



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การพัฒนาวิธีการอย่างง่ายในการเจือคอปปเปอร์ในแร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมฟิลลาร์
ที่มีรูพรุนขนาดนาโนสำหรับบำบัดน้ำเสียปนเปื้อนสีย้อม

Development of facile copper doping process in nanoporous aluminium-pillared clay
for dye-containing wastewater treatment

นางสาวปฐณมา ศิริพันธ์โนน

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจาก งบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2558

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ชื่อโครงการ การพัฒนาวิธีการอย่างง่ายในการเจือคอปเปอร์ในแร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมฟิลาท์ที่มีรูพรุน
ขนาดนาโนสำหรับบำบัดน้ำเสียปนเปื้อนสีข้อม

แหล่งเงิน งบประมาณแผ่นดิน

ประจำปีงบประมาณ 2558 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 300,000 บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2557 ถึง 30 กันยายน 2558

นางสาว ปุณณมา ศิริพันธ์โนน สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณ-
ทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

แร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมฟิลาท์ที่เอิบชุ่มด้วยคอปเปอร์ (Cu-iAlpill-MMTs) ถูกเตรียมโดยการเติมสารละลาย Cu^{2+} ลงในมอนต์มอริลโลไนต์ที่ดัดแปรโครงสร้างด้วยอะลูมิเนียมพอลิไฮดรอกซีประจุบวกที่ถูกทำให้แห้ง โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลาย Cu^{2+} ที่แตกต่างกัน ได้แก่ 4, 7, 10 และ 13 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก แล้วนำไปเผาแคลไซน์ที่ 500°C จากการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์และการวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดร่วมกับเครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน พบว่ามีสารประกอบคอปเปอร์ออกไซด์แทรกตัวอยู่ภายในระหว่างระนาบและภายนอกพื้นผิวของ Cu-iAlpill-MMTs ซึ่ง Cu-iAlpill-MMTs มีลักษณะรูพรุนคล้ายท่อยาวที่มีขนาดอยู่ในระดับเมโซ โดยมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางจากการวิเคราะห์ไอโซเทอมการดูดซับในช่วง 3.3-3.8 นาโนเมตรและ ~6-35 นาโนเมตร ปริมาตรรูพรุนขนาดเมโซจะค่อยๆลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ Cu^{2+} ที่ใช้ Cu-iAlpill-MMTs ที่มีปริมาณ Cu^{2+} 10 และ 13 เปอร์เซ็นต์ สามารถต้านทานการเติบโตของเชื้อแบคทีเรียชนิด *Eschericia coli* ATCC®25922 นอกจากนี้ Cu-iAlpill-MMTs สามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ที่มีประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาเฟนทอลและเฟนทอลเชิงแสงเพื่อกำจัดสีข้อมริเอ็กทีฟออเรนจ์ 16 (RO16) ยิ่งเพิ่มปริมาณ Cu^{2+} ที่ใช้ในการเอิบชุ่มและ/หรือระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาจะทำให้เปอร์เซ็นต์การกำจัดสีข้อม RO16 ได้สูงขึ้น ดังนั้น Cu-iAlpill-MMTs จึงถือเป็นตัวเลือกหนึ่งที่มีความเป็นไปได้ในการใช้บำบัดน้ำเสีย

คำสำคัญ : มอนต์มอริลโลไนต์, โครงสร้างฟิลาท์, วัสดุรูพรุนระดับนาโน, วิธีฝังตัว, ปฏิกิริยาเฟนทอล

Research Title: Development of facile copper doping process in nanoporous aluminium-pillared clay for dye-containing wastewater treatment

Researcher: Asst.Prof.Dr. Punnama Siriphannon

Faculty: Science

Department: Chemistry

ABSTRACT

Copper impregnated aluminum pillared montmorillonites (Cu-iAlpill-MMTs) were prepared by adding Cu^{2+} solution into dried aluminum polyhydroxy cation intercalated montmorillonite using various Cu^{2+} concentrations, i.e. 4, 7, 10 and 13 wt% and then calcining at 500 °C. The XRD patterns and SEM-EDX mapping suggested that the impregnated CuO occupied the interior interlayers and the exterior surfaces of Cu-iAlpill-MMTs. The Cu-iAlpill-MMTs possessed slit-like mesopores with pore diameters of 3.3-3.8 nm and ~6-35 nm as observed from the nitrogen adsorption isotherms. The mesopore quantities of Cu-iAlpill-MMTs gradually decreased with the increase of impregnated Cu^{2+} concentrations. The Cu-iAlpill-MMTs with 10 and 13 wt% of impregnated Cu^{2+} could inhibit the growth of *Escherichia coli* ATCC®25922. The Cu-iAlpill-MMTs effectively acted as the heterogeneous catalyst for removal reactive orange 16 (RO16) in Fenton and photo-Fenton oxidation treatments. The higher impregnated Cu^{2+} and/or the longer treatment time brought about the higher percentage of RO16 removal, therefore; the Cu-iAlpill-MMTs were considered to be the promising candidates for treatment of wastewater.

Keywords : Montmorillonite, Pillared structure, Nanoporous materials, Impregnation, Fenton reaction

กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จากแหล่งทุนงบประมาณแผ่นดินประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2558 อีกทั้งได้รับความอนุเคราะห์จากหน่วยงานต่างๆ ดังรายนามต่อไปนี้

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ในการสนับสนุนงบประมาณในการไปนำเสนอผลงานวิจัย ณ ประเทศจีน

ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ในการให้ความอนุเคราะห์ตรวจวิเคราะห์สารตัวอย่าง

ทางคณะผู้วิจัยจึงขอขอบคุณมา ณ ที่นี้ด้วย

ปณณมา สิริพันธ์โนน
หัวหน้าโครงการ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
กิตติกรรมประกาศ	ง
สารบัญ	จ
สารบัญภาพ	ช
สารบัญตาราง	ซ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	4
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	4
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
บทที่ 2 แนวคิด ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม	
2.1 แนวคิดและทฤษฎี	5
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	8
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	15
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	15
3.3 ขั้นตอนการดำเนินงาน	16
3.4 กระบวนการกำจัดสีย้อม	17
3.5 การทดสอบการต้านเชื้อแบคทีเรีย	19
บทที่ 4 ผลการทดลองและการอภิปรายผล	
4.1 การสังเคราะห์เรซินเหนียวอะลูมิเนียมฟอสฟอไรต์ด้วยวิธีการทำให้เปียกชุ่ม	20
4.2 กระบวนการออกซิเดชัน (Oxidation process)	31
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	
5.1 สรุปผลการวิจัย	37
5.2 ข้อเสนอแนะ	38
บทที่ 6 สรุปผลผลิตที่ได้จากการวิจัย	39

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
เอกสารอ้างอิง	40
สรุปค่าใช้จ่ายการดำเนินงานโครงการวิจัย	43
ประวัติผู้วิจัย	44

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
3.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนในการเตรียม Cu-iAlpill-MMT ด้วยวิธีการทำให้เปียกชุ่ม	17
3.2 แผนภาพแสดงขั้นตอนในการกำจัดสีย้อมด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน	19
4.1 แผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแร่ดินเหนียว (ก) Na ⁺ -MMT (ข) AIOH-MMT-2.4-rt-Str (ค) Cu-iAlpill-MMT-4wt% (ง) Cu-iAlpill-MMT-7wt% (จ) Cu-iAlpill-MMT-10wt% และ (ฉ) Cu-iAlpill-MMT-13wt%	23
4.2 แผนภาพแสดงแบบจำลองการแทรกตัวของ &Al13-Keggin ภายในชั้นโครงสร้างของ แร่ดินเหนียว Na ⁺ -MMT	24
4.3 แผนภาพแสดงแบบจำลองการการเจือคอปเปอร์ในโครงสร้างของแร่ดินเหนียว AIOH-MMT ด้วยวิธี impregnation	25
4.4 ไอโซเทอมการดูดซับก๊าซของ (ก) Na ⁺ -MMT (ข) Cu-iAlpill-MMT-4wt% (ค) Cu-iAlpill-MMT-7wt% (ง) Cu-iAlpill-MMT-10wt% และ (จ) Cu-iAlpill-MMT-13wt%	27
4.5 การกระจายขนาดของรูพรุน (Pore size distribution) ของ (ก) Na ⁺ -MMT (ข) Cu-iAlpill-MMT-4wt% (ค) Cu-iAlpill-MMT-7wt% (ง) Cu-iAlpill-MMT10wt% และ (จ) Cu-iAlpill-MMT-13wt%	28
4.6 แสดงการกระจายตัวของ CuO ที่ถ่ายด้วยเทคนิค SEM ของ (ก) Cu-iAlpill-MMT-4wt% (ข) Cu-iAlpill-MMT-7wt% (ค) Cu-iAlpill-MMT-10wt% และ (ง) Cu-iAlpill-MMT-13wt%	29
4.7 ภาพถ่ายแสดงการทดสอบการต้านเชื้อแบคทีเรีย E.coli ของ (ก) Cu-iAlpill-MMT-4wt% (ข) Cu-iAlpill-MMT-7wt% (ค) Cu-iAlpill-MMT-10wt% และ (ง) Cu-iAlpill-MMT-13wt%	31
4.8 กราฟแสดง (ก) เปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อม และ(ข) เปอร์เซ็นต์การกำจัด TOC ของ Cu-iAlpill-MMTs ในปฏิกิริยาเฟนทอน	35
4.9 กราฟแสดงเปอร์เซ็นต์ (ก) การกำจัดสีย้อม และ (ข) การกำจัด TOC ของ Cu-iAlpill-MMT ใน ปฏิกิริยาเฟนทอนเชิงแสง	36

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
4.1 องค์ประกอบทางเคมี ช่องว่างระหว่างชั้น โครงสร้าง พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของแร่ดินเหนียว AlOH-MMT และ Cu-iAlpill-MMT	21

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

น้ำเป็นปัจจัยสำคัญในการดำรงชีวิตที่ถูกนำมาใช้ในการอุปโภคบริโภคทั้งในระดับครัวเรือน ภาคการเกษตร และภาคอุตสาหกรรมในอัตราเพิ่มสูงขึ้นเรื่อยๆ เนื่องจากการเพิ่มปริมาณประชากร การเติบโตทางเศรษฐกิจและการขยายตัวของอุตสาหกรรม น้ำเมื่อใช้แล้วก็จะถูกปล่อยทิ้งลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติในลักษณะของน้ำเสียซึ่งมีปริมาณมากเกินขีดความสามารถที่แหล่งน้ำธรรมชาติจะปรับตัวได้ทัน ก่อให้เกิดปัญหามลพิษทางน้ำ โดยเฉพาะอย่างยิ่งน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม ซึ่งมักจะมีองค์ประกอบของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ต่างๆ ในปริมาณที่มากและมีความเป็นพิษต่อระบบนิเวศวิทยา จากปัญหาดังกล่าวทำให้กรมโรงงานอุตสาหกรรมออก พรบ. เพื่อควบคุมปริมาณสารเจือปนที่ถูกปลดปล่อยออกมากับน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม

น้ำทิ้งจากอุตสาหกรรมสิ่งทอเป็นส่วนสำคัญหนึ่งที่เกิดปัญหามลพิษทางน้ำ เนื่องจากอุตสาหกรรมสิ่งทอเป็นอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ของประเทศซึ่งมีแนวโน้มที่จะมีการขยายตัวกว้างขึ้น ปริมาณการใช้น้ำสำหรับกระบวนการผลิตก็จะมากขึ้นตามไปด้วย มีผลก่อให้เกิดน้ำเสียปริมาณมากที่มีสารเคมีและสารพิษต่างๆ ซึ่งบางชนิดเป็นสารเคมีที่ก่อให้เกิดโรคมะเร็ง นอกจากนี้เทคโนโลยีปัจจุบันไม่สามารถใช้สีย้อมในการย้อมหรือพิมพ์ผ้าได้หมดร้อยเปอร์เซ็นต์จึงทำให้มีสีย้อมบางส่วนเจือปนอยู่ในน้ำทิ้งจากกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมสิ่งทอ สีย้อมเป็นสารที่มีสีเข้มแม้จะปนเปื้อนอยู่ในน้ำเพียงปริมาณเล็กน้อยก็สามารถทำให้น้ำทั้งที่มีสีเข้ม อีกทั้งสีย้อมเป็นสารที่ยากต่อการสลายตัวทางชีวภาพ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องกำจัดสีย้อมออกจากน้ำทิ้งก่อน เพื่อให้น้ำทิ้งได้มาตรฐานตามที่กรมโรงงานอุตสาหกรรมกำหนด แล้วจึงระบายลงสู่แม่น้ำลำคลองหรือแหล่งน้ำธรรมชาติได้ ซึ่งการบำบัดน้ำทิ้งในอุตสาหกรรมมีอยู่หลากหลายวิธีที่ให้ประสิทธิภาพดี เช่น การกรองด้วยแผ่นเยื่อเลือกผ่าน (Membrane Filtration) การบำบัดด้วยโอโซน (Ozone Treatment) การตกตะกอนด้วยสารเคมี (Chemical Coagulation) การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange) เป็นต้น แต่วิธีเหล่านี้มีความยุ่งยากและเสียค่าใช้จ่ายสูง (Banat I.M. et al., 1996; Delee W. et al., 1998; Slokar Y.M. and Majcen Le Marechal A., 1998; Robinson T. et al., 2001; Pearce C.I. et al., 2003)

กระบวนการบำบัดน้ำเสียวิธีหนึ่งที่เป็นที่นิยม ได้แก่ กระบวนการดูดซับ (Adsorption) ซึ่งเป็นหนึ่งในวิธีทางกายภาพเชิงเคมีที่มีประสิทธิภาพสูง ในกระบวนการนี้สารปนเปื้อนในน้ำเสียจะถูกดูดซับไปเกาะอยู่บนผิวของวัสดุของแข็งที่เรียกว่า สารดูดซับ (Adsorbent) สารดูดซับที่มีการใช้งานในการบำบัดน้ำเสียในอุตสาหกรรมมีหลายชนิดทั้งที่เป็นสารอินทรีย์และอนินทรีย์ เช่น ซีโอไลต์ ถ่านกัมมันต์ ไลต์ซาน คาร์บอนกัมมันต์ เป็นต้น (Banat, I.M. et al., 1996, Meshko, V. et al., 2001, Martin, M.J. et al.,

2003) จากข้อมูลข้างต้นกลุ่มวิจัยจึงทำการศึกษาพัฒนาสารดูดซับจากวัตถุดิบธรรมชาติที่มีราคาถูกและมีแหล่งวัตถุดิบในประเทศไทย กล่าวคือ ดินเบนโตไนท์ (Bentonite) ซึ่งอยู่ในกลุ่มแร่ดินเหนียวสเมกไทต์ (Smectite) หรือมอนต์มอริลโลไนต์ (Montmorillonite) เนื่องจากแร่ดินเหนียวประเภทนี้มีลักษณะโครงสร้างเป็นชั้นๆ โดยในระหว่างชั้นจะมีไอออนบวก เช่น โซเดียม แคลเซียม แมกนีเซียม เหล็ก แทรกตัวอยู่ ซึ่งโครงสร้างลักษณะดังกล่าวทำให้ดินชนิดนี้มีความสามารถในการพองตัวในน้ำได้ดี และสามารถทำหน้าที่เป็นตัวดูดซับได้ อย่างไรก็ตามขนาดของช่องว่างระหว่างชั้นโครงสร้างของแร่ดินเหนียวนั้นมีขนาดเล็กมากประมาณ 1.3 นาโนเมตร จึงทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมของแร่ดินเหนียวไม่ค่อยสูง เนื่องจากสีย้อมที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมสิ่งทอส่วนใหญ่เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีขนาดโมเลกุลค่อนข้างใหญ่จึงแพร่เข้าไปภายในช่องว่างระหว่างชั้นโครงสร้างของแร่ดินเหนียวได้ไม่มากนัก

ในงานวิจัยที่ผ่านมากลุ่มวิจัยได้เสนอวิธีการปรับปรุงโครงสร้างของแร่ดินเหนียวชนิดโซเดียมมอนต์มอริลโลไนต์ (Sodium montmorillonite, Na⁺-MMT) ซึ่งได้จากแหล่งดินในจังหวัดลพบุรีด้วยสารประกอบอนินทรีย์จำพวกอะลูมิเนียมพอลิไฮดรอกซีแคตไอออน (Aluminium polyhydroxy cation) ซึ่งสามารถแทรกเข้าไประหว่างชั้นโครงสร้างของ MMT โดยกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนบวก (Cation exchange) กับ Na⁺ และเมื่อนำแร่ดินเหนียวดัดแปรโครงสร้างด้วยอะลูมิเนียมพอลิไฮดรอกซีแคตไอออนไปผ่านกระบวนการทางความร้อนจะทำให้อะลูมิเนียมพอลิไฮดรอกซีแคตไอออนนั้นเปลี่ยนเป็นอะลูมิเนียมออกไซด์ ก่อให้เกิดโครงสร้างที่มีช่องว่างใน 2 มิติอย่างถาวร ที่เรียกว่า โครงสร้างพิลลาร์ (Pillared structure) ซึ่งช่องว่างระหว่างชั้นโครงสร้างพิลลาร์จะมีขนาดกว้างกว่าแร่ดินเหนียวเริ่มต้น อย่างไรก็ตามขนาดช่องว่างของแร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมพิลลาร์ที่เตรียมได้ (Aluminum pillared montmorillonite, Alpill-MMT) ยังคงมีขนาดอยู่ในระดับนาโน (Nanoporous) นอกจากนี้แร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมพิลลาร์ยังมีปริมาตรรูพรุนและพื้นที่ผิวจำเพาะที่มากกว่าแร่ดินเหนียวเริ่มต้น จึงส่งผลให้แร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมพิลลาร์มีประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ได้ดียิ่งขึ้น โดยกระบวนการดูดซับของสารดูดซับของแร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมพิลลาร์ที่เตรียมได้จะเป็นการดูดซับทางเคมี ซึ่งสารดูดซับจะเกิดอันตรกิริยาทางเคมีกับสารที่ถูกดูดซับ การดูดซับประเภทนี้จะเกิดเฉพาะบนพื้นผิวรูพรุนและพื้นผิวภายนอกของสารดูดซับ และเมื่อพิจารณาถึงโครงสร้างของแร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมพิลลาร์ที่เตรียมได้ พบว่าอะลูมิเนียมออกไซด์ที่แทรกตัวอยู่ในแร่ดินเหนียวจะช่วยเพิ่มปริมาณหมู่ฟังก์ชันที่สามารถเกิดอันตรกิริยาทางเคมีกับโมเลกุลสีย้อม ทำให้กระบวนการดูดซับทางเคมีมีค่าสูงขึ้นได้ (Tepmatee P. and Siriphannon P., 2012, Tepmatee P. and Siriphannon P., 2013)

นอกจากข้อเด่นของโครงสร้างพิลลาร์ด้านการเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมดังกล่าวข้างต้นแล้ว สารประกอบอนินทรีย์อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ใช้อย่างช่วยทำให้โครงสร้างรูพรุนของแร่ดินเหนียวมีความคงตัว มีเสถียรภาพทางความร้อน ทนต่อความดันและสารเคมี และสามารถทำรีเจนเนอเรชันได้ด้วยกระบวนการที่ไม่ยุ่งยาก (Tepmatee P. and Siriphannon P., 2013) ดังนั้นการเลือกใช้สารประกอบ อนินท

รียในการดัดแปรโครงสร้างจึงมีข้อดีเหนือการใช้สารประกอบอินทรีย์ในการดัดแปรโครงสร้างดังที่เป็นที่นิยมในหลายๆ งานวิจัย

อย่างไรก็ตามจากการศึกษาของกลุ่มวิจัยพบว่าสารดูดซับจากแร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมฟิลาตาร์ที่เตรียมได้มีความสามารถในการกำจัดสีย้อมชนิดเบสิก (Basic dyes) ซึ่งเป็นสีย้อมชนิดประจุบวกได้ดีมาก ในขณะที่ความสามารถในการกำจัดสีย้อมชนิดแอซิด (Acid dyes) และสีย้อมชนิดรีแอกทีฟ (Reactive dyes) ซึ่งเป็นสีย้อมชนิดประจุลบได้น้อย ดังนั้นในงานวิจัยนี้กลุ่มวิจัยจึงสนใจที่จะพัฒนาประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมของแร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมฟิลาตาร์โดยการเจือด้วยคอปเปอร์ เนื่องจากมีรายงานผลการวิจัยหลายชิ้นกล่าวว่าไอออนของโลหะทรานซิชันจำพวกเหล็กและคอปเปอร์สามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันในการสลายตัวของสารประกอบอินทรีย์หลายชนิด เช่น ยาฆ่าแมลง ยาปราบศัตรูพืช และสีย้อม (Nerud F. et al., 2001; Kang S. et al., 2002; Kavitha V. and Palanivelu K., 2004; Kim J.K. et al., 2007; Schwingel de Oliveira I. et al., 2007; Valenzuela R. et al., 2008; Huang Y.H. et al., 2010; Caudo S. et al., 2007; Caudo S. et al., 2008; Dükkancı M. et al., 2010; Nichela D.A. et al., 2013)

จากที่กล่าวมาข้างต้นในงานวิจัยนี้จะศึกษาพัฒนาวิธีการเตรียมแร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมฟิลาตาร์เจือคอปเปอร์ โดยเลือกใช้วิธีการเจือคอปเปอร์หลัก 2 วิธี ได้แก่วิธีการดูดซับ (Adsorption process) และวิธีการฝังตัวแบบเปียชุ่ม (Incipient wetness impregnation) เนื่องจากวิธีการทั้งสองเป็นวิธีการอย่างง่ายที่สามารถทำได้ด้วยเครื่องมือพื้นฐานในห้องปฏิบัติการ โดยในวิธีการดูดซับแร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมฟิลาตาร์จะถูกแช่ในสารละลายเกลือของคอปเปอร์ ซึ่งไอออนของคอปเปอร์จะถูกดูดซับเข้าไปในโครงสร้างของแร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมฟิลาตาร์ ดังนั้นในวิธีนี้ปริมาณของไอออนคอปเปอร์ที่เจือในแร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมฟิลาตาร์จะถูกกำหนดด้วยความสามารถในการดูดซับด้วยแรงเชิงประจุและ/หรือการดูดซับทางกายภาพ ในขณะที่วิธีการฝังตัวแบบเปียชุ่มนั้นสารละลายเกลือของคอปเปอร์ที่กำหนดความเข้มข้นและปริมาณที่แน่นอนจะถูกหยดลงบนแร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมฟิลาตาร์ที่แห้งจนเกิดสภาวะเปียชุ่ม แล้วจึงนำไปอบแห้งเพื่อกำจัดตัวทำละลาย ดังนั้นในวิธีนี้ปริมาณของไอออนคอปเปอร์ที่เจือในแร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมฟิลาตาร์สามารถกำหนดให้มีค่าที่แน่นอนได้ขึ้นกับปริมาณของสารละลายที่ใช้ จากนั้นแร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมฟิลาตาร์เจือคอปเปอร์ที่เตรียมได้จะถูกนำไปเผาแคลไซน์ แล้วนำไปตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคต่างๆ เพื่อวิเคราะห์ผลของสภาวะที่ใช้ในการเจือคอปเปอร์ต่อลักษณะโครงสร้างของแร่ดินเหนียวที่เตรียมได้ และนำไปทดสอบความสามารถในการกำจัดสีย้อมในระบบการดูดซับแบบกะเปรียบเทียบกับระบบการกำจัดด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน

แร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมฟิลาตาร์เจือคอปเปอร์ที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้ยังจัดเป็นสารดูดซับที่มีรูปพรุนระดับนาโนเมตรและเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะของแข็ง เมื่อนำแร่ดินเหนียวนี้ไปใช้ในระบบบำบัดน้ำเสีย จะสามารถแยกแร่ดินเหนียวออกจากสารละลายสีย้อมภายหลังกระบวนการบำบัดได้ง่ายและน่าจะสามารถทำรีเจนเนอเรชันกลับมาใช้ใหม่ได้ จากลักษณะเด่นดังกล่าวจึงมีความเป็นไปได้ที่

จะนำแร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมฟิลาท์เจ็คอปเปอร์ไปประยุกต์ใช้ได้จริงในอุตสาหกรรม นอกจากนี้คอปเปอร์จัดเป็นสารอีกชนิดหนึ่งที่มีสมบัติการต้านเชื้อแบคทีเรียเช่นเดียวกับซิลเวอร์ แต่มีราคาถูกกว่า ดังนั้นการเจ็คอปเปอร์เข้าไปในโครงสร้างของแร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมฟิลาท์จะช่วยเพิ่มสมบัติเด่นอีกประการหนึ่งให้แร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมฟิลาท์

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. ศึกษาและพัฒนาวิธีการอย่างง่ายในการเจ็คอปเปอร์ในแร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมฟิลาท์ที่มีรูพรุนขนาดนาโน
2. ศึกษาความสามารถและประสิทธิภาพของแร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมฟิลาท์เจ็คอปเปอร์ในการกำจัดสีข้อมในระบบน้ำเสียจำลอง

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. ศึกษาวิธีการเจ็คอปเปอร์ในแร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมฟิลาท์ที่มีรูพรุนขนาดนาโน ได้แก่ วิธีการดูดซับและวิธีการฝังตัวแบบเอ็บซุ่ม
2. ศึกษาผลของปริมาณคอปเปอร์ที่ใช้ในการเจ็คด้วยวิธีฝังตัวแบบเอ็บซุ่มต่อโครงสร้างของแร่ดินเหนียวที่เตรียมได้
3. ตรวจสอบคุณสมบัติของแร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมฟิลาท์เจ็คอปเปอร์ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคต่างๆ
4. ศึกษาผลของปัจจัยต่างๆต่อความสามารถและประสิทธิภาพของแร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมฟิลาท์เจ็คอปเปอร์ในการกำจัดสีข้อมในระบบน้ำเสียจำลอง
5. ทดสอบสมบัติการต้านทานเชื้อแบคทีเรียของแร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมฟิลาท์เจ็คอปเปอร์ที่เตรียมได้

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ด้านวิชาการ สามารถนำผลงานวิจัยไปเสนอในการประชุมวิชาการระดับนานาชาติ และ/หรือ ส่งผลงานวิจัยไปตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติได้ออย่างน้อย 1 เรื่อง
2. ด้านนโยบาย สามารถจัดการและควบคุมมลพิษทางน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ ก่อให้เกิดการพัฒนาคุณภาพสิ่งแวดล้อมอย่างยั่งยืน
3. ด้านเศรษฐกิจ/พาณิชย์ สามารถผลิตสารดูดซับที่มีประสิทธิภาพสูงจากวัตถุดิบที่มีราคาถูก หาได้ในประเทศ จึงช่วยลดค่าใช้จ่ายในการบำบัดน้ำเสียแก่ผู้ประกอบการ
4. ด้านสังคมและชุมชน ช่วยปัญหามลพิษทางน้ำ ก่อให้เกิดคุณภาพชีวิตที่ดีขึ้นของประชากร

หน่วยงานที่นำผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์

- กรมโรงงานอุตสาหกรรม กระทรวงอุตสาหกรรม
- โรงงานอุตสาหกรรมฟอกย้อม พิมพ์ผ้า และแต่งสำเร็จ

บทที่ 2

แนวคิด ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม

2.1 แนวคิดและทฤษฎี

วิธีการบำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมสิ่งทอสามารถทำได้หลายวิธี การบำบัดโดยใช้สารดูดซับ (Adsorbent) เป็นหนึ่งในวิธีการบำบัดทางกายภาพเชิงเคมี (Physicochemical method) ที่มีกระบวนการไม่ซับซ้อน ง่ายต่อการควบคุม และมีประสิทธิภาพดี (Robinson T. et al., 2001; Slokar Y.M. et al., 1998) การดูดซับเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดจากความสามารถของสารดูดซับในการดึงอะตอมหรือโมเลกุลของสารที่อยู่ในของเหลวหรือก๊าซให้มาเกาะติดบนพื้นผิว กลไกการดูดซับสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภท (Elaine M.M., 2001) ได้แก่

- การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption or Physisorption) เป็นการดูดซับที่มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลไม่สูง ส่วนมากเป็นแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals' force) และแรงไฟฟ้าสถิต (Electrostatic force) ในการดูดซับทางกายภาพนี้โมเลกุลของตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) จะถูกยึดจับทางกายภาพกับสารดูดซับที่บริเวณใดก็ได้ทั้งบริเวณผิวหน้า ภายในรูพรุน หรือระหว่างตัวถูกดูดซับกับตัวถูกดูดซับ แต่โดยส่วนใหญ่แล้วจะเป็นการเกิดระหว่างโมเลกุลของตัวถูกดูดซับกับตัวถูกดูดซับมากกว่า โดยการดูดซับแบบนี้เป็นการดูดซับที่เกิดได้หลายชั้น (Multilayer adsorption)

- การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption or Chemisorption) เป็นการดูดซับที่มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลที่สูงมาก ซึ่งพันธะที่เกิดขึ้นในการดูดซับลักษณะนี้ได้แก่ พันธะโควาเลนต์ (Covalent bond) หรือ พันธะไอออนิก (Ionic bond) การดูดซับทางเคมีนี้เกิดขึ้นเฉพาะบริเวณผิวหน้าของตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับเท่านั้น โดยการดูดซับจะเกิดเพียงชั้นเดียว (Monolayer adsorption)

Kenneth E. และคณะได้รวบรวมสารดูดซับที่มีความสามารถในการดูดซับโมเลกุลประเภทต่างๆ ไว้หลายชนิด ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภทหลัก (Kenneth E. et al., 1992) ได้แก่

1. ประเภทสารอนินทรีย์ เช่น แร่ดินเหนียวชนิดต่างๆ แมกนีเซียมออกไซด์ ถ่านกระดูก (Bone char) และซิลิกาัมมันต์ (Activated silica) สารธรรมชาติเหล่านี้มักมีพื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ 50-200 ตารางเมตร/กรัม แต่สารสังเคราะห์อาจมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงมาก อย่างไรก็ตามสารประเภทนี้มีข้อเสียคือ มีความสามารถในการดูดซับอะตอมหรือโมเลกุลได้เพียงไม่กี่ชนิด ทำให้การใช้ประโยชน์จากสารดูดซับประเภทสารอนินทรีย์มีจำกัด

2. ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) เป็นสารดูดซับที่ดีเนื่องจากมีพื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ 600 – 1000 ตารางเมตรต่อกรัม ถ่านกัมมันต์ที่ใช้และเสื่อมสภาพแล้วสามารถนำไปรีเจนเนอเรชันและนำกลับมาใช้ได้ใหม่ แต่มีข้อเสียคือ การทำรีเจนเนอเรชัน ต้องเผาไหม้ที่อุณหภูมิสูงมาก ทำให้สิ้นเปลืองค่าใช้จ่าย

3. ประเภทสารอินทรีย์สังเคราะห์ ได้แก่ สารแลกเปลี่ยนไอออนชนิดพิเศษที่สังเคราะห์ขึ้น เพื่อกำจัดสารอินทรีย์ต่างๆ เช่น เรซินแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange resin) มีพื้นที่จำเพาะประมาณ 300–500 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งต่ำกว่าของถ่านกัมมันต์ แต่มีข้อดีคือสามารถรีเจนเนอเรชันได้ง่าย และรีเจนเนอเรนต์มักเป็นสารราคาถูก เช่น เกลือแกง

- สารดูดซับจากแร่ดินเหนียว

แร่ดินเหนียวเป็นแร่ทุติยภูมิเกิดจากการผุพังของหิน โดยทั่วไปอนุภาคมีขนาดเล็กมากระดับไมโครเมตรถึงนาโนเมตร มีธาตุอะลูมิเนียม ซิลิกอน และออกซิเจนเป็นองค์ประกอบหลักทางเคมี แร่ดินเหนียวเป็นสารประกอบจำพวกแอนไฮดรอะลูมิเนียมซิลิเกตส่วนใหญ่มีลักษณะเป็นแผ่น แร่ดินเหนียวสามารถจำแนกประเภทได้หลายแบบขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณของธาตุที่เป็นองค์ประกอบ ลักษณะโครงสร้างผลึก หนึ่งในกลุ่มแร่ดินเหนียวที่ถูกพัฒนาและนำมาประยุกต์ใช้งานมากที่สุดในด้านนาโนเทคโนโลยี ได้แก่ แร่ดินเหนียวในกลุ่มสเมค-ไทต์ ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเกิดจากการเรียงซ้อนกันของชั้นอะลูมินาออกทระฮีดรอลที่ถูกประกบอยู่ตรงกลางระหว่างชั้นของซิลิเกตเตตระฮีดรอล จากโครงสร้างลักษณะดังกล่าวทำให้ประจุสุทธิของผลึกเป็นลบ ดังนั้นในระหว่างชั้นผลึกจะมีไอออนบวกของธาตุโลหะ เช่น โซเดียม แคลเซียม โพแทสเซียม แมกนีเซียมและเหล็กแทรกอยู่ เพื่อให้เกิดสมดุลของประจุซึ่งไอออนบวกที่แทรกอยู่ระหว่างชั้นผลึกสามารถเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนกับไอออนบวกชนิดอื่นที่อยู่นอกโครงสร้างได้ ดังนั้นแร่ดินเหนียวในกลุ่มสเมค-ไทต์จึงสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการกำจัดสารปนเปื้อนที่มีประจุบวกจากน้ำทิ้งได้ (Harris R.G. et al., 2001; Ho Y.S. et al., 2001; Gurses A. et al., 2004) มอนต์มอริลโลไนต์ (Montmorillonite, MMT) เป็นหนึ่งในแร่ดินเหนียวในกลุ่ม สเมค-ไทต์ที่ได้รับความนิยมในการนำมาดัดแปรโครงสร้างและสามารถนำมาใช้เป็นสารดูดซับได้ แหล่งวัตถุดิบหนึ่งที่มีองค์ประกอบหลักเป็นมอนต์-มอริลโลไนต์ คือ ดินเบนโทไนท์ (Bentonite) ซึ่งแหล่งดินเบนโทไนท์ที่สำคัญในประเทศไทยคือจังหวัดลพบุรีและกาญจนบุรี

- แร่ดินเหนียวฟิลลาร์

แร่ดินเหนียวสามารถดัดแปรโครงสร้างได้ด้วยการสอดแทรกด้วยสารประกอบอินทรีย์หรืออินทรีย์เข้าไปในระหว่างโครงสร้างของชั้นซิลิเกตเคลย์ โดยเกิดการแลกเปลี่ยนแคตไอออนกับแคตไอออนที่อยู่ภายในระหว่างชั้นเคลย์ เช่น โซเดียม และ แคลเซียม เป็นต้น เมื่อให้ความร้อนแก่ไอออนที่อยู่ภายในโครงสร้าง จะทำให้ไอออนนั้นเปลี่ยนโครงสร้างเป็นสารประกอบที่มีความคงตัวถาวรที่แทรกตัวค้ำจุนโครงสร้างของชั้นแร่ดินเหนียว เกิดเป็นช่องว่างรูพรุนขนาดเล็กใน 2 มิติ เรียกว่า โครงสร้างฟิลลาร์ (Pillared structure) ทำให้แร่ดินเหนียวมีช่องว่างระหว่างชั้น ปริมาตรรูพรุน และพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในกระบวนการกระตะไลชีส การดูดซับ และกระบวนการแยก ตัวอย่างของสารที่สามารถเกิดเป็นฟิลลาร์ภายในโครงสร้าง เช่น อะลูมิเนียม คลอโรไฮเดรต (Aluminium chlorohydrate) อะลูมิเนียมพอลิไฮดรอกซีแคตไอออน (Aluminium polyhydroxycation) เป็นต้น (Cool P. and Vansant E.F., 2004)

- การกำจัดสารอินทรีย์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันทางแสง

ปฏิกิริยาออกซิเดชันทางแสง (Photo-oxidation) เป็นปฏิกิริยาที่สามารถกำจัดสารมลพิษอินทรีย์ได้ โดยใช้แสงอัลตราไวโอเลต (Ultraviolet) เพื่อก่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Petersen D. et al., 1988) อย่างไรก็ตามวิธีนี้ยังมีข้อจำกัด คือ

1. สารมลพิษอินทรีย์ที่ต้องการกำจัดต้องดูดกลืนแสง อีกทั้งปฏิกิริยาออกซิเดชันทางแสงนั้นมีความจำเพาะเจาะจงในการเกิดปฏิกิริยาต่ำ หากในระบบที่ต้องการกำจัดมีสารอินทรีย์หลายชนิดจะเกิดการแข่งกัน โดยสารอินทรีย์ที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาทางแสงจะเกิดการสลายตัวก่อน

2. สารผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันทางแสงนั้นมีความหลากหลาย ซับซ้อนแตกต่างกันไปในแต่ละระบบ ซึ่งอาจก่อให้เกิดความยุ่งยากในการบำบัดมากขึ้น

3. แสงอัลตราไวโอเลตที่ถูกปล่อยออกจากแหล่งกำเนิดแสง จะถูกดูดซับและก่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีได้เพียงบางส่วน เป็นผลให้เกิดปฏิกิริยาเคมีด้วยแสงเป็นไปอย่างช้าๆ

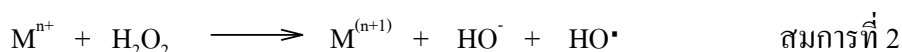
ในการเกิดปฏิกิริยาเคมีด้วยแสง (Photochemical reaction) ของระบบที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย โมเลกุลของน้ำจะเกิดแตกพันธะเนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างแสงกับโมเลกุลของน้ำ (Photolysis) ก่อให้เกิดเป็นอนุมูลอิสระ ดังแสดงในสมการที่ 1



ซึ่งอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจะส่งผลให้ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาออกซิเดชันทางแสงที่ก่อให้เกิดการสลายตัวของสารอินทรีย์เพิ่มสูงขึ้น อย่างไรก็ตามปฏิกิริยานี้จะเกิดอนุมูลอิสระจำนวนน้อย แต่เกิดสารมัธยันตร์เป็นจำนวนมาก การเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาข้างต้นสามารถทำได้โดยการเติมสารออกซิแดนท์ (Oxidants) เช่น ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โอโซน เกลือของโลหะ เป็นต้น ซึ่งจะเรียกระบบนี้ว่า กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง (Advanced oxidation process, AOP)

- ปฏิกิริยาเฟนทอนและปฏิกิริยาเฟนทอนเชิงแสง

ปฏิกิริยาเฟนทอน (Fenton reaction) ถูกค้นพบโดย Fenton H. ในปี 1894 และใน 40 ปีต่อมา Haber F. และ Weiss J. ได้มีการเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาเฟนทอน ซึ่งจากกลไกแสดงให้เห็นว่าในปฏิกิริยาเฟนทอนมีการสร้างสารอนุมูลอิสระไฮดรอกซิล (Hydroxyl radical, $\text{HO}^\bullet$) ซึ่งเป็นสารออกซิแดนท์ที่มีประสิทธิภาพในปฏิกิริยาการสลายตัวของสารอินทรีย์ ซึ่งการเกิด $\text{HO}^\bullet$ ดังแสดงในสมการที่ 2

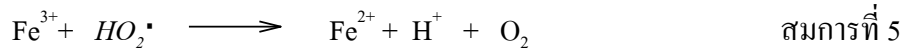
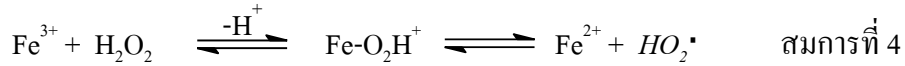
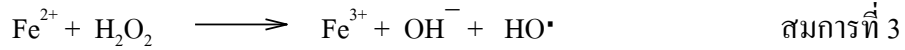


(ซึ่ง M เป็นโลหะทรานซิชัน เช่น Fe หรือ Cu)

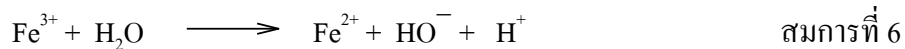
ปฏิกิริยาเฟนทอนส่วนใหญ่นิยมใช้ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (เฟนทอนรีเอเจนต์) เนื่องจาก H_2O_2 มีราคาถูก ส่วนเหล็กเป็นธาตุที่พบมากและหาง่าย ซึ่งการละลายของ Fe^{2+} และ Fe^{3+} เพื่อเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับ H_2O และ $\text{HO}^\bullet$ ขึ้นกับค่า pH ในกรณีที่ไม่มีแสงและลิแกนด์ชนิดอื่นที่ไม่ใช่น้ำ การสลายตัว

ของ H_2O_2 ในสารละลายกรดจะก่อให้เกิดไฮดรอกซีเปอร์ออกซิล (Hydroxyperoxy ; $\text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^-$) และ $\text{HO}^\bullet$

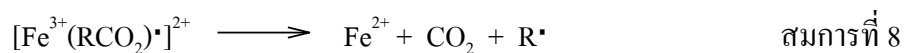
ตัวอย่างปฏิกิริยาเฟนทอนในสารละลายกรดจะมีกลไกดังแสดงในสมการที่ 3 - 5



การทำปฏิกิริยาเฟนทอนในสถานะที่มีแสงอัลตราไวโอเลต จะสามารถเร่งปฏิกิริยาได้อย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งจะเรียกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นว่า ปฏิกิริยาเฟนทอนเชิงแสง (Photo-Fenton reaction) โดยปกติปฏิกิริยาเฟนทอนจะสิ้นสุดลงเมื่อ Fe^{2+} เปลี่ยนเป็น Fe^{3+} จนหมดดังแสดงในสมการที่ 3 อย่างไรก็ตาม เราสามารถเพิ่มความสามารถในการออกซิไดซ์ของปฏิกิริยาเฟนทอนได้ด้วยแสงอัลตราไวโอเลต และ/หรือแสงอัลตราไวโอเลตร่วมกับแสงที่ตามองเห็นได้ ซึ่งจะเป็นผลให้ปริมาณสารอินทรีย์ในน้ำเสียที่นำมาบำบัดลดลงอย่างมีประสิทธิภาพ เนื่องจากแสงจะช่วยในการสลายตัวของสารอินทรีย์และการเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยเปลี่ยน Fe^{3+} กลับไปเป็น Fe^{2+} นอกจากนี้ยังทำให้เกิด $\text{HO}^\bullet$ ใหม่จาก H_2O_2 ดังแสดงในสมการที่ 6



สมการอื่นๆที่เกี่ยวข้องกับกลไกการเกิดของ $\text{HO}^\bullet$ ในการดูดกลืนแสงของเฟนทอน จะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน เช่น $[\text{Fe}^{3+}(\text{OH})^\bullet]^{2+}$ และ $[\text{Fe}^{3+}(\text{RCO}_2)^\bullet]^{2+}$ ดังแสดงในสมการที่ 7 - 8



สมการแรกแสดงถึงการเกิด $\text{HO}^\bullet$ ที่มากขึ้นและสมการที่สองแสดงถึงการลดลงของสารอินทรีย์ โดยส่งผลให้ค่า Total Organic Carbon (TOC) ในระบบลดลงเนื่องจากเกิด decarboxylation ของสารมัธยันตร์ของกรดอินทรีย์โดยกระบวนการเฟนทอนเชิงแสง จะเห็นว่ากระบวนการเฟนทอนเชิงแสงทำให้อัตราการสลายตัวของสารอินทรีย์เพิ่มขึ้น

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1. การกำจัดสีด้วยแร่ดินเหนียว

Ozcan A.S. และคณะ (Ozcan A.S. et al., 2004) ได้ทำการศึกษาการดูดซับสีแอซิดบลู 193 (AB 193) ด้วยโซเดียมเบนโทไนต์ (Na-bentonite) และเบนโทไนต์ที่ดัดแปรโครงสร้างด้วยโคเคซิลไตรเมทิลแอมโมเนียม โบรไมด์ (DTMA-bentonite) โดยทำการดูดซับที่อุณหภูมิคงที่ พบว่าความสามารถในการดูดซับของ DTMA-bentonite มีค่าสูงกว่าของ Na-bentonite โดยการดูดซับเกิดขึ้นได้ดีเมื่อใช้สารละลายสี

ที่มีค่า pH เท่ากับ 1.5 และอุณหภูมิในการดูดซับที่ 20 °C อย่างไรก็ตาม Na-bentonite และ DTMA-bentonite ที่เตรียมได้มีราคาค่าจึงมีความเหมาะสมที่จะเป็นตัวเลือกในการกำจัดสีข้อมบำบัดจากน้ำเสีย Boubberka Z. และคณะ (Boubberka Z. et al., 2005) ได้ทำการศึกษาการดูดซับสารละลายสี Supranol Yellow 4GL ด้วยเบนโทไนด์ที่ดัดแปรโครงสร้าง 3 ชนิดคือ เบนโทไนด์ที่เกิดการแลกเปลี่ยนกับโซเดียม (BNa^+) เบนโทไนด์ที่ดัดแปรโครงสร้างด้วยไฮดรอกซีอะลูมินิกพอลิแคดไอออน (Hydroxyaluminic polycation, BP) และ เบนโทไนด์ที่ดัดแปรโครงสร้างด้วยสารลดแรงตึงผิวอัลคิลเลตพอลิเอทิลีนออกไซด์ (Alkylated polyethylene oxide surfactant, BPS) จากการศึกษาการดูดซับสีข้อม ที่ความเข้มข้นของสารละลายสีข้อม 100 มิลลิกรัม/ลิตร และตัวดูดซับที่ใช้คือ 1 กรัม/ลิตร พบว่า BNa^+ สามารถกำจัดสีข้อมได้ 37% ภายในเวลา 45 นาที BP กำจัดสีข้อมได้ 60 % ภายใน 30 นาที ในขณะที่ BPS สามารถกำจัดสีข้อมได้ดีที่สุดคือ 99 % ภายในเวลา 15 นาที เมื่อพิจารณาถึงปริมาณของตัวดูดซับพบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณของตัวดูดซับ BNa^+ มีเปอร์เซ็นต์การดูดซับสีลดลง ส่วน BP และ BPS เปอร์เซ็นต์การดูดซับสีข้อมเพิ่มขึ้นเมื่อค่า pH ลดลงเป็นผลให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้น และเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับสูงขึ้นความสามารถในการดูดซับสีข้อมของ BP และ BPS จะเพิ่มขึ้นในขณะที่ความสามารถในการดูดซับของ BNa^+ จะลดลง และผลการทดสอบสมมูลการดูดซับสี Supranol Yellow 4GL พบว่า BP และ BPS สอดคล้องกับสมการของ Langmuir ส่วน BNa^+ สอดคล้องกับสมการของ Freundlich

Baskaralingam P. และคณะ (Baskaralingam P. et al., 2006) ได้ทำการศึกษาการดูดซับสีข้อมด้วยออร์แกนobenโทไนด์ ซึ่งสีข้อมที่ใช้ในการดูดซับคือสีแอซิดเรด 151 (AR151) สภาวะที่ใช้ในการศึกษา คือ สารละลายสีข้อมที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน ปริมาณตัวดูดซับ และพีเอชของสารละลายสีข้อม โดยทำการดัดแปรโครงสร้างเบนโทไนด์ด้วยสารลดแรงตึงผิว 2 ชนิดคือ ซิดิลไดเมทิลเบนซิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (CDBA) และ ซิดิลไพริดิเนียมคลอไรด์ (CP) ทำการวิเคราะห์เคลย์ที่ดัดแปรโครงสร้างโดยใช้ XRD และ FTIR ผลของการทดลองพบว่า จะดูดซับได้ดีที่พีเอชเป็นกรด ความสามารถในการดูดซับสูงสุดของเบนโทไนด์ที่ดัดแปรโครงสร้างด้วย CDBA และ CP คือ 357.14 และ 416.66 มิลลิกรัม/กรัม ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าเบนโทไนด์ที่ดัดแปรโครงสร้างสามารถใช้เป็นตัวดูดซับในการกำจัดสีจากสีข้อมสิ่งทอได้ดี

Wang L. และ Wang A. (Wang L. and Wang A., 2008) ได้ทำการศึกษาสมบัติการดูดซับสีข้อมคองโกเรด (CR) ด้วย มอนต์มอริลโลไนด์ (MMT) ที่ดัดแปรโครงสร้างด้วยออกทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (OTAB) โดเดซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (DTAB) เซตทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) และสเตียริลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (STAB) โดยปัจจัยที่ทำการศึกษาในการดูดซับสีข้อมคือ ค่า pH ของสารละลายสีข้อมในช่วง 4 – 9 อุณหภูมิในการดูดซับที่ 30 40 และ 50 °C ระยะเวลาที่ใช้ในการดูดซับ และความเข้มข้นของสารละลายสีข้อม จากการศึกษาพบว่า ความสามารถในการดูดซับสารละลายสีข้อมของ CTAB-MMT สูงที่สุดคือ 229 มิลลิกรัม/ลิตร สำหรับความสามารถในการดูดซับสีข้อมของ OTAB-MMT DTAB-MMT และ STAB-MMT คือ 31.1 83.6 และ 127 มิลลิกรัม/กรัม

ตามลำดับ ความสามารถในการดูดซับสีจะลดลงเมื่อค่า pH และความเข้มข้นของสารละลายสีเพิ่มขึ้น แต่เมื่ออุณหภูมิและระยะเวลาที่ใช้ในการดูดซับเพิ่มขึ้นความสามารถในการดูดซับจะเพิ่มขึ้นด้วย เมื่อศึกษาไอโซเทอมของการดูดซับของ CTAB-MMT พบว่าเป็นแบบ Langmuir isotherm

Monvisade P. และ Siriphannon P. (Monvisade P. and Siriphannon P., 2009) ได้ทำการศึกษาการเตรียมมอนต์มอริลโลไนต์อินเตอร์คาเลตด้วยไคโตซาน (Chi-MMT) โดยนำโซเดียมมอนต์มอริลโลไนต์ (Na^+ -MMT) มาผสมกับสารละลายไคโตซานที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง การอินเตอร์คาเลตเกิดขึ้นโดยการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างโซเดียมไอออนกับหมู่เอมีนที่ถูกโปรโตเนตของไคโตซาน เป็นผลให้ระยะห่างระหว่างระนาบ 001 (d_{001}) ขยายจาก 1.42 นาโนเมตร ของ Na^+ -MMT เป็น 2.21 นาโนเมตร ของ Chi-MMT ปริมาณไคโตซานใน Chi-MMT วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA มีค่าประมาณ 17 %โดยน้ำหนัก ในการศึกษาเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับสีของระหว่าง Chi-MMT สารตั้งต้น Na^+ -MMT และไคโตซานใช้สีย้อมแคตไอออนิก 3 ชนิด คือเบสิกบลู 9 (BB9) เบสิกบลู 66 (BB66) และเบสิกเยลโล 1 (BY1) Chi-MMT แสดงค่าความสามารถในการดูดซับสีสูงสุด โดยมีค่าอยู่ในช่วง 46 – 49 มิลลิกรัม/กรัม ซึ่งเทียบเท่าเป็นค่าการกำจัดสีในช่วง 92 – 99 %โดยน้ำหนัก ความสามารถในการดูดซับสีของเบสิกของ Chi-MMT มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีเพิ่มขึ้น ความสามารถในการดูดซับสีที่เพิ่มขึ้นของ Chi-MMT เป็นผลเนื่องมาจากไคโตซานที่อินเตอร์คาเลตในโครงสร้างของมอนต์มอริลโลไนต์ทำให้ขนาดช่องว่างในโครงสร้างมีขนาดกว้างขึ้น โมเลกุลของสีจึงแพร่เข้าไปในโครงสร้างได้ง่ายขึ้น อีกทั้งยังเกิดอันตรกิริยาจับสีย้อมไว้ในโครงสร้าง จากผลดังกล่าวแสดงถึงความเป็นไปได้ในการใช้ Chi-MMT เป็นตัวดูดซับสีเบสิก

2. การเตรียมแร่ดินเหนียวฟิลลาร์และการกำจัดสีด้วยแร่ดินเหนียวฟิลลาร์

Maes N. และ Vansant E.F. (Maes N. and Vansant E.F. 1995) ได้ศึกษาเหล็กออกไซด์ฟิลลาร์มอนต์-มอริลโลไนต์ (Fe_2O_3 -pillared montmorillonite) ที่เตรียมจากสารประกอบเชิงซ้อน Fe(III)-acetato กับโซเดียม มอนต์มอริลโลไนต์ โดยทำการวิเคราะห์เหล็กออกไซด์ฟิลลาร์มอนต์มอริลโลไนต์ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค FTIR ซึ่งจะทำให้ทราบลักษณะของฟิลลาร์ก่อน ระหว่างและหลังกระบวนการฟิลลาร์ โดยข้อมูลที่ได้จากเทคนิค FTIR ในช่วง mid-IR ทำให้ทราบองค์ประกอบของ acetato และในช่วง far-IR ทำให้ทราบองค์ประกอบ triangular M_2O จากนั้นทำการวิเคราะห์ด้วย Thermogravimetric analysis (TGA) เพื่อหาเปอร์เซ็นต์ของ Acetyl และวิเคราะห์ด้วยเทคนิค electron probe micro analysis (EPMA) เพื่อหาเปอร์เซ็นต์ของเหล็ก พื้นที่ผิวจำเพาะและความเป็นรูพรุน (Porosity) ของเหล็กออกไซด์ฟิลลาร์มอนต์มอริลโลไนต์วิเคราะห์โดยนำไปดูดซับแก๊สไนโตรเจน จากผลการทดลองพบว่า ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเหล็ก ทำให้เกิดโครงสร้างคล้ายพอลิเมอร์ของ Poly Fe-oxyhydroxide โดยสารละลายที่ได้เป็นสารละลายใสเข้ากันได้ดี โดย Fe-oxyhydroxide จะทำให้มอนต์มอริลโลไนต์เกิดการหลุดออกของโครงสร้าง (Delaminated) และเมื่อทำการแคลไซน์แล้วโครงสร้างจะเกิดรูพรุนระดับเมโซ

Salerno P. และ Mendioroz S. (Salerno P. and Mendioroz S., 2002) ได้ทำการเตรียมอะลูมิเนียมฟิลาท์มอนต์มอริลโลไนต์จากสารแขวนลอยเคลย์ที่มีความเข้มข้น 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยการนำไฮดรอกซีแคตไอออนแทรกเข้าไปในระหว่างชั้นเคลย์ โดยใช้อัตราส่วนของอะลูมิเนียมต่อเคลย์เท่ากับ 5, 10 และ 30 มิลลิ-ควิวาเลนต์/100 กรัมของเคลย์ จากผลวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าฟิลาท์เคลย์ที่เตรียมได้จะมีช่องว่างระหว่างชั้นเท่ากับ 18.1 Å และฟิลาท์เคลย์ที่ใช้อัตราส่วนของอะลูมิเนียมต่อเคลย์เท่ากับ 10 มิลลิควิวา-เลนต์/100 กรัมของเคลย์ จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงที่สุดคือ 322 ตารางเมตร/กรัม เมื่อนำอะลูมิเนียมฟิลาท์มอนต์-มอริลโลไนต์ที่เตรียมได้ไปศึกษาการดูดซับแอมโมเนียพบว่าฟิลาท์เคลย์ที่ใช้อัตราส่วนของอะลูมิเนียมต่อเคลย์เท่ากับ 30 มิลลิควิวาเลนต์/100 กรัมของเคลย์ มีค่าความสามารถในการดูดซับสูงที่สุด

Jiang J.Q. และ Zeng Z. (Jiang J.Q. and Zeng Z., 2003) ได้ทำการศึกษาผลของชนิดเคลย์ (มอนต์-มอริลโลไนต์ K10 และ KSF) และสถานะที่ใช้ในการดัดแปรที่มีผลต่อโครงสร้างและความสามารถในการดูดซับของเคลย์ทั้งที่ยังไม่ได้ดัดแปรและเคลย์ที่ดัดแปรด้วยสารละลายอะลูมิเนียม/เหล็ก (Al/Fe) สารลดแรงตึงผิวเฮกซะเดค-ซิลไตรเมทิลแอมโมเนียม (HDTMA) และสารผสมของ Al/Fe กับ HDTMA โดยใช้ XRD วิเคราะห์โครงสร้างของเคลย์และเคลย์ที่ดัดแปรพบว่า หลังจากการดัดแปรช่องว่างระหว่างชั้นของเคลย์ไม่คงที่ ขึ้นอยู่กับชนิดของเคลย์และสถานะที่ใช้ในการดัดแปร โดยเคลย์ชนิด KSF ที่ดัดแปรจะมีช่องว่างระหว่างชั้นใหญ่กว่า K10 เมื่อพิจารณาความสามารถในการดูดซับของเคลย์แต่ละชนิดจากการดูดซับสิ่งเจือปนพวกสารอินทรีย์ เช่น ฟีนอล และพวกสารอนินทรีย์ เช่น ทองแดง พบว่าเคลย์ที่ดัดแปรด้วย Al/Fe สามารถดูดซับสิ่งเจือปนพวกสารอนินทรีย์ได้ดี ในขณะที่เคลย์ที่ดัดแปรด้วยสารลดแรงตึงผิว HDTMA ดูดซับสิ่งเจือปนพวกสารอินทรีย์ได้ดี ส่วนเคลย์ที่ดัดแปรด้วยสารผสมของ Al/Fe กับ HDTMA ดูดซับได้ดีทั้งสิ่งเจือปนสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ เมื่อพิจารณาผลของชนิดของเคลย์พบว่าความสามารถในการดูดซับของเคลย์ KSF ที่ดัดแปรมีความสามารถในการดูดซับสูงกว่า K10 ที่ดัดแปร โดยอัตราส่วนระหว่างโลหะ:สารลดแรงตึงผิว:เคลย์ (มิลลิโมล:มิลลิโมล:กรัม) มีผลต่อความสามารถในการดูดซับซึ่งพบว่าอัตราส่วน 2 : 0.5-1 : 1 เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมที่สุดที่ใช้ในการกำจัดสิ่งเจือปนทั้งสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์

Kloprogge J.T. และคณะ (Kloprogge J.T. et al., 2005) ได้สรุปการศึกษาการดัดแปรโครงสร้างของแร่ดินเหนียวด้วยสารเชิงซ้อนอนินทรีย์ ซึ่งเมื่อนำไปผ่านกระบวนการทางความร้อนจะทำให้โครงสร้างรูปพรุน 2 มิติที่กว้างขึ้นอย่างถาวร เรียกว่า แร่ดินเหนียวฟิลาท์ (PILC) สารตั้งต้นที่ใช้ในการสร้างโครงสร้างฟิลาท์มีด้วยกันหลายชนิด ได้แก่ Al, Zr, Ti, Fe, Cr, Ga, V, Si และสารผสมของ Fe/Al, Ga/Al, Si/Al, Zr/Al และจากข้อมูลงานวิจัยต่างๆ พบว่าแร่ดินเหนียวฟิลาท์มีสมบัติความเป็นกรดใกล้เคียงกับซีโอไลต์ ดังนั้นแร่ดินเหนียวฟิลาท์จึงถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชจำพวกน้ำมันคาโนลา น้ำมันปาล์ม และน้ำมันดอกทานตะวัน

Yuan P. และคณะ (Yuan P. et al., 2006) ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์และลักษณะของเหล็กฟิล-ลาร์เคลย์ที่มีโครงสร้างรูพรุนระดับเมโซและไมโคร (Meso-microporous) โดยปกติโครงสร้างของเคลย์จะมีระยะห่างระหว่างชั้นเคลย์น้อยจึงมีรูพรุนระดับไมโคร แต่เมื่อนำมาปรับปรุงด้วยเหล็กฟิลลาร์จะทำให้โครงสร้างรูพรุนระดับเมโซและไมโคร เป็นผลให้ช่องว่างระหว่างชั้นของเคลย์กว้างขึ้น การดัดแปรโครงสร้างมอนต์มอริลโลไนต์ทำโดยผสมมอนต์มอริลโลไนต์กับสารละลายเฟอร์ริกไนเตรทในสถานะเบส โดยกำหนดให้อัตราส่วนโมลของ Fe:Clay เท่ากับ 10 มิลลิโมล/กรัม เมื่อนำมอนต์มอริลโลไนต์ที่ดัดแปรโครงสร้างไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับก๊าซ พบว่ามีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุดเท่ากับ 215.7 ตารางเมตร/กรัม และปริมาตรรูพรุนใหญ่สุดเท่ากับ 0.29 มิลลิลิตร/กรัม เมื่อนำมอนต์มอริลโลไนต์ที่ดัดแปรโครงสร้างมาทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 773 เคลวิน เป็นเวลา 3 ชั่วโมงได้เป็นเหล็กฟิลลาร์เคลย์ ซึ่งพบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุนระดับไมโครลดลง แต่จะมีรูพรุนระดับเมโซเพิ่มมากขึ้น ซึ่งเมื่อนำไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าเหล็กฟิลลาร์เคลย์ จะมีค่า d-spacing เพิ่มขึ้น ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าโครงสร้างของเหล็กฟิลลาร์เคลย์ที่ได้เป็นรูพรุนระดับเมโซและไมโคร

Caudo S. และคณะ (Caudo S. et al., 2007; Caudo S. et al., 2008) ได้เตรียมแร่ดินเหนียวคอปเปอร์ฟิลลาร์ (Cu-PILC) เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยศึกษาพฤติกรรมของตัวเร่ง Cu-PILC เปรียบเทียบระหว่างระบบจำลองการเปลี่ยนแปลงโมเลกุลกรดพาราความาริกและกรดพาราไฮดรอกซีเบนโซอิก และระบบน้ำเสียจริงจากกระบวนการผลิตอาหารและเกษตรกรรม จากผลการวิจัยพบว่า Cu-PILC สามารถใช้ในการบำบัดน้ำเสียได้จริง

Yuan P. และคณะ (Yuan P. et al., 2008) ได้ศึกษาโครงสร้างของเหล็กฟิลลาร์มอนต์มอริลโลไนต์ (Fe-PILC) ที่เตรียมจากปฏิกิริยาระหว่างสารละลายเฟอร์ริกไนเตรทกับโซเดียมมอนต์มอริลโลไนต์ (Na^+ -MMT) หรือแคลเซียมมอนต์มอริลโลไนต์ (Ca^{2+} -MMT) ในสถานะเบส จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าค่า d-spacing ของ Fe-PILC ที่เตรียมจาก Na^+ -MMT มีค่ามากกว่า Ca^{2+} -MMT ซึ่งโครงสร้าง Fe-PILC ที่ได้จะมีรูพรุนระดับเมโซและไมโคร เนื่องจากการจับกลุ่มก้อนของเหล็ก และการสลายตัวของ NO_3^- ซึ่งเป็น Counterions หลังผ่านการเผาแคลไซน์ทำให้เกิดช่องว่างรูพรุนเพิ่มขึ้น ซึ่ง Fe-PILC ที่เตรียมได้มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดี มีพื้นที่ผิวจำเพาะและความเป็นรูพรุนมาก เมื่อเปรียบเทียบกับมอนต์มอริลโลไนต์ที่ไม่ได้ทำการปรับปรุงโครงสร้าง

Olaya A. และคณะ (Olaya A. et al., 2009) ได้พัฒนาการเตรียมแร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมฟิลลาร์จากดินแห้งและสารแขวนลอยดินที่มีความเข้มข้น 2 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยนำสารตั้งต้นดินผสมกับสารละลายของอะลูมิเนียมพอลิไฮดรอกซีแคดไอออน และในระหว่างการทำปฏิกิริยาแทรกสอดด้วยอะลูมิเนียม พอลิไฮดรอกซีแคดไอออน จะอาศัยการแผ่รังสีไมโครเวฟเพื่อลดระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาและลดปริมาณที่ใช้เมื่อเทียบกับวิธีการเตรียมแบบดั้งเดิม เมื่อนำไปวิเคราะห์ XRD หาค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุบวก (Cationic exchange capacity) และทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงสเปแทน พบว่าแร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมฟิลลาร์ที่เตรียมด้วยวิธีนี้ให้ผล

การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์และประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่าแร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมฟิลาตที่เตรียมด้วยวิธีดั้งเดิม

3. การเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของไอออนคอปเปอร์ในการสลายตัวของสารประกอบอินทรีย์

Nerud F. และคณะ (Nerud F. *et al.*, 2001) ได้ศึกษาการกำจัดสีของสีย้อมสังเคราะห์จำพวก เอโซไตรฟีนิลมีเทน เฮเทอโรไซคลิก และพอลิเมอร์ โดยใช้ 2 ระบบ ได้แก่ คอปเปอร์/ไพรีดิน/ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และเฟนทอนรีเอเจนต์ (เฟอร์รัสไอออน/ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์) ซึ่งในระบบแรก ภายหลังจากทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 1 ชั่วโมงพบว่าสามารถกำจัดสีของ Phenol red ได้ 89% Tropaeolin 00 ได้ 58% Evans blue ได้ 95% Eosin yellowish ได้ 84% และ Poly B-411 ได้ 92% โดยค่า pH ของระบบ ในช่วง pH 3-9 ไม่ส่งผลกระทบต่ออัตราการกำจัดสี แต่อัตราการกำจัดสีจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิของระบบเพิ่มขึ้น ในขณะที่ระบบเฟนทอนรีเอเจนต์มีความสามารถในการกำจัดสีได้ดีกว่าในระบบแรก

Kim J.K. และคณะ (Kim J.K. *et al.*, 2007) ได้ศึกษาการสลายตัวของ *p*-chloro phenol (4-CP) เข้มข้น 200 ppm ในระบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเฮเทอโรจีนีส์ร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และคลื่นเสียงอัลตราโซนิก โดยระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษา ได้แก่ CuO Cu/Al₂O₃ (Cu/Al) และ CuO·ZnO/Al₂O₃ (Cu/Zn) ในแต่ละการทดลองใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้น 1600 ppm และตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 1 กรัม/ลิตร ในการทดลองพบว่าการใช้คลื่นเสียงอัลตราโซนิกสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการสลายตัวของ 4-CP ได้ดีในระบบตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Al และ Cu/Zn ทั้งนี้เนื่องจากคลื่นเสียงอัลตราโซนิกช่วยลดขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาและก่อให้เกิดการกระจายตัวที่ดีในระบบ ซึ่งในระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Al แสดงประสิทธิภาพการสลายตัวของ 4-CP สูงที่สุด

Caudo S. และคณะ (Caudo S. *et al.*, 2007; Caudo S. *et al.*, 2008) ได้เตรียมแร่ดินเหนียวคอปเปอร์ฟิลาต (Cu-PILC) เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยศึกษาพฤติกรรมของตัวเร่ง Cu-PILC เปรียบเทียบระหว่างระบบจำลองการเปลี่ยนแปลงโมเลกุลกรดพาราควมาริกและกรดพาราไฮดรอกซีเบนโซอิก และระบบน้ำเสียจริงจากกระบวนการผลิตอาหารและเกษตรกรรม จากผลการวิจัยพบว่า Cu-PILC สามารถใช้ในการบำบัดน้ำเสียได้จริง

Valenzuela R. และคณะ (Valenzuela R. *et al.*, 2008) ได้ศึกษาการสลายตัวของ veratryl alcohol (VA) ซึ่งเป็นสารประกอบที่เป็นตัวแทนของลิกนินที่ไม่ใช่สารประกอบฟีนอลิก (Non-phenolic lignin model compound) ในเนื้อไม้ผ่านปฏิกิริยาเฟนทอนของ Cu(I) (Cuprous Fenton reaction) โดยมี 1,2-dihydroxybenzene (catechol, CAT) เป็นตัวกลาง ซึ่ง CAT จะรีดิวซ์ Cu(II) เป็น Cu(I) จากนั้น Cu(I) จะทำปฏิกิริยากับ H₂O₂ ก่อให้เกิดปฏิกิริยาเฟนทอนทำให้ VA สลายตัว เมื่อใช้อัตราส่วน CAT:CuCl₂:H₂O₂ เท่ากับ 0.287:0.313:4.062 และ pH ของระบบเป็น 3.6 จะเป็นสภาวะที่ทำให้ VA

สลายตัวในปริมาณมากที่สุด ที่สภาวะดังกล่าวเมื่อทำปฏิกิริยาเป็นระยะเวลา 8 ชั่วโมง พบว่า VA สามารถสลายตัวได้ 31%

Dükkancı M. และคณะ (Dükkancı M. *et al.*, 2010) ได้ศึกษาการสลายตัวของสีย้อม Rhodamine 6G ซึ่งเป็นสีย้อมชนิดไอโซ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuFeZSM-5 ซีโอไลต์ ซึ่งเตรียมได้จากปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล เมื่อทำปฏิกิริยาที่ pH 3.4 จะได้ค่าการกำจัดสีย้อมเป็น 100% เมื่อระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 45 นาที และหลังจากทำปฏิกิริยาเป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมงได้ค่าการกำจัด TOC เท่ากับ 51.8% การปลดปล่อยไอออนของเหล็กและคอปเปอร์ออกจากโครงสร้างซีโอไลต์สู่สารละลายระหว่างปฏิกิริยาออกซิเดชันจะขึ้นโดยตรงกับค่า pH ของระบบ เมื่อค่า pH ของสารละลายสีย้อมลดลงจาก 6.5 เป็น 3.4 จะเป็นผลให้การปลดปล่อยไอออนของเหล็กเพิ่มขึ้นจาก 0.7 เป็น 0.8 มิลลิกรัม/ลูกบาศก์เดซิเมตร และการปลดปล่อยไอออนของคอปเปอร์เพิ่มขึ้นจาก 1.4 เป็น 2.1 มิลลิกรัม/ลูกบาศก์เดซิเมตร

Nichela D.A. และคณะ (Nichela D.A. *et al.*, 2013) ได้ศึกษาการสลายตัวของไนโตรเบนซีน (NBE) ด้วยปฏิกิริยาเฟนทอนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu(II) เพื่อเปรียบเทียบกับระบบที่ใช้ Fe(III) พบว่าระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของตัวออกซิแดนต์และตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งในระบบของ Cu(II) และ Fe(III) แต่ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ NBE อย่างไรก็ตามระบบของ Cu(II) แสดงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ในช่วง pH กว้าง โดยมีความมีประสิทธิภาพสูงสุดที่ pH 6.2 อีกทั้งประสิทธิภาพการกำจัดคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด (Total organic carbon, TOC) ของระบบ Cu(II) มีค่าสูงกว่าระบบ Fe(III)

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. แร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมพอลิไฮดรอกซี (AlOH-MMT)
2. คอปเปอร์ (II) ซัลเฟต (Copper(II) sulfate, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) บริษัท CARLO ERBA เกรดวิเคราะห์
3. สี Reactive orange 16 บริษัท Sigma Aldrich (dye content 50%) เกรดวิเคราะห์
4. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) บริษัท Qrec chemical (35% v/v) เกรดวิเคราะห์

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. เครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) บริษัท Bruker AG รุ่น D8 advance
2. เครื่องวัดการคายรังสีเอ็กซ์ (X-ray Fluorescence spectroscopy, XRF) บริษัท Bruker AG รุ่น SRS 3400
3. เครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-Vis Spectrophotometer) บริษัท SHIMADZU รุ่น 760
4. เครื่อง Gas Adsorption Analyser บริษัท Quantachrome รุ่น Autosorb-1
5. หลอดรังสียูวี (UVC-radiation) บริษัท Philips รุ่น TUV TL Mini ความยาวคลื่น 254 nm กำลังไฟฟ้า 6W
6. เตาเผา (Furnace) บริษัท Thermolyne รุ่น Furnace 6000
7. เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง บริษัท Denver Instrument รุ่น TR 1601
8. เครื่อง Total Organic Carbon Analyzer บริษัท SHIMADZU รุ่น TOC-VCPH
9. ปริภัณฑ์เครื่องแก้ว

3.3 ขั้นตอนการดำเนินงาน

3.3.1 การเตรียมแร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมฟิลาท์เจือคอปปเปอร์ด้วยวิธีการทำให้เปียกชุ่ม (Impregnation method)

3.3.1.1 เตรียมสารละลายที่เราต้องการ Impregnation ลงในตัวรองรับ (AlOH-MMT)

ตัวอย่างการคำนวณ

ต้องการ Impregnation สาร Cu^{2+} ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 13 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ลงในแร่ดินเหนียว AlOH-MMT (support) หมายความว่าใช้แร่ดินเหนียว AlOH-MMT 100 กรัม ต้องการ Impregnation สารละลายที่มี Cu^{2+} 13 กรัม เนื่องจากสาร $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารประกอบ ดังนั้นจะต้องชั่ง $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ มาเท่าไรถึงจะได้สาร Cu^{2+} 13 กรัม

วิธีการคำนวณ

Molecular weight ของ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ = 249.5 กรัม/โมล

Molecular weight ของ Cu^{2+} = 63.5 กรัม/โมล

มี Cu^{2+} 63.5 g $\longrightarrow$ ใน $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ = 249.5 g

ต้องการ Cu^{2+} 13 g $\longrightarrow \frac{13 \times 249.5}{63.5} = 51$ กรัม

เพราะฉะนั้น จะต้องชั่ง $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ มาทั้งหมด 51 กรัม

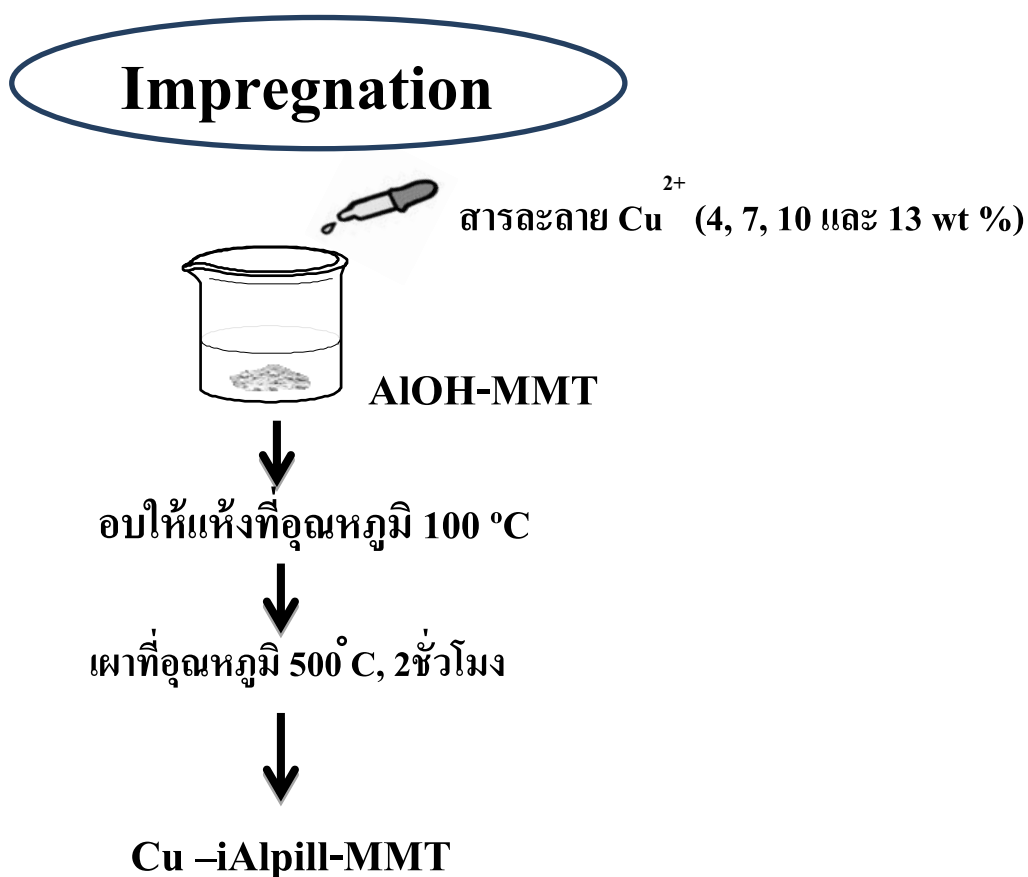
3.3.1.2 นำสาร $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ที่คำนวณได้จากข้อ 3.3.1.1 มาละลายในน้ำกลั่น

3.3.1.3 หลังจากนั้นค่อยๆหยดสารละลาย $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ลงในแร่ดินเหนียว AlOH-MMT (support) ที่อยู่ในบีกเกอร์พร้อมคนไปด้วยจนเปียกชุ่ม (ในกรณีสารละลายยังไม่หมด ต้องรองจนกว่าแร่ดินเหนียว AlOH-MMT แห้งแล้วทำซ้ำจนกว่าสารละลาย $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ จะหมด)

3.3.1.4 นำสารตัวอย่างที่เตรียมได้ไปอบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3.3.1.5 บดให้ละเอียดและนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้เป็นแร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมฟิลาท์เจือคอปปเปอร์ (Cu-iAlpill-MMT)

3.3.1.6 หลังจากนั้นนำ Cu-iAlpill-MMT ที่ได้ไปตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD, XRF, N_2 adsorption และ การต้านเชื้อแบคทีเรีย (Antibacterial) โดยสถานะการเตรียม Cu-iAlpill-MMT ดังสรุปในภาพที่ 3.1



ภาพที่ 3.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนในการเตรียม Cu-iAlpill-MMT ด้วยวิธีการทำให้เปียกชุ่ม

3.4 กระบวนการกำจัดสียอม

3.4.1 ปฏิกริยาออกซิเดชัน

ในขั้นตอนนี้จะศึกษากระบวนการกำจัดสารละลายสียอมด้วยปฏิกริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) ดังแสดงในภาพที่ 3.2 ซึ่งมีปัจจัยศึกษาดังนี้

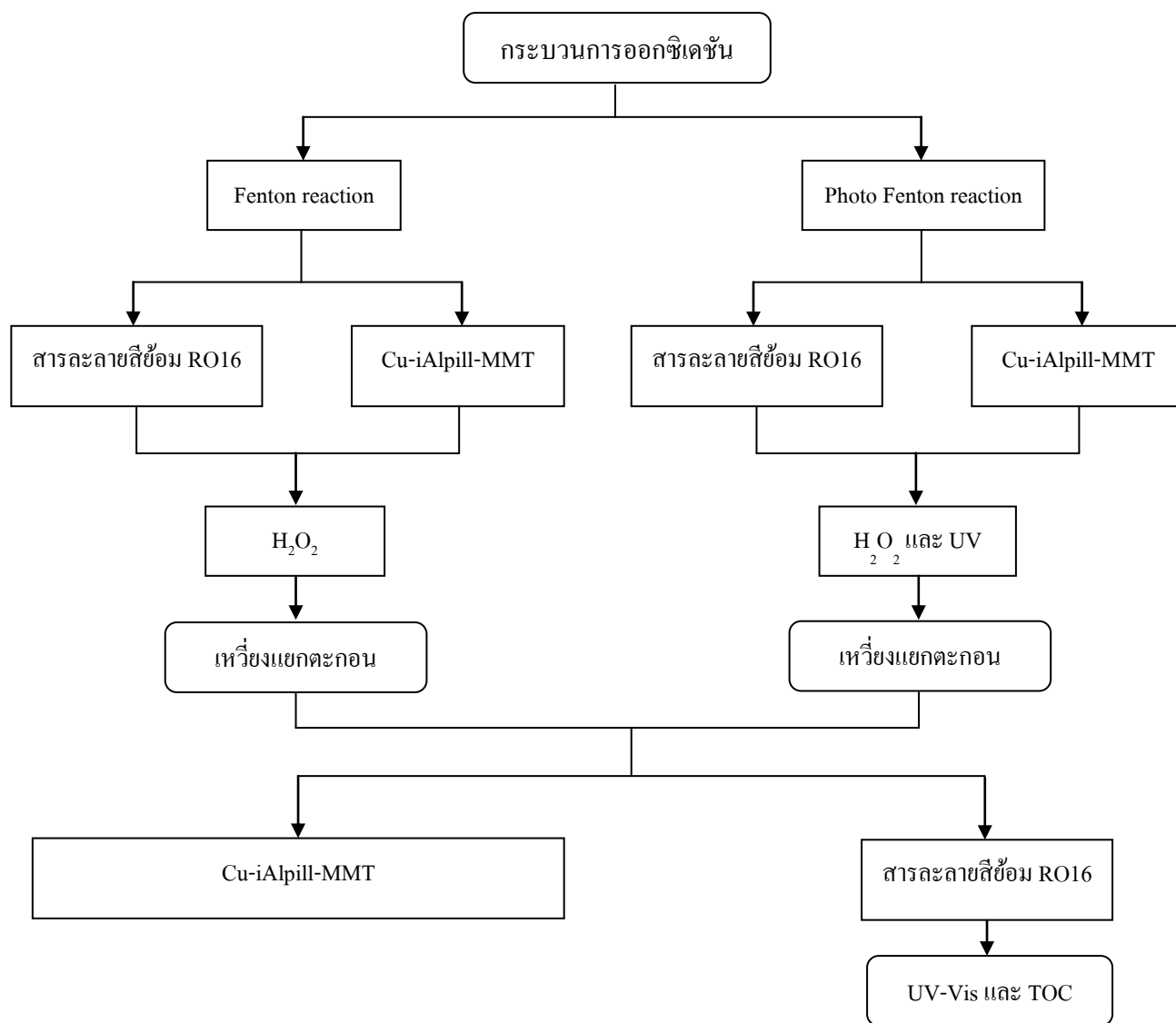
- ปฏิกริยา ได้แก่ ปฏิกริยาเฟนทอน และปฏิกริยาเฟนทอนเชิงแสง
- ชนิดของตัวเร่งปฏิกริยา ได้แก่ Cu-iAlpill-MMT-4wt%, Cu-iAlpill-MMT-7wt%, Cu-iAlpill-MMT-10wt% และ Cu-iAlpill-MMT-13wt%
- ชนิดของสียอม ซึ่งสียอมที่ใช้ในการทดสอบ คือ RO16
- ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสียอม คือ 300 มิลลิกรัม/ลิตร
- ระยะเวลาในการเกิดปฏิกริยา คือ ปฏิกริยาเฟนทอน (60, 120, 240 และ 360 นาที) และ ปฏิกริยาเฟนทอนเชิงแสง (30, 60, 90, 120, 240 และ 360 นาที)

ปฏิกิริยาเฟนทอน (Fenton reaction)

ในการทดลองผสมตัวดูดซับ 0.2 กรัม สารละลายสีย้อมปริมาตร 20 ml และ H_2O_2 (0.1M) 5 ml ทำการปั่นกวนสารละลายตลอดระยะเวลาทดสอบการดูดซับ เมื่อครบกำหนดเวลานำไปเข้าเครื่องหมุนเหวี่ยงด้วยความเร็ว 5000 รอบ/นาที เพื่อแยกตัวดูดซับออกจากสารละลาย และนำสารละลายสีย้อมวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ค่าความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max}) ด้วยเครื่อง UV-Vis และค่าเครื่องวัด TOC เพื่อนำไปคำนวณหาค่าความเข้มข้นสีย้อม และปริมาณคาร์บอนที่คงเหลือในสารละลายภายหลังการทดสอบการดูดซับ ตามลำดับ

ปฏิกิริยาเฟนทอนเชิงแสง (Photo Fenton reaction)

ในการทดลองทำการผสมตัวดูดซับ 0.2 กรัม สารละลายสีย้อมปริมาตร 20 ml และ H_2O_2 (0.1M) 5 ml ทำการปั่นกวนสารละลายตลอดระยะเวลาทดสอบการดูดซับ ภายใต้หลอดรังสียูวี เมื่อครบกำหนดเวลานำไปเข้าเครื่องหมุนเหวี่ยงด้วยความเร็ว 5000 รอบ/นาที เพื่อแยกตัวดูดซับออกจากสารละลาย และนำสารละลายสีย้อมวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ค่าความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max}) ด้วยเครื่อง UV-Vis และเครื่องวัด TOC เพื่อนำไปคำนวณหาค่าความเข้มข้นสีย้อม และปริมาณคาร์บอนที่คงเหลือในสารละลายภายหลังการทดสอบการดูดซับ ตามลำดับ



ภาพที่ 3.2 แผนภาพแสดงขั้นตอนในการกำจัดสีย้อมด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน

3.5 การทดสอบการต้านเชื้อแบคทีเรีย

ทำการเตรียมตัวอย่างโดยชั่งสารตัวอย่างหนัก 1.0 กรัม นำไปอัดด้วยเครื่องอัดด้วยแรงดันจนมีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.3 ± 0.1 เซนติเมตร หลังจากนั้นนำไปวางในจานเลี้ยงเชื้อ *Escherichia coli* (E.coli) ATCC®25922 เก็บไว้ในตู้เลี้ยงเชื้อที่อุณหภูมิ $37^\circ C$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้เทคนิค JIS L 1902: 1998 (Qualitative) ในการตรวจวัด และทำการตรวจสอบวัดขนาดและบันทึกผลของพื้นที่ยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย (Clear zone)

บทที่ 4

ผลการทดลองและการอภิปรายผล

4.1 การสังเคราะห์แร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมฟิลาต์เจือคอปเปอร์ด้วยวิธีการทำให้เปียกชุ่ม

จากการดัดแปรโครงสร้างแร่ดินเหนียว Na^+ -MMT ด้วยสารละลายอะลูมิเนียมพอลิไฮดรอกซีแอคเตอออน (AIOH) ได้เป็นแร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมพอลิไฮดรอกซี (AIOH-MMT) ต่อมาได้นำ AIOH-MMT มาเจือคอปเปอร์ด้วยวิธีการทำให้เปียกชุ่ม (Impregnation) เตรียมโดยการค่อยๆ หยดสารละลาย $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ลงบนแร่ดินเหนียว AIOH-MMT จนมีลักษณะเปียกชุ่ม โดยทำการปรับเปลี่ยนปริมาณของ Cu(II) ในการเตรียมคือ 4 7 10 และ 13 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งวิธีการนี้เป็นการบังคับให้ Cu(II) เข้าไปในช่องว่างรูพรุนของแร่ดินเหนียว AIOH-MMT หลังจากนั้นนำมาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้เป็นแร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมฟิลาต์เจือคอปเปอร์ Cu-iAlpill-MMTs และนำไปตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ชนิดวิภาคที่เป็นผลึก และขนาดช่องว่างระหว่างชั้นของโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD หาค่าองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค XRFs หาค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรและขนาดของรูพรุนด้วยเทคนิคการดูดซับก๊าซ ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบทางเคมี ช่องว่างระหว่างชั้นโครงสร้าง พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของแร่ดินเหนียว AIOH-MMT และ Cu-iAlpill-MMT

สารตัวอย่าง	องค์ประกอบทางเคมี (wt %)						การดูดซับก๊าซ			Basal spacing
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	CuO	อัตราส่วนโดยโมล		SSA (m ² /g)	Pore volume (ml/g)	BJH pore size (nm)	<i>d</i> ₀₀₁ (nm)
					Cu/Si	Al/Si				
Na ⁺ -MMT	11.99	73.44	2.31	0.00	n/a	0.19	54	0.20	3.80	1.24
AIOH-MMT	18.44	73.68	0.50	0.00	n/a	0.29	n/a	n/a	n/a	1.74
Cu-iAlpill-MMT-4wt%	16.17	66.65	0.22	4.92	0.06	0.29	87	0.19	3.79	Broad peak
Cu-iAlpill-MMT-7wt%	15.83	61.65	0.23	8.35	0.10	0.30	40	0.17	3.79	Broad peak
Cu-iAlpill-MMT-10wt%	14.98	56.23	0.14	12.13	0.16	0.31	30	0.16	3.79	Broad peak
Cu-iAlpill-MMT-13wt%	13.95	50.56	0.16	15.40	0.23	0.32	31	0.06	3.34	Broad peak

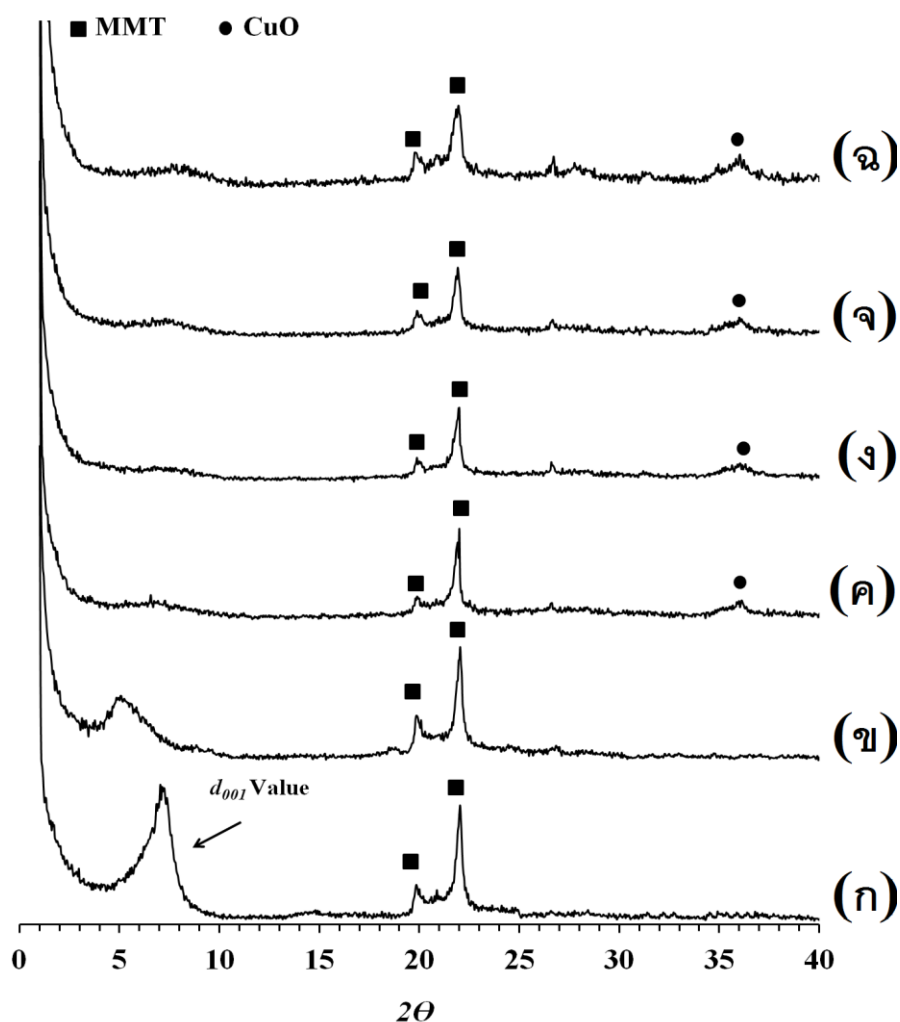
จากตารางที่ 4.1 พบว่าแร่ดินเหนียวเริ่มต้น Na^+ -MMT ประกอบไปด้วยธาตุองค์ประกอบหลักคือ ซิลิกอน อะลูมิเนียม และออกซิเจน โดยจะมีไอออนโซเดียม (Na^+) แทรกอยู่ระหว่างชั้นของแร่ดินเหนียว MMT เพื่อยึดเกาะไม่ให้ชั้นของแร่ดินเหนียวหลุดออกจากกัน เมื่อทำการพิจารณาเปรียบเทียบกับแร่ดินเหนียว AIOH-MMT จากผลการวิเคราะห์พบว่าจากการดัดแปรโครงสร้างของ Na^+ -MMT ด้วยสารละลาย AIOH ซึ่งมีปริมาณของธาตุอะลูมิเนียมและอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง Al/Si สูงกว่าแร่ดินเหนียวเริ่มต้น Na^+ -MMT แต่ในขณะเดียวกันปริมาณของธาตุโซเดียมมีค่าลดลง จากผลดังกล่าวสันนิษฐานว่าไอออนของ $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ ซึ่งมีลักษณะการจัดเรียงตัวที่เรียกว่า EAl_{13} -Keggin ที่อยู่ในสารละลาย AIOH แทรกเข้าไปในระหว่างชั้นของวัตถุดิบ MMT โดยเกิดการแลกเปลี่ยนประจุบวกกับ Na^+ ที่อยู่ระหว่างชั้นของวัตถุดิบเริ่มต้น Na^+ -MMT จึงส่งผลทำให้ปริมาณของ Na^+ มีค่าลดลงดังกล่าว

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบองค์ประกอบทางเคมีระหว่างแร่ดินเหนียว AIOH-MMT และแร่ดินเหนียว อะลูมิเนียมฟิลาท์เจ็คอปเปอร์ Cu-iAlpill-MMTs พบว่าค่าอัตราส่วนโดยโมลของ Al/Si ของสารตัวอย่าง Cu-iAlpill-MMTs ภายหลังจากเจ็คอปเปอร์ทุกตัวมีค่าไม่แตกต่างไปจากแร่ดินเหนียว AIOH-MMT ผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าการเจ็คอปเปอร์ไม่มีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบหลักทางเคมีของแร่ดินเหนียว AIOH-MMT แต่เมื่อพิจารณาถึงปริมาณ CuO และอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง Cu/Si ของสารตัวอย่าง Cu-iAlpill-MMT-4wt% Cu-iAlpill-MMT-7wt% Cu-iAlpill-MMT-10wt% และ Cu-iAlpill-MMT-13wt% พบว่ามีค่าเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเทียบกับแร่ดินเหนียว AIOH-MMT ผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่ามี Cu(II) ถูกเจ็คเข้าไปภายในโครงสร้างของแร่ดินเหนียว AIOH-MMT

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบปริมาณของ Cu(II) ที่แทรกอยู่ภายในโครงสร้างของสารตัวอย่าง Cu-iAlpill-MMT-4wt% Cu-iAlpill-MMT-7wt% Cu-iAlpill-MMT-10wt% และ Cu-iAlpill-MMT-13wt% พบว่าเมื่อยิ่งเพิ่มปริมาณ Cu(II) ที่ใช้ในการเจ็คเข้าไปในรูพรุนของแร่ดินเหนียว AIOH-MMT มากขึ้น ปริมาณ Cu(II) ที่แทรกอยู่ภายในโครงสร้างของแร่ดินเหนียวก็สูงขึ้นตามไปด้วย โดยที่สารตัวอย่าง Cu-iAlpill-MMT-13wt% มีปริมาณ Cu(II) ที่แทรกอยู่ภายในโครงสร้างของแร่ดินเหนียวมากที่สุด

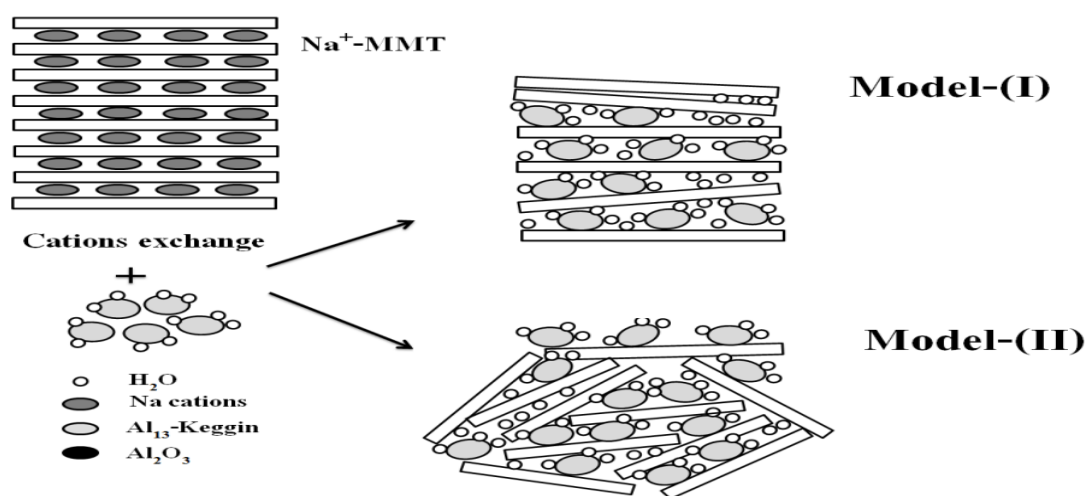
เมื่อนำแร่ดินเหนียว Na^+ -MMT AIOH-MMT Cu-iAlpill-MMT-4wt% Cu-iAlpill-MMT-7wt% Cu-iAlpill-MMT-10wt% และ Cu-iAlpill-MMT-13wt% มาศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD โดยทำการวัดที่มุม 2θ ตั้งแต่ 1 องศา ถึง 40 องศา ได้แผนภาพการเลี้ยวเบนดังแสดงในภาพที่ 4.1 และนำค่า 2θ ของพีกของระนาบ 001 ที่เกิดในช่วง $2\theta = 4 - 7$ องศา ไปคำนวณหาค่าระยะห่างระหว่างระนาบ 001 (d_{001}) ได้ค่าดังแสดงในตารางที่ 4.1 พบว่าวัตถุดิบเริ่มต้น Na^+ -MMT มีระยะห่างระหว่างระนาบ 001 เท่ากับ 1.24 นาโนเมตร และเมื่อทำการดัดแปรโครงสร้างของวัตถุดิบ Na^+ -MMT ด้วยสารละลาย AIOH พบว่าตำแหน่งพีก d_{001} ของ AIOH-MMT มีค่า 2θ ที่ต่ำลง ซึ่งแสดงถึงระยะห่างระหว่างระนาบ 001 มีค่าเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องมาจากโมเลกุลของ EAl_{13} -Keggin ซึ่งมีขนาดใหญ่แทรกเข้าไปแทนที่ Na^+ ซึ่งมีขนาดเล็กกว่ามาก ส่งผลให้ขนาดช่องว่างระหว่างระนาบของชั้น MMT เพิ่มขึ้น นอกจากนี้สังเกตเห็นว่าพีกของระนาบ 001 มีลักษณะฐาน

กว้าง (Broad peak) กว่าพีคของแร่ดินเหนียว Na^+ -MMT เริ่มต้น อีกทั้งค่าความเข้มของพีค (Peak intensity) มีค่าลดลง จากผลดังกล่าวสามารถสันนิษฐานได้ว่าการเข้าไปแทรกของ EAl_{13} -Keggin ภายในชั้นของแร่ดินเหนียว (Intercalation) น่าจะเกิดใน 2 ลักษณะดังแสดงในภาพที่ 4.2 โดยลักษณะแรก (Model-I) แสดงการแทรกตัวของ EAl_{13} -Keggin ในชั้นโครงสร้างของแร่ดินเหนียว MMT เป็นแบบสุ่ม (Random orientation) และมีการกระจายตัวไม่สม่ำเสมอ Na^+ -MMT ซึ่งลักษณะดังกล่าวเป็นแบบ Face-to-Face ส่งผลให้มีระยะห่างระหว่างระนาบ 001 หลายค่า ส่วนแบบจำลองที่ 2 (Model-II) แสดงลักษณะการแทรกตัวของ EAl_{13} -Keggin ส่งผลให้ชั้นโครงสร้างของแร่ดินเหนียวเกิดการหลุดออกจากกัน (Delaminate) และเกิดการเรียงซ้อนกันแบบกระจัดกระจาย (Disorder) ซึ่งเรียกลักษณะโครงสร้างแบบนี้ว่า House of card ซึ่งมี 2 ลักษณะคือ แบบ Face-to-Edge และ Edge-to-Edge



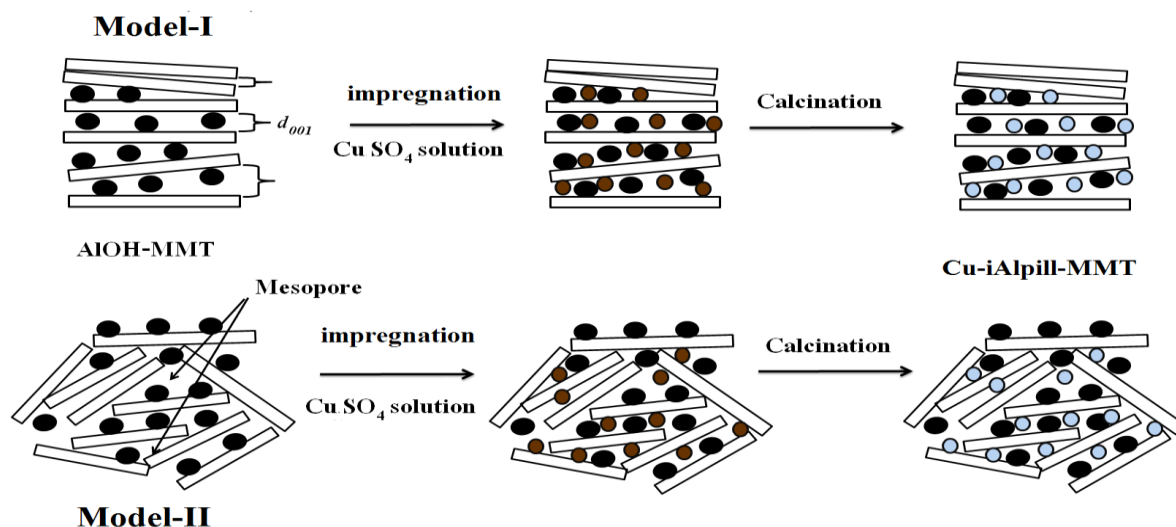
ภาพที่ 4.1 แผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแร่ดินเหนียว (ก) Na^+ -MMT

(ข) $\text{AlOH-MMT-2.4-rt-Str}$ (ค) $\text{Cu-iAlpill-MMT-4wt\%}$ (ง) $\text{Cu-iAlpill-MMT-7wt\%}$ (จ) $\text{Cu-iAlpill-MMT-10wt\%}$ และ (ฉ) $\text{Cu-iAlpill-MMT-13wt\%}$



ภาพที่ 4.2 แผนภาพแสดงแบบจำลองการแทรกตัวของ EAl_{13} -Keggin ภายในชั้น โครงสร้างของแร่ดินเหนียว Na^+ -MMT

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบฟีกของระนาบ 001 (d_{001}) ของสารตัวอย่าง Cu-iAlpill-MMT-4wt% Cu-iAlpill-MMT-7wt% Cu-iAlpill-MMT-10wt% และ Cu-iAlpill-MMT-13wt% กับแร่ดินเหนียว AIOH-MMT พบว่าทุกสารตัวอย่างของ Cu-iAlpill-MMTs เกิดฟีกของระนาบ 001 (d_{001}) ที่ตำแหน่งองศา 2θ ที่สูงกว่าและมีความเข้มของฟีกต่ำกว่ามากจนแทบจะไม่มีฟีกเกิดขึ้น (Broad peak) ผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าการเจือคอปเปอร์เข้าไปในโครงสร้างของแร่ดินเหนียว AIOH-MMT มีผลทำให้โครงสร้างของ Cu-iAlpill-MMT-4wt% Cu-iAlpill-MMT-7wt% Cu-iAlpill-MMT-10wt% และ Cu-iAlpill-MMT-13wt% เปลี่ยนแปลง เนื่องจาก Cu(II) เข้าแทรกอยู่ในช่องว่างรูพรุนของ AIOH-MMT และเมื่อเผาแคลไซน์จะเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ CuO แทรกตัวอยู่ ดังจะเห็นได้จากการเกิดฟีกของ CuO ในแผนภาพ XRD ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 36.0° ซึ่งอาจทำให้เกิดการถล่มหรือ delaminate ของโครงสร้างของแร่ดินเหนียวพร้อมทั้งเป็นผลต่อเนื่องมาจากโครงสร้างที่เปลี่ยนไปของ Na^+ -MMT หลังจากถูกดัดแปรโครงสร้างด้วยสารละลาย AIOH ดังที่อธิบายมาแล้วข้างต้นจึงทำให้ไม่เกิดฟีกที่ตำแหน่งระนาบ 001 จึงสามารถสร้างแบบจำลองการเจือคอปเปอร์ในโครงสร้างแร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมฟิลาไรต์ดังแสดงในภาพที่ 4.3



ภาพที่ 4.3 แผนภาพแสดงแบบจำลองการการเจือคอปเปอร์ในโครงสร้างของแร่ดินเหนียว AIOH-MMT ด้วยวิธี impregnation

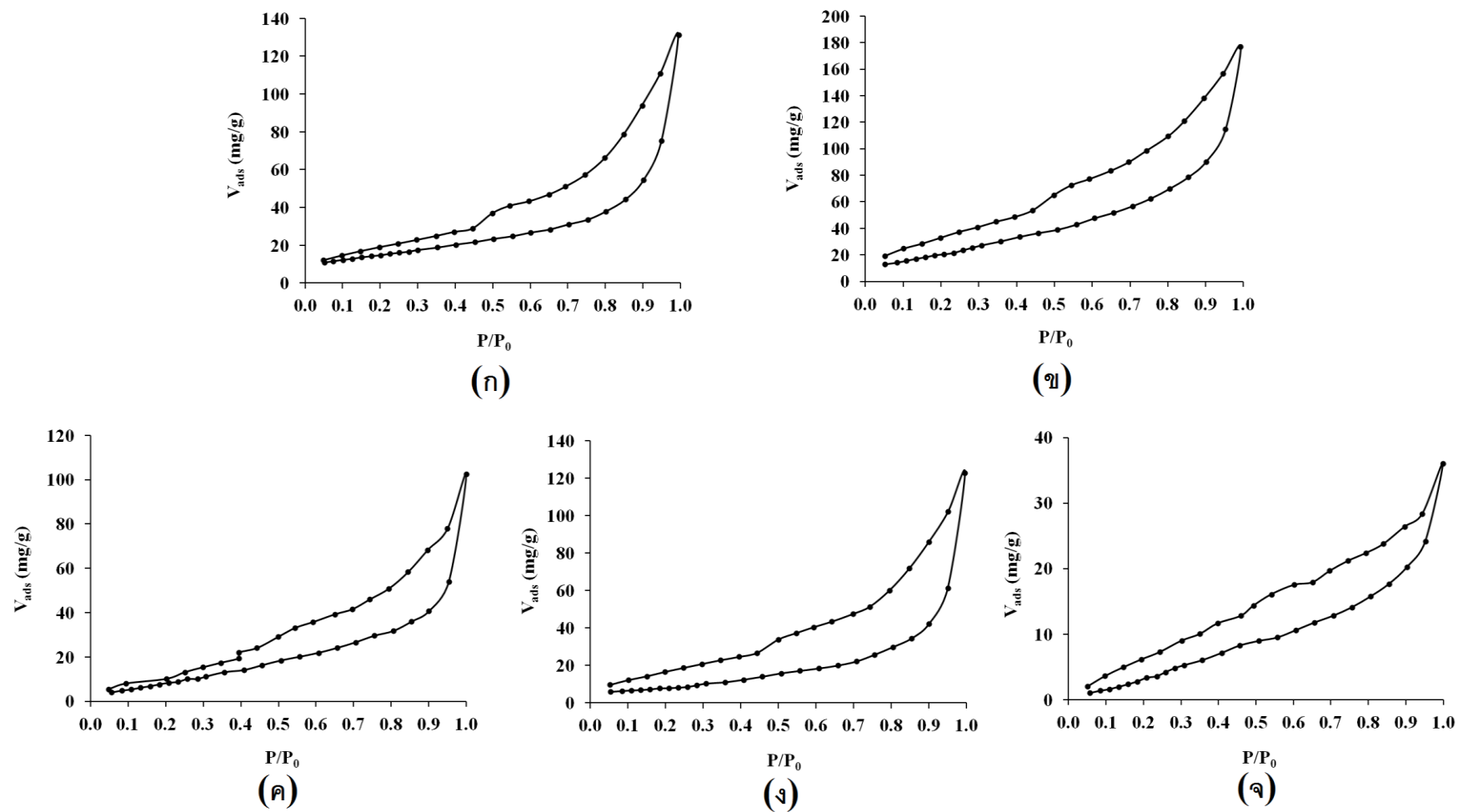
เมื่อทำการวิเคราะห์ Na^+ -MMT Cu-iAlpill-MMT-4wt% Cu-iAlpill-MMT-7wt% Cu-iAlpill-MMT-10wt% และ Cu-iAlpill-MMT-13wt% ด้วยเทคนิคการดูดซับก๊าซ (Gas adsorption isotherm) ดังแสดงแผนภาพในภาพที่ 4.4 จากนั้นนำข้อมูลที่ได้ไปคำนวณตามสมการของ Brunauer Emmett Teller (BET) ได้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area, SSA) และปริมาตรรูพรุน พบว่าไอโซเทอมของสารตัวอย่างทุกตัวจัดเป็นแบบ IV isotherm (Sapag K. and Mendioroz S., 2001) ตามมาตรฐาน BDDT และลักษณะของ Hysteresis loop เป็นแบบ H3 ตามมาตรฐาน IUPAC (Chae H.J. *et al.*, 2001) แสดงถึงวัสดุที่มีขนาดรูพรุนแบบเมโซ (Mesopore) ซึ่งมีขนาดรูพรุนอยู่ในช่วง 2 ถึง 50 นาโนเมตร

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบค่า SSA พบว่ายิ่งทำการเพิ่มปริมาณ Cu(II) ที่ใช้ในการเจือเข้าไปในโครงสร้างรูพรุนของแร่ดินเหนียว AIOH-MMT ค่า SSA ก็มีค่าลดลงตามไปด้วย เนื่องมาจากยิ่งเพิ่มปริมาณ Cu(II) ในการเตรียม Cu-iAlpill-MMT ก็จะมีปริมาณ Cu(II) ที่เข้าไปแทรกภายในชั้นของแร่ดินเหนียวในปริมาณมากขึ้น จึงทำให้ช่องว่างภายในรูพรุนมีน้อยลง และส่งผลทำให้ปริมาตรรูพรุนมีค่าลดน้อยลงตามไปด้วย โดยที่สารตัวอย่าง Cu-iAlpill-MMT-13wt% มีปริมาณ SSA และปริมาตรรูพรุนน้อยที่สุด ซึ่งมีค่าสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ห้วงค์ประกอบทางเคมีที่แสดงถึงการมีปริมาณ Cu(II) มากที่สุดดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น

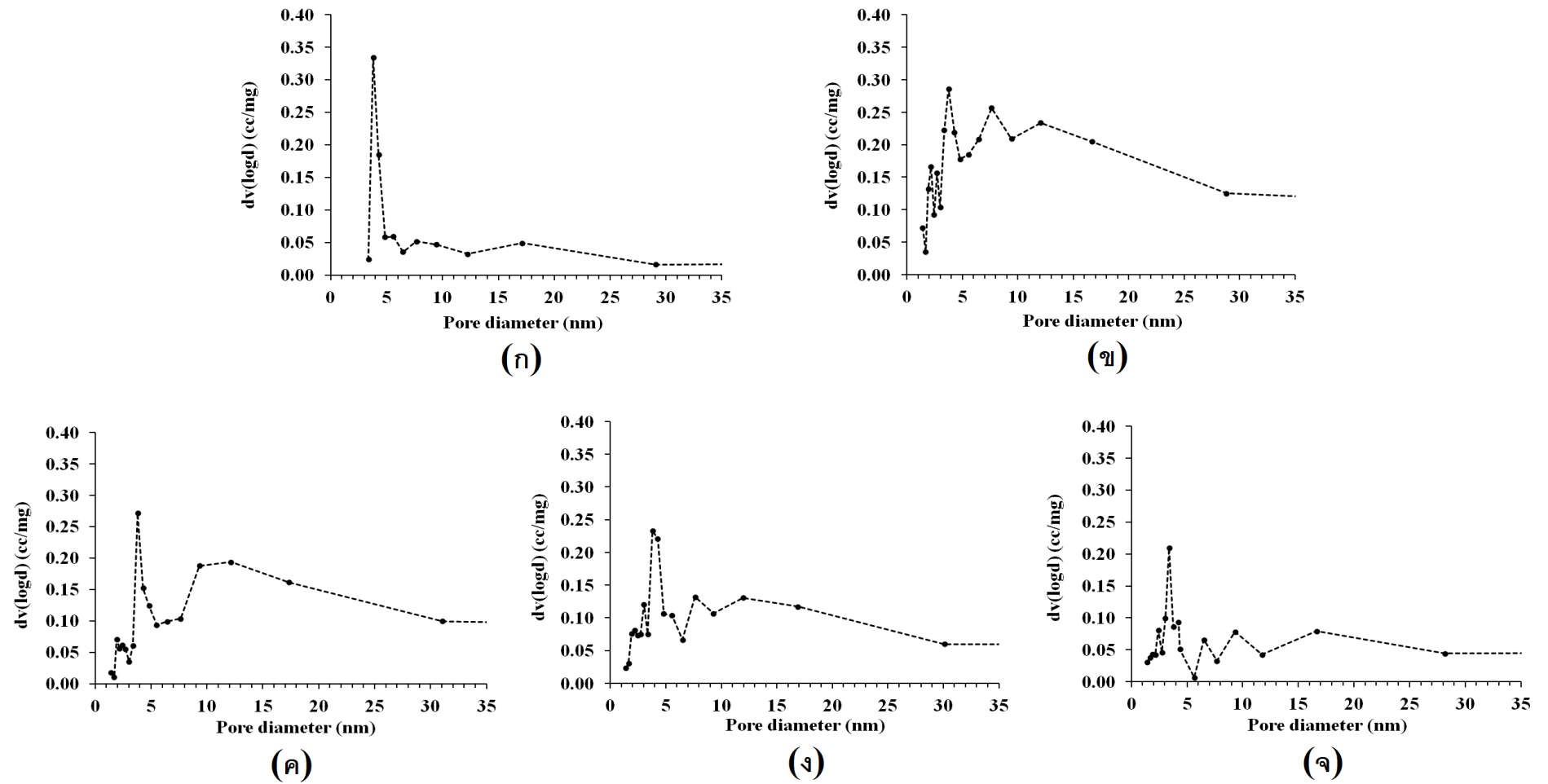
จากภาพที่ 4.5 แสดงการกระจายขนาดของรูพรุน (Pore size distribution) ของ Na^+ -MMT Cu-iAlpill-MMT-4wt% Cu-iAlpill-MMT-7wt% Cu-iAlpill-MMT-10wt% และ Cu-iAlpill-MMT-13wt% พบว่าสารตัวอย่างทุกตัวมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยประมาณ 3.80 นาโนเมตร สอดคล้องกับลักษณะ Hysteresis loop ที่แสดงถึงขนาดของรูพรุนที่อยู่ในช่วง 2-50 นาโนเมตร โดยในตัวอย่าง Na^+ -MMT จะพบพีกการกระจายตัวของขนาดรูพรุนเพียงช่วงเดียวคือที่ 3.8 นาโนเมตร ซึ่งแสดงถึงความสม่ำเสมอของขนาดรูพรุนในโครงสร้าง

แต่เมื่อเจือคอปเปอร์ลงไปในแร่ดินเหนียว AIOH-MMT พบว่ามีฟีกของการกระจายตัวของขนาดรูพรุน ในช่วง 6 ถึง 35 นาโนเมตรรวมด้วย เนื่องมาจากการก่อตัวของ CuO ภายในระหว่างชั้นของแร่ดินเหนียวมีผลทำให้ขนาดของรูพรุนกว้างขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบระหว่าง Cu-iAlpill-MMT-4wt% Cu-iAlpill-MMT-7wt% Cu-iAlpill-MMT-10wt% และ Cu-iAlpill-MMT-13wt% พบว่ายังมีปริมาณ CuO มากขึ้นความสูงของฟีกที่รูพรุนขนาด 3.80 นาโนเมตร และในช่วง 6 ถึง 35 นาโนเมตร จะมีปริมาณค่าลดลงตามไปด้วย จากผลดังกล่าวสอดคล้องกับค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ SSA ดังที่กล่าวมาแล้ว และแสดงให้เห็นว่าในตัวอย่าง Cu-iAlpill-MMT มีโครงสร้างรูพรุนหลายลักษณะ เป็นผลให้มีขนาดรูพรุนที่หลากหลายรวมอยู่ในสารตัวอย่าง ซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับแบบจำลองดังแสดงในภาพที่ 4.3

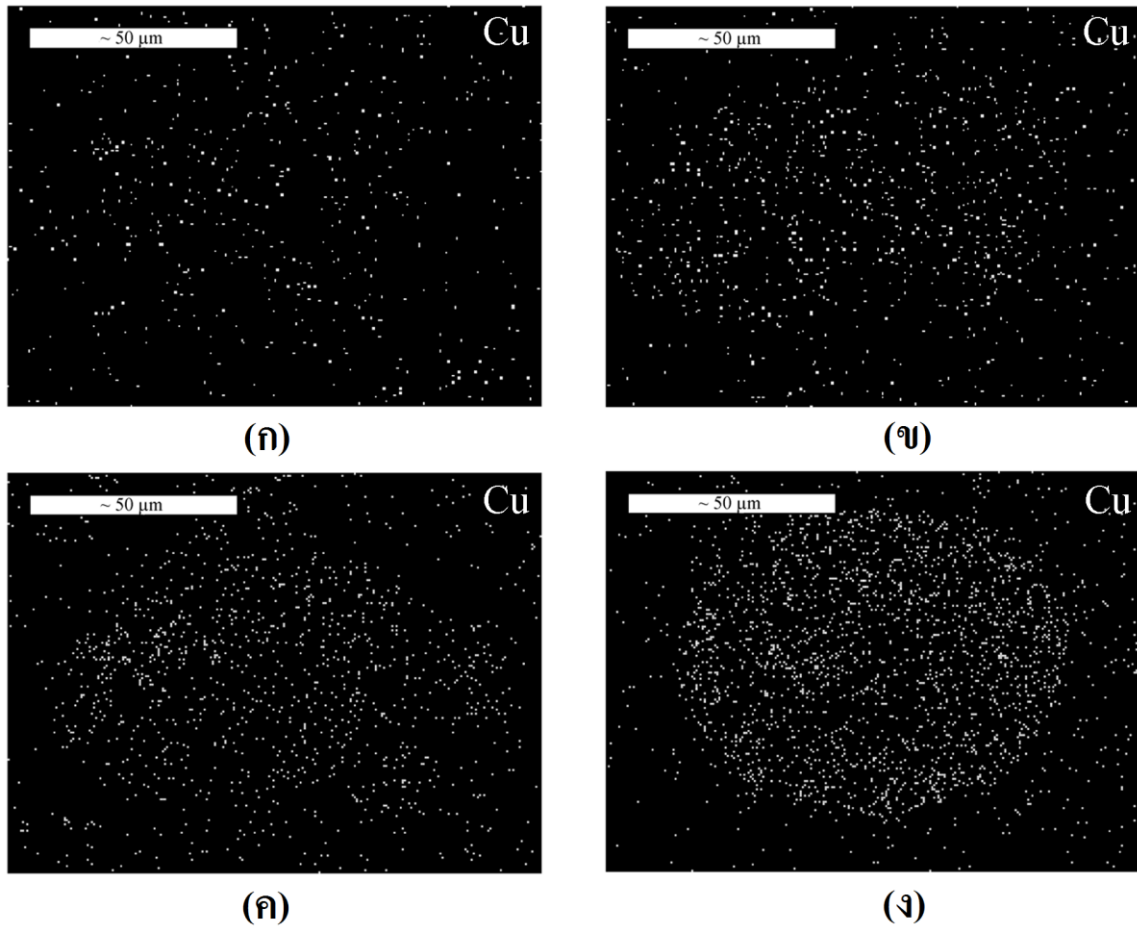
จากภาพที่ 4.6 แสดงการกระจายตัวของ CuO ที่ถ่ายด้วยเทคนิค SEM ของ Cu-iAlpill-MMT-4wt% Cu-iAlpill-MMT-7wt% Cu-iAlpill-MMT-10wt% และ Cu-iAlpill-MMT-13wt% พบว่าสารตัวอย่าง Cu-iAlpill-MMTs ทุกตัว มีธาตุองค์ประกอบ CuO กระจายตัวอย่างสม่ำเสมออยู่บนพื้นผิวของสารตัวอย่าง จากข้อมูลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่า Cu(II) มีการเกาะตัวอยู่ทั้งภายในและภายนอกบริเวณพื้นผิวของสารตัวอย่าง AIOH-MMT นอกจากนี้พบว่าปริมาณ CuO ที่กระจายเกาะอยู่บนบริเวณพื้นผิวของสารตัวอย่าง AIOH-MMT จะมีค่าเพิ่มสูงตามปริมาณของ Cu(II) ที่เจือเข้าไปในการเตรียมแร่ดินเหนียว Cu-iAlpill-MMT



ภาพที่ 4.4 ไอโซเทอมการดูดซับก๊าซของ (ก) Na^+ -MMT (ข) Cu-iAlpill-MMT-4wt% (ค) Cu-iAlpill-MMT-7wt% (ง) Cu-iAlpill-MMT-10wt% และ (จ) Cu-iAlpill-MMT-13wt%



ภาพที่ 4.5 การกระจายขนาดของรูพรุน (Pore size distribution) ของ (ก) Na^+ -MMT (ข) Cu-iAlpill-MMT-4wt% (ค) Cu-iAlpill-MMT-7wt% (ง) Cu-iAlpill-MMT-10wt% และ (จ) Cu-iAlpill-MMT-13wt%



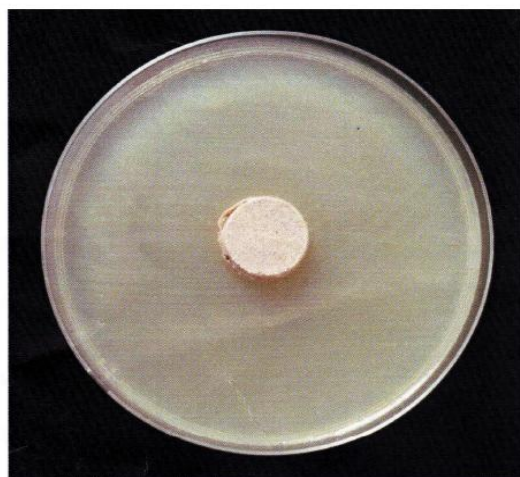
ภาพที่ 4.6 แสดงการกระจายตัวของ CuO ที่ถ่ายด้วยเทคนิค SEM ของ (ก) Cu-iAlpill-MMT-4wt% (ข) Cu-iAlpill-MMT-7wt% (ค) Cu-iAlpill-MMT-10wt% และ (ง) Cu-iAlpill-MMT-13wt%

ต่อมาทำการศึกษาประสิทธิภาพในการต้านเชื้อแบคทีเรีย *Escherichiacoli* (*E.coli*) ในเชิงคุณภาพของ Cu-iAlpill-MMT-4wt% Cu-iAlpill-MMT-7wt% Cu-iAlpill-MMT-10wt% และ Cu-iAlpill-MMT-13wt% โดยวิเคราะห์ขนาดของพื้นที่การยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อแบคทีเรีย (Clear zone) ดังแสดงในภาพที่ 4.7 พบว่าในตัวอย่าง Cu-iAlpill-MMT-4wt% และ Cu-iAlpill-MMT-7wt% ไม่ปรากฏพื้นที่ที่แสดงการยับยั้งการเจริญเติบโตของ *E.coli* แต่สารตัวอย่าง Cu-iAlpill-MMT-10wt% และ Cu-iAlpill-MMT-13wt% ปรากฏพื้นที่ที่แสดงการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อ *E.coli* อย่างชัดเจน โดยมีขนาด Clear zone เท่ากับ 5.5 และ 8.5 มิลลิเมตร ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องมาจากในตัวอย่าง Cu-iAlpill-MMT-10wt% และ Cu-iAlpill-MMT-13wt% มี Cu^{2+} เป็นองค์ประกอบ ซึ่งเมื่อ Cu^{2+} บางส่วนแพร่ออกมาจากสารตัวอย่าง Cu^{2+} จะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งจะก่อให้เกิด $\text{OOH}\cdot$ และ $\text{OH}\cdot$ ขึ้นซึ่งสารอนุมูลอิสระที่

เกิดขึ้นเป็นอันตรายต่อเชื้อแบคทีเรีย *E.coli* จึงมีผลให้เชื้อแบคทีเรียตาย (Borkow G. and Gabbay J., 2005)

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบประสิทธิภาพการต้านเชื้อแบคทีเรียระหว่าง Cu-iAlpill-MMT-10wt% และ Cu-iAlpill-MMT-13wt% พบว่าตัวอย่าง Cu-iAlpill-MMT-13wt% แสดงพื้นที่ Clear zone ที่กว้างกว่า Cu-iAlpill-MMT-10wt% ประมาณเกือบ 2 เท่าเนื่องจาก Cu-iAlpill-MMT-13wt% มีปริมาณ Cu^{2+} ภายในโครงสร้าง AIOH-MMT ในปริมาณที่มากกว่า Cu-iAlpill-MMT-10wt% ดังนั้น Cu-iAlpill-MMT-13wt% จึงมีปริมาณ $\text{OOH}\cdot$ และ $\text{OH}\cdot$ ที่มากกว่า Cu-iAlpill-MMT-10wt% ส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการต้านเชื้อแบคทีเรียได้ดีกว่า อย่างไรก็ตามจะสังเกตเห็นสีฟ้าของ Cu^{2+} ที่แพร่ออกมาจาก Cu-iAlpill-MMT-13wt% อย่างชัดเจน ในขณะที่ไม่พบลักษณะดังกล่าวในตัวอย่าง Cu-iAlpill-MMT-10wt% ผลดังกล่าวชี้ให้เห็นว่า Cu^{2+} ในตัวอย่าง Cu-iAlpill-MMT-13wt% มีปริมาณมากและบางส่วนอาจยึดเกาะภายในโครงสร้างรูพรุนของ AIOH-MMT ด้วยแรงทางกายภาพ ในขณะที่ Cu^{2+} ในตัวอย่าง Cu-iAlpill-MMT-10wt% น่าจะยึดเกาะด้วยแรงอันตรกิริยาที่แข็งแกร่งกว่า

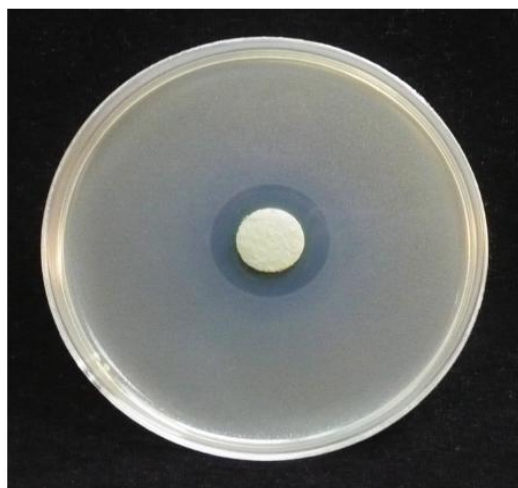
จากข้อมูลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่า ระหว่าง Cu-iAlpill-MMT-10wt% และ Cu-iAlpill-MMT-13wt% มีสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันในการสลายตัวของสารอินทรีย์และมีสมบัติการต้านเชื้อแบคทีเรีย ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ที่จะนำ ระหว่าง Cu-iAlpill-MMT-10wt% และ Cu-iAlpill-MMT-13wt% ไปทดลองบำบัดน้ำเสียหลากหลายประเภท เช่น น้ำเสียที่ปนเปื้อนสารประกอบอินทรีย์ และน้ำเสียที่ปนเปื้อนเชื้อแบคทีเรีย เป็นต้น



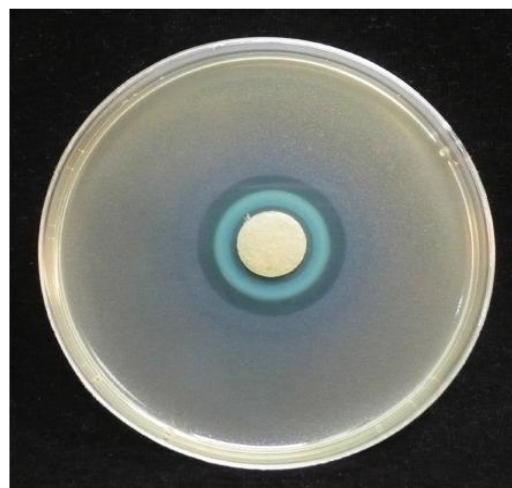
(ก)



(ข)



(ค)



(ง)

ภาพที่ 4.7 ภาพถ่ายแสดงการทดสอบการต้านเชื้อแบคทีเรีย *E.coli* ของ (ก) Cu-iAlpill-MMT-4wt% (ข) Cu-iAlpill-MMT-7wt% (ค) Cu-iAlpill-MMT-10wt% และ (ง) Cu-iAlpill-MMT-13wt%

4.2 กระบวนการออกซิเดชัน (Oxidation process)

ขั้นตอนนี้ทำการศึกษาประสิทธิภาพของ Cu-iAlpill-MMT-4wt% Cu-iAlpill-MMT-7wt% Cu-iAlpill-MMT-10wt% และ Cu-iAlpill-MMT-13wt% ในกระบวนการกำจัดสีของ RO16 โดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) ในการศึกษาส่วนนี้ใช้สีของ RO16 ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 300 มิลลิกรัม/ลิตร โดยทำการปรับเปลี่ยนระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 30 ถึง 360 นาที กระบวนการออกซิเดชันที่ใช้เป็นระบบที่รู้จักกันทั่วไป ได้แก่ ปฏิกิริยาเฟนทอน (Fenton reaction) และ ปฏิกิริยาเฟนทอนเชิงแสง (Photo Fenton reaction)

ปฏิกิริยาเฟนทอน (Fenton reaction)

ในการกำจัดสีย้อม RO 16 ด้วยปฏิกิริยาเฟนทอนทำโดยเติมสารละลาย H_2O_2 ลงไปในสารละลายสีย้อม RO16 พร้อมกับเติมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-iAlpill-MMT-4wt% Cu-iAlpill-MMT-7wt% Cu-iAlpill-MMT-10wt% และ Cu-iAlpill-MMT-13wt% หลังจากเสร็จการทำปฏิกิริยาตามระยะเวลาที่กำหนดแล้ว นำสารละลายสีย้อมไปทดสอบเพื่อหาค่าเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อม และเปอร์เซ็นต์การกำจัดคาร์บอน (TOC) ดังแสดงในภาพที่ 4.8 (ก) และ 4.8 (ข) ตามลำดับ

เมื่อนำสารละลาย RO16 หลังทำปฏิกิริยาไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-Vis เพื่อหาค่าเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อม พบว่าระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-iAlpill-MMT-4wt%/H₂O₂ Cu-iAlpill-MMT-7wt%/H₂O₂ Cu-iAlpill-MMT-10wt%/H₂O₂ และ Cu-iAlpill-MMT-13wt% /H₂O₂ ที่เวลา 60 นาที มีค่าเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อมเท่ากับ 54 61 70 และ 73% ตามลำดับ และพบว่าเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเฟนทอนค่าเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อมและค่าเปอร์เซ็นต์การกำจัดคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวมีค่าเพิ่มสูงตามไปด้วย ทั้งนี้เนื่องจาก Cu-iAlpill-MMTs มี Cu^{2+} เป็นองค์ประกอบภายในโครงสร้างซึ่ง Cu^{2+} จะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยทำงานร่วมกับ H_2O_2 ดังแสดงในสมการ (4.1-4.2) (Haber F. and Weiss J., 1934; Timofeeva M.N. *et al*, 2009)



Cu^{2+} เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้โมเลกุลของ H_2O_2 เกิดการสลายตัวเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล (Hydroxyl Radical, $\text{OH}\cdot$) ซึ่ง $\text{OH}\cdot$ เป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรง สามารถเข้าทำปฏิกิริยาที่หมู่เอโซ (-N=N-) ของโมเลกุลสีย้อม RO16 ซึ่งหมู่ดังกล่าวเป็นหมู่โครโมฟอร์ (Chromophore) ที่ให้สีของสีย้อม RO16 เมื่อหมู่โครโมฟอร์ถูกทำลายจะทำให้สีของสารละลายเปลี่ยนไปหรือจางหายไป เป็นผลให้สารละลายสีย้อมเปลี่ยนเป็นใสไม่มีสี

ซึ่งจะเห็นว่าเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อมมีค่าสูงขึ้นตามปริมาณ Cu^{2+} ที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งพบว่าในระบบ Cu-iAlpill-MMT-13wt%/H₂O₂ มีประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมที่สูงที่สุด ทั้งนี้สันนิษฐานว่าเนื่องจาก Cu-iAlpill-MMT-13wt% มีปริมาณ Cu^{2+} ภายในโครงสร้างในปริมาณที่มากกว่าสารตัวอย่างตัวอื่นดังที่กล่าวมาแล้วในการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีข้างต้น ทำให้สามารถเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของโมเลกุล H_2O_2 ได้เร็วกว่าและมีปริมาณ $\text{OH}\cdot$ ที่เกิดขึ้นในปริมาณที่สูงกว่า จึงส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการกำจัดโมเลกุลสีย้อมที่สูงกว่าซึ่งสอดคล้องกับสมการที่ 4.1 และ 4.2 ดังที่กล่าวมาแล้ว อย่างไรก็ตามค่าเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อมของระบบ Cu-iAlpill-MMT-7wt%/H₂O₂ Cu-

iAlpill-MMT-10wt%/H₂O₂ และ Cu-iAlpill-MMT-13wt%/H₂O₂ มีค่าใกล้เคียงกันคือ ~100% ที่ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 360 นาที

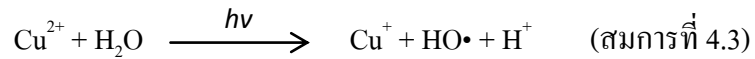
นอกจากนี้ปฏิกิริยาออกซิเดชันจะก่อให้เกิดการแตกโครงสร้างเป็นโมเลกุลขนาดเล็กและ/หรือสลายตัวของโครงสร้างโมเลกุลสีย้อม RO16 จนสมบูรณ์ได้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) และน้ำ (H₂O) ดังนั้นเมื่อวิเคราะห์ค่า TOC พบว่าในช่วงแรกของปฏิกิริยาถึงแม้ค่าเปอร์เซ็นต์การกำจัด TOC จะมีค่าสูงมาก แต่ยังคงมีค่าต่ำกว่าค่าเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อมที่เวลาเดียวกัน แสดงให้เห็นว่าในช่วงแรกของปฏิกิริยาโมเลกุลสีย้อม RO16 ยังมีการย่อยสลายไม่สมบูรณ์ บางส่วนเกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะของหมู่โครโมฟอร์และ/หรือเกิดการแตกโครงสร้างเป็นโมเลกุลขนาดเล็ก และบางส่วนเกิดการสลายตัวอย่างสมบูรณ์ แต่เมื่อเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 360 นาที โมเลกุลสีย้อม RO16 เกือบทั้งหมดเกิดการสลายตัวอย่างสมบูรณ์ ดังนั้นค่าเปอร์เซ็นต์การกำจัด TOC ของทุกระบบจึงมีค่าสูงขึ้นจนเกือบเท่ากับค่าเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อม อย่างไรก็ตามถึงแม้ระบบ Cu-iAlpill-MMT-7wt%/H₂O₂ Cu-iAlpill-MMT-10wt%/H₂O₂ และ Cu-iAlpill-MMT-13wt%/H₂O₂ จะสามารถกำจัดโมเลกุลสีย้อม RO16 ด้วยปฏิกิริยาเฟนทอนได้เกือบสมบูรณ์ แต่ระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาก่อนข้างนาน ดังนั้นคณะผู้วิจัยจึงศึกษาระบบการกำจัดสีย้อมด้วยปฏิกิริยาเฟนทอนเชิงแสงในขั้นตอนต่อไป

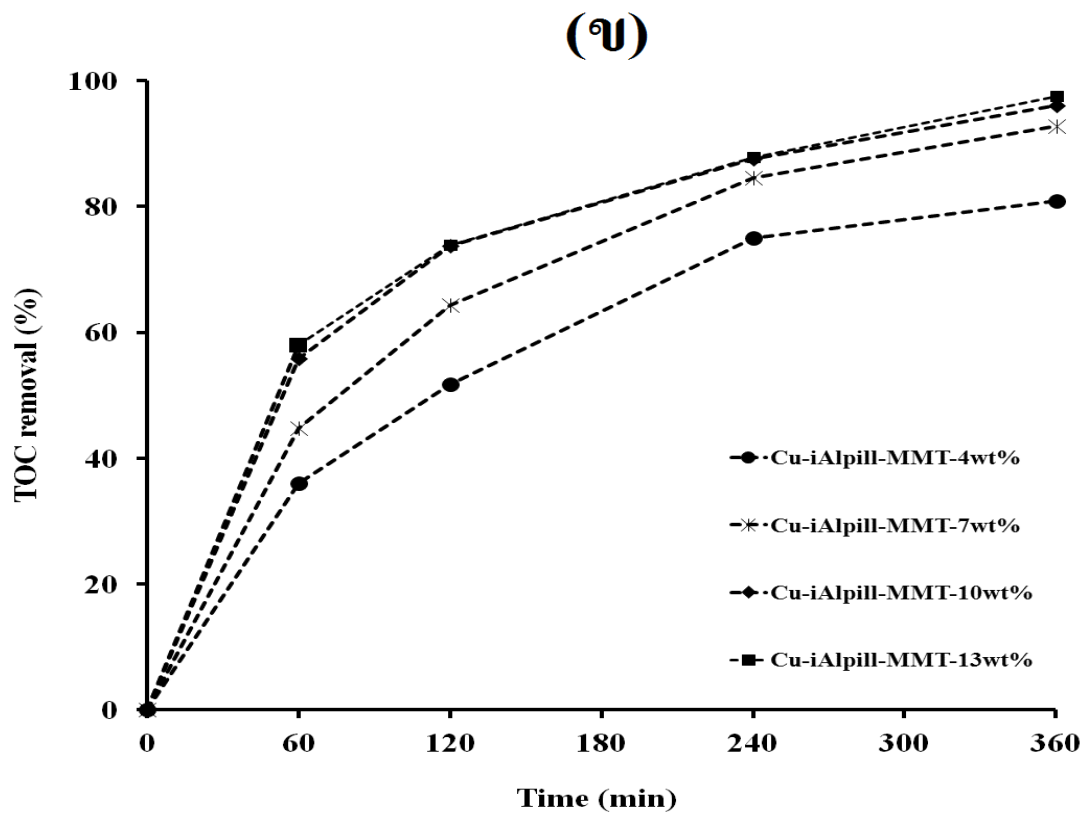
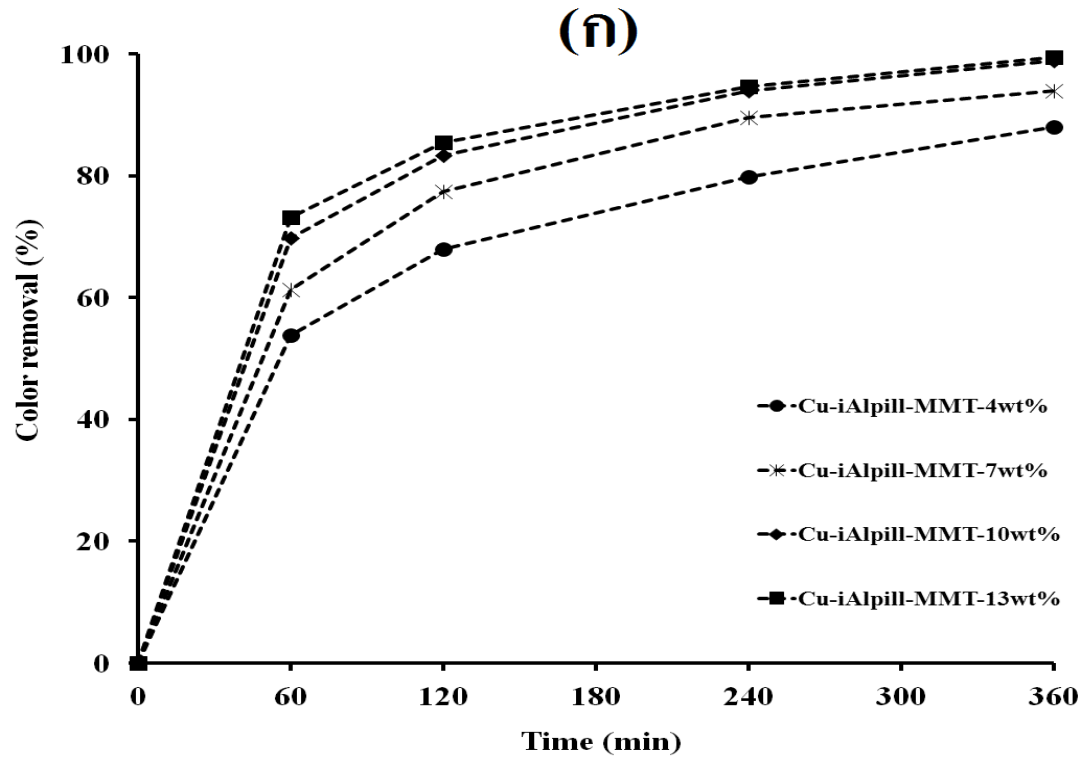
ปฏิกิริยาเฟนทอนเชิงแสง (Photo Fenton reaction)

ในการกำจัดสีย้อม RO 16 ด้วยปฏิกิริยาเฟนทอนเชิงแสงทำโดยการเติมสารละลาย H₂O₂ ลงไปในสารละลายสีย้อม RO16 พร้อมกับเติมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-iAlpill-MMT-4wt% Cu-iAlpill-MMT-7wt% Cu-iAlpill-MMT-10wt% และ Cu-iAlpill-MMT-13wt% หลังจากนั้นนำไปทำปฏิกิริยาภายใต้หลอดรังสียูวีตามระยะเวลาที่กำหนด เมื่อครบตามกำหนดเวลาแล้ว นำสารละลายสีย้อมไปทดสอบเพื่อหาค่าเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อม และเปอร์เซ็นต์การกำจัดคาร์บอน (TOC) ดังแสดงในภาพที่ 4.9 (ก) และ 4.9 (ข) ตามลำดับ

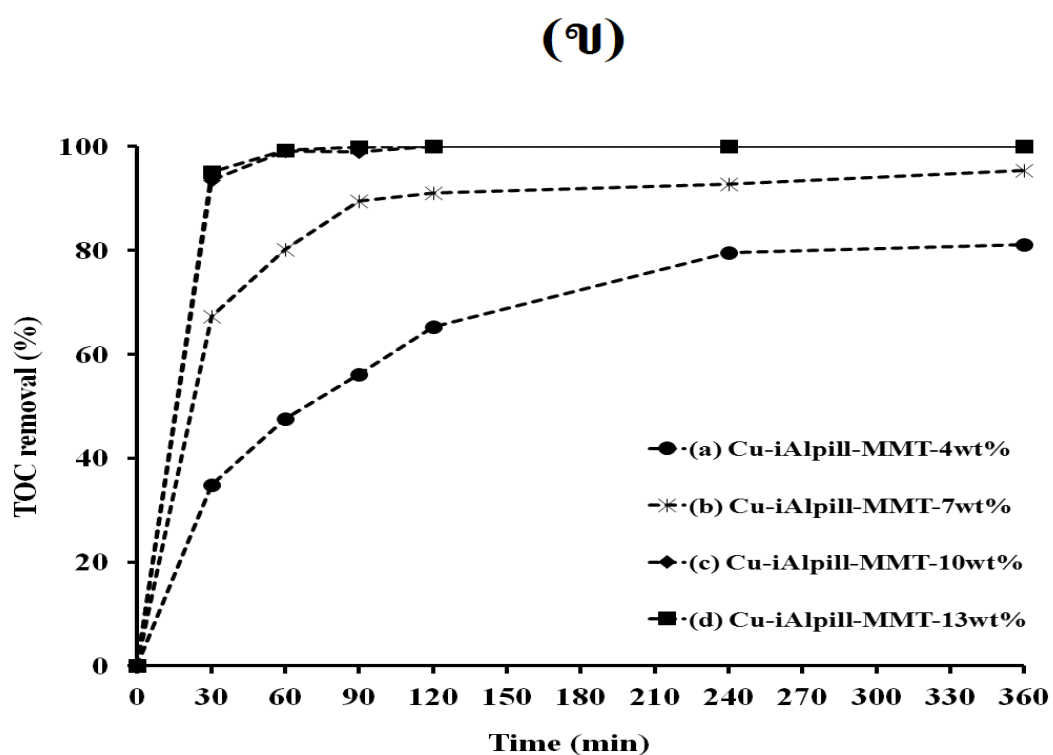
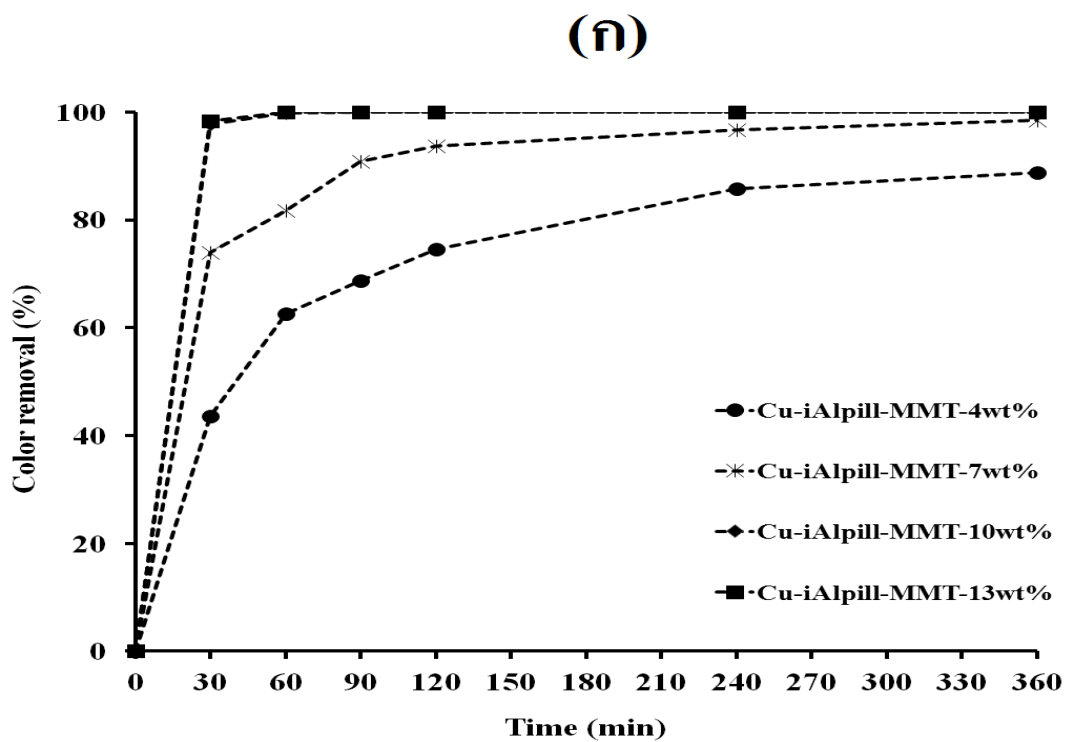
จากภาพที่ 4.9 (ก) และ (ข) พบว่าเมื่อใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเพียงแค่ 30 นาที ค่าเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อมของระบบ Cu-iAlpill-MMT-4wt%/H₂O₂/UV Cu-iAlpill-MMT-7wt%/H₂O₂/UV Cu-iAlpill-MMT-10wt%/H₂O₂/UV และ Cu-iAlpill-MMT-13wt%/H₂O₂/UV มีค่าเท่ากับ 44% 74% 98% และ 98% ตามลำดับ และค่าเปอร์เซ็นต์การกำจัด TOC มีค่า 35% 67% 93% และ 95% ตามลำดับ จากข้อมูลดังกล่าวแสดงได้ว่าค่าเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อมและค่าเปอร์เซ็นต์การกำจัด TOC ของระบบ Cu-iAlpill-MMT-10wt%/H₂O₂/UV และ Cu-iAlpill-MMT-13wt%/H₂O₂/UV มีค่าที่ใกล้เคียงกันและสูงที่สุด และนอกจากนี้ทั้งสองระบบยังมีค่าเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อมและค่าการกำจัด TOC เท่ากับ ~100% และเมื่อเพิ่มระยะเวลา ในการทำปฏิกิริยาเป็น 60 นาที พบว่าสารละลายสีย้อมกลายเป็นสารละลายใสไม่มีสี เกิดจากการสลายตัวอย่างสมบูรณ์ของโครงสร้างของสีย้อม จากข้อมูลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าในปฏิกิริยาเฟนทอนเชิงแสงสามารถกำจัดสีย้อม RO16 โดยใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาสั้น

กว่าการใช้ปฏิกิริยาเฟนทอนถึง 6 เท่า ทั้งนี้เนื่องมาจากปฏิกิริยาเฟนทอนเชิงแสงเป็นกระบวนการที่ทำภายใต้แสงยูวี ซึ่งแสงยูวีจะช่วยให้ Cu^{2+} ไปย่อยสลายโมเลกุลของ H_2O_2 ให้ได้เป็น $\text{OH}\cdot$ ได้เร็วขึ้นภายในขั้นตอนเดียว และยังมีผลทำให้โมเลกุลของน้ำแตกตัวเกิดเป็น $\text{OH}\cdot$ ตัวใหม่เพิ่มขึ้นอีก 2 ตัว ดังแสดงในสมการที่ 4.3 – 4.4 และผลิตภัณฑ์ Cu^+ ที่ได้จากสมการที่ 4.3 ก็จะช่วยเสริมให้ H_2O_2 สลายตัวได้ $\text{OH}\cdot$ เพิ่มขึ้นอีก (สมการที่ 4.2) ดังนั้นจึงส่งผลทำให้ปฏิกิริยาเฟนทอนเชิงแสงมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อม RO16 ได้ดีกว่าปฏิกิริยาเฟนทอน (Ruppert G. *et al.*, 1993; Neamtu M. *et al.*, 2003)





ภาพที่ 4.8 กราฟแสดง (ก) เปอร์เซ็นต์การกำจัดสีข้อม และ(ข) เปอร์เซ็นต์การกำจัด TOC ของ Cu-iAlpill-MMTs ในปฏิกิริยาเฟนทอน



ภาพที่ 4.9 กราฟแสดงเปอร์เซ็นต์ (ก) การกำจัดสีขุ่น และ (ข) การกำจัด TOC ของ Cu-iAlpill-MMT ใน
ปฏิกิริยาเฟนทอนเชิงแสง

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

1. ผลของการดัดแปรโครงสร้างของแร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์

การเตรียมแร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมฟิลาาร์เจอคอปเปอร์ (Cu-Alpill-MMT) เตรียมได้จากการดัดแปรโครงสร้างแร่ดินเหนียว Na^+ -MMT ด้วยสารละลายอะลูมิเนียมพอลิไฮดรอกซีแอคไอออน (AIOH) ได้เป็นแร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมพอลิไฮดรอกซี (AIOH-MMT) ต่อมาได้นำ AIOH-MMT มาเจือคอปเปอร์ด้วยวิธีการทำให้เปียกชุ่ม (Impregnation) เตรียมโดยการค่อยๆหยดสารละลาย $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ลงบนแร่ดินเหนียว AIOH-MMT จนมีลักษณะเปียกชุ่ม โดยทำการปรับเปลี่ยนปริมาณของ Cu(II) ในการเตรียมคือ 4 7 10 และ 13 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก หลังจากนั้นนำมาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงได้เป็นแร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมฟิลาาร์เจอคอปเปอร์ Cu-iAlpill-MMT-4wt% Cu-iAlpill-MMT-7wt% Cu-iAlpill-MMT-10wt% และ Cu-iAlpill-MMT-13wt% ตามลำดับ พบว่า Cu-iAlpill-MMT-13wt% มีค่า SSA และปริมาตรรูพรุนน้อยที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับสารตัวอย่าง Cu-iAlpill-MMT ทั้งหมด เนื่องจาก Cu-iAlpill-MMT-13wt% ถูกใส่คอปเปอร์เข้าไปใน AIOH-MMT-2.4-rt-Str ในปริมาณที่มากที่สุด นอกจากนี้พบว่าขนาดรูพรุนเฉลี่ยส่วนมากของ Cu-iAlpill-MMT ทุกตัว มีค่าเท่ากับ 3.8 นาโนเมตรและมีรูพรุนขนาดใหญ่ในช่วง 6 – 30 นาโนเมตรรวมอยู่ด้วย

2. ความสามารถในการกำจัดสีข้อม

ในการศึกษาการกำจัดสีข้อมรีแอกทีฟโดยใช้ Reactive Orange 16 (RO16) ด้วยปฏิกิริยาเฟนทอน (Cu-iAlpill-MMT/ H_2O_2) และปฏิกิริยาเฟนทอนเชิงแสง (Cu-iAlpill-MMT/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) เป็นโมเดลในการศึกษา พบว่า Cu-iAlpill-MMT10wt% และ Cu-iAlpill-MMT13wt% มีประสิทธิภาพในการกำจัดสีข้อม RO16 ได้ใกล้เคียงกันมาก และมีค่าเปอร์เซ็นต์การกำจัดเกือบ 100 เปอร์เซ็นต์ทั้งในปฏิกิริยาเฟนทอน (Cu-iAlpill-MMT/ H_2O_2) และปฏิกิริยาเฟนทอนเชิงแสง (Cu-iAlpill-MMT/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) จากข้อมูลข้างต้นแสดงให้เห็นว่าการใส่คอปเปอร์ในปริมาณที่มากเกินไปทำให้คอปเปอร์ที่อยู่ในรูพรุนโดนขัดขวางจึงส่งผลให้ทำหน้าที่ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ไม่เต็มที่

นอกจากนี้ในระบบเฟนทอนเชิงแสงใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาในการกำจัดสีข้อมสั้นกว่าในระบบเฟนทอนถึง 6 เท่าจากผลการศึกษาข้างต้นแสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพในการกำจัดสีข้อมหลากหลายชนิดของแร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมฟิลาาร์เจอคอปเปอร์ ที่สามารถนำไปพัฒนาต่อยอดในระดับอุตสาหกรรมได้

3. ผลการต้านเชื้อแบคทีเรีย

เมื่อศึกษาประสิทธิภาพในการต้านเชื้อแบคทีเรีย *Escherichia coli* (*E. coli*) ในเชิงคุณภาพของแร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมฟิลาตาร์เจือคอปเปอร์พบว่า Cu-iAlpill-MMT10wt% และ Cu-iAlpill-MMT13wt% สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อแบคทีเรีย ได้จากผลดังกล่าวแสดงถึงความเป็นไปได้ในการนำแร่ดินเหนียวอะลูมิเนียมฟิลาตาร์เจือคอปเปอร์ไปประยุกต์ใช้กับน้ำเสียที่มีการปนเปื้อนของเชื้อแบคทีเรีย

5.2 ข้อเสนอแนะ

- ทำการศึกษาประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสียประเภทอื่น เช่น น้ำเสียที่ปนเปื้อนสารประกอบอินทรีย์ และน้ำเสียที่ปนเปื้อนเชื้อแบคทีเรีย เป็นต้น

บทที่ 6
สรุปผลผลิตที่ได้จากงานวิจัย

การเผยแพร่ผลงานทางวิชาการ

1. Pratyaporn Tepmatee and Punnama Siriphannon, Copper Impregnated Aluminum Pillared Montmorillonite: Nanoclays for Wastewater Treatment. *J. Iran. Chem. Soc.*, *submitted*.

เอกสารอ้างอิง

- Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R., 1996. Microbial decolorization of textile-dye containing effluents: a review. *Bioresour. Technol.* 58, 217–227.
- Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Elango, D., Ramamurthi, V., Sivanesan, S. 2006. Adsorption of acid dye onto organobentonite. *J. Hazard. Mater.* 128, 138–144.
- Bouberka, Z., Kacha, S., Kameche, M., Elmaleh, S., Derriche, Z., 2005. Sorption study of an acid dye from an aqueous solution using modified clays. *J. Hazard. Mater.* 119, 117–124.
- Caudo, S., Centi, G., Genovese, C., Perathoner, S. 2007. Copper- and iron-pillared clay catalysts for the WHPCO of model and real wastewater streams from olive oil milling. *Appl. Catal. B-Environ.* 70, 437–446.
- Cool, P., Vansant, E.F., 2004. Pillared clays and porous clay heterostructures. In *Handbook of layered materials*. Marcel Dekker, Inc. New York. 261-312.
- Caudo, S., Genovese, C., Perathoner, S., Centi, G. 2008. Copper-pillared clays (Cu-PILC) for agro-food wastewater purification with H₂O₂. *Micropor. Mesopor. Mat.* 107, 46–57.
- Delee, W., O'Neill, C., Hawkes, F.R., Pinheiro, H.M., 1998. Anaerobic treatment of textile effluents: a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 73, 323–335.
- Dükkancı, M., Gündüz, G., Yılmaz, S., Prihod'ko, R.V., 2010. Heterogeneous Fenton-like degradation of Rhodamine 6G in water using CuFeZSM-5 zeolite catalyst prepared by hydrothermal synthesis. *J. Hazard. Mater.* 181, 343–350.
- Elaine, M.M., 2001. *Surface Chemistry*. Oxford University. New York. 54-55.
- Gurses, A., Karaca, S., Dogar, C., Bayrak, R., Acikyildiz, M., Yalcin, M., 2004. Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption. *J. Colloid Int. Sci.* 269, 310–314.
- Harris, R.G., Wells, J.D., Johnson, B.B., 2001. Selective adsorption of dyes and other organic molecules to kaolinite and oxide surfaces. *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 180, 131–140.
- Ho, Y.S., Chiang, C.C., Hsu, Y.C., 2001. Sorption kinetics for dye removal from aqueous solution using activated clay. *Sep. Sci. Technol.* 36, 2473–2488.

Jiang, J.Q., and Zeng, Z. 2003. Comparison of modified montmorillonite adsorbents Part II: The effects of the type of raw clays and modification conditions on the adsorption performance. *Chemosphere*. 53, 53–62.

Kenneth, E., Gounaris, V., Wain-Sue, H., 1992. Adsorption technology for air and water pollution control. Michigan. 1-45.

Kim, J.K., Martinez, F., Metcalfe, I.S., 2007. The beneficial role of use of ultrasound in heterogeneous Fenton-like system over supported copper catalysts for degradation of p-chlorophenol. *Catal. Today*. 124; 3–4, 224-231.

Kloprogge, J.T., Duong, L.V., Frost, R.L. 2005. A review of the synthesis and characterization of pillared clays and related porous materials for cracking of vegetable oil to produce biofuels. *Environ. Geol.* DOI 10.1007/s00254-005-1226-1.

Maes, N., Vansant, E.F., 1995. Study of Fe₂O₃-pillared clays synthesized using the trinuclear Fe(III)-acetato complex as pillaring precursor. *Microporous Mater.* 4, 43-51.

Martin, M.J., Artola, A., Dolores Balaguer, M., Rigola, M., 2003. Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* 94, 231–239.

Meshko, V., Markovska, L., Mincheva, M., Rodrigues, A.E., 2001. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. *Water Res.* 35, 3357–3366.

Monvisade, P., Siriphannon, P. 2009. Chitosan Intercalated Montmorillonite: Preparation, Characterization and Basic Dye Adsorption. *Appl. Clay Sci.* 42, 427-431.

Nerud, F., Baldrian, P., Gabriel, J., Ogbeifun, D., 2001. Decolorization of synthetic dyes by the Fenton reagent and the Cu/pyridine/H₂O₂ system, *Chemosphere*. 44, 957-961.

Nichela, D.A., Berkovic, A.M., Costante, M.R., Juliarena, M.P., García Einschlag, F.S., 2013. Nitrobenzene degradation in Fenton-like systems using Cu(II) as catalyst. Comparison between Cu(II)- and Fe(III)-based systems. *Chem. Eng. J.* 228, 1148-1157.

Olaya, A., Moreno, S., Molina R. 2009. Synthesis of pillared clays with aluminum by means of concentrated suspensions and microwave radiation. *Catal. Commun.* 10, 697–701.

Ozcan, A.S., Erdem, B., Ozcan, A., 2004. Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto na-bentonite and dtma-bentonite. *J. Colloid Interf. Sci.* 280, 44–54.

Pearce, C.I., Lloyd, J.R., Guthrie, J.T., 2003. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. *Dyes Pigments* 58, 179–196.

Petersen, D., Watson, D., Winterlin, W., 1988. The destruction of ground water threatening pesticides using high intensity UV light. *J. Environ. Sci. Health, Part B*, 23, 587-603.

Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.* 77, 247–255.

Salerno, P., Mendioroz, S. 2002. Preparation of Al-pillared clay montmorillonite from concentrated dispersion. *Appl. Clay Sci.* 22, 115–123.

Slokar, Y.M., Majcen Le Marechal, A., 1998. Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes Pigments* 37, 335–356.

Valenzuela, R., Contreras, D., Oviedo, C., Freer, J., Rodriguez, J., 2008. Copper catechol-driven Fenton reactions and their potential role in wood degradation, *Int. Biodeter. Biodegr.* 61, 345–350.

Wang, L., Wang, A., 2008. Adsorption properties of congo red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite. *J. Hazard. Mater.* 122, 1-8.

Yuan, P., He, H., Bergaya, F., Wu, D., Zhou, Q., Zhu, J., 2006. Synthesis and characterization of delaminated iron-pillared clay with meso–microporous structure. *Micropor. Mesopor. Mat.* 88, 8–15.

Yuan, P., Annabi-Bergaya, F., Taoa, Qi., Fan, M., Liu, Z., Zhu, J., He, H., Chen, T., 2008. A combined study by XRD, FTIR, TG and HRTEM on the structure of delaminated Fe-intercalated/pillared clay. *J. Colloid Int. Sci.* 324, 142–149.

สรุปค่าใช้จ่ายการดำเนินงานโครงการวิจัย

1. งบประมาณ :

ค่าจ้างชั่วคราว	93,440.00	บาท
-----------------	-----------	-----

2. งบดำเนินงาน :

ค่าใช้สอย	154,944.45	บาท
-----------	------------	-----

ค่าวัสดุ	<u>51,615.55</u>	บาท
----------	------------------	-----

รวม	<u>300,000.00</u>	บาท
-----	-------------------	-----

ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ - นามสกุล (ภาษาไทย) นางสาวปณณา ศิริพันธ์โนน
 ชื่อ - นามสกุล (ภาษาอังกฤษ) Miss Punnama Siriphannon
 ตำแหน่งปัจจุบัน ผู้ช่วยศาสตราจารย์ระดับ 8
 หน่วยงาน ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)
 ถนนฉลองกรุง กรุงเทพฯ 10520
 โทร 02-329-8400 ต่อ 344 โทรสาร 02-329-8428
 e-mail: punnama.si@kmitl.ac.th

ประวัติการศึกษา

ปีการศึกษา	วุฒิ	สาขาวิชา	สถาบัน	ประเทศ
2533-2537	วท.บ.	เคมีอุตสาหกรรม (เกียรตินิยม)	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร ลาดกระบัง	ไทย
2537-2539	M.Eng.	Inorganic Materials	Tokyo Institute of Technology	ญี่ปุ่น
2540-2543	D.Eng.	Inorganic Materials	Tokyo Institute of Technology	ญี่ปุ่น

สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษและหัวข้อวิจัย

- Biomedical materials :- Synthesis, characterization, modification and testing of ceramic-polymer hybrid composites for medical applications
- Nanomaterials :- Synthesis, characterization, modification and testing of nanoporous materials and self-assembly nanocoating for special applications
- Environmental friendly natural adhesives and coatings

ทุนการศึกษาที่เคยได้รับ

2533-2535 ทุนการศึกษาจากบริษัท ICI ประเทศไทย จำกัด
 2537-2539 ทุนการศึกษาระดับปริญญาโทจากรัฐบาลญี่ปุ่น (Monbusho)
 2540-2541 ทุนการศึกษาระดับปริญญาเอกจาก Association of International Education Japan (AIEJ)
 2541-2543 ทุนการศึกษาระดับปริญญาเอกจาก Tokio Marine Kagami Memorial Foundation

รางวัลที่เคยได้รับ

2543 รางวัล Young research award ที่ได้รับจากการนำเสนอผลงานวิจัยในการประชุมระดับนานาชาติ “The 4th International Workshop on Design and Soft Solution-Processing for Advanced Inorganic Materials ” จัดขึ้นที่เมืองโยโกฮาม่า ประเทศญี่ปุ่น ระหว่าง 28 กุมภาพันธ์ – 1 มีนาคม 2543

ประวัติการทำงาน

2537-ปัจจุบัน อาจารย์ประจำภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

2547-ปัจจุบัน ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ประจำภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

2544-ปัจจุบัน หัวหน้าห้องปฏิบัติการ X-ray diffractometer และ X-ray fluorescence spectroscopy ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

2548-2552 รองหัวหน้าศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

1. **Siriphannon, P.**, Hayashi, S., Yasumori, A., and Okada, K., Preparation and sintering of CaSiO_3 from coprecipitated powder using NaOH as precipitant and its apatite formation in simulated body fluid solution, *J. Mater. Res.* 1999; 14: 529-536.
2. **Siriphannon, P.**, Kameshima, Y., Yasumori, A., Okada, K., and Hayashi, S., Influence of preparation conditions on the microstructure and bioactivity of α - CaSiO_3 ceramics: Formation of hydroxyapatite in simulated body fluid, *J.Biomed.Mater.Res.* 2000; 52: 30-39.
3. **Siriphannon, P.**, Kameshima, Y., Yasumori, A., Okada, K., and Hayashi, S., Comparative study on formation of hydroxyapatite in simulated body fluid under static and flowing systems, *J.Biomed.Mater.Res.* 2002; 60: 175-185.
4. **Siriphannon, P.**, Kameshima, Y., Yasumori, A., Okada, K., and Hayashi, S., Formation of hydroxyapatite on CaSiO_3 powders in simulated body fluid, *J.Euro.Ceram.Soc.* 2002; 22: 511-520.

5. Okada, K., **Siriphannon, P.**, Kameshima, Y., Yasumori, A., Hayashi, S., Hydroxyapatite Formation on CaSiO_3 Ceramics in Protein Containing System, *Key Eng. Mat.(Proceeding of 7th European Ceramic Society)* 2002; 206-213: 1551-1554.
6. Okada, K., **Siriphannon, P.**, Kameshima, Y., Hayashi, S., Hydroxyapatite Formation on CaSiO_3 Ceramics in Simulated Body Fluid, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan*, 2004, 29, 891–2896.
7. **Siriphannon, P.**, Monvisade, P., Jinawath, S., Hemachandra, K., Preparation and Characterization of Hydroxyapatite/Poly(ethylene glutarate) Biomaterials, *J. Biomed. Mater.Res. A*, 2007;81A:381-391.
8. Monvisade, P., **Siriphannon, P.**, Jermungnorn R., Rattanabodee S. Preparation of hydroxyapatite/poly(methyl methacrylate) and calcium silicate/poly(methyl methacrylate) interpenetrating hybrid composites. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 2007; 18: 1955-1959.
9. **Siriphannon P.**, Monvisade P., Poly(ethylene terephthalate)/hydroxyapatite biomaterials: Preparation, characterization and *in vitro* bioactivity. *J.Mater.Sci.Mater.Med.*; 2007; 18: 1955–1959.
10. **Siriphannon P.**, Monvisade P., Preparation and Characterization of Hydroxyapatite/Poly(ethylene adipate) Hybrid Composites. *J. Biomat. Sci-Polym. E.*; 2008; 19(7) :925-936.
11. Monvisade P., **Siriphannon P.**, Chitosan Intercalated Montmorillonite: Preparation, Characterization and Basic Dye Adsorption. *Appl.Clay.Sci.*; 2009; 42(3-4): 427-431.
12. Monvisade P., **Siriphannon P.**, Tapcharoen, W., Effect of Ring-opening Polymerization Condition on Characteristic and Mechanical Properties of Hydroxyapatite/Poly(ethylene glutarate) Biomaterials. *J.Biomed.Mater.Res.Part A*; 2009; 90A(3): 656-663.
13. Sirapanichart S., Khouchaf L., **Siriphannon P.**, Monvisade P., Louarn G., Elouadi B., Chemical and Dielectric Study of PMMA/Montmorillonite Nano-Composite Films, *Ferroelectrics*; 2010; 402(1): 47-54.
14. Pannasri, P., **Siriphannon, P.**, Monvisade, P., Nookaew, J., Hydrothermal growth of ZnO nanostructures from nano-ZnO seeded in P(MMA-co-BA) matrix. *J.Polym.Res.*; 2011; 18(6): 2245-2254.

15. Sirapanichart, S., Monvisade, P., **Siriphannon, P.**, Nookaew, J., Poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate)/organophosphate-modified montmorillonite composites. *Iran.Polym.J.*; 2011; 20(10), 803 – 811.
16. Iamphaojeen, Y., **Siriphannon, P.**, Immobilization of zinc oxide nanoparticles on cotton fabrics using poly 4-styrenesulfonic acid polyelectrolyte. *Inter.J.Mater.Res.*; 2012; 103(5), 643 – 647.
17. Suebwongnat, S., Jianprasert, A., **Siriphannon, P.**, Monvisade, P., Calcium silicate/poly(ethylene terephthalate) biomaterials via ring-opening polymerization, *J.Polym.Res.*; 2012; 19(10): 1-7.
18. **Siriphannon, P.**, Monvisade, P., *In situ* ring-opening polymerization of hydroxyapatite/poly(ethylene adipate)-co-(ethylene terephthalate) biomimetic composites. *Bull.Mater.Sci.*; 2013; 36(1): 121–128.
19. Kaemkit, C., Monvisade, P., **Siriphannon, P.**, Nookaew, J., Water-soluble chitosan intercalated montmorillonite nanocomposites for removal of basic blue 66 and basic yellow 1 from aqueous solution. *J.Appl.Polym.Sci.*; 2013; 128(1): 879–887.
20. Tepmatee, P., **Siriphannon, P.**, Effect of Preparation Method on Structure and Adsorption Capacity of Aluminium Pillared Montmorillonite. *Mater.Res.Bull.*; 2013; 48(11): 4856–4866.
21. Iamphaojeen, Y., **Siriphannon, P.**, Nanoencapsulation of *n*-Octadecane Phase Change Material in Self-Assembled Polyelectrolyte by Soft Solution Technique. *Inter.J.Polym.Mater.*; 2014; 63(17): 918–922.

ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับชาติ

1. ปุณณมา ศิริพันธ์โนน, เขาวเรศ มะลิมาศ และ ปิยวิทย์ รัตนฤทธิ์นนท์, ผลของค่า pH และเวลาในการเลี้ยงตะกอนต่อการสังเคราะห์สารประกอบแคลเซียมฟอสเฟตด้วยวิธีตกตะกอนร่วม, วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง 2546; 12,1: 17-26.
2. ปุณณมา ศิริพันธ์โนน, ภูมิรัช ไชยเสน และ ศิริรภา อมรชัยเลิศรัตน์, การสังเคราะห์แคลเซียมติดตามด้วยวิธีทางเคมี, วารสารวิทยาศาสตร์ มข. 2546; 31: 38-45.
3. ปุณณมา ศิริพันธ์โนน, ภัทราวุธ มนต์วิเศษ และ สุภาณี ชนะวงศ์, การสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบไฮดรอกซีแอปพาไทต์กับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต, วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง 2546; 12, 2: 36-45.

4. ปุณณมา ศิริพันธ์โนน, ยุพเรศ แก้วพินิก และ ศิริพร บำรุงพันธ์, การสังเคราะห์แคลเซียมซิลิเกตด้วยโซล-เจลสำหรับงานทางการแพทย์, วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ 2546; 11, 2: 1-10.
5. ชูวันดา เอี่ยมเผ่าจีน และ ปุณณมา ศิริพันธ์โนน, การปลูกผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์บนผ้าฝ้ายที่ปรับปรุงด้วยพอลิไทรินซัลโฟนิคแอซิดและสมบัติการป้องกันรังสียูวี, วารสารวิทยาศาสตร์ มช. 2554; 39(3): 459-465.

ผลงานในการประชุมวิชาการระดับนานาชาติ

1. **Siriphannon, P.**, Kameshima, Y., Yasumori, A., and Okada, K., Formation of bonelike apatite on CaSiO_3 ceramics, *Proceeding of 1st JSPS International Workshop on Design and Soft Solution-Processing for Advanced Inorganic Materials* (Yokohama, Japan), August 20-21, 1998, pp.46-49.
2. **Siriphannon, P.**, Kameshima, Y., Yasumori, A., and Okada, K., Apatite formation on CaSiO_3 ceramics in simulated body fluid, *Proceeding of 11th fall meeting of the ceramic society of Japan* (Nagoya, Japan), October 1-3, 1998, pp.456.
3. **Siriphannon, P.**, Kameshima, Y., Yasumori, A., and Okada, K., Dependence of apatite formation on microstructure of CaSiO_3 , *Proceeding of annual meeting of the ceramic society of Japan* (Tokyo, Japan), March 25-27, 1999, pp.157.
4. **Siriphannon, P.**, Kameshima, Y., Yasumori, A., Okada, K., and Hayashi, S., Influence of grain size of calcium silicate ceramics on hydroxyapatite precipitation in SBF solution, in *Bioceramics12*, edited by H. Ohgushi, G.W. Hastings, and T. Yoshikawa (Nara, Japan), October 8-11, 1999, pp.145-148.
5. **Siriphannon, P.**, Kameshima, Y., Yasumori, A., and Okada, K., Apatite formation on CaSiO_3 Ceramics in simulated body fluid under flowing condition, *Proceeding of 4th JSPS International Workshop on Design and Soft Solution-Processing for Advanced Inorganic Materials* (Yokohama, Japan), February 28 – March 1, 2000, pp.50.
6. **Siriphannon, P.**, Kameshima, Y., Yasumori, A., and Okada, K., Apatite formation on CaSiO_3 powders in SBF solution, *Proceeding of annual meeting of the ceramic society of Japan* (Sendai, Japan), March 21-23, 2000, pp.156.

7. Okada, K., **Siriphannon, P.**, Kameshima, Y., Yasumori, A., and Hayashi, S., Hydroxyapatite Formation on CaSiO_3 Ceramics in Protein Containing System, *Key Eng. Mat. (Proceeding of 7th European Ceramic Society)* 2002, 206-213: 1551-1554.
8. Imori, Y., **Siriphannon, P.**, Kameshima, Y., Yasumori, A., and Hayashi, S., Effect of Preparation Conditions of CaO-SiO_2 Ceramics on its Bioactivity, *International Symposium of Bio-Integrated Materials and Tissue Engineering* (Tokyo, Japan), March 7-8, 2002, 82-83.
9. Monvisade, P., **Siriphannon, P.**, and Chanawong, S., Synthesis of hydroxyapatite/ poly(ethylene adipate) composites by *in situ* ring-opening polymerization, *The 8th Pacific Polymer Proceedings* (Bangkok, Thailand), November 24-27, 2003, 115-116.
10. Monvisade P., and **Siriphannon, P.**, Chitosan intercalated montmorillonite adsorbent for dye containing wastewater treatment. The Sixth Princess Chulabhorn International Science Congress, *The interface of chemistry and biology in the "Omics" era:Environment & Health, and Drug Discovery* (Bangkok, Thailand), November 25-29 2007.
11. **Siriphannon P.**, Monvisade P., Hybrid ceramic-polymer biomaterials. *The French-Thai Workshop on "Advanced Materials and Technology"*, (Krabi, Thailand), March 23-27, 2008.
12. **Siriphannon P.**, Monvisade P., Biomimetic ceramic-polymer composites for medical applications. *AUN/SEED Net 1st Regional Workshop on Natural Resources and Materials for Sustainable Development of ASEAN*, (Phnom Penh, Kingdom of Cambodia), August 18-19, 2008.
13. Monvisade P., **Siriphannon P.**, Adsorption of dye onto chitosan intercalated montmorillonite. *The IUMRS International Conference in Asia 2008*, (Nagoya, Japan), December 9-13, 2008.
14. **Siriphannon P.**, Trisak S., Limraungthum P., Aluminium-Pillared Montmorillonite Adsorbent for Dye Containing Wastewater Treatment. *The 7th International Symposium on Advanced Materials in Asia-Pacific 2010*, (Kanazawa, Japan), September 30 – October 1, 2010.

15. **Siriphannon P.**, Monvisade P., Nanoporous adsorbent from chitosan interacted montmorillonite for dye-containing wastewater treatment. *The International Conference for Nanomaterials Synthesis and Characterization 2011*, (Selangor, Malaysia), July 4 – 5, 2011.
16. Suebwongnat, S., **Siriphannon, P.**, and Monvisade, P., Preparation of calcium silicate/poly(ethylene terephthalate-co-caprolactone) composites for medical applications. *Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON2012)*, (Chiang Mai, Thailand), January 11-13, 2012.
17. Tepmatee P., and **Siriphannon P.**, Development of nanoporous aluminium-pillared montmorillonite adsorbents for dye containing wastewater treatment. *Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON2012)*, (Chiang Mai, Thailand), January 11-13, 2012.
18. Suebwongnat, S., **Siriphannon, P.**, and Monvisade, P., Mechanical properties and bioactivity of calcium silicate/poly(ethylene terephthalate-co-caprolactone) composites. *15th International Conference on Advances in Materials & Processing Technologies*, (Wollongong, Australia), September 23-26, 2012.
19. **Siriphannon, P.**, and Iamphaojeen, Y., Growth of nano-zno seeds immobilized on cotton fabrics using poly 4-styrenesulfonic acid. *The 15th International Conference on Advances in Materials & Processing Technologies*, (Wollongong, Australia), September 23-26, 2012.
20. **Siriphannon, P.**, Iamphaojeen, Y., and Tepmatee P., Nanotechnology for eco-friendly development in textile finishing. *Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON2013)*, (Chonburi, Thailand), January 23-25, 2013.
21. Treephet, A., **Siriphannon, P.**, Controlled release of KNO₃ fertilizer from chitosan/montmorillonite nanocomposites, *The 2014 IUPAC World Polymer Congress (MACRO2014)*, (Chiang Mai, Thailand), July 6-11, 2014.
22. **Siriphannon, P.**, Ruengchainikom, T., Tharakarn, J., Lertkanchanaporn, K., Development of nanoporous iron oxide-pillared clay for dye containing wastewater treatment. *The 5th International*

Conference on Nanotechnology: Fundamentals and Applications (ICNFA'14), (Prague, Czech Republic), August 11-13, 2014.

ผลงานในการประชุมวิชาการระดับชาติ

1. อมรรัตน์ สวัสดิมงคล, ภัทราวุธ มนต์วิเศษ, ปุณณมา ศิริพันธ์โนน และ ชลลดา ฤตวิรุฬห์, การเตรียมวัสดุประกอบนาโนระหว่างพอลิเมอร์ร่วมพอลิเมทิลเมทาคริเลตพอลิอะคริลิกแอซิดกับไคโตซาน-มอนต์มอริลโลไนต์ ด้วยวิธีพอลิเมอร์ไรซ์ขณะขึ้นรูป, การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์ ครั้งที่ 17 (โรงแรมดิเอ็มเพรส อ.เมือง จังหวัดเชียงใหม่), 29 – 30 ตุลาคม 2550.
2. อภิขญา เขียนประเสริฐ, ปุณณมา ศิริพันธ์โนน, สุภารัตน์ รักชลธิ และชลลดา ฤตวิรุฬห์, ผลของสารช่วยผสมต่อสมบัติของวัสดุประกอบนาโน LDPE/MMT, การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์ ครั้งที่ 17 (โรงแรมดิเอ็มเพรส อ.เมือง จังหวัดเชียงใหม่), 29 – 30 ตุลาคม 2550.
3. ระพี เจริญสูงเนิน, ปุณณมา ศิริพันธ์โนน, ชลลดา ฤตวิรุฬห์ และสุภารัตน์ รักชลธิ, การเตรียมวัสดุประกอบนาโนระหว่างพอลิ (สไตรีน – บิวทาไดอิน - สไตรีน) กับมอนต์มอริลโลไนต์ที่ดัดแปรโครงสร้างด้วยการหล่อแบบสารละลาย, การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์ ครั้งที่ 17 (โรงแรมดิเอ็มเพรส อ.เมือง จังหวัดเชียงใหม่), 29 – 30 ตุลาคม 2550.
4. ณัชชา ปานกุล, ภัทราวุธ มนต์วิเศษ, และปุณณมา ศิริพันธ์โนน, การปรับปรุงสมบัติเชิงกลและการต้านทานน้ำของกาวอะคริเลตพอลิยูรีเทนด้วยน้ำมันลินสีด, การประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 34 (ศูนย์ประชุมแห่งชาติสิริกิติ์ กรุงเทพฯ), 31 ตุลาคม – 2 พฤศจิกายน 2551.
5. สานิตย์ สิริระปาณาติ, สุรศักดิ์ มรรคศิริธร, สุวิชา บัวเขียว, ปุณณมา ศิริพันธ์โนน, และภัทราวุธ มนต์วิเศษ, การเตรียมวัสดุประกอบนาโนพอลิเมทิลเมทาคริเลต/มอนต์มอริลโลไนต์, การประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 34 (ศูนย์ประชุมแห่งชาติสิริกิติ์ กรุงเทพฯ), 31 ตุลาคม – 2 พฤศจิกายน 2551.
6. ชุวันดา เอี่ยมเผ่าจีน และ ปุณณมา ศิริพันธ์โนน, Growth of nano-ZnO seeds immobilized on cotton fabrics using poly 4-styrenesulfonic acid, การประชุมเชิงวิชาการ“ศรีนครินทรวิโรฒวิชาการ” ครั้งที่ 5 (มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ กรุงเทพฯ), 17 – 18 มีนาคม 2554.

บทความวิชาการ

1. ปุณณมา ศิริพันธ์โนน. 2546 เซรามิกส์ขั้นสูงสำหรับงานอุตสาหกรรม. วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง. 12(1) : 58-67.
2. ปุณณมา ศิริพันธ์โนน. 2546. วัสดุชีวภาพสำหรับงานทางการแพทย์. วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง. 13(1) : 51-59.
3. ปุณณมา ศิริพันธ์โนน. 2545. ฟลูออไรด์ป้องกันฟันผุได้อย่างไร?. วารสารเคมีน่ารู้. 1(1) : 72-74.
4. ปุณณมา ศิริพันธ์โนน. 2546. เสื้อผ้าจากนาโนเทคโนโลยี. วารสารเคมีน่ารู้. 2(3) : 73-74.
5. ปุณณมา ศิริพันธ์โนน. 2547. คาร์บอนนาโนโฟม อันตรายใหม่ของคาร์บอน. วารสารเคมีน่ารู้. 3(2) : 34-36.
6. ปุณณมา ศิริพันธ์โนน. 2548. หลอดทดลองเล็กที่สุดในโลก. วารสารเคมีน่ารู้. 3(4) : 43-45.
7. สารอะโรเมติกส์เฉลิมพระเกียรติ. บริษัท อะโรเมติกส์ (ประเทศไทย) จำกัด. 2549.