



การเตรียมวัสดุเชิงประกอบชีวภาพฐานพอลิแลกไทด์เพื่อประยุกต์ใช้
ในการบำบัดน้ำเสีย
Preparation of Polylactide-based Biocomposite Applied to
Wastewater Treatment

ศศิมาภรณ์ อำพวัน
Sasimaporn Ampawan

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

2566

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์



การเตรียมวัสดุเชิงประกอบชีวภาพฐานพอลิแลกไทด์เพื่อประยุกต์ใช้
ในการบำบัดน้ำเสีย
Preparation of Polylactide-based Biocomposite Applied to
Wastewater Treatment

ศศิมาภรณ์ อำพวัน
Sasimaporn Ampawan

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

2566

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์ การเตรียมวัสดุเชิงประกอบชีวภาพฐานพอลิแลกไทด์เพื่อประยุกต์ใช้ในการบำบัดน้ำเสีย

ผู้เขียน นางสาวศศิมาภรณ์ อ่ำพวัน

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

คณะกรรมการสอบ

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร. วัชนิดา ชินผา)

.....ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. วลัยพร ปฤษณารุณ เอื้อใจ)

.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. วัชนิดา ชินผา)

.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. สิริัญญา จันทักษ์)

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชวนพิศ ขาวคง)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์

.....
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กวินพัฒน์ สิริกานต์โสภณ)
รักษาการแทนคณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้มาจากการศึกษาวิจัยของนักศึกษาเอง และได้แสดงความขอบคุณบุคคลที่มีส่วนช่วยเหลือแล้ว

ลงชื่อ

(รองศาสตราจารย์ ดร. วัชนิดา ชินผา)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ลงชื่อ

(นางสาวศศิมาภรณ์ อำพวัน)

นักศึกษา

ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้ไม่เคยเป็นส่วนหนึ่งในการอนุมัติปริญญาในระดับใดมาก่อน และ
ไม่ได้ถูกใช้ในการยื่นขออนุมัติปริญญาในขณะนี้

ลงชื่อ

(นางสาวศศิมาภรณ์ อ่ำพวัน)

นักศึกษา

ชื่อวิทยานิพนธ์ การเตรียมวัสดุเชิงประกอบชีวภาพฐานพอลิแลกไทด์เพื่อประยุกต์ใช้ในการบำบัดน้ำเสีย

ผู้เขียน นางสาวศศิมาภรณ์ อำพวัน

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์

ปีการศึกษา 2566

บทคัดย่อ

ตัวดูดซับที่มีลักษณะเป็นผงเป็นที่นิยมใช้อย่างกว้างขวางเนื่องจากมีประสิทธิภาพในการดูดซับที่ดี แต่การใช้งานไม่ค่อยสะดวก ดังนั้นในงานวิจัยนี้ได้พัฒนาตัวดูดซับเชิงประกอบชีวภาพฐานพอลิแลกไทด์ (Polylactide, PLA) ที่ใช้งานง่าย และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยได้เตรียมตัวดูดซับเชิงประกอบชีวภาพในรูปแบบเมมเบรนและเม็ดด้วยเทคนิคการแยกเฟส เพื่อใช้ในการกำจัดสีชนิดประจุบวกออกจากน้ำ โดยในขั้นตอนแรกได้ดัดแปรเส้นใยที่สกัดได้จากของเหลือทิ้งทางการเกษตร ได้แก่ ทะลายปาล์มเปล่า (Empty fruit bunch, EFB) และใบตะไคร้ (Lemongrass leaf, LGL) ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (Maleic anhydride, MAH) ทำให้เส้นใยดัดแปร (Modification of Microfiber, MEFB) และ (Modified lemon glass leaves, MLGL) ที่มีหมู่คาร์บอกซิลที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับสีประจุบวกเมทิลีนบลู (Methylene blue, MB) ขั้นตอนที่สองเป็นการนำเส้นใยดัดแปรอนุภาคขนาดเล็กที่ได้ร่วมกับพอลิเมอร์ชีวภาพเพื่อให้อยู่ในรูปแบบเมมเบรนและเม็ดที่ใช้งานได้ง่ายขึ้น

การเตรียมตัวดูดซับเชิงประกอบชีวภาพในรูปแบบเมมเบรนเตรียมจากพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และพอลิบิวทิลีนอะดิเพต-โค-เทเรฟทาเลท (Poly (butylene adipate-co-terephthalate, PBAT) และเติมเส้นใยดัดแปร MEFB จากการวิจัยพบว่า การเติม MEFB ร่วมกับ PLA และ PBAT สามารถเตรียมเมมเบรนเชิงประกอบชีวภาพ PLA/PBAT-MEFB ที่มีสามารถโค้งงอได้ นอกจากนี้เมมเบรนเชิงประกอบชีวภาพยังมีความเป็นรูพรุน มีความชอบน้ำและดูดซึมน้ำได้มากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนผสม PLA/PBAT ที่ไม่ได้เติม MEFB จากสมบัติดังกล่าวทำให้เมมเบรนเชิงประกอบมีความสามารถในการดูดซับสี MB ด้วยวิธีการดูดซับแบบแบทช์ได้มากกว่าเมมเบรนผสม นอกจากนี้เมื่อนำเมมเบรนเชิงประกอบมาทดสอบการดูดซับด้วยการกรองผ่านเมมเบรน (Filtration adsorption หรือ Dynamic adsorption) พบว่าเมมเบรนเชิงประกอบมีค่าการไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน (Water flux) เท่ากับ $1214 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ซึ่งมากกว่าเมมเบรนผสมที่มีค่าการไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนเพียง $371 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ และยังพบว่าเมมเบรนเชิงประกอบสามารถกรองแยกสี MB ได้ร้อยละ 97.2 ในขณะที่เมมเบรนผสมสามารถกำจัดสีได้เพียงร้อยละ 58.7 การเติม MEFB ในเนื้อพอลิเมอร์สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการกรองแยกสี MB เนื่องจากหมู่คาร์บอกซิลของ MEFB สามารถเกิดอันตรกิริยากับประจุบวกของสีย้อมได้ดี เมื่อนำเมมเบรนมากรองสารละลายผสมระหว่างสี

ประจุบวก MB และสีประจุลบเมทิลออเรนจ์ (Methyl orange, MO) พบว่าเมมเบรนเชิงประกอบดูดซับสีประจุบวกอย่างรวดเร็ว และปล่อยให้สีย้อมประจุลบไหลผ่านเมมเบรนไปพร้อมกับน้ำได้อย่างสมบูรณ์ เนื่องจากเมมเบรนเชิงประกอบและสี MO มีประจุเหมือนกัน ทำให้เกิดแรงผลักทางไฟฟ้าสถิต (Electrostatic repulsion) นอกจากนี้เมมเบรนเชิงประกอบชีวภาพสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้ 5 รอบ โดยเมมเบรนยังคงประสิทธิภาพการกรองสี MB ได้มากกว่าร้อยละ 95

ตัวดูดซับเชิงประกอบชีวภาพรูปแบบเม็ด (Biocomposite adsorbent bead) จากของผสมระหว่าง PLA และเส้นใยตัดแปรรูป MLGL (PLA-MLGL bead) ถูกเตรียมได้จาก 2 วิธี คือ การเตรียมเม็ดดูดซับแบบ Post modification (PM) และแบบ One pot (OP) ผลการศึกษาลักษณะเฉพาะของเม็ดดูดซับจาก 2 วิธี ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) พบว่าผิวของเม็ดดูดซับเชิงประกอบ PLA-MLGL ที่เตรียมแบบ OP มีรูพรุนที่ผิวที่มีขนาดใหญ่กว่าเม็ดดูดซับที่เตรียมแบบ PM และที่ผิวยังพบเส้นใย MLGL ในลักษณะฝังในเนื้อของ PLA จากการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกซ์ (Thermogravimetric analysis, TGA) พบว่าเม็ดดูดซับแบบ OP มีเสถียรภาพทางความร้อนสูงกว่าเม็ดดูดซับแบบ PM งานวิจัยนี้ได้นำเม็ดดูดซับเชิงประกอบชีวภาพที่เตรียมด้วยวิธี OP มาศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับสี MB ด้วยวิธีการดูดซับแบบแบทช์ ได้แก่ เวลาการดูดซับ, pH, และความเข้มข้นของสารละลายสีย้อม ผลการวิจัยพบว่าสภาวะที่เม็ดดูดซับมีประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุด คือ เวลาในการดูดซับที่สมดุลของเม็ดดูดซับเท่ากับ 24 ชั่วโมง ที่ pH ของสารละลาย MB เท่ากับ 8 มีค่าประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุดเท่ากับ (Maximum adsorption capacity, q_m) 86.19 mg g^{-1} นอกจากนี้ตัวดูดซับเชิงประกอบชีวภาพสามารถนำกลับมาใช้งานซ้ำได้มากกว่า 5 รอบและพบว่าประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อม MB ของตัวดูดซับลดลงเล็กน้อยในการใช้ซ้ำรอบถัดไป

การศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูดซับด้วยวิธีการดูดซับแบบแบทช์ของตัวดูดซับเชิงประกอบชีวภาพทั้งรูปแบบเมมเบรนและเม็ดสอดคล้องกับจลนพลศาสตร์แบบสมการปฏิกิริยาอันดับสองเทียม (Pseudo-second order, PSO) แสดงว่าการดูดซับระหว่างตัวดูดซับชีวภาพทั้งสองชนิดและสี MB เกิดขึ้นผ่านอันตรกิริยาระหว่างประจุตรงข้ามกัน และผลการศึกษาความเข้มข้นเริ่มต้นของสี MB ด้วยตัวดูดซับทั้งสองชนิดสอดคล้องกับไอโซเทอร์มของการดูดซับแบบแลงเมียร์ (Langmuir isotherm) ซึ่งแสดงให้เห็นว่ากระบวนการดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นแบบชั้นเดียว โดยตัวดูดซับเชิงประกอบชีวภาพแบบเมมเบรนและแบบเม็ดมีค่าประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุดที่คำนวณได้จากไอโซเทอร์มของการดูดซับแบบแลงเมียร์เท่ากับ 35.97 mg g^{-1} และ 90.09 mg g^{-1} ตามลำดับ

นอกจากนั้นตัวดูดซับชีวภาพทั้งสองแบบสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้หลายรอบโดยสารละลายกรดอะซิติก (CH_3COOH) เป็นสารคายการดูดซับ โดยตัวดูดซับทั้งสองชนิดยังคง

ประสิทธิภาพในการกำจัดสี MB ได้อย่างน่าพอใจ จากงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าการเตรียมตัวดูดซับเชิงประกอบชีวภาพที่เตรียมได้ใช้งานง่าย มีประสิทธิภาพ เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการกำจัดสีย้อมชนิดประจวบกร นอกจากนั้นยังเป็นการลดขยะเหลือทิ้งทางการเกษตร และในขณะเดียวกันก็ช่วยลดมลภาวะทางน้ำ รวมทั้งเป็นการเพิ่มมูลค่าให้วัสดุเหลือทิ้ง

คำสำคัญ: พอลิแลกไทด์; วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร; การดูดซับ; ตัวดูดซับเชิงประกอบชีวภาพ; การบำบัดน้ำเสีย

Thesis Title	Preparation of Polylactide-based Biocomposite Applied to Wastewater Treatment
Author	Miss Sasimaporn Ampawan
Major Program	Polymer Science and Technology
Academic Year	2023

ABSTARCT

Powder adsorbents are widely used due to their high adsorption efficiency, but they are inconvenient for practical use. In this work, polylactide (PLA) - based biocomposite adsorbents were developed for easy use, and environmental friendliness. Biocomposite adsorbents were prepared in membrane and bead forms using phase inversion method for cationic dye removal from water. To prepare biocomposite adsorbent, the cellulose fiber from agricultural waste such as oil palm empty fruit bunch (EFB) and lemongrass leaf (LGL) were firstly modified using maleic anhydride (MAH). The presence of carboxyl groups in MAH-modified EFB (MEFB) and LGL (MLGL) provided an excellent binding to cationic methylene blue (MB). The second step is the combination of modified fiber with biopolymers to produce adsorbents in membrane and bead forms.

The biocomposite membrane from the PLA/ Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) polymer blend added with MEFB was prepared by phase inversion method. The PLA/PBAT-MEFB biocomposite membrane could be twisted or bent. Moreover, the biocomposite membrane showed higher porosity and water absorption and more hydrophilicity than the PLA/PBAT blend membrane. Based on these results, by batch adsorption process, the biocomposite membrane showed higher adsorption capacity than the blend membrane. By filtration adsorption test, the pure water flux of biocomposite membrane was much higher than that of blend membrane and the separation efficiency of biocomposite membrane was 97.2% while blend membrane removed only 58.7%. The existence of MEFB in polymer matrix improved the adsorption efficiency of biocomposite due to the electrostatic binding

between the carboxyl groups in MEFB and cationic MB. By filtration the mixed dye solution of cationic MB and anionic dye methyl orange (MO) through the PLA/PBAT MEFB membrane, cationic MB was almost completely absorbed by the negatively charged membrane. Whereas the negatively charged MO molecules passed through the membrane due to electrostatic repulsion between similar charged on membrane and MO molecules. In addition, the biocomposite membrane could be reused five times and retained more than 95% MB filtration efficiency.

Biocomposite adsorbent bead from PLA added with MLGL (PLA-MLGL beads) could be prepared by two methods: Post modification (PM) and One pot (OP) methods. By scanning electron microscope (SEM), the result demonstrated that the surface of the OP biosorbent had larger pores than the PM adsorbent. Moreover, the MLGL embedded on the surface of PLA matrix was observed on the surface of OP bead. In addition, the thermal property by thermogravimetric analysis (TGA) demonstrated that the thermal stability of OP bead was higher than that one of PM bead. The effects of adsorption time, pH, and initial dye concentration on the adsorption efficiency of OP bead were studied. The maximum adsorption capacity (q_{max}) of PLA-MLGL bead by OP method was 86.19 mg g^{-1} under the equilibrium adsorption time of 24 h at pH 8. In addition, OP bead could be reused over 5 cycles.

By batch adsorption study, the kinetics adsorption of membrane and bead composite biosorbent toward MB obeyed the pseudo-second order (PSO) model, indicating that the adsorption between the biosorbent and the MB occurred through the opposite charges. Both membrane and bead adsorbents fitted well with the Langmuir isotherm and the monolayer adsorption with q_m values were 35.97 and 90.09 mg g^{-1} , respectively.

The biocomposite adsorbents in membrane and bead could be reused several times using the acetic acid solution as the desorbing agent and maintain satisfy adsorption efficiencies. From the results, it was concluded that the proposed

biocomposite adsorbents were not only simply fabricated but also were easy to practical use and environmental friendliness. They are useful for application to remove dyes from water.

Keywords: Polylactide; Agriculture waste; Adsorption; Bioadsorbent; Wastewater treatment

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จลุล่วงได้อย่างสมบูรณ์ ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณผู้เกี่ยวข้องทุกท่านไว้เป็นอย่างสูง ทั้งที่ออกนามและมีได้ออกนาม ที่ได้ให้ความช่วยเหลือข้าพเจ้าในทุกด้านไว้ โอกาสนี้ด้วย

ขอกราบขอบพระคุณ รศ.ดร.วชิรดา ชินผา ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้เสียสละเวลาอันมีค่าเพื่อให้คำปรึกษาและคำแนะนำที่ดีตลอดจนตรวจทานแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ด้วยความเอาใจใส่เป็นอย่างยิ่ง จนวิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี จนกระทั่งประสบความสำเร็จในวันนี้

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.วัลย์พร ปฤษณารุณ เอื้อใจ รศ.ดร.สิริัญญา จันทรักษ์ ผศ.ดร.ชวณพิศ ขาวคง ที่กรุณารับเป็นเป็นกรรมการสอบ ตรวจสอบแก้ไขวิทยานิพนธ์ และให้คำแนะนำในการปรับปรุงวิทยานิพนธ์ให้มีคุณภาพดียิ่งขึ้น

ขอขอบคุณคณาจารย์และเจ้าหน้าที่ทุกท่าน พี่ ๆ เพื่อน ๆ น้อง ๆ ทุกท่านในสาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์ที่อบรมสั่งสอนและให้ความรู้ คำปรึกษา และความช่วยเหลือในการศึกษาและทำวิจัยตลอดมา ผู้ทำวิจัยขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบพระคุณคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้ทุนผู้ช่วยวิจัย ประจำปีการศึกษา 2565 สนับสนุนในการศึกษาหลักสูตรปริญญาโทเป็นระยะเวลา 2 ปี และขอขอบคุณบัณฑิต มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้ทุนอุดหนุนในการทำวิจัย และหลักสูตรวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ที่อนุเคราะห์วัสดุ อุปกรณ์ และสถานที่ในการดำเนินงานวิจัย

ท้ายนี้ผู้เขียนขอขอบพระคุณ คุณยาย บิดา มารดา ที่ให้การอบรมเลี้ยงดู ตลอดจนส่งเสริมการศึกษา และให้กำลังใจเป็นอย่างดี และขอขอบคุณเจ้าของเอกสารและงานวิจัยทุกท่าน ที่ผู้วิจัยได้นำมาอ้างอิงในการทำวิจัยจนกระทั่งวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	(5)
ABSTRACT	(8)
กิตติกรรมประกาศ	(11)
สารบัญ	(12)
รายการตาราง	(14)
รายการภาพประกอบ	(15)
รายการผลงานตีพิมพ์และการประชุมวิชาการ	(16)
สำเนาต้นฉบับที่ได้รับการยินยอมจากผู้พิมพ์ผลงาน	(17)
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	3
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
บทที่ 3 ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง	11
3.1 การเตรียมเมมเบรนเชิงประกอบชีวภาพ PLA/PBAT ที่มีการเติมเส้นใยตัดแปรจาก EFB	11
3.1.1 การศึกษาคุณลักษณะของเส้นใยตัดแปรจาก EFB	11
3.1.2 การศึกษาคุณลักษณะของเมมเบรน	12
3.1.3 การศึกษาการดูดซับสีย้อมแบบ Static adsorption ของเมมเบรน	14
3.1.4 การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับด้วยการกรองผ่านเมมเบรน	15
3.1.5 การศึกษาประสิทธิภาพการเลือกดูดซับสีด้วยการกรองผ่านเมมเบรน	17
3.1.6 การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมอินทรีย์ชนิดอื่น ด้วยการกรองผ่านเมมเบรน	19
3.1.7 กลไกการดูดซับในระหว่างการกรองสีย้อมผ่านเมมเบรน	19
3.2 การเตรียมตัวดูดซับเชิงประกอบชีวภาพรูปแบบเม็ดฐาน PLA ที่มีการเติมเส้นใยตัดแปรจากใบตะไคร้ (Lemongrass leaf, LGL)	20
3.2.1 การศึกษาสมบัติของเส้นใยตัดแปรจาก LGL	20
3.2.2 การเตรียมเม็ดดูดซับเชิงประกอบชีวภาพแบบ PM และ OP	21

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2.3 การนำเม็ดดูดซับมาใช้ซ้ำ	31
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	33
4.1 การเตรียมเมมเบรนเชิงประกอบชีวภาพฐาน PLA/PBAT ที่มีการเติมเส้นใยดัดแปร MEFB	33
4.2 การเตรียมตัวดูดซับเชิงประกอบชีวภาพรูปแบบเม็ดฐาน PLA ที่มีการเติมเส้นใยดัดแปร MLGL	34
บรรณานุกรม	35
ภาคผนวก	41
ภาคผนวก ก บทความผลงานตีพิมพ์	42
ภาคผนวก ข การประชุมวิชาการ	56
ประวัติผู้เขียน	60

รายการตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 องค์ประกอบของลิกโนเซลลูโลสในวัสดุทางการเกษตร	4
2.2 ประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุดของเส้นใยดัดแปรด้วยแอสิดแอนไฮไดรด์	6
3.1 พารามิเตอร์ของสมการจลนพลศาสตร์การดูดซับแบบ PFO และ PSO	28
3.2 พารามิเตอร์ของ Langmuir isotherm และ Freundlich isotherm	31

รายการภาพประกอบ

รูปที่	หน้า
2.1 ปฏิกริยาการดัดแปรเซลลูโลสด้วย MAH	5
2.2 ชนิดของตัวดูดซับและการทำงานของตัวดูดซับในกระบวนการดูดซับ	7
2.3 การเตรียมเมมเบรนด้วยวิธีการแยกเฟสแบบ NIPS	9
3.1 สัณฐานวิทยาของเส้นใยและ FTIR สเปกตรัม	21
3.2 ลักษณะทางกายภาพของตัวดูดซับ PLA ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน	22
3.3 วิธีการเตรียมเม็ดดูดซับเชิงประกอบชีวภาพ PLA-MLGL ด้วยวิธี PM และ OP	22
3.4 ประสิทธิภาพการดูดซับของตัวดูดซับที่ได้จาก LGL และเม็ดดูดซับเชิงประกอบชีวภาพที่มีปริมาณ MLGL แตกต่างกัน	23
3.5 สัณฐานวิทยาของเม็ดดูดซับเชิงประกอบชีวภาพ	25
3.6 TGA และ DTG ของเม็ดดูดซับเชิงประกอบชีวภาพ	26
3.7 ผลของเวลาดูดซับที่มีต่อประสิทธิภาพการดูดซับของตัวดูดซับ OP15	27
3.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ตามสมการการดูดซับ PFO และ PSO	27
3.9 ผลของปริมาณตัวดูดซับที่มีต่อความสามารถในการกำจัดสี MB และประสิทธิภาพการดูดซับของตัวดูดซับ OP15	28
3.10 ผลของ pH ของสารละลายสีที่มีผลต่อการดูดซับของตัวดูดซับ OP15	29
3.11 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย MB ที่มีต่อประสิทธิภาพการดูดซับของตัวดูดซับ OP15	30
3.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ตามสมการการดูดซับ Langmuir isotherm และ Freundlich isotherm	30
3.13 ความสามารถในการนำกลับมาใช้ซ้ำและลักษณะทางกายภาพของตัวดูดซับ OP15	31

รายการผลงานตีพิมพ์และการประชุมวิชาการ

การตีพิมพ์ผลงาน

Ampawan, S., Phreecha, N., Chantarak, S., & Chinpa, W. (2023). “Selective separation of dyes by green composite membrane based on polylactide with carboxylated cellulose microfiber from empty fruit bunch” *International Journal of Biological Macromolecules*, 225, 1607–1619. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.11.218>

Madsulaiman, S., **Ampawan, S.**, Boonsuk, P., & Chinpa, W. (2023). “Preparation and characterization of cationic dye scavenger from lemongrass leaf biomass” *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-04369-5>

การประชุมวิชาการ

Ampawan, S., Chinpa, W. “Carboxylated Cellulose from Oil Palm Empty Fruit Bunch for Effective Adsorption of Cationic Dye” 12nd The International Polymer Conference of Thailand, Polymer Innovation in The Changing World. August 4-5, 2022 (Online conference), The Polymer Society of Thailand (PST).

Ampawan, S., Sriplub, U., Chinpa, W. “Fully Biobased Adsorbent for Removal of Cationic Dye from Water” 13th The International Polymer Conference of Thailand, Polymer for Low Carbon Society. June 8-9, 2023, The Polymer Society of Thailand (PST), Amari Watergate Hotel, Bangkok, Thailand.

ศศิมาภรณ์ อำพวัน และ วัชนิดา ชินผา. “การศึกษาดูดซับและประสิทธิภาพในการเลือกดูดซับสี ย้อมชนิดประจุบวก” การประชุมวิชาการระดับชาติ ครั้งที่ 34 และนานาชาติ ครั้งที่ 1 มหาวิทยาลัยทักษิณ ภายใต้หัวข้อ: การวิจัยและนวัตกรรมสังคมมุ่งสู่เป้าหมายของการพัฒนาที่ยั่งยืน (Research and Social Innovation for Sustainable Development Goal: SDGs) ประจำปี 2566 ในระหว่างวันที่ 20-21 กรกฎาคม 2566 ณ โรงแรมคริสตัล หาดใหญ่ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา

สำเนาต้นฉบับที่ได้รับการยินยอมจากผู้พิมพ์ผลงาน

10/8/66 14:22

Rightslink® by Copyright Clearance Center



RightsLink



Home



Help ▾



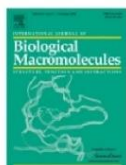
Live Chat



Sign in



Create Account



Selective separation of dyes by green composite membrane based on polylactide with carboxylated cellulose microfiber from empty fruit bunch

Author: Sasimaporn Ampawan, Nathawut Phreecha, Sirinya Chantarak, Watchanida Chinpa

Publication: International Journal of Biological Macromolecules

Publisher: Elsevier

Date: 15 January 2023

© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

Journal Author Rights

Please note that, as the author of this Elsevier article, you retain the right to include it in a thesis or dissertation, provided it is not published commercially. Permission is not required, but please ensure that you reference the journal as the original source. For more information on this and on your other retained rights, please visit: <https://www.elsevier.com/about/our-business/policies/copyright#Author-rights>

BACK

CLOSE WINDOW

© 2023 Copyright - All Rights Reserved | Copyright Clearance Center, Inc. | [Privacy statement](#) | [Data Security and Privacy](#)
| [For California Residents](#) | [Terms and Conditions](#) Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของประชากรและการพัฒนาอย่างรวดเร็วของอุตสาหกรรมต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับการดำเนินชีวิตของมนุษย์ การปลดปล่อยของเสีย เช่น สีย้อมที่ละลายน้ำได้ ส่งผลให้เกิดการปนเปื้อนสีย้อมในแหล่งน้ำที่ยากต่อการย่อยสลาย ซึ่งเป็นปัญหาคุกคามต่อสุขภาพของมนุษย์และสิ่งแวดล้อมอย่างรุนแรง (Ao *et al.*, 2020) ซึ่งกระบวนการบำบัดกำจัดสีย้อมมีด้วยกันหลายวิธี ได้แก่ การใช้สารเคมีที่ทำให้เกิดการตกตะกอน (Coagulation) การใช้จุลินทรีย์ที่เหมาะสมในการย่อยสลาย โมเลกุลสี (Microorganism) การกรองด้วยเมมเบรน (Membrane separation) และการดูดซับด้วยวัสดุดูดซับ (Adsorption) เป็นต้น การกำจัดสีย้อมด้วยวิธีการดูดซับถือได้ว่าเป็นวิธีการที่นิยมใช้อย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีประสิทธิภาพสูง นำมาใช้ได้ง่าย (Zhou *et al.*, 2015)

ในช่วงเวลาไม่กี่ปีที่ผ่านมา งานวิจัยได้มุ่งเน้นไปที่การศึกษาตัวดูดซับที่ทำจากของเสียจากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร (Agricultural waste) เนื่องจากมีข้อได้เปรียบในด้านต้นทุนที่ต่ำ (หรือแม้กระทั่งไม่มีค่าใช้จ่าย) มีปริมาณมาก สร้างทดแทนใหม่ได้ (Renewable materials) ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (Biodegradation) และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม อย่างไรก็ตามตัวดูดซับที่ใช้อยู่ในรูปอนุภาคขนาดเล็ก เช่น ในรูปแบบผง เนื่องจากมีพื้นที่ผิวมาก ทำให้มีประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมได้ดี แต่การใช้ตัวดูดซับที่มีอนุภาคขนาดเล็กจะมีความยุ่งยากในการแยกอนุภาคตัวดูดซับออกจากสารละลายสีย้อมหลังการดูดซับ และอาจทำให้มีค่าใช้จ่ายเพิ่มเติมสำหรับการแยกของแข็งและของเหลวในขั้นตอนสุดท้ายโดยการกรองหรือการหมุนเหวี่ยง ทำให้เกิดความไม่สะดวกเมื่อนำไปใช้งานในระดับอุตสาหกรรม การทำให้ตัวดูดซับอยู่ในรูปแบบของเมมเบรน (Membrane) สามารถแก้ปัญหาในข้อจำกัดดังกล่าว (Lin *et al.*, 2014) หรือการเตรียมตัวดูดซับให้อยู่ในรูปแบบเม็ดลอยน้ำได้ ถือได้ว่าเป็นอีกวิธีการที่ทำให้ตัวดูดซับใช้งานได้ง่ายมากยิ่งขึ้น

ประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรมที่สำคัญแห่งหนึ่งของโลก ดังนั้นวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรมีปริมาณมาก การนำวัสดุเหลือทิ้งมาใช้งานได้หลากหลาย ถือได้ว่าเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับวัสดุเหล่านี้ ปาล์มน้ำมันในประเทศไทยส่วนใหญ่ปลูกในภาคใต้ของประเทศไทย การสกัดน้ำมันทำให้เกิดสารตกค้างจำนวนมาก เช่น เส้นใย (Fibers) เปลือก (Shells) และทะลายปาล์มเปล่า (Empty fruit branch, EFB) โดย EFB เป็นผลผลิตตกค้างที่มีปริมาณมากที่สุด (Phreecha and Chinpa,

2019) และมักจะนำไปทำเป็นปุ๋ย หรือทำเป็นแหล่งเชื้อเพลิงผลิตพลังงาน เป็นต้น ตะไคร้ (Lemongrass, LG) เป็นพืชที่นิยมปลูกกันอย่างกว้างขวาง ซึ่งส่วนที่มีการนำไปใช้ประโยชน์ คือ ส่วนของลำต้น นำมาทำเป็นส่วนหนึ่งนำไปบรีโคหรือนำไปแปรรูปผลิตภัณฑ์อาหาร เป็นสมุนไพร ส่วนใบ (LG leaf, LGL) ไม่ได้มีการนำมาใช้ประโยชน์มากนัก จึงต้องหาวิธีการกำจัดทิ้งโดยวิธีต่าง ๆ เช่น การเผาทำลายหรือปล่อยให้ย่อยเป็นปุ๋ยตามธรรมชาติ (เสาวณีย์, 2554) ทั้ง EFB และ LGL เป็นทรัพยากรสร้างทดแทนใหม่ได้ เป็นแหล่งวัตถุดิบที่มีลิกโนเซลลูโลส (Lignocellulose) สูงซึ่งเป็นชีวมวลอินทรีย์ที่ประกอบด้วยเซลลูโลส (Cellulose) เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose) และลิกนิน (Lignin) ทั้ง EFB และ LGL มีเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบหลัก โดยเซลลูโลสมีหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group, -OH) จำนวนมากที่สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีได้หลากหลายกับสารชนิดอื่น ดังนั้นเซลลูโลสถือได้ว่าเป็นวัตถุดิบทางธรรมชาติที่สามารถดัดแปรเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพให้ใช้ในงานที่หลากหลายได้อย่างเหมาะสม

ในช่วงทศวรรษที่ผ่านมา มีการตระหนักมากขึ้นเกี่ยวกับผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมของพลาสติกที่ได้จากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เนื่องจากพลาสติกเหล่านี้ส่วนใหญ่ไม่ย่อยสลายทางชีวภาพ (Non-biodegradable polymer) อีกทั้งน้ำมันดิบและก๊าซธรรมชาติสร้างทดแทนขึ้นใหม่ได้ยากหรือไม่สามารถทดแทนใหม่ได้ (Non-renewable resource) ดังนั้นคาดว่าพลาสติกชีวภาพจะเข้ามาแทนที่วัสดุพลาสติกอย่างค่อยเป็นค่อยไป ในบรรดาวัสดุชีวภาพนั้น พอลิแลกไทด์ (Polylactide, PLA) เป็นพอลิเมอร์ที่มีแนวโน้มนำมาใช้มากที่สุด เนื่องจากมีความโปร่งใส (Transparency) ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ และใช้งานได้หลากหลาย อย่างไรก็ตาม อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g) ของ PLA มีค่าต่ำ ทำให้ PLA เปราะ นอกจากนี้ PLA ยังมีเสถียรภาพทางความร้อน (Thermal stability) และความเหนียว (Toughness) ต่ำ ทำให้เกิดข้อจำกัดในการใช้งาน (Harada *et al.*, 2007) พอลิบิวทิลีนอะดิเพต-โค-เทเรฟทาเลท (Poly (butylene adipate-co-terephthalate), PBAT) เป็นโคพอลิเอสเตอร์อะลิฟาติก-อะโรมาติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพอย่างสมบูรณ์ มีความอ่อนตัว (Flexibility) และมีความเหนียว และยังมีความเข้ากันได้ (Compatibility) สูงกับ PLA ดังนั้น PBAT ถือเป็นทางเลือกที่ดีสำหรับการนำมาผสมกับ PLA เพื่อปรับปรุงสมบัติข้อดีของ PLA (Nofar *et al.*, 2015)

ในงานวิจัยนี้ได้มีการศึกษาวิธีการพัฒนาวัสดุเชิงประกอบชีวภาพฐาน PLA (PLA-based biocomposite) ที่ใช้งานง่าย และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยได้เตรียมตัวดูดซับเชิงประกอบชีวภาพ (Biocomposite adsorbent) ในรูปแบบเมมเบรนและเม็ด ด้วยเทคนิคการแยกเฟส (Phase

inversion) เพื่อใช้ในการกำจัดสีชนิดประจุบวกออกจากน้ำ โดยในขั้นตอนแรกได้ตัดแปรเส้นใยที่สกัดได้จาก EFB และ LGL ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (Maleic anhydride, MAH) เพื่อเพิ่มหมู่คาร์บอกซิล (Carboxyl group, $-\text{COOH}$) และได้เส้นใยตัดแปร (Modified EFB, MEFB) และ (Modified LGL, MLGL) ตามลำดับ ตัวดูดซับเชิงประกอบชีวภาพในรูปแบบเมมเบรนเตรียมได้จากของผสมระหว่าง PLA, PBAT และ MEFB ในขณะที่ตัวดูดซับรูปแบบเม็ดเตรียมได้จากของผสมระหว่าง PLA และ MLGL โดยเมมเบรนเชิงประกอบนำมาทดสอบการดูดซับสีประจุบวกด้วยวิธีการกรองผ่านกรวยบุชเนอร์ (Dynamic adsorption) ในขณะที่เม็ดดูดซับเชิงประกอบได้ทดสอบการดูดซับแบบแบทช์ (Batch or Static adsorption) สมบัติของตัวดูดซับทั้งสองชนิดได้ถูกวิเคราะห์ นอกจากนี้ได้ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู (Methylene blue, MB) เช่น เวลาการดูดซับ และความเข้มข้นของสารละลายสีย้อม ปริมาณตัวดูดซับ การศึกษาจลนพลศาสตร์และไอโซเทอร์มของการดูดซับ รวมทั้งประสิทธิภาพการแยกสีประจุบวกออกจากประจุลบ

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อเตรียมตัวดูดซับเชิงประกอบชีวภาพที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและง่ายต่อการใช้งาน ที่ได้มาจากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรรวมกับพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายทางชีวภาพ สำหรับดูดซับสีประจุบวก
2. เพื่อเตรียมตัวดูดซับเชิงประกอบชีวภาพที่มี PLA เป็นเนื้อพื้นหลัก (PLA-based composite) ในรูปแบบเมมเบรนและเม็ดจากสารละลายพอลิเมอร์ที่มีการเติมเส้นใย EFB หรือ LGL ที่ถูกตัดแปรด้วย MAH โดยใช้เทคนิค phase inversion
3. เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีต่อการดูดซับสี MB ได้แก่ เวลาการดูดซับ, ค่า pH, ปริมาณตัวดูดซับและความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมต่อความสามารถในการดูดซับ MB และได้ศึกษาจลนพลศาสตร์และไอโซเทอร์มของการดูดซับ การเลือกการดูดซับสีย้อม และการนำตัวดูดซับกลับมาใช้ซ้ำ
4. สามารถเตรียมตัวดูดซับที่ใช้งานได้ง่าย มีประสิทธิภาพ และนำมาประยุกต์ใช้ในการกำจัดสีย้อมชนิดอื่นในกลุ่มสีย้อมประจุบวก ซึ่งเป็นการเพิ่มมูลค่าให้วัสดุเหลือทิ้ง
5. เพื่อเผยแพร่องค์ความรู้ผ่านการตีพิมพ์ผลงานวิจัยในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปัจจุบันสีย้อมถูกใช้ในอุตสาหกรรมสิ่งทอ ฟอกหนัง ผลิตกระดาษ ผลิตเครื่องสำอาง อาหาร และการพิมพ์ สีย้อมที่ปนเปื้อนมีผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตในน้ำ สีย้อมส่วนใหญ่ละลายน้ำได้ดีแต่ย่อยสลายยาก เนื่องจากทนต่อแสงและความเป็นกรดต่าง ทำให้ยากต่อการกำจัด ปัจจุบันการกำจัดสีย้อมมีเทคนิคที่หลากหลาย เช่น การใช้จุลินทรีย์ที่เหมาะสมย่อยสลายโมเลกุลสี หรือการใช้คลื่นเสียงที่มีความถี่สูง (Ultrasonic) สลายโมเลกุล แต่วิธีการหนึ่งที่เป็นที่นิยมในการกำจัดสีย้อม คือ การดูดซับด้วยตัวดูดซับ เนื่องจากใช้เงินลงทุนต่ำ ทำได้ง่าย สามารถดูดซับสีย้อมได้ดี ตัวดูดซับสามารถนำมาใช้ซ้ำได้หลายครั้ง (นิตยา, 2558) รวมทั้งมีร้อยละการดูดซับ (% Removal) และประสิทธิภาพในการดูดซับสูง (Adsorption capacity, q) ที่สำคัญใช้งานได้ง่าย รวมทั้งนำกลับมาใช้ใหม่ได้อย่างมีประสิทธิภาพสูง เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมและราคาไม่แพง

วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรมีข้อดีหลายประการ ได้แก่ มีปริมาณมาก สามารถผลิตทดแทนใหม่ได้ ไม่เป็นพิษ ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ และมีราคาถูก ในปัจจุบันได้มีงานวิจัยได้ศึกษาการนำวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรมาใช้เป็นตัวดูดซับเนื่องจากองค์ประกอบหลักของวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรคือ เซลลูโลส ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบของลิกโนเซลลูโลสในวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร

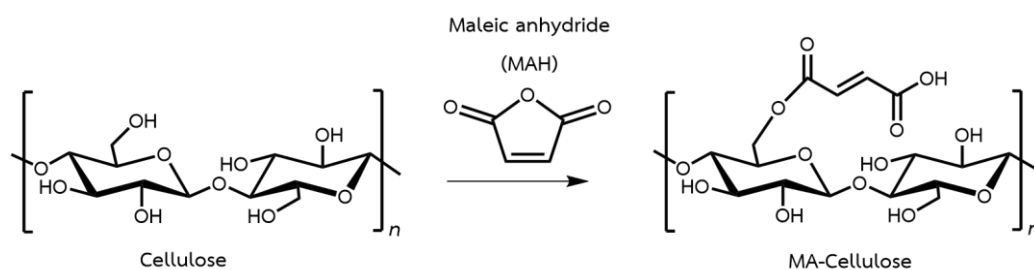
วัสดุ	เซลลูโลส (%)	เฮมิเซลลูโลส (%)	ลิกนิน (%)	อ้างอิง
ฟางข้าว	47.6	31.9	18.6	Panthapulakkal <i>et al.</i> , 2006
กลบ	35.0	33.0	23.0	Johar <i>et al.</i> , 2012
ตะไคร้	39.5	22.6	28.5	Dadi Bekele <i>et al.</i> , 2017
เปลือกมะรุม	33.4	32.06	20.14	Lehman <i>et al.</i> , 2018
ทะลายปาล์ม	44.2	35.3	19.7	Phreecha and Chinpa, 2019

เซลลูโลสที่เป็นองค์ประกอบในวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรสามารถดูดซับสีย้อมประจุบวก เช่น คริสตัลไวโอเลต (Crystal violet, CV) ได้ด้วยอันตรกิริยาแบบไฟฟ้าสถิต (Electrostatic interaction) ดังแสดงในสมการที่ 1 และพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bonding, H-bond) ระหว่างอะตอมของไนโตรเจนและอะตอมของไฮโดรเจนในเซลลูโลส (Pavan *et al.*, 2014)



มีงานวิจัยจำนวนมากใช้วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรมาทำเป็นตัวดูดซับ เช่น เปลือกเสาวรส (Pavan *et al.*, 2008) ใบสน (X. Han *et al.*, 2011) ใบบัว (Deniz and Karaman, 2011) เมล็ดมะละกอ (Pavan *et al.*, 2014) และใบตะไคร้ (Putri *et al.*, 2021) เป็นต้น แต่พบว่าการดูดซับของวัสดุดังกล่าวส่วนใหญ่มีประสิทธิภาพการดูดซับต่ำ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับให้สูงขึ้น ได้มีงานวิจัยที่นำวัสดุทางการเกษตรมาเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon, AC) (Adegoke and Bello, 2015) ซึ่งเป็นตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพสูงในการกำจัดสีย้อม แต่มีข้อจำกัด คือ ในขั้นตอนการเตรียมที่ต้องใช้อุณหภูมิสูง และบางครั้งอาจต้องใช้สารเคมีรวมด้วยหลายชนิด และการนำ AC กลับมาใช้ซ้ำทำได้ค่อนข้างจำกัด ดังนั้นในปัจจุบันได้มีการศึกษาการปรับปรุงประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมจากวัสดุทางการเกษตรด้วยวิธีการดัดแปรทางเคมี (Chemical modification) เพื่อสร้างหรือเพิ่มหมู่ฟังก์ชันที่มีความว่องไวในการดูดซับสีย้อมหรือโลหะหนัก ซึ่งถือได้ว่าเป็นวิธีการที่ง่ายกว่าการเตรียมถ่านกัมมันต์

การดัดแปรเซลลูโลสให้มีหมู่ $-\text{COOH}$ ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวกว่าหมู่ $-\text{OH}$ ในการเกิดอันตรกิริยากับสีประจุบวก ทำให้เซลลูโลสมีประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมชนิดประจุบวกและโลหะหนักได้มากยิ่งขึ้น ได้มีงานวิจัยดัดแปรหมู่ $-\text{OH}$ ของเซลลูโลสซึ่งมีจำนวนมากเปลี่ยนเป็นหมู่ $-\text{COOH}$ โดยการนำเซลลูโลสมาทำปฏิกิริยากับแอนไฮไดรด์ (Acid anhydride) ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของกรดอินทรีย์ ได้แก่ กรดซักซินิก (Succinic anhydride, SA), MAH และพาทาลิกแอนไฮไดรด์ (Phthalic anhydride, PA) ตัวอย่างปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างเซลลูโลสและ MAH แสดงในรูปที่ 2.1 การเปลี่ยนหมู่ $-\text{OH}$ บนโครงสร้างของเซลลูโลส เป็นหมู่ $-\text{COOH}$ ทำให้เซลลูโลสมีการดูดซับสารประจุบวกมากขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 2.2 เป็นที่น่าสนใจว่า MAH เป็นสารดัดแปรที่ทำให้เซลลูโลสมีประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะหนัก และสีย้อมประจุบวกมากกว่าแอนไฮไดรด์ชนิดอื่น



รูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาการดัดแปรเซลลูโลสด้วย MAH (Zhou *et al.*, 2015)

ตารางที่ 2.2 ประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุด (Maximum adsorption capacity, q_{max}) ของเส้นใยตัดแปรร่วมแอซิดแอนไฮไดรต์

วัตถุดิบ	ตัวดูดซับ	ตัวถูกดูดซับ	q_{max} (mg g ⁻¹)	อ้างอิง
ผลปาล์มบาบาสูแห้ง (Babassu coconut mesocarp (<i>Orbignya speciosa</i>), BM)	BMS	Cu (II)	177.0	Vieira <i>et al.</i> , 2010
	BMM		149.3	
	BMP		141.8	
เซลลูโลสตัดแปรร่วม (Cellulose modified, CM)	CM	Hg (II)	172.5	Zhou <i>et al.</i> , 2012
เซลลูโลส (เชิงการค้า)	CMA	MG ^ก	370	Zhou <i>et al.</i> , 2015
	CPA	MG	111	
ก้านข้าวโพด (Corn stalks, CS)	M-CS	MB	870	Tang <i>et al.</i> , 2021
ใบการบูร (<i>Cinnamomum camphora</i> leave, CCL)	M-CCL		741	
ขี้เลื่อยจากการบูร (<i>Cinnamomum camphora</i> saw dust, CCSD)	M-CCSD		787	
เปลือกมะรุม (<i>Moringa oleifera</i> pod husk, MOPH)	MOPH	CV	378.50	Putri and Chinpa, 2021
		MB	545.36	
ใบตะไคร้ (Lemongrass leaf, LGL)	MLGL	MB	630	Madsulaiman <i>et al.</i> , 2023
		CV	456	
		RhB ^ข	263	

^ก มาลาไคท์กรีน (Malachite green, MG)

^ข โรดามีน บี (Rhodamine B, RhB)

กลไกการดูดซับของเซลลูโลสดัดแปรเกิดขึ้นได้ระหว่างประจุลบที่ว่องไวจากหมู่ $-COOH$ และประจุบวกของสีย้อมด้วยอันตรกิริยาแบบไฟฟ้าสถิต ดังแสดงในสมการที่ 2 นอกจากนั้นการดูดซับด้วยอันตรกิริยาแบบไฟฟ้าสถิต (ตามสมการที่ 1) ก็สามารถเกิดขึ้นได้ รวมทั้งพันธะไฮโดรเจนระหว่างสีย้อมและเซลลูโลสดัดแปร (Pavan *et al.*, 2014)



รูปที่ 2.2 ชนิดของตัวดูดซับและการทำงานของตัวดูดซับในกระบวนการดูดซับ

แม้ว่าตัวดูดซับชีวภาพแบบผงจากวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรก่อนและหลังการดัดแปรทางเคมีมีความสามารถในการดูดซับสูง อย่างไรก็ตามตัวดูดซับรูปแบบผงใช้งานไม่ค่อยสะดวกโดยเฉพาะในขั้นตอนการแยกตัวดูดซับออกจากสารละลายหลังการดูดซับด้วยวิธีการที่ค่อนข้างยุ่งยาก เช่น การหมุนเหวี่ยง หรือการกรอง ดังแสดงในรูปที่ 2.2 ปัญหานี้สามารถแก้ไขได้โดยการรวมวัสดุดูดซับเข้ากับพอลิเมอร์ให้อยู่ในวัสดุเชิงประกอบในรูปแบบเม็ดหรือแบบเมมเบรน ได้มีงานวิจัยเตรียมตัวดูดซับลักษณะเป็นเม็ดระดับ Macroscopic scale เม็ดดูดซับขนาดประมาณ 1-2 มิลลิเมตรที่เตรียมได้จากพอลิเมอร์ผสมระหว่างอัลจิเนตและเจลาตินที่มีการเชื่อมขวางได้ถูกนำมาใช้ในการดูดซับเฮกซะวาเลนต์โครเมียม (Cr(VI)) (Bajpai *et al.*, 2004) Li and Bai. (2005) ได้แสดงให้เห็นว่าเม็ดดูดซับจากไคโตซาน-เซลลูโลสที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 3.1 มิลลิเมตร สามารถดูดซับโลหะหนักทองแดงได้อย่างมีประสิทธิภาพ Pal *et al.* (2013) ได้เตรียมเม็ดดูดซับจากไคโตซานที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.4 มิลลิเมตร และพบว่าสามารถดูดซับสีย้อมชนิด CV ได้ดีเมื่อมีการเติม Anionic surfactant (SDS) ในสารละลายสีย้อมร่วมด้วย โดยสามารถกำจัด CV ได้ถึงร้อยละ 91 (เวลาในการดูดซับ 3 ชั่วโมง) นอกจากนั้นยังมีการเตรียมตัวดูดซับที่มีลักษณะเป็นแผ่นสำหรับดูดซับ

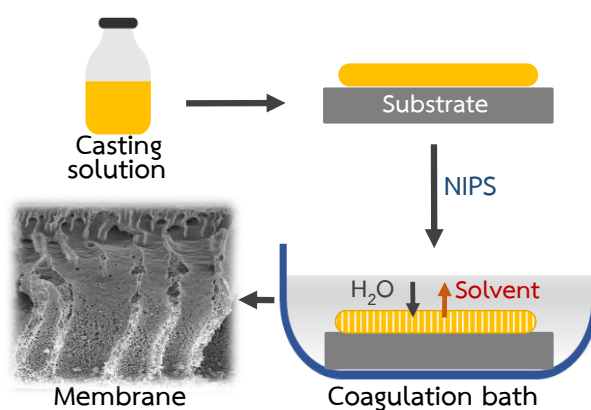
สีย้อมชนิดประจุบวก โดย Karim *et al.* (2014) ได้เตรียมเป็นแผ่นเมมเบรนเชิงประกอบของไคโตซานและเซลลูโลสผลึกนาโน (Cellulose nanocrystal, CNC) พบว่าแผ่นเมมเบรนเชิงประกอบสามารถกำจัดสีย้อมชนิด Victoria Blue 2B, Methyl violet 2B และ Rhodamine 6Gs เท่ากับร้อยละ 98, 84 และ 70 ตามลำดับ โดยใช้เวลาในการดูดซับเป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยงานวิจัยดังกล่าวได้ใช้ตัวดูดซับในรูปแบบเม็ด หรือเมมเบรน กำจัดโลหะหนักหรือสีย้อมแบบแบทช์ อย่างไรก็ตามตัวดูดซับมีลักษณะเป็นเจลไม่ลอยในสารละลายสี ทำให้การแยกสีและตัวดูดซับค่อนข้างยาก

PLA จัดเป็นพอลิเอสเทอร์อะลิฟาติกเทอร์โมพลาสติกที่สามารถสังเคราะห์ได้จากกรดแลคติก (Lactic acid) โดยกรดแลคติกสามารถผลิตได้ทางเทคโนโลยีชีวภาพจากสารวัตถุดิบที่เป็นทรัพยากรธรรมชาติที่นำกลับมาใช้ใหม่ได้ เช่น แป้งข้าวโพดและอ้อย PLA โดยทั่วไปถูกสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของการเปิดวงแหวนของแลกไทด์และกรดแลคติก (de Albuquerque *et al.*, 2021) PLA มีการใช้งานหลากหลาย เช่น บรรจุภัณฑ์ ฟิล์ม ถ้วยเครื่องดื่มเย็น เครื่องใช้บนโต๊ะอาหาร เส้นใย ขวด เคลือบผิว และอื่น ๆ (Garlotta, 2001) เนื่องจาก PLA มีสมบัติเชิงกลสูง ขึ้นรูปง่าย มีความเป็นพิษต่ำ และราคาไม่แพง (Vatanpour *et al.*, 2022) นอกจากนี้ PLA ยังสามารถละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ได้หลากหลาย ซึ่งถือว่าเป็นข้อได้เปรียบในการขึ้นรูปเป็นเมมเบรน

เมมเบรน PLA เตรียมด้วยเทคนิคการปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิต (Electrospinning) ใช้สำหรับกำจัดสีย้อมออกจากสารละลายได้อย่างมีประสิทธิภาพและใช้งานง่ายโดยการดูดซับแบบแบทช์ เช่น Zhou *et al.* (2019) ได้เตรียมเมมเบรนเส้นใยนาโน (Nanofibrous membrane) จาก PLA ร่วมกับอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide, TiO_2) และเมทิลคลอโรซิลเลน (Methyltrichlorosilane) ด้วยเทคนิค Electrospinning พบว่าเมมเบรนดูดซับสี MB ได้ร้อยละ 93 ในเวลา 72 ชั่วโมง การเตรียมฟิล์ม PLA ร่วมกับเจลลาตินด้วยเทคนิค Electrospinning สามารถดูดซับสีย้อม 5 ชนิด (Sokolova *et al.*, 2018) Mascarenhas *et al.* (2020) ได้เมมเบรนเส้นใยนาโนจาก PLA ที่มีการเติม Faujasite zeolite เมมเบรนเชิงประกอบที่ได้สามารถกำจัดสีย้อม MB ได้มากกว่าร้อยละ 90 ในเวลา 90 นาที นอกจากนี้ Mohammad and Atassi. (2020) ได้ใช้เทคนิค Electrospinning ในการเตรียมเมมเบรน PLA แล้วนำมาเคลือบด้วยพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) สำหรับการกำจัดสี MB

สำหรับกระบวนการดูดซับรวมกับการกรอง (Adsorptive filtration) หรือการดูดซับแบบ Dynamic (รูปที่ 2.2) การดูดซับลักษณะนี้ มีข้อดี คือ การดำเนินการเกิดขึ้นในระยะเวลาที่สั้น และไม่ต้องใช้แรงดันสูงในการขับเคลื่อนสารละลายผ่านเมมเบรน (Shokri *et al.*, 2022) Kang *et al.* (2018) ใช้เทคนิค Electrospinning ในการเตรียมเมมเบรน PLA ที่มีการดัดแปรพื้นผิวด้วยพอลิโดปามีน (Polydopamine, PDA) และ β -ไซโคลเด็กซ์ทริน (β -cyclodextrins, β -CD) และเมมเบรน β -CD-

PDA@PLA ที่เตรียมได้สามารถกรองแยกอิมัลชันของโพลูอินผสมกับ MB และกรองแยกสี MB ออกจากน้ำภายใต้แรงดันต่ำ แม้ว่าเทคนิค Electrospinning จะสามารถเตรียมเมมเบรนที่มีรูพรุนสูง มีรูพรุนที่เชื่อมต่อกันและมีพื้นที่ผิวมาก (Venkatesh *et al.*, 2020) แต่เมมเบรนเชิงพาณิชย์ส่วนใหญ่เตรียมด้วยเทคนิคการแยกเฟส ซึ่งเตรียมง่าย ต้นทุนในการดำเนินการไม่สูง (Liu *et al.*, 2011) เทคนิคการแยกเฟสเป็นเทคนิคที่ทำให้ระบบที่อยู่ในสภาพเฟสเดียว หรือสารละลายพอลิเมอร์เนื้อเดียว (Homogeneous solution) เกิดการแยกเป็นสองเฟส (เนื่องจากความไม่สมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์) คือ เฟสที่มีปริมาณพอลิเมอร์มาก (Polymer-rich phase) และเฟสที่มีปริมาณพอลิเมอร์น้อย (Polymer-poor phase) จากนั้นเฟสที่มีปริมาณพอลิเมอร์มากจะเกิดการแข็งตัว และเฟสที่มีปริมาณพอลิเมอร์น้อยจะกลายเป็นช่องว่าง (Pore) กระจายอยู่ในส่วนที่เป็นเนื้อพอลิเมอร์ (Mulder., 2000) เทคนิคการแยกเฟสมีหลายวิธี แต่วิธีที่นิยมใช้ คือ การแยกเฟสแบบ Non-solvent induced phase separation (NIPS) เนื่องจากวิธีนี้เตรียมเมมเบรนได้ง่ายทั้งในระดับห้องปฏิบัติการและระดับอุตสาหกรรม ด้วยวิธีการนี้ (รูปที่ 2.3) หลังจากทำให้สารละลายพอลิเมอร์ (Casting solution) ถูกนำไปแผ่ให้เป็นแผ่นบนแผ่นรอง สารละลายพอลิเมอร์ในรูปแผ่นถูกจุ่มลงในอ่างของสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลาย (Non-solvent bath or Coagulation bath) โดยปกตินิยมใช้น้ำ การแลกเปลี่ยนระหว่างน้ำและตัวทำละลายในแผ่นสารละลาย (Mass exchange) เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วทำให้เกิดการแยกเฟส หรือการแข็งตัว (Precipitate) จากด้านบนไปยังด้านล่างของเยื่อแผ่น ทำให้เยื่อแผ่นมีรูพรุน



รูปที่ 2.3 การเตรียมเมมเบรนด้วยวิธีการแยกเฟสแบบ Non-solvent induced phase separation (NIPS)

เมมเบรนที่เตรียมขึ้นด้วยเทคนิคแยกเฟสแบบ NIPS สามารถควบคุมขนาดรูพรุนได้อย่างมีประสิทธิภาพ และพื้นที่ผิวของเมมเบรนสามารถดัดแปรได้ด้วยสารเติมแต่ง (Tan and Rodrigue, 2019) Shokri *et al.* (2022) ได้เตรียมเมมเบรนที่มีรูพรุนสูง มีความชอบน้ำและน้ำซึมผ่านได้ดีด้วยเทคนิค NIPS จากสารละลาย PLA ร่วมกับ ไฮดรอกซีอะพาทาइट (Hydroxyapatite, HAp) ที่มีปริมาณแตกต่างกัน พบว่าเมมเบรนที่มีการเติม HAp ร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนัก เมื่อนำมาทดสอบแบบ

Adsorptive filtration เมมเบรนเชิงประกอบให้ค่าไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน (Pure water flux) เท่ากับ $1100 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ นอกจากนี้ประสิทธิภาพการกำจัดสูงสุดของ Pb และ As เท่ากับร้อยละ 100 และ 93 ตามลำดับ โดยใช้ความดันเพียง 0.4 บาร์

เทคนิค NIPS สามารถนำมาประยุกต์เพื่อเตรียมตัวดูดซับแบบเม็ดได้เช่นกัน Sattar *et al.* (2017) ได้เตรียมเม็ดดูดซับเชิงประกอบในรูปแบบเม็ดจากของผสมระหว่าง PLA และ AC ด้วยเทคนิค NIPS โดยเตรียมสารละลายผสมให้อยู่ในรูปหยดแล้วนำมาหยดลงในน้ำซึ่งทำหน้าที่เป็นสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลาย พบว่าเม็ดดูดซับที่เตรียมได้มีรูพรุนที่ผิวและภายในเม็ดดูดซับ ทำให้เม็ดดูดซับสามารถลอยน้ำได้ จากการทดสอบการดูดซับแบบแบทช์พบว่า เม็ดดูดซับเชิงประกอบ PLA/AC มีประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อม RhB ได้ดี ($q_m = 149.57 \text{ mg g}^{-1}$)

สีย้อมเมทิลีนบลู (Methylene blue, MB) เป็นสีย้อมที่นำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมสิ่งทอ ยา กระดาษ การย้อมสี การพิมพ์ อย่างไรก็ตาม การปล่อยน้ำเสียที่มีสีย้อม MB บางส่วนหรือไม่ผ่านการกำจัดจากอุตสาหกรรมที่กล่าวมาข้างต้นอาจทำให้เกิดความเสี่ยงต่อสุขภาพได้อย่างมาก ตัวอย่างเช่น ในมนุษย์ สีย้อม MB สามารถกระตุ้นให้เกิดโรคต่าง ๆ ได้ ดังนั้น ผลกระทบด้านลบที่เกี่ยวข้องกับน้ำเสียที่เติมด้วยสีย้อม MB จึงต้องมีการกำจัดอย่างมีประสิทธิภาพก่อนปล่อยสู่ธรรมชาติ (Oladoye *et al.*, 2022)

ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยได้เตรียมตัวดูดซับเชิงประกอบชีวภาพด้วยเทคนิคแยกเฟสซึ่งเตรียมตัวดูดซับในรูปแบบแผ่นเมมเบรนและแบบเม็ด โดยใช้ PLA เป็นเนื้อฐานหลัก และมีการเติมเส้นใยตัดแปรที่ได้จากวัสดุเหลือทิ้งที่มีปริมาณมาก ได้แก่ ทะลายปาล์มเปล่า และใบตะไคร้ โดยเติมเส้นใยตัดแปรซึ่งทำหน้าที่ดูดซับสีย้อมประจุบวกให้กระจายตัวในเมทริกซ์พอลิเมอร์ที่มีรูพรุน การมีรูพรุนทำให้สีย้อมสามารถแพร่เข้าไปยังตัวดูดซับได้ง่าย ส่งผลให้การดูดซับมีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น นอกจากนี้ทำให้ตัวดูดซับสามารถลอยน้ำได้ งานวิจัยนี้ได้ใช้ PLA เป็นเนื้อฐานหลัก เนื่องจาก PLA พอลิเอสเทอร์อะลิฟาติกเทอร์โมพลาสติกที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เมื่อเปรียบเทียบกับเทอร์โมพลาสติกชีวภาพชนิดอื่น แต่ในการเตรียมเมมเบรนได้นำ PBAT ผสมร่วมกับ PLA เพื่อลดความเปราะของเมมเบรน เนื่องจาก PBAT มีความยืดหยุ่นสูง ด้านทานการสึกหรอและการแตกหัก และเข้ากันได้ดีกับ PLA (Wang *et al.*, 2016) โดยได้นำตัวตรวจดูดซับทั้ง 2 ชนิดนี้มาศึกษาการจำกัดสีชนิดประจุบวก จากการนำวัสดุข้างต้นทำให้งานวิจัยนี้สามารถเตรียมตัวดูดซับที่ใช้วัสดุชีวภาพทั้งหมด (Full bio-based adsorbent) ซึ่งเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และยังใช้งานได้ง่าย นอกจากนี้ยังเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรอีกด้วย

บทที่ 3

ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้เตรียมตัวดูดซับเชิงประกอบชีวภาพฐาน PLA ที่ใช้งานง่าย และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยได้เตรียมตัวดูดซับเชิงประกอบชีวภาพในรูปแบบเมมเบรนและเม็ด ด้วยเทคนิคการแยกเฟสแบบ NIPS ดังนั้นงานวิจัยนี้แบ่งได้เป็น 2 ส่วน ส่วนแรกคือ การเตรียมเมมเบรนเชิงประกอบชีวภาพฐาน PLA/PBAT ที่มีการเติมเส้นใยตัดแปรจาก EFB (ได้ตีพิมพ์บทความวิจัยใน International Journal of Biological Macromolecules, ภาคผนวก ก) และส่วนที่ 2 คือ การเตรียมตัวดูดซับเชิงประกอบชีวภาพรูปแบบเม็ดฐาน PLA ที่มีการเติมเส้นใยตัดแปรจาก LGL

3.1 การเตรียมเมมเบรนเชิงประกอบชีวภาพฐาน PLA/PBAT ที่มีการเติมเส้นใยตัดแปรจาก EFB

การศึกษาในหัวข้อนี้รวมถึงการทดลองและการวิจารณ์ผลการทดลองถูกนำเสนอในรูปแบบบทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสาร International Journal of Biological Macromolecules เล่มที่ 225 ปี 2023 หน้าที่ 1607-1619 ที่แนบมาในภาคผนวก ก ซึ่งแสดงผลการทดลองดังนี้

3.1.1 การศึกษาคุณลักษณะของเส้นใยตัดแปรจาก EFB

จากการศึกษาสัณฐานวิทยา (Morphology) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) พบว่า EFB มีลักษณะผิวไม่เรียบประกอบด้วยเส้นใยขนาดเล็กจำนวนมากยึดเกาะกันด้วยเฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose) และลิกนิน (Lignin) เส้นใยมีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย $251.46 \pm 3.55 \mu\text{m}$ (รูปที่ 2 (a), ภาคผนวก ก) เมื่อนำมาแช่ด้วยสารละลาย NaOH ตามด้วยการฟอกสีด้วยสารละลาย NaOCl และไฮโดรไลซิสด้วย HCl ได้เส้นใยเซลลูโลส (Cellulose microfibril, CEFB) ที่มีขนาดเล็กลงระดับไมครอน (รูปที่ 2 (b), ภาคผนวก ก) โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยที่ประมาณ $10.69 \pm 1.62 \mu\text{m}$ การที่เส้นใยมีขนาดเล็กลงมากเนื่องจากเฮมิเซลลูโลสและลิกนินได้ถูกกำจัดออกไปในระหว่างกระบวนการข้างต้น สำหรับเส้นใยตัดแปร (Modified CEFB microfibril, MEFB) แสดงพื้นผิวที่หยาบและมีขนาดเล็กกว่า CEFB โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย $6.76 \pm 1.77 \mu\text{m}$ (รูปที่ 2 (c), ภาคผนวก ก)

การศึกษาโครงสร้างทางเคมีโดยใช้เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform Infrared Spectroscopy, FTIR) จากรูปที่ 2 (d) (ภาคผนวก ก) สเปกตรัมของ EFB ปรากฏพีคที่เลขคลื่น $3325, 1730$ และ 1508 cm^{-1} ซึ่งเป็นเลขคลื่นที่แสดงหมู่ไฮดรอกซิล (-OH), หมู่คาร์บอนิล (C=O) และวงแหวนอะโรมาติก ตามลำดับ พีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1250 และ 1028 cm^{-1} ซึ่งเป็นเลขคลื่นที่แสดงหมู่อีเทอร์ (-O-) หมู่ฟังก์ชันเหล่านี้เป็นพีคแสดงลักษณะเฉพาะของลิกนิน

เซลลูโลส (Chen et al., 2011; Kargarzadeh et al., 2012) การหายไปของพีคที่เลขคลื่น 1508 และ 1250 cm^{-1} ของเส้นใย CEFB ยืนยันว่าเฮมิเซลลูโลสและลิกนินได้ถูกกำจัดออกไป ซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาด้วยเทคนิค SEM เส้นใย MEFB แสดงพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1718 และ 1636 cm^{-1} ซึ่งเป็นเลขคลื่นที่แสดงหมู่คาร์บอกซิล (-COOH) และ C=C ในหมู่ไวนิล ซึ่งบ่งบอกว่าเส้นใยถูกดัดแปรได้สำเร็จ (Zhou et al., 2015)

การศึกษาการวิเคราะห์ปริมาณผลึกด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction analysis, XRD) แสดงให้เห็นว่าเซลลูโลสที่เป็นองค์ประกอบของ EFB จัดเป็น Cellulose type I เนื่องจาก XRD pattern ของ EFB แสดงพีคที่ตำแหน่งของ 2θ ประมาณ 16.1° , 22.5° , และ 34.7° (รูปที่ 2 (e), ภาคผนวก ก) จากการคำนวณหาปริมาณผลึก (Crystallinity index, Cri) ด้วยสมการที่ (1) จากภาคผนวก ก พบว่า Cri เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 27.60 เป็นร้อยละ 64.66 สำหรับ EFB และ CEFB ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM และ FTIR และยังสามารถยืนยันได้ว่าเฮมิเซลลูโลสและลิกนินถูกกำจัดออกไปเนื่องจากการปรับสภาพด้วยเบสและการฟอกสี (Kargarzadeh et al., 2012) Cri ของ MEFB มีค่าร้อยละ 46.54 ซึ่งมีค่าต่ำกว่าของ Cri ของ CEFB เนื่องจากโครงสร้างผลึกของเซลลูโลสมีการเปลี่ยนแปลงระหว่างการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน (Esterification) (Qiao et al., 2015; Zhou et al., 2012)

การศึกษาการดูดซับสี MB เพื่อประเมินประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมประจุบวก (รูปที่ 3, ภาคผนวก ก) ระหว่าง CEFB, MEFB และ ไมโครคริสตัลเซลลูโลสทางการค้า (Commercial microcrystalline cellulose, MCC) ผลการศึกษาพบว่า MEFB ดูดซับสี MB ได้ดีที่สุด เนื่องจากการมีอยู่ของหมู่คาร์บอกซิล ซึ่งสามารถเกิดอันตรกิริยากับประจุบวกของสีย้อมได้ดี

3.1.2 การศึกษาคุณลักษณะของเมมเบรน

การศึกษาสมบัติเชิงกลของเมมเบรนผสม (PLA/PBAT blend membrane) ที่มีอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ PLA/PBAT ที่แตกต่างกันแสดงในรูปที่ 4 (a) (ภาคผนวก ก) การผสม PBAT ร่วมกับ PLA เพื่อลดความเปราะและเพิ่มความอ่อนตัวของเมมเบรน ส่งผลให้ความสามารถในการต้านทานแรงดึง (Tensile strength, TS) ของเมมเบรน PLA/PBAT ลดลงเล็กน้อยเมื่อปริมาณ PBAT เพิ่มขึ้น ในขณะที่ความสามารถในการยืดตัว ณ จุดขาดของเมมเบรนผสม (Elongation at break, Eb) เพิ่มขึ้น

เนื่องจากเมมเบรนผสมที่เตรียมจาก PLA และ PBAT อัตราส่วนโดยน้ำหนักเท่ากับ 95:5 มีสมบัติเชิงกลที่ดีในขณะที่อัตราส่วนนี้ได้สารละลายพอลิเมอร์ไม่หนืดมากเกินไปทำให้ง่ายต่อการขึ้นรูปเมมเบรนผสม ดังนั้นเมมเบรนผสมที่มี PLA:PBAT ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักเท่ากับ 95:5 จึงถูกเลือกใช้ในการเตรียมเยื่อแผ่นเชิงประกอบในการศึกษาขั้นต่อไป ปริมาณของ MEFB ที่เติมลงไปในการละลายพอลิเมอร์ผสม PLA/PBAT (95:5) เท่ากับร้อยละ 30 โดยน้ำหนักของ PLA/PBAT ซึ่งเป็น

ปริมาณของ MEFB ที่มากที่สุดที่สามารถเติมลงในสารละลายพอลิเมอร์ผสมแล้วสารละลายสามารถขึ้นรูปเป็นเมมเบรนได้แล้วไม่เกิดการแตกหัก จากรูปที่ 4 (b) และ (c) (ภาคผนวก ก) แสดงให้เห็นว่าเมมเบรนเชิงประกอบชีวภาพ PLA/ PBAT-MEFB สามารถบดหรือองได้ ทำให้เมมเบรน PLA/PBAT-MEFB เหมาะสำหรับการประยุกต์ใช้สำหรับในชุดซัสเซียมและการนำมากรองแยกสีย้อมออกจากน้ำได้

การศึกษาสัณฐานวิทยาของเมมเบรนผสม PLA/PBAT และเมมเบรนเชิงประกอบ PLA/PBAT-MEFB ด้วยเทคนิค SEM เพื่อระบุลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นที่หน้าตัดและพื้นผิวของเมมเบรน จากรูปที่ 5 (a) (ภาคผนวก ก) เมมเบรน PLA/PBAT แสดงโครงสร้างที่ไม่สมมาตรที่ประกอบด้วยผิวชั้นบนที่รองรับด้วยชั้นที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ลักษณะคล้ายนิ้ว (Finger-like macrovoid) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของเมมเบรนพอลิเมอร์ที่เตรียมด้วยเทคนิค NIPS ขนาดของรูพรุนบนพื้นผิวของเมมเบรนผสม PLA/PBAT มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.1 ถึง 0.6 μm (รูปที่ 5 (b), ภาคผนวก ก) ภาพตัดขวางของเมมเบรนเชิงประกอบ PLA/PBAT-MEFB แสดงให้เห็นรูพรุนขนาดใหญ่ที่รูปแบบไม่สม่ำเสมอ (ต่างจากเมมเบรนที่ไม่เติม MEFB ซึ่งมีรูพรุนขนาดใหญ่คล้ายนิ้วมือ) และรูพรุนขนาดใหญ่นี้มีผนังบางและรูพรุนที่เชื่อมต่อกัน (รูปที่ 5 (c), ภาคผนวก ก) เส้นใย MEFB บริเวณพื้นผิวของเมมเบรนเชิงประกอบชีวภาพ (รูปที่ 5 (d), ภาคผนวก ก) เกิดอันตรกิริยาบางส่วนกับเนื้อพอลิเมอร์ ซึ่งอาจมาจากการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างอะตอมของออกซิเจนในหมู่คาร์บอนิลของเนื้อพอลิเมอร์ PLA/PBAT และอะตอมของไฮโดรเจนที่อยู่ในหมู่คาร์บอกซิลของ MEFB (Wu *et al.*, 2019) รูพรุนบนพื้นผิวของเมมเบรนเชิงประกอบ PLA/PBAT-MEFB มีขนาดใหญ่กว่ารูพรุนของเมมเบรนผสม PLA/ PBAT และเมื่อเปรียบเทียบโครงสร้างของเมมเบรนผสม PLA/PBAT กับเมมเบรนเชิงประกอบ PLA/PBAT-MEFB พบว่าโครงสร้างของเมมเบรนเชิงประกอบ PLA/PBAT-MEFB มีลักษณะที่หลวมกว่าเมมเบรนผสม ซึ่งสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของความเป็นรูพรุนของเมมเบรนเชิงประกอบ โดยเมมเบรนเชิงประกอบมีความเป็นรูพรุนเท่ากับร้อยละ 77.75 ± 2.79 ในขณะที่เมมเบรนผสมมีความเป็นรูพรุนเท่ากับร้อยละ 64.91 ± 5.50 ลักษณะสัณฐานวิทยาของเมมเบรนเชิงประกอบ PLA/PBAT-MEFB ทำให้ค่าการไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน (Pure water flux) ได้มากขึ้น สาเหตุที่เมมเบรนมีความแตกต่างกันทางสัณฐานวิทยาเนื่องจากการเติม MEFB ที่มีความชอบน้ำลงในสารละลายพอลิเมอร์ผสมช่วยเพิ่มอัตราการแยกเฟส โดยเพิ่มความเร็วของการแพร่ของน้ำจาก Coagulation bath เข้าไปในสารละลายที่ขึ้นรูปเป็นแผ่นในระหว่างกระบวนการเตรียมเมมเบรนแบบแยกเฟส (Nazri *et al.*, 2021)

จากการศึกษาค่ามุมสัมผัสของน้ำ (Water contact angle, WCA) และค่าการดูดซึมน้ำ (Water absorption) พบว่าการเติม MEFB ในเนื้อพอลิเมอร์ส่งผลให้ค่า WCA ของเมมเบรนผสม

PLA/PBAT ซึ่งมีค่าเท่ากับ 66.11 ± 1.44 องศา ลดลงเป็น 61.20 ± 1.26 องศา สำหรับเมมเบรนเชิงประกอบ PLA/PBAT-MEFB ในขณะที่ค่าการดูดซึมน้ำของเมมเบรนเชิงประกอบมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 60.51 ± 0.81 เมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนผสมที่มีค่าการดูดซึมน้ำเพียงร้อยละ 15.23 ± 0.39 ทั้งนี้เป็นเพราะว่าเมื่อเติม MEFB ซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำเป็นองค์ประกอบร่วมกับพอลิเมอร์ผสมทำให้เมมเบรนมีความชอบน้ำมากขึ้น ความชอบน้ำและความเป็นรูพรุนของเมมเบรนเชิงประกอบ PLA/PBAT-MEFB ที่มากขึ้นทำให้ความต้านทานต่อการผ่านของน้ำลดลง ส่งผลให้ค่าการไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนเพิ่มขึ้น (Kang *et al.*, 2018)

3.1.3 การศึกษาการดูดซับสีย้อมแบบ Static (Static adsorption) ของเมมเบรนผสม PLA/PBAT และเมมเบรนเชิงประกอบ PLA/PBAT-MEFB

ในการศึกษาอิทธิพลของเวลาในการดูดซับสี MB เพื่อหาเวลาการดูดซับสมดุล (Equilibrium time) ของเมมเบรน PLA/PBAT และ PLA/PBAT-MEFB ในช่วงระยะเวลา 4 ชั่วโมง ประสิทธิภาพในการดูดซับของเมมเบรนทั้งสองชนิดเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการดูดซับเพิ่มขึ้น (รูปที่ 7 (a), ภาคผนวก ก) การดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงระยะแรกเนื่องจากตัวดูดซับมีตำแหน่งว่างจำนวนมากสำหรับการเกิดอันตรกิริยากับสีย้อม (Mascarenhas *et al.*, 2020) และจากรูปพบว่าเมมเบรนทั้งสองชนิดดูดซับสีย้อม MB เริ่มคงที่ เวลา 150 นาที แต่เพื่อให้มั่นใจว่าเป็นการดูดซับสมดุลงานวิจัยนี้ได้ใช้เวลาเข้าสู่สมดุลที่ 180 นาที อย่างไรก็ตาม ความสามารถในการดูดซับของ PLA/PBAT-MEFB นั้นสูงกว่า PLA/PBAT มากเนื่องจากการมีอยู่ของหมู่คาร์บอกซิลใน MEFB

เมื่อนำข้อมูลจากการศึกษาเวลาการดูดซับสีย้อม MB ของเมมเบรนทั้งสองชนิด โดยใช้แบบจำลองจลนศาสตร์การดูดซับ (Adsorption kinetic models) ได้แก่แบบจำลองอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first order, PFO) แสดงในสมการที่ (5) และแบบจำลองอันดับสองเทียม (Pseudo-second order, PSO) แสดงในสมการที่ (6) (ภาคผนวก ก) รูปที่ 7 (b) และ (c) (ภาคผนวก ก) แสดงเส้นกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(q_e - q_t)$ และ t สำหรับ PFO และกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง t/q_t และ t สำหรับ PSO จากกราฟที่ได้ในรูป 7 (b) และ (c) แสดงให้เห็นว่าเส้นกราฟมีแนวโน้มพอดีกับแบบจำลอง PSO มากกว่าแบบจำลอง PFO นอกจากนี้พารามิเตอร์ของการดูดซับที่คำนวณได้ดังแสดงในตารางที่ 2 (ภาคผนวก ก) ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) ของแบบจำลอง PSO เข้าใกล้ 1 และมีค่าสูงกว่าค่า R^2 ของแบบจำลอง PFO ค่าประสิทธิภาพในการดูดซับ ณ สมดุล (Adsorption capacity at equilibrium, q_e) ที่คำนวณได้จากแบบจำลอง PSO มีค่าใกล้เคียงกับค่า q_e จากการทดลอง จากผลที่ได้กล่าวไว้ว่าการดูดซับเกี่ยวข้องกับอันตรกิริยาแบบไฟฟ้าสถิต (Electrostatic interaction) ระหว่างเมมเบรนและสีย้อมประจุบวก (Allen *et al.*, 2005; Wakkal *et al.*, 2019)

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการดูดซับของเมมเบรนทั้งสองชนิดที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อม MB ที่แตกต่างกัน ผลการวิจัยแสดงในรูปที่ 7 (d) (ภาคผนวก ก) แสดงให้เห็นว่าค่า q_e ของเมมเบรนทั้งสองชนิดมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสีย้อมเริ่มต้นเพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจเป็นเพราะว่าความเข้มข้นของ MB ที่เพิ่มขึ้นช่วยส่งเสริมการเกิดอันตรกิริยาระหว่างเมมเบรนและสีย้อมประจุบวก (Li *et al.*, 2022)

เมื่อนำข้อมูลจากการศึกษาความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อม MB ด้วยเมมเบรนทั้งสองชนิดมาสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง C_e/q_e และ C_e ดังแสดงในรูปที่ 7 (e) โดยเป็นไอโซเทอร์มการดูดซับแบบแลงเมียร์ (Langmuir adsorption isotherm) ซึ่งเป็นไปตามสมการ (7) ในภาคผนวก ก และกราฟไอโซเทอร์มการดูดซับแบบฟรุนดิช (Freundlich adsorption isotherm) (รูปที่ 7 (f), ภาคผนวก ก) โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln q_e$ และ $\ln C_e$ เป็นไปตามสมการที่ (8) ในภาคผนวก ก จากรูปที่ 7 (e) (ภาคผนวก ก) พบว่าไอโซเทอร์มการดูดซับของเมมเบรนทั้งสองชนิดสอดคล้องกับแบบจำลอง Langmuir นอกจากนี้ ค่า R^2 จากแบบจำลอง Langmuir เข้าใกล้ 1 และสูงกว่าค่า R^2 จากแบบจำลอง Freundlich (ตารางที่ 2, ภาคผนวก ก) ผลการคำนวณที่ได้บ่งบอกว่าการดูดซับของ MB บนเมมเบรนทั้งสองชนิดสามารถอธิบายได้ด้วยแบบจำลองไอโซเทอร์มของ Langmuir ดังนั้นจึงสามารถอธิบายได้ว่ากระบวนการดูดซับที่เกิดขึ้นการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer adsorption) (Rangabhashiyam *et al.*, 2014)

3.1.4 การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับด้วยการกรองผ่านเมมเบรน (Membrane filtration adsorption) ของเมมเบรนผสม PLA/PBAT และเมมเบรนเชิงประกอบ PLA/PBAT-MEFB

ในหัวข้อนี้ได้ศึกษาประสิทธิภาพการกรอง (Separation efficiency, %) ของเมมเบรน PLA/PBAT และ PLA/PBAT-MEFB พบว่าเมมเบรน PLA/PBAT-MEFB มีค่าการไหลผ่านของน้ำ และประสิทธิภาพการกรองแยกสี MB ได้ดีกว่าเมมเบรน PLA/PBAT (รูปที่ 8 (a), ภาคผนวก ก) อย่างมีนัยสำคัญ ตามที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 3.1.2 การปรับปรุงสมบัติความชอบน้ำและความเป็นรูพรุนช่วยให้ น้ำสามารถไหลผ่านเมมเบรนได้ง่ายขึ้น ค่าการไหลผ่านของสีย้อมของเมมเบรนทั้งสองชนิดลดลงอย่างมีนัยสำคัญมีสาเหตุมาจากการอุดตันของสีย้อมบริเวณรูพรุนของเมมเบรน (Hosseini *et al.*, 2017) อย่างไรก็ตาม ค่าการไหลผ่านของสีย้อมผ่านเมมเบรน PLA/PBAT-MEFB ยังคงสูงกว่าค่าการไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน PLA/PBAT และเมมเบรน PLA/PBAT-MEFB สามารถกำจัดสีย้อม MB ได้ถึงร้อยละ 97.2 ในขณะที่เมมเบรน PLA/PBAT สามารถกำจัดสีย้อมได้เพียงร้อยละ 58.7 การเติม MEFB ในเนื้อพอลิเมอร์สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการกรองแยกสีย้อม MB เนื่องจากหมู่คาร์บอกซิลของ MEFB สามารถเกิดอันตรกิริยากับประจุบวกของสีย้อม

การเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อม MB ระหว่างเมมเบรนเชิงประกอบ PLA/PBAT-MEFB และเมมเบรนชนิดอื่นจากงานวิจัยที่ผ่านมา แสดงในตารางที่ 3 (ภาคผนวก ก) ซึ่ง

แสดงให้เห็นว่าเมมเบรนเชิงประกอบ PLA/PBAT-MEFB มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับเมมเบรนชนิดอื่น ๆ แต่การเตรียมเมมเบรนเชิงประกอบชีวภาพในงานวิจัยนี้สามารถเตรียมได้ด้วยเทคนิคอย่างง่ายด้วย NIPS และใช้วัสดุชีวภาพซึ่งมีราคาไม่แพงซึ่งถือได้ว่าเป็นการประหยัดต้นทุนในการผลิต ดังนั้นในหัวข้อต่อไปได้ศึกษาประสิทธิภาพของเมมเบรนเชิงประกอบ PLA/PBA-MEFB ที่สภาวะในการกรองแตกต่างกัน โดยได้ศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ได้แก่ pH, ความเข้มข้นเริ่มต้น, ปริมาตร และความแรงไอออนของสารละลายสี MB รวมทั้งการนำเมมเบรนกลับมาใช้ซ้ำ

จากการศึกษาประสิทธิภาพการกรองแยกสีย้อม MB โดย PLA/PBAT-MEFB ที่ pH ของสารละลายสี MB แตกต่างกันดังแสดงในรูปที่ 8 (ภาคผนวก ก) พบว่าเมื่อสารละลายสี MB มี pH ต่ำ ประสิทธิภาพการกรองแยกสี MB ของเมมเบรนต่ำ เนื่องจากโปรตอน (H^+) ที่เพิ่มขึ้นในสภาวะที่เป็นกรด สามารถเข้าไปเกิดอันตรกิริยากับตำแหน่งการดูดซับของเมมเบรนเช่นเดียวกับ MB (Nakhjiri *et al.*, 2018) ส่งผลให้การดูดซับ MB ลดลงในระหว่างการกรอง และเมื่อสารละลายสี MB มีค่า pH มากกว่า 5 หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของเมมเบรนกลายเป็นประจุลบเนื่องจากเกิดการกำจัดโปรตอน (Deprotonation) ทำให้ไฮโดรเจนไอออน (H^+) จากหมู่ $-COOH$ หลุดออกมากลายเป็น $-COO^-$ ที่เกิดอันตรกิริยากับประจุบวกของสี MB โดยเกิดอันตรกิริยาแบบไฟฟ้าสถิตซึ่งเกิดขึ้นระหว่างประจุตรงข้ามกันระหว่างสีย้อมและตัวดูดซับ (Zhu *et al.*, 2016) จากผลการวิจัยพบว่าประสิทธิภาพในการกรองแยกของเมมเบรนเชิงประกอบไม่เปลี่ยนแปลงตั้งแต่ pH 6 ดังนั้นการศึกษาประสิทธิภาพของเมมเบรนในหัวข้อต่อไปได้ใช้ pH ของสารละลายโดยไม่มีการปรับ pH เนื่องจากสารละลาย MB มีค่า pH เท่ากับ 6.03

การศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมต่อประสิทธิภาพการกรองแยกสีของเมมเบรน PLA/PBAT-MEFB ได้ศึกษาที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของสี MB เท่ากับ 5, 10, 20, 50 และ 100 mg L^{-1} ผลการวิจัยแสดงในรูปที่ 9 (a) (ภาคผนวก ก) แสดงให้เห็นว่าหลังจากการกรองสารละลายสีย้อมแต่ละความเข้มข้นที่มีปริมาตร 10 mL ผ่านเมมเบรน สีย้อม MB ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 5 และ 10 mg L^{-1} ได้สารละลายใสไม่มีสี ประสิทธิภาพในการกรองของเมมเบรนที่มีต่อความเข้มข้นของสีย้อมทั้งสองความเข้มข้นมีค่าประมาณร้อยละ 98.1 และ 97.2 ตามลำดับ (รูปที่ 9 (a), ภาคผนวก ก) แต่เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมเท่ากับ 20, 50 และ 100 mg L^{-1} การกำจัดสีย้อมลดลงทำให้สีของสารละลายหลังกรองไม่ใส (รูปที่ 9 (a) และ (b), ภาคผนวก ก) ทั้งนี้เป็นเพราะว่าเมื่อความเข้มข้นของสีย้อมเริ่มต้นสูงมากขึ้น จำนวนโมเลกุลของสีย้อมมีจำนวนมากกว่าตำแหน่งที่มีร่องไว้ในการดูดซับสีบนเมมเบรน (Ao *et al.*, 2020)

รูปที่ 9 (c) (ภาคผนวก ก) แสดงผลของปริมาตรเริ่มต้นของสีย้อมที่มีต่อประสิทธิภาพการกรองแยกสี MB ของเมมเบรนเชิงประกอบชีวภาพ โดยได้ใช้สี MB ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 5 และ 10 mg L^{-1}

ผลการวิจัยแสดงให้เห็นว่า เมื่อความเข้มข้นของสีย้อม MB ความเข้มข้น 5 mg L^{-1} ประสิทธิภาพการกำจัดสียังคงมีค่ามากกว่าร้อยละ 90 เมื่อใช้ปริมาตรของสีย้อมเท่ากับ 100 mL ในขณะที่เมื่อความเข้มข้นของสีย้อม MB เพิ่มขึ้นเป็น 10 mg L^{-1} ปริมาตรสีย้อมเพียง 50 mL ให้ประสิทธิภาพการกำจัดสี MB ที่มากกว่าร้อยละ 90 ประสิทธิภาพการกำจัดสีลดลงอาจเนื่องจากตำแหน่งดูดซับบนเมมเบรนมีการดูดซับสีจนถึงจุดอิ่มตัว (Kang *et al.*, 2018)

เพื่อศึกษาผลของความแรงของไอออน (Ionic strength) ต่อการกำจัดสีย้อม MB โดยเมมเบรน PLA/PBAT-MEFB ได้มีการเติม NaCl ผสมลงในสารละลายสีย้อม (ความเข้มข้นเริ่มต้นสี MB เท่ากับ 10 mg L^{-1}) โดยได้เติม NaCl ให้มีความเข้มข้นที่แตกต่างกัน (รูปที่ 9 (d), ภาคผนวก ก) ผลการวิจัยแสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพการกรองแยกลดลงเมื่อความเข้มข้นของ NaCl เพิ่มขึ้น ผลการวิจัยที่ได้บ่งบอกถึงการแข่งขันกันระหว่างประจุบวกของเกลือ (Na^+) และประจุบวกของสีย้อมต่อการเกิดอันตรกิริยากับประจุลบของเมมเบรน (Abbasi *et al.*, 2021) ผลการวิจัยนี้ยืนยันได้ว่าอันตรกิริยาแบบไฟฟ้าสถิตได้เกิดขึ้นระหว่างเมมเบรนและสีย้อม MB ในระหว่างการกรองแยก (Abbasi *et al.*, 2021)

ในการศึกษาประสิทธิภาพการกรองแยกสีย้อม MB โดยเมมเบรน PLA/PBAT-MEFB เมื่อนำเมมเบรนเชิงประกอบกลับมาใช้ซ้ำ จากรูปที่ 10 (a) (ภาคผนวก ก) เมมเบรน PLA/PBAT-MEFB สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้ 5 รอบ โดยเมมเบรนยังคงประสิทธิภาพการกรองแยกสีย้อมได้ในระดับที่น่าพอใจ (มากกว่าร้อยละ 95) เมมเบรนก่อนและหลังการกรองครั้งแรกแสดงในรูปที่ 10 (b) และ (c) (ภาคผนวก ก) หลังจากล้างเมมเบรนด้วยสารละลายกรดอะซิติก (Acetic acid) และน้ำแล้ว เมมเบรนไม่มีการเปลี่ยนแปลงและความเสียหาย (รูปที่ 10 (d) และ (e), ภาคผนวก ก) ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าเมมเบรน PLA/PBAT-MEFB สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้

เพื่อยืนยันถึงความทนทานต่อการใช้งานโดยที่เมมเบรนไม่ได้มีความเสียหาย ได้มีการศึกษาหามุมฟังก์ชันของเมมเบรนก่อนและหลังการใช้งานแล้ว 5 ครั้ง ด้วยเทคนิค FTIR รูปที่ 11 (a) (ภาคผนวก ก) แสดงสเปกตรัมของเมมเบรนผสม PLA/PBAT ปรากฏพีคที่เลขคลื่น 1760 และ 1715 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงหมู่คาร์บอนิลใน PLA และ PBAT ตามลำดับ พีคของหมู่เอสเทอร์ใน PLA และ PBAT ปรากฏที่เลขคลื่น 1184 cm^{-1} และพีคที่เกี่ยวข้องกับ $\text{C}=\text{C}$ ในวงแหวนอะโรมาติกของ PBAT ปรากฏที่เลขคลื่น 1263 cm^{-1} (Han *et al.*, 2020) สเปกตรัมของเมมเบรน PLA/PBAT-MEFB ก่อนการกรอง (รูปที่ 11 (a), 2, ภาคผนวก ก) ปรากฏพีคการดูดกลืนแสงเช่นเดียวกับเมมเบรน PLA/PBAT และยังปรากฏพีคที่เลขคลื่น 3320 และ 1636 cm^{-1} ซึ่งเกี่ยวข้องกับการสั่นแบบยืดของหมู่ไฮดรอกซิลในหมู่คาร์บอกซิลและ $\text{C}=\text{C}$ ในหมู่ไวนิลของ MEFB ที่กระจายตัวในเนื้อพอลิเมอร์ สเปกตรัมของเมมเบรน PLA/PBAT-MEFB ที่วิเคราะห์หลังการกรองแยกรอบที่ 5 แสดงสเปกตรัมที่คล้ายกับสเปกตรัมของเมมเบรน PLA/PBAT-MEFB ก่อนการกรอง แม้ว่าเมมเบรนดังกล่าวได้ถูกล้างด้วยสารละลายกรด-

ซิติคและน้ำหลายครั้งก็ตาม นอกจากนี้เมมเบรนยังคงรูปร่างเดิมไว้หลังจากการแช่ในน้ำที่ pH แตกต่างกันเป็นเวลา 5 วัน ดังแสดงในรูปที่ 11 (b) (ภาคผนวก ก) จากผลการวิเคราะห์สามารถสรุปได้ว่าเมมเบรนเชิงประกอบชีวภาพที่เตรียมได้สามารถนำมาใช้งานซ้ำได้อย่างน้อย 5 รอบและมีความทนทานในสภาวะที่ทดสอบทั้งในสภาวะที่สารละลายเป็นกรดและเบส

3.1.5 การศึกษาประสิทธิภาพการเลือกดูดซับสีด้วยการกรองผ่านเมมเบรนเชิงประกอบชีวภาพ PLA/PBAT-MEFB

การศึกษาประสิทธิภาพการเลือกดูดซับสีของเมมเบรน PLA/PBAT-MEFB ดำเนินการโดยใช้สารละลายของสีผสมระหว่างสีย้อมชนิดประจุบวก MB และสีย้อมชนิดประจุลบเมทิลออเรนจ์ (Methyl orange, MO) ก่อนการกรองสารละลายสีผสม MB และ MO ได้มีการทดสอบการกรองสารละลายสีย้อมประจุลบ MO ก่อน โดยการกรองสารละลายสี MO ความเข้มข้น 10 mg L^{-1} ซึ่งมีสีเหลือง (รูปที่ 12 (a), ภาคผนวก ก) ผ่านเมมเบรนเชิงประกอบ พบว่าสารละลายสีย้อมหลังการกรองยังคงมีสีเหลืองเหมือนเดิม และสเปกตรัม UV-Vis ของสารละลายสี MO ก่อนและหลังการกรองไม่แตกต่างกัน รวมทั้งเมมเบรนก่อนและหลังการกรองยังคงลักษณะทางกายภาพเหมือนเดิม (รูปที่ 12 (a), ภาคผนวก ก) นอกจากนี้ความเข้มข้นของ MO ก่อนและหลังการกรองแยกมีค่าเท่ากัน จากผลการวิจัยสามารถสรุปได้ว่าโมเลกุลของ MO ไม่ได้ถูกดูดซับด้วยเมมเบรน แต่ไหลผ่านเมมเบรนออกมาพร้อมกับน้ำทั้งหมด ทั้งนี้เป็นเพราะว่าเกิดแรงผลักทางไฟฟ้าสถิต (Electrostatic repulsion) ระหว่างประจุลบที่เหมือนกันของเมมเบรนและโมเลกุลของสี MO

การศึกษาการเลือกดูดซับได้เตรียมสารละลายสีผสม MB และ MO ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นของสีทั้งสองชนิดเท่ากับ 20 mg L^{-1} นำมาผสมกันในอัตราส่วนโดยปริมาตร 1:1 สารละลายผสมที่ได้มีสีเขียว เมื่อนำสารละลายสีผสมมากกรองผ่านเมมเบรนเชิงประกอบ สารละลายที่ผ่านเมมเบรนแล้วกลายเป็นสีเหลืองและสเปกตรัม UV-Vis ของสารละลายดังกล่าว (รูปที่ 12 (b), ภาคผนวก ก) เหมือนกับสเปกตรัม UV-Vis ของสารละลาย MO (รูปที่ 12 (a), ภาคผนวก ก) นอกจากนี้ยังพบว่าสเปกตรัม UV-Vis ของสารละลาย MB หลังกรองด้วยเมมเบรน มีค่าการดูดกลืนแสงลดลงไปอย่างมาก และพบรอยสี MB สีน้ำเงินติดอยู่บนเมมเบรน เมื่อนำสารละลายหลังกรองมาวิเคราะห์หาความเข้มข้น พบว่าความเข้มข้นของสารละลาย MB หลังการกรองมีค่าเพียง 0.30 mg L^{-1} เมื่อเปรียบเทียบกับความเข้มข้นเริ่มต้น 10 mg L^{-1} แสดงว่าสีย้อมถูกกำจัดออกไปแล้วร้อยละ 97 ผลการวิจัยนี้สามารถสรุปได้ว่าเมมเบรน PLA/PBAT-MEFB ดูดซับสีย้อมประจุบวกอย่างรวดเร็ว และปล่อยให้สีย้อมประจุลบไหลผ่านเมมเบรนไปพร้อมกับน้ำได้อย่างสมบูรณ์

3.1.6 การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมอินทรีย์ชนิดอื่นด้วยการกรองผ่านเมมเบรนเชิงประกอบชีวภาพ PLA/PBAT-MEFB

รูปที่ 13 (a) (ภาคผนวก ก) แสดงประสิทธิภาพการกรองของเมมเบรน PLA/PBAT-MEFB ต่อสีย้อมชนิดอื่น หลังจากการกรองสารละลายสีย้อมประจุบวกผ่านเมมเบรน สเปกตรัม UV-Vis ของสารละลายหลังการกรองทั้งหมดลดลงอย่างมีนัยสำคัญ (รูปที่ 13 (b) - (e), ภาคผนวก ก) ประสิทธิภาพการกรองแยกสี CV และ MG ต่ำกว่าการกรองแยกสี MB (รูปที่ 13 (a) - (d), ภาคผนวก ก) เนื่องจากสีย้อม MB มีขนาดโมเลกุลที่เล็กกว่าสีทั้งสองชนิด ประสิทธิภาพของเมมเบรนในการกรองแยกสีย้อม CV และ MG ให้ค่าใกล้เคียงกันเนื่องจากโครงสร้างทางเคมีของ CV และ MG มีความคล้ายคลึงกัน ประสิทธิภาพของเมมเบรนในการกรองแยกสี RhB มีค่าต่ำที่สุด อาจเป็นเพราะว่าโครงสร้างโมเลกุลของ RhB มีขนาดใหญ่มากกว่าสีชนิดอื่น ความเกะกะของของโครงสร้าง RhB จะไปขัดขวางการดูดซับบนเมมเบรนในระหว่างการกรอง สีย้อมออเรนจ์ทู (Orange II) ที่มีประจุลบแสดงสเปกตรัม UV-Vis ก่อนและหลังการกรองเหมือนกัน (รูปที่ 13 (f), ภาคผนวก ก) จากการศึกษาที่ยืนยันได้ว่าเมมเบรน PLA/PBAT-MEFB สามารถกำจัดสีย้อมที่มีประจุบวกออกโดยอันตรกิริยาแบบไฟฟ้าสถิต และผลึกโมเลกุลที่มีประจุลบได้อย่างสมบูรณ์เนื่องจากการมีประจุที่เหมือนกันบนเมมเบรน

3.1.7 กลไกการดูดซับในระหว่างการกรองสีย้อมด้วยเมมเบรน

การศึกษาประสิทธิภาพการกรองสีย้อม MB ที่ pH ของสารละลายสี MB ที่แตกต่างกัน และการศึกษาประสิทธิภาพการเลือกดูดซับสีบ่งบอกว่าเมมเบรน PLA/PBAT-MEFB มีประจุลบ การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับและผลของความแข็งแรงของไอออน แสดงให้เห็นว่ากลไกหลักของการดูดซับสีประจุบวกบน PLA/PBAT-MEFB คือ อันตรกิริยาแบบไฟฟ้าสถิต กลไกการดูดซับที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในระหว่างการกรองด้วยเมมเบรนโดยใช้ MB และ MO เป็นตัวแทนสีประจุบวกและประจุลบแสดงในรูปที่ 14 (ภาคผนวก ก) ประจุลบของหมู่คาร์บอกซิเลตและคาร์บอนิลใน PLA/PBAT-MEFB สามารถเกิดอันตรกิริยากับประจุบวกของ MB แต่ขั้วต้นสีย้อมประจุลบที่มีประจุลบเหมือนกันด้วยแรงผลัทางไฟฟ้าสถิต ดังนั้นโมเลกุล MO จึงผ่านเมมเบรนไปพร้อมกับน้ำโดยสมบูรณ์ นอกจากนั้นการดูดซับสี MB โดยเมมเบรน PLA/PBAT-MEFB อาจเกิดขึ้นได้ผ่านพันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมไฮโดรเจนในไฮดรอกซิลหรือคาร์บอกซิลของ PLA/PBAT-MEFB และอะตอมไนโตรเจนหรือซัลเฟอร์ในสี MB

3.2 การเตรียมตัวดูดซับเชิงประกอบชีวภาพรูปแบบเม็ดฐาน PLA ที่มีการเติมเส้นใยตัดแปรจากใบตะไคร้ (Lemongrass leaf, LGL)

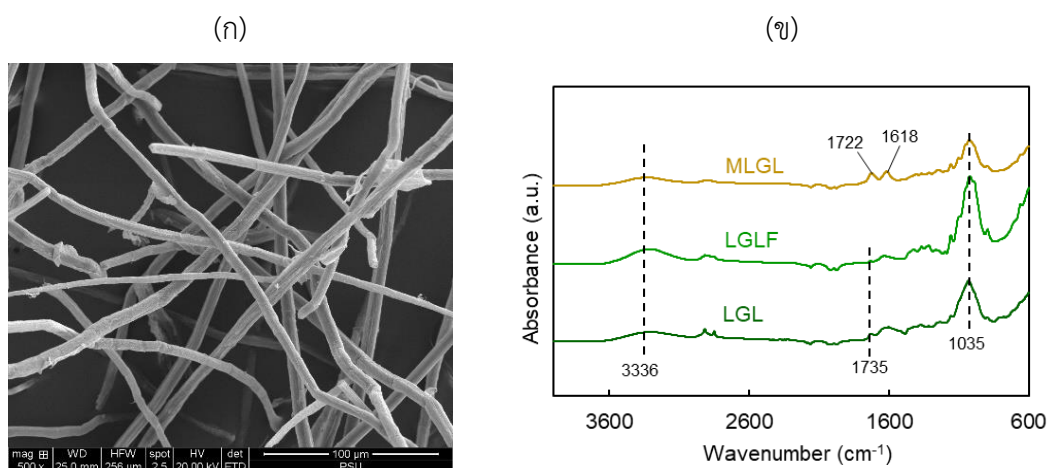
งานวิจัยในหัวข้อนี้ได้พัฒนาตัวดูดซับให้มีการใช้งานได้ง่ายขึ้นเช่นกัน แต่เตรียมในรูปแบบเม็ด และได้พัฒนาวิธีการเตรียมเม็ดดูดซับเพื่อให้เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมมากยิ่งขึ้นโดยลดขั้นตอนการเตรียมและใช้สารเคมีน้อยลงจากวิธีการเตรียมเมมเบรนในหัวข้อ 3.1 โดยการนำ LGL ซึ่งวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรมาตัดแปร เพื่อเพิ่มสมบัติการดูดซับสีชนิดประจุบวก MB แล้วนำมาผสมกับพลาสติกชีวภาพ คือ PLA การขึ้นรูปเป็นเม็ดทำโดยเทคนิคแยกเฟสแบบ NIPS เหมือนกับเมมเบรนในหัวข้อ 3.1 ในหัวข้อนี้ได้เตรียมสารละลายผสม PLA และเส้นใยตัดแปรจาก LGL (Modified LGL) แล้วนำสารละลายผสมมาหยดลงในน้ำเพื่อให้เกิดการแยกเฟส ได้เม็ดดูดซับเชิงประกอบชีวภาพ และได้ศึกษาสมบัติและประสิทธิภาพการดูดซับของเม็ดดูดซับเชิงประกอบชีวภาพ โดยในหัวข้อนี้แบ่งวิธีการเตรียมเป็น 2 ขั้นตอนหลัก คือ ขั้นตอนแรก คือ การตัดแปรเส้นใยจาก LGL ด้วย MAH เพื่อเตรียม MLGL โดยวิธีการตัดแปรคล้ายกับการตัดแปร EFB (งานวิจัยหัวข้อ 3.1) แต่มีการลดขั้นตอนการตัดแปรโดยการปรับสภาพเส้นใยด้วยสารละลาย NaOH เท่านั้นแล้วนำเส้นใยที่ได้ไปตัดแปรด้วย MAH เป็นเวลา 8 ชั่วโมง และขั้นตอนที่สองเป็นการเตรียมเม็ดดูดซับเชิงประกอบชีวภาพจาก PLA และ MLGL (PLA-MLGL bead) ซึ่งมีวิธีการเตรียม 2 วิธี คือ วิธีแบบ Post modification (PM) ซึ่งต้องเตรียมเส้นใย MLGL ก่อนแล้วค่อยนำ MLGL มาผสมกับ PLA และวิธีแบบ One pot (OP) เป็นวิธีการที่พัฒนาขึ้นเพื่อลดขั้นตอนการเตรียมและสารเคมีที่ใช้ โดยการผสม PLA ลงไปในระบบที่มีการตัดแปรเส้นใยโดยตรง รายละเอียดในหัวข้อนี้เป็นดังต่อไปนี้

3.2.1 การศึกษาสมบัติของเส้นใยตัดแปรจาก LGL

การเตรียมเส้นใยตัดแปร LGL ด้วย MAH ได้ใช้วิธีการเตรียมเหมือนงานวิจัยของ Madsulaiman *et al.* (2023) แต่ตัด LGL ให้สั้นลงกว่าเดิมให้เหลือความยาวประมาณ 1-2 cm แล้วนำ LGL มาแช่ในสารละลาย NaOH ความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้เส้นใยเซลลูโลส (Extracted LGL fiber, LGLF) ที่มีขนาดเล็กลงเท่ากับ $85.44 \pm 19.75 \mu\text{m}$ แล้วนำเส้นใยดังกล่าวมาตัดแปรโครงสร้างทางเคมีด้วย MAH เช่นเดียวกับงานในหัวข้อ 3.1 หลังจากตัดแปรได้ MLGL ที่มีขนาดเล็กลงดังแสดงในรูปที่ 3.1 (ก) ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ $6.73 \pm 1.47 \mu\text{m}$ ผลวิจัยที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Madsulaiman *et al.* (2023)

จากการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของเส้นใยด้วยเทคนิค FTIR (รูปที่ 3.1 (ข)) สเปกตรัมของ LGL และ LGLF แสดงพีกที่เลขคลื่นซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของสารลิกโนเซลลูโลสซึ่งประกอบด้วยพีกที่สำคัญ ดังนี้ พีกที่ตำแหน่งเลขคลื่น 3336 cm^{-1} เกี่ยวข้องกับการสั่นแบบยืดของหมู่ -OH และพีกที่ตำแหน่ง

เลขคลื่น 1735 และ 1035 cm^{-1} เป็นเลขคลื่นที่เกี่ยวข้องกับการสั่นแบบยืดของหมู่ -C=O และการสั่นแบบงอของหมู่อีเทอร์ (-C-O) ตามลำดับ (Kargarzadeh *et al.*, 2012) สำหรับสเปกตรัมของ MLGL แสดงพีคที่เกิดจากการสั่นแบบยืดของหมู่ -C=O จากหมู่คาร์บอกซิลที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1722 cm^{-1} และ การสั่นแบบยืดที่เกี่ยวข้องกับ C=C ในไวนิลที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1618 cm^{-1} ตามลำดับ ซึ่งบ่งบอกว่าเซลลูโลสได้ถูกดัดแปรแล้ว (Madsulaiman *et al.*, 2023) ผลการวิจัยสอดคล้องกับการเตรียมเส้นใย MEFB ในหัวข้อ 3.1 (Ampawan *et al.*, 2023)



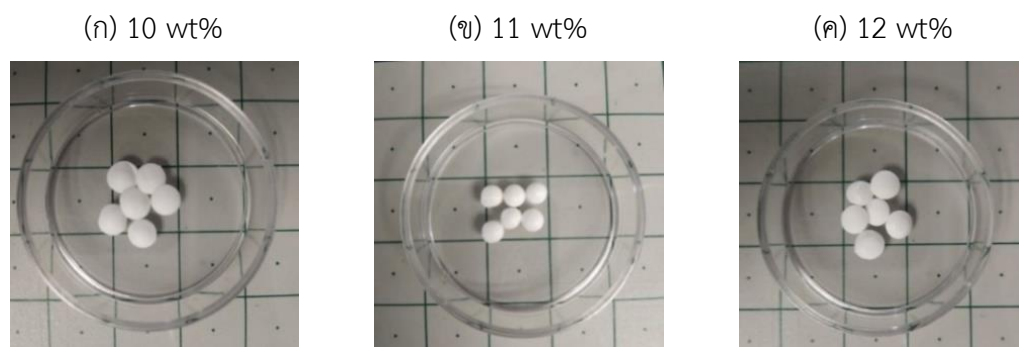
รูปที่ 3.1 สัณฐานวิทยาของเส้นใย (ก) MLGL และ (ข) FTIR สเปกตรัมของ LGL, LGLF และ MLGL

3.2.2 การเตรียมเม็ดดูดซับเชิงประกอบชีวภาพแบบ PM และ OP

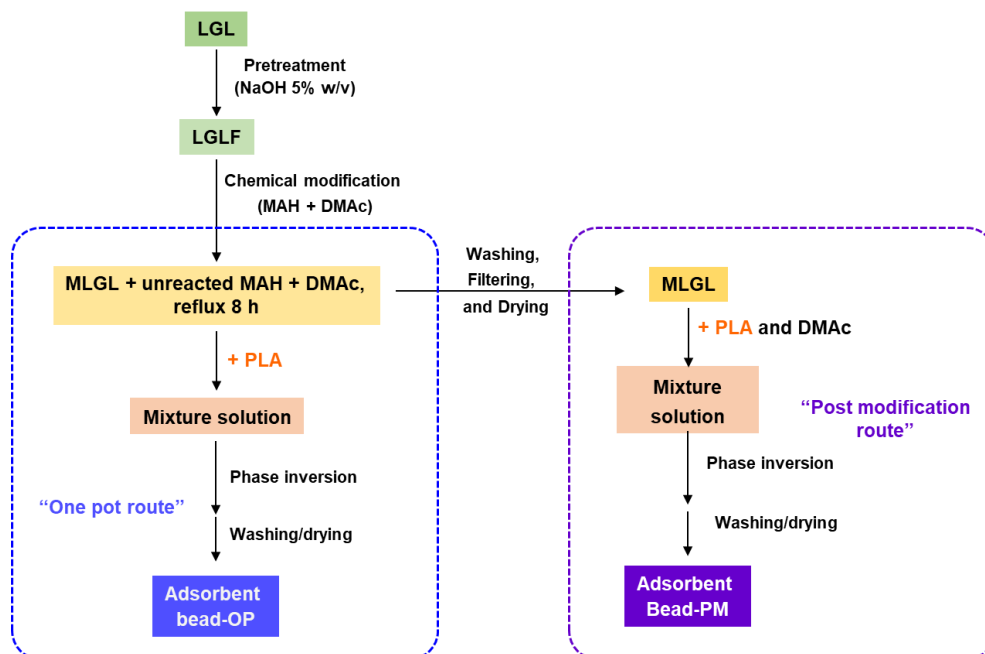
ก่อนการขึ้นรูปเป็นเม็ดดูดซับเชิงประกอบ PLA-MLGL ด้วยเทคนิค NIPS ได้มีการศึกษาความเข้มข้นของ PLA ที่เหมาะสมเพื่อใช้เตรียมเป็นเม็ดดูดซับ โดยการเตรียมตัวดูดซับจากสารละลาย PLA/DMAc ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน พบว่าลักษณะของตัวดูดซับ มีลักษณะที่ต่างกัน โดยลักษณะเม็ดตัวดูดซับที่เตรียมจากสารละลาย PLA ความเข้มข้นร้อยละ 10 และ 11 โดยน้ำหนัก (รูปที่ 3.2 (ก) และ (ข)) เม็ด PLA ที่เตรียมได้จากมีลักษณะแบน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4.25 ± 0.02 mm และ 3.98 ± 0.08 mm จากสารละลาย PLA ความเข้มข้นร้อยละ 10 และ 11 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ แต่เม็ดดูดซับ PLA ที่เตรียมจากสารละลาย PLA ความเข้มข้นร้อยละ 12 โดยน้ำหนัก มีลักษณะที่เป็นทรงกลมและมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3.28 ± 0.03 mm (รูปที่ 3.2 (ค)) ทั้งนี้อาจเป็นเพราะว่าเมื่อความเข้มข้นของ PLA มากขึ้นทำให้ความหนืดของสารละลายมากขึ้น ส่งผลให้ความสามารถในการคงตัวเป็นหยดเพิ่มมากขึ้นในระหว่างขั้นตอนการเตรียมด้วยเทคนิคแยกเฟสแบบ NIPS

เมื่อนำตัวดูดซับทั้ง 3 ชนิดมาทดสอบความสามารถในการดูดซับสี MB พบว่าตัวดูดซับที่เตรียมจาก PLA ความเข้มข้นร้อยละ 10 และ 11 โดยน้ำหนัก มีความสามารถในการดูดซับสี MB ได้ใกล้เคียง

กันคือร้อยละ 12.95 และ 13.73 ตามลำดับ ในขณะที่เม็ดดูดซับจาก PLA ความเข้มข้นร้อยละ 12 โดยน้ำหนัก มีความสามารถในการดูดซับต่ำที่สุด (ร้อยละ 9.03) ทั้งนี้อาจเป็นเพราะว่าตัวดูดซับที่เตรียมจาก PLA ความเข้มข้นร้อยละ 12 โดยน้ำหนัก มีความเป็นรูพรุนน้อยกว่าตัวดูดซับสองชนิดแรก การเตรียมเม็ดดูดซับจากสารละลายพอลิเมอร์ที่มีความเข้มข้นสูงด้วยเทคนิคแยกเฟส ทำให้อัตราการแลกเปลี่ยนระหว่างตัวทำละลาย (DMAc) และสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลาย (H_2O) ช้าลง ส่งผลให้มีรูพรุนน้อยลง (Kock P Amar *et al.*, 1975) ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ PLA ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ในการเตรียมตัวดูดซับเชิงประกอบชีวภาพในขั้นต่อไป

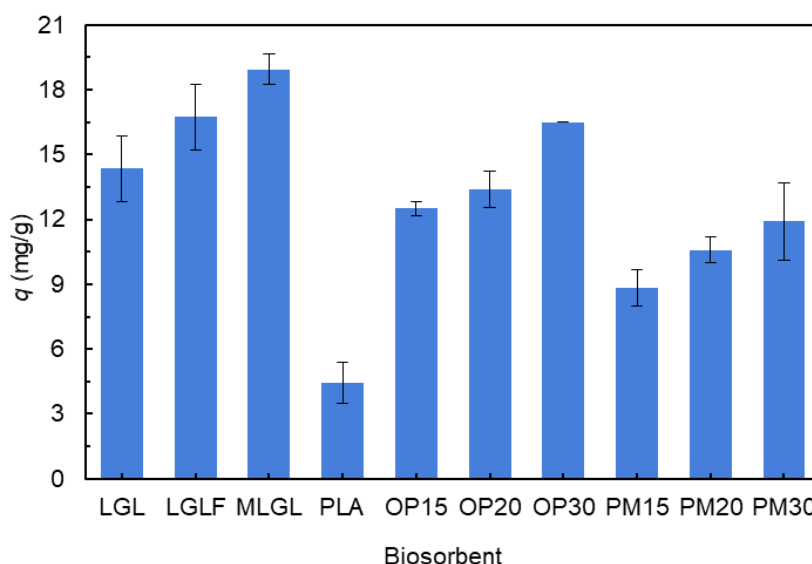


รูปที่ 3.2 ลักษณะทางกายภาพของตัวดูดซับ PLA ที่เตรียมจากสารละลาย PLA/DMAc ที่มีความเข้มข้นของ PLA (ก) ร้อยละ 10, (ข) ร้อยละ 11 และ (ค) ร้อยละ 12 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 3.3 วิธีการเตรียมเม็ดดูดซับเชิงประกอบชีวภาพ PLA-MLGL ด้วยวิธี PM และ OP

งานวิจัยนี้ได้เตรียมเม็ดดูดซับ 2 วิธี ดังแสดงในรูปที่ 3.3 วิธีการเตรียมแบบ PM เป็นวิธีการเตรียมเม็ดดูดซับเชิงประกอบชีวภาพซึ่งมีวิธีการเหมือนกับวิธีการเตรียมเมมเบรนในหัวข้อ 3.1 โดยต้องตัดแปรเส้นใยเซลลูโลสและมีการใช้ DMAc เป็นตัวทำละลาย หลังจากนั้นต้องแยก MLGL ที่ได้แล้วนำมาล้าง และทำให้ MLGL แห้งแล้วจึงนำมาผสมกับ PLA และ DMAc เพื่อเตรียมสารละลายผสมสำหรับขึ้นรูปเป็นเม็ดดูดซับ การเตรียมเม็ดดูดซับเชิงประกอบชีวภาพแบบ OP ได้ลดขั้นตอนการกรอง ล้างทำความสะอาดและทำให้ MLGL แห้ง และไม่ต้องใช้ DMAc เพิ่มเติมเพราะสามารถใช้ DMAc ที่อยู่ในระบบซึ่งก่อนหน้านี้ทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายในการตัดแปร LGL และยังสามารถนำมาใช้ในการละลาย PLA สำหรับเตรียมสารละลายผสม PLA และ MLGL เพื่อเตรียมเป็นเม็ดดูดซับด้วยเทคนิคแยกเฟสแบบ NIPS เหมือนวิธีแบบ PM หลังจากที่ได้เตรียมเม็ดดูดซับได้แล้วทั้ง 2 วิธี ได้นำเม็ดดูดซับมาศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมประจวบกับ MB ผลการวิจัยที่ได้แสดงในรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 ประสิทธิภาพการดูดซับของตัวดูดซับที่ได้จาก LGL และเม็ดดูดซับเชิงประกอบชีวภาพที่มีปริมาณ MLGL แตกต่างกันแล้วนำมาขึ้นรูปด้วยวิธีการแบบ PM และ OP

จากรูปที่ 3.4 แสดงความสามารถในการดูดซับสี MB ของตัวดูดซับจากไบโตะไคร้ และตัวดูดซับเชิงประกอบชีวภาพ PLA-MLGL ที่เตรียมโดยวิธีการเตรียมแบบ PM และ OP ที่ความเข้มข้นของ MLGF แตกต่างกัน (ร้อยละ 15, 20 และ 30 โดยน้ำหนักของ PLA เช่น OP15 หมายถึงเม็ดดูดซับ PLA-MLGL ที่มีการเติม MLGL ร้อยละ 15 โดยน้ำหนักของ PLA เตรียมด้วยวิธีแบบ OP) พบว่าประสิทธิภาพการดูดซับของตัวดูดซับจากไบโตะไคร้ (LGL, LGLF และ MLGL) มีประสิทธิภาพการดูดซับที่ดีกว่าตัวดูดซับแบบเม็ด ทั้งนี้เป็นเพราะว่าตัวดูดซับดังกล่าวมีลักษณะเป็นผง ทำให้มีพื้นที่ผิวมากกว่าซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญต่อการดูดซับ โดยที่ MLGF มีประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุด เนื่องจากมีหมู่

คาร์บอกซิลหลังจากการตัดแปรร LGLF ด้วย MAH แม้ว่า MLGL มีประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุด แต่ในการนำไปใช้งานในขั้นตอนการแยกตัวดูดซับต้องอาศัยเครื่องปั่นแยกแยกตัวดูดซับออกจากสารละลาย ในขณะที่ตัวดูดซับแบบเม็ดซึ่งมีรูพรุนสามารถลอยในสารละลาย ทำให้การแยกตัวดูดซับจากสารละลายง่ายขึ้นหลังการดูดซับ

จากผลการวิจัยพบว่าตัวดูดซับแบบเม็ดที่เตรียมแบบ OP มีประสิทธิภาพการดูดซับดีกว่าตัวดูดซับที่เตรียมแบบ PM และยังพบว่าตัวดูดซับ OP20 และ OP30 มีความสามารถในการดูดซับสูง แต่ตัวดูดซับเหล่านี้ไม่แข็งแรงทำให้ตัวดูดซับแตกออกระหว่างทดสอบการดูดซับภายใต้แรงเขย่า ดังนั้นในขั้นต่อไปได้เลือก OP15 มาใช้ในการทดสอบดูดซับสีย้อม MB

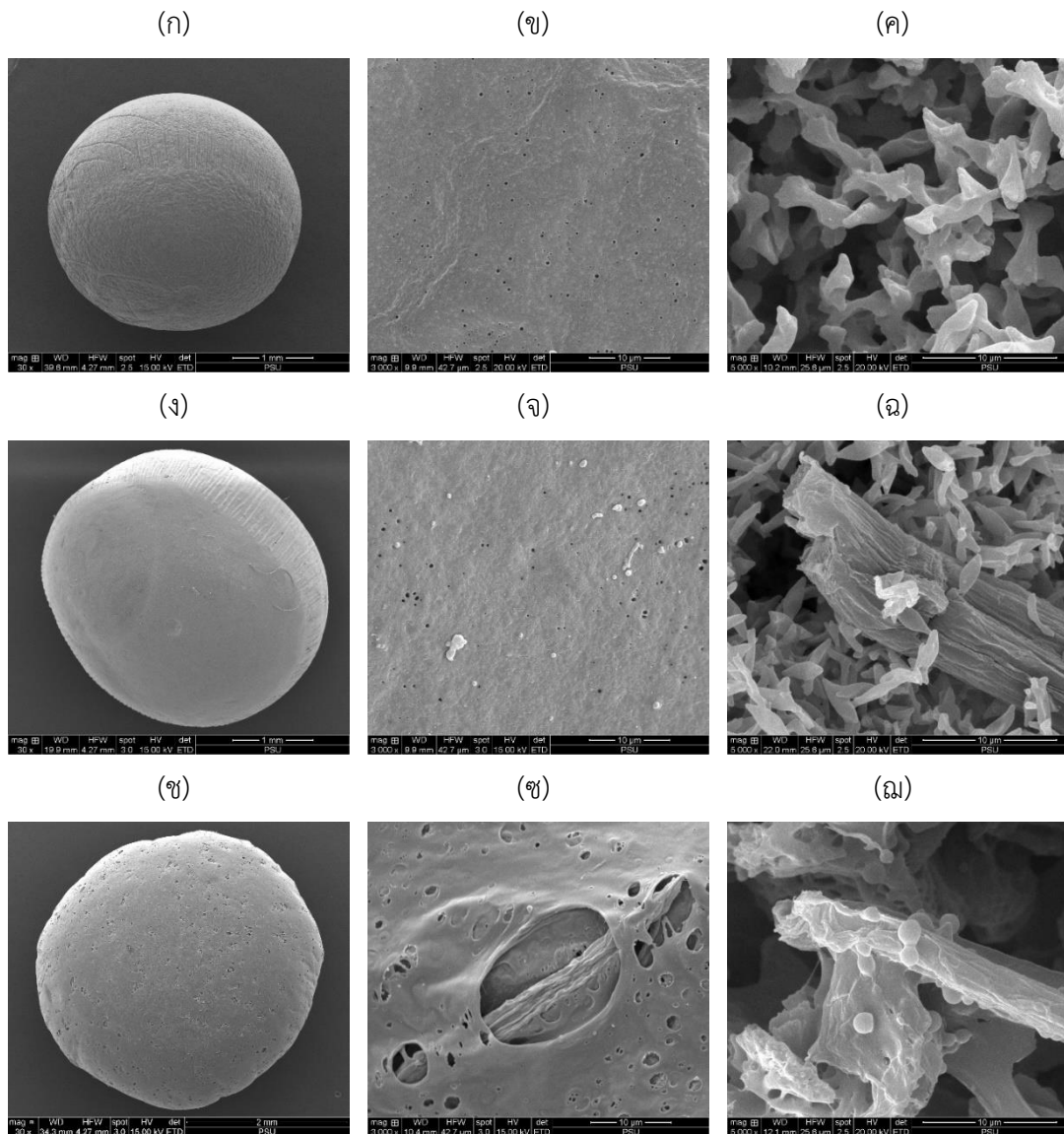
3.2.2.1 การศึกษาสมบัติตัวดูดซับเชิงประกอบชีวภาพ

จากการศึกษาสัณฐานวิทยาของเม็ดดูดซับเชิงประกอบชีวภาพด้วยเทคนิค SEM ดังแสดงในรูปที่ 3.5 พบว่าตัวดูดซับมีขนาดใกล้เคียงกัน โดย PLA (รูปที่ 3.5 (ก)), PM15 (รูปที่ 3.5 (ง)) และ OP15 (รูปที่ 3.5 (ข)) มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 1.43 ± 0.370 , 3.00 ± 0.230 และ 2.00 ± 0.870 mm ตามลำดับ

เมื่อศึกษาที่กำลังขยายสูงขึ้น ($\times 3000$) ที่ผิวภายนอกของตัวดูดซับ PLA (รูปที่ 3.5 (ข)) และ PM15 (รูปที่ 3.5 (ง)) มีรูพรุนที่ผิวขนาดใกล้เคียงกัน (ขนาด $0.320 \pm 0.007 \mu\text{m}$) ในขณะที่ OP15 มีรูพรุนที่ผิวที่มีขนาดใหญ่กว่ามาก ($1.69 \pm 0.10 \mu\text{m}$) (รูปที่ 3.5 (ข)) และที่ผิวยังพบเส้นใย MLGL ที่ผิวในลักษณะฝังในเนื้อของ PLA และเมื่อพิจารณาภาคตัดขวางของเม็ดดูดซับ พบว่าลักษณะเมทริกซ์ PLA ของเม็ดดูดซับ PLA และ PM15 มีลักษณะคล้ายกัน แต่มีขนาดต่างกัน สำหรับตัวดูดซับ PM15 เส้นใยอยู่ในลักษณะที่ถูกปกคลุมด้วย PLA แต่ไม่มีอันตรกิริยาระหว่างกัน (ขนาดของ MLGF อยู่ในช่วงประมาณ $9.900 \pm 0.005 \mu\text{m}$) (รูปที่ 3.5 (ฉ)) ในขณะที่เม็ดดูดซับ OP15 พบว่าลักษณะเส้นใย MLGL เชื่อมติดกับเนื้อ PLA ซึ่งสอดคล้องกับสัณฐานวิทยาที่ผิวของเม็ดดูดซับ (รูปที่ 3.5 (ข)) ทั้งนี้อาจเป็นไปได้ว่า MAH ได้เกิดการกราฟบน PLA ทำให้เส้นใย MLGF และ PLA เข้ากันได้ (ขนาดของ MLGF อยู่ในช่วงประมาณ $6.310 \pm 0.008 \mu\text{m}$) (รูปที่ 3.5 (ฉ)) จากสัณฐานวิทยาของเม็ดดูดซับเชิงประกอบชีวภาพ OP15 ที่มีรูพรุนที่ผิวส่งผลให้สีย้อมแพร่เข้าสู่ตัวดูดซับได้ง่ายขึ้น นอกจากนี้การปรากฏของ MLGL ยังเป็นการช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับของตัวดูดซับเชิงประกอบชีวภาพ

จากสัณฐานวิทยาที่แตกต่างกันระหว่างตัวดูดซับแบบ OP และแบบ PM อาจเป็นไปได้ว่าตัวดูดซับที่เตรียมจากวิธี OP ในระหว่างการเตรียมเม็ดดูดซับด้วยเทคนิคแยกเฟส การแพร่ออกของ DMAc ที่มี Unreacted Maleic anhydride (uMAH) ขับดันให้ MLGF เคลื่อนไปอยู่ที่ผิวของตัวดูดซับมากกว่าการเตรียมแบบ PM และเนื่องจาก uMAH สามารถละลายน้ำได้ ดังนั้นในระหว่างการแยกเฟส uMAH ได้พยายามเคลื่อนที่ไปยังอ่างที่ไม่ใช่สารละลายซึ่งเป็นน้ำ ส่งผลให้เม็ดดูดซับมีรูพรุนที่ผิวที่มีขนาดใหญ่

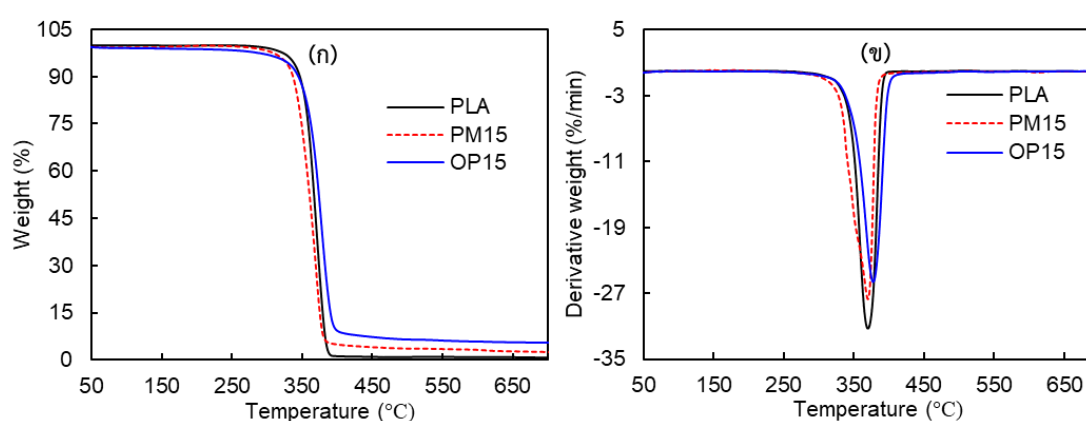
กว่าเม็ดดูดซับแบบ PM ด้วยลักษณะสัณฐานวิทยาดังกล่าวกว่าทำให้เม็ดดูดซับแบบ OP มีประสิทธิภาพการดูดซับสูงกว่าแบบ PM



รูปที่ 3.5 สัณฐานวิทยาของวัสดุเชิงประกอบชีวภาพ (ซ้าย) ฟันผิว (กลาง) ฟันผิวกำลังขยาย (x3000) และ (ขวา) ภาคตัดขวาง: (ก)-(ค) PLA, (ง)-(ฉ) PM15 และ (ช)-(ด) OP15

จากการศึกษาสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค TGA ของตัวดูดซับ PLA, PM15 และ OP15 ในรูปที่ 3.6 พบว่าตัวดูดซับ PM15 และ OP15 มีการสลายตัวทางความร้อนดังนี้ ในช่วงอุณหภูมิ 50-125 °C เป็นช่วงอุณหภูมิที่ความชื้นในตัวดูดซับระเหยออกเมื่อได้รับความร้อน และช่วงที่อุณหภูมิ 200-400 °C เป็นการสลายตัวทางความร้อนของเอมิเซลลูโลสและเซลลูโลสใน PM15 และ OP15 ผลดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ Pavan *et al.*, 2014 และ PLA เริ่มมีการเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ

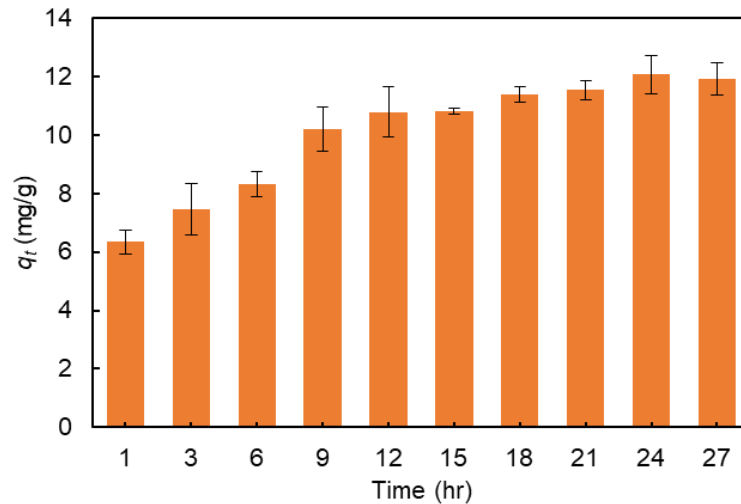
300 °C โดยมีการเสื่อมสภาพสูงใน PM15 และ OP15 รูปที่ 3.6 (ก) พบว่า อุณหภูมิเริ่มต้นในการสลายตัว (Temperature at onset decomposition, T_{onset}) ของ PLA เท่ากับ 351 °C ส่วนของ OP15 (357 °C) สูงกว่า PM-15 (336 °C) และอุณหภูมิที่ตัวดูดซับมีอัตราการสลายตัวสูงสุด (Temperature at maximum decomposition rate, T_{max}) ของ PLA, PM15 และ OP15 มีค่าเท่ากับ 370 °C, 370 °C และ 378 °C ตามลำดับ จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเตรียมตัวดูดซับแบบ OP มีเสถียรภาพทางความร้อนมากกว่า PM ทั้งนี้อาจเป็นเพราะว่าการเตรียมตัวดูดซับแบบ OP ทำให้ MLGF เข้ากันได้ดีกว่า PLA เมื่อเปรียบเทียบกับตัวดูดซับที่เตรียมแบบ PM



รูปที่ 3.6 (ก) TGA และ (ข) DTG ของตัวดูดซับ PLA, PM15 และ OP15

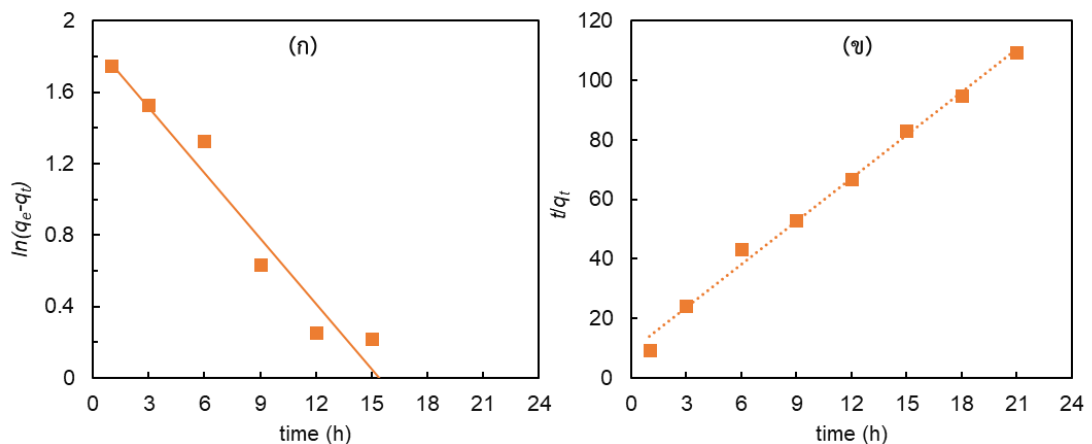
3.2.2.2 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อม MB

ในการศึกษาอิทธิพลของเวลาในการดูดซับเพื่อหาเวลาการดูดซับที่สมดุล โดยการทดสอบการดูดซับภายใต้สภาวะดังต่อไปนี้: ปริมาณตัวดูดซับ 5-7 mg, สารละลายสีย้อม MB ความเข้มข้น 10 mg L⁻¹, ปริมาตรสีย้อม 10 mL และ pH สีย้อมเท่ากับ 7 โดยดำเนินการทดสอบที่อุณหภูมิ 30 ± 3 °C ที่อัตราการเขย่าด้วยเครื่องเขย่า 200 rpm เมื่อศึกษาความสามารถในการดูดซับของตัวดูดซับ OP15 (รูปที่ 3.7) พบว่าประสิทธิภาพการดูดซับสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัดในช่วงเวลา 1-9 ชั่วโมง ทั้งนี้เป็นเพราะว่าตำแหน่งที่เกิดการดูดซับ (Binding site) ของตัวดูดซับมีจำนวนมากทำให้ดูดซับสี MB ได้ปริมาณมาก และเมื่อเวลาดูดซับเพิ่ม 24 ชั่วโมง ความสามารถในการดูดซับเริ่มคงที่ ดังนั้นจึงเลือกเวลาในการดูดซับสมดุลที่ 24 ชั่วโมงไปทำการศึกษาต่อในปัจจัยต่อไป



รูปที่ 3.7 ผลของเวลาดูดซับที่มีต่อประสิทธิภาพการดูดซับของตัวดูดซับ OP15

เมื่อนำข้อมูลจากการศึกษาเวลาการดูดซับสีย้อม MB ด้วยตัวดูดซับ OP15 มาสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(q_e - q_t)$ และ t ดังแสดงในรูปที่ 3.8 (ก) (สมการ (5), ภาคผนวก ก) ซึ่งเป็นสมการที่อธิบายการดูดซับแบบ PFO ในขณะที่กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง t/q_t และ t ดังแสดงรูปที่ 3.8 (ข) (สมการ (6), ภาคผนวก ก) เป็นสมการที่อธิบายการดูดซับแบบ PSO และพารามิเตอร์ของการดูดซับสามารถสรุปได้ในตารางที่ 3.1 จากรูปที่ 3.8 และตาราง 3.1 พบว่าการดูดซับ MB ด้วย OP15 สอดคล้องกับ PSO มากกว่า PFO เนื่องจากมีค่า R^2 ใกล้เคียง 1 มากกว่า ผลการทดลองที่ได้และผลที่ได้จากสมการ PSO มีค่าใกล้เคียงกัน ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าการดูดซับระหว่าง OP15 และ MB เกิดขึ้นเกิดขึ้นระหว่างประจุลบของ OP15 และประจุบวกของ MB (Lapwanit *et al.*, 2018) ผลการวิจัยสอดคล้องกับการดูดซับสี MB ด้วยเมมเบรนเชิงประกอบชีวภาพ PLA/PBAT-MEFB ในหัวข้อ 3.1.3

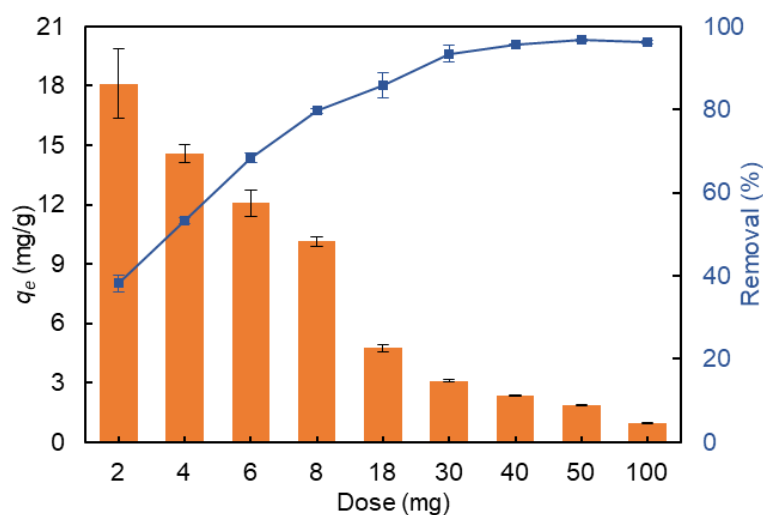


รูปที่ 3.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ตามสมการการดูดซับ (ก) PFO และ (ข) PSO

ตารางที่ 3.1 พารามิเตอร์ของสมการจลนพลศาสตร์การดูดซับแบบ PFO และ PSO

$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	Psuedo-first order			Psuedo-second order		
	q_e (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	q_e (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
12.07	6.57	0.12	0.98	12.44	6.99×10^{-4}	0.99

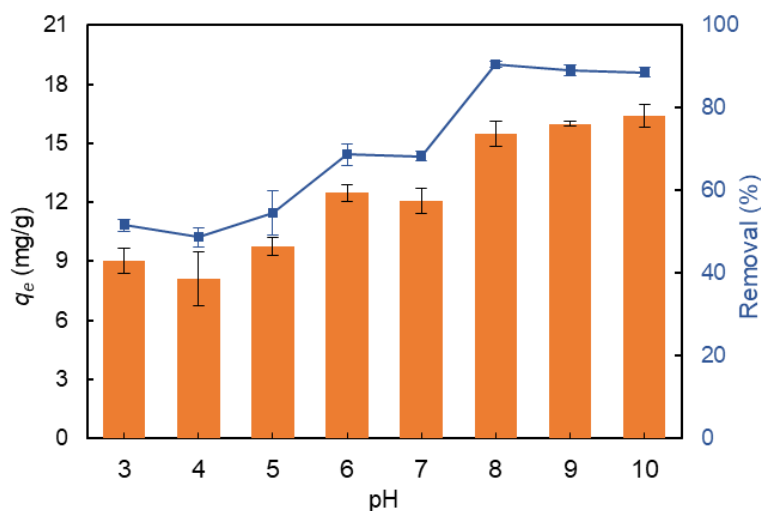
จากการศึกษาอิทธิพลของเวลาในการดูดซับพบว่าเวลาในการดูดซับที่สมดุล คือ 24 ชั่วโมง ในการศึกษาปริมาณตัวดูดซับที่มีอิทธิพลต่อประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อม MB ด้วยตัวดูดซับ OP15 โดยทดสอบการดูดซับภายใต้สภาวะดังต่อไปนี้: เวลาดูดซับสมดุลเท่ากับ 24 ชั่วโมง, สารละลายสีย้อม MB ความเข้มข้น 10 mg L⁻¹, ปริมาตรสีย้อม 10 mL และ pH ของสีย้อมเท่ากับ 7 โดยดำเนินการทดสอบที่อุณหภูมิ 30 ± 3 °C ที่อัตราการเขย่าด้วยเครื่องเขย่า 200 rpm ความสามารถในการดูดซับที่ปริมาณตัวดูดซับแตกต่างกัน (รูปที่ 3.9) พบว่าเมื่อใช้ตัวดูดซับปริมาณเพิ่มมากขึ้นความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้น เนื่องจากมีตำแหน่งที่เกิดการดูดซับเพิ่มขึ้นจากปริมาณตัวดูดซับที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่ประสิทธิภาพการดูดซับของตัวดูดซับลดลง ทั้งนี้เป็นเพราะว่าประสิทธิภาพการดูดซับหาได้จากปริมาณสีที่ถูกดูดซับโดยตัวดูดซับต่อปริมาณของตัวดูดซับ ดังนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณตัวดูดซับประสิทธิภาพการดูดซับสีจึงลดลง



รูปที่ 3.9 ผลของปริมาณตัวดูดซับที่มีต่อความสามารถในการกำจัดสี MB และประสิทธิภาพการดูดซับของตัวดูดซับ OP15

ในการศึกษาอิทธิพลของ pH ของสีย้อม MB โดยทดสอบการดูดซับภายใต้สภาวะดังต่อไปนี้: เวลาดูดซับสมดุลเท่ากับ 24 ชั่วโมง, ปริมาณตัวดูดซับ 6 mg, สารละลายสีย้อม MB ความเข้มข้น 10 mg L⁻¹,

และปริมาตรสีย้อม 10 mL โดยดำเนินการทดสอบที่อุณหภูมิ 30 ± 3 °C ที่อัตราการเขย่าด้วยเครื่องเขย่า 200 rpm

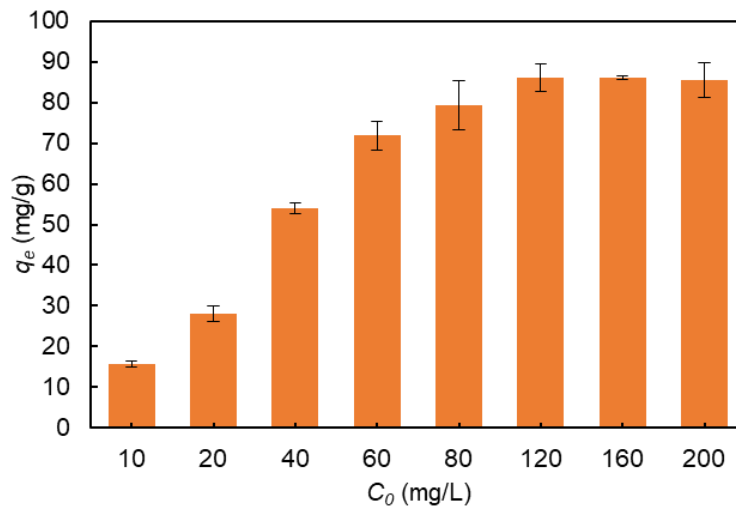


รูปที่ 3.10 ผลของ pH ของสารละลายสี MB ที่มีผลต่อการดูดซับของตัวดูดซับ OP15

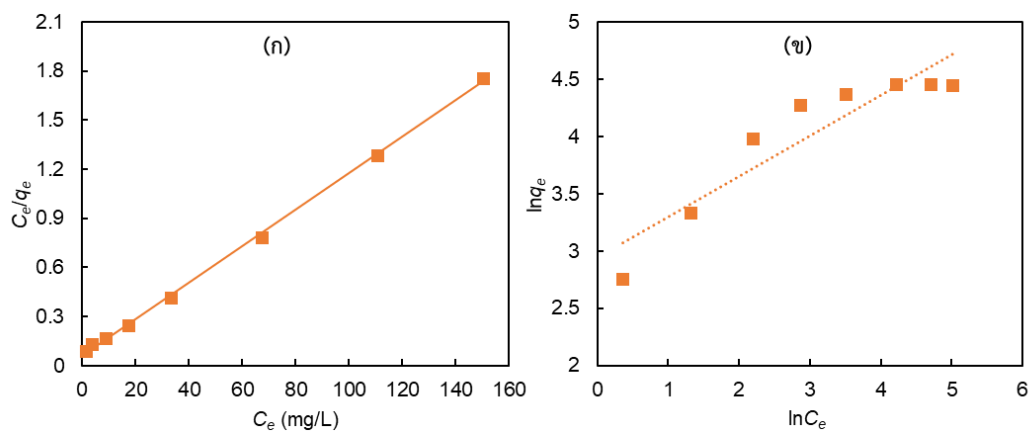
จากการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อม MB โดยตัวดูดซับ OP15 ที่ pH ต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 3.10 พบว่าในสภาวะที่ pH ต่ำ เม็ดดูดซับเชิงประกอบชีวภาพมีความสามารถในการดูดซับสี MB ต่ำ เนื่องจากที่สภาวะนี้มี H^+ ปริมาณมาก ซึ่งทำให้ตัวดูดซับเกิดการ ให้โปรตอน (Protonation) ส่งผลให้ที่ผิวของตัวดูดซับมีประจุบวก ดังนั้นจึงเกิดแรงผลักระหว่างสี MB ซึ่งมีประจุบวกและตัวดูดซับ แต่เมื่อสารละลายมี pH สูงขึ้น ทำให้ตัวดูดซับเกิดการ Deprotonation ส่งผลให้ที่ผิวตัวดูดซับเป็นลบ ดังนั้นจึงเกิดการดูดซับระหว่างประจุบวกของสี และประจุลบของตัวดูดซับด้วยอันตรกิริยาแบบไฟฟ้าสถิต จึงทำให้พบว่ามีค่า pH สูง ความสามารถในการดูดซับก็ยิ่งสูงขึ้นและเริ่มคงที่ ดังนั้นจึงได้เลือกช่วง pH 8 มาทำการศึกษาต่อไป

ในการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมต่อประสิทธิภาพการดูดซับของตัวดูดซับ OP15 โดยทดสอบภายใต้สภาวะดังต่อไปนี้: เวลาดูดซับสมดุลเท่ากับ 24 ชั่วโมง, ปริมาณตัวดูดซับ 6 mg, สารละลายสีย้อม MB ปริมาตร 10 mL และ pH ของสีย้อมเท่ากับ 8 โดยดำเนินการทดสอบที่อุณหภูมิ 30 ± 3 °C ที่อัตราการเขย่าด้วยเครื่องเขย่า 200 rpm ผลการวิจัยแสดงในรูปที่ 3.11 จากการศึกษาพบว่าเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อม MB เพิ่มขึ้นจาก 10 เป็น 200 mg L^{-1} ค่า q_e เพิ่มขึ้นเนื่องจากเมื่อความเข้มข้นของสีย้อม MB สูงขึ้น ส่งผลให้ความแตกต่างของความเข้มข้นของสารละลายในระบบและที่ผิวของตัวดูดซับแตกต่างกันมาก ทำให้เอื้ออำนวยต่อการเกิดการถ่ายเทมวล ทำให้มีการดูดซับสูงขึ้น (Pavan *et al.*, 2014) จากรูปที่ 3.11 พบว่าหลังจากความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อม MB 120 mg L^{-1} ประสิทธิภาพการดูดซับมีค่าคงที่ อาจเนื่องมาจากว่าความเข้มข้นเริ่มต้นของสี

MB ที่เข้มข้นมากกว่า 120 mg L^{-1} มีปริมาณสีมากเกินพอต่อจำนวนของตำแหน่งที่เกิดการดูดซับบนตัวดูดซับ ดังนั้นการเพิ่มความเข้มข้นของสีย้อม MB จึงไม่มีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับของตัวดูดซับ (Putri *et al.*, 2020)



รูปที่ 3.11 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย MB ที่มีต่อประสิทธิภาพการดูดซับของตัวดูดซับ OP15



รูปที่ 3.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ตามสมการการดูดซับ (ก) Langmuir isotherm และ (ข) Freundlich isotherm

จากสมการ Langmuir isotherm (สมการ (7), ภาคผนวก ก) และ Freundlich isotherm (สมการ (8), ภาคผนวก ก) พบว่าไอโซเทอร์มการดูดซับสอดคล้องกับ Langmuir isotherm มากกว่า Freundlich isotherm ดังแสดงในรูปที่ 3.12 และตารางที่ 3.2 ค่า R^2 ของ Langmuir isotherm มีค่า 0.99 ซึ่งเข้าใกล้ 1 มากกว่า Freundlich isotherm และยังมีค่า q_{max} สูงถึง 90.09 mg g^{-1} ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่า q_{max} ที่ได้จากการทดลอง ($q_{max, exp} = 86.19 \text{ mg g}^{-1}$) ดังนั้นจึงสามารถอธิบายได้ว่ากระบวนการดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นแบบชั้นเดียว และนอกจากนี้ในสมการ Freundlich isotherm ค่า

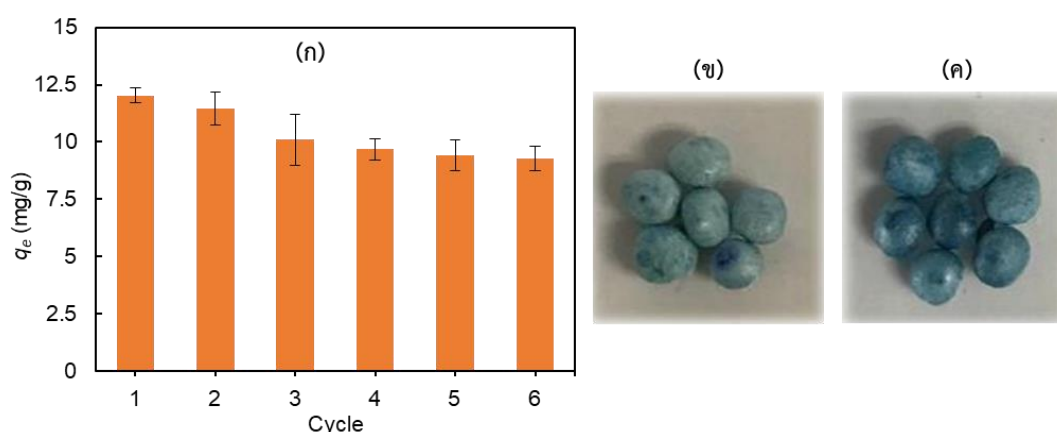
n ที่ได้นั้นมีค่ามากกว่า 1 ซึ่งหมายถึงบริเวณพื้นผิวของตัวดูดซับมีปริมาณมากที่จะใช้ในการดูดซับ พารามิเตอร์ของสมการ Langmuir isotherm และ Freundlich isotherm

ตารางที่ 3.2 พารามิเตอร์ของ Langmuir isotherm และ Freundlich isotherm

$q_{max,exp}$ (mg g ⁻¹)	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
	q_{max} (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	K_F (mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{1/n}	n	R^2
86.19	90.09	7.02×10^{-4}	0.99	18.95	2.82	0.86

3.2.3 การนำเม็ดดูดซับมาใช้ซ้ำ

ในการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับเมื่อนำกลับมาใช้ซ้ำ ได้ทำการทดสอบภายใต้สภาวะดังนี้: เวลาดูดซับสมดุลเท่ากับ 24 ชั่วโมง, ปริมาณตัวดูดซับ 6 mg, สารละลายสีย้อม MB ความเข้มข้น 10 mg L⁻¹, ปริมาตรสีย้อม 10 mL และ pH ของสีย้อมเท่ากับ 7 โดยดำเนินการทดสอบที่อุณหภูมิ 30 ± 3 °C ที่อัตราการเขย่าด้วยเครื่องเขย่า 200 rpm และในการคายการดูดซับได้ใช้สารละลายกรดอะซิติก ความเข้มข้น 1.0 M เนื่องจากสารละลายกรดอะซิติกสามารถให้ H⁺ ที่สามารถไปแทนที่สี MB ซึ่งมีประจุบวกเช่นกัน และจากงานวิจัยของ Pavan *et al.*, (2014) พบว่าสารละลายกรดอะซิติกมีประสิทธิภาพในการคายการดูดซับสูง



รูปที่ 3.13 (ก) ความสามารถในการดูดซับของตัวดูดซับที่ใช้งานแล้วมาใช้ซ้ำ และลักษณะทางกายภาพของตัวดูดซับที่ผ่านการดูดซับสี MB (ข) ในรอบที่ 1 และ (ค) ในรอบที่ 6

จากการศึกษาการนำเม็ดดูดซับเชิงประกอบชีวภาพ PLA-MLGL มาใช้งานซ้ำ ผลการวิจัยแสดงในรูปที่ 3.13 (ก) พบว่าประสิทธิภาพการดูดซับสี MB ของเม็ดตัวดูดซับลดลงเล็กน้อยในการใช้ซ้ำรอบที่ 2 และประสิทธิภาพการดูดซับสี MB ของเม็ดดูดซับได้ลงในการทดสอบการดูดซับรอบที่ 3 และเริ่มคงที่จนถึงการทดสอบการดูดซับรอบที่ 6 สาเหตุที่ประสิทธิภาพการดูดซับสี MB ของเม็ดดูดซับเชิง

ประกอบลดลงเนื่องจากระหว่างการคายการดูดซับสี โดยใช้สารละลายกรดอะซิติก สี MB บางส่วนยังคงยึดเกาะอยู่บนตัวดูดซับ ทำให้การดูดซับสีในรอบถัดไปลดลง (Kyzas *et al.*, 2012) รูปที่ 3.13 (ข) และ (ค) แสดงลักษณะทางกายภาพของตัวดูดซับที่ได้ผ่านการดูดซับครั้งแรก และรอบที่ 6 พบว่าลักษณะเม็ดดูดซับและความแข็งแรงของเม็ดยังคงเดิม

จากผลการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับและการคายการดูดซับ อาจเป็นไปได้ว่ากลไกการดูดซับระหว่างเม็ดดูดซับและสี MB เกิดขึ้นโดยอันตรกิริยาแบบไฟฟ้าสถิต โดยกลไกการดูดซับเหมือนกับกลไกการดูดซับของเมมเบรนเชิงประกอบชีวภาพในหัวข้อ 3.1 และการดูดซับอาจเกิดขึ้นได้ผ่านพันธะไฮโดรเจนที่สร้างขึ้นระหว่างอะตอมไฮโดรเจนในไฮดรอกซิลหรือคาร์บอกซิลของ PLA และอะตอมไนโตรเจนหรือซัลเฟอร์ในสี MB

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาตัวดูดซับเชิงวัสดุเชิงประกอบชีวภาพฐาน PLA โดยได้เตรียมตัวดูดซับเชิงประกอบชีวภาพในรูปแบบเมมเบรนและเม็ดด้วยเทคนิคการแยกเฟส เพื่อใช้ในการกำจัดสีชนิดประจุบวกออกจากน้ำ โดยในขั้นตอนแรกได้ตัดแปรเส้นใยที่สกัดได้จากของเหลือทิ้งทางการเกษตร ได้แก่ EFB และ LGL ด้วย MAH ทำให้เส้นใยตัดแปร MEFB และ MLGL ที่มีหมู่คาร์บอกซิลที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับสี MB ขั้นตอนที่สองเป็นการนำเส้นใยตัดแปรที่ได้เติมร่วมกับพอลิเมอร์ชีวภาพเพื่อให้อยู่ในรูปแบบเมมเบรนและเม็ดที่ใช้งานได้ง่ายขึ้น ซึ่งแบ่งการศึกษาออกเป็น 2 หัวข้อสามารถสรุปได้ดังนี้

4.1 การเตรียมเมมเบรนเชิงประกอบชีวภาพฐาน PLA/PBAT ที่มีการเติมเส้นใยตัดแปร MEFB

การเตรียมตัวดูดซับเชิงประกอบชีวภาพในรูปแบบเมมเบรนจากพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/PBAT และเติมเส้นใย MEFB จากการวิจัยพบว่า การเติม MEFB ร่วมกับ PLA และ PBAT สามารถเตรียมเมมเบรนเชิงประกอบชีวภาพ PLA/PBAT-MEFB ที่สามารถโค้งงอได้ เมมเบรนเชิงประกอบยังมีความเป็นรูพรุน ความชอบน้ำและดูดซึมน้ำได้มากขึ้น จากสมบัติดังกล่าวทำให้เมมเบรนเชิงประกอบมีความสามารถในการดูดซับสี MB ด้วยวิธีการดูดซับแบบแบทช์ได้ โดยมีสภาวะในการดูดซับที่เหมาะสมคือ เวลาในการดูดซับสมดุลที่ 180 นาที สอดคล้องกับจลนพลศาสตร์แบบสมการปฏิกิริยาอันดับสองเทียม ความเข้มข้นเริ่มต้นของ MB 10 mg L^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับแบบจำลอง Langmuir จึงสามารถอธิบายได้ว่ากระบวนการดูดซับที่เกิดขึ้นการดูดซับแบบชั้นเดียว และเมื่อนำเมมเบรนเชิงประกอบมาทดสอบการดูดซับด้วยการกรองผ่านเมมเบรน พบว่าเมมเบรน PLA/PBAT-MEFB มีค่าการไหลผ่านของน้ำผ่านเมมเบรนเท่ากับ $1214 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ และเมมเบรนเชิงประกอบสามารถกำจัดสีย้อม MB ได้ถึงร้อยละ 97.2 เมื่อนำเมมเบรนเชิงประกอบชีวภาพมากรองสารละลายผสมระหว่างสีประจุบวก MB และ MO พบว่าเมมเบรนเชิงประกอบดูดซับสีประจุบวกอย่างรวดเร็วและปล่อยให้สีย้อมประจุลบไหลผ่านเมมเบรนไปพร้อมกับน้ำได้อย่างสมบูรณ์ ทั้งนี้เป็นเพราะว่าเกิดแรงผลักทางไฟฟ้าสถิตระหว่างประจุลบที่เหมือนกันของเมมเบรนและโมเลกุลของสี MO และเมมเบรนเชิงประกอบชีวภาพสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้ 5 รอบ โดยยังคงประสิทธิภาพการกรองสี MB ได้มากกว่าร้อยละ 95

4.2 การเตรียมตัวดูดซับเชิงประกอบชีวภาพรูปแบบเม็ดฐาน PLA ที่มีการเติมเส้นใยดัดแปร MLGL

การเตรียมตัวดูดซับเชิงประกอบชีวภาพในรูปแบบเม็ดจากของผสมระหว่าง PLA และ MLGL ถูกเตรียมได้จาก 2 วิธี คือ การเตรียมเม็ดดูดซับแบบ PM และแบบ OP จากการศึกษาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิค SEM พบว่าผิวของเม็ดดูดซับแบบ OP มีรูพรุนที่ผิวที่มีขนาดใหญ่กว่าเม็ดดูดซับแบบ PM และที่ผิวยังพบเส้นใย MLGL ในลักษณะฝังในเนื้อของ PLA จากลักษณะดังกล่าวทำให้เม็ดดูดซับ PLA-MLGL ที่เตรียมด้วยวิธี OP มีประสิทธิภาพการดูดซับดีกว่าแบบ PM และจากการศึกษาสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค TGA พบว่าเม็ดดูดซับแบบ OP มีเสถียรภาพทางความร้อนสูงกว่าเม็ดดูดซับที่เตรียมแบบ PM จากการศึกษาดังกล่าวงานวิจัยนี้จึงได้นำเม็ดดูดซับเชิงประกอบชีวภาพที่เตรียมด้วยวิธี OP มาศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับสี MB ด้วยวิธีการดูดซับแบบแบทช์ พบว่าสถานะที่เม็ดดูดซับมีประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุดเมื่อใช้เวลาในการดูดซับที่สมดุลเท่ากับ 24 ชั่วโมง ที่ pH ของสารละลาย MB เท่ากับ 7 ปริมาณตัวดูดซับเท่ากับ 6 mg เมื่อนำสถานะดังกล่าวมาศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับพบว่าสอดคล้องกับ Langmuir isotherm ค่า q_m เท่ากับ 90.09 mg g⁻¹ และสอดคล้องกับจลนพลศาสตร์แบบสมการปฏิกิริยาอันดับสองเทียม นอกจากนี้เม็ดดูดซับชีวภาพ OP สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้หลายรอบโดยสารละลายกรดอะซิติกเป็นสารคายการดูดซับ โดยเม็ดดูดซับชีวภาพ OP ยังคงประสิทธิภาพในการกำจัดสี MB ได้อย่างน่าพอใจ จากผลการวิจัยสามารถกล่าวได้ว่าการเตรียมเม็ดดูดซับเชิงประกอบชีวภาพแบบ OP นอกจากช่วยประหยัดเวลา และสารเคมีทำให้ลดค่าใช้จ่ายในการเตรียม และยังเป็นวิธีที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมมากขึ้น และยังได้เม็ดดูดซับที่มีประสิทธิภาพในการดูดซับสี MB ที่ใช้งานได้ง่ายขึ้น

จากการเตรียมตัวดูดซับเชิงประกอบชีวภาพในรูปแบบเมมเบรนและแบบเม็ด เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับด้วยวิธีการดูดซับแบบแบทช์ พบว่าเม็ดดูดซับมีประสิทธิภาพในการดูดซับสูงกว่าแบบเมมเบรน แต่เม็ดดูดซับใช้เวลาในการดูดซับนานกว่า อย่างไรก็ตามการเตรียมตัวดูดซับเชิงประกอบชีวภาพทั้งสองรูปแบบสามารถเตรียมได้ง่ายและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมเนื่องจากได้ใช้วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรเป็นวัตถุดิบบางส่วน การเตรียมตัวดูดซับไม่เพียงแต่ช่วยเพิ่มมูลค่าให้วัสดุดังกล่าวแล้ว ยังช่วยลดปริมาณขยะ และลดมลภาวะทางน้ำได้อีกเช่นกัน

บรรณานุกรม

- นิตยา ผาสุกพันธ์. (2558) การบำบัดสีย้อมผ้าจากน้ำเสียโรงงานฟอกย้อมสิ่งทอด้วยจุลินทรีย์. วารสารสิ่งแวดล้อม. ปีที่ 19. ฉบับที่ 1. 17-24
- เสาวณีย์ อารีจเจริญ และ นุชดาว เตชะสมุทร. (2554) การพัฒนาแปรรูปผลิตภัณฑ์จากเส้นใยตะไคร้. คณะอุตสาหกรรมสิ่งทอและออกแบบแฟชั่น มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนคร.
- Abbasi, M., Sabzehmeidani, M. M., Ghaedi, M., Jannesar, R., & Shokrollahi, A. (2021). Synthesis of grass-like structured Mn-Fe layered double hydroxides/PES composite adsorptive membrane for removal of malachite green. *Applied Clay Science*, 203.
- Adegoke, K. A., & Bello, O. S. (2015). Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents. *Water Resources and Industry*, 12, 8–24. Elsevier B.V.
- Allen, S. J., Gan, Q., Matthews, R., & Johnson, P. A. (2005). Kinetic modeling of the adsorption of basic dyes by kudzu. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286(1), 101–109.
- Ampawan, S., Phreecha, N., Chantarak, S., & Chinpa, W. (2023). Selective separation of dyes by green composite membrane based on polylactide with carboxylated cellulose microfiber from empty fruit bunch. *International Journal of Biological Macromolecules*, 225, 1607–1619.
- Ao, C., Zhao, J., Li, Q., Zhang, J., Huang, B., Wang, Q., Lu, C. (2020). Biodegradable all-cellulose composite membranes for simultaneous oil/ water separation and dye removal from water. *Carbohydrate Polymers*, 250.
- Bajpai, J., Shrivastava, R., & Bajpai, A. K. (2004). Dynamic and equilibrium studies on adsorption of Cr(VI) ions onto binary bio-polymeric beads of cross linked alginate and gelatin. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 236(1–3), 81–90.
- Chen, W., Yu, H., Liu, Y., Chen, P., Zhang, M., & Hai, Y. (2011). Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. *Carbohydrate Polymers*, 83(4), 1804–1811.
- Dadi Bekele, L., Zhang, W., Liu, Y., Duns, G. J., Yu, C., Jin, L., Chen, J. (2017). Lemongrass/PE composites. In *BioResources* (12).

- de Albuquerque, T. L., Marques Júnior, J. E., de Queiroz, L. P., Ricardo, A. D. S., & Rocha, M. V. P. (2021). Polylactic acid production from biotechnological routes: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 186, 933–951. Elsevier B.V.
- Deniz, F., & Karaman, S. (2011). Removal of an azo-metal complex textile dye from colored aqueous solutions using an agro-residue. *Microchemical Journal*, 99(2), 296–302.
- Garlotta, D. (2001). A Literature Review of Poly(Lactic Acid). In *Journal of Polymers and the Environment* (Vol. 9).
- Han, X., Wang, W., & Ma, X. (2011). Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf. *Chemical Engineering Journal*, 171(1), 1–8.
- Han, Y., Shi, J., Mao, L., Wang, Z., & Zhang, L. (2020). Improvement of Compatibility and Mechanical Performances of PLA/PBAT Composites with Epoxidized Soybean Oil as Compatibilizer. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 59(50), 21779–21790.
- Hosseini, S. A., Vossoughi, M., & Mahmoodi, N. M. (2017). Preparation of electrospun affinity membrane and cross flow system for dynamic removal of anionic dye from colored wastewater. *Fibers and Polymers*, 18(12), 2387–2399.
- Johar, N., Ahmad, I., & Dufresne, A. (2012). Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Industrial Crops and Products*, 37(1), 93–99.
- Kang, Y. L., Zhang, J., Wu, G., Zhang, M. X., Chen, S. C., & Wang, Y. Z. (2018). Full-Biobased Nanofiber Membranes toward Decontamination of Wastewater Containing Multiple Pollutants. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 6(9), 11783–11792.
- Kargarzadeh, H., Ahmad, I., Abdullah, I., Dufresne, A., Zainudin, S. Y., & Sheltami, R. M. (2012). Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers. *Cellulose*, 19(3), 855–866.
- Karim, Z., Mathew, A. P., Grahn, M., Mouzon, J., & Oksman, K. (2014). Nanoporous membranes with cellulose nanocrystals as functional entity in chitosan: Removal of dyes from water. *Carbohydrate Polymers*, 112, 668–676.
- H. Strathmann, K. Kock, & P Amar. (1975). *THE FORMATION MECHANISM OF ASYMMETRIC MEMBRANES*.
- Lapwanit, S., Sooksimuang, T., & Trakulsujaritchok, T. (2018). Adsorptive removal of cationic methylene blue dye by kappa-carrageenan/ poly(glycidyl methacrylate) hydrogel

- beads: Preparation and characterization. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(5), 6221–6230.
- Lehman, N., Phengthai, R., & Chinpa, W. (2018). Effect of *Moringa oleifera* Pod Husk Fibers on the Properties of Gelatin-Based Biocomposite. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(4), 1405–1414.
- Li, J., Tang, X., Zhang, H., Gao, X., Zhang, S., & Tan, T. (2022). Adsorption behavior of three-dimensional bio-adsorbent from maize stalk pith for methylene blue. *Industrial Crops and Products*, 188.
- Li, N., & Bai, R. (2005). Copper adsorption on chitosan-cellulose hydrogel beads: Behaviors and mechanisms. *Separation and Purification Technology*, 42(3), 237–247.
- Lin, C. H., Gung, C. H., Sun, J. J., & Suen, S. Y. (2014). Preparation of polyethersulfone/plant-waste-particles mixed matrix membranes for adsorptive removal of cationic dyes from water. *Journal of Membrane Science*, 471, 285–298.
- Liu, F., Hashim, N. A., Liu, Y., Abed, M. R. M., & Li, K. (2011). Progress in the production and modification of PVDF membranes. *Journal of Membrane Science*, 375, 1–27.
- Madsulaiman, S., Ampawan, S., Boonsuk, P., & Chinpa, W. (2023). Preparation and characterization of cationic dye scavenger from lemongrass leaf biomass. *Biomass Conversion and Biorefinery*.
- Mascarenhas, B. C., Tavares, F. A., & Paris, E. C. (2020). Functionalized faujasite zeolite immobilized on poly(lactic acid) composite fibers to remove dyes from aqueous media. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(15).
- Mohammad, N., & Atassi, Y. (2020). Adsorption of methylene blue onto electrospun nanofibrous membranes of polylactic acid and polyacrylonitrile coated with chloride doped polyaniline. *Scientific Reports*, 10(1).
- Nakhjiri, M. T., Marandi, G. B., & Kurdtabar, M. (2018). Poly(AA-co-VPA) hydrogel cross-linked with N-maleyl chitosan as dye adsorbent: Isotherms, kinetics and thermodynamic investigation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 117, 152–166.
- Nazri, A. I., Ahmad, A. L., & Hussin, M. H. (2021). Microcrystalline cellulose-blended polyethersulfone membranes for enhanced water permeability and humic acid removal. *Membranes*, 11(9).

- Oladoye, P. O., Ajiboye, T. O., Omotola, E. O., & Oyewola, O. J. (2022). Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. *Results in Engineering*, 16. Elsevier B.V.
- Pal, A., Pan, S., & Saha, S. (2013). Synergistically improved adsorption of anionic surfactant and crystal violet on chitosan hydrogel beads. *Chemical Engineering Journal*, 217, 426–434.
- Panthapulakkal, S., Zereshkian, A., & Sain, M. (2006). Preparation and characterization of wheat straw fibers for reinforcing application in injection molded thermoplastic composites. *Bioresource Technology*, 97(2), 265–272.
- Pavan, Flávio A., Camacho, E. S., Lima, E. C., Dotto, G. L., Branco, V. T. A., & Dias, S. L. P. (2014). Formosa papaya seed powder (FPSP): Preparation, characterization and application as an alternative adsorbent for the removal of crystal violet from aqueous phase. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 230–238.
- Pavan, Flavio A., Lima, E. C., Dias, S. L. P., & Mazzocato, A. C. (2008). Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. *Journal of Hazardous Materials*, 150(3), 703–712.
- Phreecha, N., & Chinpa, W. (2019). Environmentally Friendly Composites from Seabass Scale and Oil Palm Empty Fruit Bunch Waste. *Journal of Polymers and the Environment*, 27(5), 1043–1053.
- Putri, K. N. A., & Chinpa, W. (2021). Carboxyl-modified lignocellulose biomass of *Moringa oleifera* pod husk for effective removal of cationic dyes in single and binary dye systems. *Desalination and Water Treatment*, 243, 294–304.
- Putri, K. N. A., Kaewpichai, S., Keereerak, A., & Chinpa, W. (2021). Facile Green Preparation of Lignocellulosic Biosorbent from Lemongrass Leaf for Cationic Dye Adsorption. *Journal of Polymers and the Environment*, 29(6), 1681–1693.
- Putri, K. N. A., Keereerak, A., & Chinpa, W. (2020). Novel cellulose-based biosorbent from lemongrass leaf combined with cellulose acetate for adsorption of crystal violet. *International Journal of Biological Macromolecules*, 156, 762–772.
- Qiao, H., Zhou, Y., Yu, F., Wang, E., Min, Y., Huang, Q., Ma, T. (2015). Effective removal of cationic dyes using carboxylate-functionalized cellulose nanocrystals. *Chemosphere*, 141, 297–303.

- Rangabhashiyam, S., Anu, N., Giri Nandagopal, M. S., & Selvaraju, N. (2014). Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 398–414. Elsevier Ltd.
- Sattar, M., Hayeeye, F., Chinpa, W., & Sirichote, O. (2017). Preparation and characterization of poly (lactic acid)/activated carbon composite bead via phase inversion method and its use as adsorbent for Rhodamine B in aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(4), 3780–3791.
- Shokri, E., Khanghahi, B., Esmizadeh, E., & Etemadi, H. (2022). Biopolymer-based adsorptive membrane for simultaneous removal of cationic and anionic heavy metals from water. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19(5), 4167–4180.
- Sokolova, A. I., Pavlova, E. R., Bagrov, D. V., Klinov, D. V., & Shaitan, K. V. (2018). Dye adsorption onto electrospun films made of polylactic acid and gelatin. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 669(1), 126–133.
- Tan, X. M., & Rodrigue, D. (2019). A review on porous polymeric membrane preparation. Part I: Production techniques with polysulfone and poly (vinylidene fluoride). *Polymers*, 11. MDPI AG.
- Tang, Y., Lin, T., Jiang, C., Zhao, Y., & Ai, S. (2021). Renewable adsorbents from carboxylate-modified agro-forestry residues for efficient removal of methylene blue dye. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 149.
- Vatanpour, V., Dehqan, A., Paziresh, S., Zinadini, S., Zinatizadeh, A. A., & Koyuncu, I. (2022). Polylactic acid in the fabrication of separation membranes: A review. *Separation and Purification Technology*, 296. Elsevier B.V.
- Venkatesh, K., Arthanareeswaran, G., Bose, A. C., & Kumar, P. S. (2020). Hydrophilic hierarchical carbon with TiO₂ nanofiber membrane for high separation efficiency of dye and oil-water emulsion. *Separation and Purification Technology*, 241.
- Vieira, A. P., Santana, S. A. A., Bezerra, C. W. B., Silva, H. A. S., de Melo, J. C. P., Filho, E. C. da S., & Airoidi, C. (2010). Copper sorption from aqueous solutions and sugar cane spirits by chemically modified babassu coconut (*Orbignya speciosa*) mesocarp. *Chemical Engineering Journal*, 161(1–2), 99–105.
- Wakkal, M., Khiari, B., & Zagrouba, F. (2019). Textile wastewater treatment by agro-industrial waste: Equilibrium modelling, thermodynamics and mass transfer mechanisms of

- cationic dyes adsorption onto low-cost lignocellulosic adsorbent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 96, 439–452.
- Wang, L. F., Rhim, J. W., & Hong, S. I. (2016). Preparation of poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend films using a solvent casting method and their food packaging application. *LWT - Food Science and Technology*, 68, 454–461.
- Wu, C., Zhang, X., Wang, X., Gao, Q., & Li, X. (2019). Surface modification of cellulose nanocrystal using succinic anhydride and its effects on poly(butylene succinate) based composites. *Cellulose*, 26(5), 3167–3181.
- Zhou, Y., Jin, Q., Hu, X., Zhang, Q., & Ma, T. (2012). Heavy metal ions and organic dyes removal from water by cellulose modified with maleic anhydride. *Journal of Materials Science*, 47(12), 5019–5029.
- Zhou, Y., Min, Y., Qiao, H., Huang, Q., Wang, E., & Ma, T. (2015). Improved removal of malachite green from aqueous solution using chemically modified cellulose by anhydride. *International Journal of Biological Macromolecules*, 74, 271–277.
- Zhou, Z., Liu, L., & Yuan, W. (2019). A superhydrophobic poly(lactic acid) electrospun nanofibrous membrane surface-functionalized with TiO₂ nanoparticles and methyltrichlorosilane for oil/water separation and dye adsorption. *New Journal of Chemistry*, 43(39), 15823–15831.
- Zhu, L., Wang, Y., He, T., You, L., & Shen, X. (2016). Assessment of Potential Capability of Water Bamboo Leaves on the Adsorption Removal Efficiency of Cationic Dye from Aqueous Solutions. *Journal of Polymers and the Environment*, 24(2), 148–158.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก
บทความตีพิมพ์ทางวิชาการ



Contents lists available at ScienceDirect

International Journal of Biological Macromolecules

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ijbiomac

Selective separation of dyes by green composite membrane based on polylactide with carboxylated cellulose microfiber from empty fruit bunch

Sasimaporn Ampawan^a, Nathawut Phreecha^b, Sirinya Chantarak^a, Watchanida Chinpa^{a,*}

^a Division of Physical Science, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90110, Thailand

^b Office of Scientific Instrument and Testing, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90110, Thailand

ARTICLE INFO

Keywords:

Adsorptive membrane
Biodegradable polymer
Dye selectivity

ABSTRACT

A bio-based membrane was prepared by a non-solvent induced phase separation process. A polylactide (PLA)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) polymer blend was mixed with functionalized cellulose microfiber from empty fruit bunch (EFB) modified with maleic anhydride (MEFB). MEFB reduced the water contact angle and increased the porosity of the membrane. In a batch adsorption process, the pseudo-second order and Langmuir isotherm models best described the adsorption of the cationic dye methylene blue (MB) on PLA/PBAT and PLA/PBAT-MEFB membranes. In a dynamic adsorption process, pure water flux was higher through the PLA/PBAT-MEFB membrane ($1214 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) than the PLA/PBAT membrane ($371 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$). The PLA/PBAT-MEFB membrane removed 97.2 % of MB while the PLA/PBAT membrane removed only 58.7 %. The hydrophilicity of the membrane and its adsorption efficiency toward MB were improved by the abundant carboxyl groups in MEFB. A filtration test using a mixed dye solution of anionic methyl orange (MO) and MB showed that the PLA/PBAT-MEFB membrane rapidly adsorbed MB while permitting MO to pass through. Moreover, this membrane could be easily regenerated and maintained a satisfactory separation performance over several cycles. Based on the membrane performance and its economical preparation, the proposed biocomposite membrane could be used for selective filtration and wastewater treatment.

1. Introduction

The intensified industrial activity associated with population growth has increased the contamination of water with chemicals such as water-soluble dyes, which do not easily biodegrade. These contaminants can be harmful to human health and the environment [1]. The removal of dye pollution from water using adsorbents derived from agricultural wastes is gaining increasing interest. These materials offer the benefits of low cost, renewability, abundance, and eco-friendliness but are mostly in powder form. In batch processes, the separation of powdered adsorbent from the decontaminated medium is not easy. Additional costs have to be met to separate solid from liquid by filtration or centrifugation. Fabricating the adsorbent in the form of a membrane is a promising approach that avoids this problem [2]. For industrial processes, membranes are fabricated from petroleum-based polymers to take advantage of their low cost, chemical resistance and good mechanical properties [3]. However, membranes based on petroleum-based polymers are not biodegradable.

Among biodegradable polymers, polylactide (PLA) is an effective

material for membrane preparation. It exhibits versatility, high mechanical strength, easy processibility, low toxicity, and low cost [4]. Moreover, the solubility of PLA in organic solvents is an advantage in the fabrication of membranes. PLA membranes produced by electrospinning have been demonstrated to efficiently remove dyes from solution by static adsorption. For example, PLA nanofibrous membranes functionalized with TiO_2 nanoparticles and methyltrichlorosilane adsorbed 93 % of methylene blue (MB) over 72 h [5]. A film of PLA and gelatin produced by electrospinning adsorbed five organic dyes [6]. Mascarenhas et al. [7] prepared a faujasite zeolite/PLA electrospun membrane that removed >90 % of MB in 90 min. Mohammad and Atassi [8] used electrospinning to fabricate a PLA membrane coated with polyaniline (PANI) and investigated its adsorption of MB. For dynamic adsorption processes, adsorptive filtration has the advantage of reducing operation time and energy consumption since the operation completes in a short time and does not require high transmembrane pressures [9]. Kang et al. [10] used electrospinning to produce a PLA membrane surface-modified with polydopamine and β -cyclodextrins (β -CD-PDA@PLA) that simultaneously filtered toluene emulsion and MB oil under low driving

* Corresponding author.

E-mail address: watchanida.c@psu.ac.th (W. Chinpa).

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.11.218>

Received 25 September 2022; Received in revised form 17 November 2022; Accepted 21 November 2022

Available online 23 November 2022

0141-8130/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

pressure.

Although the electrospinning technique can produce membranes with high porosity, interconnected pores, and large surface areas [11], most commercial polymer membranes are produced via phase inversion methods, which are simple, inexpensive, and easily scaled up [12]. When membranes are produced by non-solvent induced phase separation (NIPS), the pore size can be effectively controlled and the surface of the membrane can be modified with additives [13]. Using NIPS, Shokri et al. [9] prepared a highly porous, hydrophilic and water permeable membrane from a casting solution of PLA loaded with different hydroxyapatite (HAp) contents. They reported that a membrane produced with a loading of 2.5 wt% HAp provided the highest pure water flux of $1100 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Moreover, the maximum removal efficiency of Pb and As (100 % and 93 %, respectively) could be achieved at 0.4 bar.

PLA is hydrophobic but the hydrophilicity and cationic binding of hydrophobic polymer matrices can be improved by modification with plant wastes. The oil palm is a major crop in the southern region of Thailand, where palm oil accounts for 70 % of the vegetable oil market [14]. The extraction of palm oil generates large amounts of residues such as fibers, shells, and empty fruit bunch (EFB), which is the largest residue generated [14]. In general, plant wastes contain numerous hydroxyl groups (–OH) that are converted via esterification to carboxyl groups (–COOH) that promote excellent cationic binding after deprotonation [15]. The utilization of a cellulose filler from abundant, renewable waste EFB to improve the hydrophilicity and cationic binding of a polymer matrix presents an effective way to reduce the volume of waste EFB and to add value to this biomass.

The aim of this study was to synthesize a bio-based composite membrane that decontaminates dye-polluted water in a simplified and cost-effective way. PLA was selected as the membrane matrix due to its versatility. Since PLA is rigid but low in toughness and ductility, it benefits from blending with a suitable copolymer. Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), an aliphatic-aromatic copolyester was chosen. It is flexible and tough, completely biodegradable, and has shown compatibility with PLA [16]. Cellulose microfibril was extracted from waste EFB and modified with maleic anhydride (MAH) to increase the available –COOH groups. The composite membrane was prepared via NIPS from a casting solution of PLA/PBAT reinforced with MAH-modified cellulose microfibril (MEFB). The characteristics of the modified cellulose and composite membrane were investigated. The effects of contact time and initial dye concentration on the adsorption of MB and the kinetics and isotherms of the adsorption process were studied in a batch process. The separation efficiency of the composite membrane was studied using different pH dye solutions, different initial MB concentrations, different permeation volumes, and different ionic strengths in a dynamic filtration process. The reusability and selectivity of the composite membrane were also investigated.

2. Materials and methods

2.1. Materials

EFB was collected from Trang Province, Thailand. Polylactide (PLA 4043D) was supplied by NatureWorks LLC (Cargill-Dow, Minneapolis, MN). Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT, Ecoflex F BX 7011) was from the BASF Corporation (Ludwigshafen, Germany). Dimethylacetamide (DMAc), methyl orange (MO), hydrochloric acid (HCl), sodium hydroxide (NaOH), and acetone were from RCI Labscan (Thailand). Maleic anhydride (MAH), rhodamin B (RhB), and orange II (O-II) were purchased from Sigma-Aldrich. Methylene blue (MB), crystal violet (CV), and malachite green (MG) were from Loba Chemie (India).

2.2. Preparation and modification of cellulose microfibril from EFB

The EFB was first washed and soaked in water at $100 \text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h to remove impurities. It was then pretreated by immersion in a 10 wt%

NaOH solution at room temperature for 24 h. Afterwards, the fibers were bleached for 24 h by immersion in an aqueous solution of NaOCl (5 wt%) at room temperature. After bleaching, the fibers were filtered, washed repeatedly with distilled water and dried. The bleached cellulose fibers were hydrolyzed using 2.5 N HCl solution for 2 h and then neutralized with NaOH solution, washed with distilled water and dried. Finally, the treated cellulose fibers were ground and sieved to obtain cellulose microfibril, which was labeled CEFB.

CEFB was modified with MAH using the method of Zhou et al. [17] with modification. CEFB and MAH were mixed in the ratio of 1:5 and heated at $50 \text{ }^\circ\text{C}$ until MAH melted. DMAc was then added and the mixture was refluxed for 3 h. The modified CEFB microfibril (MEFB) was washed with acetone and deionized water to eliminate unreacted MAH. Finally, the MEFB was freeze dried and stored in a desiccator for further use. The preparation of MEFB from raw EFB (REFB) is illustrated in Fig. 1a.

2.3. Membrane preparation

Before preparing the PLA-based membrane, the optimum blend of PLA/PBAT was determined by considering mechanical properties. PLA/PBAT blends were formulated at weight ratios of 100:0, 95:5, 90:10, and 85:15. The total concentration of the polymeric casting solution was fixed at 15 wt% using DMAc as solvent. The blend that produced the optimal mechanical properties was used with the maximum MEFB loading that could fabricate a composite membrane that did not crack as water passed through it during a separation test. The solutions were cast with a casting knife on a glass plate, maintaining a uniform thickness of $400 \text{ }\mu\text{m}$ in environmental humidity of 50 %. The casting solution on the glass plate was then immediately immersed into a bath of deionized water at room temperature for 24 h to remove any residual solvent. The preparation of the composite membrane incorporating MEFB is presented in Fig. 1b.

2.4. Sample characterizations

The morphology of each sample was observed using scanning electron microscopy (SEM, Quanta 400, FEI). For cross-sectional observations, samples were immersed in liquid nitrogen and fractured.

The functional groups of EFB, CEFB, MEFB and membranes were investigated by using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR, TENSOR 27, Bruker) in the range of 4000 to 400 cm^{-1} .

The crystallinity of EFB, CEFB, and MEFB was determined by X-ray diffractometer (Empyrean, Malvern Panalytical). The crystallinity index (CrI) was calculated using the maximum intensity of the 002 lattice diffraction peak (I_{002}) and the scattered intensity of the amorphous part (I_{am}), according to the following equation [18]:

$$\text{CrI (\%)} = \left(\frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \right) \times 100 \quad (1)$$

Contact angle measurements (Dataphysics OCA25) were performed using a $5 \text{ }\mu\text{L}$ water droplet placed on the membrane surface.

The Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area and the Barret–Joyner–Halenda (BJH) pore size distributions of the membranes were obtained via nitrogen adsorption using a high throughput surface area and porosity analyzer (Micromeritics, ASAP2460).

The porosity of membrane materials was determined by the gravimetric method [19] using Eq. (2):

$$\text{Porosity (\%)} = \left(\frac{w_1 - w_2}{dA\delta} \right) \times 100 \quad (2)$$

where w_1 and w_2 are the weight of wet and dry membrane samples, respectively; d is the density of water (g cm^{-3}); A and δ are the membrane sample area (m^2) and thickness (m).

Water uptake was determined as reported by Pereira et al. [20]. It

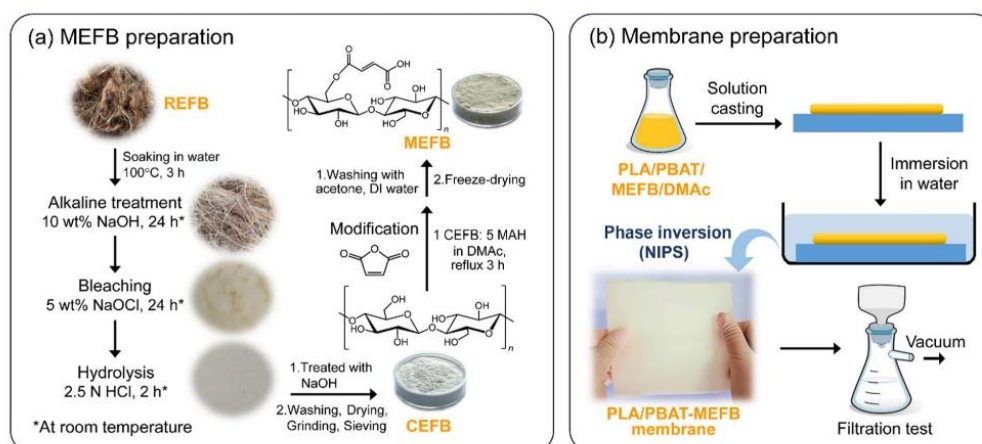


Fig. 1. Preparation procedure of (a) carboxylated-cellulose microfibril (MEFB) from raw empty fruit bunch (REFB) and (b) a biocomposite membrane from poly-lactide (PLA), poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), and MEFB by phase inversion.

was calculated by the following equation:

$$\text{Water uptake (\%)} = \left(\frac{W_w - W_d}{W_w} \right) \times 100 \quad (3)$$

where W_d and W_w are the weights of dried membrane and membrane immersed in distilled water for 24 h, respectively.

The mechanical properties of the membrane materials were determined using a universal tensile testing machine (Instron). Membrane samples were cut into 50 mm × 10 mm rectangles. The tensile test was performed at a constant elongation speed of 5 mm/min at room temperature.

2.5. Static adsorption study by batch process

The effects of contact time and initial dye concentration on the adsorption of MB in aqueous solution were studied at room temperature in a batch process using a membrane sample of 0.005 g in 10 mL of MB solution under agitation at 60 rpm. Studies of contact time and initial dye concentration were conducted at an initial concentration (C_0) of 10 mg L⁻¹ and at equilibrium time, respectively. At least three replications of all experiments were conducted. Dye concentrations after adsorption were determined by UV-Visible spectrometer (Lambda 25, PerkinElmer). The adsorption capacity (q , mg g⁻¹) of the membrane was calculated from Eq. (4):

$$q = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad (4)$$

where C_t (mg L⁻¹) is the concentration at the desired time, V (mL) is the dye solution volume and m (g) is the membrane mass.

The mechanism of dye adsorption on the membrane was studied by applying the pseudo-first order (PFO) and pseudo-second order (PSO) kinetics models described in Eqs. (5) and (6) [21,22] to the experimental data.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

where q_t and q_e are the dye adsorbed on the membrane sample (mg g⁻¹) at a specific time (t) and adsorption equilibrium, respectively; and k_1 (min⁻¹) and k_2 (g mg⁻¹ min⁻¹) are the PFO and PSO rate constants,

respectively.

The adsorption equilibrium results of MB on the membranes were studied using the Langmuir and Freundlich isotherm models, expressed by Eq. (7) [23] and Eq. (8) [24], respectively:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (7)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (8)$$

In these equations, C_e and q_e are, respectively, the dye concentration (mg L⁻¹) and adsorption capacity (mg g⁻¹) in the equilibrium state, and q_m is the maximum adsorption capacity of the biosorbent (mg g⁻¹). K_L is the Langmuir constant (L mg⁻¹), K_F is the Freundlich adsorption constant ((mg g⁻¹)(L mg⁻¹)^{1/n}) and n is the adsorption intensity.

2.6. Adsorption filtration study

The flux of pure water (J_w , L m⁻² h⁻¹) and dye solution (J_d , L m⁻² h⁻¹) were measured using a Buchner funnel filtration system equipped with a vacuum pump operating at 10 kPa. The diameter of the membrane was 4 cm. The J_w and J_d were calculated using the following eq. [10]:

$$J = \frac{V}{At} \quad (9)$$

where V , A , and t are, respectively, the volume of permeated water or dye solution (L), the membrane area (m²), and permeation time (h).

The dye separation efficiency of membranes was studied by measuring the concentration of filtrates by UV-Visible spectrometer at the maximum absorbance wavelength. Separation efficiency (SE %) was calculated using Eq. (10),

$$SE(\%) = \left(\frac{C_0 - C_s}{C_0} \right) \times 100 \quad (10)$$

where C_0 and C_s (mg L⁻¹) refer to the dye concentration before and after separation.

In order to study the reusability of the proposed membrane, used membranes were desorbed with 1 M acetic acid solution until the desorption solution was colorless, then washed with distilled water and used again.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of EFB-derived fibers

The morphologies of raw EFB (REFB), CEFB, and MEFB were observed by SEM. REFB showed a dense structure. Fibers had an average diameter of $251.46 \pm 3.55 \mu\text{m}$ (Fig. 2a). REFB was converted to CEFB by alkaline treatment and bleaching. Since hemicellulose and lignin had been eliminated, the average diameter of CEFB fibers was smaller at around $10.69 \pm 1.62 \mu\text{m}$ (Fig. 2b). MEFB fibers displayed a rougher surface and an average diameter of $6.76 \pm 1.77 \mu\text{m}$ (Fig. 2c).

The FTIR spectrum of EFB (Fig. 2d) presented peaks at 3325 , 1730 and 1508 cm^{-1} associated with hydroxyl groups, carbonyl groups, and aromatic rings, respectively. The peaks at 1250 and 1028 cm^{-1} were associated with ether groups. These groups are the characteristic peaks of lignocellulose [25,26]. The absence of peaks at 1508 and 1250 cm^{-1} in the spectrum of CEFB confirmed the elimination of hemicellulose and lignin. This result was in agreement with the SEM observation. The spectrum of MEFB, presented new peaks at 1718 cm^{-1} and 1636 cm^{-1} associated with carboxyl groups and C=C in vinyl groups, indicating that carboxylated cellulose had been formed [17].

XRD analysis showed that cellulose in the EFB-based samples was type I since the XRD patterns of the EFB-derived samples showed crystalline peaks at 2θ around 16.1° , 22.5° , and 34.7° (Fig. 2e) [25]. The CrI value increased from 27.60 % for REFB to 64.66 % for CEFB. This result was consistent with SEM and FTIR results and further confirmed that amorphous hemicellulose and lignin had been eliminated by pretreatment and bleaching [25]. The CrI of MEFB (46.54 %) was lower than that of CEFB because the crystalline structure of cellulose was altered

during esterification [27,28]. Similar findings were reported from the modification of cellulose [27] and cellulose nanocrystal [28] with MAH.

The adsorption of MB by CEFB, MEFB, and commercial microcrystalline cellulose (MCC) was studied to evaluate adsorption efficiency toward cationic dyes (Fig. 3). As expected, the adsorption of MB was highest on MEFB due to the presence of carboxyl groups, which bind readily with cationic dyes.

3.2. Membrane characterization

PBAT was blended with PLA to increase the flexibility of the

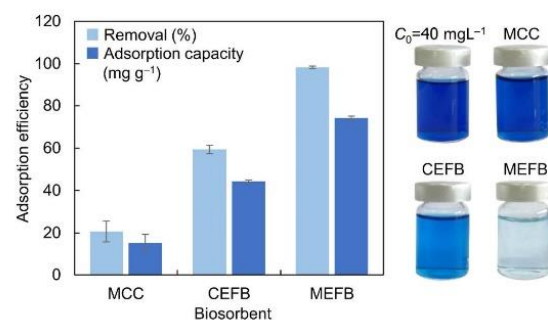


Fig. 3. Adsorption efficiency of cellulose-based biosorbents toward MB (Condition: biosorbent dose of 0.005 g, $C_0 = 40 \text{ mg L}^{-1}$, $V = 10 \text{ mL}$ at 25°C for 1 h).

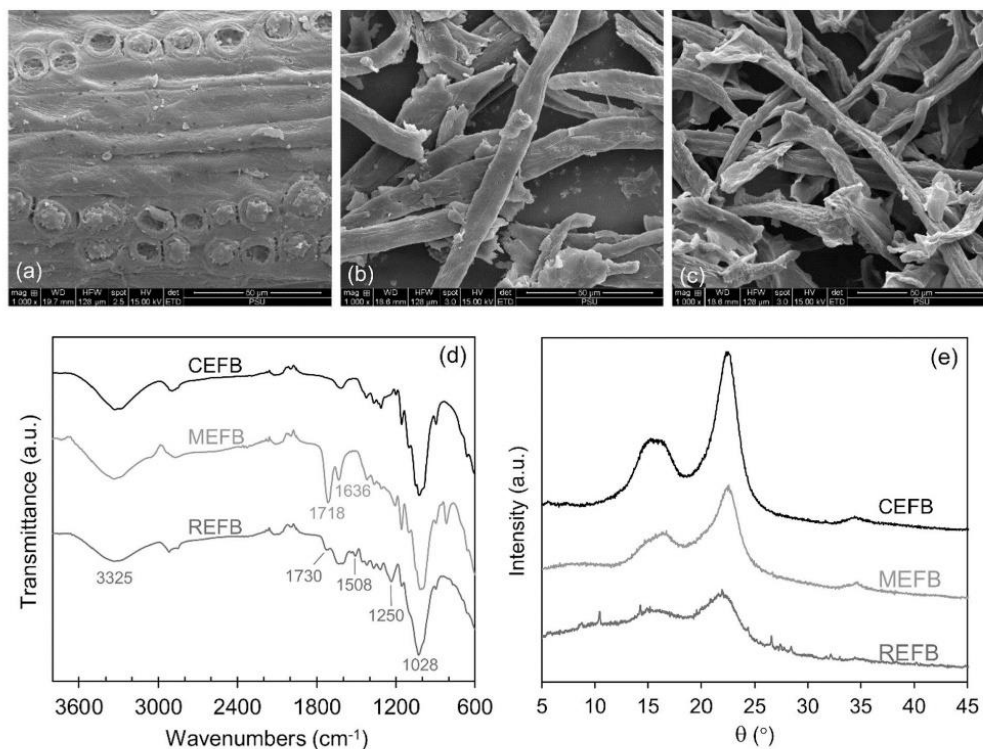


Fig. 2. SEM micrographs of (a) raw EFB (REFB), (b) cellulose microfiber extracted from REFB (CEFB), and (c) chemically modified CEFB (MEFB); (d) FTIR spectra and (e) XRD patterns of EFB-derived fibers.

membrane material. The tensile strength (TS) of the PLA/PBAT blend slightly decreased with increments of PBAT (Fig. 4a) whereas the elongation at break (Eb) increased. Taking into account mechanical properties and ease of fabrication, PLA/PBAT blended at a weight ratio of 95:5 was selected for further study as the control membrane. With this blend ratio, the loading of MEFB in the PLA/PBAT/DMAc solution could be 30 wt%. With an MEFB loading of 30 wt% in PLA/DMAc solution, the casting solution was extremely viscous and difficult to cast on the glass plate. Although the TS of the PLA/PBAT-MEFB membrane was not as good as the TS of the optimal PLA/PBAT membrane (Fig. 4a), PLA/PBAT-MEFB did not break when twisted or bent (Fig. 4b and c). The mechanical properties of the PLA/PBAT-MEFB membrane were therefore suitable for dye adsorption and filtration applications and was labeled composite in further studies.

The PLA/PBAT and PLA/PBAT-MEFB membranes were observed by SEM to characterize their cross-sectional and surface morphologies. PLA/PBAT showed an asymmetric structure (Fig. 5a) composed of an upper skin layer supported by a sublayer containing finger-like macrovoids; typical of membranes prepared by NIPS. The pores on the surface of PLA/PBAT were around 0.1 to 0.6 μm (Fig. 5b). The cross-sectional image of PLA/PBAT-MEFB showed irregular macrovoids with thinner walls and interconnected pores (Fig. 5c). MEFB particles on the sample surface (Fig. 5d) showed evidence of partial interaction with the polymer matrix, which could be attributed to the formation of hydrogen bonding between carbonyl groups of the PLA/PBAT blend and carboxyl groups of MEFB [29]. The surface pores were larger than those of PLA/PBAT, in the range of 0.1 to 1.3 μm . By comparison with PLA/PBAT, the structure of PLA/PBAT-MEFB was looser, corresponding to the increase in membrane porosity from $64.91 \pm 5.50\%$ for PLA/PBAT to $77.75 \pm 2.79\%$. These features enabled a higher pure water flux through the composite membrane. The membranes differed morphologically because the loading of hydrophilic MEFB in the polymer solution promoted the phase inversion rate, which increased the velocity of water diffusion into the casting solution [30].

The presence of MEFB in the polymer matrix reduced the water contact angle and increased water absorption due to the hydrophilic functional groups in MEFB (Table 1). The greater hydrophilicity and porosity of PLA/PBAT-MEFB reduced its resistance to water, resulting in the increased the water permeability of the membrane [10].

The BET isotherm plots of both type of membranes are shown in Fig. 6a and b. The isotherm plots exhibited the combination of types II and III according to IUPAC classification. The desorption curves of both membranes were not close loops attributed to the swelling of polymer [31]. The adsorption average pore diameter is in the range of 10–20 nm

for both membranes (Table 1). The surface area increased from $6.622 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for the control membrane to $11.695 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for the composite membrane. The increasing of this result indicated that the loading of MEFB affected the membrane structure. The calculated BET parameters of the membranes are summarized in Table 1. The pore size distribution of the control membrane was centered around 7 nm (insert Fig. 6a). The addition of MEFB in polymeric matrix increased the pore size around 13 nm (insert Fig. 6b).

3.3. Membrane static adsorption study

The adsorption of MB was studied on PLA/PBAT and PLA/PBAT-MEFB over a period of 4 h. The adsorption capacity of both sorbents increased as adsorption time increased and then plateaued (Fig. 7a). Adsorption rapidly increased at the early stage due to the large amount of vacant active sites for binding [7] and equilibrium was reached at 180 min. However, the adsorption capacity of PLA/PBAT-MEFB was much higher due to the presence of carboxyl groups.

The possible mechanism of MB adsorption on the membranes was studied by applying the adsorption kinetics models in Eqs. (5) and (6) to the experimental data. The fitted plots presented in Fig. 7b and c and the calculated parameters were listed in Table 2. The R^2 values of the PSO model were close to 1 and higher than those of the PFO model. Moreover, the calculated q_e values from the PSO model were close to the experimental q_e values. The findings implied that the adsorption process involved electrostatic interaction between the membrane and the cationic dye [32,33].

The adsorption behavior of the membranes at equilibrium was studied at different initial dye concentrations (Fig. 7d). The q_e values of both membranes increased with increments in initial dye concentration, possibly because increases in MB concentration promoted the interaction between membrane and MB [34].

The Langmuir and Freundlich isotherm models were applied to the experimental data at equilibrium. The curves predicted by the Langmuir isotherm model agreed well with the experimental data (Fig. 7e and f). In addition, the R^2 values from Langmuir model were close to 1 and higher than the R^2 from the Freundlich model (Table 2). These results indicated that the adsorption of MB on both membranes could be described by the Langmuir isotherm model and was therefore a monolayer adsorption process [35]. By using the Langmuir adsorption constant (K_L) to calculate the separation factor ($R_L = 1/(1 + K_L C_0)$), the values of R_L were between 0 and 1 (Table 2). These results suggested that the PLA-based membranes were favorable for MB adsorption.

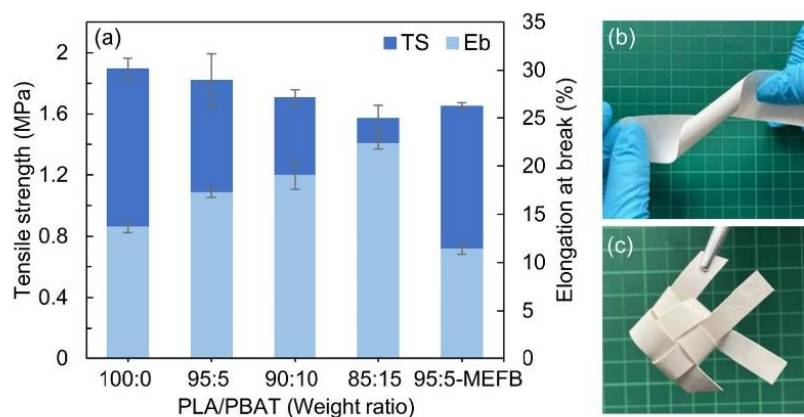


Fig. 4. (a) Tensile properties of neat PLA membrane, three different formulations of a PLA/PBAT membrane and the optimal formulation of the PLA/PBAT membrane with 30 wt% of MEFB; (b, c) digital photographs of PLA/PBAT-MEFB membrane.

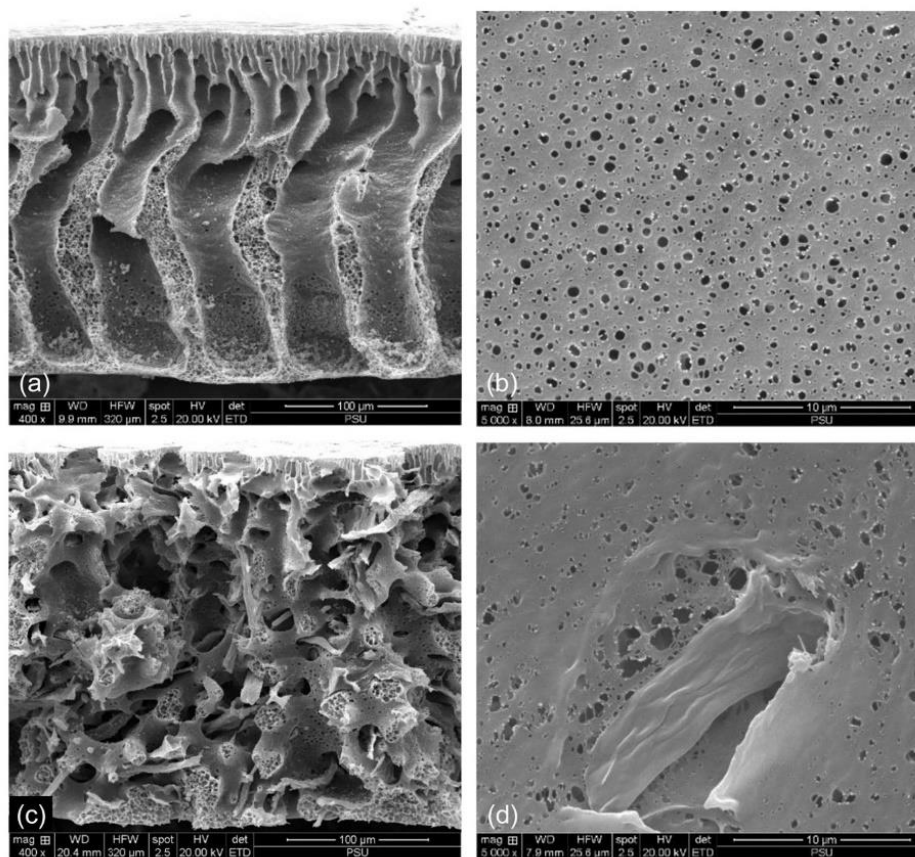


Fig. 5. Cross-sectional morphology of (a) PLA/PBAT and (c) PLA/PBAT-MEFB; surface morphology of (b) PLA/PBAT and (d) PLA/PBAT-MEFB.

Table 1
Hydrophilic properties and BET parameters of PLA-based membranes.

Membrane	Water Contact angle (°)	Water absorption (%)	BET surface area (m ² g ⁻¹)	Pore volume ^a (cm ³ g ⁻¹)	Pore size ^b (nm)
Control	66.11 ± 1.44	15.23 ± 0.39	6.622	0.019	11.553
Composite	61.20 ± 1.26	60.51 ± 0.81	11.695	0.055	18.664

^a Total pore volume of pores measured at $p/p^{\circ} = 0.99$.

^b Adsorption average pore diameter ($4V/A$ by BET).

3.4. Membrane filtration adsorption performance

The filtration performances of the PLA/PBAT and PLA/PBAT-MEFB membranes were compared. The PLA/PBAT-MEFB membrane achieved significantly better pure water flux and MB separation than the PLA/PBAT membrane (Fig. 8a). As mentioned in Section 3.2, MEFB not only increased the porosity but also the hydrophilicity of the membrane. These improvements facilitated the permeation of water through the membrane. The significantly lower dye flux through both membranes was attributed to fouling [36]. Nevertheless, dye flux through the PLA/PBAT-MEFB membrane was much higher than through the PLA/PBAT

membrane. The composite membrane removed 97.2 % of MB whereas the control membrane could remove only 58.7 %. The loading of MEFB in the polymer matrix increased the separation of MB since the reactive carboxyl groups of MEFB enabled cationic binding. The adsorption kinetics study implied that electrostatic interaction between opposite charges of MB and the membrane drove adsorption of the cationic dye during filtration. The adsorption of MB on the PLA/PBAT matrix might be attributed to the ion-dipole forces resulting from electrostatic interaction between the positive charges of MB and partially negative charges of oxygen atoms in carbonyl groups of the polymer [37]. Meanwhile, the adsorption of MB on MEFB was driven by the interaction between positive charges of MB and negative charges of carboxylate groups of MEFB. The removal of MB by the PLA/PBAT-MEFB membrane was compared with the results reported for other membranes. The performances of the PLA/PBAT-MEFB were comparable to other membranes (Table 3) but the simple fabrication of the proposed membrane by NIPS from bio-based materials presents an economic advantage.

The separation efficiency of MB by the biocomposite membrane was studied at various pH. At low pH, the filtration efficiency of the membrane was low (Fig. 8b) since the H⁺ ion increased in the acid condition, and competed with MB for adsorption sites [42]. At pH > 5, the functional groups on the membrane surface became negatively charged due to deprotonation, and the condition was favorable for MB adsorption by electrostatic interaction between the opposite charges on the dye and the sorbent [43]. Moreover, in the basic condition, the concentration of

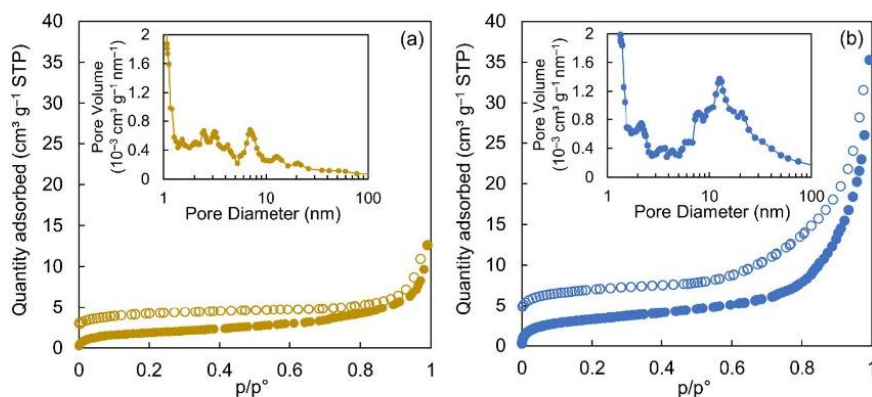


Fig. 6. N_2 adsorption (filled symbols) and desorption (open symbols) isotherms and BJH pore size distribution (insert figure) of (a) PLA/PBAT (control) and (b) PLA/PBAT-MEFB (composite) membranes.

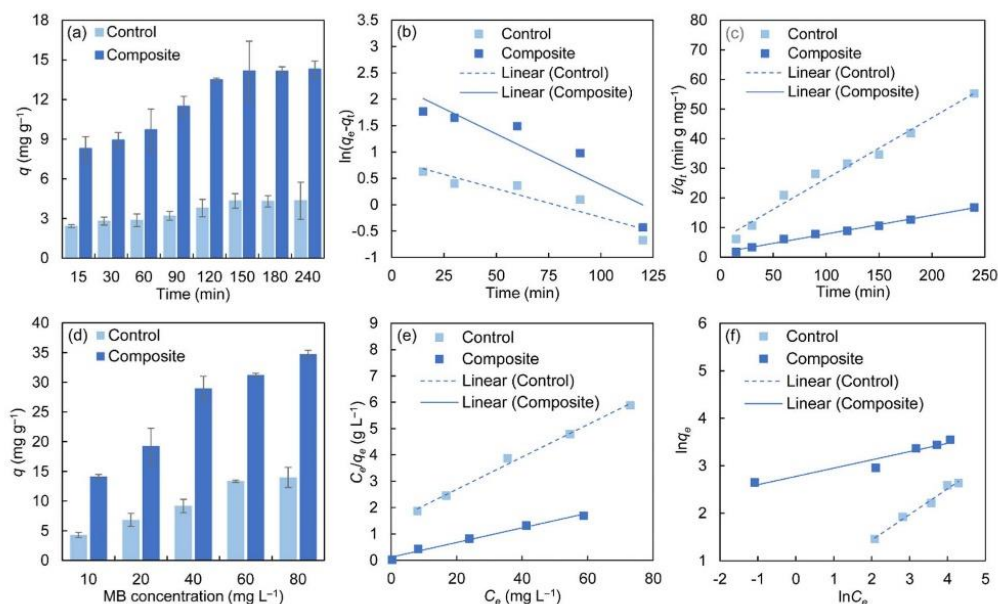


Fig. 7. (a) Effect of contact time on the adsorption capacity of membranes toward MB and kinetics curves of MB adsorption on membranes for (b) pseudo-first order and (c) pseudo-second order kinetics models; (d) effect of initial MB concentration on the adsorption capacity of membranes toward MB and equilibrium curves of (e) Langmuir and (f) Freundlich isotherm models.

the H^+ ion decreased, reducing competition with the cationic dye. These behaviors resulted in increased dye adsorption during filtration. Based on these findings, the filtration of MB solution in the following studies was performed at the natural pH of MB solution (pH 6.03).

The effect of initial dye concentration on the dye removal efficiency of the PLA/PBAT-MEFB membrane was evaluated at initial concentrations of 5, 10, 20, 50, and 100 $mg L^{-1}$. After filtration of 10 mL of each dye solution, MB solutions at initial concentrations of 5 and 10 $mg L^{-1}$ were colorless (Fig. 9a). The removal of MB at 5 $mg L^{-1}$ was 98.1 %, and 97.2 % at 10 $mg L^{-1}$. However, at initial dye concentrations of 20, 50, and 100 $mg L^{-1}$ dye removal decreased (Fig. 9b). At higher initial dye concentrations, the number of dye molecules exceeded the available active sites on the membrane [1].

The dye separation efficiency of PLA/PBAT-MEFB membrane was investigated as a function of permeation volume for MB concentrations of 5 and 10 $mg L^{-1}$ (Fig. 9c). When the initial concentration of MB was 5 $mg L^{-1}$, removal efficiency remained above 90 % at a permeation volume of 100 mL. However, when the concentration of the feed was 10 $mg L^{-1}$, removal efficiency remained above 90 % only up to a feed volume of 50 mL. The reduction could be attributed to the saturation of the composite membrane [10].

In order to study the effect of ionic strength on the removal of MB by the PLA/PBAT-MEFB membrane, different amounts of NaCl were added to the dye solution at 10 $mg L^{-1}$. Separation efficiency decreased with increments of NaCl concentration (Fig. 9d). This result indicated competition between the salt ion and cationic dye for the anionic

Table 2
Adsorption kinetics and isotherm parameters of MB on PLA-based membranes.

Membrane	$q_{e, \text{exp}}$ (mg g^{-1})	Pseudo-first order kinetics model			Pseudo-second order kinetics model		
		q_e (mg g^{-1})	k_1 ($\times 10^3 \text{ min}^{-1}$)	R^2	q_e (mg g^{-1})	k_2 ($\times 10^3 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	R^2
PLA/PBAT	4.30	2.33	1.09	0.86	4.85	7.26	0.98
PLA/PBAT-MEFB	14.15	10.00	1.92	0.84	15.87	2.57	0.99

Membrane	Langmuir isotherm model				Freundlich isotherm model		
	q_{max} (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	R_L	R^2	K_F ((mg g^{-1})(L mg^{-1}) $^{1/n}$)	n	R^2
PLA/PBAT	16.26	0.04	0.23–0.70	0.99	1.42	1.85	0.98
PLA/PBAT-MEFB	35.97	0.23	0.05–0.30	0.99	16.06	5.75	0.92

functional groups of the membrane [44]. This finding confirmed the importance of the electrostatic interaction that occurred between the membrane and MB during filtration. This result was also consistent with the finding of MG removal by Mn–Fe layered double hydroxides/pol-yethersulfone (PES) composite membrane [45].

The separation of MB by the PLA/PBAT-MEFB membrane was next investigated over five cycles of filtration. The biocomposite membrane retained a satisfactory separation efficiency (Fig. 10a). Fig. 10b and c show the membranes before and after the first filtration. After washing with acetic acid solution and water, the membrane showed no obvious damage (Fig. 10d and e). This result indicated that the biocomposite membrane could be reused.

The FTIR spectrum of the control membrane (Fig. 11a, 1) displayed characteristic peaks at 1760 cm^{-1} and 1715 cm^{-1} that corresponded to carbonyl groups (C=O) in PLA and PBAT, respectively. The peak of ester groups (O=C-O) of PLA and PBAT was located at 1184 cm^{-1} and the peak associated with C=C in the benzene ring of PBAT was at 1263 cm^{-1} [46]. However, the spectra of the composite membranes before the first run (Fig. 11a, 2) and after the fifth cycle (Fig. 11a, 3) presented two weak peaks at around 3320 cm^{-1} and 1636 cm^{-1} associated with stretching vibrations of -OH in carboxyl groups and C=C in vinyl groups

of MEFB. The biocomposite membrane analyzed after the fifth cycle presented a similar spectrum to the unused composite membrane although it had been washed with acetic acid solution and water several times. This result indicated that the composite membrane was stable in an aqueous solution. Moreover, the composite membrane retained its initial shape after immersion in water at different pH for 5 days (Fig. 11b). These results confirmed the stability of the PLA/PBAT-MEFB membrane in an aqueous solution.

3.5. Membrane selectivity

In this study, MB was mixed with the anionic dye MO to evaluate the selectivity of the PLA/PBAT-MEFB membrane. After passing MO solution at 10 mg L^{-1} through the PLA/PBAT-MEFB membrane, the dye solution retained its yellow color. The UV–Vis spectra of MO solutions before and after separation were similar and the membrane presented the same appearance after the run as before (Fig. 12a). The MO concentrations of the feed and the filtrate were the same, indicating that MO molecules were not adsorbed and entirely passed across the membrane. This result was attributed to electrostatic repulsion between similar charges on the membrane and MO molecules. MB and MO, both at 20 mg L^{-1} , were mixed at a volume ratio of 1:1. The green mixture of solutions was then passed through the membrane. After filtration, the filtrate was yellow, and its UV–Vis spectrum (Fig. 12b) was similar to that of MO in the single system. The UV–Vis peak of MB in the filtrate was very low and the membrane was stained blue. The concentration of MB in the filtrate was only 0.30 mg L^{-1} compared with an initial

Table 3
Filtration adsorption performances of various membranes toward MB.

Membrane	Pressure	Water flux (L $\text{m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	[MB] ₀ (mg L^{-1})	Dye removal (%)	Refs
All-cellulose composite	N/A	N/A	10	>98	[1]
β -CD-PDA@PLA	10 kPa	20,000	3	>95	[10]
PVDF-GO	1 bar	663.54	N/A	100	[38]
Gallic acid-modified TiO_2 coated stereocomplex PLA	Gravity	636 ^a	5 ^b	95.3	[39]
Metal-organic framework/PAN	10 kPa	N/A	10	74.6	[40]
PVDF-boron nitride nanosheets (BNNS)	N/A	1160	10	100	[41]
PLA/PBAT-MEFB	10 kPa	1214	10	97.2	This study

^a Dye solution.

^b MB concentration of 5 μM .

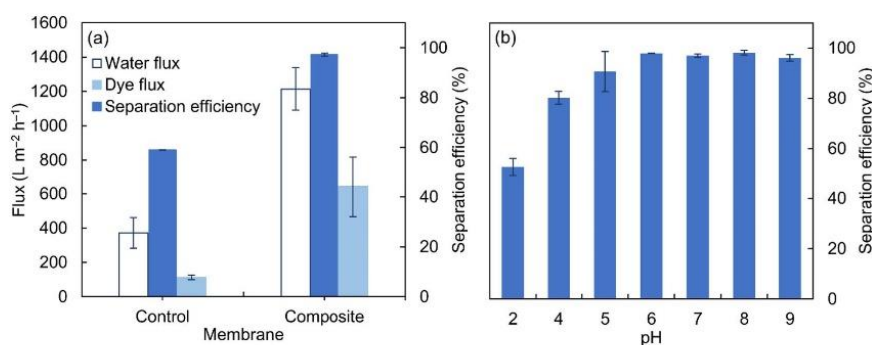


Fig. 8. (a) Adsorptive filtration performance of PLA/PBAT (control) and PLA/PBAT-MEFB (composite) membranes and (b) effect of dye solution pH on the filtration efficiency of the biocomposite membrane ($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ and $V = 10 \text{ mL}$).

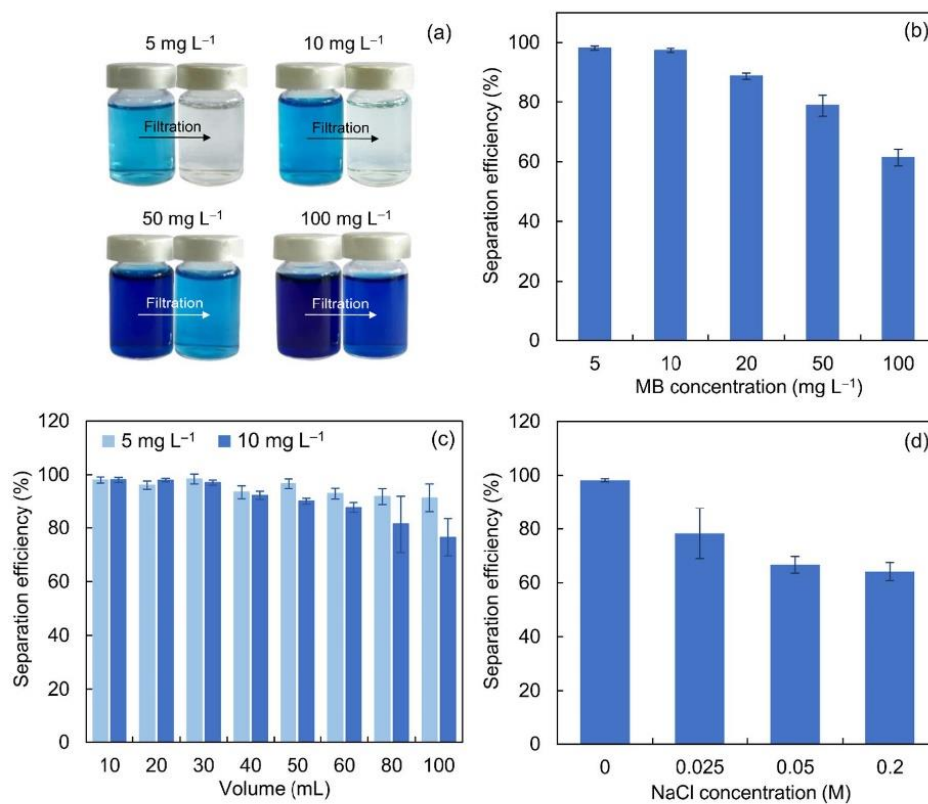


Fig. 9. (a) Various concentrations of MB before and after filtration by the PLA/PBAT-MEFB membrane and (b) the separation efficiency of the PLA/PBAT-MEFB membrane at various initial MB concentrations: effects of (c) permeation volume and (d) ionic strength on the separation efficiency of the PLA/PBAT-MEFB membrane.

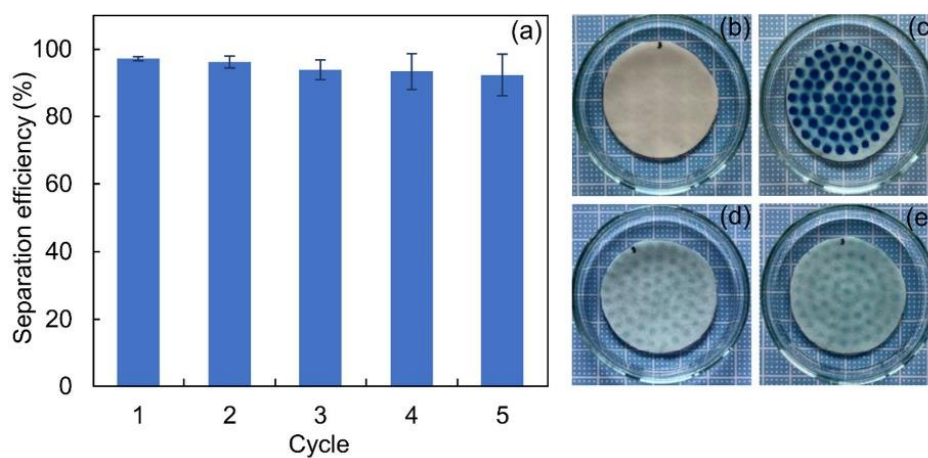


Fig. 10. (a) Regeneration study over five cycles using 10 mL of methylene blue at an initial concentration of 10 mg L⁻¹: the PLA/PBAT-MEFB membrane (b) before the first run, (c) after the first filtration, (d) after the second cycle, and (e) after the fifth cycle. Between each cycle, the membrane was cleaned with CH₃COOH solution and water.

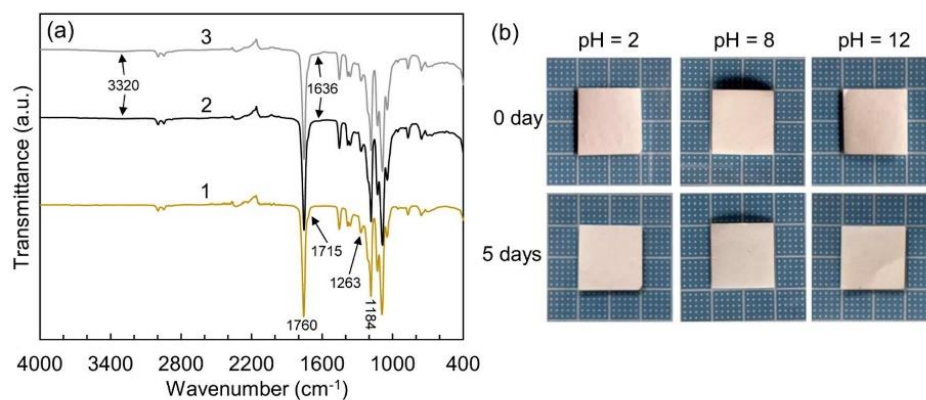


Fig. 11. (a) FTIR spectra of (1) PLA/PBAT, and PLA/PBAT-MEFB membrane (2) before the first run and (3) after the fifth filtration cycle (cleaning between cycles with acetic solution and water); (b) The PLA/PBAT-MEFB membranes after immersion in water at different pH for 5 days.

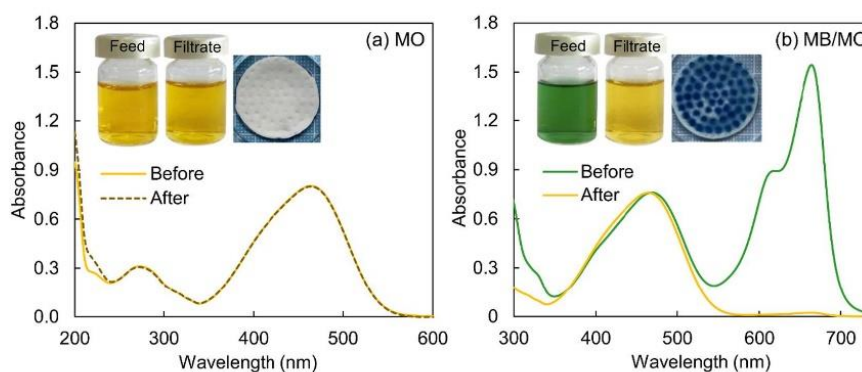


Fig. 12. UV-vis spectra of (a) MO and (b) a mixed solution of MB and MO before and after filtration by the PLA/PBAT-MEFB membrane and digital photographs of feed and filtrate dye solutions and membranes after filtration.

concentration of 10 mg L^{-1} , indicating that 97 % of the dye had been removed. It was concluded that the PLA/PBAT-MEFB membrane rapidly adsorbed the cationic dye and permitted the anionic dye to pass completely through the membrane.

3.6. Separation efficiency of biocomposite membrane toward other organic dyes

The separation efficiency of the PLA/PBAT-MEFB membrane was investigated toward various cationic dyes at their initial pH using 10 mL of each dye solution at a concentration of 10 mg L^{-1} (Fig. 13a). After filtration of the cationic dye solutions through the biocomposite membrane, each filtrate was analyzed by UV-Vis spectroscopy at their characteristic wavelength. The absorbance of all the filtrates was significantly reduced (Fig. 13b-e). The separation efficiency of the membrane was lower toward CV and MG than MB (Fig. 13a-d). This result was attributed to the smaller molecular size of MB. The filtration of CV and MG was similar to the similar chemical structures of the two dyes. The separation efficiency toward RhB was the lowest probably because its bulky molecular structure caused steric hindrance for adsorption while passing through the membrane. The anionic dye orange II, showed the same absorbance peaks after permeation as the feed solution and the colors of the orange II feed and permeate solutions were the same (Fig. 13f). These results confirmed that the PLA/PBAT-MEFB

membrane removed the positively charged dyes via electrostatic interaction and completely repelled the negatively charged molecules due to the charge similarity.

3.7. Proposed mechanism of filtration process

The pH and membrane selectivity studies and the separation efficiency toward anionic dyes indicated that the PLA/PBAT-MEFB membrane was negatively charged. The studies of adsorption kinetics and ionic strength indicated that the main mechanism of adsorption of cationic dyes on the composite membrane was electrostatic interaction. A proposed adsorption mechanism during membrane filtration using MB and MO dye models was presented in Fig. 14. The negative charges of carboxylate and carbonyl groups in the composite membrane can interact with positive charges of MB but repel the negatively charged anionic dye. Therefore, MO molecules completely pass through the membrane. The adsorption of MB by the composite membrane could also be possible through hydrogen bonds generated between hydrogen atoms in hydroxyl or carboxyl groups of the composite membrane and nitrogen or sulfur atoms in MB.

4. Conclusion

An environmentally friendly, easy-to-use and low-cost bio-based

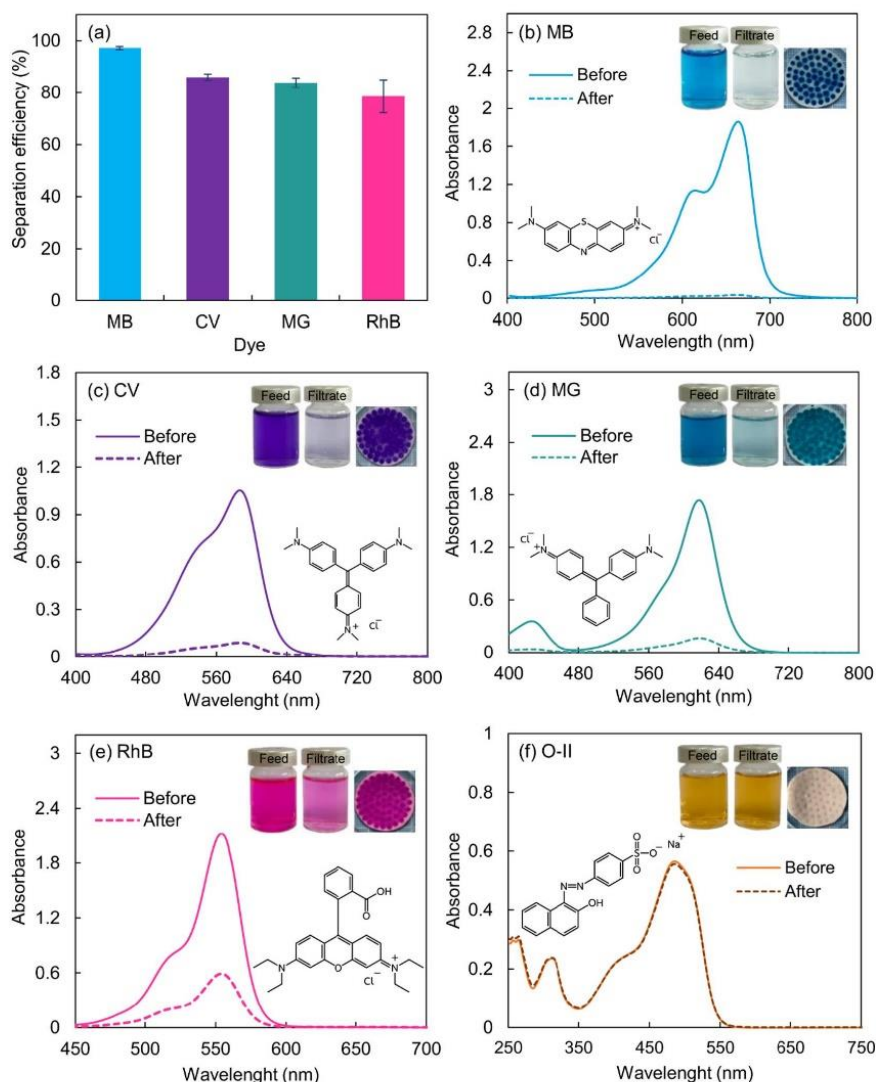


Fig. 13. (a) Separation efficiency of the PLA/PBAT-MEFB membrane toward various organic dye solutions using 10 mL of each dye at an initial concentration of 10 mg L^{-1} ; (b-f) UV-vis spectra of various dye solutions before and after filtration by the PLA/PBAT-MEFB membrane and digital photographs of feed and filtrate dye solutions and membranes after filtration.

membrane for cationic dye removal was successfully prepared in a simple phase inversion method from PLA, PBAT and cellulose from waste EFB. The maleic anhydride-modified cellulose microfibril (MEFB) showed a higher adsorption capacity toward MB than non-modified cellulose extracted from EFB and commercial microcrystalline cellulose. The incorporation of MEFB into the PLA/PBAT matrix increased the hydrophilicity and porosity of the membrane. In a batch process, MB adsorption by PLA/PBAT and PLA/PBAT-MEFB membranes followed the pseudo second order model. The Langmuir isotherm model indicated maximum adsorption capacities of 16.26 and 35.97 mg g^{-1} for the PLA/PBAT and PLA/PBAT-MEFB membranes, respectively. In an adsorption filtration test, the composite membrane removed up to 97.2% of MB from water. Moreover, the water flux of the composite membrane was

three times greater than that of the PLA/PBAT membrane without MEFB. When a mixed dye solution of MB and MO was passed through the biocomposite membrane, the negative charges on the membrane completely rejected MO and separated MB from the solution. The proposed membrane could be cleaned using a 1 M acetic acid solution and reused several times. The fast and highly effective dye removal by the bio-based membrane suggests potential for applications in the removal and recycling of dyes in water.

CRedit authorship contribution statement

Sasimaporn Ampawan: Principle Investigation, Writing - Original Draft. **Nathawut Phreecha:** Investigation-Cellulose preparation.

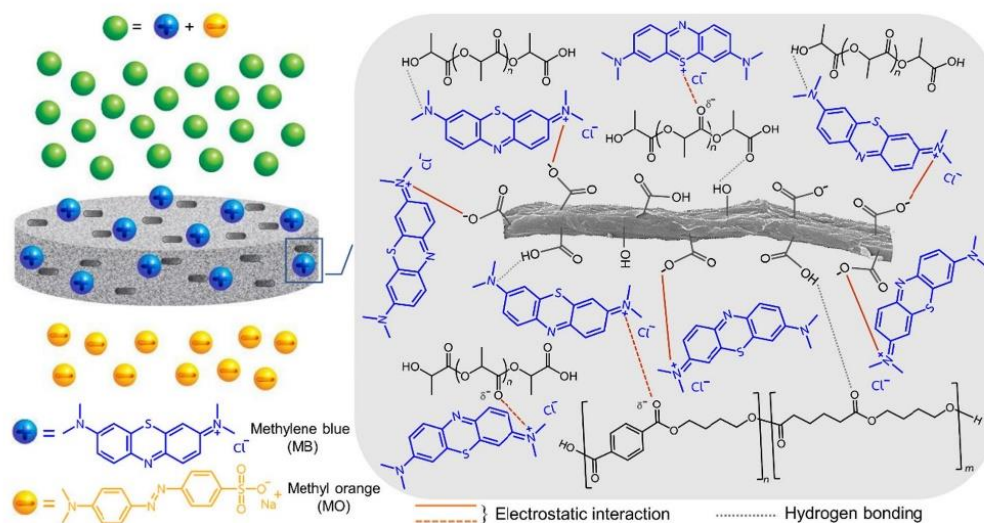


Fig. 14. Proposed adsorption mechanism of cationic dye during filtration through a composite membrane.

Sirinya Chantarak: Writing - Review & Editing. **Watchanida Chinpa:** Conceptualization, Methodology, Writing - Original Draft, Writing - Review & Editing, Supervision, Project Administration.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

This research was supported by National Science, Research and Innovation Fund (NSRF) and Prince of Songkla University (Grant Number SCI6505114b and SCI6505114M). The authors would like to acknowledge Asst. Prof. Dr. Laemthong Chuenchom for BET and BJH interpretation. We also acknowledge Mr. Thomas Coyne for his kind assistance in editing the English text.

References

- C. Ao, J. Zhao, Q. Li, J. Zhang, B. Huang, Q. Wang, J. Gai, Z. Chen, W. Zhang, C. Lu, Biodegradable all cellulose composite membranes for simultaneous oil/water separation and dye removal from water, *Carbohydr. Polym.* 250 (2020), 116872, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116872>.
- C.-H. Lin, C.-H. Gung, J.-J. Sun, S.-Y. Suen, Preparation of polyethersulfone/plant-waste particles mixed matrix membranes for adsorptive removal of cationic dyes from water, *J. Membr. Sci.* 471 (2014) 285–298, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.08.003>.
- F. Galiano, K. Briceño, T. Marino, A. Molino, K.V. Christensen, A. Figoli, Advances in biopolymer-based membrane preparation and applications, *J. Membr. Sci.* 564 (2018) 562–586, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.07.059>.
- V. Vatanpour, A. Dehqan, S. Pazireh, S. Zinatini, A.A. Zinatizadeh, I. Youncu, Poly(lactic acid) in the fabrication of separation membranes: a review, *Sep. Purif. Technol.* 296 (2022), 121433, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121433>.
- Z. Zhou, L. Liu, W. Yuan, A superhydrophobic poly(lactic acid) electrospun nanofibrous membrane surface functionalized with TiO₂ nanoparticles and methyltrichlorosilane for oil/water separation and dye adsorption, *New J. Chem.* 43 (2019) 15823–15831, <https://doi.org/10.1039/C9NJ03576A>.
- A.I. Sokolova, E.R. Pavlova, D.V. Bagrov, D.V. Klinov, K.V. Shaitan, Dye adsorption onto electrospun films made of poly(lactic acid) and gelatin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 669 (2018) 126–133, <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1563945>.
- B.C. Mascarenhas, F.A. Tavares, E.C. Paris, Functionalized faujasite zeolite immobilized on poly(lactic acid) composite fibers to remove dyes from aqueous media, *J. Appl. Polym. Sci.* 137 (2020) 48561, <https://doi.org/10.1002/app.48561>.
- N. Mohammad, Y. Atassi, Adsorption of methylene blue onto electrospun nanofibrous membranes of poly(lactic acid) and polyacrylonitrile coated with chloride doped polyaniline, *Sci. Rep.* 10 (2020) 13412, <https://doi.org/10.1038/s41598-020-69825-y>.
- E. Shokri, B. Khanghahi, E. Esmizadeh, H. Eltemadi, Biopolymer-based adsorptive membrane for simultaneous removal of cationic and anionic heavy metals from water, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 19 (2022) 4167–4180, <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03592-9>.
- Y. L. Kang, J. Zhang, G. Wu, M. X. Zhang, S. C. Chen, Y. Z. Wang, Full biobased nanofiber membranes toward decontamination of wastewater containing multiple pollutants, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 11783–11792, <https://doi.org/10.1021/acsschemeng.8b01996>.
- K. Venkatesh, G. Arthanareeswaran, A.C. Bose, P.S. Kumar, Hydrophilic hierarchical carbon with TiO₂ nanofiber membrane for high separation efficiency of dye and oil water emulsion, *Sep. Purif. Technol.* 241 (2020), 116709, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116709>.
- F. Liu, N.A. Hashim, Y. Liu, M.R.M. Abed, K. Li, Progress in the production and modification of PVDF membranes, *J. Membr. Sci.* 375 (2011) 1–27, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.014>.
- X.M. Tan, D. Rodrigue, A review on porous polymeric membrane preparation. Part I: production techniques with polysulfone and poly(vinylidene fluoride), *Polymers* 11 (2019) 1160, <https://doi.org/10.3390/polym11071160>.
- O. Chavalparit, W.I. Rulkens, A.P.J. Mol, S. Khaothair, Options for environmental sustainability of the crude palm oil industry in Thailand through enhancement of industrial ecosystems, *Environ. Dev. Sustain.* 8 (2006) 271–287, <https://doi.org/10.1007/s10668-005-9018-z>.
- Y. Tang, T. Lin, C. Jiang, Y. Zhao, S. Ai, Renewable adsorbents from carboxylate modified agro forestry residues for efficient removal of methylene blue dye, *J. Phys. Chem. Solids* 149 (2021), 109811, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109811>.
- L. F. Wang, J. W. Rhim, S. I. Hong, Preparation of poly(lactide)/poly(butylene adipate co terephthalate) blend films using a solvent casting method and their food packaging application, *LWT - Food Sci. Technol.* 68 (2016) 454–461, <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.12.062>.
- Y. Zhou, Y. Min, H. Qiao, Q. Huang, E. Wang, T. Ma, Improved removal of malachite green from aqueous solution using chemically modified cellulose by anhydride, *Int. J. Biol. Macromol.* 74 (2015) 271–277, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.12.020>.
- L. Segal, J.J. Greely, A.E. Martin Jr., C.M. Conrad, An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X ray diffractometer, *Text. Res. J.* 29 (1959) 786–794, <https://doi.org/10.1177/004051755902901003>.
- J. F. Li, Z. L. Xu, H. Yang, L. Y. Yu, M. Liu, Effect of TiO₂ nanoparticles on the surface morphology and performance of microporous PES membrane, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 4725–4732, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.07.139>.

- [20] V.R. Pereira, A.M. Isloor, U.K. Bhat, A.F. Ismail, A. Obaid, H.-K. Fua, Preparation and performance studies of polysulfone-sulfated nano-titania (S-TiO₂) nanofiltration membranes for dye removal, *RSC Adv.* 5 (2015) 53874–53885, <https://doi.org/10.1039/C5RA07994B>.
- [21] S. Lagergren, About the theory of so called adsorption of soluble substances, in: K. Sven (Ed.), *Vetenskapsakad. Handlingar Band 24*, 1898, pp. 1–39.
- [22] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465.
- [23] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403, <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>.
- [24] H.M.F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.* 57 (1906) 385–470.
- [25] H. Kargarzadeh, I. Ahmad, I. Abdullah, A. Dufresne, S.Y. Zaimudin, R.M. Sheltami, Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers, *Cellulose* 19 (2012) 855–866, <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9684-6>.
- [26] W. Chen, H. Yu, Y. Liu, P. Chen, M. Zhang, Y. Hai, Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments, *Carbohydr. Polym.* 83 (2011) 1804–1811, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.10.040>.
- [27] Y. Zhou, Q. Jin, X. Hu, Q. Zhang, T. Ma, Heavy metal ions and organic dyes removal from water by cellulose modified with maleic anhydride, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 5019–5029, <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6378-2>.
- [28] H. Qiao, Y. Zhou, F. Yu, E. Wang, Y. Min, Q. Huang, L. Pang, T. Ma, Effective removal of cationic dyes using carboxylate-functionalized cellulose nanocrystals, *Chemosphere* 141 (2015) 297–303, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.078>.
- [29] C. Wu, X. Zhang, X. Wang, Q. Gao, X. Li, Surface modification of cellulose nanocrystal using succinic anhydride and its effects on poly(butylene succinate) based composites, *Cellulose* 26 (2019) 3167–3181, <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02292-5>.
- [30] A.I. Nazri, A.L. Ahmad, M.H. Hussin, Microcrystalline cellulose-blended polyethersulfone membranes for enhanced water permeability and humic acid removal, *Membranes* 11 (2021) 660, <https://doi.org/10.3390/membranes11090660>.
- [31] F. Begni, F. Lasseguette, G. Paul, C. Bisio, L. Marchese, G. Gatti, M.-C. Ferrari, Hyper cross-linked polymers as additives for preventing aging of PIM-1 membranes, *Membranes* 11 (2021) 463, <https://doi.org/10.3390/membranes11070463>.
- [32] S.J. Allen, Q. Gan, R. Matthews, P.A. Johnson, Kinetic modeling of the adsorption of basic dyes by kudzu, *J. Colloid Interface Sci.* 286 (2005) 101–109, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.12.043>.
- [33] M. Wakkal, B. Khairi, F. Zagrouba, Textile wastewater treatment by agro-industrial waste: equilibrium modelling, thermodynamics and mass transfer mechanisms of cationic dyes adsorption onto low cost lignocellulosic adsorbent, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 96 (2019) 439–452, <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.12.014>.
- [34] J. Li, X. Tang, H. Zhang, X. Gao, S. Zhang, T. Tan, Adsorption behavior of three-dimensional bio adsorbent from maize stalk pith for methylene blue, *Ind. Crop. Prod.* 188 (2022), 115717, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115717>.
- [35] S. Rangabhashiyam, N. Ann, M.S. Giri Nandagopal, N. Selvaraju, Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 398–414, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.01.014>.
- [36] S.A. Hosseini, N.M. Mahmoodi, M. Vossoughi, Preparation of electrospun affinity membrane and cross flow system for dynamic removal of anionic dye from colored wastewater, *Fibers Polym.* 18 (2017) 2387–2399, <https://doi.org/10.1007/s12221-017-7530-z>.
- [37] T. Marhaendrajana, R. Kurnia, D. Irfana, D. Abdassah, D. Wahyuningrum, Study to improve an amphoteric sulfonate alkyl ester surfactant by mixing with nonionic surfactant to reduce brine-waxy oil interfacial tension and to increase oil recovery in sandstone reservoir: T-KS field, Indonesia, *J. Pet. Explor. Prod. Technol.* 9 (2019) 675–683, <https://doi.org/10.1007/s13202-018-0503-y>.
- [38] A. Ghaffar, L. Zhang, X. Zhu, B. Chen, Porous PVDF/GO nanofibrous membranes for selective separation and recycling of charged organic dyes from water, *Environ. Sci. Technol.* 52 (2018) 4265–4274, <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06081>.
- [39] Z.-M. Zhang, Z.-Q. Gan, R.-Y. Bao, K. Ke, Z.-Y. Liu, M.-B. Yang, W. Yang, Green and robust superhydrophilic electrospun stereocomplex polylactide membranes: multifunctional oil/water separation and self-cleaning, *J. Membr. Sci.* 593 (2020), 117420, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117420>.
- [40] T. Li, L. Liu, Z. Zhang, Z. Han, Preparation of nanofibrous metal-organic framework filter for rapid adsorption and selective separation of cationic dye from aqueous solution, *Sep. Purif. Technol.* 237 (2020), 116360, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116360>.
- [41] R.S. Bangari, A. Yadav, J. Bharadwaj, N. Sinha, Boron nitride nanosheets incorporated polyvinylidene fluoride mixed matrix membranes for removal of methylene blue from aqueous stream, *J. Environ. Chem. Eng.* 10 (2022), 107052, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107052>.
- [42] M.T. Nakhjiri, G.B. Marandi, M. Kurdtabar, Poly(AA-co-VPA) hydrogel cross-linked with N-maleyl chitosan as dye adsorbent: isotherms, kinetics and thermodynamic investigation, *Int. J. Biol. Macromol.* 117 (2018) 152–166, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.05.140>.
- [43] L. Zhu, Y. Wang, T. He, L. You, X. Shen, Assessment of potential capability of water bamboo leaves on the adsorption removal efficiency of cationic dye from aqueous solutions, *J. Polym. Environ.* 24 (2016) 148–158, <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0757-8>.
- [44] L. Liu, Z.Y. Gao, X.P. Su, X. Chen, L. Jiang, J.M. Yao, Adsorption removal of dyes from single and binary solutions using a cellulose-based bioadsorbent, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 3 (2015) 432–442, <https://doi.org/10.1021/sc500848m>.
- [45] M. Abbasi, M.M. Sabzchmidani, M. Ghaedi, R. Jannesar, A. Shokrollahi, Synthesis of grass-like structured Mn-Fe layered double hydroxides/PES composite adsorptive membrane for removal of malachite green, *Appl. Clay Sci.* 203 (2021), 105946, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105946>.
- [46] Y. Han, J. Shi, L. Mao, Z. Wang, L. Zhang, Improvement of compatibility and mechanical performances of PLA/PBAT composites with epoxidized soybean oil as compatibilizer, *Ind. Eng. Chem. Res.* 59 (2020) 21779–21790, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04285>.

ภาคผนวก ข
การประชุมวิชาการ

การประชุมวิชาการ

Poster presentation

1. Ampawan, S., Chinpa, W. “ Carboxylated Cellulose from Oil Palm Empty Fruit Bunch for Effective Adsorption of Cationic Dye” 12th The International Polymer Conference of Thailand, Polymer Innovation in The Changing World. August 4-5, 2022 (Online conference), The Polymer Society of Thailand (PST).

-[PCT-12]-

54

PBCG-P2

Carboxylated Cellulose from Oil Palm Empty Fruit Bunch for Effective Adsorption of Cationic Dye

Sasimaporn Ampawan and Watchanida Chinpa*

Division of Physical Science, Faculty of Science, Prince of Songkhla University, Songkhla 90110
Phone 074-288-397, *E-Mail: watchanida.c@psu.ac.th

Abstract

Oil palm empty fruit bunch (EFB), an agricultural waste, was converted into value-added biosorbent for isolation of methylene blue (MB) from water. In the present work, cellulose was firstly extracted from EFB using alkaline pretreatment process. The extracted cellulose (CEFB) was then chemically modified with maleic anhydride (MA) (MEFB). The biosorbents were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and Thermogravimetric analysis (TGA). The effect of adsorption time and pH of dye solution on adsorption capacity of MEFB were studied. It was found that adsorption of MB on biosorbent was rapid in the first 5 min, and the equilibrium time was reached within 90 min. The adsorption of MB on MEFB presented the highest adsorption at pH 6. Moreover, the adsorption process could be described by the pseudo-second order model. These findings suggested that MEFB could be used as a low cost biosorbent for removal of cationic dyes in water.

Keywords: Biosorbent; Empty fruit bunch; Cellulose; Cationic dye

2. Ampawan, S., Sriplub, U., Chinpa, W. “Fully Biobased Adsorbent for Removal of Cationic Dye from Water” 13th The International Polymer Conference of Thailand, Polymer for Low Carbon Society. June 8-9, 2023, The Polymer Society of Thailand (PST), Amari Watergate Hotel, Bangkok, Thailand.

Fully biobased adsorbent for removal of cationic dye from water

Sasimaporn Ampawan, Udomsak Sriplub and Watchanida Chinpa*
Division of Physical Science, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Songkhla 90110
Phone +66-7428-8397, *E-Mail: watchanida.c@psu.ac.th

Abstract

Generally, adsorbents are prepared in tiny particles due to their highly efficient adsorption. However, they are inconvenient in practical use. The aim of this work is to prepare easy use, environmentally friendly, and low cost adsorbents using polylactide (PLA) as matrix. Carboxylated-cellulose (CC) extracted from agricultural waste was used as additive to increase the adsorption efficiency of PLA. The biocomposite in the bead and membrane forms were prepared using the phase inversion. The PLA-CC bead performance was studied under static adsorption. The PLA-CC bead removed 86% of methylene blue (MB) within 24 h. For the dynamic adsorption process, adsorptive filtration has advantages of short time. The PLA-CC composite membrane could separate 84% of MB from water in a short time. The loading of CC having carboxyl and hydroxyl groups into PLA increased the adsorption efficiency of biocomposites. Based on a convenient use, adsorption performance and economical preparation, the biosorbents were potential for applications in the removal of cationic dyes from water.

Keywords: Polylactide; Biocomposite; Cellulose; Dyes.

Oral presentation

ศศิมาภรณ์ อ่ำพวัน และ วัชนิดา ชินผา. “การศึกษาการดูดซับและประสิทธิภาพในการเลือกดูดซับสีย้อมชนิดประจุบวก” การประชุมวิชาการระดับชาติ ครั้งที่ 34 และนานาชาติ ครั้งที่ 1 มหาวิทยาลัยทักษิณ ภายใต้หัวข้อ: การวิจัยและนวัตกรรมสังคมมุ่งสู่เป้าหมายของการพัฒนาที่ยั่งยืน (Research and Social Innovation for Sustainable Development Goal: SDGs) ประจำปี 2566 ในระหว่างวันที่ 20-21 กรกฎาคม 2566 ณ โรงแรมคริสตัล หาดใหญ่ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา

0 12

การศึกษาการดูดซับสีย้อมและประสิทธิภาพในการเลือกดูดซับสีย้อมชนิดประจุบวก

ด้วยเยื่อแผ่นเชิงประกอบชีวภาพ

ศศิมาภรณ์ อ่ำพวัน¹ และวัชนิดา ชินผา^{2*}

บทคัดย่อ

ปาล์มน้ำมันเพาะปลูกมากในภาคใต้ของประเทศไทย การสกัดน้ำมันจากปาล์มทำให้เกิดของเสียจำนวนมาก โดยทะลายปาล์มเปล่าเป็นวัสดุเหลือทิ้งที่มีปริมาณมากที่สุด เนื่องจากทะลายปาล์มเปล่าอุดมไปด้วยเซลลูโลส งานวิจัยนี้ได้สกัดเซลลูโลสจากทะลายปาล์มแล้วนำมาดัดแปรทางเคมีเพื่อเพิ่มหมู่คาร์บอกซิล และได้เตรียมเยื่อแผ่นเชิงประกอบชีวภาพด้วยเทคนิคการแยกเฟสจากพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลกไทด์และพอลิไควิโนลิค-โคง-เทรพทาเลทโดยเติมเซลลูโลสตัดแปรที่เตรียมได้ [1] ผลวิจัยพบว่าเยื่อแผ่นสามารถกรองสีผสมชนิดประจุบวกออกจากน้ำได้มากกว่าร้อยละ 97 และ 90 สำหรับสีคริสตัลไวโอเลตและมาลาไคท์กรีน ตามลำดับ ผลการกรองสีผสมระหว่างสีคริสตัลไวโอเลตและสีประจุลบอเรนจ์ พบว่าเยื่อแผ่นดูดซับคริสตัลไวโอเลตอย่างรวดเร็วในขณะที่อเรนจ์ไหลผ่านเยื่อแผ่นออกมาอย่างสมบูรณ์ ผลการวิจัยแสดงให้เห็นว่า เยื่อแผ่นเชิงประกอบชีวภาพที่เตรียมได้สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการบำบัดน้ำเสีย

คำสำคัญ: เยื่อแผ่น พอลิแลกไทด์ ทะลายปาล์มเปล่า การดูดซับ

อ้างอิง

[1] Ampawan, S., Phreecha, N., Chantarak, S., & Chinpa, W. (2023). Selective separation of dyes by green composite membrane based on polylactide with carboxylated cellulose microfiber from empty fruit bunch. *International Journal of Biological Macromolecules*, 225, 1607-1619.

¹นักศึกษาระดับปริญญาโท หลักสูตรวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ สงขลา 90110

²รศ.ดร., ภาควิชาวิทยาศาสตร์กายภาพ สาขาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ สงขลา 90110

¹Master student, Polymer Science and Technology Program, Division of Physical Science, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Songkhla, Hatyai, 90110

²Assoc.Prof.Dr., Division of Physical Science, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Songkhla, Hatyai, 90110

* Corresponding author: E-mail address: wachanida.c@psu.ac.th

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล นางสาวศศิมาภรณ์ อ่ำวัน

รหัสประจำตัวนักศึกษา 6410220063

วุฒิการศึกษา

วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิทยาศาสตร์บัณฑิต (วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์) เกียรตินิยมอันดับสอง	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2564

ทุนการศึกษา (ที่ได้รับในระหว่างการการศึกษา)

- ทุนอุดหนุนการศึกษาเป็นผู้ช่วยวิจัย (Research Assistant) ปีการศึกษา 2565 คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ สัญญาเลขที่ 1-2565-02-006
- ทุนอุดหนุนการวิจัยวิทยานิพนธ์ ประจำปีงบประมาณ 2564 บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

Ampawan, S., Phreecha, N., Chantarak, S., & Chinpa, W. (2023). "Selective separation of dyes by green composite membrane based on polylactide with carboxylated cellulose microfiber from empty fruit bunch" *International Journal of Biological Macromolecules*, 225, 1607–1619. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.11.218>

Madsulaiman, S., Ampawan, S., Boonsuk, P., & Chinpa, W. (2023). "Preparation and characterization of cationic dye scavenger from lemongrass leaf biomass" *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-04369-5>

รางวัลที่ได้รับ

- Best Poster Presentation, Session: "Polymers and Environmental Sustainability" in 13th The International Polymer Conference of Thailand (8-9 June, 2023)
- รางวัลระดับดี "ภาคบรรยาย วิทยาศาสตร์เคมีและเภสัช" การประชุมวิชาการระดับชาติ ครั้งที่ 34 และนานาชาติ ครั้งที่ 1 มหาวิทยาลัยทักษิณ (20-21 กรกฎาคม 2566)