



การศึกษาตัวดูดซับราคาถูกจากเส้นใยธรรมชาติเหลือทิ้งเพื่อกำจัด
สีคริสตัลไวโอเลต

**Study of Low Cost Adsorbent from Natural Fiber Wastes for Removal of
Crystal Violet Dye**

อดิศักดิ์ คีรีรักษ์

Adisak Keereeruk

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master of Science in Polymer Science and Technology**

Prince of Songkla University

2561

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์



การศึกษาตัวดูดซับราคาถูกจากเส้นใยธรรมชาติเหลือทิ้งเพื่อกำจัด
สีคริสตัลไวโอเลต

**Study of Low Cost Adsorbent from Natural Fiber Wastes for Removal of
Crystal Violet Dye**

อดิศักดิ์ คีรีรักษ์

Adisak Keereeruk

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master of Science in Polymer Science and Technology**

Prince of Songkla University

2561

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์ การศึกษาตัวดูดซับราคาจากเส้นใยธรรมชาติเหลือทิ้งเพื่อกำจัดสี
คริสตัลไวโอเล็ต

ผู้เขียน นายอดิศักดิ์ ศิริรักษ์

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

คณะกรรมการสอบ

.....
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วันนิดา ชินผา)

..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อุษา อันทอง)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วันนิดา ชินผา)

..... กรรมการ
(ดร.อุไรวรรณ ศิริมหาชัย)

..... กรรมการ
(ดร.สิริัญญา จันทรักษ์)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และ
เทคโนโลยีพอลิเมอร์

.....
(ศาสตราจารย์ ดร.ดำรงศักดิ์ ฟาร์รุ่งสาถ)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้เป็นผลมาจากการศึกษาวิจัยของนักศึกษาเอง และได้แสดงความ
ขอบคุณบุคคลที่มีส่วนช่วยเหลือแล้ว

ลงชื่อ.....

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิชนิตา ชินผา)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ลงชื่อ.....

(นายอดิศักดิ์ ศิริรักษ์)

นักศึกษา

(4)

ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้ไม่เคยเป็นส่วนหนึ่งในการอนุมัติปริญญาในระดับใดมาก่อน
และไม่ได้ถูกใช้ในการยื่นขออนุมัติปริญญาในขณะนี้

ลงชื่อ.....

(นายอดิศักดิ์ ศิริรักษ์)

นักศึกษา

ชื่อวิทยานิพนธ์ การศึกษาตัวดูดซับราคาถูกจากเส้นใยธรรมชาติเหลือทิ้งเพื่อกำจัดสี
คริสตัลไวโอเลต
ผู้เขียน นายอดิศักดิ์ ศิริรักษ์
สาขาวิชา วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์
ปีการศึกษา 2561

บทคัดย่อ

ปัจจุบันปัญหามลพิษทางน้ำที่เกิดจากสีย้อมจากอุตสาหกรรมส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม และเป็นอันตรายต่อสุขภาพ คริสตัลไวโอเลตเป็นสีย้อมประเภทหนึ่งที่มีการใช้งานปริมาณมาก สีย้อมดังกล่าวเมื่อมีการปล่อยลงสู่สิ่งแวดล้อมส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิต งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมตัวดูดซับจากเปลือกของฝักมะรุมซึ่งจัดเป็นวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรเพื่อนำมาใช้ในการดูดซับสีคริสตัลไวโอเลต โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อลดต้นทุนในการเตรียมตัวดูดซับเพื่อดูดซับสีคริสตัลไวโอเลต ขั้นตอนแรกได้ทำการเตรียมตัวดูดซับจากเปลือกของฝักมะรุม (MOPH) และศึกษาสมบัติของตัวดูดซับ พบว่าตัวดูดซับ MOPH ที่ได้มีขนาดเท่ากับ 28.35 ± 21.77 ไมครอน ผลจากการศึกษาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี และสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกยืนยันว่า MOPH มีเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินเป็นองค์ประกอบ สำหรับค่าประจุพื้นผิวสุทธิเป็นศูนย์เท่ากับ 5.1 แสดงให้เห็นว่าผิวของตัวดูดซับมีประจุลบ ซึ่งสามารถเกิดอันตรกิริยากับสีคริสตัลไวโอเลต ส่วนที่สองเป็นการนำตัวดูดซับที่เตรียมได้มาศึกษาปัจจัยในการดูดซับ ได้แก่ เวลาในการดูดซับ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีคริสตัลไวโอเลต พีเอช ปริมาณตัวดูดซับ และอุณหภูมิในการดูดซับ ผลการวิจัยพบว่าสภาวะในการดูดซับที่เหมาะสม คือ เวลาในการดูดซับ 2 ชั่วโมง ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีคริสตัลไวโอเลต 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาณตัวดูดซับ 0.6 กรัมต่อลิตร พีเอช 6 และอุณหภูมิในการดูดซับเท่ากับ 25 องศาเซลเซียส ผลการศึกษาความเข้มข้นเริ่มต้นของสีคริสตัลไวโอเลต สอดคล้องกับไอโซเทอมแบบแลงเมียร์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว และให้ค่าความสามารถในการดูดซับสูงสุดเท่ากับ 156.25 มิลลิกรัมต่อกรัม ที่พีเอช 6 และอุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ผลการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับสอดคล้องกับจลนพลศาสตร์แบบสมการปฏิกิริยาอันดับสองเทียม แสดงว่าการดูดซับสีคริสตัลไวโอเลตเกิดจากแรงดึงดูดทางเคมีฟิสิกส์ระหว่าง MOPH และสีคริสตัลไวโอเลต สำหรับผลจากการศึกษาอุณหภูมิผลการศึกษาพบว่าพลังงานอิสระของกิบส์เฉลี่ยเท่ากับ -4.55 กิโลจูลต่อโมล แสดงให้เห็นว่าการดูดซับเป็นกระบวนการที่สามารถเกิดขึ้นเองได้ และการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีเท่ากับ -20.24 กิโลจูลต่อโมล แสดงให้เห็นว่าการดูดซับเป็นกระบวนการคายความร้อน ตัวดูดซับที่เตรียมได้สามารถนำ

(6)

กลับมาใช้ซ้ำด้วยสาร ละลายกรดแอซิดิกความเข้มข้น 1 โมลาร์ และให้ร้อยละการคายการดูดซับเท่ากับ 57.91 จากงานวิจัยนี้สามารถแสดงให้เห็นถึงแนวทางในการเตรียมตัวดูดซับที่มีราคาถูกมาใช้ในการบำบัดน้ำเสียที่มีการปนเปื้อนสีย้อม

คำสำคัญ เปลือกของฝักมะรุม, สีคริสตัลไวโอเลต, จลนพลศาสตร์การดูดซับ, ไอโซเทอมการดูดซับ

Thesis Title Study of Low Cost Adsorbent from Natural Wastes for Removal of Crystal Violet Dye

Author Mr. Adisak Keereeruk

Major Program Polymer Science and Technology

Academic Year 2018

ABSTRACT

Nowadays, the water pollution derived from dyeing industry affects environment and human life. Crystal violet (CV) is a dye widely used in dyeing industry. The release of CV to environment causes health risk to human and animals. In this work, *Moringa oleifera* pod husk (MOPH), an agricultural waste, was studied for using as adsorbent for removal of CV. The objective of this research is to prepare low cost adsorbent for CV removal. The MOPH adsorbent was firstly prepared and studied its properties. It was found that, the particle size of MOPH adsorbent was $28.35 \pm 21.77 \mu\text{m}$. Fourier transform infrared spectra (FTIR) and Thermogravimetric analysis (TGA) confirmed the presence of cellulose, hemicelluloses, and lignin. The point of zero charge of MOPH of 5.1 indicated that the surface of adsorbent was negative charges providing its capability to bind with CV. The effects of contact time, initial CV concentration, pH, adsorbent dose, and adsorption temperature on the adsorption capacity were studied. The results indicated that the optimum conditions were the contact time of 2 h, initial concentration of CV 50 mg/L, dose of 0.6 g/L, pH 6 and temperature of 25 °C. The effect of initial CV concentration was evaluated and the results corresponded to Langmuir isotherm which indicated the monolayer of 156.25 mg/g at pH 6, and temperature of 25 °C. A study of kinetics adsorption responded to the pseudo-second order and suggested that the removal of CV from the solution was due to physicochemical interaction between MOPH and CV. Under thermodynamic study, the negative value of Gibb's free energy of -4.55 kJ/mol indicated a spontaneous adsorption process and the enthalpy change of -20.24 kJ/mol implying an exothermal adsorption process. Moreover, the percentage of desorbed CV solution was 57.91% by using 1 M of CH₃COOH solution. The results indicated that MOPH is an alternative low cost adsorbent and may be useful for wastewater treatment application.

Keywords *Moringa oliefera* pod husk, Crystal violet, Kinetics adsorption, Isotherms adsorption

กิตติกรรมประกาศ

ในการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงผ่านไปได้ด้วยดี จากความกรุณาและความช่วยเหลือในทุกด้านจาก ผศ. ดร. วัชนิดา ชินผา อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่คอยให้คำแนะนำ คำปรึกษาในการทำงานวิจัย การตรวจทานและแก้ไขวิทยานิพนธ์ด้วยความเอาใจใส่เป็นอย่างดีตลอดมา และขอขอบพระคุณ ผศ. ดร. อุษา อันทอง ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ดร. อุไรวรรณ ศิริมหาชัย และ ดร. สิริัญญา จันทรักษ์ ที่กรุณารับเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และให้ความช่วยเหลือในการตรวจทานแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น ขอขอบพระคุณคณาจารย์และเจ้าหน้าที่ทุกท่าน เพื่อนๆ พี่ๆ น้องๆ ทุกท่านในภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุที่คอยให้ความรู้ คำปรึกษา คำแนะนำ และความช่วยเหลือในการทำวิจัยตลอดมา ที่สำคัญเป็นอย่างยิ่งคือเป็นกำลังใจที่ดีมากตลอดการทำวิจัย ผู้ทำวิจัยขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบคุณทุนผู้ช่วยวิจัยปีการศึกษา 2560 ที่ให้ทุนสนับสนุนในหลักสูตรปริญญาโท เป็นระยะเวลา 2 ปี และขอขอบคุณบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้ทุนอุดหนุนในการทำวิจัย และภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ที่ได้อนุเคราะห์วัสดุ อุปกรณ์และสถานที่ในการดำเนินงานวิจัย

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณบิดา มารดา ครูอาจารย์ และผู้มีพระคุณทุกท่านที่ให้การสนับสนุนเป็นกำลังใจที่ดีและให้ความกรุณาอบรมสั่งสอนแก่ผู้วิจัยมาโดยตลอด และหวังเป็นอย่างยิ่งว่าวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จะเป็นประโยชน์แก่ผู้สนใจ และผู้ที่ต้องการศึกษาเป็นอย่างยิ่ง

อดิศักดิ์ ศิริรักษ์

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
บทคัดย่อ	(5)
ABSTRACT	(7)
กิตติกรรมประกาศ	(9)
สารบัญ	(10)
สารบัญตาราง	(13)
สารบัญรูป	(14)
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ	3
1.3 ขอบเขตของโครงการ	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
บทที่ 2 ทฤษฎี เอกสาร และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 สีย้อม	5
2.2 สีคริสตัลไวโอเลต	8
2.3 กระบวนการดูดซับ	9
2.3.1 ทฤษฎีการดูดซับ	9
2.3.2 ประเภทการดูดซับ	9
2.3.2.1 การดูดซับแบบกายภาพ	9
2.3.2.2 การดูดซับแบบเคมี	10
2.3.3 สมดุลการดูดซับ	10
2.3.4 ไอโซเทอมของการดูดซับ	12
2.3.4.1 ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์	12
2.3.4.2 ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดลิช	13
2.3.4.3 ทฤษฎีการดูดซับของ BET	15
2.3.5 จลนพลศาสตร์การดูดซับ	15
2.3.5.1 สมการอัตราการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม	16
2.3.5.2 สมการอัตราการดูดซับอันดับสองเทียม	16

สารบัญ (ต่อ)

เรื่อง	หน้า
2.3.5.3 การแพร่ภายในรูพรุน	17
2.4 อุณหพลศาสตร์การดูดซับ	17
2.5 วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร	18
2.5.1 เซลลูโลส	19
2.4.2 เฮมิเซลลูโลส	19
2.4.3 ลิกนิน	20
2.6 มะรุม	21
2.7 การตรวจสอบเอกสาร	22
บทที่ 3 วิธีการวิจัย	31
3.1 สารเคมี	31
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	31
3.3 อุปกรณ์การวิจัย	32
3.4 วิธีการวิจัย	32
3.4.1 การเตรียมตัวดูดซับจาก MOPH	32
3.4.2 การศึกษาสมบัติของตัวดูดซับ	33
3.4.2.1 ศึกษาหมู่ฟังก์ชันของตัวดูดซับด้วยเทคนิค FTIR	33
3.4.2.2 ศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA	33
3.4.2.3 ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM	33
3.4.2.4 ศึกษาขนาดอนุภาคด้วยเทคนิค LPSA	33
3.4.2.5 การศึกษาพื้นผิวและความพรุนด้วยเทคนิค BET	33
3.4.2.6 การศึกษาค่า pH ที่ประจุสุทธิเป็นศูนย์	33
3.4.3 การศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการดูดซับ	34
3.4.3.1 ศึกษาเวลาในการดูดซับและความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย	34
CV	
3.4.3.2 ศึกษา pH เริ่มต้นของสารละลาย CV	34
3.4.3.3 ศึกษาปริมาณตัวดูดซับ	34
3.4.3.4 ศึกษาอุณหภูมิที่ส่งผลต่อการดูดซับ	34
3.4.4 การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ	35

สารบัญ (ต่อ)

เรื่อง	หน้า
3.4.5 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ	35
3.4.6 การศึกษาอุณหภูมิผลศาสตร์	36
3.4.7 การศึกษาประสิทธิภาพการคายการดูดซับของตัวดูดซับ	36
3.4.8 การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมในน้ำเสียจากร้านผ้าบาติกในชุมชน	37
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	38
4.1 ผลการศึกษาสมบัติของตัวดูดซับ	38
4.1.1 ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวดูดซับ	39
4.1.2 หมู่ฟังก์ชันของตัวดูดซับ	40
4.1.3 สมบัติทางความร้อนของตัวดูดซับ	42
4.1.4 ขนาดอนุภาคของตัวดูดซับ	43
4.1.5 พื้นผิวและความพรุนของตัวดูดซับ	44
4.1.6 ค่าประจุพื้นผิวเป็นศูนย์	44
4.2 ผลการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการดูดซับของ MOPH	45
4.2.1 เวลาในการดูดซับและความเข้มข้นเริ่มต้นของ CV	46
4.2.2 ปริมาณตัวดูดซับ	48
4.2.3 pH	49
4.2.4 อุณหภูมิ	50
4.3 ผลการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ	50
4.4 ผลการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ	53
4.5 ผลการศึกษาอุณหภูมิผลศาสตร์	56
4.6 ผลการศึกษากระบวนการคายการดูดซับ	57
4.7 ผลการศึกษาประสิทธิภาพสีย้อม	58
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	60
บรรณานุกรม	62
ภาคผนวก	65
ประวัติผู้เขียน	66

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	ประเภทของสีย้อมแบ่งตามโครงสร้างและการนำไปใช้งาน	6
2.2	ข้อแตกต่างระหว่างการดูดซับทางกายภาพและทางเคมี	10
2.3	ค่าความสามารถในการดูดซับสูงสุด ไอโซเทอมการดูดซับ จลนพล- ศาสตร์การดูดซับ และขนาดของตัวดูดซับที่เตรียมจากวัสดุเหลือทิ้ง ทางการเกษตรประเภทต่างๆ ที่ใช้ในการดูดซับ CV	30
4.1	เลขคลื่นของหมู่ฟังก์ชันของ MOPH และ MOPH หลังผ่านการดูดซับ CV	41
4.2	ร้อยละปริมาตรของช่วงขนาดอนุภาคของตัวดูดซับ MOPH	43
4.3	พื้นที่ผิว BET ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวดูดซับชนิด ต่างๆ	44
4.4	พารามิเตอร์ของไอโซเทอมการดูดซับชนิดต่างๆ ของการดูดซับ CV ด้วยตัวดูดซับ MOPH	53
4.5	พารามิเตอร์ของสมการจลพลศาสตร์การดูดซับชนิดต่างๆ ของการ ดูดซับ CV ด้วยตัวดูดซับ MOPH	54
4.6	ค่าพารามิเตอร์ทางอุณหพลศาสตร์ของการดูดซับ CV ด้วยตัวดูดซับ MOPH	57

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	ตัวอย่างโครโมฟอร์ที่เป็นองค์ประกอบในโมเลกุลของสีย้อม	5
2.2	โครงสร้างทางเคมีของ CV	8
2.3	ภาพจำลองวัฏภาคดูดซับ (Absorbed phase) ที่เกิดขึ้นบนผิวของตัวดูดซับ เมื่อสารถูกดูดซับเป็นแก๊สหรือไอ	11
2.4	ไอโซเทอมการดูดซับแบบไม่เชิงเส้นของแลงเมียร์	12
2.5	ไอโซเทอมการดูดซับแบบเชิงเส้นของแลงเมียร์	13
2.6	ไอโซเทอมการดูดซับแบบไม่เชิงเส้นของฟรุนดลิช	14
2.7	ไอโซเทอมการดูดซับแบบเชิงเส้นของฟรุนดลิช	14
2.8	โครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุประเภทลิกโนเซลลูโลส	19
2.9	โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส	19
2.10	โครงสร้างทางเคมีของไซแลน	20
2.11	โครงสร้างทางเคมี (ก) <i>trans</i> -coniferyl alcohol (ข) <i>trans</i> - <i>p</i> -sinapyl alcohol และ (ค) <i>trans</i> - <i>p</i> -coumaryl alcohol	20
2.12	(ก) ฝักมะรุมและ (ข) เปลือกของฝักมะรุม	21
2.13	กลไกการเกิดปฏิกิริยาการดูดซับระหว่าง CV กับเซลลูโลส (ขี้เลื่อย)	22
2.14	กลไกการเกิดปฏิกิริยาการดูดซับระหว่าง CV กับเซลลูโลสในกระดาดแห้ง	24
2.15	กลไกการเกิดปฏิกิริยาการดูดซับระหว่าง MB กับเซลลูโลส (ขี้เลื่อย)	25
2.16	กลไกการเกิดปฏิกิริยาการดูดซับระหว่าง CV กับเซลลูโลส	26
2.17	กลไกการเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนโปรตอนระหว่าง CV กับเปลือกส้มโอ	28
2.18	กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง CV กับตัวดูดซับด้วยขี้เลื่อยจากต้นสมอเทศ	28
4.1	สีตัวดูดซับ (ก) ก่อน และ (ข) หลังปรับสภาพ	38
4.2	ภาพถ่าย SEM บนผิว ภาพตัดขวางกำลังขยาย 200 เท่า และภาพตัดขวางกำลัง ขยาย 1000 เท่าของตัวดูดซับก่อนปรับสภาพ (ก, ค, จ) และหลังปรับสภาพ (ข, ง, ฉ)	39

สารบัญญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.3	FTIR สเปกตร้าของ (ก) MOPH หลังปรับสภาพ, (ข) MOPH หลังผ่านการดูดซับ CV และ (ค) CV	40
4.4	TGA และ DTG เทอร์โมแกรมของตัวดูดซับ	42
4.5	การกระจายตัวขนาดอนุภาคของตัวดูดซับ MOPH	43
4.6	pH _{pzc} ของตัวดูดซับ	45
4.7	สีของสารละลาย CV หลังการดูดซับที่เวลาในการดูดซับต่างๆ	45
4.8	ผลของเวลาในการดูดซับ และความเข้มข้นเริ่มต้นของ CV ที่ส่งผลต่อ (ก) ร้อยละการ-ดูดซับและ (ข) ความสามารถในการดูดซับ CV	46
4.9	ผลของปริมาณตัวดูดซับที่ส่งผลต่อร้อยละการดูดซับ และความสามารถในการดูดซับ CV	48
4.10	ผลของ pH ที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับ CV	49
4.11	ผลของอุณหภูมิที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับ CV	50
4.12	กราฟแสดงความสัมพันธ์ตามสมการแลงเมียร์ (ก) และฟรุนดลิช (ข) ของการดูดซับ CV ด้วยตัวดูดซับ MOPH ในเทอมของสมการเส้นตรง	51
4.13	กราฟแสดงความสัมพันธ์ตามสมการแลงเมียร์และฟรุนดลิชของการดูดซับ CV ด้วยตัวดูดซับ MOPH ในเทอมของสมการที่เป็นไม่เส้นตรง	52
4.14	กราฟแสดงความสัมพันธ์ตามสมการปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (ก) และสองเทียม (ข) ของการดูดซับ CV ด้วยตัวดูดซับ MOPH ในเทอมของสมการที่เป็นเส้นตรง	55
4.15	กราฟแสดงความสัมพันธ์ตามสมการแวนต์ฮอฟฟ์ของการดูดซับ CV	56
4.15	ผลของสารที่ใช้ในการคายการดูดซับชนิดต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อการคายการดูดซับ	58
4.17	UV-VIS สเปกตร้าของ (—) สีย้อมที่ปนเปื้อน CV ก่อนและ (----) หลังผ่านการดูดซับด้วยตัวดูดซับ MOPH	59

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ปัจจุบันอุตสาหกรรมต่างๆ มีการขยายตัวและเพิ่มขึ้นเป็นจำนวนมาก อุตสาหกรรมสิ่งทอเป็นอีกอุตสาหกรรมหนึ่งที่มีอัตราการขยายตัวสูง โดยเฉพาะสิ่งทอจากธรรมชาติได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในประเทศไทย อุตสาหกรรมสิ่งทอเป็นอุตสาหกรรมที่ใช้สารเคมีประเภทสีย้อมและใช้น้ำในกระบวนการผลิตปริมาณมาก เมื่อผ่านกระบวนการฟอกสีย้อมได้มีการปล่อยน้ำเสียที่มีการปนเปื้อนของสารเคมี โดยเฉพาะสีย้อม (Shakoor and Nasar, 2018) ซึ่งมีผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตที่อาศัยอยู่ในน้ำ และยังปิดกั้นแสงไม่ให้ส่องผ่านลงไปใต้น้ำ ทำให้อัตราการสังเคราะห์แสงลดลง ส่งผลกระทบต่อห่วงโซ่อาหาร (Saha *et al.*, 2012) สีย้อมที่มีประจุบวกเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตมากกว่าสีย้อมที่มีประจุลบ เนื่องจากประจุบวกของสีย้อมสามารถเกิดอันตรกิริยากับประจุลบที่ผิวของเยื่อหุ้มเซลล์ (Miyah *et al.*, 2017) แม้ว่าสีย้อมที่ปนเปื้อนในน้ำทิ้งก็มีความเป็นพิษต่ำแต่เป็นสารที่มีสีเข้มและสลายตัวยาก (Pavan *et al.*, 2014) เนื่องจากมีความทนทานต่อแสงและความเป็นกรดต่าง (รวินิภา, 2559) ดังนั้นจำเป็นต้องกำจัดสีย้อมออกก่อนที่จะปล่อยลงสู่แหล่งน้ำ

คริสตัลไวโอเลต (Crystal violet, CV) หรือเจนเซียนไวโอเลต (Gentian violet) จัดเป็นสีย้อมประเภทสีเบสิก (Basic dye) ที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย โดยนำมาใช้เป็นสีย้อมทางชีววิทยา ยารักษาโรค หมึกพิมพ์และสีย้อมในอุตสาหกรรมสิ่งทอ เป็นต้น (Saha *et al.*, 2012) คริสตัลไวโอเลตมีโครงสร้างทางเคมีที่ซับซ้อนประกอบด้วยหมู่ไตรฟีนิลมีเทน ซึ่งจัดเป็นสารพิษและสารก่อมะเร็ง นอกจากนี้การปล่อยสีย้อมดังกล่าวทำให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม (Saeed *et al.*, 2010) จึงจำเป็นต้องมีการบำบัด CV ในน้ำเสียก่อนจะปล่อยสู่สิ่งแวดล้อม

การบำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อมมีหลายวิธี เช่น กระบวนการบำบัดทางชีวภาพ (Biological process) การรวมตัวตะกอน (Flocculation) การแยกด้วยเยื่อแผ่น (Membrane separation) การตกตะกอน (Coagulation) การสะสมทางชีวภาพ (Bioaccumulation) และวิธีทางไฟฟ้าเคมี (Electrochemical treatment) เป็นต้น (Silveira *et al.*, 2014; Saeed *et al.*, 2010) ซึ่งแต่ละวิธีมีข้อจำกัดแตกต่างกัน ปัจจุบันมีกระบวนการที่ใช้การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงและการดูดซับด้วยอนุภาคที่มีสมบัติแม่เหล็ก เพื่อใช้ในการบำบัดสีย้อม ถึงแม้ว่าวิธีดังกล่าวจะมีประสิทธิภาพสูง แต่มีต้นทุนสูง และไม่สามารถใช้งานได้อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรม (Silva *et al.*, 2018) ดังนั้นกระบวนการดูดซับจึงเป็นอีกวิธีหนึ่งที่เป็นที่นิยม เนื่องจากเป็นกระบวนการที่ใช้ต้นทุนต่ำ การดำเนินการไม่ซับซ้อน ใช้เวลาน้อยในการบำบัด สามารถดำเนินการได้ที่

อุณหภูมิต่ำ ตัวดูดซับสามารถนำมาใช้ซ้ำได้ (Regeneration) และที่สำคัญ คือ มีประสิทธิภาพสูง (Pavan *et al.*, 2014) ตัวดูดซับที่นิยมใช้กันมากในทางอุตสาหกรรม คือ ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง และสามารถสังเคราะห์ให้มีโครงสร้างรูพรุนที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งาน (รวินิภา, 2559) อย่างไรก็ตามข้อจำกัดของถ่านกัมมันต์ คือ ต้นทุนการผลิตสูง และการนำตัวดูดซับมาใช้ซ้ำมีประสิทธิภาพในการดูดซับต่ำลง (Shakoor and Nasar, 2018)

งานวิจัยในปัจจุบันจึงสนใจเตรียมตัวดูดซับจากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร ซึ่งจัดเป็นวัสดุประเภทลิกโนเซลลูโลส (Lignocellulose) ที่ประกอบด้วยเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน เป็นองค์ประกอบหลัก (รัชพล, 2558) รวมทั้งเป็นวัสดุธรรมชาติที่มีราคาถูก และช่วยลดปริมาณของเหลือทิ้งอีกด้วย (รวินิภา, 2559) ดังนั้นจึงนิยมนำวัสดุธรรมชาติมาใช้เป็นตัวดูดซับ ได้แก่ ขี้เลื่อย (Shakoor and Nasar, 2018), ชานอ้อย (Karim *et al.*, 2015), เมล็ดมะละกอ (Pavan *et al.*, 2014), เปลือกทับทิม (Silveira *et al.*, 2014), เปลือกขนุน (Saha *et al.*, 2012), เปลือกส้มโอ (Saeed *et al.*, 2010), รากมะเขือเทศ (Kannan *et al.*, 2009), เปลือกต้นสน (Ahmad, 2009) และแกลบ (Masoumi *et al.*, 2009) เป็นต้น

มะรุม (Moringa) จัดเป็นพืชอยู่ในตระกูล Moringaceae ซึ่งพบได้ทุกภูมิภาคในประเทศไทย มะรุมสามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้อย่างหลากหลาย เช่น การนำมาปรุงอาหาร และนำมาใช้เป็นยาสมุนไพรในการรักษาโรคได้ (รัฐศักดิ์, 2552) แต่บางส่วนของมะรุมไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ จากการที่มะรุมมีข้อดีหลายประการ เช่น ราคาถูก มีปริมาณมากในธรรมชาติ ไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม และองค์ประกอบทางเคมีที่ทำให้มีคุณสมบัติในการดูดซับที่ดี (Matouq, 2015) จึงมีการนำส่วนต่างๆ ที่เหลือทิ้งของต้นมะรุมมาใช้ในการบำบัดน้ำเสีย เช่น ส่วนเปลือกของลำต้นใช้ในการกำจัด V^{5+} (Mnisi and Ndibewu, 2017) และ Ni^{2+} (Ready *et al.*, 2011) ส่วนของฝักใช้ในการกำจัด Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} และ Zn^{2+} (Matouq *et al.*, 2015) และส่วนของเมล็ดที่มีการแยกเปลือกออกใช้ในการกำจัด Zn^{2+} และ Cd^{2+} (Kituyi *et al.*, 2013) แต่พบว่ายังไม่เคยมีการเตรียมตัวดูดซับจากเปลือกของฝักมะรุมในการดูดซับ CV ซึ่งเป็นสีย้อมประเภทหนึ่งที่มีการใช้งานในอุตสาหกรรมสิ่งทอเช่นกัน

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจเตรียมตัวดูดซับโดยใช้เปลือกของฝักมะรุม (Moringa oleifera pod husk, MOPH) โดยศึกษาสมบัติของตัวดูดซับที่เตรียมได้ และศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับ CV นอกจากนั้นจะนำสภาวะการดูดซับที่เหมาะสมใช้ในการศึกษาน้ำเสียที่เกิดจากสีย้อม ซึ่งอาจจะเป็นอีกแนวทางหนึ่งในพัฒนาประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมสิ่งทอ รวมทั้งเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรอีกด้วย

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. เตรียมตัวดูดซับจาก MOPH และศึกษาสมบัติของตัวดูดซับ
2. ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของการดูดซับ CV ด้วยตัวดูดซับที่เตรียมจาก MOPH และการนำตัวดูดซับกลับมาใช้ซ้ำ
3. ศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ และจลนพลศาสตร์การดูดซับของ CV
4. ศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดน้ำเสียที่ได้จากอุตสาหกรรมย้อมสีในชุมชน

1.3 ขอบเขตของโครงการ

โครงการวิจัยนี้มีจุดประสงค์ที่จะเตรียมตัวดูดซับราคาถูกจาก MOPH เพื่อให้สามารถนำไปใช้งานในการดูดซับ CV โดยมีขอบเขตงานวิจัยดังต่อไปนี้

- 1.3.1 เตรียมตัวดูดซับจาก MOPH โดยผ่านกระบวนการปรับสภาพ และศึกษาสมบัติของตัวดูดซับที่เตรียมได้ ดังนี้
 - โครงสร้างทางเคมีโดยใช้เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)
 - สมบัติทางความร้อนโดยใช้เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริก (Thermogravimetric Analysis, TGA)
 - ลักษณะสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)
 - ขนาดอนุภาคของเส้นใยโดยใช้เทคนิค Laser particle size analyzer (LPSA)
 - ลักษณะโครงสร้างรูพรุนโดยใช้เทคนิคบรูเนอร์-เอมเมทท์-เทลเลอร์ (Brunauer-Emmett-Teller, BET)
 - การหาค่าประจุสุทธิที่ผิวเป็นศูนย์ (pH at point of zero charge) โดยเทคนิค Drift method และการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Zeta potential
- 1.3.2 นำตัวดูดซับที่เตรียมได้จากข้อ 1.3.1 มาศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการดูดซับ CV ดังนี้
 - เวลาในการดูดซับ
 - ความเข้มข้นเริ่มต้นของ CV
 - พีเอช
 - ปริมาณตัวดูดซับ
 - อุณหภูมิในการดูดซับ
- 1.3.3 นำสภาวะในการทดลองจากข้อ 1.3.2 มาศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ จลนพลศาสตร์การดูดซับ อุณหพลศาสตร์ และการนำตัวดูดซับมาใช้ซ้ำ

1.3.4 ศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้ MOPH ในการบำบัดน้ำเสียที่ปนเปื้อนสีย้อมโดยใช้ตัวดูดซับที่เตรียมได้ โดยใช้สภาวะที่เหมาะสมจากข้อที่ 1.3.2

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 สามารถเตรียมตัวดูดซับที่มีต้นทุนต่ำจากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรเพื่อทดแทนตัวดูดซับประเภทถ่านกัมมันต์

1.4.2 เป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร และใช้วัสดุเหลือทิ้งอย่างคุ้มค่า

1.4.3 เป็นแนวทางในการนำวัสดุเหลือทิ้งใช้ในการบำบัดน้ำเสียที่เกิดจากอุตสาหกรรม

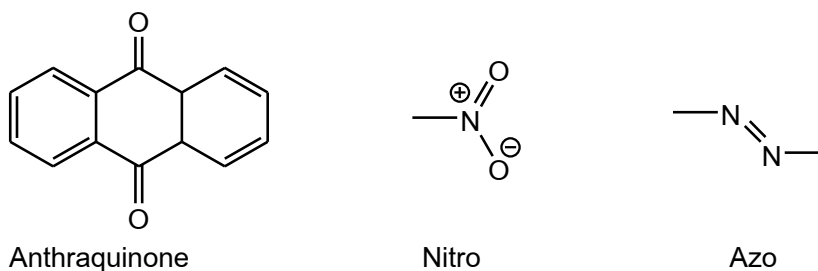
บทที่ 2

ทฤษฎี เอกสาร และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 สีย้อม (Dyestuffs)

สีย้อมเป็นสารเคมีที่สกัดจากน้ำมันปิโตรเลียม ถ่านหินน้ำมันปิโตรเลียม หรือถ่านหิน หลังผ่านการสกัดจะได้สารไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัว เช่น เบนซีน ไชลีน เป็นต้น ที่สามารถเปลี่ยนเป็นสีย้อมด้วยเทคนิคต่าง ๆ ซึ่งสีย้อมที่ผลิตขึ้นมาหลายชนิดขึ้นอยู่กับความเหมาะสมกับเส้นใย และกระบวนการย้อมที่มีลักษณะแตกต่างกันไป การที่นำสีย้อมใดๆ มาย้อมให้ได้ผลดีนั้นขึ้นอยู่กับ การรวมตัวของสีกับเส้นใยที่เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล 4 ชนิดที่ทำให้สีติดติดเส้นใย คือ พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bond) แรงแวนเดอวาลส์ (Van der Waals' force) แรงไอออน (Ionic force) และพันธะโควาเลนต์ (Covalent bond) (ภัทธา, 2556)

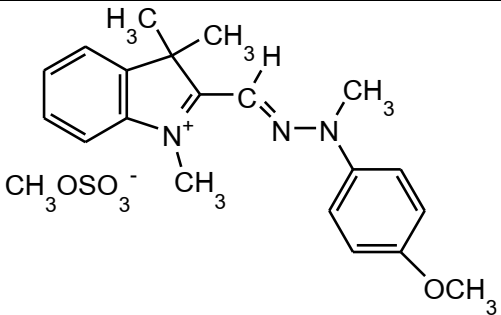
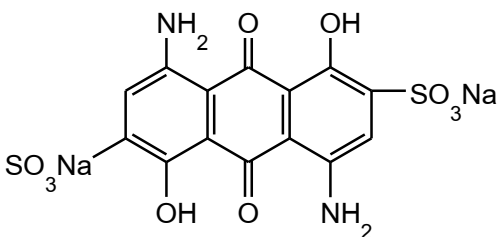
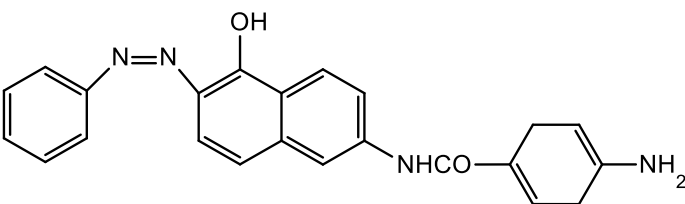
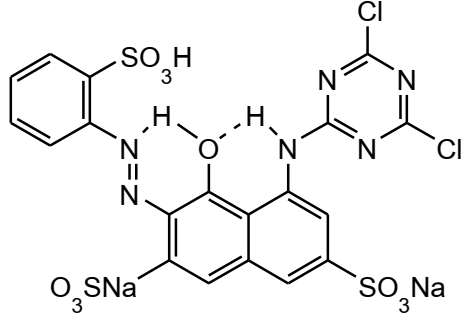
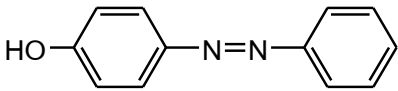
การเกิดสีของสีย้อมที่ปรากฏออกมาทำให้ตามนุษย์ปกติมองเห็นได้เกิดจากการเรียงตัวของกลุ่มอะตอมที่เรียกกันว่า “โครโมฟอร์” ซึ่งมีอยู่ด้วยกัน 7 กลุ่ม คือ กลุ่มไนโตรโซ (Nitroso group) กลุ่มไนโตร (Nitro group) กลุ่มอะโซ (Azo group) กลุ่มเอทิลีน (Ethylene group) กลุ่มคาร์บอนิล (Carbonyl group) กลุ่มคาร์บอนิล-ไนโตรเจน (Carbonyl nitrogen group) และกลุ่มซัลเฟอร์ (Sulphur group) ตัวอย่างดังแสดงในรูปที่ 2.1 กลุ่มอะตอมเหล่านี้จะเป็นตัวเพิ่มสีให้แก่สารประกอบแอโรมาติกโดยการดูดกลืนแถบสีขาวยุ่บางแถบแสงและปล่อยออกมาบางแถบแสง ทำให้มนุษย์มองเห็นสีย้อมมีโทนสีแตกต่างกันไป



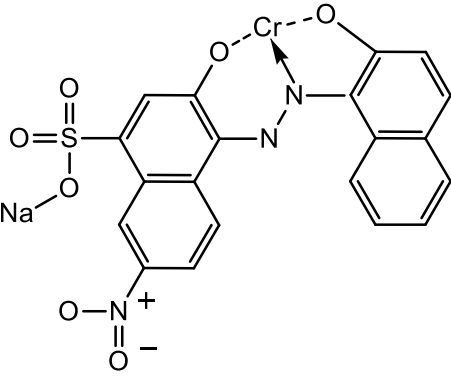
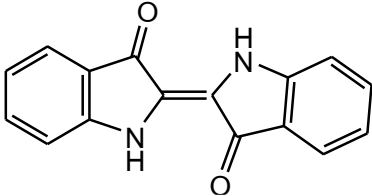
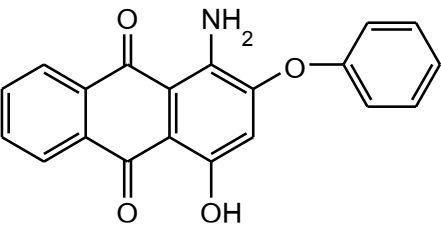
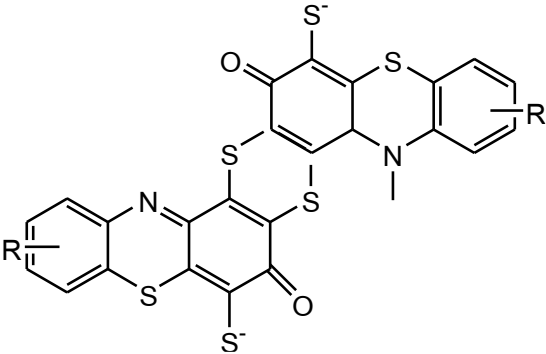
รูปที่ 2.1 ตัวอย่างโครโมฟอร์ที่เป็นองค์ประกอบในโมเลกุลของสีย้อม (รวินิภา, 2559)

เนื่องจากสีย้อมแต่ละประเภทจะมีสูตรโครงสร้างทางเคมี สมบัติ ตลอดจนวิธีใช้ที่แตกต่างกันไป ดังนั้นการเลือกใช้สีย้อมจึงมีความสำคัญอย่างมากในการย้อมสี กลุ่มโรงงานอุตสาหกรรมจึงได้จำแนกสีย้อมตามวิธีใช้ออกเป็น 9 ประเภท ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ประเภทของสีย้อมแบ่งตามโครงสร้างและการนำไปใช้งาน (รวินิภา, 2559)

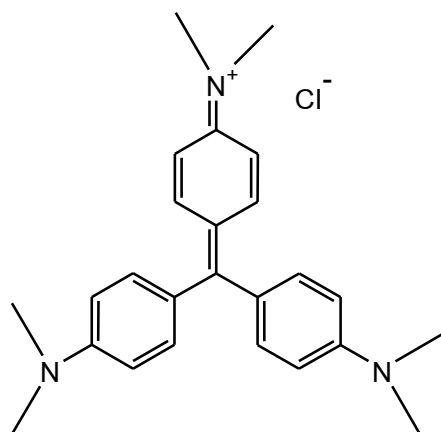
ชนิดของสีย้อม	ตัวอย่างโครงสร้างของสีย้อม	การนำไปใช้
<p>สีเบสิด (Basic dye)</p>	 <p>Basic yellow</p>	<p>ย้อมไนลอน เส้นใยโปรตีน และอะคริลิก</p>
<p>สีแอซิด (Acid dye)</p>	 <p>Acid blue 45</p>	<p>ย้อมเซลลูโลส และเส้นใย โปรตีน</p>
<p>สีไ้เร็คท์ (Direct dye)</p>	 <p>Direct red 14</p>	<p>ย้อมเส้นใย เซลลูโลส</p>
<p>สีรีแอคทีฟ (Reactive dye)</p>	 <p>Reactive red 1</p>	<p>ย้อมเส้นใย เซลลูโลส</p>
<p>สีอะโซ (Azo dye)</p>	 <p>Yellow azo dye</p>	<p>ย้อมไนลอน แอซีเตต และ เซลลูโลส</p>

ตารางที่ 2.1 ประเภทของสีย้อมแบ่งตามโครงสร้างและการนำไปใช้งาน (ต่อ)

ชนิดของ สีย้อม	ตัวอย่างโครงสร้างของสีย้อม	การนำไปใช้
<p>สีมอร์แดนท์ (Mordant dye)</p>	 <p>Mordant black 1</p>	<p>ย้อมเส้นใย โปรตีน และ พอลิเอไมด์</p>
<p>สีวัต (Vat Dye)</p>	 <p>Indigo pigment blue 66</p>	<p>ย้อมเส้นใย ธรรมชาติและ เส้นใยสัง- เคราะห์</p>
<p>สีดิสเพอร์ส (Disperse dye)</p>	 <p>Dispersed red 60</p>	<p>ย้อมเส้นใยแอ ซีเตด ไนลอน อะคริลิกและ พอลิเอสเตอร์</p>
<p>สีซัลเฟอร์ (Sulfur dye)</p>	 <p>Sulfur black 1</p>	<p>ย้อมผ้าฝ้าย</p>

2.2 สีคริสตัลไวโอเลต

สีคริสตัลไวโอเลต (Crystal violet, CV) มีสีที่มองเห็นจากภายนอกเป็นสีน้ำเงินม่วง เป็นสีย้อมประเภทเบสิคชนิดหนึ่งที่อยู่กันแพร่หลายในชื่อ Gentian violet ที่ใช้ในทางการแพทย์ (Sattar, 2010) อย่างไรก็ตามสีย้อมประเภทนี้ยังใช้ประโยชน์ได้อีกหลากหลาย เช่น เป็นสีย้อมทางชีววิทยา ยารักษาโรคผิวหนัง ยารักษาสัตว์ สารตัวเติมในอาหารสัตว์ปีกเพื่อยับยั้งการเกิดเชื้อรา และอุตสาหกรรมสิ่งทอ เป็นต้น (Saeed *et al.*, 2010) โครงสร้างทางเคมีแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีของ CV

CV มีชื่อทางเคมี คือ 4-[(4-dimethylaminophenyl)-phenyl-methyl]-N,N-dimethylaniline ชื่อพ้อง เช่น Crystal violet, Methyl violet และ Methyl violet 10B เป็นต้น สูตรเคมีคือ $C_{25}H_{30}ClN_3$ น้ำหนักโมเลกุลของ CV เท่ากับ 407.979 g/mol และจุดหลอมเหลวเท่ากับ $215\text{ }^{\circ}\text{C}$

อุตสาหกรรมสิ่งทอเป็นหนึ่งในอุตสาหกรรมที่มีการใช้สีย้อม และในกระบวนการต่างๆ ใช้น้ำเป็นจำนวนมาก CV และสีย้อมชนิดอื่นส่วนใหญ่จัดเป็นสารก่อมะเร็ง หากกำจัดทิ้งอย่างไม่ถูกวิธีจะทำให้เกิดการปนเปื้อนอยู่ในสิ่งแวดล้อมเป็นเวลานาน รวมทั้งสามารถสะสมอยู่ในสิ่งมีชีวิตได้นานทำให้เกิดความเป็นพิษต่อมนุษย์ การกำจัดสีย้อมดังกล่าวมีทั้งวิธีทางกายภาพและทางเคมี เช่น การตกตะกอน การย่อยสลายโดยใช้แสง หรือการแลกเปลี่ยนประจุ แต่วิธีการเหล่านี้มีค่าใช้จ่ายสูง และเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพต่ำซึ่งทำได้ในปริมาณน้ำเสียจำกัด แต่มีอีกกระบวนการหนึ่งที่ใช้ในการกำจัดสีย้อมซึ่งถือว่ามีประสิทธิภาพสูง นั่นคือกระบวนการดูดซับ

2.3 กระบวนการดูดซับ

2.3.1 ทฤษฎีการดูดซับ

การดูดซับ (Adsorption) หมายถึง ปรากฏการณ์ของการสะสมสารประกอบชนิดหนึ่ง เป็นอย่างน้อย ๓ บริเวณผิวร่วม (Interface) ระหว่างวัฏภาค (Phase) เช่น ผิวร่วมระหว่าง วัฏภาคของแข็งและวัฏภาคของเหลว เป็นต้น การดูดซับเกิดขึ้นเฉพาะบริเวณผิวร่วมเท่านั้น โดยที่มีวัฏภาคหนึ่งเป็นของแข็งเสมอ และเป็นวัฏภาคคายความร้อน โดยโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับ (Absorbate) เกาะอยู่บนผิวหน้าของของแข็งของสารดูดซับ (Adsorbent) (เดชา, 2552; เสาวภา, 2558)

2.3.2 ประเภทของการดูดซับ

การดูดซับเกิดขึ้นด้วยแรงระหว่างโมเลกุลของสารถูกดูดซับและผิวของตัวดูดซับ โดยจำแนกแรงดังกล่าวออกเป็น 2 ชนิด คือ แรงทางกายภาพและแรงทางเคมี การดูดซับจึงจำแนกออกเป็น 2 ประเภท ตามชนิดของแรงที่ดูดจับโมเลกุลของสารถูกดูดซับไว้บนผิวของตัวดูดซับ ดังนี้ (เดชา, 2552; ชัยยศ, 2554)

2.3.2.1 การดูดซับแบบกายภาพ

การดูดซับแบบกายภาพ (Physical adsorption หรือ physisorption) คือ การดูดหรือดึงสารถูกดูดซับไว้บนผิวของตัวดูดซับด้วยแรงทางกายภาพชนิดใดชนิดหนึ่งหรือหลายชนิดร่วมกัน แรงแบบกายภาพของการดูดซับประเภทนี้ ได้แก่

1. แรงแดึงดูดระหว่างขั้วของสารถูกดูดซับและผิวตัวดูดซับ เช่น การดูดซับความชื้น ด้วยผลึกดูดความชื้น ซึ่งเป็นแรงดึงดูดระหว่างขั้วบวกของโมเลกุลไอน้ำกับขั้วลบบนผิวของผลึกดูดความชื้น

2. แรงแดึงดูดระหว่างประจุของสารถูกดูดซับชนิดไอออนกับประจุบนผิวตัวดูดซับ เช่น การดูดซับ Ca^{2+} และ Mg^{2+} ในน้ำกระด้างด้วยการแลกเปลี่ยนไอออนบนผิวตัวดูดซับชนิดพอลิเมอร์ เป็นต้น

3. แรงแดึงดูดมวลระหว่างโมเลกุลสารถูกดูดซับกับผิวตัวดูดซับ เช่น การดูดซับกลิ่น ซึ่งมักเป็นไอระเหยของสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่ายชนิดต่างๆ ด้วยถ่านดูดซับ เป็นต้น

ลักษณะสำคัญของการดูดซับประเภทนี้ คือ การดูดซับเกิดขึ้นได้ดี ณ อุณหภูมิต่ำหรือ ณ อุณหภูมิต่ำกว่าอากาศทั่วไป สามารถเกิดขึ้นได้ทั้งบนผิวของตัวดูดซับโดยตรง และเกิดขึ้นบนชั้นของโมเลกุลของสารถูกดูดซับที่สะสมบนผิวของตัวดูดซับ โดยไม่จำกัดจำนวนโมเลกุลของสารถูกดูดซับที่ซ้อนทับกัน จึงมักเรียกการดูดซับลักษณะนี้ว่า “การดูดซับหลายชั้น (Multilayer adsorption)”

2.3.2.2 การดูดซับแบบเคมี

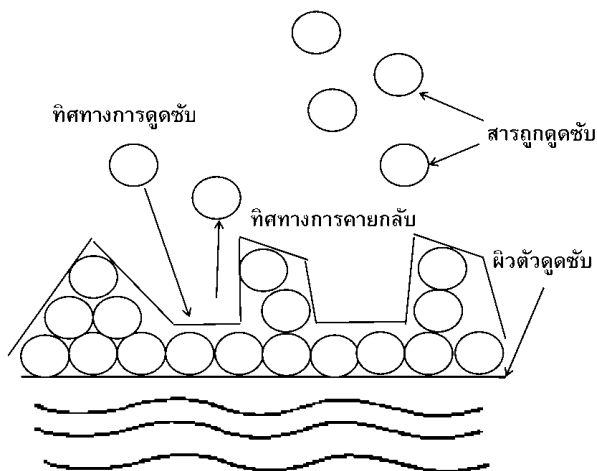
การดูดซับแบบเคมี (Chemical adsorption หรือ chemisorption) คือ การเกิดพันธะเคมีหรือการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันระหว่างโมเลกุลของสารถูกดูดซับกับผิวของตัวดูดซับเช่นเดียวกับการเกิดปฏิกิริยาเคมี การดูดซับประเภทนี้จึงต้องการพลังงานกระตุ้นเช่นเดียวกับการเกิดปฏิกิริยาเคมีทั่วไป ดังนั้นการดูดซับจึงมักเกิดขึ้นได้ดีหรือเกิดขึ้นได้เร็ว ณ อุณหภูมิสูง และการดูดซับจะเกิดขึ้นเฉพาะบนผิวของตัวดูดซับเท่านั้น การดูดซับแบบนี้จึงเกิดได้เพียงชั้นเดียวเท่านั้น และมักเรียกการดูดซับลักษณะนี้ว่า “การดูดซับชั้นเดียว (Monolayer adsorption)”

ตารางที่ 2.2 ข้อแตกต่างระหว่างการดูดซับทางกายภาพและทางเคมี (ชัยยศ, 2554)

ลักษณะความแตกต่าง	การดูดซับทางกายภาพ	การดูดซับทางเคมี
1. ค่าความร้อนการดูดซับ	ต่ำ (20 – 40 kJ/mol)	สูง (มากกว่า 80 kJ/mol)
2. สภาพจำเพาะการเจาะจง	ไม่เจาะจง	มีความเจาะจงสูง
3. การดูดซับบนพื้นผิว	แบบชั้นเดียว หรือหลายชั้น	แบบชั้นเดียวเท่านั้น
4. อุณหภูมิการดูดซับ	ช่วงอุณหภูมิต่ำ	ช่วงอุณหภูมิสูง
5. แรงดึงดูดของการดูดซับ	ไม่มีการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน	มีการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน
6. สภาพผันกลับได้	ผันกลับได้ และพลังงานกระตุ้นการดูดซับต่ำ	ผันกลับไม่ได้ และพลังงานกระตุ้นการดูดซับสูง
7. อัตราเร็วของการดูดซับ	เร็ว และควบคุมด้วยความต้านทานการถ่ายโอนมวลภายในรูพรุนของสารดูดซับ	ช้า และควบคุมด้วยขั้นตอนของปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิวภายในของสารดูดซับ

2.3.3 สมดุลการดูดซับ

เมื่อการดูดซับเกิดขึ้น วัฏภาคดูดซับ (Absorbed phase) เกิดขึ้นบนผิวของตัวดูดซับดังแสดงในรูปที่ 2.3 สารถูกดูดซับที่อยู่ในวัฏภาคของไหล (Fluid phase) ซึ่งมีสถานะเป็นแก๊สหรือของเหลวที่เคลื่อนไหวได้อย่างอิสระจะถ่ายโอนไปยังวัฏภาคดูดซับ ณ สภาพที่ควบคุมไว้เมื่ออัตราการถ่ายโอนสารถูกดูดซับจากวัฏภาคของไหลไปยังวัฏภาคดูดซับเท่ากับอัตราการถ่ายโอนสารถูกดูดซับจากวัฏภาคดูดซับไปยังวัฏภาคของไหล นั่นคืออัตราการดูดซับสุทธิเป็นศูนย์ ดังนั้นการดูดซับสารถูกดูดซับดังกล่าวจึงเข้าสู่สมดุล (Equilibrium) สมดุลดูดซับ (Adsorption equilibrium) จึงเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญต่อกระบวนการดูดซับ ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในการออกแบบกระบวนการแยกสารทางอุตสาหกรรมได้ (เดชา, 2552)



รูปที่ 2.3 ภาพจำลองวิภาคดูดซับ (Absorbed phase) ที่เกิดขึ้นบนผิวของตัวดูดซับ เมื่อสารถูกดูดซับเป็นแก๊สหรือไอ (เดชา, 2552)

สมมูลดูดซับแปรตามชนิดของตัวดูดซับ ชนิดของสารถูกดูดซับ ความเข้มข้นหรือความดันของสารถูกดูดซับ และอุณหภูมิ สมมูลดูดซับจำเพาะของสารถูกดูดซับชนิดใด ๆ ด้วยตัวดูดซับชนิดหนึ่งที่กำหนดไว้ จึงเป็นความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการดูดซับ (q) กับความเข้มข้นสมมูล (C_i) หรือความดันสมมูล (P_i) และอุณหภูมิสมมูล (T_i) แบบจำลองการดูดซับจึงจำแนกออกเป็น 3 ประเภท ตามชนิดของตัวแปรที่ควบคุมให้คงที่ดังนี้

1. แบบจำลองสมมูลดูดซับอุณหภูมิคงที่ (Adsorption isotherm) เป็นแบบจำลองคณิตศาสตร์ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการดูดซับกับความดันสมมูลของแก๊สหรือไอของสารถูกดูดซับ หรือความเข้มข้นสมมูลของสารถูกดูดซับในของเหลว ณ อุณหภูมิที่กำหนด
2. แบบจำลองสมมูลดูดซับความดันคงที่ (Adsorption isobar) หรือความเข้มข้นคงที่ เป็นแบบจำลองคณิตศาสตร์ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการดูดซับกับอุณหภูมิสมมูล
3. แบบจำลองสมมูลดูดซับความสามารถในการดูดซับคงที่ (Adsorption isostere) เป็นแบบจำลองคณิตศาสตร์ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันสมมูลของแก๊สหรือไอของสารถูกดูดซับ หรือความเข้มข้นสมมูลของสารถูกดูดซับในของเหลวกับอุณหภูมิสมมูล

แม้ว่าการดูดซับเป็นปรากฏการณ์คายความร้อน แต่ความร้อนของการดูดซับทั่วไปมักมีค่าน้อยกว่าความร้อนของปฏิกิริยาเคมีมาก และสามารถระบายออกจากระบบดูดซับได้โดยง่าย อุณหภูมิของระบบการดูดซับจึงเปลี่ยนแปลงน้อย ดังนั้นจึงนิยมวัดแบบจำลองสมมูลดูดซับอุณหภูมิคงที่ หรือเรียกว่าไอโซเทอมการดูดซับ

2.3.4 ไอโซเทอมของการดูดซับ

ไอโซเทอมของการดูดซับ เป็นความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักของสารดูดซับและความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับในวัฏภาคของไหลที่สัมผัส และอยู่ในสมดุลกับสารดูดซับที่อุณหภูมิคงที่ สำหรับไอโซเทอมการดูดซับที่นิยมใช้กันมากมีรายละเอียดดังต่อไปนี้ (เสาวภา, 2558; ชัยยศ, 2554)

2.3.4.1 ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ (Langmuir adsorption isotherm)

แลงเมียร์ (Irving Langmuir) นักเคมีชาวอเมริกา ผู้ได้รับรางวัลโนเบลสาขาเคมีในปี ค.ศ. 1932 โดยได้เสนอไอโซเทอมแบบง่ายที่สุด โดยมีข้อกำหนดว่าพื้นผิวบนตัวดูดซับเป็นแบบเดียวกันหมด (Homogeneous adsorption surface) มีกลไกของการดูดซับเหมือนกัน การดูดซับเป็นแบบชั้นเดียว ตัวถูกดูดซับจะจัดเรียงตัวเพียงชั้นเดียวบนพื้นผิวตัวดูดซับ โดยที่โมเลกุลตัวถูกดูดซับไม่เกิดการซ้อนทับกัน พื้นผิวบนตัวดูดซับจะมีจำนวนจำกัด และไม่มีการเคลื่อนที่หรือเปลี่ยนแปลงตำแหน่งกันกับตัวถูกดูดซับอื่นบนพื้นผิวตัวดูดซับ พื้นผิวตัวดูดซับจะถูกปกคลุมด้วยตัวถูกดูดซับมากขึ้น เมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้นจนมีตัวถูกดูดซับถูกดูดซับจนอิ่มตัว

จากการศึกษาไอโซเทอมของแลงเมียร์ที่สภาวะสมดุล สามารถแสดงความสัมพันธ์ของการดูดซับสารละลายบนผิวของแข็งได้ดังสมการที่ (2.1) และเมื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง q และ C จะได้กราฟดังแสดงในรูปที่ 2.4

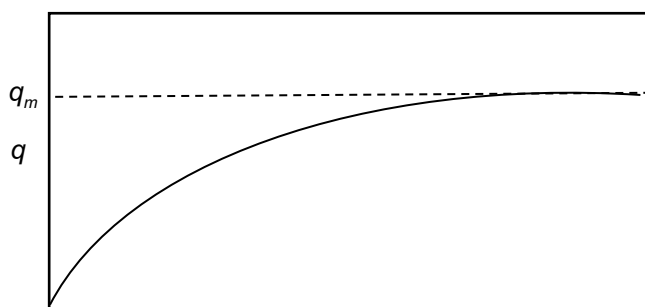
$$q = \frac{q_m K_L C}{1 + K_L C} \quad (2.1)$$

เมื่อ q คือ ความสามารถในการดูดซับ (mg/g)

q_m คือ ความสามารถในการดูดซับสูงสุด (mg/g)

K_L คือ ค่าคงที่ไอโซเทอมของการดูดซับแบบแลงเมียร์ (L/mg)

C คือ ความเข้มข้นของตัวดูดซับที่เหลืออยู่ในสารละลาย (mg/L)

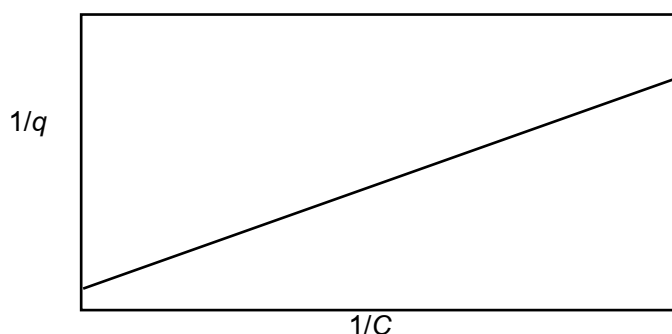


รูปที่ 2.4 ไอโซเทอมการดูดซับแบบไม่เชิงเส้นของแลงเมียร์ (เสาวภา, 2558)

เมื่อนำสมการ (2.1) มาจัดรูปให้เป็นสมการเส้นตรง จะได้สมการที่ (2.2)

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m K_L} \left(\frac{1}{C} \right) + \frac{1}{q_m} \quad (2.2)$$

จากสมการไอโซเทอมการดูดซับแบบเชิงเส้นของแลงเมียร์ (สมการ (2.2)) เมื่อนำมาสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $1/q$ และ $1/C$ ค่า K_L และ q_m สามารถหาได้จากความชันและจุดตัดแกน y ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 ไอโซเทอมการดูดซับแบบเชิงเส้นของแลงเมียร์ (เสาวภา, 2558)

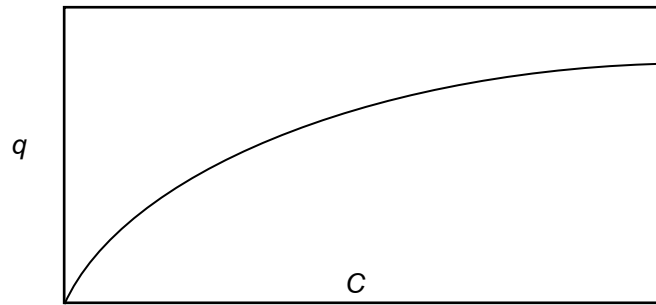
2.3.4.2 ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรอนด์ลิช (Freundlich adsorption isotherm)

ในปี ค.ศ. 1880 – 1941 Herbert Max Finlay Freundlich นักฟิสิกส์ชาวเยอรมันได้อธิบายไอโซเทอมของการดูดซับภายใต้สมมติฐานที่ว่าพื้นผิวของตัวดูดซับเป็นแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous adsorption surface) พื้นผิวไม่เป็นเนื้อเดียวกันตลอด มีรูปแบบของสมการไม่เชิงเส้น ดังสมการที่ (2.3) และได้กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง q และ C ดังแสดงในรูปที่ 2.6

$$q = K_F C^{1/n} \quad (2.3)$$

เมื่อ K_F คือ ค่าคงที่ของฟรอนด์ลิช แสดงถึงความสามารถในการดูดซับ มีหน่วยเป็น $(\text{mg/g})/(\text{mg/L})^{1/n}$

n คือ ค่าคงที่ของฟรอนด์ลิชของแต่ละระบบที่กำลังศึกษาหรือทดลอง

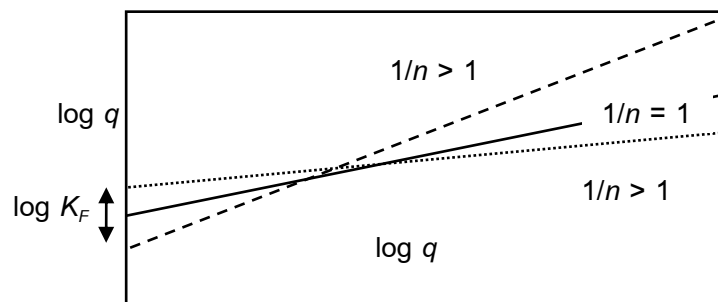


รูปที่ 2.6 ไอโซเทอมการดูดซับแบบไม่เชิงเส้นของฟรอนดลิช (เสาวภา, 2558)

เมื่อจัดสมการ (2.3) ให้อยู่ในรูปสมการเส้นตรง จะได้ตั้งสมการที่ (2.4)

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C \quad (2.4)$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $\log q$ และ $\log C$ จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $1/n$ และมีจุดตัดแกนเท่ากับ $\log K_F$ สำหรับค่า $1/n$ หมายถึงไอโซเทอมของการดูดซับ ถ้าเท่ากับ 1 ไอโซเทอมของการดูดซับเป็นแบบเส้นตรง ถ้าค่ามากกว่า 1 หมายถึงบริเวณพื้นผิวของตัวดูดซับมีปริมาณมากที่จะใช้ในการดูดซับ และถ้าน้อยกว่า 1 หมายถึงปริมาณพื้นผิวบนตัวดูดซับมีปริมาณจำกัดที่จะใช้ในการดูดซับ ดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 ไอโซเทอมการดูดซับแบบเชิงเส้นของฟรอนดลิช (เสาวภา, 2558)

2.3.4.3 ทฤษฎีการดูดซับของ BET

ในปี ค.ศ.1938 Brunauer, Emmett และ Teller ได้ทำการปรับปรุงสมการของ Langmuir เพื่อให้อธิบายการดูดซับแบบหลายชั้น เรียกว่าสมการของ BET ดังสมการที่ (2.5) สมมติฐานเบื้องต้นของสมการนี้ คือ โมเลกุลที่ถูกดูดซับในชั้นแรกจะเป็นพื้นผิวในการเกาะของ สารที่ถูกดูดซับในชั้นที่สองและชั้นต่อไป ดังนั้นโมเลกุลในชั้นที่สองจะเกาะอยู่บนสารที่ถูกดูดซับไม่ใช่พื้นผิวของสารดูดซับ จึงเหมือนอยู่ในภาวะอิมิตัวของของเหลว แตกต่างจากในชั้นแรก ที่โมเลกุลสัมผัสกับพื้นผิวของสารดูดซับโดยตรง (วรวิทย์, 2558)

$$\frac{1}{W\left(\frac{P_0}{P}\right) - 1} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1\left(\frac{P_0}{P}\right)}{W_m C} \quad (2.5)$$

เมื่อ P คือ ความดันของการดูดซับ (mmHg)

P_0 คือ ความดันอิมิตัว (mmHg)

W คือ น้ำหนักของสารที่ถูกดูดซับ

W_m คือ น้ำหนักของสารที่ปกคลุมเต็มชั้นหนึ่ง และ

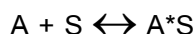
C คือ ค่าคงที่

ในปัจจุบันการใช้สมการการดูดซับของ BET เพื่อหาขนาดพื้นที่ของตัวดูดซับได้รับการยอมรับทั่วไป ซึ่งพื้นที่ผิวสามารถหาได้จากการหาปริมาณแก๊สดังกล่าวมาเปลี่ยนจำนวนโมเลกุลของแก๊สที่ปกคลุมพื้นผิวเต็มหนึ่งชั้นคูณด้วยพื้นที่สำหรับการปกคลุมด้วยแก๊สหนึ่งโมเลกุล จากนั้นนำพื้นที่ทั้งหมดหารด้วยน้ำหนักของตัวดูดซับที่นำมาทดสอบจะได้พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวดูดซับนั้น

2.3.5 จลนพลศาสตร์การดูดซับ (Adsorption kinetics)

สมการจลนพลศาสตร์การดูดซับ เป็นสมการที่ใช้อธิบายอัตราเร็วของการดูดซับซึ่งจะให้ข้อมูลที่เป็นประโยชน์ต่อการนำไปประยุกต์ใช้ในการออกแบบการดูดซับได้ สมการจลนพลศาสตร์การดูดซับที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายคือ สมการอันดับการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first order, PFO) และอันดับสองเทียม (Pseudo-second order, PSO) ซึ่งเป็นสมการที่ใช้อธิบายการดูดซับที่ผิวของสารดูดซับ นอกจากนี้ยังมีสมการการแพร่ภายในรูพรุน เป็นอีกสมการหนึ่งที่น่าสนใจมาใช้อธิบายจลนพลศาสตร์และกลไกของการดูดซับได้อีกด้วย (วรวิทย์, 2558; เฟื่องฟ้า, 2559)

2.3.5.1 สมการอัตราการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม เป็นสมการที่อธิบายภายใต้สมมุติฐานของการดูดซับที่เป็นผลมาจากแรงดึงดูดทางไฟฟ้า (Electrostatic interaction) ระหว่างผิวตัวดูดซับกับโมเลกุลตัวถูกดูดซับและการดูดซับเป็นการดูดซับทางเคมี สามารถคำนวณหาอัตราเร็วการดูดซับโดยใช้สมการจลนพลศาสตร์การดูดซับของ Lagergren จากปฏิกิริยาการดูดซับดังนี้



โดยที่ A คือ ตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) และ S คือ ตัวดูดซับ (Adsorbent) และ A*S คือ สารประกอบที่เกิดจากการดูดซับ (Adsorbed compound) สามารถเขียนสมการอัตราการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม ได้ดังสมการที่ (2.6)

$$\frac{d q_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.6)$$

โดยที่ k_1 คือ ค่าคงที่อัตราการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม (min^{-1})

q_t คือ ความสามารถในการดูดซับ ณ เวลาใดๆ (mg/g)

q_e คือ ความสามารถในการดูดซับ ณ สมดุล (mg/g)

เมื่อทำการอินทิเกรตสมการ (2.6) โดยมีขอบเขตตั้งแต่ $t = 0$ จนถึง $t = t$ และตั้งแต่ $q_t = 0$ ถึง $q_t = t$ จะได้ดังสมการที่ (2.7)

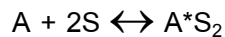
$$\log \frac{q_e}{q_e - q_t} = \frac{k_1}{2.303} t \quad (2.7)$$

เมื่อจัดสมการให้อยู่ในรูปสมการเชิงเส้น จะได้ดังสมการที่ (2.8)

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2.8)$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $\log (q_e - q_t)$ กับ t จะได้ความชันเท่ากับ $-k_1/2.303$ และได้จุดตัดแกน y เท่ากับ $\log q_e$

2.3.5.2 สมการอัตราการดูดซับอันดับสองเทียม เป็นสมการที่อธิบายภายใต้การดูดซับที่เป็นผลมาจากแรงดึงดูดทางไฟฟ้าและเป็นการดูดซับทางเคมีที่มีผลมาจากตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยา (Active site) จากปฏิกิริยาการดูดซับดังนี้



สามารถเขียนสมการอัตราการดูดซับอันดับสองเทียม ได้ดังสมการที่ (2.9)

$$\frac{d q_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (2.9)$$

โดยที่ k_2 คือ ค่าคงที่อัตราการดูดซับอันดับสองเทียม (min^{-1})

เมื่อทำการอินทิเกรตสมการ (2.9) โดยมีขอบเขตตั้งแต่ $t = 0$ จนถึง $t = t$ และตั้งแต่ $q_t = 0$ จนถึง $q_t = t$ จะได้ดังสมการที่ (2.10)

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.10)$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $1/q_t$ กับ t จะให้ความชันเท่ากับ $1/q_e$ และจุดตัดแกน y เท่ากับ $1/k_2 q_e^2$

2.3.5.3 การแพร่ภายในรูพรุน (Intraparticle diffusion)

สำหรับจลนพลศาสตร์การดูดซับจะสอดคล้องกับสมการจลนพลศาสตร์การดูดซับ นอกจากนี้ยังสอดคล้องกับการแพร่ภายในรูพรุนอีกด้วย ดังนั้นสมการการแพร่ภายในรูพรุนเป็นอีกสมการหนึ่งที่น่าสนใจในการทำนายจลนพลศาสตร์การดูดซับ สมการการแพร่ภายในรูพรุนของ Weber และ Morris สามารถเขียนอยู่ในรูปสมการเชิงเส้นได้ดังสมการที่ (2.11)

$$q_t = k_i C^{0.5} + C \quad (2.11)$$

โดยที่ k_i คือ ค่าคงที่อัตราการดูดซับของการแพร่ภายในรูพรุน (mg/g.min)

เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างระหว่าง q_t และ $t^{0.5}$ จะให้ความชันของกราฟเท่ากับ k_i และจุดตัดแกน y เท่ากับ C ซึ่งค่า C จะบอกถึงผลกระทบที่เกิดจากความหนาของชั้นฟิล์ม

2.4 อุณหพลศาสตร์การดูดซับ (Adsorption thermodynamics)

เนื่องจากกระบวนการดูดซับเป็นการเปลี่ยนแปลงแบบผันกลับได้ หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งได้ว่าสารถูกดูดซับดูดซับบนตัวดูดซับแล้วสามารถหลุดออกจากตัวดูดซับได้เมื่อเข้าสู่ภาวะสมดุล ปรากฏการณ์ดังกล่าวสามารถอธิบายได้ด้วยหลักการทางอุณหพลศาสตร์ โดยพารามิเตอร์ประกอบด้วยค่าพลังงานอิสระของกิบส์เฉลี่ย (ΔG°) การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี (ΔH°)

และการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (ΔS°) ซึ่งสามารถบอกถึงประเภทของปฏิกิริยาและการเกิดขึ้นได้เอง (เดชา, 2552)

สำหรับสมการพลังงานอิสระของกิบส์เฉลี่ย การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี และการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี แสดงดังสมการที่ (2.12), (2.13) และ (2.14) ตามลำดับ ดังนี้

$$K_c = \frac{C_{ae}}{C_e} \quad (2.12)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \log K_c \quad (2.13)$$

$$\log K_c = \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} - \frac{\Delta H^\circ}{2.303RT} \quad (2.14)$$

โดยที่ ΔG° คือ พลังงานอิสระของกิบส์เฉลี่ย (kJ/mol)

ΔH° คือ การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี (kJ/mol)

ΔS° คือ การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี J/mol.K)

R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 J/mol.K)

T คือ อุณหภูมิในหน่วยเคลวิน (K)

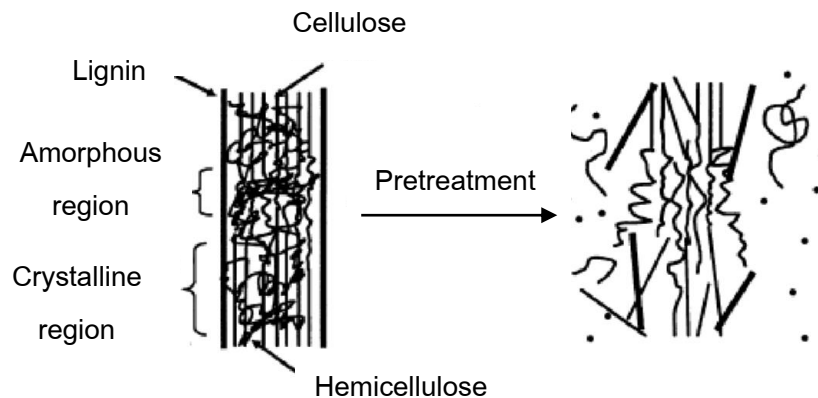
K_c คือ ค่าคงที่สมดุลการดูดซับ

C_{ae} คือ ความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับในตัวดูดซับ (mg/L)

C_e คือ ความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับในสารละลาย (mg/L)

2.5 วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร

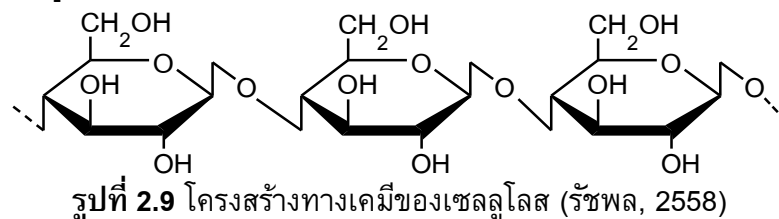
วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรเป็นวัสดุประเภทลิกโนเซลลูโลสที่ประกอบด้วยเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนินเป็นองค์ประกอบหลัก ในอัตราส่วนแตกต่างกันขึ้นอยู่กับประเภทของวัสดุ โดยทั่วไปพบเซลลูโลสร้อยละ 40-60 เฮมิเซลลูโลสร้อยละ 20-30 และลิกนินร้อยละ 15-30 ซึ่งเติมไปด้วยหมู่ไฮดรอกซิลและคาร์บอกซิลิก (รัชพล, 2558) ด้วยองค์ประกอบทางเคมีดังกล่าว ทำให้เหมาะจะนำมาเตรียมเป็นตัวดูดซับ (รัชพล, 2558)



รูปที่ 2.8 โครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุประเภทลิกโนเซลลูโลส (รัชพล, 2558)

2.5.1 เซลลูโลส

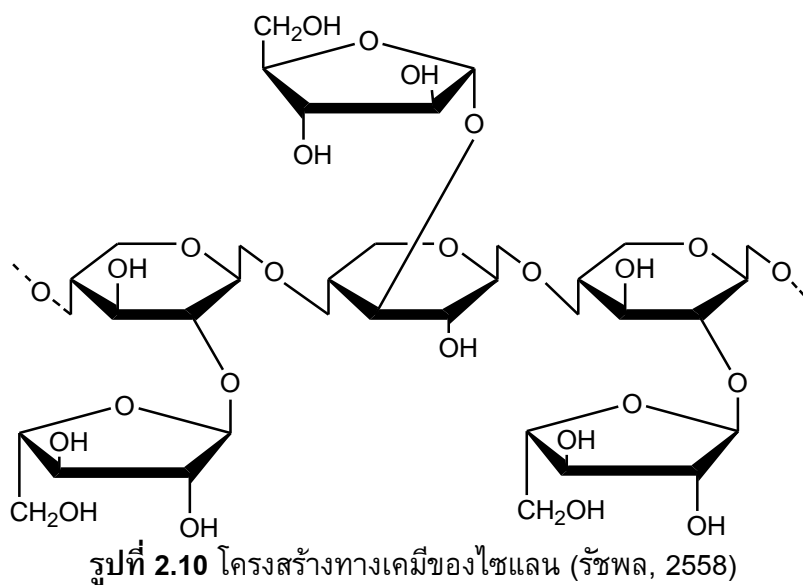
เซลลูโลสเป็นองค์ประกอบที่พบมากที่สุด โดยพบในส่วนของผนังเซลล์ของพืช อยู่ร่วมกับเฮมิเซลลูโลสและลิกนิน ปริมาณที่พบแตกต่างกันขึ้นอยู่กับชนิดและส่วนของพืช เช่น ไม้พบประมาณร้อยละ 40-50 เป็นต้น เซลลูโลสเป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติที่มีหน่วยย่อย คือ เบต้า-D-กลูโคไพราโนส เชื่อมต่อกันด้วยพันธะเบต้า 1,4-ไกลโคซิดิก โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลสแสดงดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส (รัชพล, 2558)

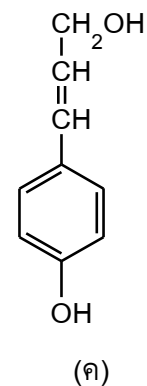
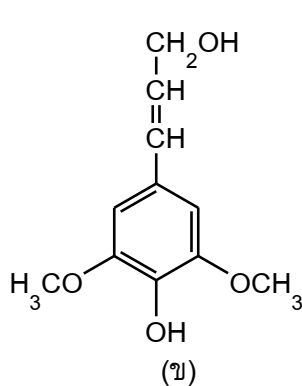
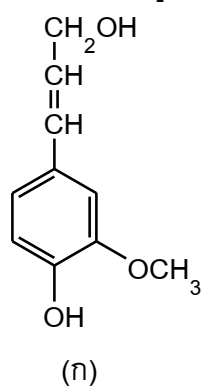
2.5.2 เฮมิเซลลูโลส

เฮมิเซลลูโลสเป็นเฮเทอโรพอลิเมอร์ของน้ำตาลหลายชนิด เช่น กลูโคส แมนโนส ไซโลส และอะราบิโนส ซึ่งพบอยู่ในรูปไซแลน แมนแนน เป็นต้น พบว่าไซโลสมีปริมาณมากที่สุด โมเลกุลเชื่อมต่อกันด้วยพันธะเบต้า 1,4-ไกลโคซิดิก โครงสร้างทางเคมีของไซแลนแสดงดังรูปที่ 2.10



2.5.3 ลิกนิน

ลิกนินเป็นสารประกอบประเภทอะโรเมติกที่พบในส่วนผนังเซลล์ของพืช ซึ่งจะพบในปริมาณที่แตกต่างกันตามชนิดของพืช ในธรรมชาติมีลิกนิน ในธรรมชาติลิกนินทำหน้าที่ป้องกัน เซลลูโลสไม่ให้ถูกย่อยสลายได้ง่าย โดยลิกนินจัดเป็นเป็นเฮเทอโรพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้าง 3 มิติ ประกอบไปด้วย *trans-p-coumaryl alcohol*, *trans-coniferyl alcohol* และ *trans-p-sinapyl alcohol* ดังแสดงในรูปที่ 2.11 แต่อย่างไรก็ตามยังประกอบด้วยแอโรเมติกประเภทอื่นอีกด้วย



รูปที่ 2.11 โครงสร้างทางเคมี (ก) *trans-coniferyl alcohol* (ข) *trans-p-sinapyl alcohol* และ (ค) *trans-p-coumaryl alcohol* (รัชพล, 2558)

2.6 มะรุม

มะรุมเป็นพืชชนิดหนึ่งที่มีชื่อทางวิทยาศาสตร์ว่า *Moringa oleifera* Lam. วงศ์ Morin- gaceae เป็นพืชที่มีถิ่นกำเนิดแถบใต้เชิงเทือกเขาหิมาลัย มีลักษณะเป็นไม้ยืนต้นขนาด กลาง มะรุมถือเป็นพืชที่นิยมปลูกมาก และสามารถพบได้ทุกภาคในประเทศไทย ซึ่งมีชื่อเรียก แตกต่างกันตามภูมิภาค เช่น ภาคเหนือ เรียกว่าฝักมะค้อนก้อม เป็นต้น โดยจัดว่าเป็นพืช มหัศจรรย์หรือสมุนไพรครอบจักรวาล เนื่องจากแทบทุกส่วนสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ โดยเฉพาะสรรพคุณทางยาในการรักษาโรคต่างๆ เช่น รูปของฝักมะรุมแสดงดังรูปที่ 2.12 (ก) แต่บางส่วนของมะรุมไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ เช่น เปลือกของฝักมะรุม ดังแสดงในรูปที่ 2.12 (ข) อย่างไรก็ตามจากเหตุผลที่ส่วนของมะรุมมีข้อดีหลายประการ เช่น มีปริมาณมาก ราคาถูก และจากการที่มะรุมเป็นวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร ซึ่งมีองค์ประกอบทางเคมีที่ทำให้ นำมาใช้ในกระบวนการดูดซับ (Matouq, 2015) เช่น ในงานวิจัยของ Lehman *et al.*, 2017 พบว่าเปลือกของฝักมะรุมอ่อนมีปริมาณเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน เท่ากับ 33.40 ± 1.23 , 32.06 ± 1.20 และ 20.14 ± 1.59 ตามลำดับ ดังนั้นในงานวิจัยครั้งนี้จึงใช้เปลือกของฝัก มะรุมเตรียมเป็นตัวดูดซับเพื่อใช้กำจัดน้ำเสียที่ปนเปื้อนสีย้อม

(ก)



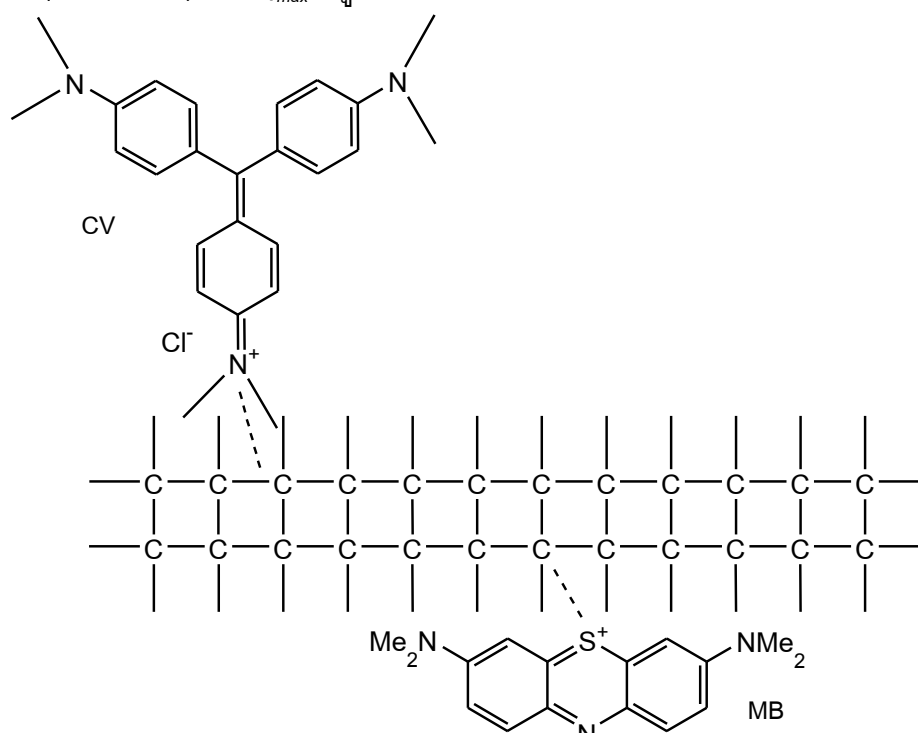
(ข)



รูปที่ 2.12 (ก) ฝักมะรุมและ (ข) เปลือกของฝักมะรุม

2.7 การตรวจสอบเอกสาร

ในปัจจุบันมีการวิจัยและพัฒนาตัวดูดซับที่นำมาใช้ในการบำบัดสิ่งปนเปื้อนในน้ำเสีย เช่น สารอินทรีย์ โลหะหนัก และสีย้อม โดยเฉพาะสีย้อมที่มีการใช้งานมากในอุตสาหกรรมสิ่งทอ ฟอกหนัง และผลิตภัณฑ์กระดาษ เป็นต้น วิธีการหนึ่งที่เป็นที่นิยมในการบำบัดสีย้อมในน้ำเสีย คือ การดูดซับ เนื่องจากใช้เงินลงทุนต่ำ นำมาใช้ได้หลายครั้ง ทำได้ง่าย และมีประสิทธิภาพสูง (รวินิภา, 2559) ตัวดูดซับที่นำมาใช้มีหลายประเภท อย่างไรก็ตามที่สำคัญ คือ ต้องการร้อยละการดูดซับ (%Removal) และ q_{max} ที่สูง รวมทั้งสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ



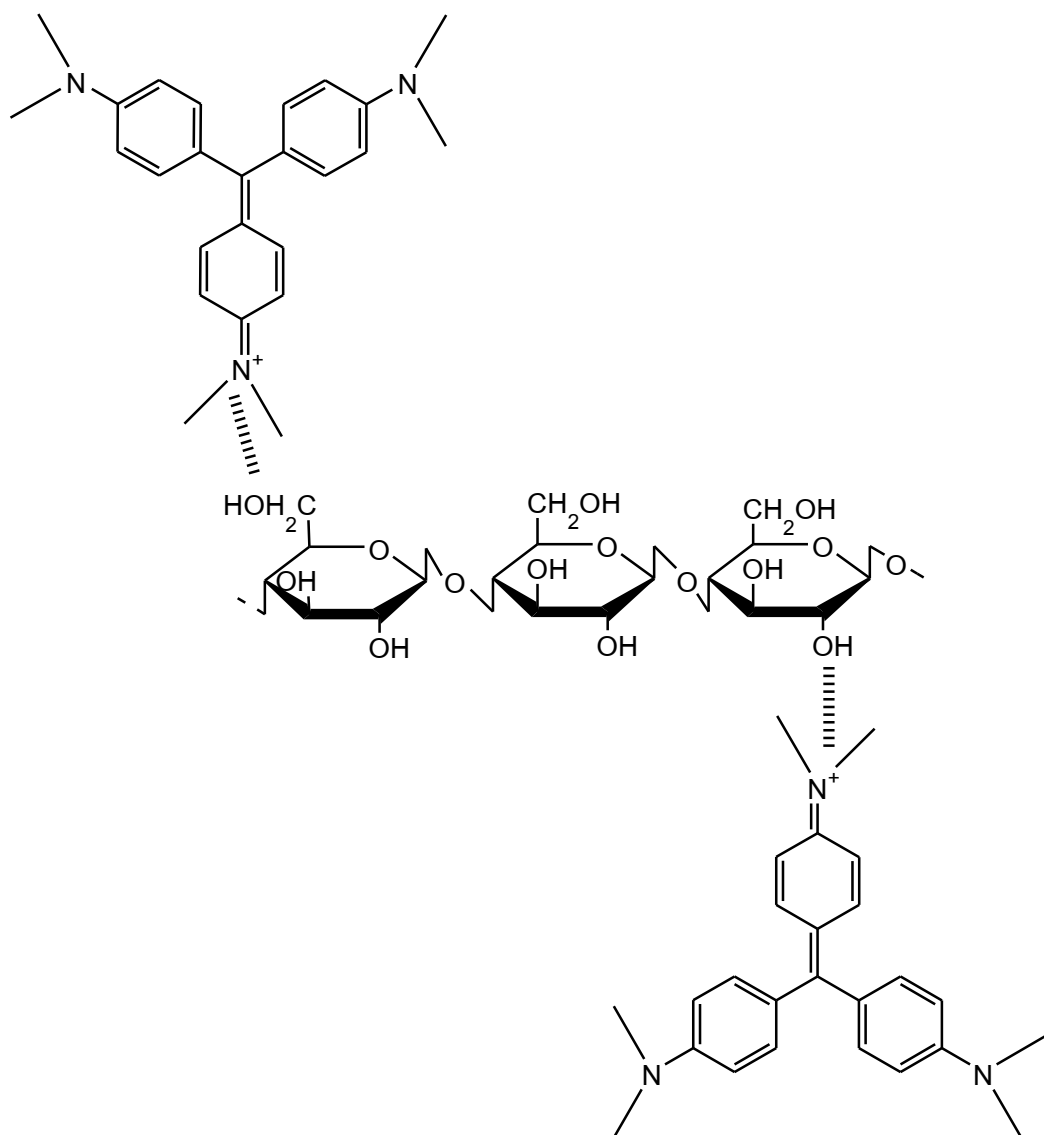
รูปที่ 2.13 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการดูดซับระหว่าง CV กับเซลลูโลส (ซีเลียม) (Kannan *et al.*, 2009)

จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมา พบว่าได้มีการนำวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรมาเตรียมเป็นตัวดูดซับในรูปถ่านกัมมันต์ เช่น งานวิจัยของ Kannan *et al.*, 2009 เตรียมตัวดูดซับจากรากมะเขือเทศ เพื่อใช้ในการดูดซับ CV และสีเมทิลีนบลู (Methylene blue, MB) พบว่าเมื่อใช้ปริมาณตัวดูดซับ 0.25 g ดูดซับ CV ความเข้มข้น 100 mg/L ปริมาตร 50 mL โดยทำการเขย่าที่อุณหภูมิ 30 °C เมื่อเวลาผ่านไป 30 min จะให้ร้อยละการดูดซับเท่ากับ 18 และ 20 ตามลำดับ เนื่องจากเป็นการดูดซับทางกายภาพ ดังแสดงในรูปที่ 2.13 อีกทั้งจะให้ร้อยละการคายการดูดซับ (%Desorption) ของ CV และ MB เพียงร้อยละ 15 และ 17 ตามลำดับ จากผลการทดลองดังกล่าวจะเห็นได้ว่าตัวดูดซับมีร้อยละการดูดซับและร้อยละการคายการดูดซับที่ต่ำ

นอกจากนี้ในงานวิจัยของ Chinniagounder *et al.*, 2011 เตรียมตัวดูดซับจากเปลือกของต้นโกโก้ในรูปของถ่านกัมมันต์ โดยใช้ NaHCO_3 เป็นสารกระตุ้น พบว่าที่ pH เท่ากับ 8 จะให้ค่าร้อยละการดูดซับสูงสุด และสภาวะการดูดซับที่เหมาะสม คือ ปริมาณตัวดูดซับ 0.1 g pH 8 อุณหภูมิ 35 °C ความเข้มข้น CV 40 mg/L และเวลาในการดูดซับ 120 min นอกจากนี้จะให้ q_{max} เท่ากับ 43.50 mg/g นอกจากนี้ตัวดูดซับที่เตรียมจากทั้งรากของมะเขือเทศและเปลือกของต้นโกโก้ดังกล่าวสอดคล้องกับไอโซเทอมของแลงเมียร์และจลนพลศาสตร์การดูดซับตามสมการ Pseudo-second order

ตามที่กล่าวมาข้างต้นว่าการเตรียมตัวดูดซับให้มีประสิทธิภาพสูง คุณสมบัติสำคัญที่ต้องคำนึง คือ ร้อยละการดูดซับ และร้อยละการคายการดูดซับ จะพบว่าในตัวดูดซับบางชนิดยังคงให้ค่าดังกล่าวต่ำ นอกจากนี้ปัจจัยที่ควรคำนึงถึงในทางอุตสาหกรรมอีกอย่าง คือ ง่ายต่อการแยกตัวดูดซับกลับคืนมาและการนำกลับมาใช้ซ้ำ ดังนั้นจึงมีงานวิจัยที่เตรียมตัวดูดซับให้มีสมบัติแม่เหล็ก เช่น งานวิจัยของ Madrakian *et al.*, 2012 เตรียมตัวดูดซับจากใบชาเหลืองทั้งโดยนำไปต้มที่อุณหภูมิ 80 °C เพื่อกำจัดคาเฟอีน แทนนิน และสีออก แล้วนำไปผ่านกระบวนการเติมอนุภาคแม่เหล็กภายในตัวดูดซับ เพื่อใช้ในการดูดซับกลุ่มสีหลายชนิด พบว่าสภาวะการดูดซับ CV ที่เหมาะสม คือ ปริมาณตัวดูดซับ 0.01 g pH 10 และเวลาในการดูดซับ 35 min จะให้ q_{max} เท่ากับ 113.64 mg/g นอกจากนี้ยังมีการเตรียมวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรเป็นตัวดูดซับในรูปถ่านกัมมันต์ที่มีสมบัติแม่เหล็ก เช่น งานวิจัยของ Rai *et al.*, 2015 เตรียมตัวดูดซับจากเปลือกของฝักของเมล็ดละหุ่งในรูปของถ่านกัมมันต์ และผ่านการตกตะกอนร่วม โดยใช้สารละลาย SnCl_2 , FeCl_3 และ NaOH เป็นสารตั้งต้นเพื่อเตรียมเป็นตัวดูดซับที่มีสมบัติแม่เหล็ก พบว่าสภาวะการดูดซับ CV ที่เหมาะสม คือ ปริมาณตัวดูดซับ 0.1 g pH 8 เวลาในการดูดซับ 80 min และอุณหภูมิ 50 °C ให้ q_{max} เท่ากับ 158.73 mg/g นอกจากนี้ตัวดูดซับ 2 ชนิดข้างต้นจะสอดคล้องกับไอโซเทอมของแลงเมียร์และจลนพลศาสตร์การดูดซับตามสมการ Pseudo-second order

จากตัวอย่างงานวิจัยข้างต้นเป็นการเตรียมตัวดูดซับในรูปของถ่านกัมมันต์ ซึ่งมีข้อด้อยในแง่ของประสิทธิภาพในการนำกลับมาใช้ซ้ำ จึงมีการแก้ปัญหาโดยเพิ่มสมบัติแม่เหล็กให้กับตัวดูดซับ แต่อย่างไรก็ตามด้วยความซับซ้อนในการเตรียม มีการใช้โลหะหนักเป็นสารตั้งต้นในการเตรียมอนุภาคแม่เหล็ก ซึ่งส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม อีกทั้งยังมีต้นทุนสูง ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจเตรียมตัวดูดซับจากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร โดยจุดประสงค์เพื่อลดต้นทุน และส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยที่สุด โดยจากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า มีคณะวิจัยหลายคณะได้นำวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร เช่น แกลบ เปลือกต้นสน รากมะเขือเทศ เปลือกขุ่น เปลือกทับทิม และเมล็ดมะละกอ มาใช้ในการกำจัดน้ำเสียที่ปนเปื้อนสี CV



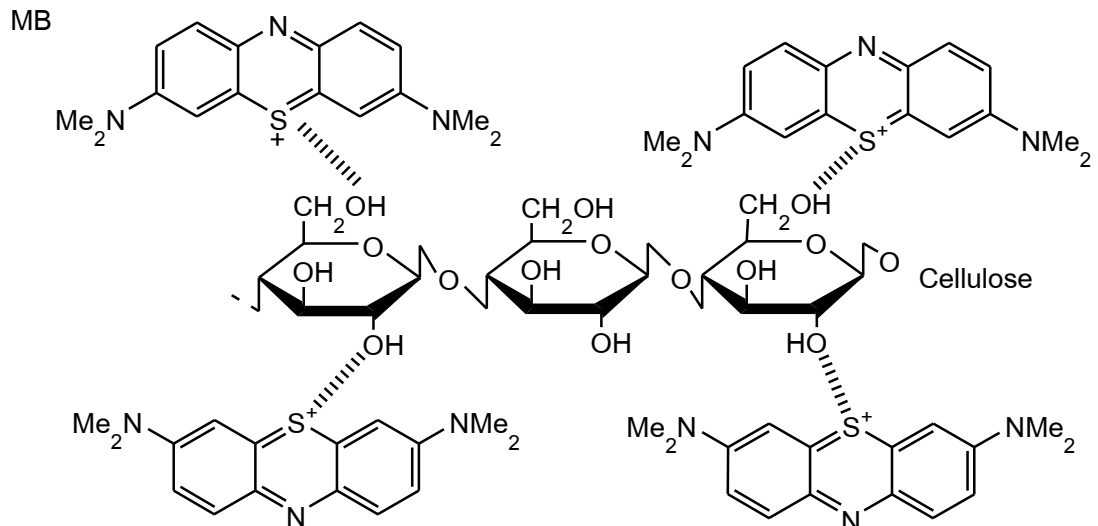
รูปที่ 2.14 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการดูดซับระหว่าง CV กับเซลลูโลสในกระดาษแข็ง (Kant, 2014)

จากการศึกษางานวิจัยก่อนหน้า พบว่าได้มีการเตรียมตัวดูดซับในรูปแบบถ่านกัมมันต์ แต่มีข้อด้อย คือ มีราคาแพง และการคืนสภาพทำให้ประสิทธิภาพในการดูดซับต่ำลง ดังนั้นจึงมีหลายงานวิจัยเตรียมตัวดูดซับที่มีราคาถูก และมีประสิทธิภาพสูงเทียบเท่าหรือมากกว่าถ่านกัมมันต์ โดยวัสดุที่นำมาเตรียมนิยมนำมาจากวัสดุเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมกระดาษ เพื่อทดแทนการใช้ถ่านกัมมันต์ในการดูดซับสีย้อม ซึ่งในงานวิจัยสนใจ CV เนื่องจากเป็นสีย้อมประเภทหนึ่งที่มีการใช้งานมากในอุตสาหกรรม เช่น ในงานวิจัยของ Kant *et al.*, 2014 เตรียมตัวดูดซับจากกระดาษแข็ง พบว่า CV ความเข้มข้น 20 mg/L เมื่อใช้ตัวดูดซับ 25 mg สามารถดูดซับสูงสุดถึงร้อยละ 92 และพบว่า pH เป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อการดูดซับ สำหรับไอโซเทอมการดูดซับ

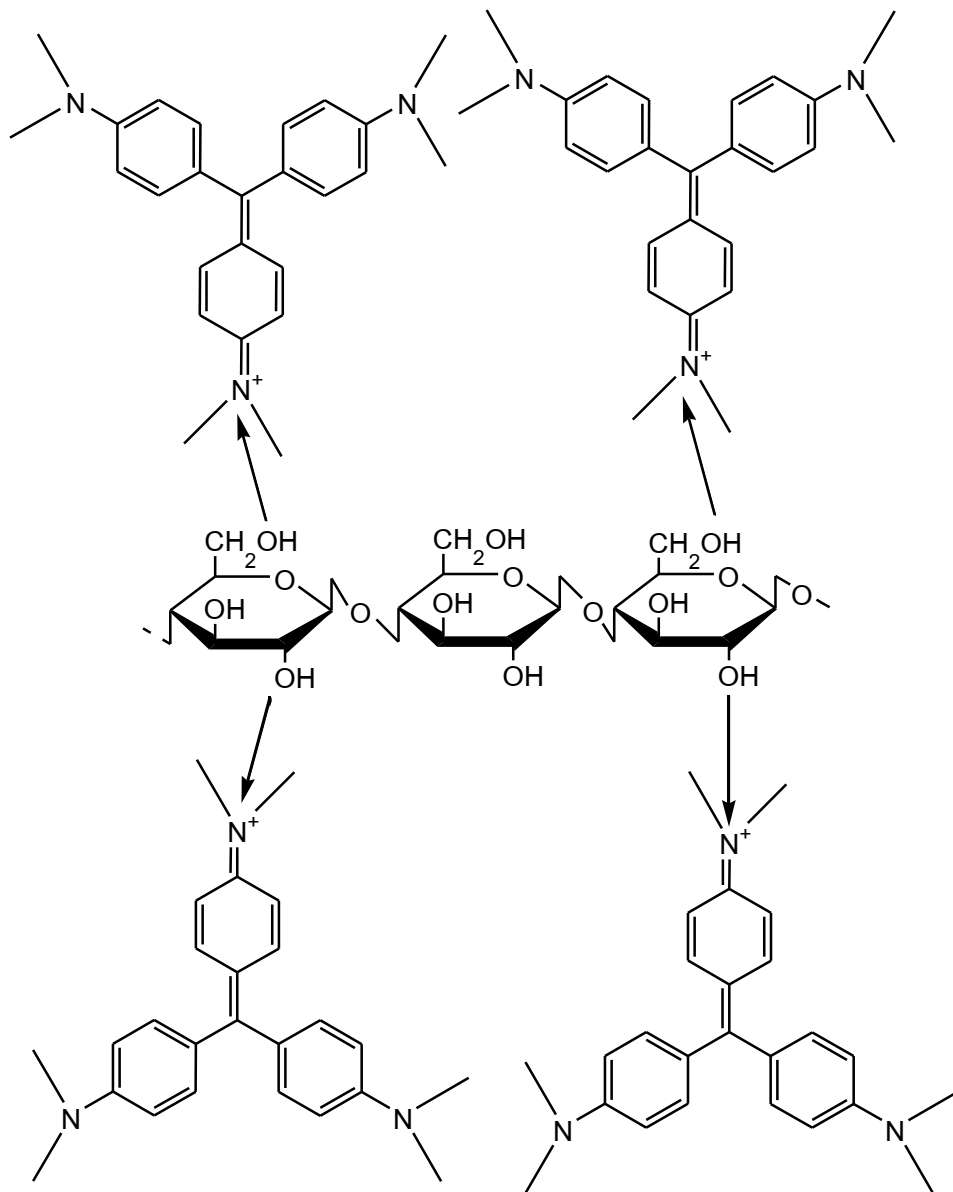
สอดคล้องกับไอโซเทอมของแลงเมียร์และจลนพลศาสตร์การดูดซับสอดคล้องกับสมการ Pseudo-second order เนื่องจากตัวดูดซับมีเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบ ทำให้สามารถเกิดอันตรกิริยากับอะตอม N ในโมเลกุลของ CV ดังแสดงในรูปที่ 2.14 จากงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าตัวดูดซับจากกระดาษแข็งมีประสิทธิภาพในการกำจัด CV

นอกจากนี้ได้มีการนำวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรมาใช้ในการกำจัดน้ำเสียที่ปนเปื้อน CV เนื่องจากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรจัดเป็นวัสดุประเภทลิกโนเซลลูโลส ซึ่งเป็นวัสดุที่มีอยู่ในธรรมชาติ ส่วนใหญ่มีเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินเป็นองค์ประกอบภายในโครงสร้างของผนังเซลล์ วัสดุที่เหลือทิ้งเหล่านี้จะตกค้างอยู่ในไร่นาหลังเก็บเกี่ยวรวมทั้งส่วนของใบ ลำต้น และรากเป็นจำนวนมาก ส่วนใหญ่มักจะทำการเผาเพื่อทำลายทิ้งทำให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม (รัชพล, 2558) ดังนั้นวิธีหนึ่งที่จะใช้วัสดุที่เหลือทิ้งทำให้เกิดประโยชน์มากขึ้นคือการนำมาใช้ในการกำจัดน้ำเสีย

ในงานวิจัยของ Kannan *et al.*, 2009 เตรียมตัวดูดซับจากรากมะเขือเทศ ใช้ในการดูดซับ CV และ MB พบว่าเวลาในการดูดซับที่สมดุลเท่ากับ 15 min สามารถดูดซับได้สูงถึงร้อยละ 96 และ 98 ตามลำดับ สำหรับไอโซเทอมการดูดซับของ CV และ MB สอดคล้องกับไอโซเทอมของแลงเมียร์และฟรุนดลิช ตามลำดับ และ q_{max} ของ CV เท่ากับ 94.34 mg/g และร้อยละการคายการดูดซับของ CV และ MB เท่ากับ 5 และ 6 ตามลำดับ สำหรับกลไกการดูดซับแสดงดังรูปที่ 2.15 และ 2.16



รูปที่ 2.15 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการดูดซับระหว่าง MB กับเซลลูโลส (ซีลื้อย) (Kannan *et al.*, 2009)



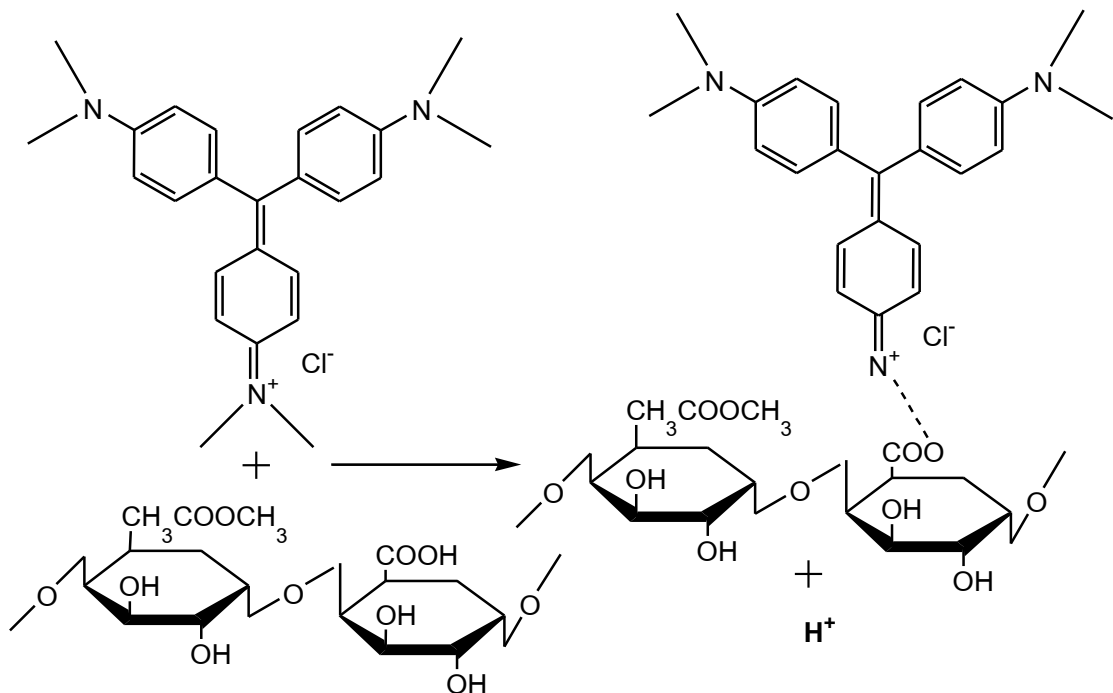
รูปที่ 2.16 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการดูดซับระหว่าง CV กับเซลลูโลส (ซีลื้อย) (Kannan *et al.*, 2009)

Ahmad, 2009 เตรียมตัวดูดซับจากเปลือกต้นสน พบว่าที่ pH 8 ให้ค่าร้อยละการดูดซับสูงสุดเท่ากับ 99.5 และสภาวะการดูดซับที่เหมาะสม คือ ปริมาณตัวดูดซับ 0.1 g pH 8 อุณหภูมิ 30 °C และเวลาในการดูดซับ 120 min เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นสีย้อมเพิ่มจาก 10 ถึง 50 mg/L ค่าร้อยละการดูดซับจะลดลงจาก 87 จนถึง 83 และค่า q เพิ่มขึ้นจาก 6.3 ถึง 8.9 mg/g พฤติกรรมการดูดซับสอดคล้องกับไอโซเทอมของแลงเมียร์ซึ่ง q_{max} เท่ากับ 32.78 mg/g นอกจากนี้สามารถนำตัวดูดซับมาใช้ใหม่ด้วย NaCl ความเข้มข้น 1 M จะได้ร้อยละการคายการดูดซับเท่ากับ 90

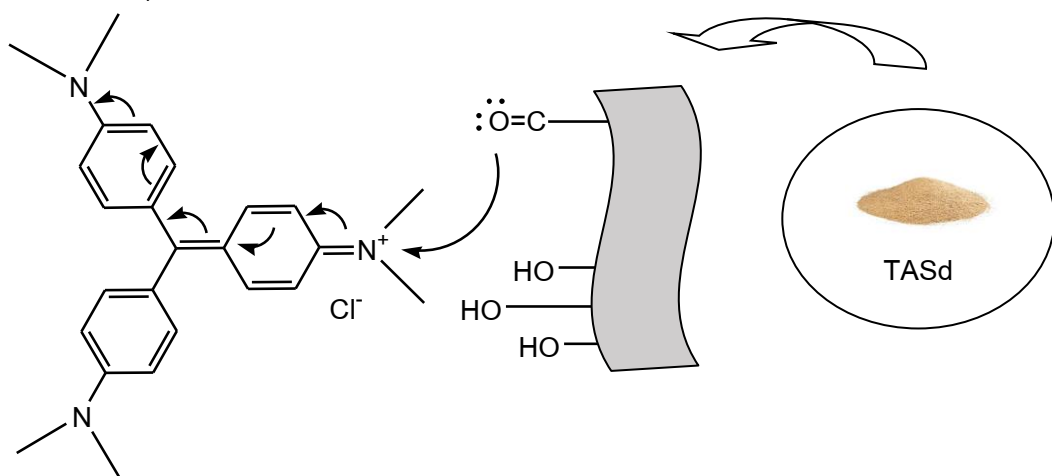
และมีหลายงานวิจัยที่เตรียมตัวดูดซับจากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรซึ่งประกอบด้วย หมูไฮดรอกซิล หมูคาร์บอนิล หมูแอลคอกซี และหมูคาร์บอกซิล ซึ่งเหมาะแก่การใช้ดูดซับ CV ในงานวิจัยของ Saeed *et al.*, 2010 เตรียมตัวดูดซับจากเปลือกส้มโอ พบว่าเวลาในการดูดซับ 120 min สามารถดูดซับได้สูงถึงร้อยละ 96 สภาวะการดูดซับที่เหมาะสม คือ ปริมาณตัวดูดซับ 0.1 g pH 8 อุณหภูมิ 30 °C และเวลาในการดูดซับ 120 min ทำให้ q_{max} เท่ากับ 254.16 mg/g และในงานวิจัยของ Silveira *et al.*, 2012 เตรียมตัวดูดซับจากเปลือกทับทิม พบว่าช่วง pH 5-10 มีค่า q สูงถึง 19.3 mg/g ซึ่งสอดคล้องกับพีเอชที่ประจุสุทธิเป็นศูนย์ (pH_{pzc}) เท่ากับ 4.1 และสภาวะที่ใช้ปริมาณตัวดูดซับ 0.6 g ความเข้มข้นเริ่มต้นสีย้อม 50 mg/L pH 5 อุณหภูมิ 25 °C และเวลาในการดูดซับ 120 min จะให้ q_{max} เท่ากับ 50.21 mg/g นอกจากนี้สามารถนำตัวดูดซับมาใช้ซ้ำด้วยสารละลาย CH_3COOH ความเข้มข้น 1 M ทำให้การคายการดูดซับสูงถึงร้อยละ 90.5 นอกจากนี้ในงานวิจัยของ Pavan *et al.*, 2014 เตรียมตัวดูดซับจากเมล็ดมะละกอ พบว่าค่า pH_{pzc} เท่ากับ 6.85 และสภาวะที่เหมาะสม คือ ปริมาณตัวดูดซับ 12 mg/L pH 8 อุณหภูมิ 25 °C และเวลาในการดูดซับ 60 min ซึ่งจะให้ q_{max} เท่ากับ 85.99 mg/g สำหรับไอโซเทอมการดูดซับสอดคล้องกับไอโซเทอมของแลงเมียร์และจลนพลศาสตร์การดูดซับสอดคล้องกับสมการ Pseudo-second order ตัวอย่างกลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง CV กับตัวดูดซับแสดงดังในรูปที่ 2.17

นอกจากนี้ในงานวิจัยของ Shakoor และ Nasar (2018) เตรียมตัวดูดซับด้วยซีลีเยจากต้นสมอเทศ พบว่าสภาวะในการดูดซับที่เหมาะสม คือ ปริมาณตัวดูดซับ 0.4 g/L pH 7 อุณหภูมิ 25 °C และเวลาในการดูดซับ 120 min จะให้ q_{max} เท่ากับ 45.99 mg/g ส่วนไอโซเทอมและจลนพลศาสตร์การดูดซับสอดคล้องกับไอโซเทอมของฟรุนดลิช และสมการ Pseudo-second order ตามลำดับ นอกจากนี้ตัวดูดซับสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำด้วยสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 0.1 M จะให้ร้อยละการคายการดูดซับเท่ากับ 2.89 ซึ่งเป็นค่าที่น้อย แต่ยังมีค่ามากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับที่ใช้สารละลาย HCl, CH_3COOH และ NaCl เป็น Desorbing agent สำหรับกลไกการดูดซับแสดงดังรูปที่ 2.18

ได้มีงานวิจัยต่างๆ ของมะรุมาใช้ในกำจัดน้ำเสีย เช่น ส่วนของผัก เปลือกของต้น และเมล็ดที่มีการแยกเปลือกของเมล็ดออกในการกำจัดโลหะหนักที่ปนเปื้อนในน้ำเสียเช่น Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} และ Cr^{3+} (Ready, 2011; Kituyi, 2013; Matouq, 2015)



รูปที่ 2.17 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนโปรตอนระหว่าง CV กับเปลือกส้มโอ (Saeed *et.al.*, 2009)



รูปที่ 2.18 กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง CV กับตัวดูดซับด้วยซีลี้อย่างจากต้นสมอเทศ (Shakoor and Nasar, 2018)

งานวิจัยของ Ready *et al.*, 2011 เตรียมตัวดูดซับด้วยส่วนของเปลือกของต้นมะรุมนในการกำจัด Ni^{2+} ที่ปนเปื้อนในน้ำเสีย พบว่า pH ที่เหมาะสมเท่ากับ 6 ทำให้ q_{max} เท่ากับ 30.38 mg/g ซึ่งได้มาจากไอโซเทอมการดูดซับแลงเมียร์และจลนพลศาสตร์การดูดซับสอดคล้องกับสมการ Pseudo-second order นอกจากนี้สามารถนำตัวดูดซับมาใช้ใหม่ด้วยสารละลาย HCl ความเข้มข้น 0.2 M ทำให้การคายการดูดซับสูงถึงร้อยละ 98.2 และในงานวิจัยของ Matouq *et al.*, 2015 เตรียมตัวดูดซับจากส่วนของทั้งฝักมะรุมนเพื่อใช้ในการกำจัด Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} และ

Cr^{2+} ที่ปนเปื้อนในน้ำเสีย พบว่าเวลาในการดูดซับที่เหมาะสมของ Cu^{2+} , Ni^{2+} และ Cr^{2+} เท่ากับ 40, 30 และ 40 min ตามลำดับ การดูดซับ Cu^{2+} , Ni^{2+} และ Cr^{2+} จะเพิ่มขึ้นจนถึงร้อยละ 90, 68 และ 91 ตามลำดับ ส่วน Zn^{2+} ดูดซับได้น้อยเมื่อเทียบกับไอออนของโลหะที่เหลือ และพบว่าพฤติกรรมการดูดซับสอดคล้องกับไอโซเทอมของแลงเมียร์

ตัวดูดซับ	q_{max} (mg/g)	ไอโซเทอม การดูดซับ	จลนพลศาสตร์ การดูดซับ	ขนาดของ ตัวดูดซับ	เอกสาร อ้างอิง
-----------	---------------------	-----------------------	--------------------------	----------------------	-------------------

ตามที่กล่าวมาแล้วข้างต้นสามารถสรุปได้ดังตารางที่ 2.3 และคุณสมบัติอย่างหนึ่งที่สำคัญของมะรุมที่เหมาะสมนำมาใช้ในการกำจัดสีย้อม คือ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินที่เป็นองค์ประกอบ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจนำเปลือกของฝักมะรุมมาใช้ในการดูดซับ CV เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการดูดซับ

ตารางที่ 2.3 ค่าความสามารถในการดูดซับสูงสุด ไอโซเทอมการดูดซับ จลนพลศาสตร์การดูดซับ และขนาดของตัวดูดซับที่เตรียมจากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรประเภทต่างๆ ที่ใช้ในการดูดซับ CV

Terminalia arjuna sawdust (TASd)	45.99	Freundlich	PFO	200 μm	Shakoor and Nasar, 2018
Rice husk-M (M=Tataric acid)	99.75	-	PSO ($q_e = 112$)	<100 nm	Masoumi <i>et al.</i> , 2016
Papaya seed powder	85.99	Langmuir	PSO	250 μm	Pavan <i>et al.</i> , 2014
Punica granatum Shell	50.21	Langmuir	PSO	150 μm	Silveira <i>et al.</i> , 2012
Jackfruit (Fixed-bed)	43.39	Langmuir	PSO	100-250 μm	Saha <i>et al.</i> , 2012
Grapefruit peel	254.16	Langmuir	PSO	0.85 – 1.00 mm	Saeed <i>et al.</i> , 2010
Coniferous pinus bark powder (CPBP)	32.78	Langmuir	PSO	66-360 μm	Ahmad, 2009
Tomato plant root (TPR)	94.34	Langmuir	PSO	-	Kannan <i>et al.</i> , 2009

บทที่ 3

วิธีการวิจัย

3.1 สารเคมี

1. สีคริสตัลไวโอเลต (Crystal violet, CV) ผลิตโดยบริษัท LOBA Chemie น้ำหนักโมเลกุล 407.98 g/mol
2. เปลือกของฝักระงูม จากชุมชนในท้องถิ่น จังหวัดสงขลา
3. โซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride, NaCl) ผลิตโดยบริษัท Lab-scan
4. กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) ความเข้มข้นร้อยละ 37 ผลิตโดยบริษัท Lab-scan
5. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide, NaOH) ผลิตโดยบริษัท Lab-scan
6. น้ำกลั่น

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. บีกเกอร์
2. หลอดหยด
3. แท่งแม่เหล็ก
4. ช้อนตักสารเคมี
5. แท่งแก้ว
6. ขวดวัดปริมาตร 25, 50, 100, 1000 mL
7. ขวดแก้ว
8. เทอร์โมมิเตอร์
9. เครื่องกวนแบบให้ความร้อน ผลิตโดยบริษัท VELP scientifica
10. เครื่องบดเส้นใย
11. เครื่องเขย่าสาร
12. เครื่องหมุนเหวี่ยงความเร็วสูง
13. เครื่องวัด pH
14. ตะแกรงร่อนขนาด 200 mesh หรือ 75 μm
15. เครื่องชั่งความละเอียด 2 และ 4 ตำแหน่ง
16. ตู้อบความร้อน ผลิตโดยบริษัท Binder รุ่น Redline

3.3 อุปกรณ์การวิจัย

1. เครื่องอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ผลิตโดยบริษัท Shimadzu รุ่น UV-1601
2. เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ ผลิตโดยบริษัท Bruker รุ่น EQUINOX 55
3. เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริก ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer รุ่น TGA 7
4. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ผลิตโดยบริษัท FEI รุ่น Quanta 400
5. เครื่องวัดขนาดและการกระจายตัวของอนุภาค ผลิตโดยบริษัท COULTER รุ่น LS 230
6. เครื่องวิเคราะห์พื้นผิวและขนาดรูพรุน ผลิตโดยบริษัท Micromeritics รุ่น ASAP 2060

3.4 วิธีการวิจัย

การศึกษาการดูดซับในงานวิจัยนี้แบ่งเป็น 2 ส่วน ดังนี้ ส่วนแรกเป็นการเตรียมตัวดูดซับจากเปลือกของฝักมะรุม และศึกษาสมบัติของตัวดูดซับที่เตรียมได้ ส่วนที่สองเป็นการศึกษาสถานะในการดูดซับที่เหมาะสม และการนำสถานะที่เหมาะสมไปทดสอบการดูดซับสีย้อมจากน้ำเสียที่ได้จากชุมชนที่มีอาชีพย้อมสี โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

3.4.1 การเตรียมตัวดูดซับจาก MOPH

การเตรียมตัวดูดซับในงานวิจัยนี้ได้นำ MOPH มาปรับสภาพเพื่อกำจัดสีของ MOPH เนื่องจากสีดังกล่าวส่งผลกระทบต่อการใช้วัดค่าความเข้มข้นของสี โดยสามารถทำได้ดังนี้

1. นำเปลือกของฝักมะรุมล้างทำความสะอาด ตากแดดให้แห้ง และตัดเป็นชิ้นเล็กๆ ขนาดประมาณ 1 cm
2. ปรับสภาพเส้นใยโดยการนำ MOPH ที่แห้งแล้วแช่ในน้ำกลั่นภายใต้การควบคุมอุณหภูมิ 50 °C จนกระทั่งน้ำกลั่นไม่มีสีจากเปลือกของ MOPH
3. นำ MOPH จากข้อ 2 ออบให้แห้งที่อุณหภูมิ 50 °C แล้วบดด้วยเครื่องบด จนได้เส้นใยที่มีลักษณะเป็นผง แล้วร่อนผ่านตะแกรกร่อนขนาด 200 mesh จะได้เส้นใยขนาด 75 μm นำผงที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 24 h
4. เก็บตัวดูดซับที่ได้ในเดซิเคเตอร์เพื่อใช้ในการศึกษาการดูดซับต่อไป

3.4.2 การศึกษาสมบัติของตัวดูดซับ

3.4.2.1 ศึกษาหมู่ฟังก์ชันของตัวดูดซับด้วยเทคนิค FTIR โดยการบดผง MOPH ผสมกับ KBr แล้วอัดให้เป็นแผ่น หลังจากนั้นนำไปอบให้แห้งก่อนนำมาทดสอบโดยทำการศึกษาในช่วงเลขคลื่น 4000 - 400 cm^{-1} และจำนวนสแกนเท่ากับ 256 ครั้ง

3.4.2.2 ศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA โดยใช้อัตราการให้ความร้อนเท่ากับ $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ และอุณหภูมิในการทดสอบตั้งแต่ 30 ถึง $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน

3.4.2.3 ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM โดยนำชิ้นตัวอย่างติดบนแท่นทองเหลือง (stub) ด้วยกระดาษทองสองหน้า และเคลือบตัวอย่างด้วยทองคำก่อนทำการทดสอบ

3.4.2.4 ศึกษาขนาดอนุภาคด้วยเทคนิค LPSA

3.4.2.5 การศึกษาพื้นผิวและความพรุนด้วยเทคนิค BET เพื่อวิเคราะห์หาค่าปริมาตรพื้นที่ผิวจำเพาะ และการกระจายขนาดของรูพรุน โดยการอบตัวดูดซับที่อุณหภูมิ $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 24 h เพื่อกำจัดความชื้น นำไปทดสอบด้วยเครื่อง BET โดยทำการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งจะได้ไอโซเทอมการดูดซับแก๊สไนโตรเจนสำหรับการวิเคราะห์ค่าพื้นผิวและความพรุนของตัวดูดซับ

3.4.2.6 การศึกษาค่าพีเอชที่ประจุนฤทธิ์เป็นศูนย์ งานวิจัยนี้ได้ใช้วิธีการของ Pavan *et al.*, 2014 โดยเตรียมสารละลาย NaCl ความเข้มข้น 0.1 M แล้วนำมาปรับ pH ด้วยเครื่องวัด pH เพื่อให้มีค่า pH อยู่ในช่วง 3 ถึง 10 โดยใช้สารละลาย HCl และ NaOH เข้มข้น 0.01 และ 0.1 M ตามลำดับ โดยค่า pH ช่วงดังกล่าวถูกกำหนดให้เป็นค่า pH เริ่มต้น (pH_i) หลังจากนั้นชั่งตัวดูดซับปริมาณ 0.03 g บรรจุลงในขวดตัวอย่าง แล้วเติมสารละลาย NaCl ที่ปรับค่า pH แล้วปริมาตร 50 mL นำขวดตัวอย่างมาเขย่าด้วยเครื่องเขย่าสารที่ความเร็ว 60 rpm เป็นเวลา 24 h เมื่อครบเวลาที่กำหนดนำไปหมุนเหวี่ยงด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยงที่ความเร็ว 3000 rpm เป็นเวลา 2 min นำสารละลายที่ได้มาวัดค่า pH บันทึกเป็นค่า pH สุดท้าย (pH_f) หลังจากนั้นนำค่า pH ที่ได้มาสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง pH_i และความแตกต่างระหว่าง pH_i และ pH_f โดยค่า pH ที่ตัดแกน X คือ pH_{pzc}

3.4.3 การศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการดูดซับ

ในเบื้องต้นได้เตรียมสารละลาย CV ที่มีเข้มข้น $1,000\text{ mg/L}$ (Stock solution) หลังจากนั้นนำสารละลายมาเจือจางเพื่อให้ได้สารละลาย CV ที่ความเข้มข้นต่างๆ ตามที่ต้องการ การศึกษาการดูดซับในงานวิจัยนี้ได้ใช้การดูดซับแบบกะ (Batch adsorption) โดยศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการดูดซับออก ได้แก่ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย CV เวลาในการดูดซับ pH ปริมาณตัวดูดซับ และอุณหภูมิในการดูดซับ

3.4.3.1 ศึกษาเวลาในการดูดซับและความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย CV เพื่อหาเวลาที่สมดุลของการดูดซับและความเข้มข้นที่เหมาะสม โดยการชั่งตัวดูดซับปริมาณ 0.03 g บรรจุลงในขวดตัวอย่างแล้วเติมสารละลาย CV ความเข้มข้น $50, 100, 250\text{ mg/L}$ ปริมาตร 50 mL นำขวดตัวอย่างมาเขย่าด้วยเครื่องเขย่าที่ความเร็ว 60 rpm โดยเวลาในการดูดซับที่ศึกษา

คือ 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 60, 120 และ 180 min และทำการศึกษาการดูดซับที่อุณหภูมิห้อง (25 °C) และ pH = 6 เมื่อครบเวลาที่กำหนดนำของผสมที่ได้ไปหมุนเหวี่ยงด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยงที่ความเร็ว 3,000 rpm เวลา 2 min แล้วนำสารละลาย CV ที่ได้แยกออกจากตัวดูดซับ แล้ววิเคราะห์หาความเข้มข้นด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 590 นาโนเมตร

3.4.3.2 ศึกษา pH เริ่มต้นของสารละลาย CV ทำการทดลองเหมือนข้อ 3.4.3.1 แต่ปรับ pH ของสารละลายเริ่มต้น CV ให้ pH อยู่ในช่วงตั้งแต่ 2 – 10 โดยปรับ pH ด้วยสารละลาย NaOH และ HCl ความเข้มข้น 0.1 M และใช้ความเข้มข้นของ CV ที่เหมาะสมและเวลาในการดูดซับที่เวลาสมดุลที่ได้จากข้อ 3.4.3.1 และอุณหภูมิในการดูดซับเท่ากับ 25 °C

3.4.3.3 ศึกษาปริมาณตัวดูดซับ ทำการทดลองเหมือนข้อ 3.4.3.2 แต่เปลี่ยนปริมาณตัวดูดซับต่อสีย้อมเป็น 0.2, 0.4, 0.6, 1.0, 1.4 และ 1.8 g/L ตามลำดับ โดยใช้ความเข้มข้นของ CV ที่เหมาะสมและเวลาในการดูดซับที่เวลาสมดุลที่ได้จากข้อ 3.4.3.1 อุณหภูมิในการดูดซับเท่ากับ 25 °C และ pH = 6

3.4.3.4 ศึกษาอุณหภูมิที่ส่งผลต่อการดูดซับ เพื่อนำไปศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ โดยทำการทดลองเหมือนกับข้อ 3.4.3.3 แต่ใช้ปริมาณตัวดูดซับที่ดีที่สุดจากข้อ 3.4.3.3 โดยใช้ความเข้มข้นที่เหมาะสมและเวลาในการดูดซับที่เวลาสมดุลที่ได้จากข้อ 3.4.3.1 และ pH = 6 และอุณหภูมิที่ใช้ในการศึกษา คือ อุณหภูมิ 25, 35 และ 45 °C

การวิเคราะห์ผลจากการศึกษาปัจจัยต่างๆ สามารถทำได้โดยการสร้างกราฟมาตรฐานจากค่าการดูดกลืนแสงของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย CV ที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอนซึ่งได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer แล้วนำสมการที่ได้จากกราฟมาตรฐานมาคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลาย CV และคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การดูดซับ และ q ในข้อ 3.4.3.1 ถึง 3.4.3.4 จากสมการที่ 3.1 และ 3.2 ตามลำดับ ดังนี้

$$\text{Removal} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (3.1)$$

$$q = \frac{C_o - C_e}{W} \times V \quad (3.2)$$

โดยที่ q คือ ความสามารถในการดูดซับของ CV (mg/g)

C_o คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของ CV (mg/L)

C_e คือ ความเข้มข้นที่สมดุลของ CV (mg/L)

V คือ ปริมาตรของ CV (L)

W คือ น้ำหนักของตัวดูดซับ (mg)

3.4.4 ศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ

การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับได้ใช้ข้อมูลจากการศึกษาเวลาในการดูดซับในข้อ 3.4.3.1 เพื่อนำมาสร้างแบบจำลอง Pseudo-first order และ Pseudo-second order โดยใช้สมการ (2.8) และ (2.10) ตามลำดับ จากแบบจำลอง Pseudo-first order เมื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $1/q_t$ และ t จะได้ความชันเท่ากับ $1/q_e$ และได้จุดตัดแกน y เท่ากับ $1/k_1 q_e^2$ ในขณะที่เดียวกันแบบจำลอง Pseudo-second order เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(q_e - q_t)$ และ t จะได้กราฟเส้นตรง ซึ่ง k_1 และ q_e ได้จากความชันและจุดตัดของกราฟตามลำดับ สมการจากแบบจำลองทั้งสองแบบสามารถนำไปใช้ในการอธิบายการดูดซับบนผิวตัวดูดซับ

3.4.5 ศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ

การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับของ CV เป็นการอธิบายถึงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ CV ที่ภาวะสมดุลและค่า q ณ อุณหภูมิคงที่ ทำได้โดยเลือกปัจจัยการดูดซับที่เหมาะสมจากการทดลองที่ 3.4.3 ซึ่งสามารถสรุปได้ดังนี้

เตรียมสารละลาย CV ให้มีความเข้มข้นเป็น 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200, 300, 350 และ 400 mg/L โดยตัวดูดซับปริมาณ 0.03 g บรรจุลงในขวดตัวอย่าง เต็ม CV ปริมาตร 50 mL นำขวดตัวอย่างมาเขย่าด้วยเครื่องเขย่าที่ความเร็ว 60 rpm แล้วนำสารละลาย CV เป็นเวลาที่สมดุล 120 min อุณหภูมิ 25°C pH 6 หลังการดูดซับมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 590 นาโนเมตร ในงานวิจัยนี้นำผลการทดลองการดูดซับที่ได้มาวิเคราะห์เพื่อสร้างสมการอธิบายการดูดซับตามแบบจำลองของแลงเมียร์ (สมการที่ (2.1) และ (2.2)) และแบบจำลองของฟรุนดลิช (สมการที่ (2.3) และ (2.4)) ทั้งในรูปแบบของสมการเส้นตรง (Linear) และสมการที่ไม่เป็นเส้นตรง (Non – linear) จากสมการแลงเมียร์สามารถคำนวณหาปริมาณการดูดซับสูงสุด (q_m) และค่าคงที่ของแลงเมียร์ (K_L) ได้จากค่าจุดตัดแกน y และความชันของกราฟตามลำดับ ส่วนสมการฟรุนดลิชสามารถหาค่าคงที่ของฟรุนดลิช (K_F) และค่าแฟกเตอร์ความแตกต่างของพื้นตัวดูดซับ ($1/n$) ได้จากค่าจุดตัดแกน y และความชันของกราฟตามลำดับ

3.4.6 ศึกษาอุณหพลศาสตร์การดูดซับ

การศึกษาอุณหพลศาสตร์ ได้ถูกนำมาศึกษาเพื่อใช้อธิบายถึงการเกิดขึ้นได้เองของกระบวนการดูดซับ โดยใช้ผลจากการศึกษาอุณหภูมิต่อการดูดซับในข้อ 3.4.3.4 แล้วนำผลดังกล่าวที่ได้ดังกล่าวมาวิเคราะห์เพื่อสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\log K_c$ และ T ตามสมการ (2.14) จากสมการสามารถคำนวณหาค่า ΔH° และ ΔS° ได้จากความชันของกราฟ

และค่าจุดตัดแกน y ตามลำดับ นอกจากนี้ให้นำมาคำนวณค่า ΔG° จากสมการ (2.12) เพื่อใช้ในการวิเคราะห์ผลทางอุณหพลศาสตร์การดูดซับ

3.4.7 การศึกษาประสิทธิภาพการคายการดูดซับของตัวดูดซับ

ในการศึกษาประสิทธิภาพการคายการดูดซับเป็นการศึกษาความสามารถในการนำตัวดูดซับมาใช้ซ้ำ ทำได้โดยนำตัวดูดซับที่ผ่านการดูดซับ CV มาอบที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 24 h หลังจากนั้นทำการชั่งตัวดูดซับที่ผ่านการดูดซับ CV ปริมาณ 0.026 g บรรจุลงในขวดตัวอย่าง ในการศึกษาครั้งนี้ได้ใช้สารสำหรับการคายการดูดซับ 3 ชนิด ได้แก่ สารละลาย CH_3COOH , NaOH และ NaCl ที่มีความเข้มข้น 0.5, 1.0, 1.5 และ 2 M ตามลำดับ โดยใช้ปริมาตรเท่ากับ 50 mL นำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าสารที่ความเร็ว 60 rpm โดยใช้เวลาในการดูดซับที่สมดุล เมื่อครบเวลาที่กำหนดนำไปหมุนเหวี่ยงด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยงที่ความเร็ว 3,000 rpm เวลา 2 min แล้วนำสารละลาย CV หลังการคายการดูดซับมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 598 นาโนเมตร หลังจากนั้นนำมาคำนวณประสิทธิภาพการคายการดูดซับดังสมการที่ (3.3) (Shakoor and Nasar, 2018)

$$\text{Desorption} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (3.3)$$

โดยที่ C_i คือความเข้มข้น CV ที่ถูกดูดซับบนตัวดูดซับ (mg/L)

C_f คือความเข้มข้น CV หลังผ่านการคายการดูดซับ (mg/L)

3.4.8 การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมในน้ำเสียจากร้านผ้าบาติกในชุมชน

จากการศึกษาในหัวข้อที่ผ่านมา ทำให้ได้สภาวะในการดูดซับที่เหมาะสม และนำไปปรับใช้กับน้ำเสียจริง โดยทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 25 °C เพื่อศึกษาการดูดซับน้ำเสียจริง โดยเลือกน้ำเสียที่ปนเปื้อนสีย้อมจากการล้างผ้าบาติกในร้านขายผ้าบาติกในอำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา มาใช้ในการศึกษาครั้งนี้ เพื่อนำไปคำนวณเปอร์เซ็นต์การดูดซับ และความสามารถในการดูดซับของน้ำเสียที่ปนเปื้อนสีย้อม

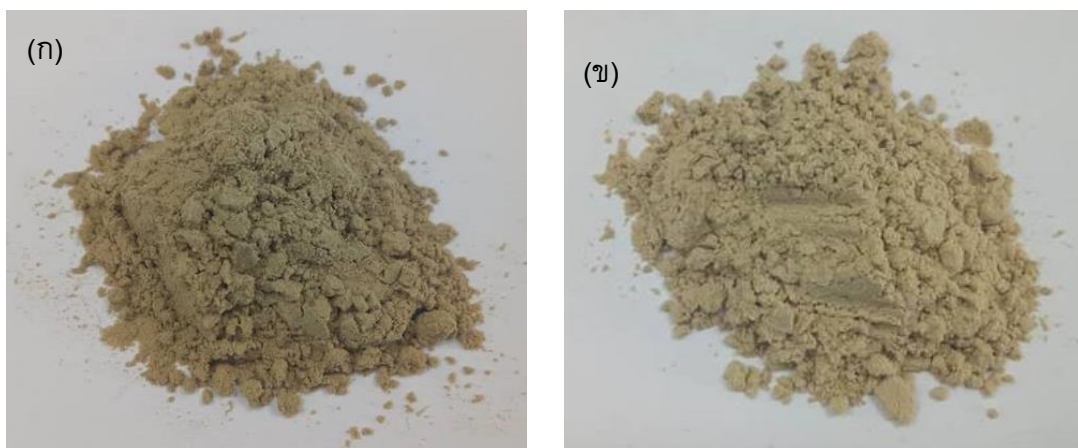
บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ตัวดูดซับที่ใช้ในทางอุตสาหกรรมมักนิยมเตรียมในรูปของถ่านกัมมันต์ ซึ่งมีข้อดีในเรื่องประสิทธิภาพในการดูดซับที่สูง แต่เนื่องจากมีข้อจำกัดในเรื่องของต้นทุนการเตรียมเป็นตัวดูดซับ และด้อยประสิทธิภาพในการนำกลับมาใช้ซ้ำ งานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาถึงความเป็นไปได้ในการเตรียมตัวดูดซับจากเส้นใยธรรมชาติ MOPH เพื่อใช้ในการบำบัด CV งานวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน ดังนี้ ขั้นตอนแรกเป็นการเตรียมตัวดูดซับจาก MOPH แล้วนำมาศึกษาสมบัติของตัวดูดซับ และขั้นตอนที่สองเป็นการนำตัวดูดซับที่เตรียมได้มาศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการดูดซับ รวมถึงศึกษาไอโซเทอมและจลนพลศาสตร์การดูดซับ และศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับของน้ำเสียที่มีการปนเปื้อนของสีย้อมด้วยสภาวะที่เหมาะสม โดยรายละเอียดมีดังต่อไปนี้

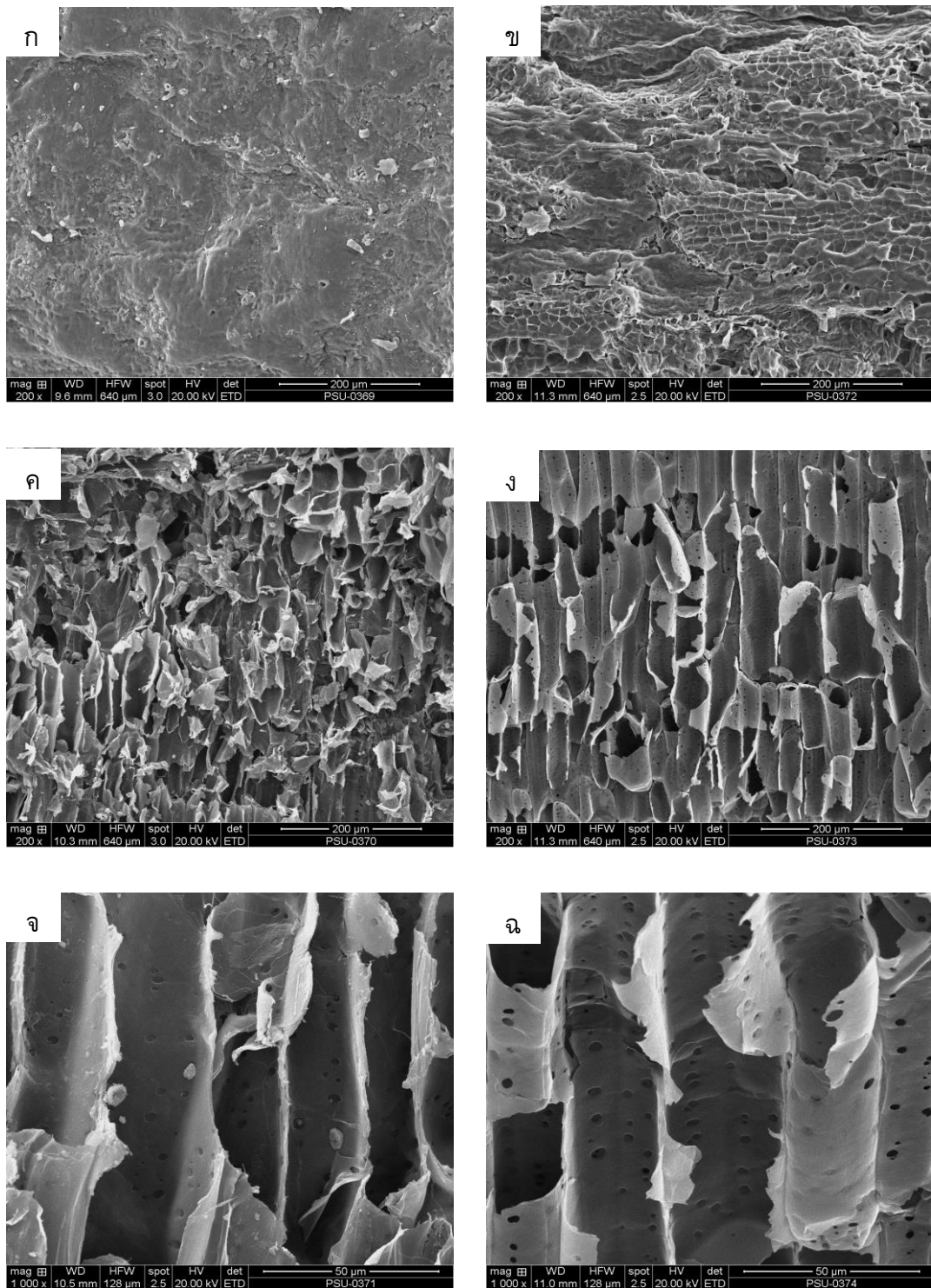
4.1 การศึกษาสมบัติของตัวดูดซับ

งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมตัวดูดซับจาก MOPH ในรูปผง โดยผ่านการปรับสภาพเพื่อกำจัดสีของ MOPH ที่รบกวนต่อการวิเคราะห์ค่าความเข้มข้นของ CV รูปที่ 4.1 แสดงสีของตัวดูดซับก่อนและหลังปรับสภาพ จากรูป 4.1 (ข) พบว่าตัวดูดซับหลังผ่านปรับสภาพมีสีจางลง เนื่องจากมีการกำจัดส่วนที่ทำให้เกิดสี เช่น ลิกนิน เป็นต้น



รูปที่ 4.1 สีตัวดูดซับ (ก) ก่อน และ (ข) หลังปรับสภาพ

4.1.1 การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวดูดซับ

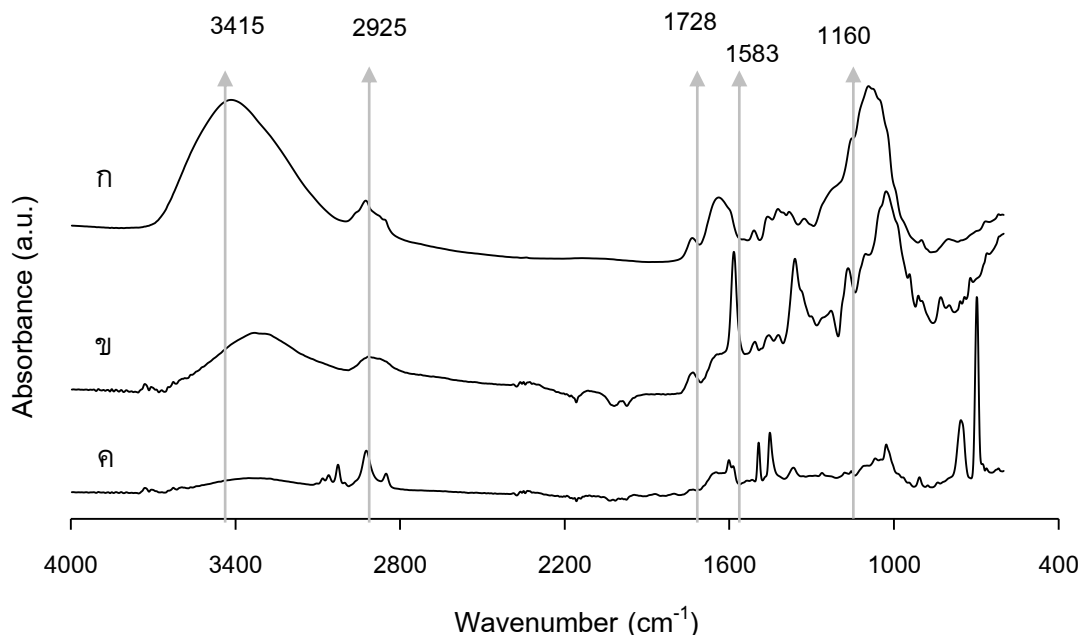


รูปที่ 4.2 ภาพถ่าย SEM บนผิว ภาพตัดขวางกำลังขยาย 200 เท่า และภาพตัดขวางกำลังขยาย 1000 เท่าของตัวดูดซับก่อนปรับสภาพ (ก, ค, จ) และหลังปรับสภาพ (ข, ง, ฉ)

รูปที่ 4.2 แสดงสัณฐานวิทยาที่ผิวของตัวดูดซับก่อนปรับสภาพ (ก) และหลังปรับสภาพ (ข) ผลการวิจัยแสดงให้เห็นว่าเส้นใยก่อนการปรับสภาพมีผิวเรียบ เมื่อนำเส้นใยมาทำการปรับสภาพ พบว่าผิวของเส้นใยมีลักษณะขรุขระขึ้น และเมื่อพิจารณารูปที่ 4.2 (ค - ฉ) ซึ่งแสดงภาพตัดขวางของตัวดูดซับก่อนปรับสภาพ (ก) และหลังปรับสภาพ (ข) ที่กำลังขยายแตกต่างกัน พบว่าดูดซับหลังปรับสภาพมีรูพรุนมากขึ้น และมีขนาดรูพรุนใหญ่ขึ้น เนื่องจากองค์ประกอบที่ไม่ใช่เซลลูโลส ได้แก่ เฮมิเซลลูโลสและลิกนินบางส่วนถูกกำจัดไประหว่างกระบวนการปรับสภาพ (Chieng *et al.*, 2017) ผลจากการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาสามารถสรุปได้ว่า MOPH หลังปรับสภาพ มีลักษณะผิวขรุขระ รูพรุนมากขึ้น และขนาดรูพรุนใหญ่ขึ้น ทำให้สีย้อมมีโอกาสแพร่เข้าไปในตัวดูดซับมากขึ้น เนื่องจากกระบวนการแพร่ของโมเลกุลเข้าสู่รูพรุนขึ้นอยู่กับขนาดรูพรุนและพื้นที่ผิวของตัวดูดซับ (รวินิภา, 2016)

4.1.2 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันของตัวดูดซับ

ในงานวิจัยนี้เป็นการเตรียมตัวดูดซับ MOPH เพื่อใช้ในการดูดซับ CV จึงจำเป็นต้องมีการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของตัวดูดซับ เพื่อบอกถึงหมู่ฟังก์ชันที่อาจจะเกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลของสีย้อม โดยใช้เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ดังแสดงในรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 FTIR สเปกตร้าของ (ก) MOPH หลังปรับสภาพ, (ข) MOPH หลังผ่านการดูดซับ CV และ (ค) CV

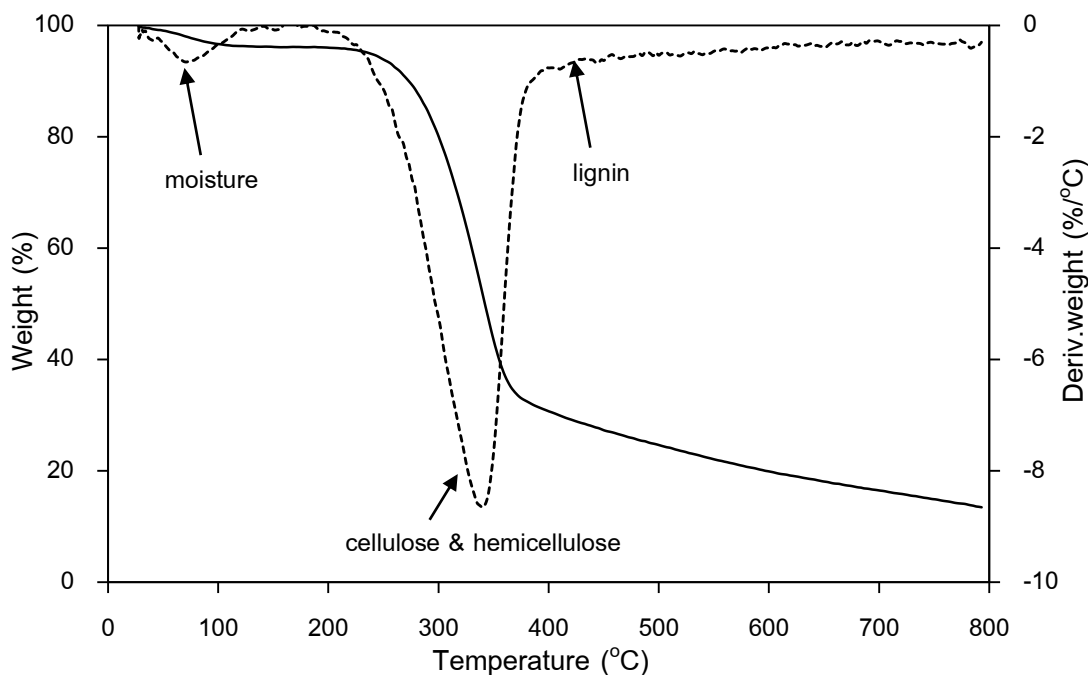
จากรูปที่ 4.3 (ก) พบว่าตัวดูดซับที่เตรียมจาก MOPH และผ่านการปรับสภาพแล้ว ปรากฏพีกที่เลขคลื่น 3415 cm^{-1} ซึ่งเป็นเลขคลื่นที่แสดงการยืดของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) พีกที่เลขคลื่น 2925 cm^{-1} แสดงการยืดของหมู่ไฮดรอกซิลที่ต่อกับหมู่เมทิล (C-OH) ของเซลลูโลส (Pavan *et al.*, 2014) สำหรับเลขคลื่นที่ตำแหน่ง 1728 cm^{-1} แสดงการยืดของหมู่คาร์บอนิล (C=O) ของหมู่คาร์บอกซิลิกที่ไม่เกิดการแตกตัวที่มีอยู่ในโครงสร้างของเฮมิเซลลูโลส (Silveira *et al.*, 2014) และเลขคลื่นที่ตำแหน่ง 1713 cm^{-1} แสดงหมู่อะเซทิล และคาร์บอนิลในโครงสร้างของเฮมิเซลลูโลส (Lehman *et al.*, 2017) นอกจากนี้ยังปรากฏพีกที่เลขคลื่น 1235 cm^{-1} และ 1160 cm^{-1} ซึ่งเป็นเลขคลื่นที่แสดงหมู่อีเทอร์ เอสเทอร์ หรือหมู่ฟีนอลที่มีอยู่ในโครงสร้างของลิกนิน (Pavan *et al.*, 2014) ผลจากการศึกษาตัวดูดซับด้วยเทคนิค FTIR แสดงให้เห็นว่าหมู่ฟังก์ชัน เช่น หมู่ไฮดรอกซิล หมู่คาร์บอนิล และหมู่อีเทอร์ของตัวดูดซับ มีโอกาสเกิดอันตรกิริยากับหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุลของ CV ได้ และเมื่อพิจารณาสเปกตรัมของตัวดูดซับหลังผ่านกระบวนการดูดซับ CV พบว่าพีกที่เลขคลื่น 3415 cm^{-1} และ 2925 cm^{-1} มีความสูงของพีกลดลง รวมทั้งมีการเลื่อนตำแหน่งของพีกที่เลขคลื่น 3415 cm^{-1} ไปยังเลขคลื่น 3321 cm^{-1} แสดงให้เห็นถึงการเกิดอันตรกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวของตัวดูดซับและโมเลกุล CV นอกจากนี้ยังปรากฏพีกใหม่เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 1583 cm^{-1} ซึ่งเป็นเลขคลื่นที่แสดงถึงหมู่ไซยาไนด์ (C-N) ของโมเลกุล CV (Pavan *et al.*, 2014) เช่นเดียวกับที่ปรากฏในสเปกตรัมของ CV เลขคลื่นของหมู่ฟังก์ชันของ MOPH, CV และ MOPH หลังผ่านการดูดซับ CV ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR สามารถสรุปและแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 เลขคลื่นของหมู่ฟังก์ชันของ MOPH และ MOPH หลังผ่านการดูดซับ CV (Pavan *et al.*, 2014; Silveira *et al.*, 2014; Lehman *et al.*, 2017)

เลขคลื่น (cm^{-1})	หมู่ฟังก์ชัน	MOPH	MOPH หลังผ่านการดูดซับ CV
3415	-OH stretching in cellulose	✓	✓ ตำแหน่งเลขคลื่นเลื่อนไปที่ 3321 cm^{-1}
2925	C-OH stretching in cellulose	✓	✓
1728	Unionization C=O of -COOH in hemicellulose	✓	✓
1713	CH ₃ CO-, C=O in hemicellulose	✓	✓
1235, 1160	-O-, -COO-, Ph-OH in lignin	✓	✓
1583	C-N of CV dye	-	✓

4.1.3 การศึกษาสมบัติทางความร้อนของตัวดูดซับ

สมบัติเชิงความร้อนของ MOPH ได้ถูกศึกษาโดยใช้เทคนิค TGA โดยได้ศึกษาในช่วงอุณหภูมิ 30 - 800 °C และใช้อัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 10 °C/min ผลการวิจัยแสดงในรูปแบบที่ 4.4

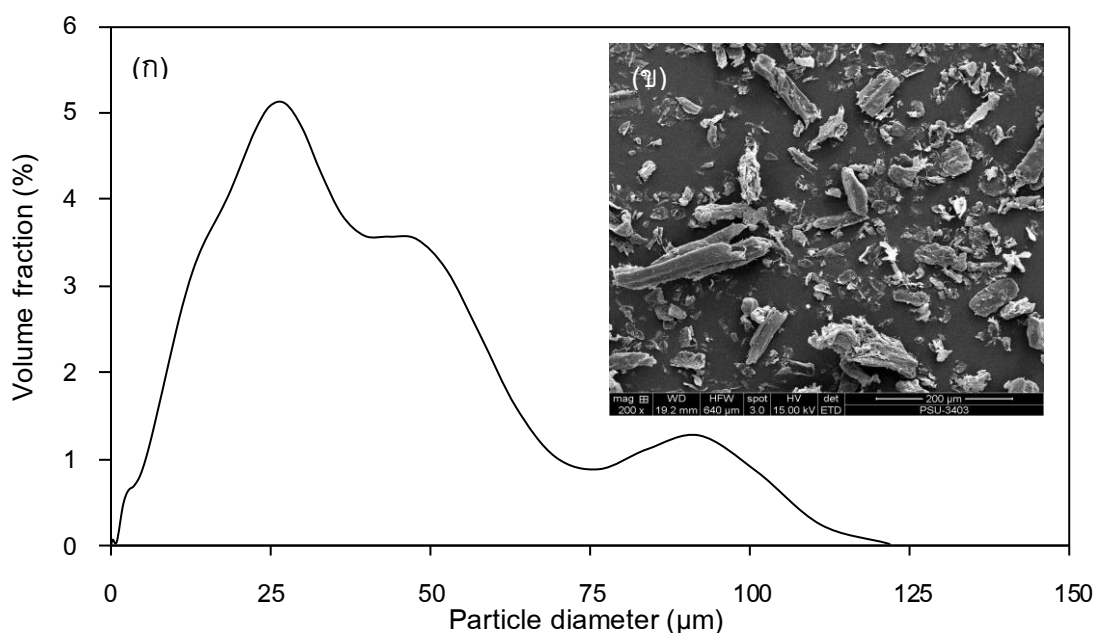


รูปที่ 4.4 TGA และ DTG เทอร์โมแกรมของตัวดูดซับ

รูปที่ 4.4 แสดงให้เห็นให้ว่าตัวดูดซับมีการสลายตัวทางความร้อน 3 ขั้นตอน ดังนี้ ขั้นแรกซึ่งเกิดขึ้น ณ ช่วงอุณหภูมิ 28 – 125 °C เป็นช่วงอุณหภูมิที่ความชื้นในตัวอย่างระเหยเมื่อได้รับความร้อน (Lehman *et al.*, 2017) โดยพบว่าน้ำหนักที่สูญหายไปประมาณร้อยละ 3.72 ขั้นที่สอง การเปลี่ยนแปลงเกิดในช่วงอุณหภูมิ 200 – 400 °C (Pavan *et al.*, 2014) พบว่าน้ำหนักสูญเสียบรรณร้อยละ 65.30 ซึ่งเป็นการสลายตัวทางความร้อนของเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลส และขั้นสุดท้ายเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 400 – 790 °C เป็นการสลายตัวทางความร้อนของลิกนิน (Pavan *et al.*, 2014) โดยน้ำหนักสูญเสียบรรณร้อยละ 17.13 โดยผลดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ Pavan *et al.*, 2014 จากการศึกษสมบัติทางความร้อนแสดงให้เห็นว่าตัวดูดซับที่เตรียมได้มีองค์ประกอบต่างๆ ได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ซึ่งหมุดังกล่าวสามารถที่จะเกิดอันตรกิริยากับ CV ในกระบวนการดูดซับได้ นอกจากนี้จากการศึกษาด้วยเทคนิค TGA ได้แสดงให้เห็นว่าตัวดูดซับสามารถนำไปใช้ในกระบวนการดูดซับที่ช่วงอุณหภูมิสูงได้ ถึงแม้ว่าส่วนใหญ่จะมีการใช้งานที่อุณหภูมิต่ำก็ตาม เช่น กระบวนการดูดซับแก๊ส เป็นต้น

4.1.4 การศึกษาขนาดอนุภาคของตัวดูดซับ

ขนาดอนุภาคและการกระจายตัวของอนุภาควิเคราะห์โดยใช้เทคนิค LPSA ผลการวิจัยแสดงในตารางที่ 4.2 โดยพบว่าตัวดูดซับมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ $28.35 \pm 21.77 \mu\text{m}$ และเมื่อพิจารณาการกระจายตัวของอนุภาคในรูปที่ 4.5 (ก) พบว่ามีการกระจายตัวในช่วงกว้าง ซึ่งสอดคล้องกับลักษณะสัณฐานวิทยาที่แสดงในรูปที่ 4.5 (ข) และตารางที่ 4.2 แสดงค่าร้อยละปริมาณช่วงขนาดอนุภาคของตัวดูดซับ



รูปที่ 4.5 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของตัวดูดซับ MOPH

ตารางที่ 4.2 ร้อยละปริมาณของช่วงขนาดอนุภาคของตัวดูดซับ MOPH

Sample	Size (μm)		
	MOPH	0.11 – 39.78	39.78 – 76.42
	80.26 %	16.23 %	3.49 %

จากตารางที่ 4.2 ร้อยละปริมาณของช่วงขนาดอนุภาคของตัวดูดซับ MOPH ส่วนใหญ่มีขนาด $0.11 - 39.78 \mu\text{m}$ ซึ่งสอดคล้องกับลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวดูดซับในรูปที่ 4.5 (ข)

4.1.5 การศึกษาพื้นที่ผิวและความพรุนของตัวดูดซับ

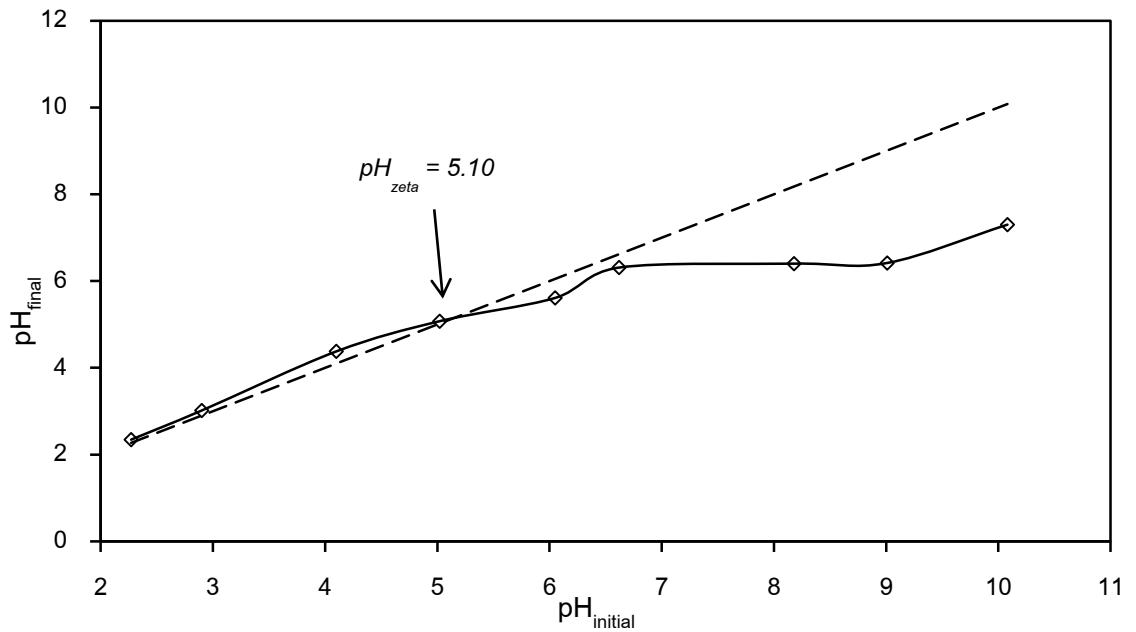
จากการศึกษาคุณลักษณะรูพรุนของตัวดูดซับด้วยเทคนิค BET พบว่าพื้นที่ผิว BET (BET surface area) ปริมาตรรูพรุน (Pore volume) และขนาดรูพรุนเฉลี่ย (Average pore size) ของ MOPH มีค่าเท่ากับ 2.0967 m²/g, 0.00945 cm³/g และ 66.268 Å ตามลำดับ และตารางที่ 4.3 แสดงผลการวิจัยด้วยเทคนิค BET ของวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรชนิดอื่นๆ และเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับงานวิจัยนี้ พบว่าค่าพื้นที่ผิว BET ของ MOPH สอดคล้องกับตัวดูดซับจากผงเมล็ดมะละกอและแกลบโดยมีค่าพื้นที่ผิว BET เท่ากับ 1.38 m²/g และ 1.4 m²/g ตามลำดับ (Pavan *et al.*, 2014; Masoumi *et al.*, 2009) ผลจากการศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุน แสดงให้เห็นว่าตัวดูดซับที่เตรียมได้ในงานวิจัยมีแนวโน้มที่จะใช้เป็นตัวดูดซับได้เช่นเดียวกับตัวดูดซับชนิดอื่น

ตารางที่ 4.3 พื้นที่ผิว BET ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวดูดซับชนิดต่างๆ

ตัวดูดซับ	พื้นที่ผิว BET (m ² /g)	ปริมาตรรูพรุน (cm ³ /g)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (Å)
เปลือกฝักมะรุม	2.0967	0.00945	66.268
เมล็ดมะละกอ	1.38	0.0024	15
ขุ่น	11.2	0.0038	63
แกลบ	1.4	-	-

4.1.6 การศึกษาค่าประจุพื้นผิวเป็นศูนย์

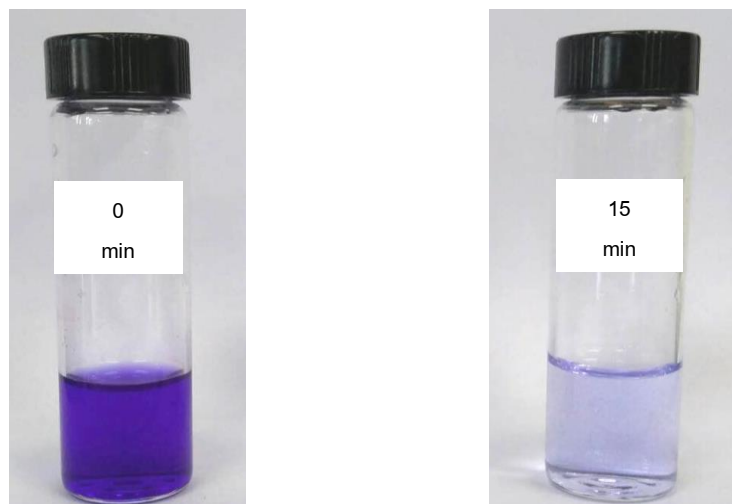
ค่าความเป็นกรด-เบส เป็นปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อการดูดซับ เนื่องจากความเป็นกรด-เบสจะสัมพันธ์กับประจุพื้นผิวของตัวดูดซับ ดังนั้นในการศึกษาการดูดซับจึงจำเป็นต้องศึกษาค่า pH_{pzc} เพื่อบอกถึงประจุพื้นผิวของตัวดูดซับ และใช้ในการทำนายกลไกในการเกิดอันตรกิริยาระหว่างตัวดูดซับและสีย้อม จากรูปที่ 4.6 พบว่าตัวดูดซับมีค่า pH_{pzc} เท่ากับ 5.1 โดยสามารถอธิบายได้ว่าเมื่อ pH ของสารละลาย CV มีค่าน้อยกว่า 5.1 แสดงว่าประจุพื้นผิวของตัวดูดซับจะมีค่าเป็นบวก ในทางตรงกันข้ามเมื่อ pH ของสารละลาย CV มากกว่า 5.1 แสดงว่าประจุพื้นผิวของตัวดูดซับจะมีค่าเป็นลบ (Pavan *et al.*, 2014) ในงานวิจัยสารละลาย CV มี pH เท่ากับ 6 ซึ่งมากกว่าค่า pH_{pzc} แสดงให้เห็นว่าผิวของตัวดูดซับมีประจุเป็นลบ



รูปที่ 4.6 pH_{pzc} ของตัวดูดซับ

4.2 การศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการดูดซับของ MOPH

ในการศึกษาเบื้องต้นได้นำตัวดูดซับ MOPH มาทดสอบการดูดซับที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของ CV เท่ากับ 40 mg/L และสภาวะในการทดสอบ คือ ปริมาณตัวดูดซับ 0.6 g/L, pH 6 และ อุณหภูมิ 25 °C สีของสารละลาย CV สามารถแสดงในรูปที่ 4.7

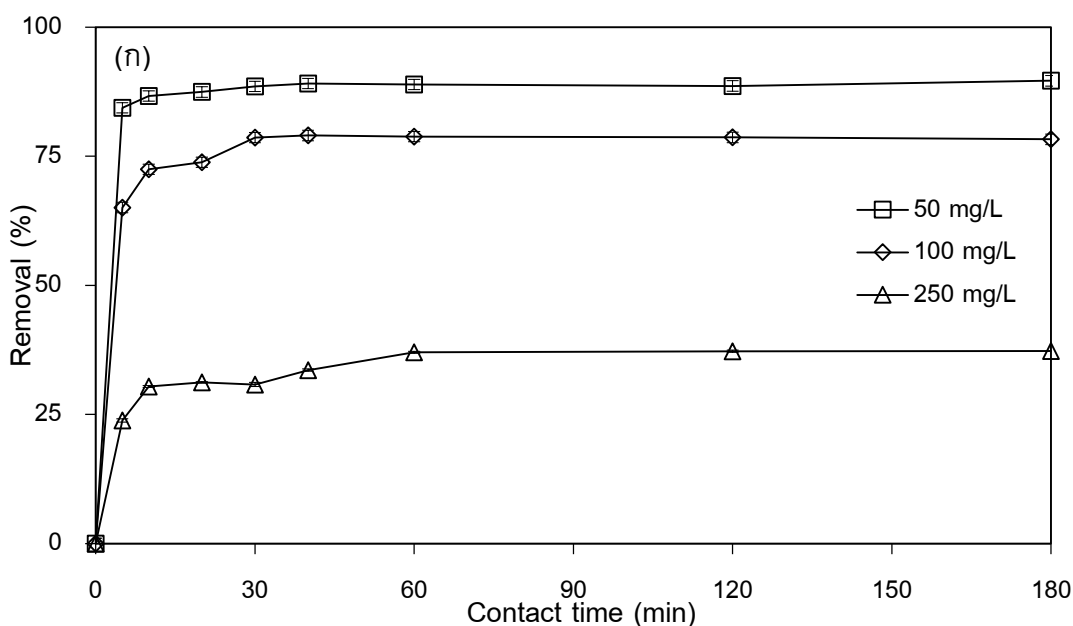


รูปที่ 4.7 สีของสารละลาย CV หลังการดูดซับที่เวลาในการดูดซับต่างๆ (สภาวะในการทดสอบ คือ ปริมาณตัวดูดซับ 0.6 g/L, pH 6, ความเข้มข้นเริ่มต้นของ CV 40 mg/L และอุณหภูมิ 25 °C)

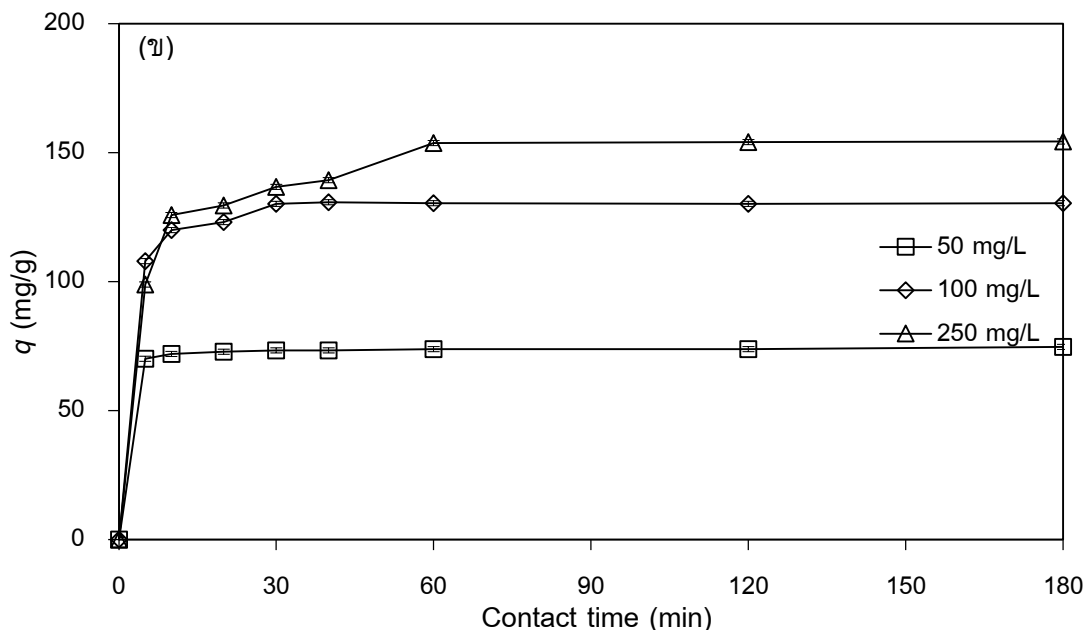
ผลการวิจัยในรูปที่ 4.7 พบว่าเมื่อเวลาผ่านไปเพียง 15 min สีของสารละลาย CV จางลงอย่างชัดเจน และเมื่อเวลาในการดูดซับมากขึ้นสีมีความเข้มคงที่เมื่อเข้าสู่สมดุล จากการศึกษาการดูดซับสี CV เบื้องต้นด้วยตัวดูดซับ MOPH ทำให้มั่นใจว่าตัวดูดซับที่ศึกษาสามารถดูดซับสีย้อม CV ได้ ดังนั้นในหัวข้อต่อไปได้ศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการดูดซับดังนี้

4.2.1 เวลาในการดูดซับและความเข้มข้นเริ่มต้นของ CV

ในการศึกษาอิทธิพลของเวลาในการดูดซับและความเข้มข้นเริ่มต้นของ CV ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาความเข้มข้นเริ่มต้นของ CV 3 ความเข้มข้น ได้แก่ 50, 100 และ 250 mg/L โดยสภาวะในการทดสอบ คือ ปริมาณตัวดูดซับ 0.6 g/L pH 6 และอุณหภูมิในการดูดซับเท่ากับ 25 °C ผลการวิจัยแสดงในรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 ผลของเวลาในการดูดซับ และความเข้มข้นเริ่มต้นของ CV ที่ส่งผลต่อ (ก) ร้อยละการดูดซับและ (ข) ความสามารถในการดูดซับ CV (สภาวะในการทดสอบ คือ pH 6, ปริมาณตัวดูดซับ 0.6 g/L และอุณหภูมิ 25 °C)



รูปที่ 4.8 (ต่อ) ผลของเวลาในการดูดซับ และความเข้มข้นเริ่มต้นของ CV ที่ส่งผลต่อ (ก) ร้อยละการดูดซับและ (ข) ความสามารถในการดูดซับ CV (สภาวะในการทดสอบ คือ pH 6, ปริมาณตัวดูดซับ 0.6 g/L และอุณหภูมิ 25 °C)

ผลการวิจัยในรูปที่ 4.8 แสดงให้เห็นว่าการดูดซับเกิดขึ้นเร็วมากในช่วง 30 นาทีแรก อาจเนื่องจากตำแหน่งที่เกิดการดูดซับ (Active site) ของตัวดูดซับมีปริมาณมากทำให้สามารถดูดซับ CV ได้ในปริมาณมากเมื่อเปรียบเทียบกับจำนวนโมเลกุล CV ส่งผลให้อัตราการดูดซับสูง (Pavan *et al.*, 2014) และเมื่อเวลาในการดูดซับผ่านไปนานกว่า 1 h ร้อยละการดูดซับ (รูปที่ 4.8 ก) และ q (รูปที่ 4.8 ข) มีค่าคงที่ แสดงให้เห็นว่าการดูดซับเข้าสู่ภาวะสมดุล เนื่องจากไม่มีตำแหน่งที่เกิดการดูดซับ

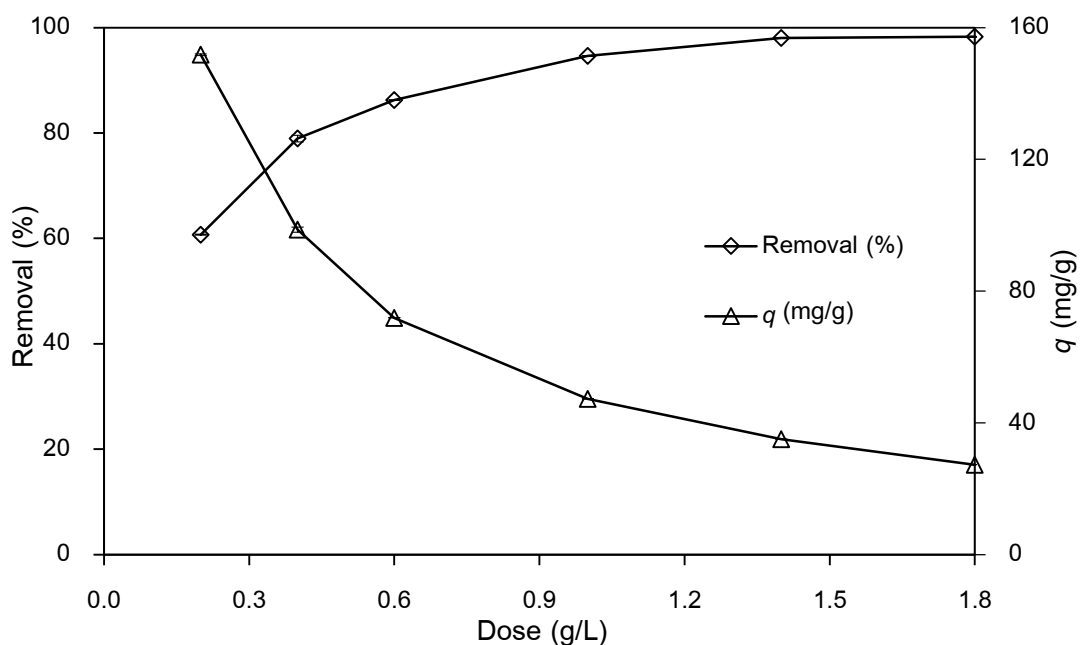
เมื่อพิจารณาในรูปที่ 4.8 (ข) พบว่าในช่วงเวลาการดูดซับเท่ากัน เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของ CV เพิ่มขึ้นจาก 50 เป็น 250 mg/L ร้อยละการดูดซับและ q เพิ่มขึ้น สาเหตุที่เป็นเช่นนี้เพราะเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย CV สูงขึ้น ส่งผลให้ความแตกต่างของความเข้มข้น (Concentration gradient) ของสารละลายในระบบและที่ผิวของตัวดูดซับแตกต่างกันมาก ทำให้เอื้ออำนวยต่อการเกิดการถ่ายเทมวล ทำให้มีการดูดซับสูงขึ้น (Pavan *et al.*, 2014)

ในการศึกษาหัวข้อต่อไปได้เลือกใช้เวลาในการดูดซับที่สมดุลเท่ากับ 2 h เพื่อให้มั่นใจว่าเกิดภาวะสมดุลแน่นอน และใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของ CV คือ 50 mg/L เนื่องจากที่ความเข้มข้นนี้ง่ายต่อการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-Vis

4.2.2 ปริมาณตัวดูดซับ

ในการใช้งานตัวดูดซับในทางอุตสาหกรรมมักจะคำนึงถึงการคุ้มทุนร่วมกับประสิทธิภาพในการดูดซับ และเพื่อให้สอดคล้องกับเป้าหมายในการลดต้นทุนในงานวิจัยนี้ปัจจัยที่ต้องทำการศึกษา คือ ปริมาณตัวดูดซับ ซึ่งควรที่จะใช้ปริมาณน้อยที่สุดที่ทำให้มีประสิทธิภาพสูงสุด โดยสภาวะในการทดสอบ คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของ CV เท่ากับ 50 mg/L, pH 6, และอุณหภูมิในการดูดซับเท่ากับ 25 °C ผลของปริมาณตัวดูดซับที่มีต่อร้อยละการดูดซับและ q แสดงในรูปที่ 4.9

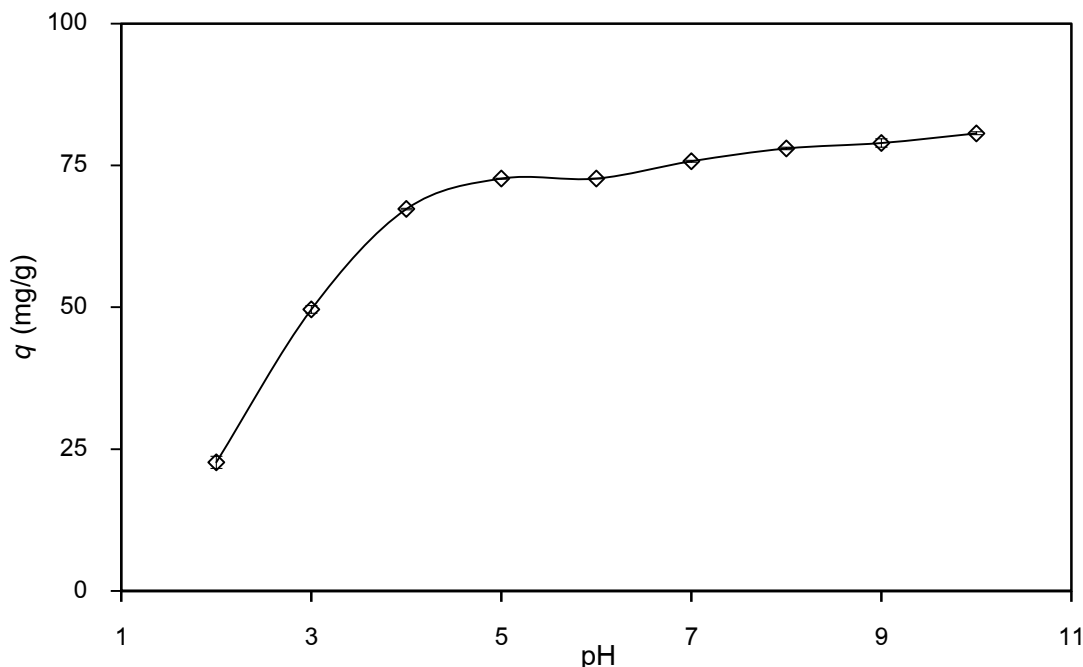
ผลการวิจัยในดังรูปที่ 4.9 พบว่าเมื่อปริมาณตัวดูดซับเพิ่มขึ้นจาก 0.2 เป็น 1.0 g/L ร้อยละการดูดซับเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 60 เป็น 95 เนื่องจากการเพิ่มปริมาณตัวดูดซับเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างตัวดูดซับและสารละลาย และตำแหน่งที่เกิดการดูดซับของตัวดูดซับ และเมื่อปริมาณตัวดูดซับเพิ่มขึ้นตั้งแต่ 1.4 g/L ร้อยละการดูดซับเริ่มคงที่ ในทางตรงกันข้ามเมื่อปริมาณตัวดูดซับเพิ่มขึ้นจาก 0.2 ถึง 1.8 g/L ค่า q ลดลงจาก 151.76 ถึง 27.30 mg/g (Pavan *et al.*, 2014; Chellapandian *et al.*, 2009; Ahmad, 2009) จากผลการวิจัยผู้วิจัยได้เลือกใช้ปริมาณตัวดูดซับเท่ากับ 0.6 g/L สำหรับการศึกษานี้ ปัจจัยอื่น ๆ ในขั้นต่อไป เนื่องจากการเพิ่มปริมาณตัวดูดซับให้มากกว่านี้ ส่งผลให้การดูดซับมากขึ้นอย่างไม่มีนัยสำคัญ และเป็น การลดปริมาณการใช้ตัวดูดซับด้วย



รูปที่ 4.9 ผลของปริมาณตัวดูดซับที่ส่งผลต่อร้อยละการดูดซับ และความสามารถในการดูดซับ CV (สภาวะในการทดสอบ คือ ความเข้มข้นเริ่มต้น CV 50 mg/L, เวลาในการดูดซับ 2 h, pH 6, และอุณหภูมิ 25 °C)

4.2.3 pH

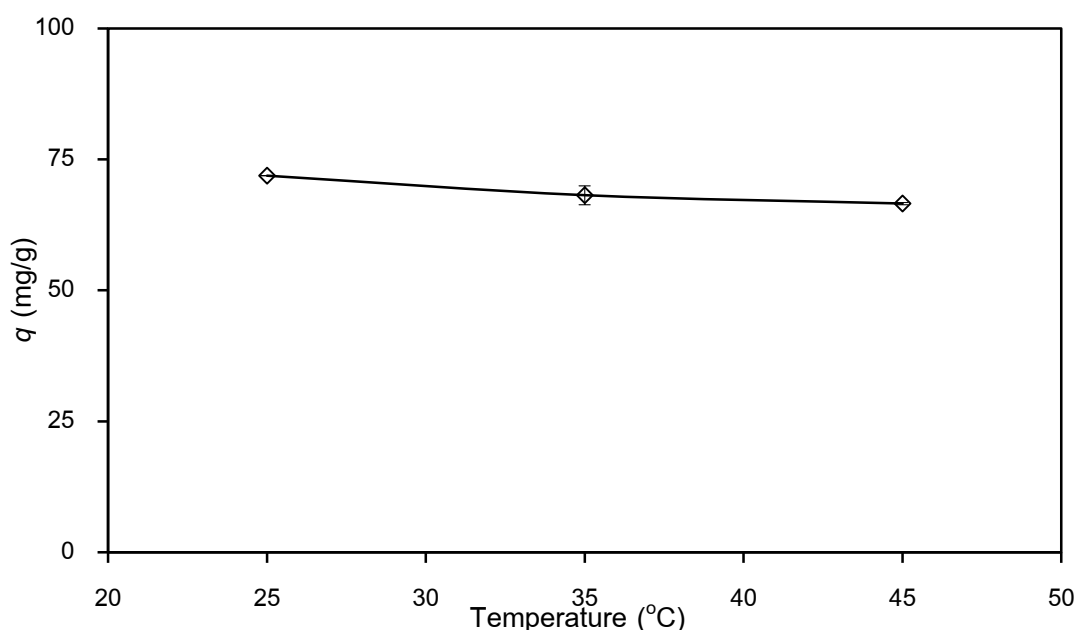
ประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมของตัวดูดซับขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย และปัจจัยที่สำคัญอีกปัจจัยหนึ่ง คือ ประจุของสีย้อมและประจุบนผิวของตัวดูดซับเมื่อละลายน้ำ โดยเฉพาะการดูดซับทางเคมี สีย้อมที่มีประจุบวกในโมเลกุลจะถูกดูดซับได้ดีที่ pH สูง (รวินิภา, 2016) จากรูปที่ 4.10 พบว่าเมื่อสารละลาย CV มี pH ตั้งแต่ 2 – 5 ค่า q เพิ่มขึ้นจาก 22.67 ถึง 72.69 mg/g เนื่องจากที่ pH ต่ำๆ ผิวของตัวดูดซับจะมีไอออนบวกจาก H^+ ปริมาณมากมาเกาะ รวมทั้งเมื่อพิจารณาร่วมกับค่า pH_{pzc} ซึ่งมีค่าเท่ากับ 5 พบว่าที่ pH ของสารละลาย CV น้อยกว่า pH_{pzc} ประจุรวมบนผิวของตัวดูดซับจะเป็นบวก ทำให้เกิดแรงผลักทางไฟฟ้าสถิตระหว่าง CV และ H^+ ทำให้มีประสิทธิภาพในการดูดซับ CV ลดลง และเมื่อสารละลาย CV มี pH ตั้งแต่ 8 เป็นต้นไป ทำให้ค่า q เพิ่มขึ้นเล็กน้อยจนเริ่มคงที่เท่ากับ 78.95 mg/g เนื่องจาก pH ของสารละลาย CV มากกว่า pH_{pzc} ทำให้ประจุรวมบนผิวของตัวดูดซับเป็นลบ และเกิดแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับ CV เพิ่มขึ้น (Shakoor and Nasar, 2018) การปรับสภาพความเป็นกรด-ด่างของสารละลายให้เหมาะสมกับโครงสร้างของสีย้อมเป็นอีกวิธีหนึ่งในการเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับ แต่อย่างไรก็ตามในทางอุตสาหกรรมสีย้อมที่มาจากน้ำเสียจะเป็นค่า pH ของสารละลายสีย้อมเอง ในงานวิจัยนี้จึงเลือกที่จะไม่ทำการปรับ pH ของสารละลาย CV หรือเลือก pH เริ่มต้นของสารละลายสีย้อมมาใช้ในการศึกษาปัจจัยลำดับถัดไป



รูปที่ 4.10 ผลของ pH ที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับ CV (สถานะในการทดสอบ คือ ปริมาณตัวดูดซับ 0.6 g/L, ความเข้มข้นเริ่มต้น CV 50 mg/L, เวลาในการดูดซับ 2 h และอุณหภูมิ 25 °C)

4.2.4 อุณหภูมิ

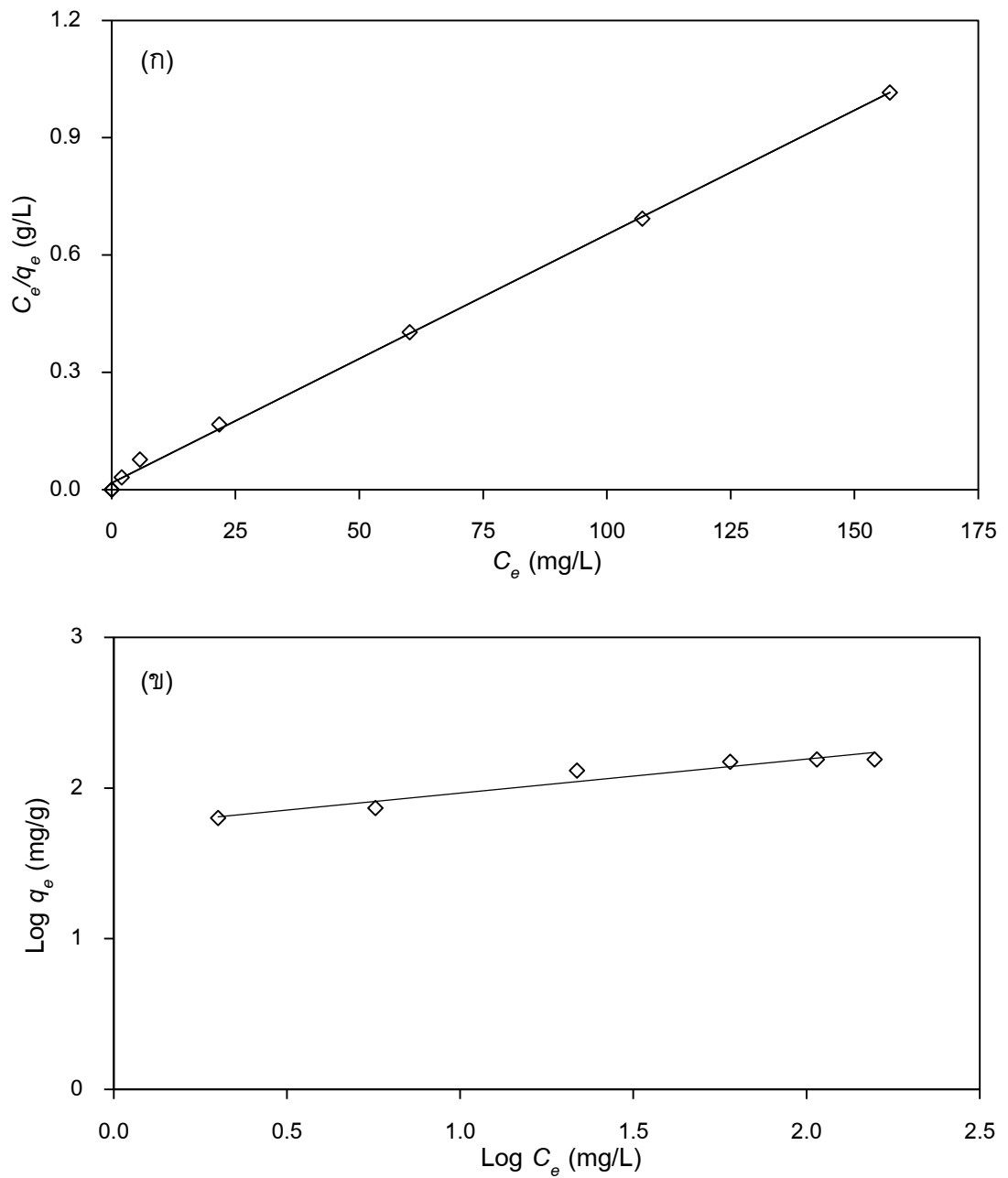
อุณหภูมิมีผลต่อกระบวนการดูดซับเช่นกัน ในกระบวนการคายความร้อน (Exothermic process) การลดอุณหภูมิจะทำให้การดูดซับเกิดขึ้น ในทางตรงกันข้ามกระบวนการดูดความร้อน (Endothermic process) การเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้การดูดซับเกิดขึ้น (รวินิภา, 2016) ผลการศึกษาปัจจัยของอุณหภูมิที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับแสดงดังในรูปที่ 4.11 พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพการดูดซับลดน้อยลง แสดงให้เห็นว่าการดูดซับเป็นกระบวนการคายความร้อน ผลการวิจัยนี้สอดคล้องกับงานวิจัยที่ศึกษาการดูดซับ CV ด้วยตัวดูดซับจากไบชุน (Saha *et al.*, 2012)



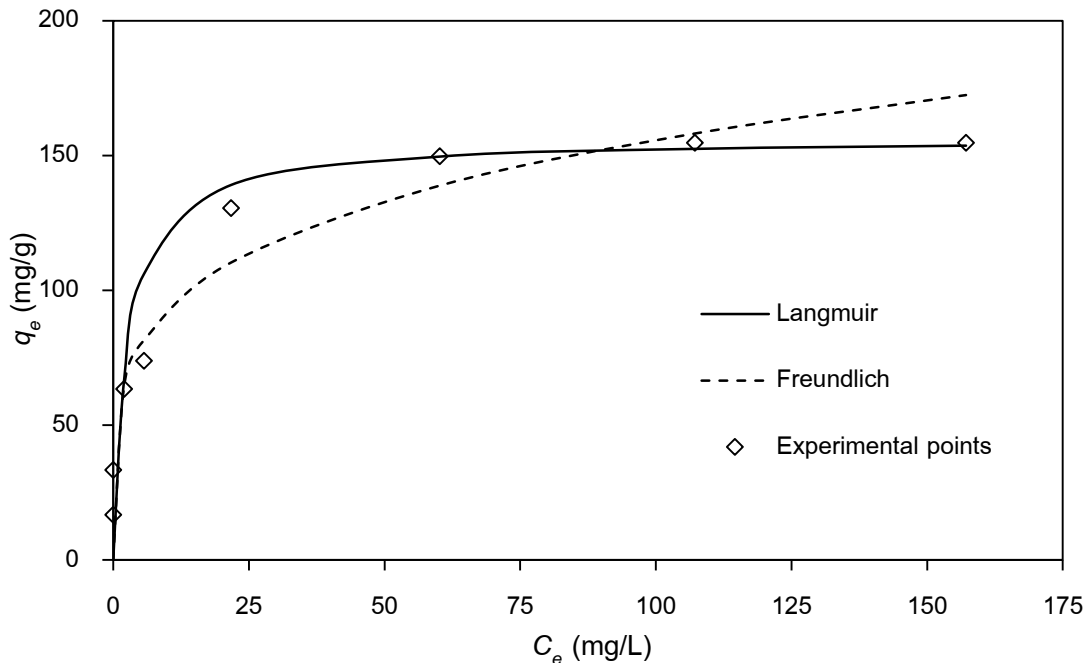
รูปที่ 4.11 ผลของอุณหภูมิที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับ CV (สภาวะในการทดสอบ คือ ปริมาณตัวดูดซับ 0.6 g/L, ความเข้มข้นเริ่มต้น CV 50 mg/L, pH 6 และเวลาในการดูดซับ 2 h)

4.3 ไอโซเทอมการดูดซับ

เพื่ออธิบายกลไกการดูดซับ CV ด้วย MOPH แบบจำลองของแลงเมียร์และฟรุนดลิชได้ถูกนำมาศึกษาโดยใช้สภาวะจากผลการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นเริ่มต้นของ CV ในหัวข้อที่ 4.2.1 ซึ่งศึกษาความเข้มข้น 10 - 250 mg/L แล้วนำข้อมูลที่ได้มาศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ โดยหาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของ CV ที่ถูกดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักของตัวดูดซับและความเข้มข้น CV ที่เหลืออยู่ที่ภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิคงที่ ซึ่งความน่าเชื่อถือของแบบจำลองไอโซเทอมสามารถพิจารณาจาก R^2 ที่มีค่าใกล้เคียงกับหนึ่งมากที่สุด และกราฟแสดงความสัมพันธ์ตามสมการ (2.1) และ (2.3) แสดงในรูปที่ 4.12 และสมการ (2.2) และ (2.4) แสดงในรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ตามสมการแลงเมียร์ (ก) และฟรุนดลิช (ข) ของการดูดซับ CV ด้วยตัวดูดซับ MOPH ในเทอมของสมการเส้นตรง (สภาวะในการทดสอบ คือ ปริมาณตัวดูดซับ 0.6 g/L, pH 6, เวลาในการดูดซับ 2 h และอุณหภูมิ 25 °C)



รูปที่ 4.13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ตามสมการแลงเมียร์และฟรอนด์ลิชของการดูดซับ CV ด้วยตัวดูดซับ MOPH ในเทอมของสมการที่เป็นไม่เป็นเส้นตรง (สภาวะในการทดสอบ คือ ปริมาณตัวดูดซับ 0.6 g/L, pH 6, เวลาในการดูดซับ 2 h และอุณหภูมิ 25 °C)

จากรูปที่ 4.12 และ 4.13 พบว่าไอโซเทอมการดูดซับสอดคล้องกับสมการแลงเมียร์มากกว่าสมการฟรอนด์ลิช เนื่องจากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) ของไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์ (ตารางที่ 4.5) มีค่าเท่ากับ 0.9987 ซึ่งมีค่ามากกว่าไอโซเทอมการดูดซับของฟรอนด์ลิช สามารถอธิบายได้ว่ากระบวนการดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นแบบชั้นเดียว ไม่มีการซ้อนทับกัน (Monolayer adsorption) (Silveira *et al.*, 2014) และมีค่า q_{max} เท่ากับ 156.25 mg/g เมื่อเปรียบกับวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรประเภทอื่นๆ ดังตารางที่ 4.5 พบว่า q_{max} สูงกว่าตัวดูดซับจากเมล็ดมะละกอ เปลือกทับทิม เปลือกขุ่น เปลือกต้นสน และรากมะเขือเทศ แต่มีค่าน้อยกว่าตัวดูดซับจากเปลือกส้มโอ นอกจากนี้เมื่อนำไปคำนวณ R_L ของความเข้มข้น CV 10 - 250 mg/L มีค่าอยู่ระหว่าง 0.2118 - 0.0106 ซึ่งมีค่าอยู่ระหว่าง 0 ถึง 1 แสดงให้เห็นว่าการดูดซับเกิดขึ้นได้ดี และเมื่อพิจารณาค่า $1/n$ จากสมการฟรอนด์ลิช พบว่ามีค่าน้อยกว่า 1 แสดงให้เห็นว่าปริมาณตำแหน่งที่เกิดการดูดซับมีจำกัด (Kannan *et al.*, 2009) พารามิเตอร์ของแบบจำลองไอโซเทอมทั้งสองแบบสามารถสรุปได้ดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 พารามิเตอร์ของไอโซเทอมการดูดซับชนิดต่างๆ ของการดูดซับ CV ด้วยตัวดูดซับ MOPH (สภาวะในการทดสอบ คือ ปริมาณตัวดูดซับ 0.6 g/L, pH 6, เวลาในการดูดซับ 2 h และอุณหภูมิ 25 °C)

ตัวดูดซับ	Langmuir isotherm			Freudlich isotherm		
	q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F ((mg/g)/ (mg/L) ^{1/n_F})	n_F	R^2
เมล็ดมะละกอ (Pavan <i>et al.</i> , 2014)	85.99	0.002	0.986	0.416	1.420	0.968
เปลือกทับทิม (Silveira <i>et al.</i> , 2014)	50.21	0.070	0.974	0.830	1.730	0.929
ใบขนุน (Saha <i>et al.</i> , 2012)	43.40	2.786	0.999	5.929	8.651	0.916
เปลือกส้มโอ (Saeed <i>et al.</i> , 2010)	249.68	0.131	0.994	3.140	0.446	0.974
เปลือกต้นสน (Ahmed, 2009)	32.78	0.130	0.987	3.715	0.640	0.962
รากมะเขือเทศ (Kannan <i>et al.</i> , 2009)	94.34	0.020	0.992	10.912	0.361	0.936
MOPH	156.25	0.372	0.999	55.043	4.431	0.931

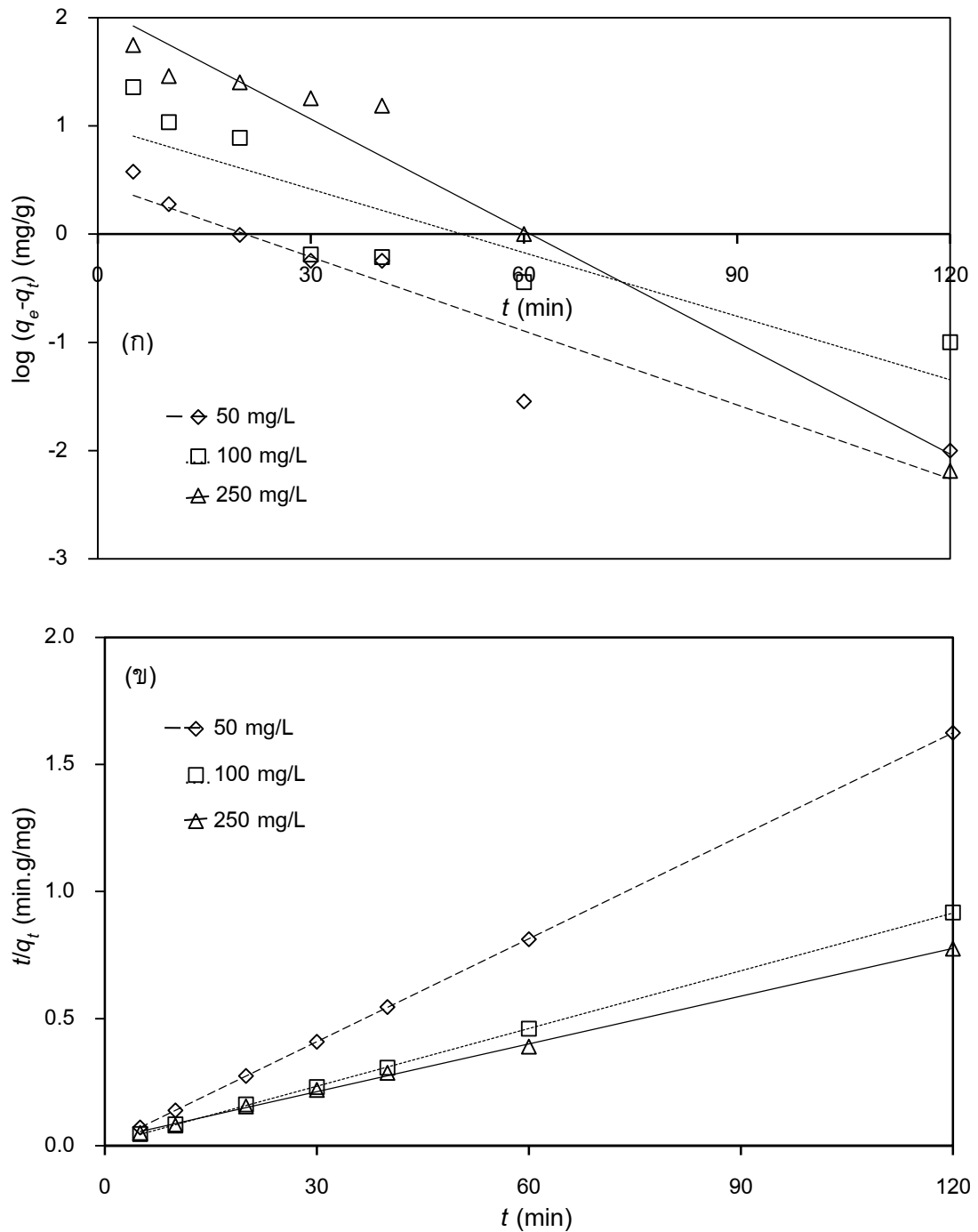
4.4 จลนศาสตร์การดูดซับ

เมื่อนำข้อมูลจากการศึกษาอิทธิพลของเวลาในการดูดซับต่อความสามารถในการดูดซับ มาสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(q_e - q_t)$ และ t ตามสมการ (2.8) และกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง t/q_t และ t ตามสมการ (2.10) กราฟดังกล่าวแสดงดังรูปที่ 4.14 (ก) และ 4.14 (ข) ตามลำดับ พบว่าสมการปฏิกิริยาอันดับสองเทียมให้ผลการวิจัยที่สอดคล้องมากกว่า สมการปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม เนื่องจากมีค่า R^2 ใกล้เคียง 1 มากกว่า พารามิเตอร์ของจลนศาสตร์การดูดซับทั้งสองสมการสรุปดังตารางที่ 4.6 ซึ่งพบว่าค่า k_2 ของ CV ความเข้มข้น 50, 100 และ 250 mg/L มีค่าเท่ากับ 0.0445, 8.25×10^{-3} และ 1.44×10^{-3} g/mg.min ตามลำดับ หรือเมื่อความเข้มข้น CV เพิ่มขึ้น ค่า k_2 ลดลง เนื่องจากเมื่อปริมาณ CV บนผิวของตัวดูดซับเพิ่มขึ้น การแพร่จะเกิดยากขึ้น ทำให้เกิดการแข่งกันระหว่างโมเลกุลสีย้อมบนผิวตัวดูดซับที่มีตำแหน่งที่เกิดการดูดซับจำนวนจำกัด (Pavan *et al.*, 2014) ดังนั้นสันนิษฐานได้ว่า

กลไกการดูดซับ CV ด้วยตัวดูดซับจาก MOPH เกิดจากอันตรกิริยาทางเคมีฟิสิกส์ (Phisico-chemical interaction) ซึ่งผลการวิจัยสอดคล้องกับการดูดซับ CV ด้วยวัสดุพวกลิกโนเซลลูโลส เช่น เมล็ดมะละกอ (Pavan *et al.*, 2014) และเปลือกทับทิม (Silveira *et al.*, 2014)

ตารางที่ 4.6 พารามิเตอร์ของสมการจลพลศาสตร์การดูดซับชนิดต่างๆ ของการดูดซับ CV ด้วยตัวดูดซับ MOPH (สภาวะในการทดสอบ คือ ปริมาณตัวดูดซับ 0.6 g/L, เวลาในการดูดซับ 2 h, ความเข้มข้นเริ่มต้นของ CV 50, 100 และ 250 mg/L, pH 6 และอุณหภูมิ 25 °C)

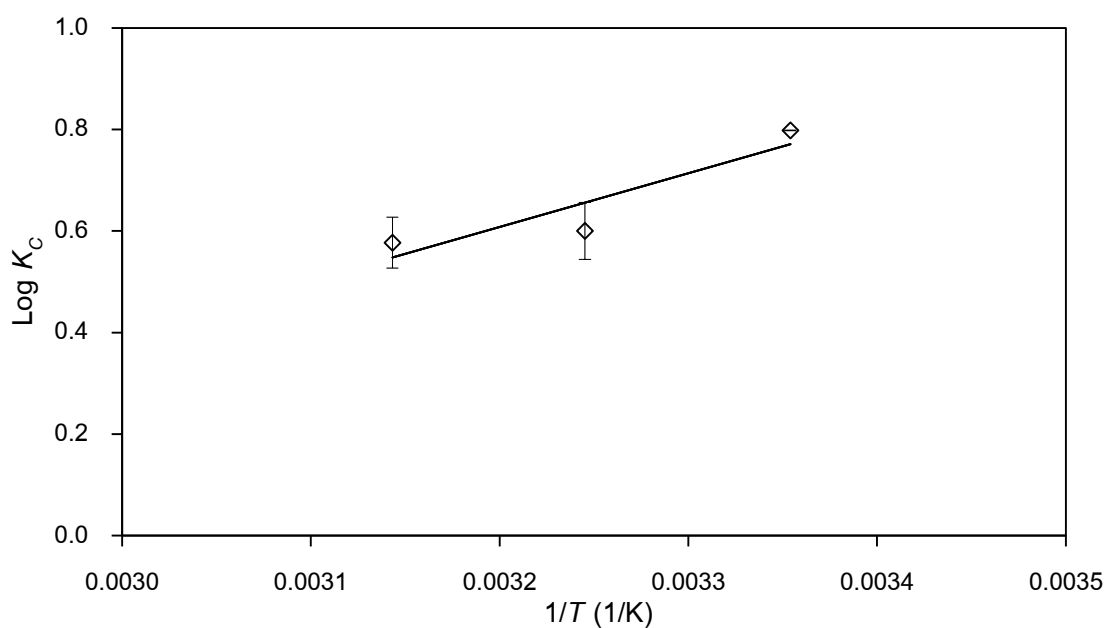
สมการ	C_o (mg/L)		
	50	100	250
q_{exp} (mg/g)	73.8500	130.8005	154.7426
<i>Pseudo-first order</i>			
k_1 (1/min)	0.0553	0.0451	0.0792
q_e (mg/g)	3.9156	10.0485	124.5948
R^2	0.8926	0.7690	0.9657
<i>Pseudo-second order</i>			
k_2 (10^{-3}) (g/mg.min)	44.5	8.25	1.44
q_e (mg/g)	74.0741	131.5789	158.7302
h_o (g/mg.min)	244.1703	142.8323	36.2812
R^2	1.000	0.999	0.998



รูปที่ 4.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ตามสมการปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (ก) และอันดับสองเทียม (ข) ของการดูดซับ CV ด้วยตัวดูดซับ MOPH ในเทอมของสมการที่เป็นเส้นตรง (สภาวะในการทดสอบ คือ ปริมาณตัวดูดซับ 0.6 g/L, ความเข้มข้นเริ่มต้น CV 50, 100 และ 250 mg/L, pH 6, เวลาในการดูดซับ 2 h และอุณหภูมิ 25 °C)

4.5 การศึกษาอุณหพลศาสตร์

อุณหพลศาสตร์ เป็นการศึกษาเพื่อทำนายการเกิดขึ้นเองได้ของกระบวนการดูดซับ โดยศึกษาอุณหภูมิตั้งแต่ 298 ถึง 318 K และสภาวะในการทดสอบ คือ ปริมาณตัวดูดซับ 0.6 g/L, ความเข้มข้น CV 50 mg/L, pH 6 และเวลาที่ใช้ในการดูดซับ 2 h เมื่อนำข้อมูลที่ได้มาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\log K_c$ และ $1/T$ ตามสมการที่ (2.14) แสดงดังรูปที่ 4.15 สามารถคำนวณหาค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี และการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีจากความชันและจุดตัดของสมการ นอกจากนั้นยังสามารถคำนวณการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์เฉลี่ยจากสมการ (2.13) ค่าพารามิเตอร์ทางอุณหพลศาสตร์สามารถสรุปดังตารางที่ 4.7 พบว่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีเท่ากับ -20.24 kJ/mol แสดงให้เห็นว่ากระบวนการดูดซับเป็นการคายความร้อน การลดอุณหภูมิจะเพิ่มความสามารถในการดูดซับ ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาปัจจัยของอุณหภูมิจากงานวิจัยที่เตรียมตัวดูดซับจากไบชนุน สำหรับการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์เฉลี่ยมีค่าเท่ากับ -4.55 kJ/mol ซึ่งมีค่าติดลบ แสดงให้เห็นว่ากระบวนการดูดซับสามารถเกิดขึ้นเองได้ (Shakoor and Nasar, 2018)



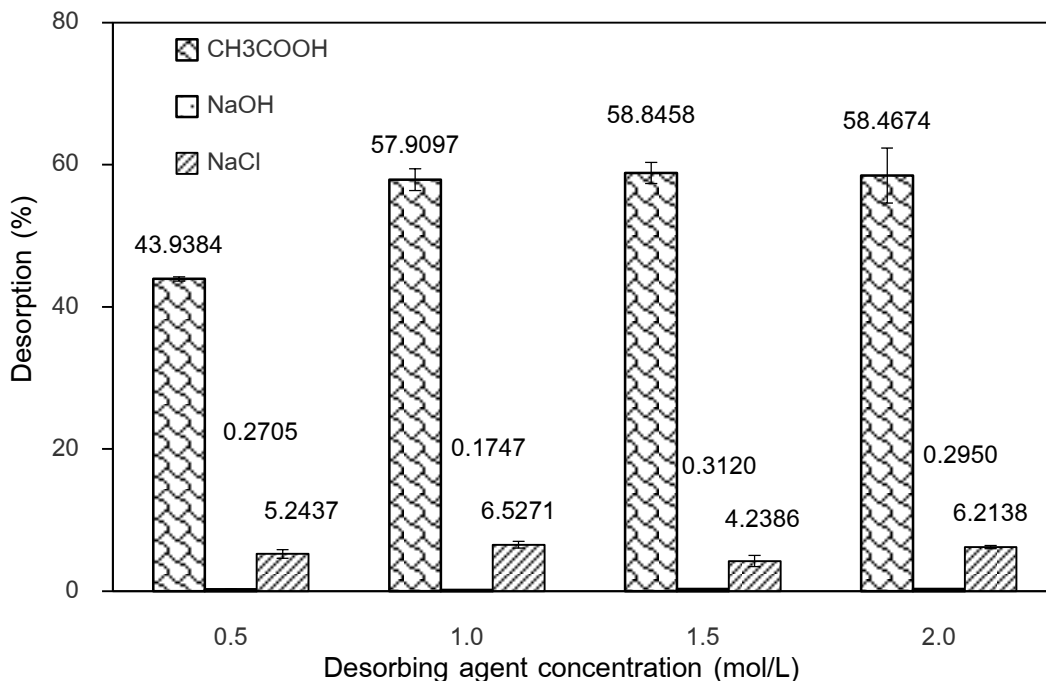
รูปที่ 4.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ตามสมการแวนต์ฮอฟฟ์ของการดูดซับ CV (สภาวะในการทดสอบ คือ ปริมาณตัวดูดซับ 0.6 g/L, ความเข้มข้นเริ่มต้นของ CV 50 mg/L, pH 6 และเวลาในการดูดซับ 2 h)

ตารางที่ 4.7 ค่าพารามิเตอร์ทางอุณหพลศาสตร์ของการดูดซับ CV ด้วยตัวดูดซับ MOPH (สภาวะในการทดสอบ คือ ปริมาณตัวดูดซับ 0.6 g/L, ความเข้มข้นเริ่มต้น CV 50 mg/L, pH 6 และเวลาในการดูดซับ 2 h)

ตัวดูดซับ	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	ΔG° (kJ/mol)		
			25°	35°	45°
ไบชนุน	-110.50	-292.3800	-24.87	-21.46	-19.01
MOPH	-20.24	-0.0051	-4.55	-3.54	-3.51

4.6 การศึกษากระบวนการคายการดูดซับ

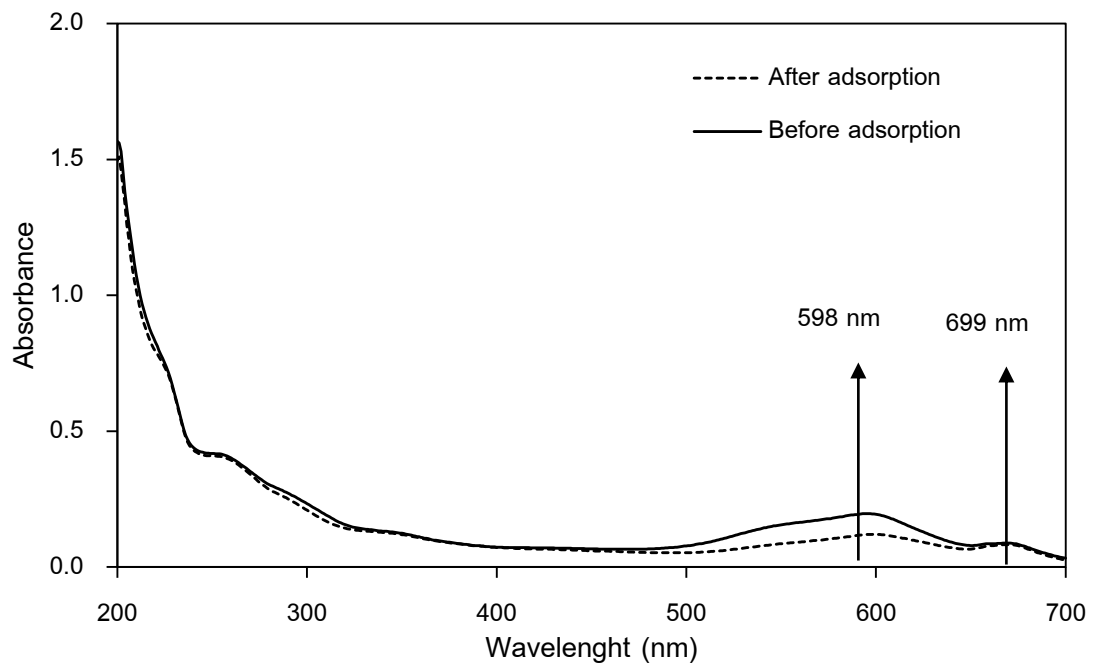
การศึกษากระบวนการคายการดูดซับ เป็นการศึกษาเพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการนำตัวดูดซับมาใช้ซ้ำ โดยสารที่ใช้สำหรับการคายการดูดซับที่ได้ทำการศึกษามี 3 ชนิด ได้แก่ สารละลาย CH_3COOH , NaOH และ NaCl ที่มีความเข้มข้น 0.5, 1.0, 1.5 และ 2.0 M ผลการวิจัยแสดงดังรูปที่ 4.16 พบว่าเมื่อเปรียบเทียบชนิดของสารที่ใช้ในการคายการดูดซับทั้ง 3 ชนิด การคายการดูดซับด้วยสารละลาย CH_3COOH ให้ร้อยละการคายการดูดซับสูงสุด และสารละลาย NaCl ให้ร้อยละการคายการดูดซับรองลงมา ส่วนการคายการดูดซับด้วยสารละลาย NaOH มีร้อยละการคายการดูดซับน้อยมากไม่ถึงร้อยละ 1 โดยที่สารละลาย CH_3COOH ความเข้มข้น 1 M ให้ร้อยละการคายการดูดซับสูงสุดถึงร้อยละ 57.91 และเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นจนถึง 2 M ไม่ทำให้ร้อยละการคายการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งผลการวิจัยสอดคล้องกับการดูดซับ CV ด้วยเมล็ดมะละกอ (Pavan *et al.*, 2014) และเปลือกต้นสน (Ahmad, 2009) เมื่อใช้ CH_3COOH ความเข้มข้น 1 M ให้ร้อยละการคายการดูดซับสูงสุด นอกจากนี้ยังสอดคล้องกับผลการศึกษา pH พบว่าการดูดซับจะเริ่มเกิดขึ้นได้ดีตั้งแต่ pH เท่ากับ 6 นั้นหมายความว่า การคายการดูดซับจะเกิดขึ้นได้ดีในสภาวะที่เป็นกรด (Pavan *et al.*, 2014) ซึ่ง CH_3COOH ที่ใช้ในการ ศึกษา มี pH ในช่วง 2.20 – 2.52



รูปที่ 4.16 ผลของสารที่ใช้ในการคายการดูดซับชนิดต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อการคายการดูดซับ (สภาวะในการทดสอบ คือ ปริมาณตัวดูดซับที่มี CV 0.52 g/L, ความเข้มข้นเริ่มต้นสารที่ใช้ในการคายการดูดซับ 0.5 - 2 M, เวลาในการคายการดูดซับ 2 h และอุณหภูมิ 25 °C)

4.7 การศึกษาประสิทธิภาพสีย้อม

ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาแนวโน้มสำหรับการนำตัวดูดซับที่เตรียมจาก MOPH ไปใช้งานได้จริงหรือประยุกต์ใช้ในทางอุตสาหกรรม จึงได้มีการนำน้ำเสียที่มีการปนเปื้อนสีย้อมมาทำการศึกษา โดยสภาวะในการทดสอบคือ ปริมาณตัวดูดซับ 0.6 g/L, เวลาในการดูดซับ 2 h และอุณหภูมิ 25 °C ผลการวิจัยสามารถแสดงดังในรูปที่ 4.17 พบว่า UV สเปกตรัมของน้ำเสียดังกล่าวปรากฏความยาวคลื่นสูงสุด 2 ค่า คือ 598 และ 699 nm ซึ่งความยาวคลื่นเท่ากับ 598 nm มีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นสูงสุดของ CV ที่มีค่าเท่ากับ 590 nm และเมื่อนำไปคำนวณจะได้ร้อยละการดูดซับเท่ากับ 39.11 และค่า q เท่ากับ 39.827 g/g การดูดซับสีย้อมจากน้ำเสียให้ค่าการดูดซับต่ำกว่าการดูดซับสีย้อมชนิด CV อาจเป็นไปได้ว่าสีย้อมจากน้ำเสียเป็นสีย้อมต่างชนิดกับ CV นอกจากนี้ในน้ำเสียประกอบด้วยสีย้อมหลายชนิดรวมทั้งสารเคมีบางชนิดที่ใช้ในการทำผ้าบาติก เช่น ซีนีล โซเดียมซิลิเกต โซเดียมคาร์บอเนต เป็นต้น (Noomeun, 2557) องค์ประกอบเหล่านี้สามารถดูดซับด้วย MOPH เป็นสาเหตุให้จำนวนของตำแหน่งที่เกิดการดูดซับถูกจำกัด



รูปที่ 4.17 UV-VIS สเปกตร้าของ (—) สีย้อมที่ปนเปื้อน CV ก่อนและ (---) หลังผ่านการดูดซับด้วยตัวดูดซับ MOPH

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้เตรียมตัวดูดซับจาก MOPH ซึ่งเป็นวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร เพื่อลดต้นทุนการผลิต ตัวดูดซับที่เตรียมได้มีขนาดเท่ากับ $28.35 \pm 21.77 \mu\text{m}$ และตัวดูดซับได้ถูกนำมาศึกษาประสิทธิภาพในการดูดซับ CV และน้ำเสียที่ปนเปื้อนสีย้อม รวมถึงความสามารถในการนำตัวดูดซับมาใช้ซ้ำ ซึ่งมี 2 ขั้นตอนหลัก สามารถสรุปได้ดังนี้

5.1 การเตรียมและศึกษาสมบัติของตัวดูดซับ

ตัวดูดซับที่เตรียมได้จากการปรับสภาพมีสีจางลง เนื่องจากมีการกำจัดลิกนิน และสารที่ไม่ใช่เซลลูโลสบางส่วนในระหว่างกระบวนการปรับสภาพ แล้วนำมาศึกษาสมบัติต่างๆ พบว่าจากการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR และสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA สามารถยืนยันการมีเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ซึ่งสามารถเกิดอันตรกิริยากับ CV ได้ นอกจากนี้ค่าพื้นที่ผิว BET ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ $2.0967 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.00945 \text{ cm}^3/\text{g}$ และ 66.268 \AA ตามลำดับ รวมถึงผลจากการศึกษาฐานานวิทยา พบว่าผิวตัวดูดซับขรุขระขึ้น และเพิ่มรูพรุนมากขึ้นหลังการปรับสภาพ แสดงให้เห็นว่าเหมาะแก่การนำมาใช้ในการดูดซับ CV และค่า pH_{pzc} ที่ได้จากเทคนิค Drift method มีค่าเท่ากับ 5.1 ซึ่งน้อยกว่า pH ของสารละลาย CV แสดงให้เห็นว่าตัวดูดซับมีประจุเป็นลบ เมื่อนำมาดูดซับกับ CV ซึ่งมีประจุเป็นบวก ทำให้สามารถเกิดอันตรกิริยากับ CV ได้

5.2 การศึกษาประสิทธิภาพของการดูดซับและการคายการดูดซับ

จากงานวิจัยพบว่าสภาวะในการดูดซับที่เหมาะสม คือ ปริมาณตัวดูดซับ 0.03 g ความเข้มข้นเริ่มต้นของ CV 50 mg/L เวลาในการดูดซับ 2 h pH 6 และอุณหภูมิ $25 \text{ }^\circ\text{C}$ แล้วเมื่อนำสภาวะดังกล่าวมาศึกษาไอโซเทอมและจลนพลศาสตร์การดูดซับ พบว่าสอดคล้องกับไอโซเทอมแบบแลงเมียร์ ค่า q_{max} เท่ากับ 156.25 mg/g ซึ่งมีค่าสูงเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรประเภทอื่นๆ และสอดคล้องกับจลนพลศาสตร์การดูดซับแบบ Pseudo-second order ผลจากการศึกษาอุณหพลศาสตร์ พบว่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีเท่ากับ -20.24 kJ/mol และพลังงานอิสระของกิบส์เฉลี่ยเท่ากับ -4.55 kJ/mol แสดงให้เห็นว่ากระบวนการดูดซับเป็นกระบวนการคายความร้อนและสามารถเกิดขึ้นเองได้

เมื่อนำตัวดูดซับหลังการดูดซับมาศึกษาประสิทธิภาพในการนำมาใช้ซ้ำด้วยสารที่ใช้ในการคายการดูดซับ พบว่าสารละลาย CH_3COOH ความเข้มข้น 1 M ให้ร้อยละการคายซับสูงสุดเท่ากับ 57.91 ส่วนสารละลาย NaCl และ NaOH ให้ร้อยละการคายการดูดซับน้อย แสดงให้เห็นว่าตัวดูดซับ MOPH สามารถนำมาใช้ซ้ำได้ด้วยสารละลาย CH_3COOH และเมื่อนำไปดูดซับน้ำเสียที่มีการปนเปื้อนสีข้อมพบว่าร้อยละการดูดซับและ q เท่ากับ 39.11 และ 39.827 g/g

ผลจากงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าตัวดูดซับที่เตรียมจาก MOPH มีประสิทธิภาพการดูดซับสูง และสามารถนำไปดูดซับน้ำเสียที่มีการปนเปื้อนสีข้อมได้ นอกจากนั้นสามารถนำตัวดูดซับกลับมาใช้ซ้ำได้อีก ซึ่งสามารถประยุกต์ใช้สำหรับการบำบัดน้ำเสียที่มีการปนเปื้อนสีข้อมได้

บรรณานุกรม

- ชัยยศ ตั้งสถิตกุลชัย. 2554. กระบวนการดูดซับสาร. สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี: นครราชสีมา.
- เดชา ฉัตรศิริเวช. 2552. กระบวนการดูดซับ. พิมพ์ครั้งที่ 1. สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย: กรุงเทพมหานคร.
- พิเชษฐ์ หนูหมื่น. 2557. การดูดซับสีในน้ำเสียจากกระบวนการผ้าบาติกด้วยอิฐมอญบด. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์: สงขลา.
- เฟื่องฟ้า อุ่ณอบ. 2559. วัสดุและกระบวนการดูดซับสำหรับการบำบัดน้ำ. พิมพ์ครั้งที่ 2. สำนักพิมพ์ไอดีเอสเตอร์เลีย: กรุงเทพมหานคร.
- รัฐศักดิ์ พลสิงห์. 2552. มะรุมพืชหมักจรรยาสมมุไพครอบจักรวาล. วารสารกสิกร. 82(2) : 61-68.
- รวินิภา ศรีมูล. 2559. การบำบัดสีย้อมในน้ำเสียด้วยกระบวนการดูดซับ. วารสารวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยขอนแก่น. 44(3) : 419-434.
- วรวิทย์ จันท์สุวรรณ. 2558. ประสิทธิภาพการดูดซับไอออนตะกั่วจากสารละลายโดยใช้อิฐมวลเบาเป็นตัวดูดซับ. วิทยานิพนธ์คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนคร: กรุงเทพมหานคร.
- เสาวภา ไวยสุศรี. 2558. การกำจัดฟอสเฟตในน้ำเสียโดยการดูดซับด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมออกไซด์จากเปลือกไข่ไก่. วิทยานิพนธ์มหาวิทยาลัยธุรกิจบัณฑิต: กรุงเทพมหานคร.
- Adsorption of Rhodamine B on Commercial Activated Carbon and Activated Carbon Obtained from Pericarp of Rubber Fruit, Fareeda Hayeeye, A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science in Physical Chemistry Pr. 2010.
- Ahmad, R. Studies on Adsorption of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution onto Coniferous Pinus Bark Powder (CPBP). *J. Hazard. Mater.* 2009, 171(1–3), 767–773.
- Chakraborty, S.; Chowdhury, S.; Saha, P. Das. Insight into Biosorption Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics of Crystal Violet onto *Ananas Comosus* (Pineapple) Leaf Powder. *Appl. Water Sci.* 2012, 2(2), 135–141.

- Chinniagounder, T.; Shanker, M.; Nageswaran, S. Adsorptive Removal of Crystal Violet Dye Using Agricultural Waste Cocoa (*Theobroma Cacao*) Shell. *Res. J. Chem. Sci.* 2011, 1(7), 38–45.
- Kartina ABDUL KARIM, S.; Asli, M.A.; Hajjiah ISMAIL, S. Removal of Crystal Violet Dye Using Sugarcane Fiber. *Trans. Sci. Technol.* 2015, 2(2), 11–15.
- Kannan, C.; Buvaneswari, N.; Palvannan, T. Removal of Plant Poisoning Dyes by Adsorption on Tomato Plant Root and Green Carbon from Aqueous Solution and Its Recovery. *Desalination* 2009, 249(8), 1132–1138.
- Kant, A.; Gajjon, P.; Nadeem, U. Adsorption Equilibrium and Kinetics of Crystal Violet Dye from Aqueous Media onto Waste Material. 2014, 3, 1–13.
- Kituyi, J. L.; Foulkes, M.; Worsfold, P.; Ongulu, R. A.; Kiplagat, A.; Gachanja, A. Efficiency of Pre-Treated Moringa Oleifera for the Removal of Cd²⁺ and Zn²⁺ ions from Wastewaters. *Ecohydrol. Hydrobiol.* 2013, 13(4), 267–271.
- Lehman, N.; Phengthai, R.; Chinpa, W. Effect of Moringa Oleifera Pod Husk Fibers on the Properties of Gelatin-Based Biocomposite. *J. Polym. Environ.* 2018, 26(4), 1405–1414.
- Madrakian, T.; Afkhami, A.; Ahmadi, M. Adsorption and Kinetic Studies of Seven Different Organic Dyes onto Magnetite Nanoparticles Loaded Tea Waste and Removal of Them from Wastewater Samples. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2012, 99, 102–109.
- Masoumi, A.; Hemmati, K.; Ghaemy, M. Low-Cost Nanoparticles Sorbent from Modified Rice Husk and a Copolymer for Efficient Removal of Pb(II) and Crystal Violet from Water. *Chemosphere* 2016, 146, 253–262.
- Matouq, M.; Jildeh, N.; Qtaishat, M.; Hindiyeh, M.; Al Syouf, M. Q. The Adsorption Kinetics and Modeling for Heavy Metals Removal from Wastewater by Moringa Pods. *J. Environ. Chem. Eng.* 2015, 3(2), 775–784.
- Miyah, Y.; Lahrichi, A.; Idrissi, M.; Boujraf, S.; Taouda, H.; Zerrouq, F. Assessment of Adsorption Kinetics for Removal Potential of Crystal Violet Dye from Aqueous Solutions Using Moroccan Pyrophyllite. *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci.* 2017, 23, 20–28.

- Mnisi, R. L.; Ndibewu, P. P. Surface and Adsorptive Properties of Moringa Oleifera Bark for Removal of V(V) from Aqueous Solutions. *Environ. Monit. Assess.* 2017, 189 (12), 606.
- Pavan, F. A.; Camacho, E. S.; Lima, E. C.; Dotto, G. L.; Branco, V. T. A.; Dias, S. L. P. Formosa Papaya Seed Powder (FPSP): Preparation, Characterization and Application as an Alternative Adsorbent for the Removal of Crystal Violet from Aqueous Phase. *J. Environ. Chem. Eng.* 2014, 2(1), 230–238.
- Pawongrat Ratchapol. Pretreatment Processes for Enhancing the Efficiency of Ethanol Production from Lignocellulosic Agricultural Wastes. 2015, 1(2), 143–157.
- Rai, P.; Gautam, R. K.; Banerjee, S.; Rawat, V.; Chattopadhyaya, M. C. Synthesis and Characterization of a Novel SnFe₂O₄@Activated Carbon Magnetic Nanocomposite and Its Effectiveness in the Removal of Crystal Violet from Aqueous Solution. *J. Environ. Chem. Eng.* 2015, 3(4), 2281–2291.
- Reddy, D. H. K.; Ramana, D. K. V.; Sessaiah, K.; Reddy, A. V. R. Biosorption of Ni(II) from Aqueous Phase by Moringa Oleifera Bark, a Low Cost Biosorbent. *Desalination* 2011, 268(1–3), 150–157.
- Saeed, A.; Sharif, M.; Iqbal, M. Application Potential of Grapefruit Peel as Dye Sorbent: Kinetics, Equilibrium and Mechanism of Crystal Violet Adsorption. *J. Hazard. Mater.* 2010, 179(1–3), 564–572.
- Sci, K. K. U. Dyes Treatment in Wastewater Using Adsorption Processes. 2016, 44(3), 419–434.
- Shakoor, S.; Nasar, A. Adsorptive Decontamination of Synthetic Wastewater Containing Crystal Violet Dye by Employing Terminalia Arjuna Sawdust Waste. *Groundw. Sustain. Dev.* 2018, 7, 30–38.
- Silveira, M. B.; Pavan, F. A.; Gelos, N. F.; Lima, E. C.; Dias, S. L. P. Punica Granatum Shell Preparation, Characterization, and Use for Crystal Violet Removal from Aqueous Solution. *Clean - Soil, Air, Water* 2014, 42(7), 939–946.

ภาคผนวก

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล นายอดิศักดิ์ ศิริรักษ์
 รหัสประจำตัวนักศึกษา 5910220083
 วุฒิกการศึกษา

วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิทยาศาสตร์บัณฑิต (วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2556

ทุนการศึกษา

- ทุนอุดหนุนการศึกษา เป็นผู้ช่วยวิจัย (Research Assistant) ปีการศึกษา 2559 คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ สัญญาเลขที่ 1-2559-02-014

- ทุนอุดหนุนการวิจัยวิทยานิพนธ์ ประจำปีงบประมาณ 2560 บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

Adisak Keereeruk, Watchanida Chinpa. (2018). **Study of low cost adsorbent from waste natural fiber for removal of crystal violet dye.** Pure and Applied Chemistry International Conference 2018 (PACCON 2018). February 7th-9th 2018, International Convention Center, Hat Yai, Songkhla, Thailand. PO.128-131.



Study of low cost adsorbent from waste natural fiber for removal of crystal violet dye

Adisak Keereseuk, Watchanida Chinpa*

Department of Materials and Science Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University,

Hat Yai, Songkhla 90110, Thailand

*E-mail: watchanida.c@psu.ac.th

Abstract:

Crystal violet (CV) is a dye that is widely used in the textile industry. It does not decompose easily. CV is carcinogenic, that poses a risk to human and animal health when discharged in wastewater. The removal of the dye from wastewater can be achieved effectively by adsorption processes. In this work, an adsorbent from agricultural waste, *Moringa oleifera* pod husk (MOPH), was studied as an alternative sorbent for the removal of the CV from water. Fourier transform infrared spectra (FT-IR) revealed that MOPH consists of cellulose, hemicelluloses and lignin, which provide its ability to bind with the CV. Batch adsorption at 25 °C determined the equilibrium time for CV adsorption using the developed adsorbent. The results showed that the percentage of removal was 81% within 15 minutes and the maximum adsorption capacity was 126 mg/g. The experimental results indicated that the MOPH is a promising adsorbent for the CV removal and wastewater treatment applications.

1. Introduction

Wastewater containing organic compounds and dyes is one of the main problems affecting the environment and the quality of human life.^{1,2} Although, the concentration of dyes in wastewater derived from the textile industry is low,¹ these dyes are highly toxic, carcinogenic and decompose slowly. Hence, it is necessary to treat wastewater from dyeing processes before disposal.¹⁻³

Crystal violet (CV), also called gentian violet, is widely used in the textile industry and in the manufacture of printing inks and paints.⁴ It also can be used as the active ingredient in Gram's stain and other biological stains.⁴

Nowadays, there are several methods of removing dye. These methods include membrane filtration, liquid-liquid extraction, oxidation, flocculation, precipitation and electrochemical filtration.³⁻⁵ Adsorption is one method that attracts attention due to its easy process, versatility, low cost, and effectiveness. It can be used successfully for the removal of dyes and pigments from aqueous solution.^{1,3} Activated carbon (AC)

is one of the most efficient adsorbents; however, it has limitations due to its high cost.¹

Recently, many researchers have focused on the search for cheaper and more efficient adsorbents to substitute for AC.³ Agricultural wastes, including palm kernel fiber,² formosa papaya seed powder,³ jack fruit leaf,⁴ tomato root,⁵ and pomegranate shell⁶ are promising materials to be used as adsorbents since their major component, lignocellulosic material, can bond with cationic dyes. Moreover, they are cheap, abundant, and degradable.

Moringa oleifera (MO), from the family *Moringaceae*,⁷ is very useful in medicine and nutrition.⁸ After the oil has been extracted from MO seeds, the residues, such as the empty fruit pods and seed husks, become waste.⁹ Various parts of MO such as bark,⁷ seed,¹⁰ and pod¹¹ were used as adsorbents for the removal of metal ions. However, the use of MO pod husk (MOPH) as an adsorbent for dye removal has not been reported.

This work fills that gap by applying the MOPH as an alternative adsorbent for

the removal of CV dye. First, the chemical functional groups of the MOPH were identified by FTIR and then the effect of contact time on the % removal and adsorption capacities was studied to determine the equilibrium time for the CV adsorption.

2. Materials and Methods

2.1 Adsorbate

Crystal violet dye (CV) was purchased from laboratory chemicals and used without purification. The dye solution was prepared by dissolving an accurately measured amount of dye in distilled water and then diluting as needed. The chemical structure is shown in Figure 1 and also the physical and chemical properties of CV are given in Table 1.

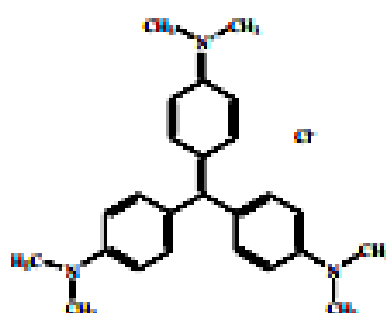


Figure 1. The chemical structure of CV³

Table 1. The physical and chemical properties of CV¹²

Properties	Values
Generic name	Basic violet (10 BV 10)
C.I. number	42555
Abbreviation	10 (BV10)
Molecular formula	C ₂₅ H ₃₀ N ₇ Cl
Molecular weight	408
λ_{max} (nm)	586
Chemical name (IUPAC)	Hexamethyl pararosaniline chloride

2.2 Adsorbent preparation

The MOPH was used as the adsorbent in this study and was collected from the local market. The husks were dried under sunlight and cut into small pieces before pretreatment by immersion in water at 50 °C. After pretreatment, the MOPH was

dried in an oven at 60 °C. It was then ground and sieved through a 250 µm sieve to obtain fine particles.

2.3 Adsorbent characterization

The chemical functional groups of MOPH were identified by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy (Bruker Company, Germany). The wave numbers used were in the range of 4000 - 600 cm⁻¹.

2.4 Adsorption studies

Batch adsorption studies were performed to obtain the equilibrium data. Adsorption experiments were carried out in 120 mL sample bottles with 50 mL of initial CV concentration of 60 mg/L. An amount (0.02 g) of adsorbent dose was added into the solution. The sample bottles were shaken in a shaker at 200 rpm for 10, 20, 30, 40, 60, 120, and 180 min at a temperature of 25 °C. Afterwards, the adsorbent was separated from the dye solution by centrifugation at 3000 rpm. The remaining dye in the solution was then determined using a UV-Vis spectrophotometer (UV 1601) at maximum wavelength of 586 nm. The percentages of CV removal and adsorption capacities (q) were obtained by equations (1) and (2), respectively.

$$\% \text{Removal} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (2)$$

where C_0 and C_t are respectively the initial concentration and concentration at any time of CV (mg/L), m is the amount of adsorbent (g) and V is the volume of CV solution (L).

3. Results and Discussion

3.1 Characterization of the adsorbent

The presence of functional groups on the MOPH adsorbent was determined by FTIR. The spectrum of the MOPH adsorbent is shown in Figure 2. The absorption band at 3415 cm⁻¹ and 2925 cm⁻¹ can be assigned to the stretching of -OH groups bound to the methyl group (C-OH) of cellulose. The band

observed at 1728 cm^{-1} was assigned to a carbonyl band (C=O) of unionized carboxylate stretching of carboxylic acid in hemicellulose.⁶ Moreover, the presence of the characteristic absorption bands around 1235 and 1160 cm^{-1} was attributed to ether, ester or phenol groups present in lignin.³ The FT-IR spectrum indicated the presence of functional groups of -OH, COO⁻, C-O, and C=O that could be responsible for the interaction between the MOPH adsorbent and the CV dye.

It was also found that after adsorption process, the appearance of new strong band observed at 1583 cm^{-1} could be attributed to the C-N group of CV dye.³

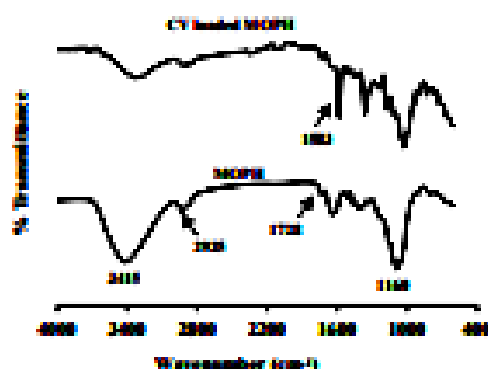


Figure 2. FT-IR spectrum of adsorbent and CV loaded adsorbent

3.2 Study of crystal violet adsorption by MOPH

Images of solutions before and after adsorption of CV by MOPH are shown in Figure 3. After adsorption, the color changed from blue-violet to a brighter blue within 15 minutes and the color of the CV solution did not change when contact time was increased.

This result indicated that adsorption of CV by MOPH had occurred.

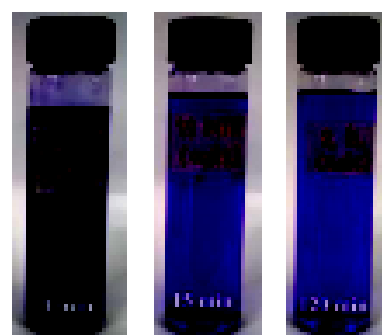


Figure 3. Images of solutions before and after adsorption of CV by MOPH (Conditions: initial CV concentration 60 mg/L , adsorbent dose 0.02 g/50 mL , temperature $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ with different contact times)

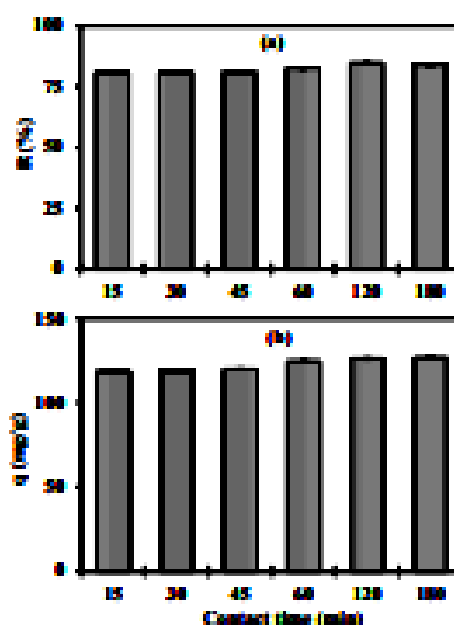


Figure 4. The percentage of removal (a) and adsorption capacities (b) of CV by MOPH (Conditions: initial CV concentration 60 mg/L , adsorbent dose 0.02 g/50 mL , temperature $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ with different contact times)

The influence of contact time on CV adsorption by the MOPH adsorbent in the batch adsorption study is shown in Figure 4. The results in Figure 4a demonstrated that the percentage of removal