สำนักหอสมุด แม่โจ้ ๒๔๗๙ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

รายงานผลการวิจัย

เรื่อง การกำจัดสีย้อมในน้ำเสียด้วยเถ้าแกลบฟังก์ชันด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์เป็นตัวดูดซับ

Dye removal from wastewaters by using rice husk ash functionalized with organic amine groups as adsorbent

ได้รับการจัดสรรงบประมาณวิจัย ประจำปี 2559

จำนวน 50,000 บาท

หัวหน้าโครงการ นาย ศักดินันท์ นันตัง

ผู้ร่วมโครงการ นางสาว สุพรทิพย์ ทาปัญญา

งานวิจัยเสร็จสิ้นสมบูรณ์

19/9/2561

สารบัญ

	หน้า
สารบัญตาราง	ข
สารบัญภาพ	ค
บทคัดย่อ	1
Abstract	2
คำนำ	3
วัตถุประสงค์ของการวิจัย	4
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	5
การตรวจเอกสาร	7
อุปกรณ์และวิธีการวิจัย	12
ผลและวิจารณ์ผลการวิจัย	19
สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	32
เอกสารอ้างอิง	34

สารบัญตาราง

		หน้า
ตารางที่ 1	ส่วนประกอบทางเคมีของเถ้าแกลบ	10
ตารางที่ 2	สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	12
ตารางที่ 3	วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	13
ตารางที่ 4	เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ตัวดูดซับ	13
ตารางที่ 5	สารละลายสีย้อมมาตรฐานที่ความเข้มข้นต่างกัน	15
ตารางที่ 6	ชนิดของตัวดูดซับที่ใช้ในการเลือกตัวดูดซับ	16
ตารางที่ 7	สภาวะที่ใช้ในการดูดซับ	16
ตารางที่ 8	ค่าคงที่ไอโซเทอมแบบแลงเมียร์การดูดซับสีย้อม Acid Blue 225 ของตัวดูดซับ	29
ตารางที่ 9	ค่าพารามิเตอร์ทางเทอร์โมเคมีการดูดซับสีย้อมชนิดกรด Acid Blue 225 ของตัวดูดซับ	30

สารบัญภาพ

หน้า

ภาพที่ 1 แผนภาพอย่างง่ายของการคอนเดนเซชันร่วม (co-condensation) ระหว่างไซเลนอินทรีย์กับ แอลคอกซีไซเลนในการสังเคราะห์เมโซพอรัสซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ 11

ภาพที่ 2 แผนภาพอย่างง่ายของการต่อติดพื้นผิว (surface grafting) หมู่ฟังก์ชันอินทรีย์บนพื้นผิวของ เมโซพอรัสซิลิกา 11

ภาพที่ 3 โครงสร้างของอะมิโนไซเลนชนิดต่างๆ 11

ภาพที่ 4 ผลของชนิดตัวดูดซับในการดูดซับสีย้อมชนิดกรด Acid Blue 225 19

ภาพที่ 5 รูปแบบ XRD ของ A-RHA-700 และ A-RHA-700-NH_2 21

ภาพที่ 6 FT-IR ของ A-RHA-700 และ A-RHA-700-NH_2 22

ภาพที่ 7 หมู่เอมีนอินทรีย์ฟังก์ชันบนพื้นผิวของซิลิกาโดยการแทนที่ของหมู่ไซลานอล 22

ภาพที่ 8 ภาพ SEM ของ A-RHA-700 และA-RHA-700-NH_2 23

ภาพที่ 9 ผลของเวลาในการดูดซับสีย้อมชนิดกรด Acid Blue 225 25

ภาพที่ 10 ผลของอุณหภูมิในการดูดซับสีย้อมชนิดกรด Acid Blue 225 25

ภาพที่ 11 ผลของอัตราการปั่นกวนในการดูดซับสีย้อมชนิดกรด Acid Blue 225 26

ภาพที่ 12 ผลของปริมาณตัวดูดซับ/ปริมาณสารละลายในการดูดซับสีย้อมชนิดกรด Acid Blue 225 26

ภาพที่ 13 ผลของไอโซเทอมการดูดซับสีย้อมชนิดกรด Acid Blue 225 ของ A-RHA-700 28

ภาพที่ 14 ผลของไอโซเทอมการดูดซับสีย้อมชนิดกรด Acid Blue 225 ของ A-RHA-700-NH_2 28

ภาพที่ 15 ผลของไอโซเทอมการดูดซับสีย้อมชนิดกรด Acid Blue 225 ของ A-RHA-700 และ A-RHA-700-NH_2 30

ภาพที่ 16 กลไกการดูดซับโดยสีย้อมชนิดกรด Acid Bule 225 บนตัวดูดซับ RHA-NH_2 31

การกำจัดสีย้อมในน้ำเสียด้วยเถ้าแกลบฟังก์ชันด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์เป็นตัวดูดซับ

Dye removal from wastewaters by using rice husk ash functionalized with organic amine groups as adsorbent

สุพรทิพย์ ทาปัญญา[1] และศักดินันท์ นันตัง[1]

Supornthip Tapanya[1] and Sakdinun Nuntang[1]

[1]สาขาเคมีอุตสาหกรรมและเทคโนโลยีสิ่งทอ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ จ.เชียงใหม่ 50290

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อเตรียมตัวดูดซับจากเถ้าแกลบดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์ (RHA-NH_2) และนำไปกำจัดสีย้อมชนิดกรดในน้ำเสียจากอุตสาหกรรมสิ่งทอ โดยศึกษาคุณลักษณะเฉพาะของตัวดูดซับที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR) และเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ตัวดูดซับ RHA-NH_2ที่สังเคราะห์ได้แสดงโครงสร้างซิลิกาแบบอสัณฐาน และมีหมู่ฟังก์ชันเอมีนอินทรีย์บนพื้นผิวซิลิกา ศึกษาการดูดซับโดยใช้สีย้อมชนิดกรด Acid Blue 225 และวัดปริมาณสีย้อมชนิดกรดที่เหลืออยู่ในสารละลายด้วยเครื่องอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis) จากการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับของตัวดูดซับ A-RHA-700 และA-RHA-700-NH_2 พบว่าเกิดการดูดซับบนผิวของตัวดูดซับแบบชั้นเดียวซึ่งอธิบายจากสมการของแลงเมียร์ และตัวดูดซับ A-RHA-700-NH_2 แสดงความสามารถในการดูดซับที่ดีกว่าตัวดูดซับที่ไม่ผ่านการดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์เนื่องจากเกิดอันตรกิริยาระหว่างหมู่เอมีนบนพื้นผิวของตัวดูดซับกับหมู่ซัลเฟตในโครงสร้างโมเลกุลของสีย้อมชนิดกรด นอกจากนี้ผลการศึกษาเทอร์โมเคมีของการดูดซับ อธิบายได้ว่าตัวดูดซับ A-RHA-700 และ A-RHA-700-NH_2 สามารถดูดซับสีย้อมได้เองในช่วงอุณหภูมิ 35-50 ^oC

คำสำคัญ: การดูดซับ ตัวดูดซับ เถ้าแกลบ สีย้อมชนิดกรด หมู่เอมีนอินทรีย์

Abstract

The objectives of this study were to prepare the organic amine functionalized rice husk ash ($RHA\text{-}NH_2$) as adsorbent to remove acid dye in wastewater from textile industries. The synthesized adsorbents were characterized by using X-ray Powder Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The $RHA\text{-}NH_2$ exhibited amorphous silica structure and possessed organic amine group functionalized on silica surface. The adsorption was studied by using Acid Blue 225 as acid dye. The amount of acid dye remaining in aqueous solution was measured by ultraviolet-visible spectrophotometer (UV-Vis). The adsorption isotherm of A-RHA-700 and $A\text{-}RHA\text{-}700\text{-}NH_2$ exhibited monolayer adsorption of acid dye on their surface described by the Langmuir equation. $A\text{-}RHA\text{-}700\text{-}NH_2$ revealed adsorption capacity higher than rice hush ash without the surface modification with organic amine group since amine groups were interacted with sulfate groups in acid dye molecule. In addition, thermodynamic adsorption of A-RHA-700 and $A\text{-}RHA\text{-}700\text{-}NH_2$ explained that the adsorption process of acid dye were spontaneous during of 35-50 °C.

Keywords: Adsorption, Adsorbent, Acid dye, Rice husk ash, Organic amine groups

คำนำ

ปัจจุบันอุตสาหกรรมสิ่งทอและเครื่องนุ่งห่มเป็นอุตสาหกรรมที่มีความสำคัญต่อการพัฒนาเศรษฐกิจของไทยและมีแนวโน้มที่จะขยายตัวเพิ่มขึ้น ในกระบวนการผลิตของอุตสาหกรรมสิ่งทอก่อให้เกิดน้ำเสียที่เกิดจากกระบวนการย้อมสีที่มีปริมาณสูง จึงจำเป็นที่จะต้องมีการบำบัดน้ำเสียจากกระบวนการย้อมสีก่อนปล่อยลงสู่แหล่งน้ำ เพื่อเป็นการป้องกันผลกระทบที่จะเกิดขึ้นต่อสิ่งแวดล้อม การดูดซับเป็นการบำบัดน้ำเสียจากกระบวนการย้อมสีที่มีประสิทธิภาพวิธีหนึ่งซึ่งมีข้อดีคือต้นทุนการจัดการต่ำ โดยเฉพาะตัวดูดซับที่มาจากวัสดุทางธรรมชาติ เช่น เถ้าแกลบ เป็นตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพสูงและต้นทุนในการผลิตมีราคาถูก

ในงานวิจัยนี้มีความสนใจศึกษาการเตรียมตัวดูดซับจากเถ้าแกลบที่ผ่านการดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์เพื่อใช้เป็นตัวดูดซับสีย้อมในน้ำเสีย โดยจะศึกษาการดูดซับแบบกะ และปัจจัยที่จะศึกษา ได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลายสีย้อม ระยะเวลาในการดูดซับ อัตราส่วนปริมาณตัวดูดซับที่ใช้ต่อปริมาตรสารละลาย อุณหภูมิในการดูดซับ และความเร็วรอบในการปั่นกวน เป็นต้น นอกจากนี้ยังศึกษาพฤติกรรมการดูดซับและเทอร์โมไดนามิกการดูดซับของสีย้อมชนิดกรด

เนื้อหาในรายงานฉบับนี้ได้อธิบายรายละเอียดโครงการวิจัยที่ได้ดำเนินการ ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ ผู้จัดทำจึงหวังเป็นอย่างยิ่งว่ารายงานฉบับนี้คงมีประโยชน์ในด้านวิชาการเพื่อพัฒนาความรู้ทางด้านการดูดซับเพื่อกำจัดของเสียจากอุตสาหกรรม หากรายงานฉบับนี้มีข้อผิดพลาดประการใด ผู้จัดทำต้องขออภัยไว้ ณ ที่นี้ด้วย

หัวหน้าโครงการ

ศักดินันท์ นันตัง

19 กันยายน 2560

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของตัวดูดซับที่เตรียมจากเถ้าแกลบที่ผ่านการดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์เพื่อใช้ในการกำจัดสีย้อมในน้ำเสียจากอุตสาหกรรมสิ่งทอ ในการศึกษาการดูดซับแบบกะ

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ เช่น ด้านวิชาการ ด้านนโยบาย ด้านเศรษฐกิจ/พาณิชย์ ด้านสังคมและชุมชน รวมถึงการเผยแพร่ในวารสาร จดสิทธิบัตร ฯลฯ และหน่วยงานที่นำผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์ มีรายละเอียดดังนี้

1. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับด้านวิชาการ
   1.1 ได้องค์ความรู้ใหม่ๆเกี่ยวกับการสังเคราะห์เกี่ยวกับตัวดูดซับจากเถ้าแกลบในการกำจัดสีย้อมในน้ำเสีย
   1.2 ได้ทราบถึงกลไกและภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดสีย้อมในน้ำเสีย
   1.3 ได้ผลิตนักศึกษาระดับปริญญาตรีที่มีความรู้ด้านการดูดซับและบำบัดน้ำเสียจากกระบวนการอุตสาหกรรม
   1.4 การเผยแพร่องค์ความรู้ที่ได้ ในวารสารวิชาการระดับชาติ
2. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับด้านนโยบาย

   ให้ตระหนักถึงการควบคุมและลดมลพิษที่ปลดปล่อยจากกระบวนการทางอุตสาหกรรมสิ่งทอและชี้ให้เห็นถึงความสำคัญและประโยชน์ของวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร เพื่อให้มีการเปลี่ยน แปลงทางทัศนคติในการอนุรักษ์สิ่งแวดล้อมมากขึ้น
3. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับด้านเศรษฐกิจ/พาณิชย์

   จากสภาวะการเพิ่มขึ้นของจำนวนโรงงานในอุตสาหกรรมสิ่งทอ และข้อกำหนดในการกำจัดของเสียอุตสาหกรรมที่เข้มงวดขึ้น จากองค์ความรู้ที่ได้จากการศึกษาการกำจัดสีย้อมในน้ำเสียโดยใช้วัสดุจากธรรมชาติ เช่น เถ้าแกลบ สามารถช่วยลดค่าใช้จ่ายในการบำบัดน้ำเสียที่มีประสิทธิภาพ เนื่องจากวัสดุที่ใช้ผลิตเป็นตัวดูดซับเป็นของเหลือจากการเกษตรที่มีราคาถูกและหาได้ง่ายในประเทศไทย
4. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับด้านสังคมและชุมชน

   จากการที่ประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรม จึงทำให้มีวัสดุเหลือทิ้งจากภาคการเกษตรและอุตสาหกรรมการเกษตรเป็นจำนวนมาก โดยเฉพาะ แกลบ ซึ่งเป็นวัสดุเหลือทิ้งจากการทำนาที่มีปริมาณสูงมาก เมื่อไม่มีการจัดการที่ดีเกษตรกรอาจนำวัสดุเหล่านี้ ไปทำการเผาเพื่อกำจัด ซึ่งก่อให้เกิดปัญหามลพิษในชุมชนและบริเวณใกล้เคียงเป็นอย่างมาก ในปัจจุบัน จึงมีความจำเป็นอย่างเร่งด่วนในการจัดการของเสียอย่างมีประสิทธิภาพ โดย

การเพิ่มมูลค่าของวัสดุเหลือทิ้งจากการเกษตร ด้วยการนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวดูดซับในการกำจัดน้ำเสีย เป็นต้น

5. การเผยแพร่ในวารสาร จดสิทธิบัตร ฯลฯ

มีการนำเสนอผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการระดับนานาชาติ ในรูปแบบของโปสเตอร์ (poster presentation) หรือ oral presentation

6. หน่วยงานที่นำผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์

อุตสาหกรรมสิ่งทอและหน่วยงานวิจัยด้านการบำบัดน้ำเสียในอุตสาหกรรม

การตรวจเอกสาร

การประยุกต์ใช้ตัวดูดซับเพื่อกำจัดสีย้อมในน้ำเสียของการศึกษาการดูดซับแบบกะ มีปัจจัยและตัวแปรที่มีผลกระทบ ได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลายสีย้อม ระยะเวลาในการดูดซับ อัตราส่วนปริมาณตัวดูดซับที่ใช้ต่อปริมาตรสารละลาย ความเป็นกรดด่างของสารละลาย อุณหภูมิในการดูดซับ ความเข้มข้นของปริมาณไอออนในสารละลาย ขนาดของตัวดูดซับ องค์ประกอบของตัวดูดซับ โครงสร้างและขนาดโมเลกุลของสีย้อมและความเร็วรอบในการปั่นกวน โดยในที่นี้จะอธิบายปัจจัยต่าง ๆ เปรียบเทียบกับปริมาณดูดซับจำเพาะ (ปริมาณสีย้อมที่ดูดซับต่อหน่วยมวลของตัวดูดซับ) ที่วัดได้ ซึ่งผลของตัวแปรแต่ละตัวเป็นดังนี้

1. ความเข้มข้นของสารละลาย

Lain และ คณะ [1] ทำการทดลองดูดซับสารละลายสีย้อมคองโกเรดด้วยแคลเซียมเบนโตไนท์ (Ca-bentonite) โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายระหว่าง 50-200 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่าการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายทำให้ปริมาณดูดซับจำเพาะที่สมดุลเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย เป็นการเพิ่มแรงขับดันให้กับการถ่ายเทมวลซึ่งเกิดขึ้น เนื่องจากความแตกต่างระหว่างปริมาณของสีย้อมบนตัวดูดซับกับสารละลาย ทำให้ปริมาณดูดซับจำเพาะที่สมดุลของตัวดูดซับมีค่าเพิ่มสูงขึ้น และพบว่าการเพิ่มความเข้มข้นในขณะที่ปริมาณตัวดูดซับคงที่นั้น ทำให้ร้อยละของการกำจัดสีย้อมมีค่าลดลง เนื่องจากการเพิ่มความเข้มข้นทำให้ปริมาณสีย้อมที่ถูกดูดซับเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย เมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณสีย้อมทั้งหมดในสารละลายที่เพิ่มขึ้น

2. ระยะเวลาในการดูดซับ

การเพิ่มระยะเวลาในการดูดซับ ทำให้ปริมาณดูดซับจำเพาะ ณ เวลาใด ๆ มีค่าเพิ่มขึ้น โดยเป็นการเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงแรกเนื่องจากแรงขับดันที่มากอันเนื่องจากผลต่างของความเข้มข้นของสีย้อมในสารละลายกับปริมาณสีย้อมบนตัวดูดซับ หลังจากนั้นปริมาณดูดซับจำเพาะ ณ เวลาใด ๆ จะเพิ่มขึ้นอย่างช้า จนกระทั่งเข้าสมดุล ซึ่งภายหลังจากเข้าสมดุลแล้ว ระยะเวลาจะไม่มีผลกระทบใด ๆ กับระบบ [2,3]

3. อัตราส่วนของตัวดูดซับต่อปริมาตรของสารละลายสีย้อม

การเพิ่มปริมาณตัวดูดซับ ในขณะที่ปริมาตรของสารละลายคงที่ มีผลทำให้ร้อยละของการกำจัดสีย้อม มีค่าเพิ่มขึ้น และ จากการทดลองของ Namasivayam และ Kavitha [4] สามารถกำจัดปริมาณสีย้อมในสารละลายได้ทั้งหมดเมื่อใช้ปริมาณของตัวดูดซับมากกว่า

800 มิลลิกรัมในสารละลายสีย้อมคองโกเรดเข้มข้น 40 มิลลกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร เนื่องจากเพิ่มปริมาณตัวดูดซับทำให้พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างตัวดูดซับกับสารละลายมีค่าเพิ่มมากขึ้น แต่การเพิ่มปริมาณตัวดูดซับทำให้ค่าปริมาณดูดซับจำเพาะมีค่าลดลง เนื่องจากน้ำหนักของสีย้อมต่อน้ำหนักของตัวดูดซับมีค่าลดลง [4] แอลกอฮอลิก (Alcoholic) คาร์บอนิกลิก (Carbonylic) และฟีนอลิก (Phenolic) ซึ่งอยู่บนพื้นผิวของการดูดซับทำให้เกิดแรงดึงดูดกับระหว่างหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) บนตัวดูดซับกับประจุบวกบนโมเลกุลของสีย้อมบ้างชนิด นอกจากนี้การเพิ่มอุณหภูมิทำให้สัมประสิทธิการถ่ายเทมวล (mass transfer coefficient) มีค่าเพิ่มขึ้น จึงทำให้ปริมาณดูดซับจำเพาะมีค่าเพิ่มสูงขึ้น

4. ความเข้มข้นของไอออนในสารละลาย

Dogan และ คณะ [5] พบว่า ค่าปริมาณดูดซับจำเพาะของเมทิลลีนบลูมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของเกลือโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ในสารละลายมีค่าเพิ่มขึ้น ทำให้ปริมาณดูดซับจำเพาะมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่ง Dogan และคณะอธิบายผลการทดลองว่า การเติมโซเดียมคลอไรด์เป็นการเพิ่มปริมาณไอออนในระบบ ซึ่งสามารถรักษาสมดุลทางไฟฟ้า อันเนื่องมาจากการดูดซับสีย้อม ทำให้จำนวนโมเลกุลของสีย้อมในสารละลายมีปริมาณลดลง ในขณะไอออนที่ประจุตรงข้ามมีปริมาณคงที่ จึงทำให้เกิดความไม่สมดุลทางไฟฟ้าเกิดขึ้น ซึ่งส่งผลให้การดูดซับเกิดขึ้นได้ลดลง

5. ขนาดของตัวดูดซับ

จากการทดลองที่ใช้ปริมาณตัวดูดซับที่เท่ากัน แต่มีขนาดต่างกันพบว่า ตัวดูดซับที่มีขนาดเล็กกว่าสามารถดูดซับปริมาณสีย้อมได้มากกว่า เนื่องจากขนาดอนุภาคที่เล็กทำให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสกับสารละลายมาก การดูดซับจึงเกิดได้ดี [5]

6. ความเร็วรอบในการปั่นกวน

Dogan และคณะ [5] พบว่า การอัตราเร็วของการปั่นกวนในช่วง 200 – 400 รอบต่อนาที ไม่มีผลต่อการทดลองดูดซับของเมทิลลีนบลู ซึ่งความเร็วรอบที่ใช้ในการทดลองนั้นมีค่าสูง ทำให้อัตราเร็วของการปั่นกวนไม่มีผลต่อการดูดซับ เนื่องจากการปั่นกวนด้วยความเร็วรอบสูง ทำให้ลักษณะการผสมของสารละลายเป็นแบบปั่นป่วน (Turbulent) แต่หากใช้ความเร็วรอบในการปั่นกวนต่ำ อาจจะพบได้ว่า ความเร็วรอบมีผลต่อระยะเวลาการเข้าสู่สมดุลของการดูดซับได้ เนื่องจากการผสมของสารละลายอาจจะเกิดไม่สมบูรณ์

7. องค์ประกอบของตัวดูดซับ

Rahman และคณะ ได้ทำการเตรียมตัวดูดซับจากแกลบเพื่อดูดซับสีย้อม malachite green [6] พบว่า แกลบที่ผ่านการล้างด้วยกรดฟอสฟอริกที่อุณหภูมิ 85 ^{o}C เป็นเวลา 30 นาที

มีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นซิลิกา ในขณะที่แกลบที่ผ่านการล้างด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิ 100 ^{o}C เป็นเวลา 30 นาที มีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นคาร์บอน และผลการทดลองดูดซับพบว่าแกลบที่ผ่านล้างเบสมีปริมาณดูดซับจำเพาะที่สมดุลสูงกว่า แสดงว่าการดูดซับสีย้อม malachite green เกิดได้ดีบนตัวดูดซับที่เป็นคาร์บอนเป็นองค์ประกอบมากกว่าตัวดูดซับซิลิกาเป็นองค์ประกอบ

8. โครงสร้างและขนาดโมเลกุลของสีย้อม

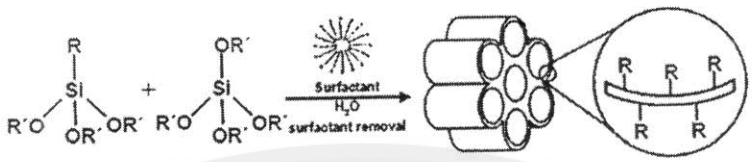
K. Santhy และ P. Selvapathy ได้ทำการทดลองดูดซับสีย้อม 3 ชนิด คือ Reactive Orange 12, Reactive Red 2 และ Reactive Blue 4 ด้วยเถ้าลอย [7] ซึ่งผลการทดลองพบว่าปริมาณดูดซับจำเพาะของจากสีย้อมมีค่าไม่เท่ากัน โดยปริมาณดูดซับจำเพาะที่ได้จากการดูดซับสีย้อม Reactive Orange 12 มีค่าสูงสุด และสีย้อม Reactive Blue มีค่าต่ำสุด ซึ่งสาเหตุที่ทำให้ปริมาณดูดซับจำเพาะไม่เท่ากัน เนื่องจากสีย้อม Reactive Blue 4 มีโครงสร้างโมเลกุลที่ซับซ้อน ทำให้ขนาดโมเลกุลมีขนาดใหญ่ จำเป็นต้องใช้พื้นที่ในการดูดซับต่อโมเลกุลมาก จำนวนโมเลกุลต่อหน่วยพื้นที่ตัวดูดซับจึงมีค่าลดลง

เถ้าแกลบเป็นวัสดุที่เหลือจากการนำแกลบมาเผาทำเชื้อเพลิง ในประเทศไทย แกลบถือว่าเป็นวัสดุที่หาได้ง่ายและมีราคาถูก เนื่องจากมีการเพาะปลูกข้าวภายในประเทศเป็นจำนวนมากส่วนใหญ่แกลบจะถูกนำมาใช้ประโยชน์เป็นเชื้อเพลิง เนื่องจากมีค่าความร้อนสูงใกล้เคียงกับไม้ฟืน เถ้าแกลบซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเผาแกลบมีคุณสมบัติที่น่าสนใจหลายอย่าง เช่น มีความพรุน (porosity) สูง มีน้ำหนักเบา มีพื้นที่ผิวสูง จึงเหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นตัวดูดซับในกระบวนการต่างๆ ได้ เถ้าแกลบมีองค์ประกอบทางเคมีส่วนใหญ่คือ ซิลิกอนไดออกไซด์หรือซิลิกา (SiO_2) นอกจากนั้นจะเป็นสารประกอบอื่นๆ ดังตารางที่ 1

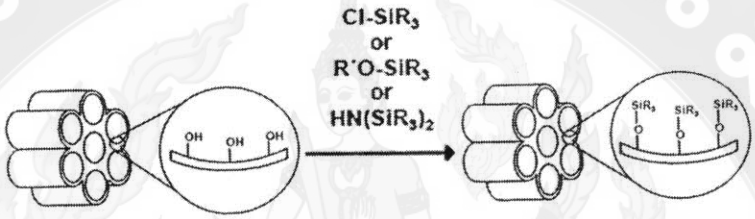
ตารางที่ 1 ส่วนประกอบทางเคมีของเถ้าแกลบ [8]

ส่วนประกอบทางเคมี	ร้อยละโดยน้ำหนัก
ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2)	84.3
แคลเซียมออกไซด์ (CaO)	1.4
เฟอริกออกไซด์ (Fe_2O_3)	0.6
แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO)	0.5
โซเดียมออกไซด์ (Na_2O)	0.4
อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3)	0.3
โปแตสเซียมออกไซด์ (K_2O)	0.2
สารที่สูญเสียจากการเผาไหม้ (loss on ignition)	12.2

การดัดแปรพื้นผิวของซิลิกาและเมโซพอรัสซิลิกาทำได้ 2 แนวทางด้วยกัน คือ 1) วิธีทางตรง (direct method) หรือคอนเดนเซชันร่วม (co-condensation) [9-11] (ภาพที่ 1) เป็นการใส่แหล่งซิลิกาอินทรีย์ (organosilicas) เช่น bis(triethoxysilyl)methane (BTEM), 1,2-bis (trimethoxy silyl)ethane (BTME) เป็นต้น หรือไตรแอลคอกซีไซเลนที่มีหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ (trialkoxyorga nosilanes) เช่น 3-aminopropyltrimethoxysilane, 2-(trimethoxysilyl ethyl)pyridine, 3-mercaptopropyltrimethoxy silane เป็นต้น พร้อมกับแหล่งซิลิกาหลักในขั้นตอนเดียวกับการสังเคราะห์ซิลิกาหรือเมโซพอรัสซิลิกา และ 2) วิธีทางอ้อม (indirect method) หรือการต่อติด (grafting) [12-14] (ภาพที่ 2) เป็นการนำเมโซพอรัสซิลิกา ที่สังเคราะห์ได้ไปทำ ซิลิเลชัน (silylation) กับไตรแอลคอกซีไซเลนที่มีหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ที่ต้องการ ในภาวะรีฟลักซ์ (reflux conditions) ของตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น โทลูอีน เฮกเซน เป็นต้น

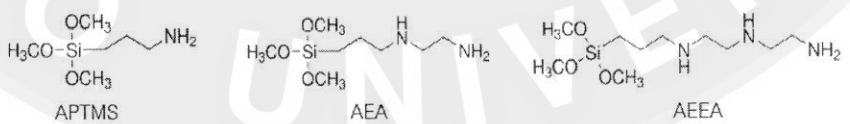


ภาพที่ 1 แผนภาพอย่างง่ายของการคอนเดนเซชันร่วม (co-condensation) ระหว่างไซเลนอินทรีย์กับ แอลคอกซีไซเลนในการสังเคราะห์เมโซพอรัสซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ [14]



ภาพที่ 2 แผนภาพอย่างง่ายของการต่อติดพื้นผิว (surface grafting) หมู่ฟังก์ชันอินทรีย์บนพื้นผิวของ เมโซพอรัสซิลิกา [14]

ปัจจุบันมีการศึกษาการสังเคราะห์ซิลิกาและเมโซพอรัสซิกาดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่ฟังก์ชันเอมีน และนำวัสดุที่สังเคราะห์ได้ไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [15,16] และตัวดูดซับ [17,18] อย่างแพร่หลาย โดยการดัดแปรพื้นผิวของของซิลิกาหรือเมโซพอรัสซิลิกาให้มีหมู่ฟังก์ชันเอมีนอินทรีย์ สามารถเตรียมได้ด้วยวิธีการติดต่อเชิงเคมี โดยใช้สารอะมิโนไซเลน (aminosilane) เช่น 3-อะมิโนโพรพิลไตรเมทอกซีไซเลน (3-aminopropyl trimethoxysilane, APTMS) 3-(2-อะมิโนเอทิลอะมิโน)โพรพิลไตรเมทอกซีไซเลน (3-(2-aminoethylamino)propyltri methoxy silane, AEA) และ 3-[2-(2-อะมิโนเอทิลอะมิโน)เอทิลอะมิโน]โพรพิลไตรเมทอกซีไซเลน (3-[2-(2-aminoethyl amino)ethylamino]propyl trimethoxysilane, AEEA) เป็นต้น แสดงตัวอย่างในภาพที่ 3



ภาพที่ 3 โครงสร้างของอะมิโนไซเลนชนิดต่างๆ [19]

อุปกรณ์และวิธีการวิจัย

1. วัตถุดิบที่ใช้ในการทดลอง

แกลบข้าวหนัก 80 กรัม

2. สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในการทดลองแสดงดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

ชื่อสารเคมี	สูตรเคมี	ความบริสุทธิ์	บริษัทผู้ผลิต
(3Aminopropyl)triethoxysilane (3-APTES)	$C_9H_{23}NO_3Si$	98.0%	ALDRICH Chemistry
Dichloromethane	CH_2Cl_2	99.8%	QRëC™
Ethanol	CH_3CH_2OH	99.8%	กรรมสรรพสามิตร
Hydrochloric acid	HCl	37.0%	RCL Labscan limited
Sodium hydroxide	NaOH	97.0%	RCL Labscan limited
Toluene	C_7H_8	99.5%	RCL Labscan limited
Acid Blue 225	$C_{26}H_{20}Br_2N_3NaO_6S$	-	Dystar Thai LTD.

3. อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

ตารางที่ 3 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

ชื่ออุปกรณ์	บริษัทผู้ผลิต/ยี่ห้อ	ประเทศ
บีกเกอร์ (beaker)	Pyrex	Germany
ขวดรูปชมพู่	Pyrex	Germany
ขวดวัดปริมาตร (volumetic flask)	Pyrex	Germany
ปิเปต (graduated pipette)	HBG	Germany
เทอร์โมมิเตอร์	-	-
กระดาษกรอง	MACHEREY-NAGEL	Germany
แท่งแก้วคนสาร (glass rod)	-	-
โถดูดความชื้น (desiccator)	-	China
เครื่องกรองสุญญากาศ (vacuum pump)	JEIO TECH	Korea
เครื่องชั่งสี่ตำแหน่ง (balance)	Mettler toledo	Switzerland
อ่างควบคุมอุณหภูมิพร้อมอุปกรณ์เขย่า (water bath shaker)	SIRIPANYA TRADING	-
เตาอบ (oven)	**Memmert GmbH + Co.KG**	**Germany**
เตาเผา carbolite	SCIENTIFIC PROMOTION	-

4. เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์และทดสอบ

ตารางที่ 4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ตัวดูดซับ

ชื่อเครื่องมือ	บริษัทผู้ผลิต/ยี่ห้อ	ประเทศ
กล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope)	JEOL Ltd./JEOL:JSM-5910LV	Japan
เครื่องฟูเรียทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (FTIR)	Perkin-elmer	USA
เครื่องเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD)	-	-
เครื่องอัลตราไวโอเลตสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-VIS Spectrophotometer)	Hitachi model U-2001	Japan

5. วิธีการทดลอง

5.1 การเตรียมตัวดูดซับจากเถ้าแกลบโดยการดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์

การเตรียมตัวดูดซับจากเถ้าแกลบสำหรับดูดซับสีย้อมในน้ำเสียมีวิธีการเตรียมสองขั้นตอนดังนี้

5.1.1 การเตรียมเถ้าแกลบ [20]

การเตรียมเถ้าแกลบจะทำการศึกษากระบวนการเตรียม 3 รูปแบบที่แตกต่างกันเพื่อศึกษาลักษณะสมบัติและความสามารถในการดูดซับสีย้อมชนิดกรดที่แตกต่างกันดังนี้

- **การเตรียมเถ้าแกลบโดยการเผาโดยตรง**

นำแกลบปริมาณ 40 กรัม เผาที่อุณหภูมิ 400°C เพื่อให้เกิดการเผาไหม้เป็นเวลา 50 นาที จนได้เถ้าแกลบที่มีลักษณะสีเทาปนดำ ต่อมาศึกษาอุณหภูมิในการเผาเถ้าแกลบเพื่อจะกำจัดคาร์บอนคงเหลือ โดยจะนำเถ้าแกลบมาอย่างละ 3 กรัม ไปเผาที่อุณหภูมิสูง (calcined) แตกต่างกัน 700 800 และ 900°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ซึ่งจะได้เถ้าแกลบได้แก่ RHA-700 RHA-800 และ RHA-900 ตามลำดับ

- **การเตรียมเถ้าแกลบที่ผ่านการแช่ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก**

นำแกลบปริมาณ 40 กรัม แช่ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 1 ลิตร เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ต่อจากนั้นนำแกลบไปกรองและล้างด้วยน้ำกลั่นจนสารละลายที่ผ่านการกรองมีค่า pH=7 แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 2 วัน สุดท้ายศึกษาอุณหภูมิในการเผาเถ้าแกลบเพื่อกำจัดคาร์บอนคงเหลือ โดยนำแกลบที่ ผ่านการแช่ด้วยกรดไฮโดรคลอริกมาอย่างละ 3 กรัม เผาที่อุณหภูมิสูง (calcined) แตกต่างกัน 700 800 และ 900 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ซึ่งจะได้เถ้าแกลบได้แก่ A-RHA-700 A-RHA-800 และ A-RHA-900 ตามลำดับ

- **การเตรียมเถ้าแกลบที่ผ่านการแช่ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์**

นำแกลบปริมาณ 40 กรัม แช่ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 1 ลิตร เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ต่อจากนั้นนำแกลบไปกรองและล้างด้วยน้ำกลั่นจนสารละลายที่ผ่านการกรองมีค่า pH=7 แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 2 วัน สุดท้ายศึกษาอุณหภูมิในการเผาเถ้าแกลบเพื่อกำจัดคาร์บอนคงเหลือ โดยนำแกลบ ที่ผ่านการแช่ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์มาอย่างละ 3 กรัม เผาที่อุณหภูมิสูง (calcined) แตกต่างกัน 700 800 และ 900 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ซึ่งจะได้เถ้าแกลบได้แก่ B-RHA-700 B-RHA-800 และ B-RHA-900 ตามลำดับ

5.1.2 การดัดแปรพื้นผิวซิลิกาจากเถ้าแกลบด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์ [20]

ชั่งเถ้าแกลบจากขั้นตอนที่ 5.1.1 มาปริมาณ 5 กรัม นำมารีฟลักซ์โดยใช้โทลูอีน 100 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ต่อจากนั้นเติม 3-APTES ประมาณ 4 กรัม โดยการหยดและทำการรีฟลักซ์ต่อเป็นเวลา 24 ชั่วโมง สุดท้ายทำการกรองและล้างของแข็งที่เตรียมได้ด้วยเอทานอลและไดคลอโรมีเทนประมาณอย่างละ50 มิลลิลิตร จำนวน 3 ครั้ง ปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง

5.2 การศึกษาการดูดซับสีย้อมในน้ำเสีย [21]

การศึกษาการดูดซับสีย้อม Acid Blue 225 โดยทำการศึกษาการดูดซับแบบกะมีปัจจัย และตัวแปรที่มีผลกระทบได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลายสีย้อม ระยะเวลาในการดูดซับ อัตราส่วนปริมาณตัวดูดซับที่ใช้ต่อปริมาตรสารละลาย อุณหภูมิในการดูดซับและความเร็วรอบ ในการปั่นกวน โดยในที่นี้จะศึกษาปัจจัยต่างๆ เปรียบเทียบกับปริมาณดูดซับจำเพาะ (ปริมาณสีย้อมที่ดูดซับต่อหน่วยมวลของตัวดูดซับ) ที่วัดได้โดยแบ่งการทดลองออกเป็น 4 ขั้นตอน ดังนี้

5.2.1 การเตรียมสารละลายสีย้อมมาตรฐาน

ในการศึกษาการดูดซับสีย้อมต้องทำการเตรียมสารละลายสีย้อมมาตรฐาน เพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นต่อการดูดซับและนำไปสร้างเส้นโค้งเทียบมาตรฐาน (calibration curve) เพื่อนำไปวิเคราะห์เชิงปริมาณโดยเตรียมสารละลายสีย้อมมาตรฐาน ดังตารางที่ 5

ตารางที่ 5 สารละลายสีย้อมมาตรฐานที่ความเข้มข้นต่างกัน

ชนิดของสีย้อม	ความเข้มข้น (mg/l)
Acid Blue 225	20 40 60 80 และ 100

5.2.2 การศึกษาชนิดของตัวดูดซับ [20,21]

ตัวดูดซับที่เตรียมได้จากขั้นตอนที่ 5.1.1 ทั้ง 3 วิธี จะถูกนำมาศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับ โดยนำตัวดูดซับแต่ละชนิดมาอย่างละ 0.01 กรัม เติมสารละลายสีย้อมที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร 25 มิลลิลิตร นำไปเขย่าที่อุณหภูมิห้องที่ความเร็ว รอบเท่ากับ 50 รอบต่อนาที เป็นเวลา 60 นาที นำไปกรองเพื่อแยกตัวดูดซับออกและนำ สารละลายที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง UV-Vis เพื่อหาปริมาณสีย้อมที่เหลืออยู่ภายหลังการดูดซับ ซึ่งสามารถคำนวณหาความสามารถในการดูดซับ (q_e) สามารถหาได้จากสมการที่ (1)

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \qquad (1)$$

เมื่อ C_o = ความเข้มข้นเริ่มต้น mg/l

C_e = ความเข้มข้นที่สมดุล mg/l

V = ปริมาตรของสารละลาย ml

W = น้ำหนักของตัวดูดซับ g

ตารางที่ 6 ชนิดของตัวดูดซับที่ใช้ในการเลือกตัวดูดซับ

ชนิดของตัวดูดซับ	
1. Ash	6. B-RHA-800
2. RHA-700	7. B-RHA-900
3. RHA-800	8. A-RHA-700
4. RHA-900	9. A-RHA-800
5. B-RHA-700	10. A-RHA-900

5.2.3 การศึกษาปัจจัยในการดูดซับสีย้อมของเถ้าแกลบที่ผ่านการดัดแปรพื้นผิวด้วย หมู่เอมีนอินทรีย์ (A-RHA-700-NH_2) [22]

การศึกษาปัจจัยการดูดซับเป็นการศึกษาเพื่อหาสภาวะในการดูดซับที่เหมาะสม โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมเท่ากับ100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 25 มิลลิลิตร และตัวดูดซับ A-RHA-700-NH_2 ที่ใช้ศึกษา 0.01 กรัม โดยปัจจัยที่ใช้ในการศึกษาตาม ดังตารางที่ 7 และนำสารละลายสีย้อมที่ผ่านการดูดซับไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง UV-Vis

ตารางที่ 7 สภาวะที่ใช้ในการดูดซับ

ปัจจัยที่ศึกษา	สภาวะ
1. เวลา	15, 30, 45, และ 60 นาที
2. อุณหภูมิ	อุณหภูมิห้อง, 40, 50 และ 60 °C
3. ความเร็วรอบ	50, 100, 150 และ 200 รอบต่อนาที
4. สัดส่วนของแข็งต่อของเหลว	0.01, 0.015, 0.020 และ 0.025

5.2.4 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับของเถ้าแกลบดัดแปร A-RHA-700-NH_2

ไอโซเทอมของการดูดซับสีย้อม Acid Blue 225 ด้วยเถ้าแกลบดัดแปร RHA-NH_2 เป็นการหาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสีย้อมที่ถูกดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักของตัวดูดซับกับความเข้มข้นของสีย้อมที่เหลืออยู่ที่สภาวะสมดุลที่อุณหภูมิคงที่เพื่อหาไอโซเทอมที่เหมาะสม และใช้อธิบายลักษณะการดูดซับสีย้อมของแกลบดัดแปร RHA-NH_2

การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ โดยเตรียมตัวดูดซับ 0.025 มิลลิกรัม ของสีย้อม Acid blue 225 ที่ความเข้มข้น 20, 40, 60, 80 และ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร อุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับสารละลายสีย้อม 40°C ความเร็วรอบในการปั่นกวน 100 รอบต่อนาที ใช้เวลาในการดูดซับสารละลายสีย้อมเป็นเวลา 60 นาที แล้วนำไปกรองเพื่อแยกตัวดูดซับออก และนำสารละลายที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง UV-Vis

นำผลจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง UV-Vis ที่ดูดซับสารละลายสีย้อมที่สมดุลไปสร้างกราฟระหว่าง $1/q_e$ กับ $1/C_e$ ไปศึกษาแบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ ดังสมการที่ (2) และ(3) และนำไปหาค่าคงที่ไอโซเทอมแบบแลงเมียร์

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1+K_L C_e} \qquad (2)$$

แบบจำลองไอโซเทอมสมการเส้นตรงของการดูดซับแบบแลงเมียร์ดังสมการที่ (3)

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m}\frac{1}{C_e} \qquad (3)$$

เมื่อ q_e = ความสามารถในการดูดซับ (mg/g)

q_m = ปริมาณสารที่ถูกดูดซับมากที่สุด (mg/g) ที่ถูกดูดซับเพื่อสร้างแผ่นชั้นเดียว(monolayer)

K_L = ค่าคงที่ทางพลังงานของการดูดซับ หรือค่าคงที่ของแลงเมียร์ (L/mg)

C_e = ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับที่สมดุล (mg/L)

ปริมาณของแกลบดัดแปรที่ต้องการใช้ต่อปริมาณน้ำเสีย (Rice Husk Rate, RUR) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4 [21]

$$RUR = \frac{(C_I - C_E)}{q_e} \qquad (4)$$

RUR คือ ปริมาณของแกลบดัดแปรที่ต้องการใช้ต่อปริมาณน้ำเสีย (g/L)

C_I คือ ความเข้มข้นของสีย้อมที่ออกจากกระบวนการดูดซับ (mg/L)

C_E คือ ความเข้มข้นของสีย้อมที่ออกจากกระบวนการดูดซับ (mg/L)

q_e คือ ความสามารถในการดูดซับที่คำนวณได้จากสมการแลงเมียร์ (mg/g)

5.2.5 พารามิเตอร์ทางเทอร์โมเคมี [21]

การศึกษาพารามิเตอร์ทางเทอร์โมเคมี การทดลองนี้มีพารามิเตอร์ที่ศึกษาได้แก่ การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของการดูดซับ (ΔH°) การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของการดูดซับ (ΔS°) และการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ (ΔG°)

ในการทดลองจะศึกษาการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเริ่มต้นตั้งแต่ช่วงอุณหภูมิห้องถึง 50 °C โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมเท่ากับ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร นำไปกรองเพื่อแยกตัวดูดซับออกและนำสารละลายที่ถูกดูดซับไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องUV-Vis ผลการวิเคราะห์ที่ได้นำมาสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log g_e/C_e$ กับ 1/T

คำนวณหาค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี เอนโทรปี และพลังงานอิสระของกิบส์จากกราฟความสัมพันธ์ข้างต้น คำนวณได้จากสมการที่ (5) และ (6) ตามลำดับ

$$\text{Log} \quad = \frac{q_e}{C_e} \quad - \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} \qquad \frac{\Delta H^\circ}{2.303RT} \qquad (5)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \qquad (6)$$

เมื่อ ΔH° = การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของการดูดซับ (kJ/mol)

ΔS° = การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของการดูดซับ (J/mol-K)

ΔG° = การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ (kJ/mol)

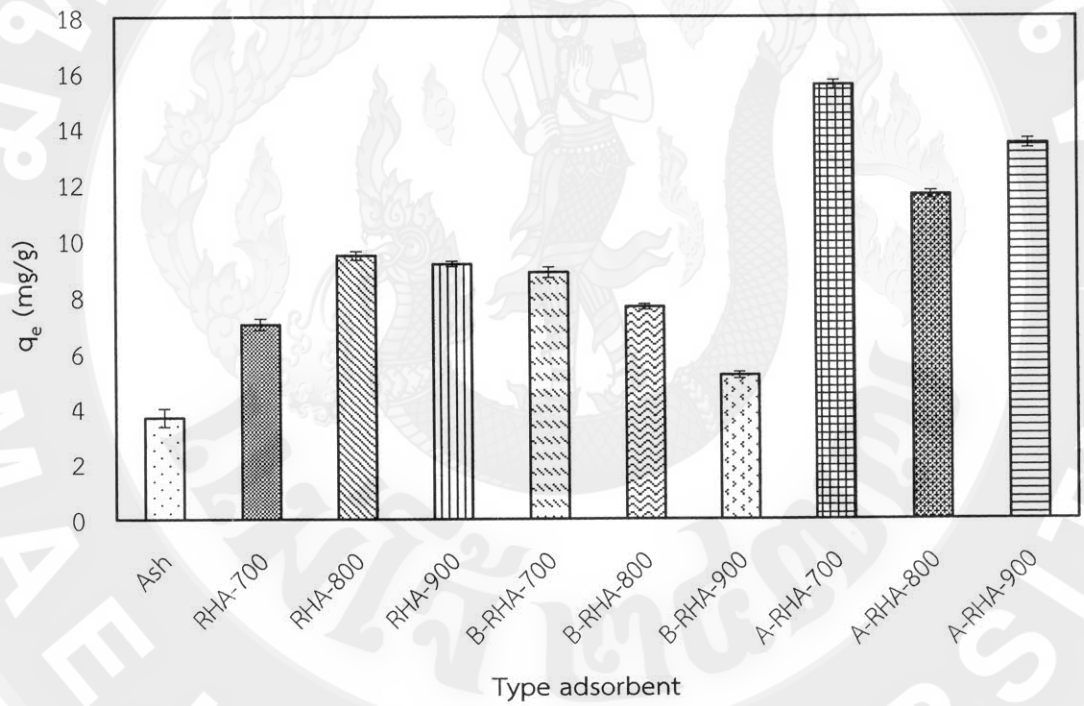
R = ค่าคงที่ของก๊าซ (8.314 J/mole K)

T = อุณหภูมิ (K)

ผลและวิจารณ์ผลการวิจัย

1. การศึกษาชนิดของตัวดูดซับในการดูดซับสีย้อมชนิดกรด

เพื่อปรับปรุงลักษณะสมบัติของเถ้าแกลบให้มีสมบัติความพรุนสูงขึ้น ดำเนินการโดยนำเถ้าแกลบเริ่มต้นแบ่งเป็น 3 ส่วนโดยส่วนแรกนำเถ้าแกลบไปเผาที่อุณหภูมิต่างกัน (RHA) คือ 700 800 และ 900°C ส่วนที่สองนำไปแช่ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (B-RHA) และส่วนที่สามนำไปแช่ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (A-RHA) ซึ่งเถ้าแกลบที่ผ่านการแช่ด้วยสารละลายกรดและเบสจะนำไปเผาที่อุณหภูมิต่างกัน คือ 700 800 และ 900°C และนำตัวดูดซับที่เตรียมได้ไปศึกษาการดูดซับสีย้อมชนิดกรด Acid Blue 225 เปรียบเทียบกับเถ้าแกลบเริ่มต้น แสดงในภาพที่ 4



ภาพที่ 4 ผลของชนิดตัวดูดซับในการดูดซับสีย้อมชนิดกรด Acid Blue 225; ความเข้มข้น 100 mg/l: ปริมาตร 25 ml: ปริมาณตัวดูดซับ 10 mg: ความเร็วรอบ 50 รอบต่อนาที: เวลาในการดูดซับ 60 นาที: อุณหภูมิห้อง

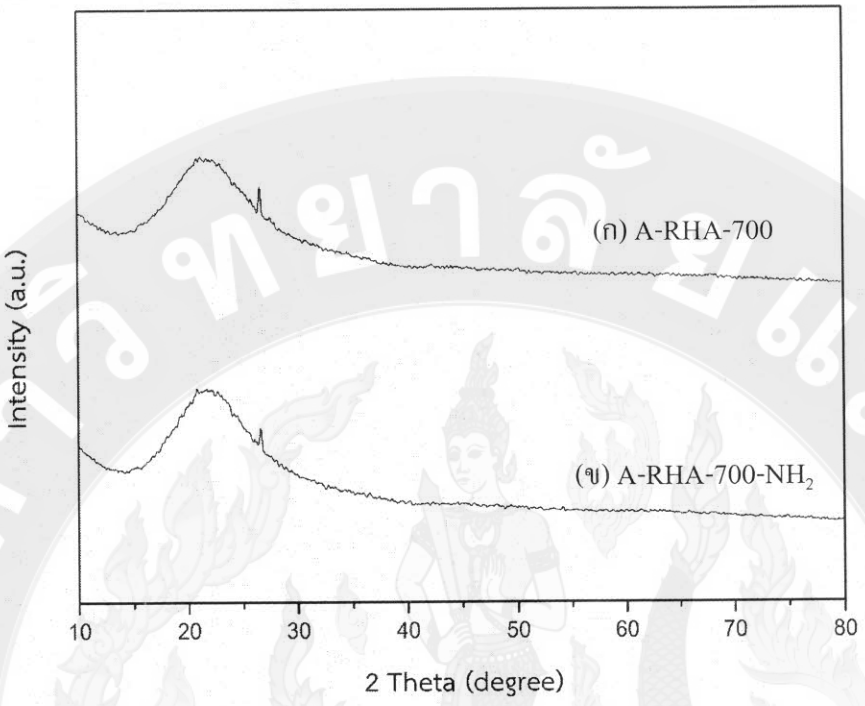
จากการศึกษาชนิดของตัวดูดซับที่เตรียมจากเถ้าแกลบในการดูดซับสีย้อมชนิดกรด Acid Blue 225 เถ้าแกลบที่ผ่านปรับปรุงลักษณะสมบัติด้วยกรด-เบสและผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงปริมาณสีย้อมที่ถูกดูดซับที่สมดุล (q_e) ที่ค่าสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับเถ้าแกลบเริ่มต้น เนื่องจากสมบัติความพรุนของเถ้าแกลบเพิ่มสูงขึ้นเมื่อผ่านกระบวนการปรับปรุงลักษณะสมบัติด้วยกรด-เบส

และ/หรือผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูง ซึ่งเถ้าแกลบที่ผ่านกระบวนการปรับปรุงลักษณะสมบัติแสดงค่าการดูดซับดังนี้ A-RHA > RHA > B-RHA ซึ่งจะเห็นได้ว่าเถ้าแกลบที่ผ่านปรับปรุงด้วยกรดจะให้ค่าการดูดซับ สูงกว่ากลุ่มอื่นๆ เนื่องจากกรด HCl ที่ใช้ในการปรับปรุงสามารถกำจัดองค์ประกอบคาร์บอนที่เป็นองค์ประกอบหลักในโครงสร้างของเถ้าแกลบ เช่น เซลลูโลส [23,24] ที่ไม่ใช่องค์ประกอบของซิลิกาได้ดีกว่าการปรับปรุงด้วยวิธีอื่นๆ ส่งผลให้เมื่อนำไปเผาที่อุณหภูมิสูงสมบัติความพรุนจึงเพิ่มสูงขึ้น ทำให้ค่าการดูดซับดีขึ้น โดยเฉพาะ A-RHA-700 แสดงค่าการดูดซับสีย้อมสูงที่สุดเท่ากับ 16 mg/gตัวดูดซับ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาสูงขึ้นค่าการดูดซับสีย้อมมีค่าลดลง ซึ่งอาจเกิดจากการรวมตัวกันของขนาดอนุภาคทำให้ขนาดอนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นและสมบัติความพรุนลดต่ำลง[20] ส่วนการปรับปรุงด้วยเบสนั้นจะกำจัดในส่วนที่เป็นองค์ประกอบจำพวกลิกนินและเฮมิเซลลูโลสที่อยู่ในโครงสร้างของเถ้าแกลบ แต่เซลลูโลสที่เป็นองค์ประกอบหลักของเถ้าแกลบยังเหลืออยู่[25] เมื่อนำไปเผาที่อุณหภูมิสูงอาจทำให้เกิดซิลิกาที่เป็นอนุภาคเดี่ยวหรือเกิดการเกาะกลุ่มของอนุภาคซิลิกาจึงส่งผลให้มีสมบัติความพรุนที่ต่ำส่งผลให้การดูดซับน้อยที่สุด

2. ผลการศึกษาลักษณะสมบัติของตัวดูดซับจากเถ้าแกลบ

จากผลการดูดซับสีย้อมชนิดกรด Acid Blue 225 พบว่า A-RHA-700 ให้ค่าการดูดซับที่ดีที่สุดจึงนำตัวดูดซับชนิดนี้ไปดัดแปรพื้นผิวด้วยเอมีนอินทรีย์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมให้สูงขึ้น จากภาพที่ 5 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวดูดซับเถ้าแกลบที่ผ่านการดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์ (A-RHA-700-NH_2) เปรียบเทียบกับเถ้าแกลบที่ยังไม่ผ่านการดัดแปรด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์ (A-RHA-700) พบว่าตัวดูดซับทั้ง 2 ชนิด ปรากฏพีค (peak) ที่แสดงถึงโครงสร้างของซิลิกาแบบ อสัณฐาน (amorphous) ที่เหมือนกันคือ พีคที่มีความกว้างของ 2θ ในช่วง 15-30 องศา นอกจากนี้ยังพบพีคที่แสดงถึงโครงสร้างซิลิกาแบบควอตซ์ (quartz) ที่ 2θเท่ากับ 27 องศา อย่างไรก็ตาม A-RHA-700-NH_2 แสดงโครงสร้างซิลิกาแบบควอตซ์ที่ลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับเถ้าแกลบเริ่มต้น

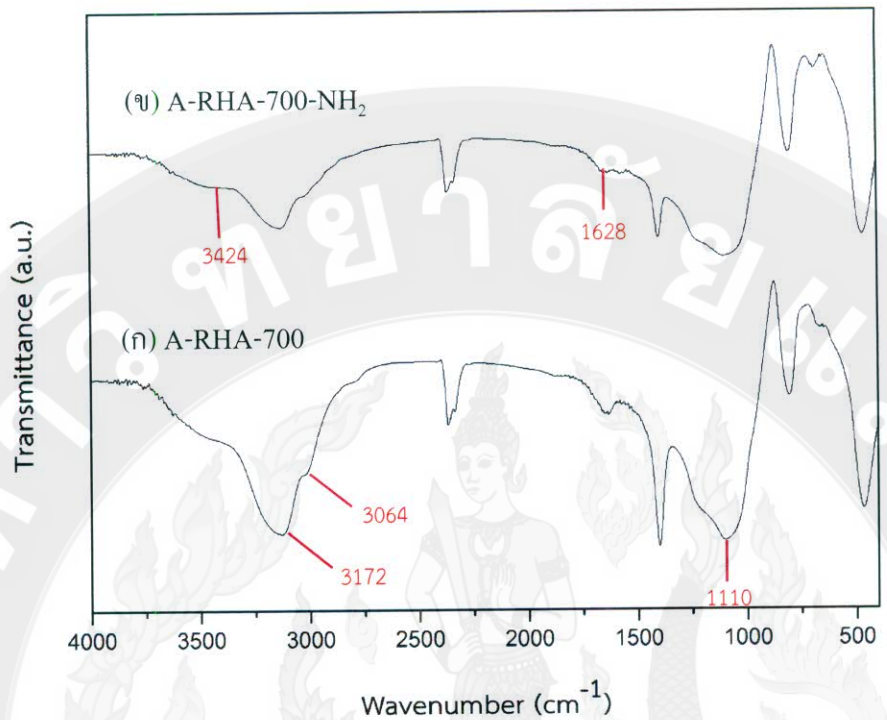
จากผลรูปแบบ XRD ที่เกิดขึ้นพบว่าหลังจากนำตัวดูดซับเถ้าแกลบไปผ่านกระบวนการดัดแปรพื้นผิวของซิลิกาด้วยเอมีนอินทรีย์และผ่านการล้างด้วยตัวทำละลายที่มีความเข้มข้นสูงพบว่าโครงสร้างซิลิกาแบบอสัณฐานไม่เปลี่ยนแปลงแต่โครงสร้างซิลิกาแบบควอตซ์มีปริมาณที่ลดลงเนื่องจากความไม่แข็งแรงของโครงสร้างซิลิกาแบบควอตซ์ที่อยู่ในตัวดูดซับที่สังเคราะห์ขึ้น



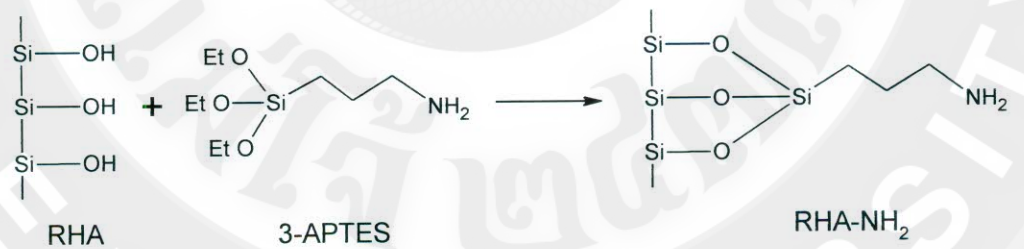
ภาพที่ 5 รูปแบบ XRD ของ (ก) A-RHA-700 และ (ข) A-RHA-700-NH_2

จากการวิเคราะห์ตัวดูดซับเถ้าแกลบก่อนและหลังการดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่เอมีนทรีย์ โดยใช้เทคนิคฟูเรียทรานฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FTIR) แสดงในภาพที่ 6 เมื่อพิจารณาสเปกตรัมของตัวดูดซับ A-RHA-700 จะสังเกตเห็นพีคที่แสดงถึงโครงสร้างของซิลิกาแบบไซลอกเซน (siloxane, Si-O-Si) พบที่ wave number เท่ากับ 1110 cm^{-1} และพบพีคที่มีความกว้างในช่วง 3700 - 3010 cm^{-1} แสดงหมู่ไซลานอล (silanol,-Si-OH) ที่เกิดอันตรกริยากับน้ำบนพื้นผิวของซิลิกา แต่พีคที่แสดง O-H stretching ของหมู่ไซลานอล จะปรากฏที่ wave number เท่ากับ 3172 cm^{-1} ที่อยู่บนโครงสร้างของซิลิกา นอกจากนี้ยังพบพีคที่เกียวข้องกับ C-H stretching ของหมู่เมทิล ที่ wave number เท่ากับ 3064 cm^{-1} [20] แสดงว่าเถ้าแกลบที่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดและเผาที่อุณหภูมิ 700°C ไม่สามารถกำจัดองค์ประกอบคาร์บอนที่อยู่ในโครงสร้างของเถ้าแกลบเริ่มต้นได้หมด

เมื่อพิจารณาสเปกตรัมของเถ้าแกลบที่ผ่านดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์จะเห็นได้ว่าพีคที่แสดงถึงหมู่ไซลานอลในช่วง 3700-3010 cm^{-1} มีค่าลดลง นอกจากนี้ยังพบพีคที่แสดงถึงหมู่เอมีนที่อยู่บนโครงสร้างของซิลิกา คือ N-H bending ที่ wave number เท่ากับ 1628 cm^{-1} และ symmetric และ asymmetric ของหมู่ $-NH_2$ ในช่วง 3250-3450 cm^{-1} จากข้อมูลเหล่านี้แสดงให้เห็นว่าหมู่เอมีนอินทรีย์ได้ถูกฟังก์ชันไปบนพื้นผิวของซิลิกาโดยการแทนที่ของหมู่ไซลานอลดังภาพที่ 7

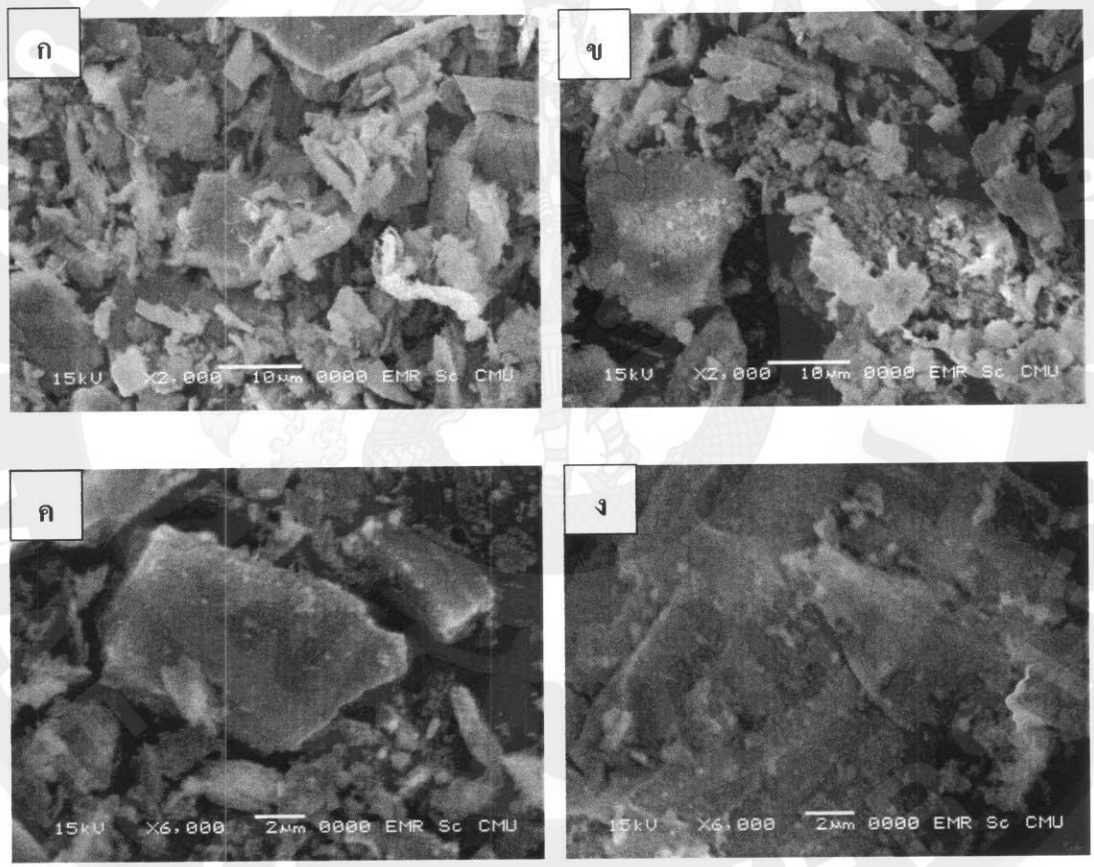


ภาพที่ 6 FT-IR ของ (ก) A-RHA-700 และ (ข) A-RHA-700-NH_2



ภาพที่ 7 หมู่เอมีนอินทรีย์ฟังก์ชันบนพื้นผิวของซิลิกาโดยการแทนที่ของหมู่ไซลานอล

จากภาพ SEM ของตัวดูดซับเถ้าแกลบเปรียบเทียบก่อนและหลังการดัดแปรด้วยเอมีนอินทรีย์แสดงในภาพที่ 8 พบว่าลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวดูดซับเถ้าแกลบก่อนและหลังดัดแปรไม่แตกต่างกัน ดังแสดงในภาพที่ 8ก และ 8ข ที่กำลังขยาย 2000 เท่า และเมื่อพิจารณาที่กำลังขยายที่สูงขึ้นในภาพที่ 8ค และ 8ง กำลังขยาย 6000 เท่า พบว่าตัวดูดซับ A-RHA-700-NH_2 มีลักษณะของพื้นที่ผิวที่ไม่แตกต่างกับ ตัวดูดซับ A-RHA-700 นอกจากนี้ตัวดูดซับทั้งสองชนิดแสดงลักษณะโครงสร้างของซิลิกาแบบอสัณฐานที่ไม่แตกต่างกัน ซึ่งสอดคล้องกับผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ในภาพที่ 5 จากผลการศึกษาสามารถยืนยันได้ว่าการดัดแปรพื้นผิวของเถ้าแกลบด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์ไม่ส่งผลต่อสมบัติเชิงโครงสร้างของตัวดูดซับที่เตรียมได้อย่างมีนัยสำคัญ

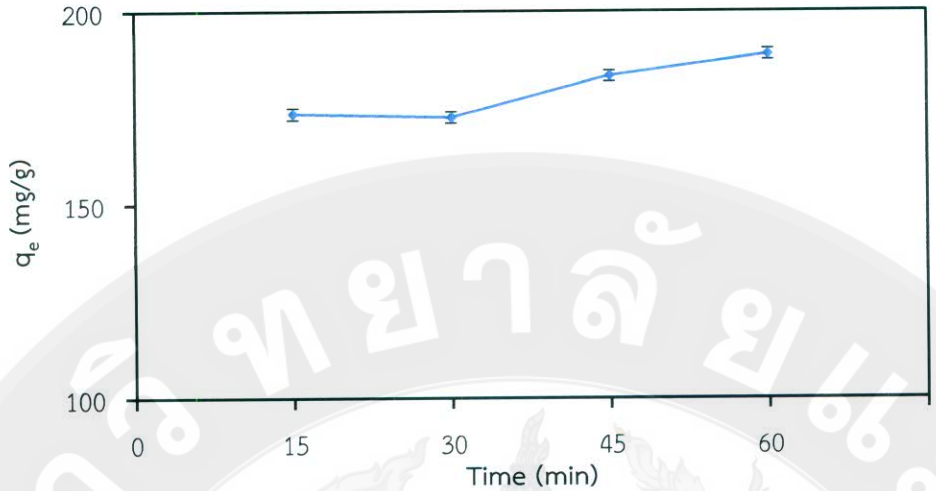


ภาพที่ 8 รูป SEM ก) A-RHA-700 ข) A-RHA-700-NH_2 ที่กำลังขยาย 2000 เท่า และ ค) A-RHA-700 ง) A-RHA-700-NH_2 ที่กำลังขยาย 6000 เท่า

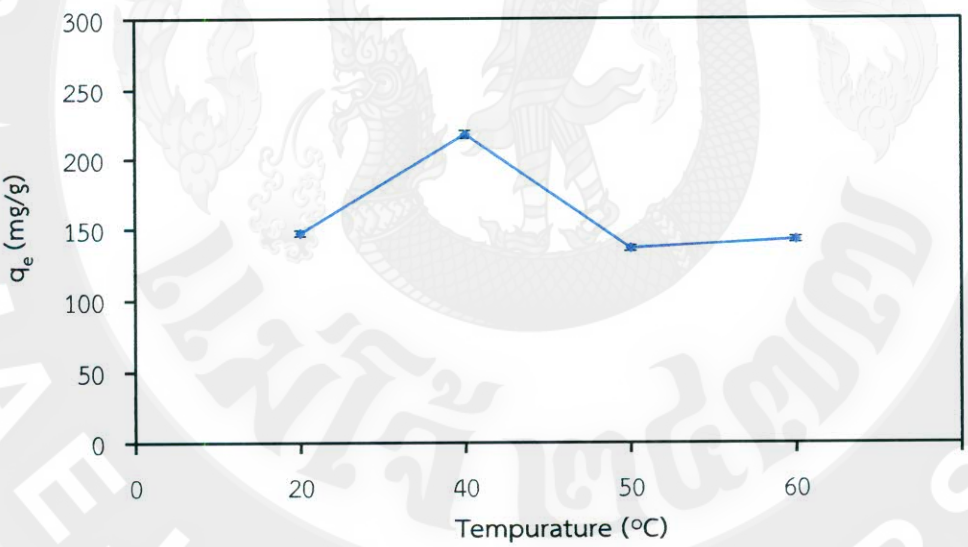
3 การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับสีย้อมชนิดกรดของตัวดูดซับ A-RHA-700-NH_2

การศึกษาการดูดซับสีย้อมชนิดกรดโดยใช้ตัวดูดซับเถ้าแกลบที่ผ่านการดัดแปรด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์มีปัจจัยที่สนใจศึกษาดังนี้ เวลา อุณหภูมิ รอบในการปั่นกวน และสัดส่วนของแข็งในการดูดซับ ซึ่งต้องหาภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับก่อนที่จะศึกษาถึงกลไกและพลังงานในการดูดซับต่อไป จาก ผลการศึกษาพบว่าเมื่อเพิ่มเวลาในการดูดซับโดยควบคุมปัจจัยอื่นๆ ให้คงที่ ดังแสดงในภาพที่ 9 พบว่าค่าการดูดซับเพิ่มสูงขึ้นและเริ่มคงที่ที่เวลา 60 นาที แสดงว่าการดูดซับเริ่มเข้าสู่สมดุล[22] และ เมื่อศึกษาอุณหภูมิในการดูดซับโดยควบคุมปัจจัยอื่นๆให้คงที่แสดงในภาพที่ 10 พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการดูดซับไปถึง 40°C ปริมาณสีย้อมที่ถูกดูดซับเพิ่มสูงขึ้น แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นค่าการดูดซับลดต่ำลง เนื่องมาจากเกิดการคายพลังงานในการดูดซับสีย้อมที่อุณหภูมิสูง[22]

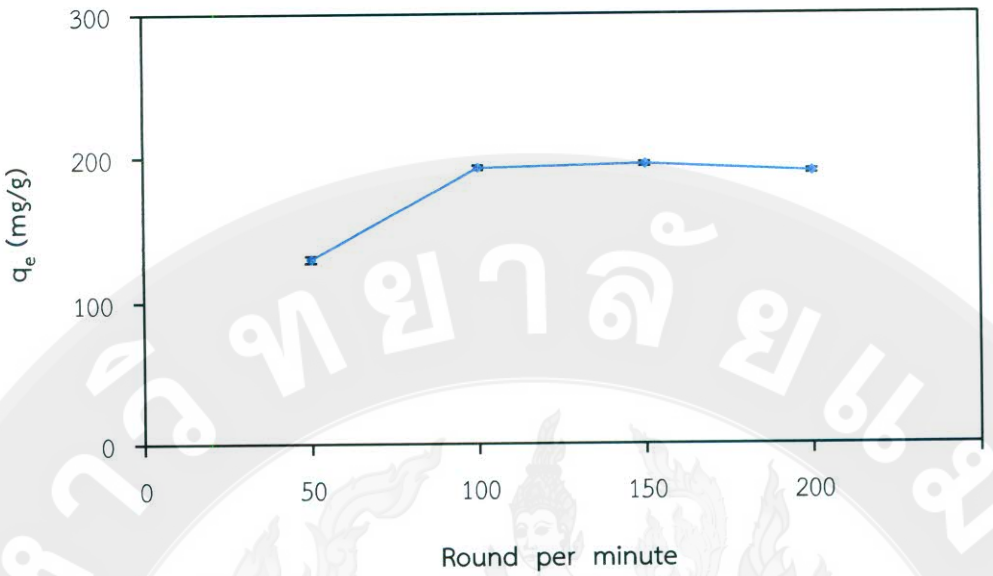
นอกจากนี้ยังศึกษาผลรอบในการปั่นกวน และสัดส่วนของแข็งในการดูดซับ แสดงในภาพที่ 11 และ 12 ตามลำดับ ซึ่งจากการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มความเร็วในการปั่นกวนจาก 50 จนถึง 200 รอบ/นาที พบว่าค่าการดูดซับมีแนวโน้มเข้าสู่สมดุลได้เร็วขึ้น โดยที่ความเร็วรอบเท่า 150 รอบ/นาที ให้ค่าการดูดซับสูงที่สุด แต่เมื่อเพิ่มความเร็วรอบเป็น 200 รอบ/นาที ค่าการดูดซับลดต่ำลง เนื่องจากความเร็วรอบที่สูงเกินไปอาจส่งผลให้เกิดพลังงานจลน์ในการคายการดูดซับของสีย้อมเพิ่มขึ้น [22] และจากผลของปริมาณตัวดูดซับ/ปริมาณสารละลายพบว่า เมื่อเพิ่มสัดส่วนให้สูงขึ้นปริมาณสีย้อมที่ถูกดูดซับเพิ่มสูงขึ้นด้วยเช่นกัน เนื่องจากการเพิ่มปริมาณตัวดูดซับส่งผลให้พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างตัวดูดซับกับสารละลายมีค่าเพิ่มมากขึ้น [22]



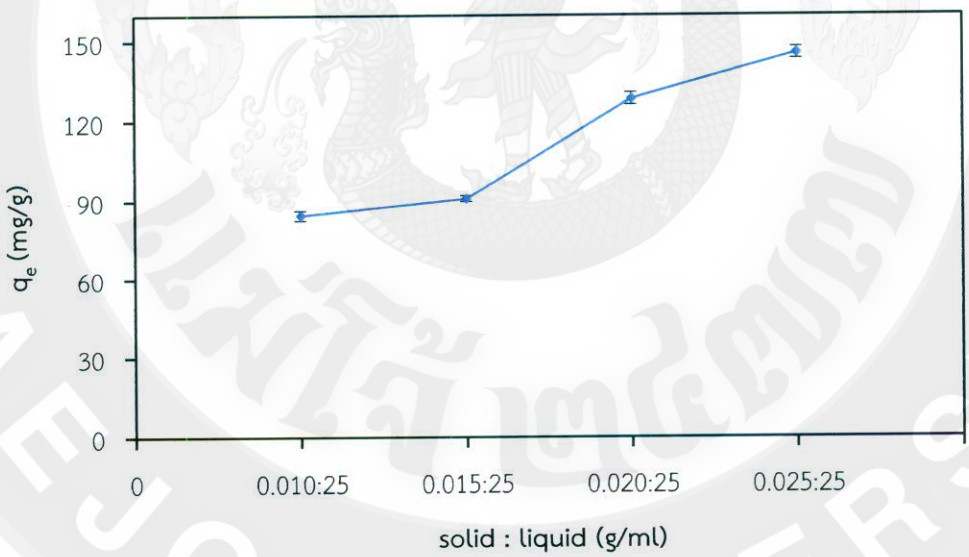
ภาพที่ 9 ผลของเวลาในการดูดซับสีย้อมชนิดกรด Acid Blue 225; สภาวะในการดูดซับ ความเข้มข้น 100 mg/l: ปริมาตร 25 ml: ปริมาณตัวดูดซับ 10 mg: ความเร็วรอบ 50 รอบต่อนาที: อุณหภูมิห้อง



ภาพที่ 10 ผลของอุณหภูมิในการดูดซับสีย้อมชนิดกรด Acid Blue 225; สภาวะในการดูดซับ ความเข้มข้น 100 mg/l: ปริมาตร 25 ml: ปริมาณตัวดูดซับ 10 mg: ความเร็วรอบ 50 รอบต่อนาที: เวลาในการดูดซับ 60 นาที



ภาพที่ 11 ผลของอัตราการปั่นกวนในการดูดซับสีย้อมชนิดกรด Acid Blue 225; สภาวะในการดูดซับความเข้มข้น 100 mg/l: ปริมาตร 25 ml: ปริมาณตัวดูดซับ 10 mg: เวลา 60 นาที:อุณหภูมิห้อง



ภาพที่ 12 ผลของปริมาณตัวดูดซับ/ปริมาณสารละลายในการดูดซับสีย้อมชนิดกรด Acid Blue 225; สภาวะในการดูดซับ ความเข้มข้น 100 mg/l ปริมาตร 25 ml: ความเร็วรอบ 50 รอบต่อนาที: เวลา 60 นาที: อุณหภูมิห้อง

สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยแม่โจ้

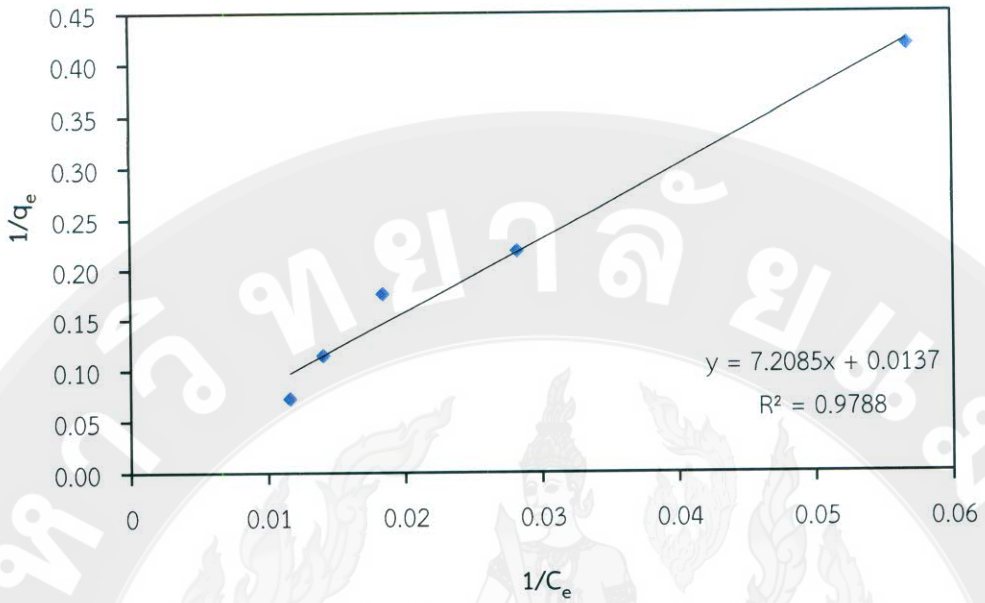
4. การศึกษาไอโซเทอมและเทอร์โมเคมีของการดูดซับของตัวดูดซับ A-RHA-700 และ A-RHA-700-NH_2

การศึกษาความสามารถในการดูดซับเป็นการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของตัวถูกดูดซับต่อน้ำหนักตัวดูดซับกับความเข้มข้นที่เหลืออยู่ ณ จุดสมดุลของสาร โดยอาศัยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของการดูดซับหรือไอโซเทอม ซึ่งสมการที่นิยมได้แก่สมการของแลงเมียร์ Langmuir และสมการของฟรุนดลิช Freundlic สำหรับงานวิจัยนี้เลือกศึกษาโดยใช้สมการของแลงเมียร์ Langmuir เนื่องจากได้ตั้งสมมติฐานให้เป็นการดูดซับที่ใช้แรงในการดึงดูดเป็นแรงอ่อนๆ ที่สามารถผันกลับได้และจะใช้ได้ในกรณีที่ผิวของตัวดูดซับเกิดขึ้นแบบชั้นเดียวเท่านั้น สมการที่ใช้ในการดูดซับแบบแลงเมียร์เขียนได้ดังนี้[21]

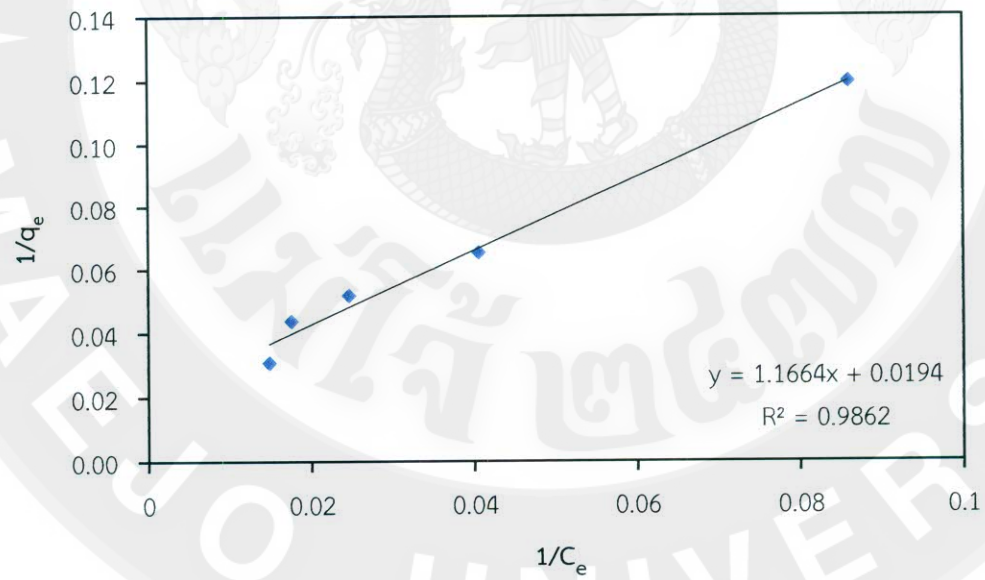
$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1+K_L C_e} \qquad (1)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m}\frac{1}{C_e} \qquad (2)$$

ไอโซเทอมการดูดซับสีย้อมชนิดกรด Acid Blue 225 โดยใช้ตัวดูดซับ A-RHA-700 และ A-RHA-700-NH_2 แสดงในภาพที่ 13 และ 14 ตามลำดับ เมื่อคำนวณผลการดูดซับตามสมการของแลงเมียร์ Langmuir และค่าคงที่ของแลงเมียร์แสดงในตารางที่ 8 พบว่าค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) ของตัวดูดซับทั้ง 2 ชนิด มีค่าใกล้เคียงหนึ่งแสดงว่าการดูดซับสีย้อม Acid Blue 225 บนตัวดูดซับทั้ง 2 ชนิด สามารถอธิบายตามกลไกการดูดซับของแลงเมียร์ตามสมมติฐานที่ว่าโมเลกุลของตัวถูกดูดซับจะเกิดการดูดซับบนผิวในตำแหน่งที่แน่นอนของตัวดูดซับ แต่ละโมเลกุลของตัวดูดซับเกิดการดูดซับบนผิวแบบชั้นเดียวแต่ละพื้นผิวของตัวดูดซับมีลักษณะแบบเดียวกัน และความสามารถในการดูดซับสีย้อมที่สภาวะสมดุลที่ได้จากการคำนวณ (q_e) จากสมการแลงเมียร์พบว่าตัวดูดซับ A-RHA-700-NH_2 มีความสามารถในการดูดซับได้ดีกว่าตัวดูดซับ A-RHA-700 นอกจากนี้ปัจจัยของการแยกหรือค่าตัวแปรที่สภาวะสมดุล (separation factor or equilibrium parameter, R_L) ซึ่งค่า R_L อยู่ในช่วง 0-1 แสดงถึงการดูดซับที่ดี (favorable) พบว่าตัวดูดซับ A-RHA-700-NH_2 จะมีค่าเข้าใกล้หนึ่งมากกว่า ตัวดูดซับ A-RHA-700 แสดงว่า A-RHA-700-NH_2 มีความสามารถในการดูดซับได้ดีกว่า A-RHA-700 [21] เมื่อคำนวณหาปริมาณของตัวดูดซับที่ต้องการใช้ต่อปริมาณน้ำเสีย(RUR) ที่ความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมเท่ากับ 100 mg/l พบว่า ตัวดูดซับ A-RHA-700 ใช้ปริมาณที่ใช้ในการดูดซับมากกว่าเมื่อเทียบกับตัวดูดซับชนิด A-RHA-700-NH_2 แสดงให้เห็นว่า A-RHA-700-NH_2 แสดงประสิทธิภาพในการดูดซับที่ดีกว่า A-RHA-700 [21]



ภาพที่ 13 ผลของไอโซเทอมการดูดซับสีย้อมชนิดกรด Acid Blue 225 ของ A-RHA-700 ปัจจัยที่ควบคุม; ปริมาณของแข็ง 0.025 g: ปริมาตร 25 ml: ความเร็วรอบ 150 รอบต่อนาที: เวลา 60 นาที: อุณหภูมิ 40 °C



ภาพที่ 14 ผลของไอโซเทอมการดูดซับสีย้อมชนิดกรด Acid Blue 225 ของ A-RHA-700-NH_2 ปัจจัยที่ควบคุม; ปริมาณของแข็ง 0.025 g: ปริมาตร 25 ml: ความเร็วรอบ 150 รอบต่อนาที: เวลา 60 นาที: อุณหภูมิ 40 °C

ตารางที่ 8 ค่าคงที่ไอโซเทอมแบบแลงเมียร์การดูดซับสีย้อม Acid Blue 225 ของตัวดูดซับ

ชนิดตัวดูดซับ	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	q_e (mg/g)	R^2	R_L	RUR g/L
A-RHA-700	72.993	1.901×10^{-3}	6.565	0.9788	1.389×10^{-4}	1.21
A-RHA-700-NH_2	51.546	0.0166	19.224	0.9862	1.941×10^{-4}	1.12

q_m = ปริมาณสูงสุดของสีย้อมที่สามารถดูดซับแบบชั้นเดียวต่อปริมาณแกลบดัดแปร (mg/g)

K_L = ค่าคงที่แลงเมียร์ (L/mg)

q_e = ความสามารถในการดูดซับสีย้อมที่สภาวะสมดุลที่ได้จากการคำนวณ (mg/g)

R^2 = ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์

R_L = ค่าตัวแปรที่สภาวะสมดุล (separation factor or equilibrium parameter, R_L)

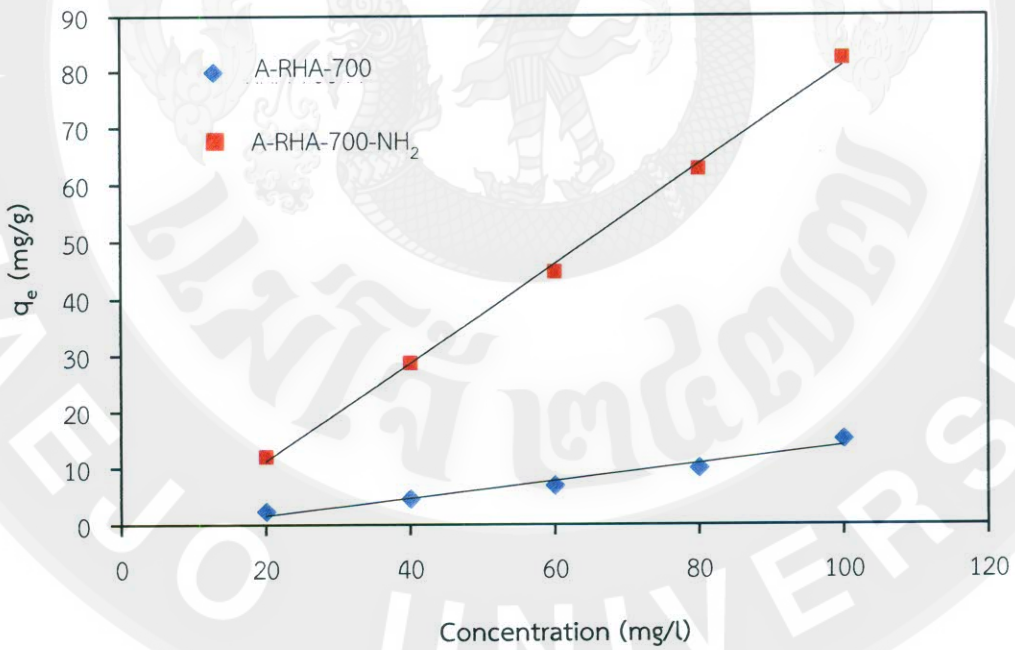
RUR = ปริมาณของแกลบดัดแปรที่ต้องการใช้ต่อปริมาณน้ำเสีย (g/L)

การศึกษาเทอร์โมเคมีของการดูดซับสีย้อม Acid Blue 225 บนตัวดูดซับ A-RHA-700 และ A-RHA-700-NH_2 ในช่วงอุณหภูมิ 35 – 50°C ความเข้มข้นของสารละลายสีย้อม 100 mg/l มาเขียนความสัมพันธ์ระหว่าง $\log q_e/C_e$ กับ 1/T ของตัวดูดซับ A-RHA-700 และ A-RHA-700-NH_2 ดังแสดงในภาคผนวก ข กราฟ ข.2 และ กราฟ ข.3 ตามลำดับ จะได้กราฟความสัมพันธ์แบบเส้นตรงที่มีค่าความชันเท่ากับ $\Delta H^{\circ}/2.303R$ และจุดตัดแกน y เท่ากับ $\Delta S^{\circ}/2.303R$ จากค่าพารามิเตอร์ทางเทอร์โมเคมีที่คำนวณได้แสดงในตารางที่ 9 พบว่า เอนการเปลี่ยนแปลงทาลปี (ΔH°) ของตัวดูดซับ ทั้ง 2 ชนิด มีค่าเป็นลบแสดงว่าการดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นแบบคายความร้อน การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (ΔS°) ของตัวดูดซับทั้ง 2 ชนิดมีค่าเป็นบวกอธิบายได้ว่า กระบวนการดูดซับที่เกิดขึ้นแสดงถึงความไม่เป็นระเบียบของระบบ ซึ่งค่าเอนโทรปีของตัวดูดซับทั้ง 2 ชนิด มีค่าต่ำ แสดงให้เห็นว่าการดูดซับสีย้อม Acid Blue 225 มีความไม่เป็นระเบียบต่ำ ซึ่งสอดคล้องกับผลไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ที่แสดงให้เห็นว่าเกิดการดูดซับสีย้อมแบบชั้นเดียวและเป็นระเบียบที่พื้นผิวของเถ้าแกลบทั้ง 2 ชนิด และการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ของตัวดูดซับทั้ง 2 ชนิด มีค่าเป็นลบแสดงให้เห็นว่าการดูดซับ Acid Blue 225 ที่พื้นผิวของตัวดูดซับสามารถเกิดขึ้นได้เองในช่วงอุณหภูมิ 35 – 50 °C

ตารางที่ 9 ค่าพารามิเตอร์ทางเทอร์โมเคมีการดูดซับสีย้อมชนิดกรด Acid Blue 225 ของตัวดูดซับ

ชนิดตัวดูดซับ	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol-K)	ΔG° (kJ/mol)		
			35 °C	40 °C	50 °C
A-RHA-700	-6.469	15.099	-11.120	-11.195	-11.346
A-RHA-700-NH_2	-1.773	4.436	-3.139	-3.161	-3.206

จากผลการศึกษาไอโซเทอมที่ความเข้มข้นต่างๆโดยใช้ตัวดูดซับA-RHA-700 และ A-RHA-700-NH_2 พบว่า A-RHA-700-NH_2 แสดงความสามารถในการดูดซับสีย้อมชนิดกรดที่เพิ่มสูงขึ้นเมื่อเทียบกับ A-RHA-700 ดังภาพที่ 15 โดยเฉพาะที่ความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมสูงๆ พบว่าความแตกต่างของการดูดซับของตัวดูดซับทั้ง 2 ชนิดมีค่าที่แตกต่างกันมาก เนื่องมาจากตัวดูดซับที่เตรียมได้เกิดการดูดซับทางเคมี โดยเกิดอันตรกิริยาระหว่างหมู่เอมีนอินทรีย์บนพื้นผิวของตัวดูดซับกับหมู่ซัลโฟเนตในโครงสร้างโมเลกุลของสีย้อม Acid Blue 225



ภาพที่ 15 ผลของไอโซเทอมการดูดซับสีย้อมชนิดกรด Acid Blue 225 ของ A-RHA-700 และ A-RHA-700-NH_2 ปัจจัยที่ควบคุม; ปริมาณของแข็ง 0.025 g: ปริมาตร 25 ml: ความเร็วรอบ 150 รอบต่อนาที: เวลา 60 นาที: อุณหภูมิ 40 °C

กลไกในการดูดซับสีย้อมชนิดกรดบนพื้นผิวตัวดูดซับที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์ได้มีนักวิจัยคือ Hong Yang และ Qiyan Feng [26] ได้เสนอแนวคิดดังแสดงในสมการที่ 3-6 ดังนี้

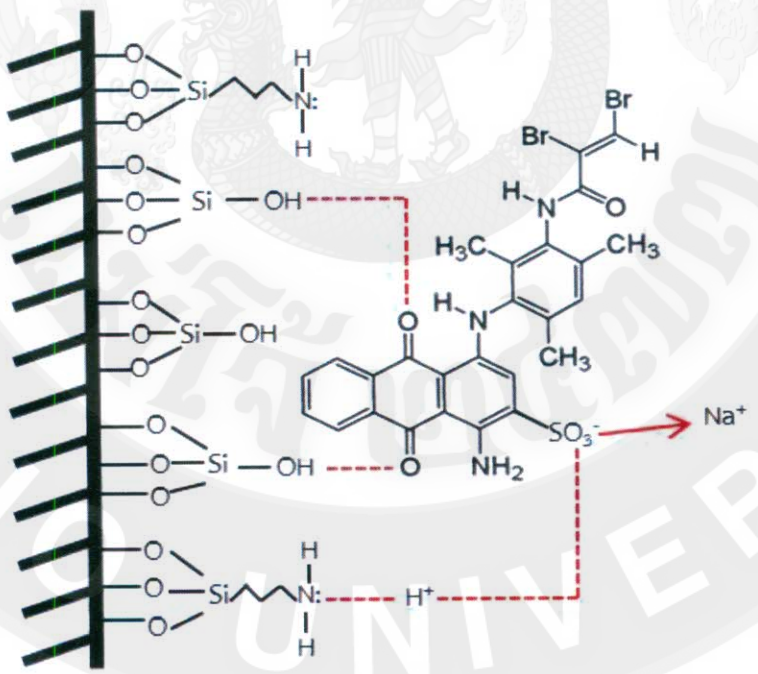
$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad (3)$$

$$R\text{-}NH_2 + H^+ \rightleftharpoons R\text{-}NH_3^+ \quad (4)$$

$$D\text{-}SO_3Na \rightleftharpoons D\text{-}SO_3^- + Na^+ \quad (5)$$

$$R\text{-}NH_3^+ + D\text{-}SO_3H \rightleftharpoons R\text{-}NH_3\text{-}SO_3\text{-}D \quad (6)$$

จากสมการที่ 3 อธิบายเกี่ยวกับน้ำที่อยู่ในระบบสามารถแตกตัวให้ H^+ และ OH^- โดยที่ H^+ ที่แตกตัวจะ เข้าไปจับกับหมู่เอมีนอินทรีย์ที่บนพื้นผิวบนตัวดูดซับ($R\text{-}NH_2$) เกิดเป็น $R\text{-}NH_3^+$ แสดงในสมการที่ 4 ในขณะเดียวกันสีย้อม Acid Blue 225 ($D\text{-}SO_3Na$) ซึ่งมีหมู่ซัลโฟเนตอยู่ในโครงสร้าง ดังภาพที่ 16 เมื่อละลายในน้ำจะสามารถแตกตัวเป็น $D\text{-}SO_3^-$ และ Na^+ ดังสมการที่ 5 สุดท้ายตัวดูดซับที่มีหมู่ $R\text{-}NH_3^+$ สามารเกิดอันตรกิริยากับหมู่ซัลโฟเนตไอออนที่โมเลกุลของสีย้อม ($D\text{-}SO_3^-$) ดังสมการที่ 6 และแสดงในภาพที่ 16 นอกจากนี้หมู่คาร์บอนิลที่อยู่บนโครงสร้างของสีย้อมสามารถเกิดอันตรกิริยาโดยเกิดพันธะไฮโดรเจนกับหมู่ไซลานอลบนพื้นผิวของตัวดูดซับ



ภาพที่ 16 กลไกการดูดซับโดยสีย้อมชนิดกรด Acid Bule 225 บนตัวดูดซับ $RHA\text{-}NH_2$ [26]

สรุปผลการวิจัย

1. การเตรียมตัวดูดซับ

ตัวดูดซับ A-RHA-700 ให้ค่าการดูดซับสีย้อม Acid Blue 225 ดีกว่าตัวดูดซับที่ปรับปรุงด้วยวิธีอื่นๆ เมื่อนำไปดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์เพื่อเพิ่มสมบัติเชิงเคมีในการดูดซับ พบว่าลักษณะสมบัติเชิงโครงสร้างของซิลิกาของ A-RHA-700-NH_2เป็นแบบอสัณฐานเช่นเดียวกับเถ้าแกลบเริ่มต้น และจากผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของ A-RHA-700-NH_2 พบว่าหมู่เอมีนจะถูกฟังก์ชันไปบนพื้นผิวซิลิกาโดยการแทนที่หมู่ไซลานอล นอกจากนี้ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวดูดซับเถ้าแกลบก่อนและหลังดัดแปรไม่แตกต่างกัน

2. การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับสีย้อมชนิดกรดของตัวดูดซับ A-RHA-700-NH_2

ตัวดูดซับ A-RHA-700-NH_2 เมื่อนำมาศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับสีย้อม Acid Blue 225 พบว่าสภาวะที่สามารถดูดซับสีย้อมดีที่สุดคือ เวลาในการดูดซับ 60 นาที อุณหภูมิ 40°C รอบในการปั่นกวน 150 รอบต่อนาที และสัดส่วนของแข็งของตัวดูดซับเท่ากับ 0.025 g/ml

3. การศึกษาไอโซเทอมและเทอร์โมเคมีของการดูดซับของตัวดูดซับ A-RHA-700 และ A-RHA-700-NH_2

จากผลไอโซเทอมการดูดซับของตัวดูดซับ A-RHA-700 และ A-RHA-700-NH_2 พบว่าเกิดการดูดซับบนผิวแบบชั้นเดียวซึ่งอธิบายจากสมการของแลงเมียร์ โดยความสามารถใน การดูดซับสีย้อมที่สภาวะสมดุลจากการคำนวณ (q_e) ของตัวดูดซับ A-RHA-700-NH_2 สูงกว่า A-RHA-700 ซึ่งมีค่าเท่ากับ 19.224 mg/g เนื่องจากเกิดการดูดซับทางเคมี โดย A-RHA-700-NH_2 เกิดอันตรกิริยาระหว่างหมู่เอมีนบนพื้นผิวของซิลิกากับหมู่ซัลเฟตในโครงสร้างโมเลกุลของสีย้อม นอกจากนี้ปริมาณของตัวดูดซับที่ใช้ต่อปริมาณน้ำเสีย (RUR) ของ A-RHA-700-NH_2 เท่ากับ 1.12 g/l ซึ่งมีค่าน้อยกว่าเถ้าแกลบก่อนการดัดแปร

การศึกษาเทอร์โมเคมีของการดูดซับสีย้อม Acid Blue 225 ของตัวดูดซับทั้ง 2 ชนิด ที่ช่วงอุณหภูมิ 35- 50°C การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี (ΔH°) ของตัวดูดซับทั้ง 2 ชนิด มีค่าลบ การดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นแบบคายความร้อน การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (ΔS°) มีค่าเป็นบวก กระบวนการดูดซับที่เกิดขึ้น เกิดการดูดซับสีย้อมแบบชั้นเดียวและมีความเป็นระเบียบที่พื้นผิวของตัวดูดซับทั้ง 2 ชนิด นอกจากนี้ตัวดูดซับทั้ง 2 ชนิด สามารถเกิดการดูดซับได้เองในช่วงอุณหภูมิข้างต้น เมื่อพิจารณาจากค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ (ΔG°) ที่มีค่าเป็นลบ

ข้อเสนอแนะ

เนื่องจากงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้วยังขาดข้อมูลการวิเคราะห์ความพรุนของตัวดูดซับ เช่น พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดของรูพรุน เป็นต้น ซึ่งเป็นข้อมูลที่สำคัญสำหรับการอธิบายถึงกลไกและความสามารถในการดูดซับของตัวดูดซับที่เตรียมขึ้น ซึ่งการวิเคราะห์สมบัติที่กล่าวมานี้อยู่ในช่วงดำเนินการส่งวิเคราะห์ ถ้าได้ผลวิเคราะห์ในส่วนนี้จะทำให้งานวิจัยชิ้นนี้มีความสมบูรณ์มากขึ้น

เอกสารอ้างอิง

[1] Lian L., Guo L., Guo C., Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite, *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 126–131.

[2] Pavan F.A., Dias S.L.P., Lima E.C., Removal of Congo red from aqueous solution by anilinepropylsilica xerogel, *Dyes and Pigments* 76 (2008) 64-69.

[3] Tor A., Cengeloglu Y., Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud, *Journal of Hazardous Materials* B138 (2006) 409–415.

[4] Namasivayam C., Kavitha D., Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste, *Dyes and Pigments* 54 (2002) 47–58.

[5] Doğan M., Abak H., Alkan M., Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: Kinetics, mechanism and activation parameters, *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 172–181.

[6] Rahman I.A., Saad B., Shaidan S., Sya Rizal E.S., Adsorption characteristics of malachite green on activated carbon derived from rice husks produced by chemical–thermal process, *Bioresource Technology* 96 (2005) 1578–1583.

[7] Santhy K., Selvapathy P., Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon, *Bioresource Technology* 97 (2006) 1329–1336.

[8] Naiya T.K., Bhattacharya A.K., Mandal S., Das S.K., The sorption of lead(II) ions on rice husk ash, *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 1254–1264.

[9] Shen J.G.C., Herman R.G., Klier K., Sulfonic acid-functionalized mesoporous silica: Synthesis, characterization, and catalytic reaction of alcohol coupling to ethers, *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 9975-9978.

[10] Margolese D., Melero J.A., Christainsen S.C., Chmelka B.F., Stucky G.D., Direct synthesis of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups, *Chemistry of Materials* 12 (2000) 2448-2459.

[11] Mercier L., Pinnavaia T.J., Direct synthesis of hybrid organic-inorganic nanoporous silica by a neutral amine assembly route: Structure-function control by stoichiometric incorporation of organosiloxane molecules, *Chemistry of Materials* 12 (2000) 188-196.

[12] Feng X., Fryxell G.E., Wang L.Q., Kim A.Y., Liu J., Kemmer K.M., Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports, *Science* 276 (1997) 923-926.

[13] Park M., Komarneni S., Stepwise functionalization of mesoporous crystalline silica materials, *Microporous and Mesoporous Materials* 25 (1998) 75-80.

[14] Tanev P.T., Pinnavaia T.J., Mesoporous silica molecular sieves prepared by ionic and neutral surfactant templating: A comparison of physical properties, *Chemistry of Materials* 8 (1996) 2068-2079.

[15] Yokoi T., Kubota Y., Tatsumi T., Amino -functionalized mesoporous silica as base catalyst and adsorbent, *Applied Catalysis A: General* 421–422 (2012) 14–37.

[16] Nale D.B., Rana S., Parida K., Bhanage B.M., Amine functionalized MCM-41 as a green, efficient, and heterogeneous catalyst for the regioselective synthesis of 5-aryl-2-oxazolidinones, from CO and aziridines, *Applied Catalysis A: General* 469 (2014) 340–349.

[17] Watabe T., Yog K., Isotherms and isosteric heats of adsorption for CO_2 in amine-functionalized mesoporous silicas, *Separation and Purification Technology* 120 (2013) 20–23.

[18] Fotoohi B., Mercie L., Some insights into the chemistry of gold adsorption by thiol and amine functionalized mesoporous silica in simulated thiosulfate system, *Hydrometallurgy* 156 (2015) 28–39.

[19] Delaney W., Knowles G. P., Chaffee A.L., Hybrid mesoporous materials for carbon dioxide separation, *Fuel Chemistry Division Preprints* 47 (2002) 65-66.

[20] Imyim A., Prapalimrungsi E., Humic acids removal from water by aminopropyl functionalized rice husk ash, *Journal of Hazardous Materials* 184 (2010) 775–781.

[21] รวินทร์ สุทธะนันท์ และโกวิทย์ ปิยะมังคลา. จลนศาสตร์และเทอร์โมเคมีการดูดซับเมททิลีนบลู โดยใช้แกลบดัดแปร Kinetic and Thermodynamic Adsorption of Methylene Blue by Modified Rice Husk. พระจอมเกล้าพระนครเหนือ. 2554, (2).

[22] พรสวรรค์ อัศวแสงรัตน์ และ วีระวัฒน์ คลอวุฒิมันตร์. การดูดซับสีย้อมด้วยตัวดูดซับจากธรรมชาติ Adsorption of dyes by natural adsorbents. สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี, คณะวิศวกรรมศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.

[23] นันทพร คงคะจันทร์ และ คณะ. การหาลักษณะเฉพาะของซิลิกาบริสุทธิ์จากแกลบที่ผ่านการปรับปรุงสมบัติด้วยกรด Characterization of High Purity Silica from Rice Husk by Acid Treatment. สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี, มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์. 2556.

[24] Tzong-Horng, L.; Chun-Chen, Y.; Synthesis and surface characteristics of nanosilica produced from alkali-extracted rice husk ash. *Materials Science and Engineering* 176 (2011) 521–529.

[25] Muhammad, Ikram, A.; Mechanism of Silica Precipitation by lowering pH in Chemithermomechanical. *Pulping Black Liquors COMPUTATIONAL CHEMISTRY* Cairo, Egypt, December 29-31, 2007

[26] Hong, Y.; Qiyan, F.; Direct synthesis of pore-expanded amino-functionalized mesoporous silicas with dimethyldecylamine and the effect of expander dosage on their characterization and decolorization of sulphonated azo dyes. *Microporous and Mesoporous Materials* 135 (2010) 124–130.