดูดกลืนแสงที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1046 และ 921 cm^{-1} เกิดจากการสั่นแบบยืดและแบบงอของ Si-O-Si ตามลำดับ ในโครงผลึกแบบหกเหลี่ยมของชั้นซิลิเกต ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 525 cm^{-1} เกิดจากการสั่นแบบยืดของ Si-O-Al และที่ 466 cm^{-1} เกิดจากการสั่นแบบยืดของ Si-O-Mg

ส่วนเบนทอไนท์ดัดแปร ODA-bentonite (ง) ปรากฏแถบการดูดกลืนรังสีที่ตำแหน่งเลขคลื่นในช่วง $2859-2912\text{ cm}^{-1}$ แสดงแถบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของพันธะ -C-H ซึ่งเป็นการสั่นแบบยืดทั้งสมมาตรและอสมมาตรของหมู่เมทิลีน ($-\text{CH}_2-$) และเมทิล ($-\text{CH}_3$) ของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนในโครงสร้างของ ODA (รูปที่ 4.4 ก) และที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1465 cm^{-1} เกิดจากการสั่นแบบยืดของพันธะ -NH เป็นผลมาจากโครงสร้างของ ODA เกาะอยู่กับเบนทอไนท์ ซึ่งอาจสันนิษฐานได้ว่าการแทรกของสายโซ่ยาวโมเลกุล ODA เข้าไปในชั้นซิลิเกตของเบนทอไนท์

สำหรับเบนทอไนท์ดัดแปร CTA-bentonite (ค) มีตำแหน่งที่ต่างกับเบนทอไนท์ธรรมชาติ คือ ที่เลขคลื่น 2847 และ 2923 cm^{-1} แสดงแถบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของพันธะ -C-H เป็นการสั่นแบบยืดทั้งสมมาตรและอสมมาตรของหมู่เมทิลีน ($-\text{CH}_2-$) และเมทิล ($-\text{CH}_3$) ของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนในโครงสร้าง CTA ion และที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1472 cm^{-1} เกิดจากการสั่นแบบงอของพันธะ C-N ใน CTA ion (รูปที่ 4.3 ค) อย่างไรก็ตาม สเปกตรัมของ CTA-bentonite และ ODA-bentonite ไม่มีความแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งอาจต้องมีการพิสูจน์โดยวิธีวิเคราะห์อื่นๆ อีก เช่น H-NMR และ Mass spectrometry



รูปที่ 4.4 โครงสร้างเคมีของ (ก) ออกตะเดซิลอเมียม ในรูปของออกตะเดซิลแอมโมเนียมไอออน (Octadecylammonium ion) และ (ข) เซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB)

4.1.3 ความสามารถการแลกเปลี่ยนประจุบวก (CEC) ของเบนทอไนท์

ความสามารถแลกเปลี่ยนไอออนบวก (CEC) ของตัวอย่างเบนทอไนท์ ซึ่งวิเคราะห์โดยวิธี BaCl_2 เปรียบเทียบกับค่า CEC ซึ่งวิเคราะห์ด้วยวิธีอื่น ๆ แสดงดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ความสามารถการแลกเปลี่ยนประจุบวก (CEC) ของเบนทอไนท์ธรรมชาติ (N-bentonite) และเบนทอไนท์ดัดแปร (Na-bentonite, CTA-bentonite และ ODA-bentonite)

| ตัวดูดซับ | Cation Exchange Capacity, CEC (meq/100g) | |
|---------------|--|--|
| | การศึกษานี้ | งานวิจัยอื่น |
| N-bentonite | 44.3 | 67.0 (Ammonium acetate method) (Baskaralingam <i>et al.</i> , 2006) |
| | | 88.0 (Ammonium acetate method) (Sheta <i>et al.</i> , 2003) |
| | | 132.3 (Na-method) (Kaya and Oren, 2005) |
| Na-bentonite | 37.4 | 76.0 (Methylene blue exchange) (Kahr and Madson, 1995) |
| | | 101.2 (Methylene blue exchange) (Bouberka <i>et al.</i> , 2005) |
| | | 67.1 (Na-method) (Kaya and Oren, 2005) |
| CTA-bentonite | 14.7 | - |
| ODA-bentonite | 9.5 | - |

ค่า CEC เป็นค่าที่บ่งชี้ถึงลักษณะของดิน โดยบอกถึงปริมาณประจุบวกที่ถูกแลกเปลี่ยนต่อมวลของดิน CEC จะมีค่ามากเมื่อมีสารอินทรีย์มากในดิน หรือมีดินเหนียวในดินมาก ซึ่ง N-bentonite มีค่า CEC มากที่สุดคือเท่ากับ 44.3 meq/100g รองลงมาคือ Na-bentonite มีค่า CEC 37.4 meq/100g ส่วน CTA-bentonite และ ODA-bentonite มีค่า CEC ลดลงจากเบนทอไนท์ธรรมชาติ คือมี CEC เท่ากับ 14.7 และ 9.5 meq/100g ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจาก หมู่ประจุบวกขนาดใหญ่ที่เกาะอยู่บนพื้นผิวเบนทอไนท์ (CTA^+ และ ODA^+) จะไปบดบังไอออนบวก (exchangeable cations; Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) ที่อยู่ในช่องว่างระหว่างชั้นด้านใน มีผลให้ปริมาณบวกที่ถูกแลกเปลี่ยนมีค่าลดลง (Gupta and Bhattacharyya, 2006)

ค่า CEC นี้แตกต่างจากที่รายงานโดย Baskaralingam *et al.* (2006) Sheta *et al.* (2003) และ Kaya and Oren (2005) สำหรับ N-bentonite และโดย Kahr and Madson (1995), Bouberka *et al.* (2005) และ Kaya and Oren (2005) สำหรับ Na-bentonite (ตารางที่ 4.3) ทั้งนี้เนื่องมาจากแหล่งของตัวอย่างเบนทอไนท์ที่แตกต่างกันในแต่ละประเทศ โดยตัวอย่างเบนทอไนท์ที่ใช้ในการศึกษามาจากจังหวัดลพบุรี สารองค์ประกอบต่างๆ ทั้งชนิดและจำนวนในเบนทอไนท์จะไม่เหมือนกัน อีกทั้งขนาดอนุภาคของดินมี

ความแตกต่างกัน รวมถึงวิธีการหาค่า CEC ที่แตกต่างกัน ได้แก่วิธี Ammonium acetate, Na-method และ Methylene blue exchange method และถึงแม้ว่าจะใช้วิธีเดียวกันหากใช้ตัวอย่างเบนทอไนท์จากแหล่งที่ต่างกันก็มีผลให้ ค่า CEC ที่ได้มีความแตกต่างกันมาก

4.2 ความสามารถในการดูดซับโลหะโดยเบนทอไนท์ธรรมชาติและเบนทอไนท์ดัดแปร

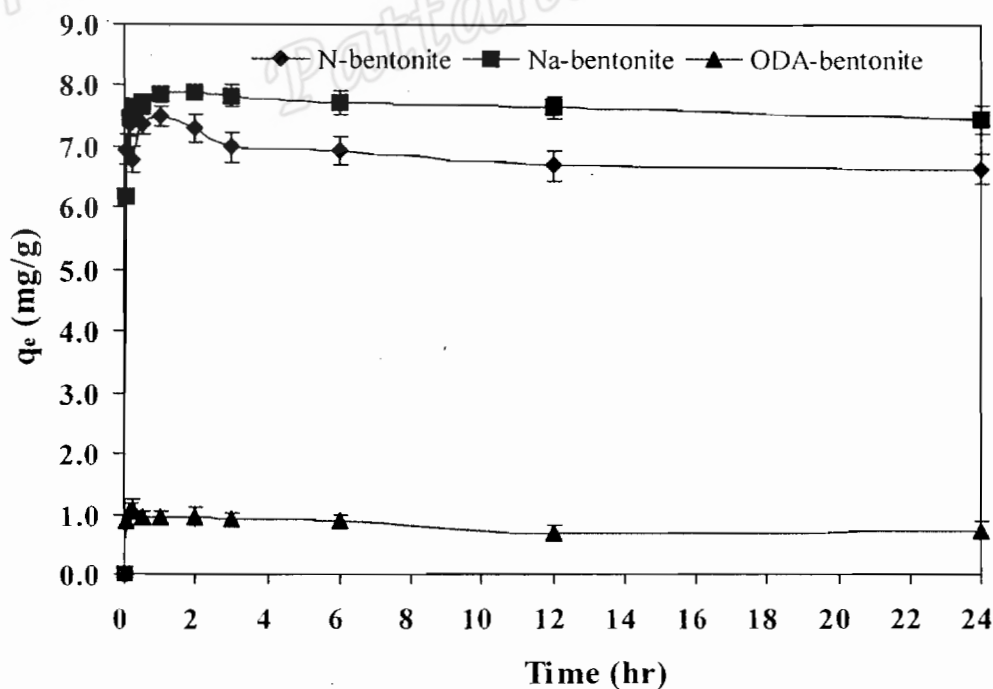
4.2.1 ผลของระยะเวลาสัมผัสต่อความสามารถดูดซับโลหะตะกั่วและสังกะสี

ปริมาณตะกั่วและสังกะสีที่ถูกดูดซับโดยเบนทอไนท์ธรรมชาติ (N-bentonite) และเบนทอไนท์ดัดแปร (Na-bentonite และ ODA-bentonite) ปริมาณ 2 g/L ที่เวลาต่าง ๆ แสดงดังรูปที่ 4.5 และ 4.6

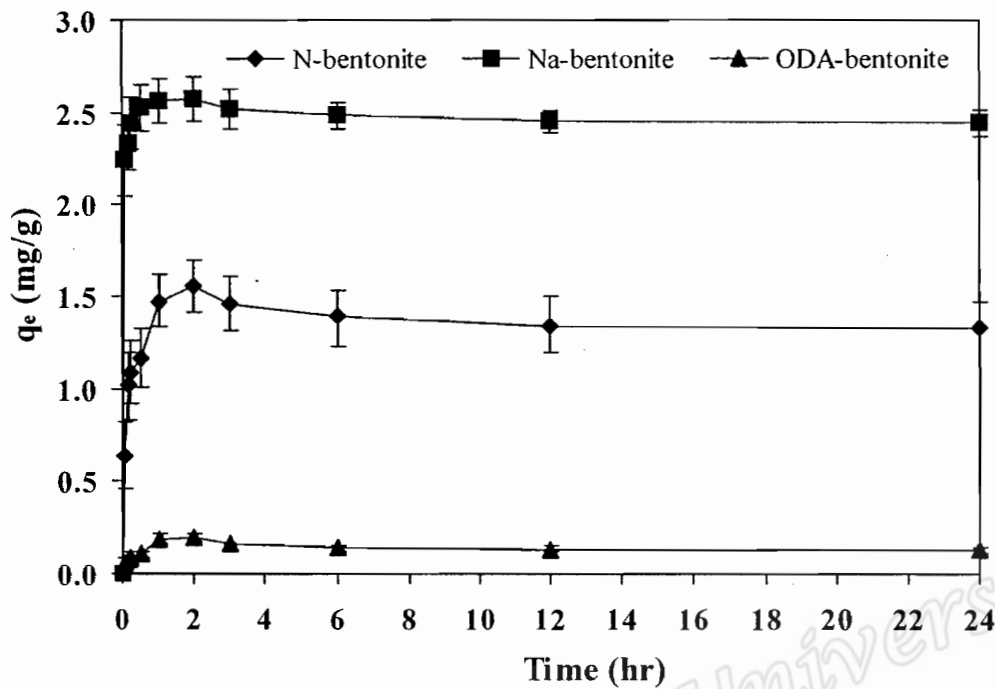
จากรูปที่ 4.5 พบว่าตัวอย่างเบนทอไนท์แต่ละชนิดสามารถดูดซับตะกั่วได้เพิ่มขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นและเริ่มเข้าสู่สภาวะสมดุลที่เวลา 2 ชั่วโมง โดย Na-bentonite ดูดซับตะกั่วได้ดีที่สุดเท่ากับ 7.89 mg/g ส่วน N-bentonite ดูดซับตะกั่วได้ 7.29 mg/g และ ODA-bentonite 0.95 mg/g ผลการวิจัยนี้แตกต่างจากรายงานวิจัยของ Bentouami and Ouali (2006) ซึ่งใช้เบนทอไนท์จากอัลจีเรียที่ดัดแปรด้วย 8-hydroxy quinolinium ion ในการกำจัดแคดเมียมจากสารละลาย ซึ่งเวลาดูดซับสมดุลเท่ากับ 1 ชั่วโมง

กรณีการดูดซับสังกะสี (รูปที่ 4.6) พบว่า ตัวอย่างเบนทอไนท์สามารถดูดซับสังกะสีได้เพิ่มขึ้นและเริ่มเข้าสู่สภาวะสมดุลที่เวลา 2 ชั่วโมง โดย Na-bentonite ดูดซับสังกะสีได้ดีที่สุดเท่ากับ 2.52 mg/g ในขณะที่ N-bentonite และ ODA-bentonite ดูดซับสังกะสีได้ 1.56 และ 0.20 mg/g ตามลำดับ

ดังนั้นจึงเลือกใช้ระยะเวลาสัมผัส 2 ชั่วโมง สำหรับการศึกษาดูดซับในหัวข้อต่อไป



รูปที่ 4.5 ความสามารถดูดซับตะกั่วโดย N-bentonite, Na-bentonite และ ODA-bentonite ที่เวลาต่าง ๆ (Pb²⁺ 20 mg/L, pH 5.0, ปริมาณตัวดูดซับ 2 g/L, เขย่าที่ 250 rpm)

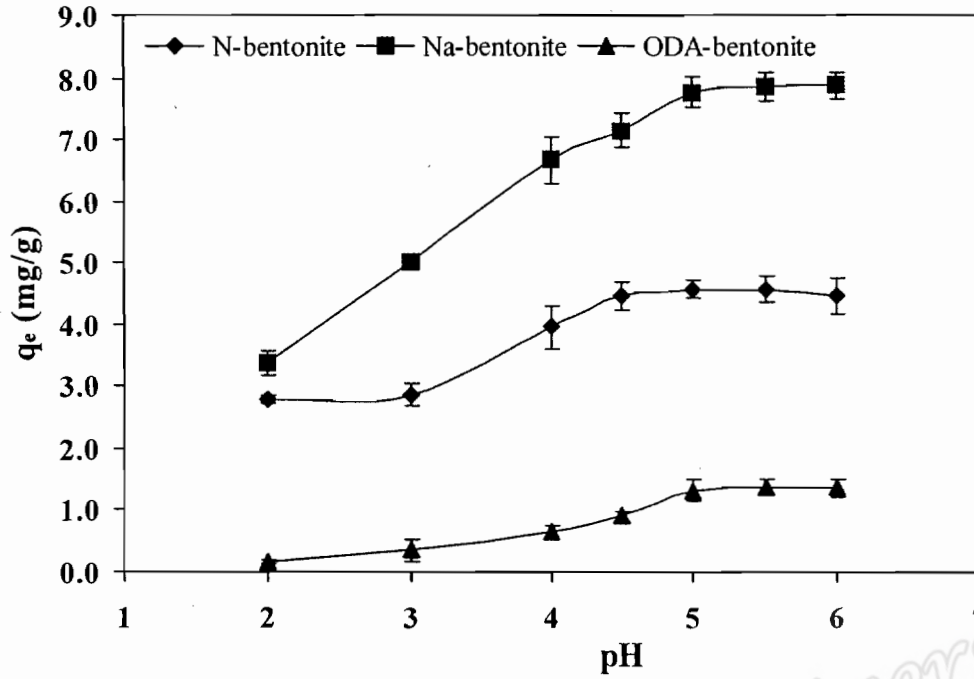


รูปที่ 4.6 ความสามารถดูดซับสังกะสีโดย N-bentonite, Na-bentonite และ ODA-bentonite ที่เวลาต่าง ๆ (Zn^{2+} 10 mg/L, pH 5.0, ปริมาณตัวดูดซับ 2 g/L, เขย่าที่ 250 rpm)

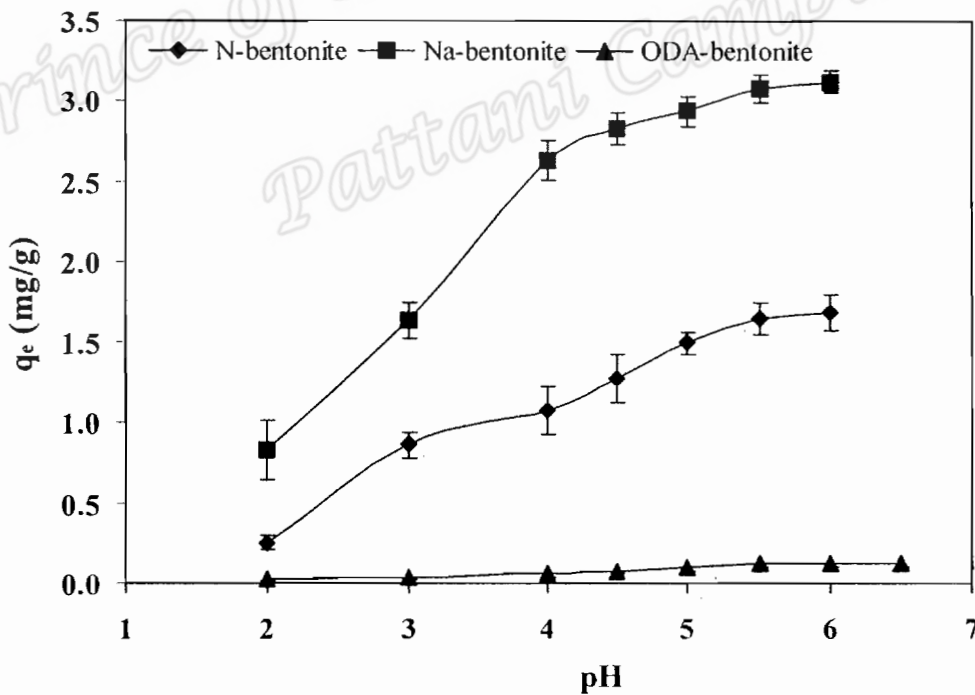
4.2.2 ผลของ pH ของสารละลายต่อความสามารถดูดซับโลหะตะกั่วและสังกะสี

ความสามารถดูดซับตะกั่วและสังกะสีโดย N-bentonite, Na-bentonite และ ODA-bentonite ปริมาณ 2 g/L ที่ค่า pH ต่างๆ แสดงดังรูปที่ 4.7 และ 4.8

จะเห็นได้ว่าเมื่อ pH ของสารละลายโลหะเพิ่มขึ้น ตัวอย่างเบนทอนไนท์มีการดูดซับโลหะได้เพิ่มขึ้น กรณีการดูดซับตะกั่วพบว่า N-bentonite, Na-bentonite และ ODA-bentonite สามารถดูดซับตะกั่วได้เพิ่มขึ้นจาก pH 2.0 ถึง 5.0 และในช่วง pH 5.0 ถึง 6.0 สามารถดูดซับตะกั่วได้ดี โดย Na-bentonite ดูดซับได้ดีที่สุดคือ 7.77 mg/g ส่วน N-bentonite และ ODA-bentonite ดูดซับได้ 4.56 และ 1.32 mg/g ตามลำดับ ส่วนกรณีสังกะสี เมื่อ pH ของสารละลายสังกะสีเพิ่มขึ้นจาก 2.0 ถึง 5.0 ตัวอย่างเบนทอนไนท์ทั้งสามชนิด สามารถดูดซับสังกะสีได้เพิ่มขึ้น และช่วง pH 5.0 ถึง 6.0 สามารถดูดซับสังกะสีได้ดี โดย Na-bentonite ดูดซับได้ดีที่สุดคือ 3.09 mg/g ในขณะที่ N-bentonite และ ODA-bentonite ดูดซับสังกะสีเท่ากับ 1.67 และ 0.12 mg/g ตามลำดับ ดังนั้นในการศึกษาการดูดซับโลหะในหัวข้อต่อไป จึงเลือกใช้สารละลายโลหะมีค่า pH เท่ากับ 5.0



รูปที่ 4.7 ความสามารถดูดซับตะกั่ว โดย N-bentonite, Na-bentonite และ ODA-bentonite ที่ pH ต่าง ๆ
(Pb²⁺ 20 mg/L, ปริมาณตัวดูดซับ 2 g/L, เวลาที่ 250 rpm, 2 hr)



รูปที่ 4.8 ความสามารถดูดซับสังกะสี โดย N-bentonite, Na-bentonite และ ODA-bentonite ที่ pH ต่าง ๆ
(Zn²⁺ 10 mg/L, ปริมาณตัวดูดซับ 2 g/L, เวลาที่ 250 rpm, 2 hr)

ผลการศึกษานี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Yun *et al.* (2006) ที่ศึกษาการดูดซับไอออนของทองแดงและตะกั่วโดยเบนทอไนท์ธรรมชาติและเบนทอไนท์ที่ดัดแปรด้วย 4'-methylbenzo-15-crown-5 (MB15C5-bentonite) และงานวิจัยของ Sari *et al.* (2007) สำหรับตัวดูดซับเป็นชนิด Celtek clay ซึ่งสามารถดูดซับ Pb^{2+} และ Cr^{3+} ได้ดีที่สุดที่ pH 6.0

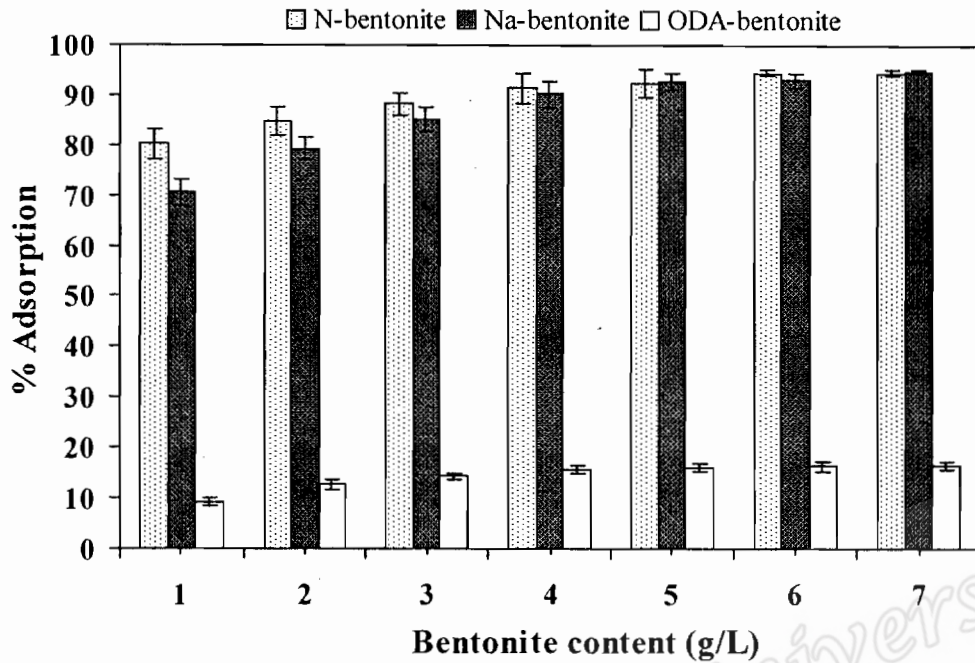
ในสารละลายที่มีค่า pH ต่ำจะมีไฮโดรเจนไอออน (H^+) ในปริมาณสูง จึงทำให้เกิดการแข่งขันระหว่างไอออนของตะกั่วกับ H^+ ในการจับกับเบนทอไนท์ ดังนั้นจึงทำให้เบนทอไนท์ดูดซับโลหะได้น้อย เมื่อ pH ของสารละลายเพิ่มขึ้นจะมีจำนวน H^+ ลดลง ในช่วง pH 4.0 ถึง 5.0 จะเกิดกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะอัลคาไลและอัลคาไลเอิร์ธที่จับอยู่บนเบนทอไนท์กับอนุมูลโลหะ (Pb^{2+} , Zn^{2+}) ซึ่งอยู่ในสารละลาย ทำให้เบนทอไนท์ดูดซับโลหะได้มากขึ้น และที่ pH สูง (> 6.0) จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนโลหะไฮดรอกไซด์ ($Pb(OH)_2$, $Zn(OH)_2$) เกิดการตกตะกอน ทำให้ความสามารถในการดูดซับโลหะเหล่านี้ลดลง (Kaya and Oren, 2005)

4.2.3 ผลของปริมาณตัวอย่างเบนทอไนท์ต่อความสามารถดูดซับโลหะตะกั่วและสังกะสี

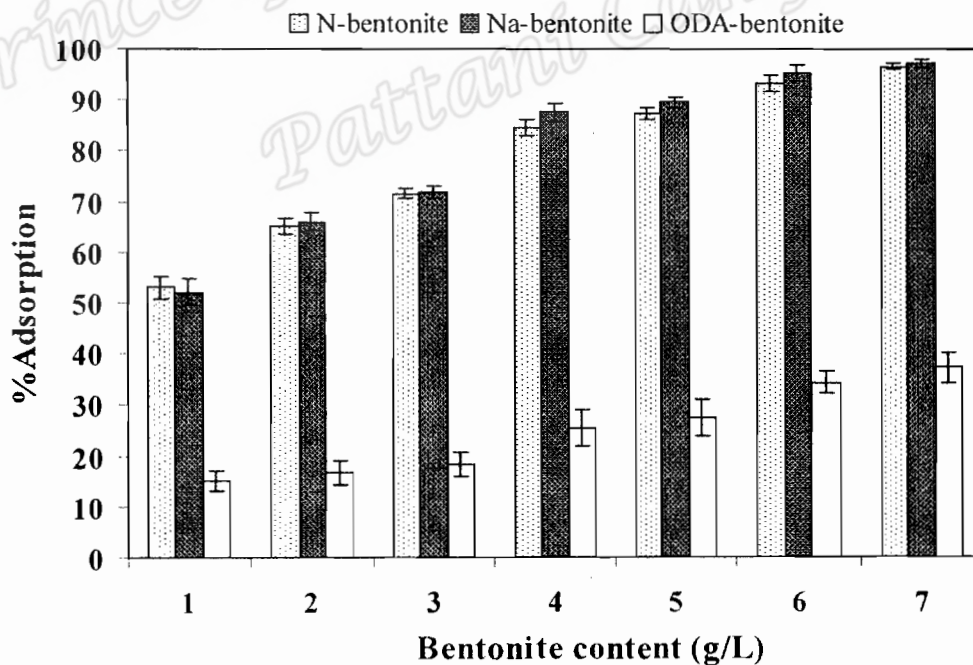
ผลการศึกษาปริมาณที่เหมาะสมของ N-bentonite, Na-bentonite และ ODA-bentonite ในการดูดซับโลหะ โดยใช้ตัวอย่างเบนทอไนท์ปริมาณต่าง ๆ (1 ถึง 7 g/L) ในสารละลายตะกั่ว 10 mg/L (N-bentonite) และ 20 mg/L (Na-bentonite และ ODA-bentonite) pH 5.0 ส่วนสารละลายสังกะสีใช้ความเข้มข้น 10 mg/L pH 5.0 เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.9 และ 4.10

เมื่อปริมาณตัวอย่างเบนทอไนท์เพิ่มขึ้น (ช่วง 1-4 g/L) ความสามารถในการดูดซับโลหะมีค่าเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อเพิ่มปริมาณเบนทอไนท์จะทำให้พื้นที่ผิวสัมผัสของเบนทอไนท์เพิ่มขึ้น และความสามารถดูดซับโลหะเริ่มคงที่ ที่ปริมาณตัวดูดซับ 4 g/L โดยตัวอย่าง N-bentonite และ Na-bentonite สามารถดูดซับโลหะแต่ละชนิดได้ใกล้เคียงกัน (90-91% Pb และ 85-88% Zn) และสูงกว่ากรณีของ ODA-bentonite (16% Pb และ 25% Zn) เมื่อใช้ตัวอย่างเบนทอไนท์ปริมาณมากกว่า 4 g/L จนถึง 7 g/L พบว่า ความสามารถดูดซับมีค่าเพิ่มขึ้นเพียงร้อยละ 3 (กรณีตะกั่ว) และ ร้อยละ 11-12 (กรณีสังกะสี) ดังนั้นเพื่อลดต้นทุนในการกำจัดโลหะจากสารละลาย ปริมาณตัวอย่างเบนทอไนท์ที่เหมาะสม คือ 4 g/L สำหรับการศึกษการดูดซับโลหะแต่ละชนิดในหัวข้อต่อไป

ผลการศึกษานี้แตกต่างจากงานวิจัยของ Kaya and Oren (2005) ในการดูดซับสังกะสีจากสารละลายโดย N-bentonite และ Na-bentonite ปริมาณเบนทอไนท์ที่เหมาะสม คือ 1 g/L การที่เป็นเช่นนี้อาจเนื่องมาจากองค์ประกอบแร่ในเบนทอไนท์จากแหล่งที่แตกต่างกันจะแตกต่างกัน ทำให้ความสามารถดูดซับโลหะได้แตกต่างกัน



รูปที่ 4.9 ร้อยละการดูดซับตะกั่วโดย N-bentonite, Na-bentonite และ ODA-bentonite ปริมาณต่าง (Pb²⁺ 10 mg/L สำหรับ N-bentonite และ 20 mg/L สำหรับ Na-bentonite และ ODA-bentonite , pH 5.0, เวลาที่ 250 rpm, 2 hr)



รูปที่ 4.10 ร้อยละการดูดซับสังกะสีโดย N-bentonite, Na-bentonite และ ODA-bentonite ปริมาณต่างๆ (Zn²⁺ 10 mg/L, pH 5.0, เวลาที่ 250 rpm, 2 hr)

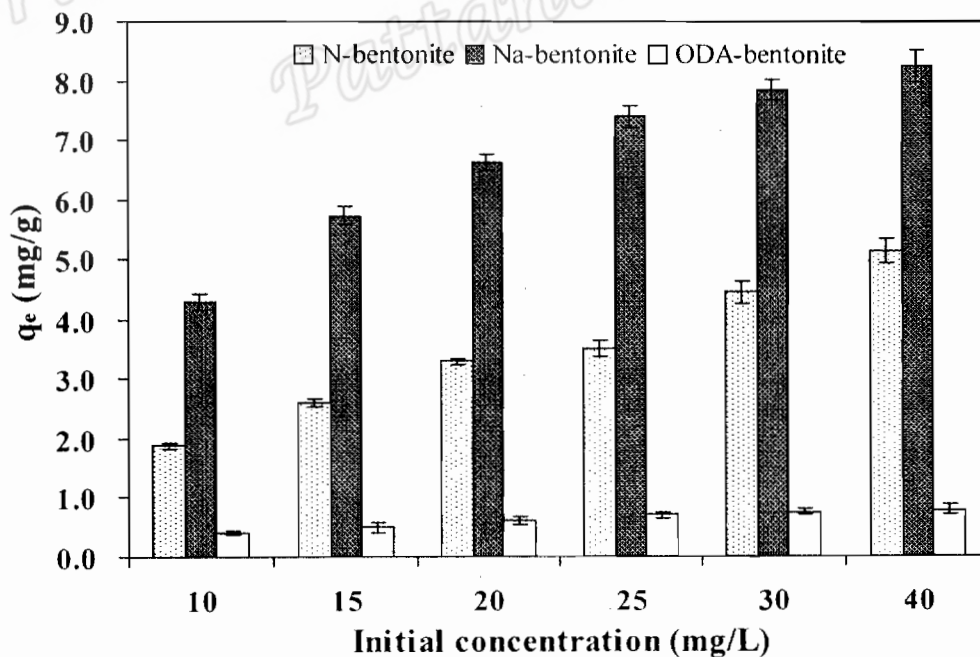
4.2.4 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายโลหะตะกั่วและสังกะสี

จากการศึกษาความสามารถดูดซับโลหะตะกั่วและสังกะสีของตัวอย่างเบนทอไนท์ (ปริมาณ 4 g/L) โดยใช้สารละลายโลหะความเข้มข้นเริ่มต้นต่าง ๆ พบว่าเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายโลหะเพิ่มขึ้น ความสามารถในการดูดซับโลหะของตัวอย่างเบนทอไนท์ทั้งสามชนิด (q_e) มีค่าเพิ่มขึ้นด้วยในรูปแบบที่คล้ายกัน (รูปที่ 4.11 และ 4.12) โดย Na-bentonite สามารถดูดซับตะกั่วและสังกะสีได้สูงกว่า N-bentonite และ ODA-bentonite ซึ่งดูดซับโลหะแต่ละชนิดได้ต่ำที่สุด นอกจากนี้ ที่ความเข้มข้นเดียวกัน จะเห็นได้ว่า ตัวอย่าง N-bentonite และ ODA-bentonite มีความสามารถในการดูดซับโลหะสังกะสีได้ค่อนข้างดีกว่ากรณีตะกั่ว ทั้งนี้เนื่องจากมาจากโลหะสังกะสีมีค่า ionic potential ที่สูงกว่าโลหะตะกั่ว แคลเซียมและทองแดง ส่งผลให้สังกะสีมีการจับอยู่บนพื้นผิวของเบนทอไนท์ได้ดีกว่า (Veli and Alyuz, 2007)

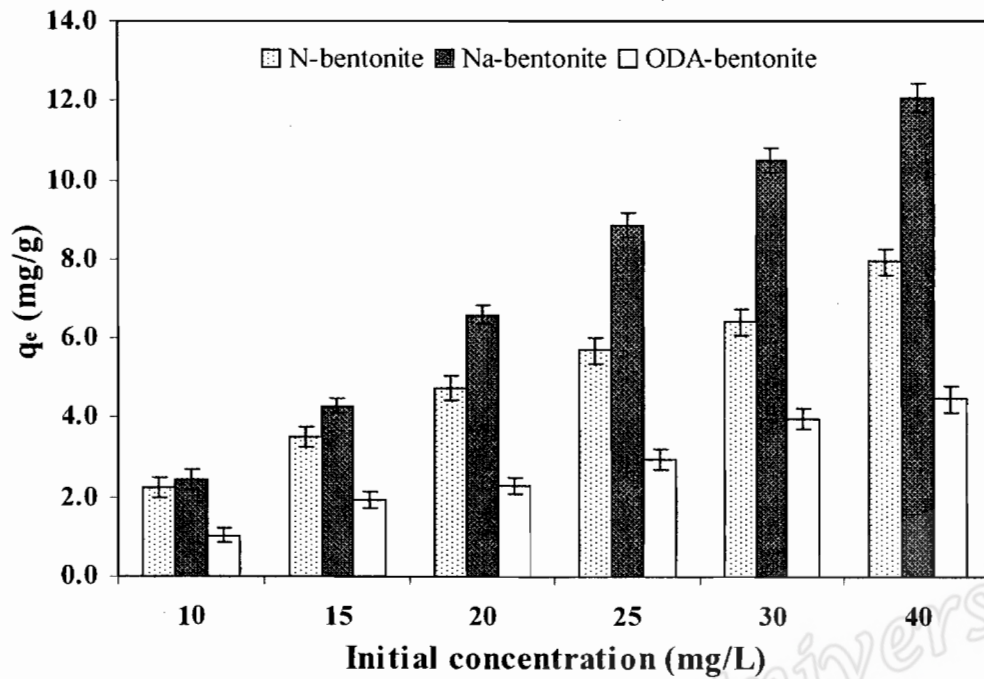
จากผลการทดลองนี้ นำไปศึกษากลไกการดูดซับทั้งแบบ Langmuir และ Freundlich adsorption isotherms ในหัวข้อต่อไป

4.2.5 ไอโซเทอร์มของการดูดซับโลหะตะกั่วและสังกะสี

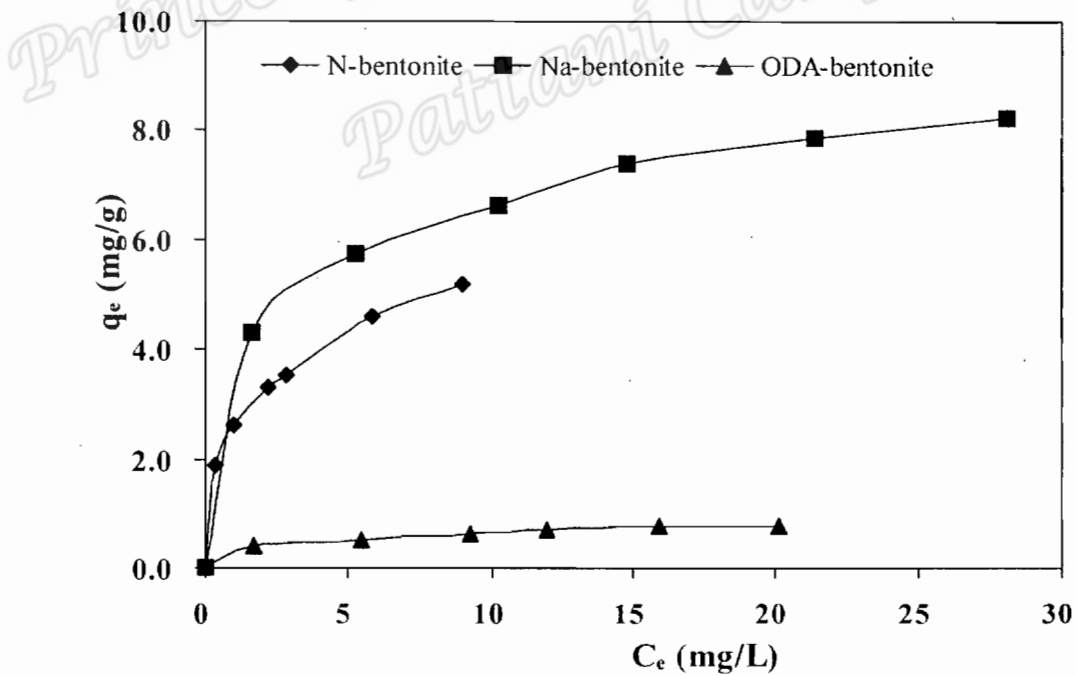
กราฟระหว่างความสามารถดูดซับตะกั่วและสังกะสีโดยเบนทอไนท์ธรรมชาติและเบนทอไนท์ดัดแปรกับความเข้มข้นสมดุล (หลังการดูดซับ) ของสารละลายสังกะสี แสดงในรูปที่ 4.13 และ 4.14 ตามลำดับ



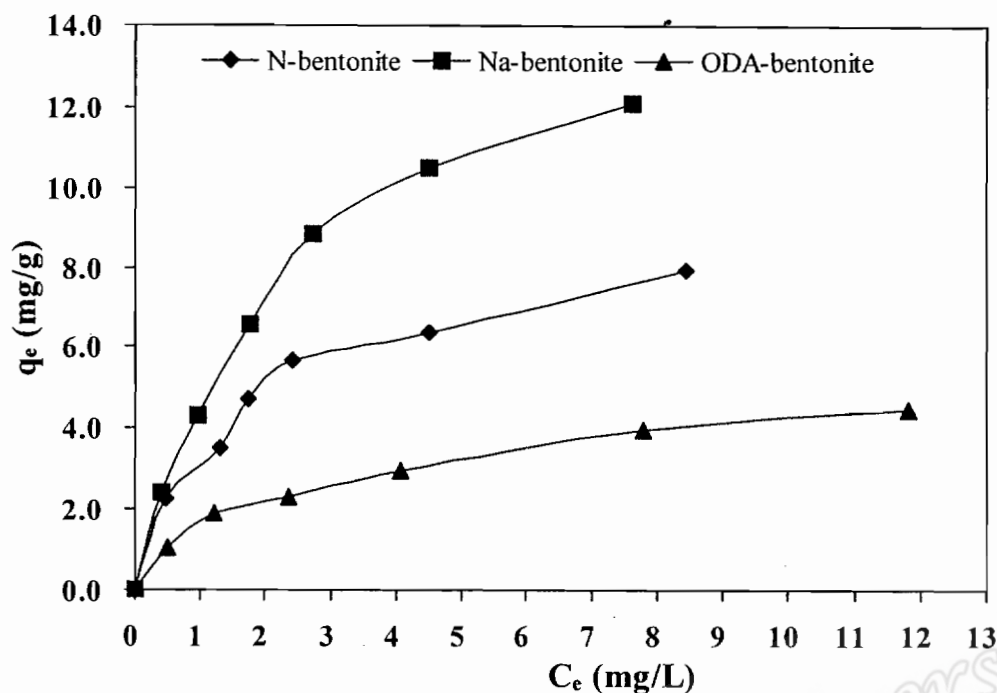
รูปที่ 4.11 ความสามารถดูดซับตะกั่วของตัวอย่างเบนทอไนท์ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นต่างๆ ของสารละลายตะกั่ว pH 5.0 (ปริมาณเบนทอไนท์ 4 g/L เขย่าที่ 250 rpm, 2 hr)



รูปที่ 4.12 ความสามารถดูดซับสังกะสีของตัวอย่างเบนทอไนท์ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นต่างๆ ของสารละลายสังกะสี pH 5.0 (ปริมาณเบนทอไนท์ 4 g/L เขย่าที่ 250 rpm, 2 hr)



รูปที่ 4.13 ความสามารถดูดซับตะกั่วของตัวอย่างเบนทอไนท์ที่ความเข้มข้นสมดุลของสารละลายตะกั่ว pH 5.0 (ปริมาณเบนทอไนท์ 4 g/L เขย่าที่ 250 rpm, 2 hr)



รูปที่ 4.14 ความสามารถดูดซับสังกะสีของตัวอย่างเบนทอไนท์ที่ความเข้มข้นสมดุลของสารละลายสังกะสี pH 5.0 (ปริมาณเบนทอไนท์ 4 g/L เขย่าที่ 250 rpm, 2 hr)

จะเห็นได้ว่า Na-bentonite สามารถดูดซับโลหะแต่ละชนิดในสารละลายได้ดีที่สุด รองลงมาคือ N-bentonite และ ODA-bentonite ตามลำดับ จากผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่า Octadecylamine ไม่เหมาะที่จะใช้ในการดัดแปรเบนทอไนท์สำหรับการดูดซับโลหะในสารละลาย

เมื่อนำข้อมูลการดูดซับโลหะของตัวอย่างเบนทอไนท์ธรรมชาติและเบนทอไนท์ดัดแปร ที่ความเข้มข้นสมดุลของสารละลายโลหะ มาหาค่าความสามารถดูดซับสูงสุดตามสมการของ Langmuir และ Freundlich adsorption isotherms ให้ผลแสดงในตารางที่ 4.3 (ภาคผนวก ข รูปที่ ข-1 – ข-8)

ตารางที่ 4.3 Langmuir และ Freundlich isotherms สำหรับการดูดซับตะกั่วและสังกะสีโดยตัวดูดซับ N-bentonite, Na-bentonite และ ODA-bentonite

| Adsorbent | Langmuir isotherm | | | | | | Freundlich isotherm | | | | | |
|---------------|-----------------------|-------|------|------|----------------|--------|---------------------|------|------|------|----------------|--------|
| | q _m (mg/g) | | b | | r ² | | K | | n | | r ² | |
| | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn |
| N-bentonite | 5.76 | 9.47 | 0.77 | 0.55 | 0.9841 | 0.9901 | 2.75 | 3.35 | 3.38 | 2.25 | 0.9645 | 0.9576 |
| Na-bentonite | 8.86 | 16.00 | 0.58 | 0.41 | 0.9960 | 0.9963 | 3.85 | 4.17 | 4.28 | 1.74 | 0.9956 | 0.9721 |
| ODA-bentonite | 0.83 | 5.30 | 0.53 | 0.39 | 0.9713 | 0.9868 | 0.34 | 1.72 | 3.50 | 1.72 | 0.9549 | 0.9973 |

จากตารางจะเห็นได้ว่าตัวอย่างเบนทอนไนท์ทั้งสามชนิดมีความสามารถดูดซับตะกั่วต่ำกว่าการดูดซับสังกะสี ตัวอย่าง N-bentonite Na-bentonite และ ODA-bentonite มีกลไกการดูดซับตะกั่วเป็นไปได้อย่างทั้งแบบ Langmuir isotherm (r^2 0.9841, 0.9960 และ 0.9713 ตามลำดับ) และ Freundlich isotherm (r^2 0.9645, 0.9956 และ 0.9549 ตามลำดับ) โดย Na-bentonite มีค่าการดูดซับสูงสุด (q_m) ตามกลไกของ Langmuir คือ 8.86 mg/g

ผลการศึกษาคณะ N-bentonite และ Na-bentonite นี้พบว่าสอดคล้องกับงานวิจัยของ Zhang and Hou (2008) ที่รายงานกลไกการดูดซับตะกั่วโดย Montmorillonite เป็นไปได้อย่างทั้งแบบ Langmuir isotherm และ Freundlich isotherm (r^2 0.9982 และ 0.9571 ตามลำดับ) (ตารางที่ 4.4) นอกจากนี้ความสามารถดูดซับตะกั่วสูงสุด (q_m) ของ N-bentonite จากการศึกษาพบว่ามีค่าต่ำกว่าที่รายงานโดย Donat *et al.* (2005) (14.50 mg/g) และ Yun *et al.* (2006) (82.05 mg/g) ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก N-bentonite ที่ใช้ในการดูดซับของผู้นี้วิจัยดังกล่าว มีปริมาณสูงกว่า (8-25 g/L) และความเข้มข้นของสารละลายตะกั่วสูงกว่า (50-300 mg/L) อย่างไรก็ตาม q_m ของ Na-bentonite มีค่าสูงกว่าแร่ดินเหนียว (Kaolinite) (4.73 mg/g) (Jiang *et al.*, 2009) และมีค่าใกล้เคียงกับแร่ Montmorillonite (10.40 mg/g) และ Goethite (11.04 mg/g) แต่ต่ำกว่า Humic acid (22.70 mg/g) (Wu *et al.*, 2003), Montmorillonite (57.0 mg/g) (Zhang and Hou, 2008), และวัสดุชีวมวลทางการเกษตรซึ่งได้แก่ จี่เถี่ยวไม้ *Acacia arabica* (52.38 mg/g) (Meena *et al.*, 2008a) และ Mustard husk (30.48 mg/g) (Meena *et al.*, 2008b) (ตารางที่ 4.4) สำหรับเบนทอนไนท์ดัดแปร ODA-bentonite มีค่า q_m ต่ำที่สุดคือ 0.83 mg/g และต่ำกว่าเบนทอนไนท์ที่ดัดแปรด้วย 4'-methylbenzo-15-crown-5 (MB15C5-bentonite) (Yun *et al.*, 2006) ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากงานวิจัยดังกล่าวใช้ MB15C5-bentonite ในปริมาณที่สูงกว่า (8 g/L) และใช้สารละลายตะกั่วเข้มข้น 80-2000 mg/L ในระยะเวลาสัมผัสที่มากกว่า (12 ชั่วโมง) (ตารางที่ 4.4) จึงให้ผลการศึกษาที่แตกต่างกัน ผลการศึกษานี้แสดงให้เห็นว่าควรมีการศึกษาโดยใช้ตัวดัดแปรที่เป็นสารอินทรีย์ชนิดอื่นๆ ในการกำจัดโลหะตะกั่วจากสารละลายต่อไป

กรณีสังกะสี Na-bentonite ก็มีความสามารถดูดซับสูงกว่าตัวอย่างเบนทอนไนท์อีก 2 ชนิด โดย Na-bentonite, N-bentonite และ ODA-bentonite มีกลไกการดูดซับเป็นไปได้อย่างทั้งแบบ Langmuir (r^2 0.9901, 0.9963 และ 0.9868 ตามลำดับ) และแบบ Freundlich isotherms (r^2 0.9576, 0.9721 และ 0.9972 ตามลำดับ) แต่ มีแนวโน้มเป็นแบบ Langmuir isotherm สำหรับ Na-bentonite และ N-bentonite ซึ่งสอดคล้องกับรายงานของ Sheta *et al.* (2003) ที่พบว่า กลไกการดูดซับสังกะสีและเหล็กโดย N-bentonite และ Zeolites เป็นไปตาม Langmuir isotherm ($r^2 > 0.99$) นั่นคือการดูดซับสังกะสีบนตัวอย่างเป็นแบบชั้นเดียว ซึ่งเป็นการดูดซับแบบ Chemisorption

เบนทอนไนท์ทั้งสองชนิดที่เตรียมได้นี้มีความสามารถดูดซับโลหะสังกะสีได้สูงกว่า N-bentonite จาก Saudi Arabia ($q_m = 2.90$ mg/g) Zeolites จาก USA ชนิด Clinoptilolite และ Chabazite ($q_m = 2.90$ และ 7.80 mg/g ตามลำดับ) (Sheta *et al.*, 2003) และมอนทอมริลโลไนท์ที่ดัดแปรด้วยสารลดแรงตึงผิว SDS (SDS-montmorillonite) ($q_m = 7.80$ mg/g) (Lin and Juang, 2002) แต่มีค่าต่ำกว่า Natural clay ($q_m = 80.64$ mg/g) (Sevil and Bilge, 2007) และตัวดูดซับสังเคราะห์ Akaganeite (Fe-based nanoadsorbent)

(Deliyanni *et al.*, 2007) (ตารางที่ 4.4) ค่าการดูดซับที่ต่างกันนี้อาจเนื่องมาจากความแตกต่างของแหล่งที่มา องค์ประกอบและสมบัติของตัวดูดซับซึ่งจะมีผลต่อกลไกการดูดซับสาร

ตารางที่ 4.4 ความสามารถดูดซับสูงสุด (q_m) สำหรับตะกั่วและสังกะสี โดยตัวดูดซับชนิดต่าง ๆ

| ตัวดูดซับ | โลหะ | q_m (mg/g) | อ้างอิง |
|--|------------------|--------------|--------------------------------|
| N-bentonite | Pb ²⁺ | 5.76 | การศึกษานี้ |
| Na-bentonite | | 8.86 | |
| ODA-bentonite | | 0.83 | |
| N-bentonite | Pb ²⁺ | 14.50 | Donat <i>et al.</i> (2005) |
| Goethite | Pb ²⁺ | 11.04 | Wu <i>et al.</i> (2003) |
| Montmorillonite | | 10.40 | |
| Humic acid | | 22.70 | |
| N-bentonite | Pb ²⁺ | 82.05 | Yun <i>et al.</i> (2006) |
| MB15C5-bentonite | | 101.11 | |
| Montmorillonite | Pb ²⁺ | 57.00 | Zhang and Hou (2008) |
| Kaolinite | Pb ²⁺ | 4.73 | Jiang <i>et al.</i> (2009) |
| Sawdust (<i>Acacia arabica</i>) | Pb ²⁺ | 52.38 | Meena <i>et al.</i> (2008a) |
| Mustard husk | Pb ²⁺ | 30.48 | Meena <i>et al.</i> (2008b) |
| N-bentonite | Zn ²⁺ | 9.47 | การศึกษานี้ |
| Na-bentonite | | 16.00 | |
| ODA-bentonite | | 5.30 | |
| N-bentonite | Zn ²⁺ | 2.90 | Sheta <i>et al.</i> (2003) |
| Zeolites : Clinoptilolite | Zn ²⁺ | 2.90 | |
| Chabazite | Zn ²⁺ | 7.80 | |
| SDS-montmorillonite | Zn ²⁺ | 7.80 | Lin and Juang (2002) |
| Natural clay | Zn ²⁺ | 80.64 | Sevil and Bilge (2007) |
| Akaganeite (Fe-based nanoadsorbent) | Zn ²⁺ | 35.00 | Deliyanni <i>et al.</i> (2007) |

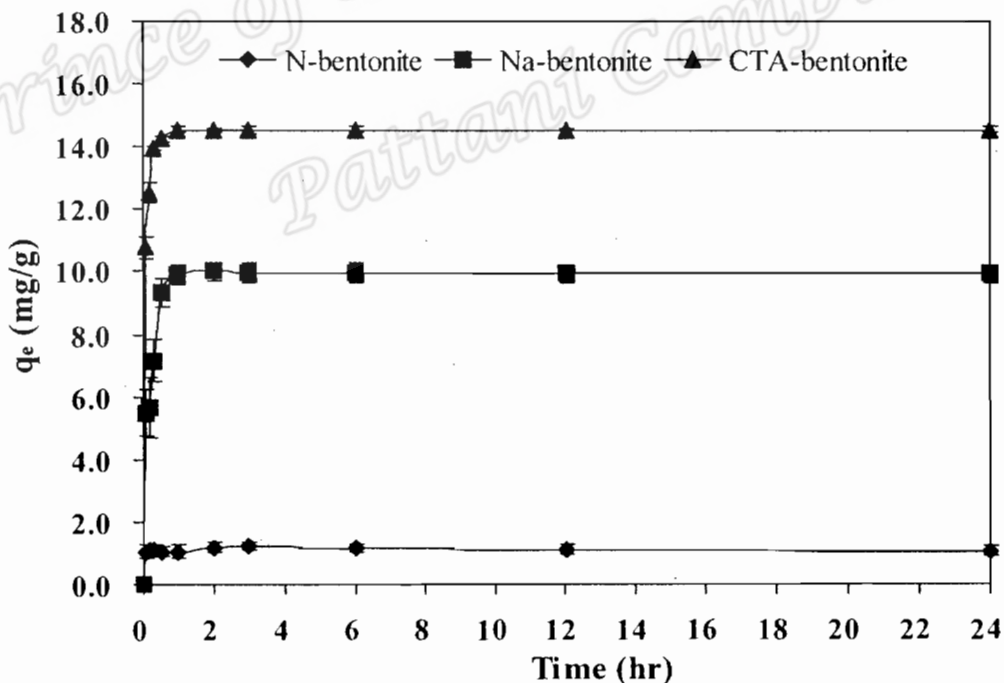
จากผลการศึกษข้างต้น แสดงให้เห็นว่า N-bentonite และ Na-bentonite มีความสามารถดูดซับโลหะตะกั่วและสังกะสีในสารละลายได้ดี น่าจะนำไปใช้ในการกำจัดโลหะเหล่านี้ที่ปนเปื้อนในแหล่งน้ำได้ แต่ควรที่จะศึกษาเพิ่มเติมในการดัดแปรเบนทอนไนท์ โดยใช้ตัวดัดแปรชนิดอื่นๆ นอกเหนือจาก ODA เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะ และลดต้นทุนในการเตรียมให้มากที่สุด

4.3 ความสามารถในการดูดซับสีย้อมโดยเบนทอไนท์ธรรมชาติและเบนทอไนท์ดัดแปร

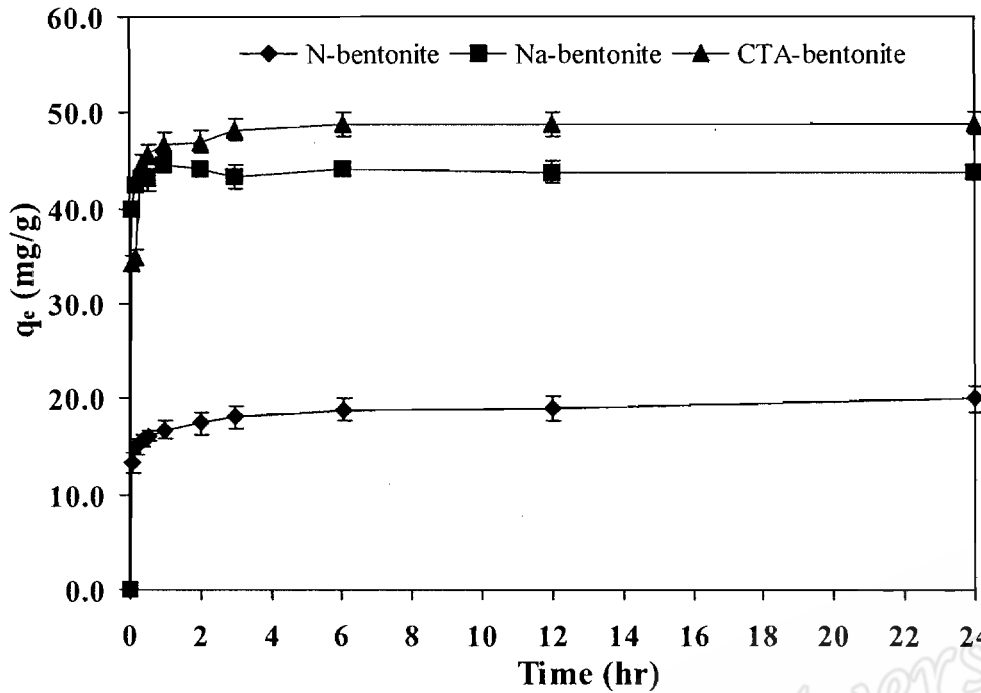
4.3.1 ผลของเวลาสัมผัสต่อความสามารถดูดซับสี

ผลการศึกษาระยะเวลาสัมผัสในการดูดซับสีน้ำเงิน Black MLD และสีแดง Congo Red โดยตัวอย่างเบนทอไนท์แต่ละชนิด (ชนิดละ 2 g/L) แสดงดังรูปที่ 4.15 และ 4.16 ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าตัวอย่างเบนทอไนท์ N-bentonite, Na-bentonite และ CTA-bentonite มีความสามารถดูดซับสี Congo Red ได้สูงกว่าสี Black MLD แต่มีแนวโน้มที่คล้ายกันคือ ความสามารถดูดซับสีย้อมเพิ่มขึ้นเมื่อระยะเวลาสัมผัสเพิ่มขึ้น กรณี Black MLD การดูดซับเริ่มเข้าสู่สภาวะสมดุลภายในเวลา 1 ชั่วโมง สำหรับ Na-bentonite และ CTA-bentonite และ 2 ชั่วโมงสำหรับ N-bentonite โดย CTA-bentonite มีความสามารถในการดูดซับสีย้อมสูงสุดที่ 14.55 mg/g (% Adsorption = 97.6) รองลงมาคือ Na-bentonite 10.01 mg/g (% Adsorption = 65.4) และ N-bentonite 1.26 mg/g (% Adsorption = 13.4)

กรณีสี Congo Red ตัวอย่าง N-bentonite, Na-bentonite และ CTA-bentonite มีความสามารถดูดซับสีเข้าสู่สภาวะสมดุลที่เวลา 3, 1, และ 3 ชั่วโมง ตามลำดับ โดย CTA-bentonite มีความสามารถในการดูดซับสีได้สูงสุดที่ 48.91 mg/g (% Adsorption = 100) รองลงมาคือ Na-bentonite 43.72 mg/g (% Adsorption = 81.3) และ N-bentonite 20.00 mg/g (% Adsorption = 83.9) ดังนั้นจึงเลือกใช้ระยะเวลา 2 และ 3 ชั่วโมงสำหรับการศึกษาการดูดซับสี Black MLD และ Congo Red ตามลำดับในหัวข้อต่อ ๆ ไป



รูปที่ 4.15 ความสามารถดูดซับสี Black MLD โดย N-bentonite, Na-bentonite และ CTA-bentonite ที่เวลาต่าง ๆ (สารละลายสีเข้มข้น 20, 30 และ 60 mg/L ตามลำดับ pH 4.0, ปริมาณเบนทอไนท์ 2 g/L, เขย่าที่ 250 rpm)



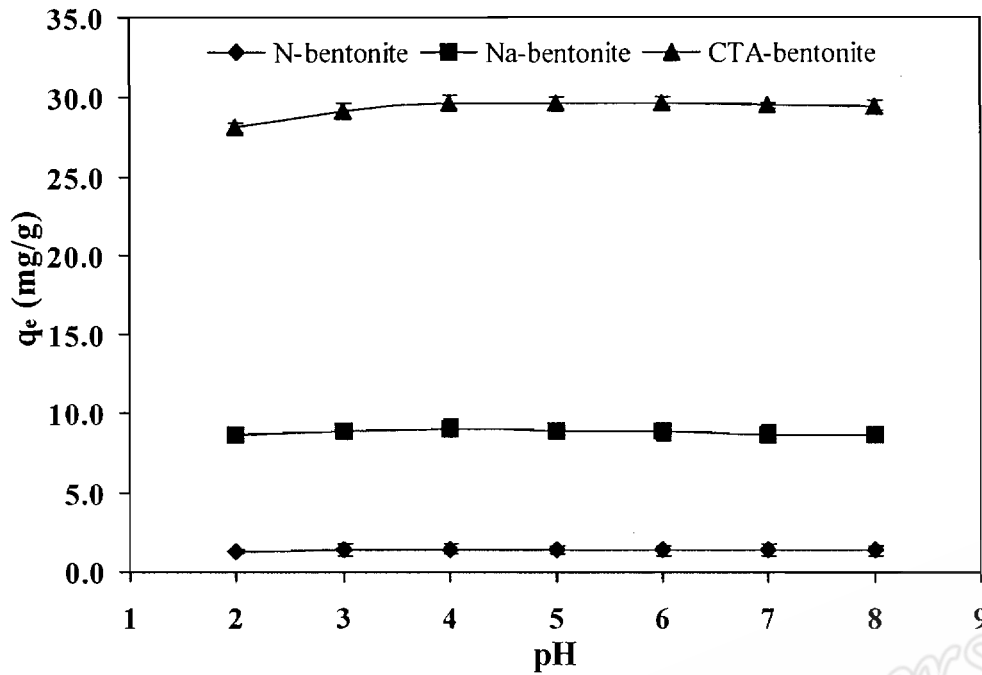
รูปที่ 4.16 ความสามารถดูดซับสี Congo Red โดย N-bentonite, Na-bentonite และ CTA-bentonite ที่เวลาต่าง ๆ (สารละลายสีเข้มข้น 50, 100 และ 100 mg/L ตามลำดับ pH 4.0, ปริมาณเบนทอนไนท์ 2 g/L, เขย่าที่ 250 rpm)

4.3.2 ผลของ pH ต่อความสามารถดูดซับสี

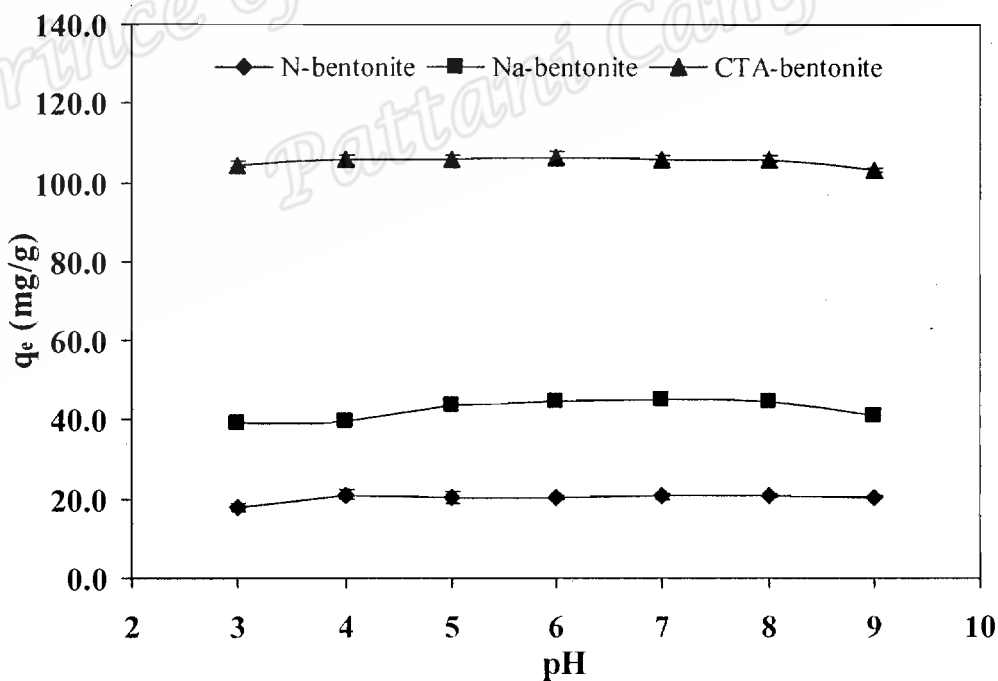
ตัวอย่างเบนทอนไนท์แต่ละชนิดสามารถดูดซับสีแต่ละชนิดได้ดีในช่วง pH ของสารละลายที่ใกล้เคียงกัน โดยตัวอย่างเบนทอนไนท์สามารถดูดซับสี Congo Red ได้สูงกว่า Black MLD (รูปที่ 4.17 และ 4.18) ในการดูดซับสีข้อม Black MLD เบนทอนไนท์ทั้งสามชนิด มีความสามารถดูดซับสีได้สูงในช่วง pH 3.0-8.0 โดย CTA-bentonite มีความสามารถดูดซับสีข้อมสูงสุด 29.72 mg/g (% Adsorption = 98.6) รองลงมาคือ Na-bentonite 9.05 mg/g (% Adsorption = 59.9) และ N-bentonite 1.45 mg/g (% Adsorption = 14.8) (รูปที่ 4.17)

สำหรับสี Congo Red ($pK_a = 4$) ไม่ได้ทำการทดลองที่ pH 2 เนื่องจากเมื่อปรับสารละลายที่ pH 2 จะทำให้สารละลายเปลี่ยนสีจากแดงเป็นน้ำเงิน ซึ่งต่างจากกรณีช่วง pH 3.0-9.0 สารละลายมีสีแดง ตัวอย่างเบนทอนไนท์ทั้งสามชนิดมีความสามารถดูดซับสีได้สูงในช่วง pH 4.0-8.0 โดย CTA-bentonite ความสามารถดูดซับสีสูงสุดที่ pH 7 เท่ากับ 106.30 mg/g (% Adsorption = 96.01) ส่วน Na-bentonite และ N-bentonite สามารถดูดซับสีได้ 45.41 mg/g (% Adsorption = 82.84) และ 20.91 mg/g (% Adsorption = 71.55) ตามลำดับ (รูปที่ 4.18)

ดังนั้นจึงเลือก pH 4.0 ในการศึกษาการดูดซับสี Black MLD และ pH 7.0 สำหรับการศึกษาการดูดซับสี Congo Red ในหัวข้อต่อไป



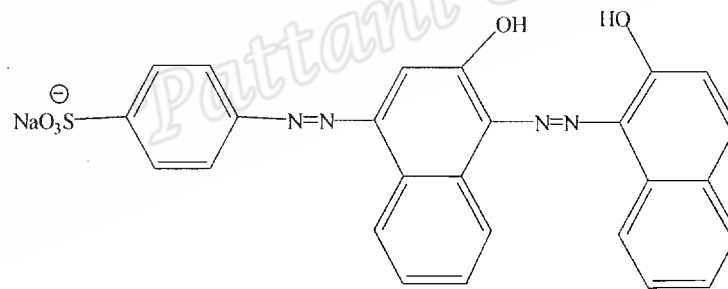
รูปที่ 4.17 ความสามารถดูดซับสี Black MLD โดย N-bentonite, Na-bentonite และ CTA-bentonite ที่ pH ต่าง ๆ (สารละลายสีเข้มข้น 20, 30 และ 60 mg/L ตามลำดับ, ปริมาณเบนทอไนท์ 2 g/L, เหย้าที่ 250 rpm)



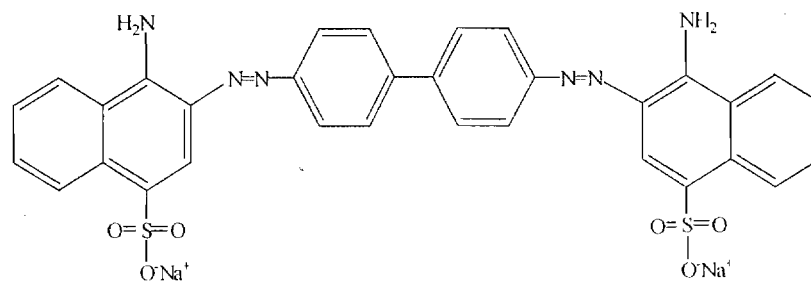
รูปที่ 4.18 ความสามารถดูดซับสี Congo Red โดย N-bentonite, Na-bentonite และ CTA-bentonite ที่ pH ต่าง ๆ (สารละลายสีเข้มข้น 50, 100 และ 100 mg/L ตามลำดับ, ปริมาณเบนทอไนท์ 2 g/L, เหย้าที่ 250 rpm)

ผลการดูดซับสีแต่ละชนิดนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Zohra *et al.* (2008) ที่ศึกษาการดูดซับสี ย้อม Benzopurpurin 4B (Direct Red 2) โดย CTA-bentonite และงานวิจัยของ Wang and Wang (2008) เกี่ยวกับการดูดซับสี Congo Red โดย Cetyltrimethylammomium montmorillonites (CTA-MMT) โดยที่ pH 4.0 CTA-bentonite มีความสามารถดูดซับ Benzopurpurin 4B สูงสุด 109.89-153.84 mg/g และ CTA-MMT ดูดซับสี Congo Red ได้สูงถึง 381 mg/g ในช่วง pH 4.0-9.0 ในขณะที่ในสารละลายกรดมาก (pH 2) CTA-MMT ดูดซับสีได้ลดลงเป็น 344 mg/g ทั้งนี้เนื่องจากที่ pH 4-6 ไม่เป็นเบสหรือกรดมากเกินไป การดูดซับเกิดได้ดีโดยมีผลกระทบจากพีเอชไม่มาก ในขณะที่ pH ต่ำๆ ไฮโดรเจนไอออน (H^+) ซึ่งมีอยู่มากในสารละลายเกิดการแข่งชันกับโมเลกุลไอออนบวกของสารละลายสี (รูปที่ 4.19) ทำให้ความสามารถดูดซับสีต่ำ ส่วนที่ pH สูงและมีความเป็นเบสมาก (>9) จะทำให้เกิดการแข่งชันกันระหว่าง OH^- ของสารละลาย และไอออนลบของสี (รูปที่ 4.19) เช่นเดียวกับกรณีสารละลายที่เป็นกรดมาก นอกจากนี้ยังทำให้ประจุบวกที่ผิวของเบนทอไนต์ลดลง ทำให้การดูดซับเกิดได้ไม่ดี (Baskaralingam *et al.*, 2006) นอกจากนี้ความสามารถดูดซับยังขึ้นอยู่กับการทำปฏิกิริยาเคมี (Chemisorption) ระหว่างสีและตัวดูดซับอีกด้วย (Wang and Wang, 2008)

นอกจากนี้ผลการศึกษากรณี N-bentonite แตกต่างจากงานวิจัยของ Bulut *et al.* (2008a) ซึ่งรายงานผลของพีเอชต่อการดูดซับสี Malachite green ของ N-bentonite ในช่วง pH 3.0-11 ทั้งนี้เนื่องจาก โครงสร้างของสีที่แตกต่างกัน มีกลไกการดูดซับแตกต่างกัน รวมถึงสภาวะที่ใช้ในการศึกษาต่างกัน คือ ใช้ปริมาณตัวดูดซับ 1 g/L ความเข้มข้นของสีย้อม 100 mg/L ที่อุณหภูมิ 24°C



(ก)



(ข)

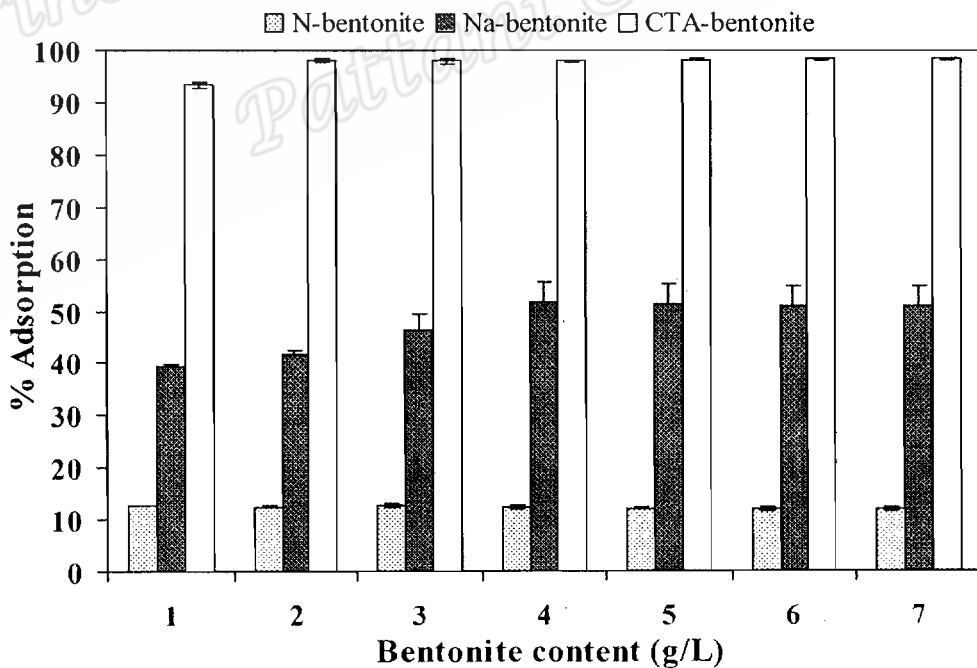
รูปที่ 4.19 โครงสร้างของสี Black MLD (ก) และ Congo Red (ข)

4.3.3 ผลของปริมาณตัวอย่างเบนทอนไนท์ต่อความสามารถดูดซับสี

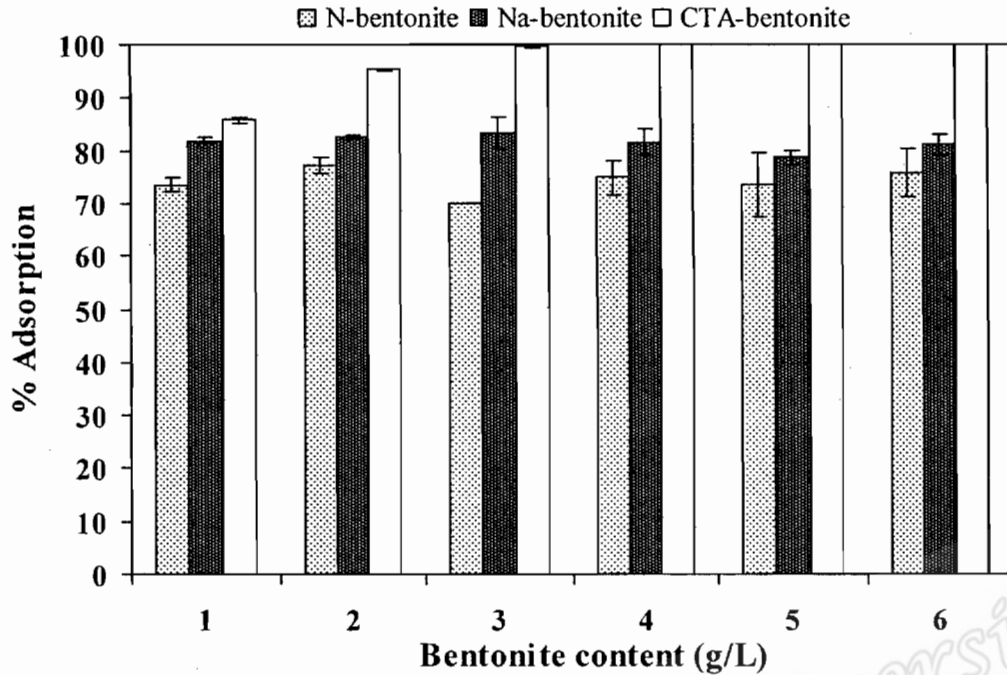
ผลการศึกษาโดยใช้ N-bentonite, Na-bentonite และ CTA-bentonite ปริมาณต่าง ๆ คือ 1, 2, 3, 4, 5 และ 6 g/L ดูดซับสีแต่ละชนิด แสดงดังรูปที่ 4.20 และ 4.21

กรณีสี Black MLD พบว่า N-bentonite ปริมาณที่ใช้ (1-6 g/L) ไม่มีผลต่อการดูดซับ โดยปริมาณ 1 g/L สามารถดูดซับสีย้อมได้สูงสุด 12.9% ในขณะที่ Na-bentonite ปริมาณ 4-6 g/L ดูดซับสีได้ดีในช่วง 51.1-51.9% โดยที่ปริมาณ 4 g/L ดูดซับสีได้สูงสุด 51.9% และ CTA-bentonite 2 g/L สามารถดูดซับสีย้อมได้สูงสุด 98.6% ดังนั้นจึงเลือกใช้ปริมาณของ N-bentonite, Na-bentonite และ CTA-bentonite เท่ากับ 1, 4 และ 2 g/L ตามลำดับในการศึกษาในหัวข้อต่อไป

สำหรับ Congo Red พบว่า N-bentonite 2 g/L สามารถดูดซับสีได้สูงสุด 77.20 % ส่วน Na-bentonite 3 g/L สามารถดูดซับสีได้สูงสุด 83.31 % แต่มีค่าใกล้เคียงกับกรณีที่ใช้ปริมาณ 2 g/L และเมื่อพิจารณาความสามารถดูดซับสี พบว่า Na-bentonite ปริมาณ 2 g/L ($q_e = 43.53$ mg/g) มีความสามารถดูดซับสีได้สูงกว่า Na-bentonite 3 g/L ($q_e = 29.28$ mg/g) ดังนั้นจึงเลือกใช้ปริมาณ 2 g/L สำหรับ Na-bentonite และ N-bentonite ในการทดลองหัวข้อต่อไป ส่วน CTA-bentonite ปริมาณ 4-6 g/L สามารถดูดซับสี Congo Red ได้สูงสุด (100 %) แต่อย่างไรก็ตาม CTA-bentonite ปริมาณ 2 g/L และ 3 g/L สามารถดูดซับสีได้ใกล้เคียงกัน (95.38 และ 99.59 % ตามลำดับ) โดย CTA-bentonite 2 g/L มีความสามารถดูดซับสี (q_e) เท่ากับ 98.02 mg/g ซึ่งสูงกว่ากรณี CTA-bentonite 3 g/L ($q_e = 67.55$ mg/g) จึงเลือกใช้ CTA-bentonite ปริมาณ 2 g/L สำหรับการทดลองในหัวข้อต่อไป



รูปที่ 4.20 ร้อยละการดูดซับสี Black MLD โดย N-bentonite, Na-bentonite และ CTA-bentonite ปริมาณต่างๆ (สารละลายสีเข้มข้น 20, 30 และ 60 mg/L pH 4.0 ตามลำดับ เขย่าที่ 250 rpm)



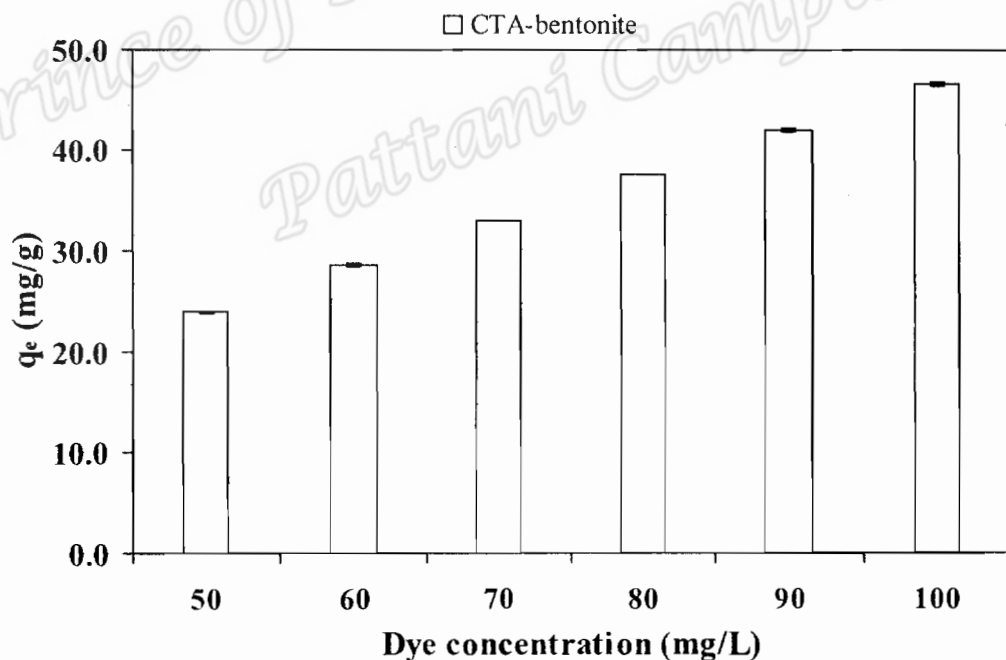
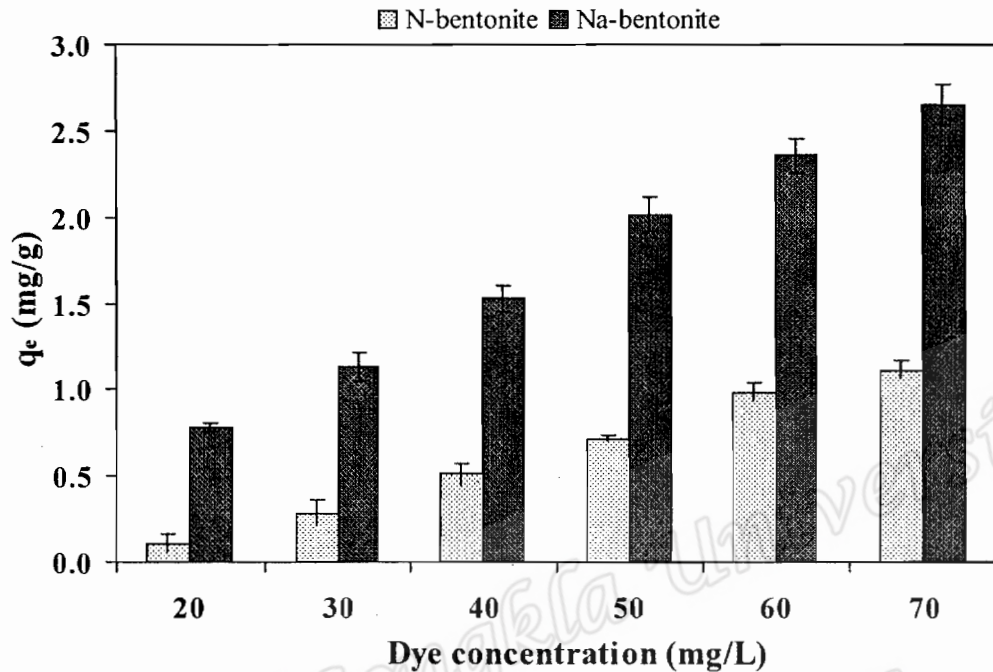
รูปที่ 4.21 ร้อยละการดูดซับสี Congo Red โดย N-bentonite, Na-bentonite และ CTA-bentonite ปริมาณต่างๆ (สารละลายสีเข้มข้น 50, 100 และ 100 mg/L pH 7.0 ตามลำดับ เขย่าที่ 250 rpm)

ตัวอย่างเบนทอนไนท์แต่ละชนิดสามารถดูดซับสีแต่ละชนิดได้ดีในปริมาณที่แตกต่างกัน ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากอนุภาคและขนาดรูพรุนของเบนทอนไนท์ที่แตกต่างกัน เมื่อพิจารณาจากผลการศึกษาลักษณะพื้นผิวด้วยเทคนิค SEM อนุภาค N-bentonite มีการจับตัวเป็นกลุ่มก้อน พื้นผิวมีรูพรุนขนาดใหญ่ ส่วน Na-bentonite อนุภาคมีการกระจายตัวเป็นระเบียบมากขึ้น รูพรุนมีขนาดเล็ก และ CTA-bentonite อนุภาคมีขนาดเล็ก มีการกระจายตัวของอนุภาคเป็นระเบียบมากกว่า N-bentonite และ Na-bentonite จึงส่งผลให้มีสมบัติในการพองตัวและกระจายตัวได้ดีในสารอินทรีย์ เมื่อนำไปดูดซับกับสารละลายสีที่มีโครงสร้างต่างกัน และสภาวะของการทำปฏิกิริยาที่ต่างกัน ทำให้การดูดซับที่พื้นผิวสมดุลใช้ปริมาณดินที่แตกต่างกัน

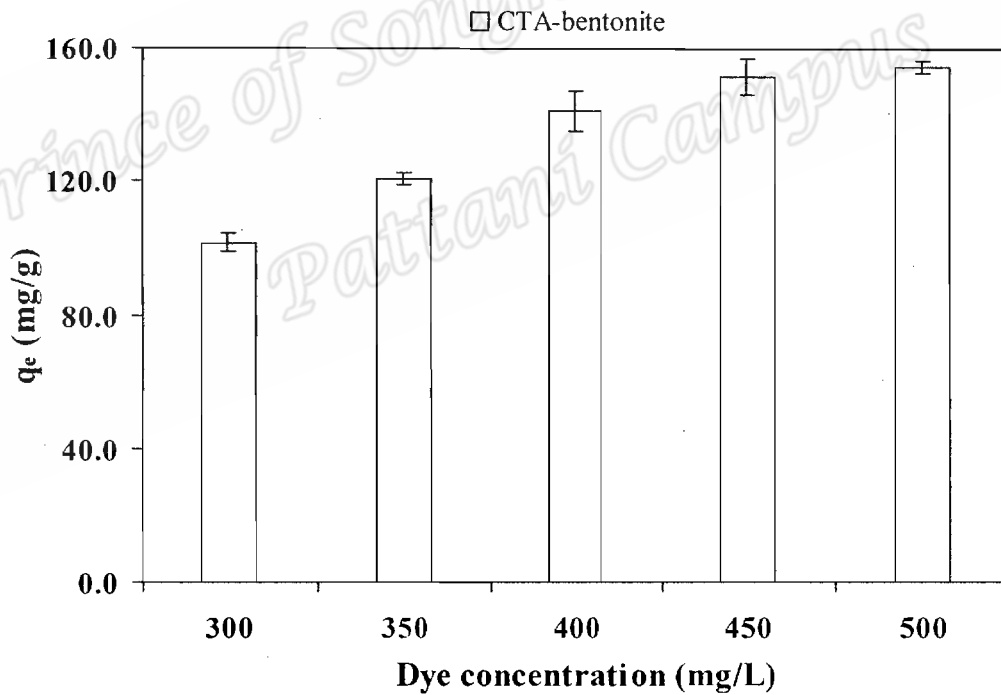
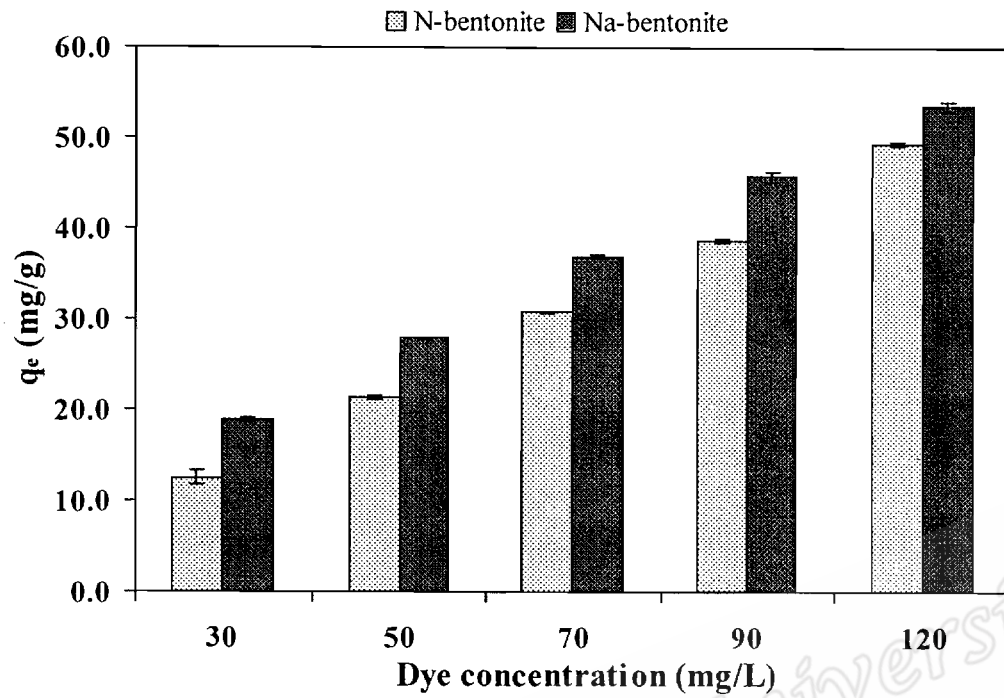
4.3.4 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสี

ผลการดูดซับสี Black MLD ความเข้มข้นเริ่มต้นต่างๆ (N-bentonite และ Na-bentonite เข้มข้น 20, 30, 40, 50, 60 และ 70 mg/L; CTA-bentonite เข้มข้น 50, 60, 70, 80, 90 และ 100 mg/L พีเอช 4.0) (รูปที่ 4.22) และ การดูดซับสี Congo Red ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นต่าง ๆ กัน (N-bentonite และ Na-bentonite: 30, 50, 70, 90 และ 120 mg/L; CTA-bentonite : 300, 350, 400, 450 และ 500 mg/L) (รูปที่ 4.23) โดยตัวอย่างเบนทอนไนท์ทั้งสามชนิด พบว่า มีลักษณะคล้ายคลึงกันคือ ตัวดูดซับแต่ละชนิดสามารถดูดซับสีย้อมได้เพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อมเพิ่มขึ้น โดยที่ CTA-bentonite มีความสามารถดูดซับสีย้อมได้สูงที่สุด รองลงมาคือ Na-bentonite และ N-bentonite ตามลำดับ เป็นที่น่าสังเกตว่า เบนทอนไนท์ธรรมชาติ (N-bentonite) มีความสามารถดูดซับสี Black MLD ได้ต่ำมาก แต่

สามารถดูดซับสี Congo Red ได้ใกล้เคียงกับ Na-bentonite นอกจากนี้ เบนทอไนท์ดัดแปร CTA-bentonite ก็ยังสามารถดูดซับสี Congo Red ได้สูงกว่าสี Black MLD ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก Congo Red มีโครงสร้างที่สามารถเข้าไปยึดเกาะบนพื้นผิวของตัวอย่างเบนทอไนท์ได้ดีกว่า รวมถึงอาจมีกลไกในการดูดซับที่แตกต่างกัน ซึ่งต้องพิจารณาจากไอโซเทอร์มของการดูดซับในหัวข้อต่อไป



รูปที่ 4.22 ความสามารถดูดซับสี Black MLD โดย N-bentonite, Na-bentonite (ก) และ CTA-bentonite (ข) ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นต่างๆ ของสารละลายสี pH 4.0 (ปริมาณเบนทอไนท์สำหรับตัวดูดซับข้างต้นคือ 1, 4 และ 2 g/L ตามลำดับ เขย่าที่ 250 rpm)



รูปที่ 4.23 ความสามารถดูดซับสี Congo Red โดย N-bentonite, Na-bentonite (ก) และ CTA-bentonite (ข) ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นต่างๆ ของสารละลายสี pH 7.0 (ปริมาณเบนทอไนท์ 2 g/L เขย่าที่ 250 rpm)

4.3.5 ไอโซเทอร์มของการดูดซับสี

เมื่อนำข้อมูลการดูดซับโลหะของตัวอย่างเบนทอไนท์ธรรมชาติและเบนทอไนท์ดัดแปร ที่ความเข้มข้นสมมูลของสารละลายโลหะ มาหาค่าความสามารถดูดซับสูงสุดตามสมการของ Langmuir และ Freundlich adsorption isotherms ให้ผลแสดงในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 Langmuir และ Freundlich isotherms สำหรับการดูดซับสี Black MLD และ Cong Red ด้วย N-bentonite, Na-bentonite และ CTA-bentonite

| สีตัวดูดซับ | Langmuir isotherm | | | Freundlich isotherm | | |
|---------------|-------------------|-------|--------|-----------------------|------|--------|
| | q_m (mg/g) | b | r^2 | K_f | n | r^2 |
| Black MLD | | | | | | |
| N-bentonite | - | - | - | 3.51×10^{-4} | 0.52 | 0.9872 |
| Na-bentonite | 23.04 | 0.002 | 0.782 | 0.058 | 1.07 | 0.9975 |
| CTA-bentonite | 58.82 | 0.61 | 0.990 | 24.14 | 2.62 | 0.9964 |
| Congo Red | | | | | | |
| N-bentonite | 104.17 | 0.04 | 0.9154 | 5.46 | 1.38 | 0.9975 |
| Na-bentonite | 163.93 | 0.02 | 0.9673 | 4.53 | 1.26 | 0.9963 |
| CTA-bentonite | 175.44 | 0.04 | 0.9995 | 44.83 | 4.14 | 0.9743 |

พบว่าตัวอย่างเบนทอไนท์ที่มีความสามารถดูดซับสี Congo Red ได้สูงกว่าสี Black MLD โดยกรณีการดูดซับสี Black MLD ไม่สามารถหาค่า q_m ของตัวอย่าง N-bentonite ได้ เนื่องจากมีค่าการดูดซับสีที่ต่ำมาก กลไกการดูดซับเป็นไปตาม Freundlich isotherm ($K_f = 3.51 \times 10^{-4}$ mg/g) ซึ่งเป็นแบบ heterogenous (multilayer) ตัวอย่าง CTA-bentonite มีค่าการดูดซับสูงสุด โดย Na-bentonite มีค่า q_m 23.04 mg/g กลไกการดูดซับเป็นไปตาม Freundlich isotherm ($r^2 = 0.9975$) ค่าคงที่ $K_f = 0.058$ mg/g ส่วน CTA-bentonite มีกลไกการดูดซับเป็นไปได้อย่างทั้งแบบ Langmuir และ Freundlich isotherm ($r^2 = 0.990$ และ 0.9975 ตามลำดับ) ความสามารถดูดซับสูงสุดตาม Langmuir model (q_m) เท่ากับ 58.82 mg/g

สำหรับสี Congo Red จะเห็นได้ว่า N-bentonite มีกลไกเป็นไปตาม Freundlich model ($r^2 = 0.9975$) มากกว่า Langmuir model ($r^2 = 0.9154$) นั่นคือมีกลไกเป็นการดูดซับแบบหลายชั้น ซึ่งเป็น physical adsorption เช่นเดียวกับ Na-bentonite ในขณะที่ CTA-bentonite มีกลไกการดูดซับเป็นไปตาม Langmuir model ($r^2 = 0.9995$) ซึ่งมีการดูดซับแบบชั้นเดียว อาศัยแรงทางเคมี (chemisorption) โดยความสามารถดูดซับสี Congo red สูงสุด (q_m) สำหรับ Langmuir isotherm = 104.17 mg/g (N-bentonite), 163.93 mg/g (Na-bentonite) และ 175.44 mg/g (CTA-bentonite) ส่วน Freundlich isotherm (K_f) = 5.46 (N-bentonite), 4.53 Na-bentonite) และ 44.83 (CTA-bentonite)

เมื่อเปรียบเทียบความสามารถดูดซับสีย้อมสูงสุด (q_m) โดยเบนทอไนท์ธรรมชาติและเบนทอไนท์ดัดแปรกับงานวิจัยที่รายงานก่อนหน้านี้ (ตารางที่ 4.6) พบว่า N-bentonite สามารถดูดซับสี Congo Red ได้ต่ำกว่าสี Malachite green (158.70 mg/g) ซึ่งรายงานโดย Bulut *et al.* (2008b) ทั้งนี้เนื่องจากความแตกต่างของชนิดของสี และการทดลองที่สภาวะต่างกัน (ปริมาณตัวดูดซับ 1 g/L pH 6.8, ความเข้มข้น สี 75-300 mg/L และอุณหภูมิที่ศึกษา 25°C) นอกจากนี้ N-bentonite มีความสามารถดูดซับสี Congo Red ใกล้เคียงกับตัวดูดซับชนิด Bamboo dust carbon ($q_m = 101.90$ mg/g) (Kannan and Meenakshisundaram, 2002)

ส่วน Na-bentonite มีความสามารถดูดซับสี Congo Red (163.93 mg/g) สูงกว่าสี Black MLD (23.04 mg/g) สี Acid Blue 193 (67.10 mg/g) (Özcan *et al.*, 2004), และ Malachite green (7.72 mg/g) (Tahir and Rauf, 2006) ซึ่งความแตกต่างของความสามารถดูดซับสีนี้ อาจเนื่องมาจากความแตกต่างของชนิดสี ปริมาณของตัวดูดซับและสภาวะแวดล้อม แต่เมื่อเปรียบเทียบความสามารถดูดซับสี Congo Red โดยเบนทอไนท์ดัดแปรชนิด Na-bentonite กับ Ca-bentonite พบว่า Na-bentonite มีความสามารถดูดซับสี Congo Red ได้สูงกว่า Ca-bentonite (107.41 mg/g) ซึ่งรายงานโดย Lian *et al.* (2009) ทั้งนี้เนื่องจากสภาวะที่ใช้ในการทดลอง (ปริมาณตัวดูดซับ 2 g/L pH 6.92, ความเข้มข้น 50-200 mg/L และ อุณหภูมิ 20°C) และสารเคมีที่ใช้ในการดัดแปร โครงสร้างมีสมบัติที่ต่างกัน

สำหรับ CTA-bentonite พบว่า มีความสามารถดูดซับสี Congo Red ที่สูงกว่าสี Black MLD ($q_m = 58.82$ mg/g) และ Direct Red 2 (153.84 mg/g, 60°C) (Zohra *et al.*, 2008) ค่าความสามารถดูดซับสี Congo Red ใกล้เคียงตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ชนิด Coconut shell carbon (188.40) (Kannan and Meenakshisundaram, 2002) แต่มีความสามารถดูดซับสี Congo Red ได้ต่ำกว่าสารดัดแปรชนิด Cetyltrimethylammonium montmorillonites (CTA-MMA) (350.13 mg/g) ทั้งนี้เนื่องจากเกิดจากแรมมอนิอัมลอริลโលไนท์มีองค์ประกอบทางเคมีและความบริสุทธิ์สูงกว่าแรมเบนทอไนท์ โดยเฉพาะมีองค์ประกอบโลหะพวก Al และ Fe ปริมาณสูงกว่า (ตารางที่ 1, ภาคผนวก ค) ทำให้ช่องว่างระหว่างรูพรุนและพื้นผิวของแรมเกิดการจับกับสารดัดแปรได้ดีกว่าอีกทั้งทำการทดลองที่อุณหภูมิสูงกว่า (30°C) จึงส่งผลให้ประสิทธิภาพการดูดซับสีของ CTA-MMA มีค่าสูงกว่า (Wang and Wang, 2008) นอกจากนี้การดัดแปรแรมเบนทอไนท์ด้วย cationic surfactants ชนิด Cetyldimethylbenzyl ammonium chloride และ Cetylpyridinium chloride (Baskaralingam *et al.*, 2006) ให้เบนทอไนท์ดัดแปร CDBA-bentonite และ CP-bentonite ที่สามารถดูดซับสีย้อมแอซิด Acid Red 151 ได้ใกล้เคียงกับกรณีของ CTA-MMA ในขณะที่ DTMA-bentonite ซึ่งเตรียมจากตัวดัดแปร Dodecyltrimethylammonium bromide (Ösca *et al.*, 2004) พบว่าสามารถดูดซับ Acid Blue 193 ได้สูงกว่า CTA-bentonite ประมาณ 7 เท่า ทั้งนี้อาจเนื่องจาก organic cations เหล่านี้จะเข้าไปสอดแทรก (intercalation) อยู่ระหว่างชั้นของเบนทอไนท์ได้ดี ส่งผลให้พื้นผิวมีความว่องไวต่อการดูดซับสีย้อมซึ่งมีประจุลบได้ดีกว่ากรณีของ Cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB)

นอกจากนี้พบว่า การดูดซับสีข้อมชนิดแอสิด โดยตัวอย่างแร่ดินเหนียวเบนทอนไนท์ทั้งสามชนิด ก็มีความแตกต่างจากการดูดซับสีข้อมชนิดเบสิก Methylene blue โดยตัวดูดซับชีวมวล Rice husk ($q_m = 40.60 \text{ mg/g}$) (Vadivelan and Vasanth Kumar, 2005) และใบไม้ Phoenix tree leaves ($q_m = 80.90 \text{ mg/g}$) (Han *et al.*, 2007) (ตารางที่ 4.6)

ตารางที่ 4.6 ความสามารถดูดซับสีข้อมสูงสุด ($q_m, \text{mg/g}$) โดยตัวดูดซับชนิดต่าง ๆ

| สี | ตัวดูดซับ | $q_m \text{ (mg/g)}$ | อ้างอิง |
|-----------------|----------------------|----------------------|------------------------------------|
| Black MLD | N-bentonite | - | |
| | Na-bentonite | 23.04 | |
| | CTA-bentonite | 58.82 | การศึกษานี้ |
| Congo Red | N-bentonite | 104.17 | |
| | Na-bentonite | 163.93 | |
| | CTA-bentonite | 175.44 | |
| Malachite green | N-bentomite | 158.70 | Bulut <i>et al.</i> (2008b) |
| Malachite green | Na-bentonite | 7.72 | Tahir and Rauf (2006) |
| Acid Blue 193 | Na-bentonite | 67.10 | Ozcan <i>et al.</i> (2004) |
| | DTMA-bentonite | 740.50 | |
| Congo Red | Ca-bentonite | 107.41 | Lian <i>et al.</i> (2009) |
| Direct Red 2 | CTA-bentonite | 153.84 | Zohra <i>et al.</i> (2008) |
| Acid Red 151 | CDBA-bentonite | 357.14 | Baskaralingam <i>et al.</i> |
| | CP-bentonite | 416.66 | (2006) |
| Congo Red | CTA-MMA | 350.13 | Wang and Wang (2008) |
| Congo Red | Coconut shell carbon | 188.40 | Kannan and Meenakshisundaram |
| | Bamboo dust carbon | 101.90 | (2002) |
| Methylene blue | Phoenix tree leaves | 80.90 | Han <i>et al.</i> (2007) |
| Methylene blue | Rice husk | 40.60 | Vadivelan and Vasanth Kumar (2005) |

หมายเหตุ : DTMA = Dodecyltrimethylammonium bromide

CDBA = Cetyldimethylbenzylammonium chloride

CP = Cetylpyridinium chloride

CTA-MMA = Cetyltrimethylammonium montmorillonite

จากผลการศึกษาดังกล่าวข้างต้น จะเห็นได้ว่า เบนทอไนท์ที่ดัดแปรด้วย cationic surfactant พวก quaternary amine คือ CTAB (CTA-bentonite) มีความสามารถดูดซับสีย้อมแอมิดจากสารละลายทั้งสีแอมิดที่มีประจุลบทั้ง Black MLD ที่ใช้ในโรงงานย้อมผ้า และ Congo Red ซึ่งใช้กันมากทั้งในอุตสาหกรรมสีย้อมและในห้องปฏิบัติการได้ดี ต่างจากกรณีเบนทอไนท์ที่ดัดแปรด้วย ODA (ODA-bentonite) ซึ่งมีความสามารถดูดซับโลหะหนักได้น้อย ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากโครงสร้างและลักษณะพื้นผิวที่แตกต่างกันของ CTA-bentonite และ ODA-bentonite ซึ่งเป็น long chain primary amine นอกจากนี้ ODA-bentonite น่าที่จะมีความสามารถในการดูดซับสีย้อมแอมิดได้น้อยกว่า CTA-bentonite ในขณะที่ CTA-bentonite ก็น่าที่จะมีความสามารถดูดซับโลหะหนักได้ดีกว่า ODA-bentonite แต่อย่างไรก็ตามเบนทอไนท์ดัดแปรทั้งสองนี้จะมีประสิทธิภาพกำจัดโลหะหนักได้ต่ำกว่าเบนทอไนท์ธรรมชาติ (N-bentonite) และ Na-bentonite ทั้งนี้เนื่องจากความแตกต่างกันของกลไกในการกำจัดโลหะหนักและกำจัดสีย้อมแอมิด N-bentonite และ Na-bentonite มีการกำจัดโลหะได้ดีขึ้นเนื่องจากมีกลไกเป็นแบบการแลกเปลี่ยนไอออนเป็นส่วนใหญ่ ในขณะที่ CTA-bentonite ซึ่งเป็น quaternary amine โครงสร้างมีประจุบวกเช่นเดียวกับโลหะในสารละลาย จึงน่าจะกำจัดโลหะได้น้อยกว่า แต่มีความสามารถในการกำจัดสีย้อมแอมิดซึ่งมีประจุลบได้สูงเพราะมีกลไกการกำจัดเป็นแบบการจับกันระหว่างประจุที่แตกต่างกัน (Electrostatic force) มากกว่าการแลกเปลี่ยนไอออน อย่างไรก็ตาม ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับกลไกการกำจัดโลหะหนักและสีย้อม โดยเบนทอไนท์ดัดแปรทั้งสองชนิดนี้

ดังนั้น CTA-bentonite จึงเป็นตัวดูดซับที่ดีซึ่งน่าจะนำไปใช้ในการกำจัดสีย้อมประเภทแอมิดที่ปนเปื้อนในแหล่งน้ำธรรมชาติ โดยต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมและประยุกต์ใช้ในการกำจัดสีย้อมประเภทต่างๆ รวมถึงสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ที่ปนเปื้อนอยู่ในสิ่งแวดล้อม