

รายงานการวิจัย

การพัฒนาสารดูดซับที่มีรูพรุนขนาดนาโนสำหรับการบำบัดน้ำเสียปนเปื้อนสีย้อม

Development of nanoporous adsorbents for dye-containing wastewater
treatment

ชื่อผู้วิจัย

นางสาว ปุณณมา ศิริพันธ์โนน

นาย ภัทราวุธ มนต์วิเศษ

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ 2554

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

โครงการวิจัยนี้สำเร็จล่วงได้ด้วย การสนับสนุนทุนวิจัยจาก ทุนงบประมาณแผ่นดินประจำปีงบประมาณ 2554 อีกทั้งได้รับความอนุเคราะห์จากหน่วยงานต่างๆ ดังรายนามต่อไปนี้

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ในการสนับสนุนงบประมาณในการไปนำเสนอผลงานวิจัย ณ ประเทศมาเลเซีย

ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ในการให้ความอนุเคราะห์ตรวจวิเคราะห์สารตัวอย่าง

บริษัท ไทยนิปปอน เคมีภัณฑ์ อุตสาหกรรม จำกัด ในการให้ความอนุเคราะห์ตัวอย่างแร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์

ทางคณะผู้วิจัยจึงขอขอบคุณมา ณ ที่นี้ด้วย

ปุณณมา ศิริพันธ์โนน

หัวหน้าโครงการ

บทคัดย่อ (เงินงบประมาณแผ่นดิน)

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) การพัฒนาสารดูดซับที่มีรูพรุนขนาดนาโนสำหรับการบำบัดน้ำเสียปนเปื้อนสีย้อม

ชื่อโครงการ(ภาษาอังกฤษ) Development of nanoporous adsorbents for dye-containing wastewater treatment

แหล่งเงิน งบประมาณแผ่นดิน

ประจำปีงบประมาณ 2554 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 234,000.- บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ ตุลาคม 2553 ถึง กันยายน 2554

ชื่อ-สกุล หัวหน้าโครงการ และผู้ร่วมโครงการวิจัย พร้อมระบุ หน่วยงานต้นสังกัดและ อีเมลล์

1. ผศ.ดร. ปุณณมา ศิริพันธ์โนน (หัวหน้าโครงการ) คณะวิทยาศาสตร์ kspunnam@kmitl.ac.th

2. ผศ.ดร. กัทธาวุธ มนต์วิเศษ (ผู้ร่วมวิจัย) คณะวิทยาศาสตร์ kmpathav@kmitl.ac.th

คำสำคัญ (Keywords) ไคโตซาน (Chitosan) แร่ดินเหนียวกลุ่มสมεκไทต์ (Smectite clay minerals)

วัสดุรูพรุนระดับนาโน (Nanoporous materials) สารดูดซับ (Adsorbent) สีย้อม (Dye)

บทคัดย่อ

สารดูดซับที่มีรูพรุนขนาดนาโนถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยการแทรกสอดไคโตซานเข้าไปในช่องว่างระหว่างชั้นโครงสร้างของมอนต์มอริลโลไนต์ (MMT) มอนต์มอริลโลไนต์ที่แทรกสอดด้วยไคโตซาน (CHI-MMT) สามารถเตรียมได้โดยการเติมสารละลายไคโตซานเข้มข้น 2 % โดยน้ำหนักลงใน MMT ที่แขวนลอยในน้ำและทำการผสมเป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 60 °C ซึ่งการแทรกสอดเกิดขึ้นผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างโซเดียมไอออนที่อยู่ในระนาบ 001 ของ MMT กับ โปรโตเนตเอมีนของไคโตซาน เป็นผลให้ d_{001} ขยายตัวจาก 1.23 nm ของ MMT เป็น 1.42 – >2.21 nm ของ CHI-MMT ปริมาณไคโตซานใน CHI-MMT วิเคราะห์จากเทคนิค TGA มีค่าประมาณ 15 % โดยน้ำหนัก การศึกษาความสามารถในการดูดซับของ CHI-MMT เปรียบเทียบกับวัสดุคิบ MMT และไคโตซาน โดยใช้สีย้อมที่แตกต่างกัน ได้แก่ สีย้อมชนิดเบสิก (basic blue 9; BB9 และ basic yellow 1; BY1) สีย้อมชนิดแอซิด (acid red 91; AR91) และสีย้อมรีแอคทีฟ (reactive orange 16; RO16) พบว่าการมีไคโตซานที่แทรกสอดอยู่ในโครงสร้างสามารถเพิ่มความสามารถในการดูดซับของ CHI-MMT ให้สูงกว่าวัสดุคิบ MMT และไคโตซานอย่าง ความสามารถในการดูดซับของ CHI-MMT ต่อสีย้อม AR91 มีค่าเท่ากับ 4.9 มิลลิกรัม/กรัม เมื่อใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมเป็น 50 มิลลิกรัม/ลิตร สำหรับสีย้อม BB9 และ BY1 มีค่าเท่ากับ 49.7 และ 45.9 มิลลิกรัม/กรัม ตามลำดับ และสำหรับสีย้อม RO16 มีค่าเท่ากับ 15.0 มิลลิกรัม/กรัม เมื่อใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมเป็น 500 มิลลิกรัม/ลิตร ซึ่งความสามารถในการดูดซับของ CHI-MMT มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมและระยะเวลาสัมผัสมีค่าเพิ่มขึ้น

พฤติกรรมดูดซับของ CHI-MMT เป็นไปตามสมการไอโซเทอมของแลงเมียร์และฟลูนดิช แสดงว่าการดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นการดูดซับทางเคมีร่วมกับการดูดซับทางกายภาพ การดูดซับสีย้อมของ CHI-MMT

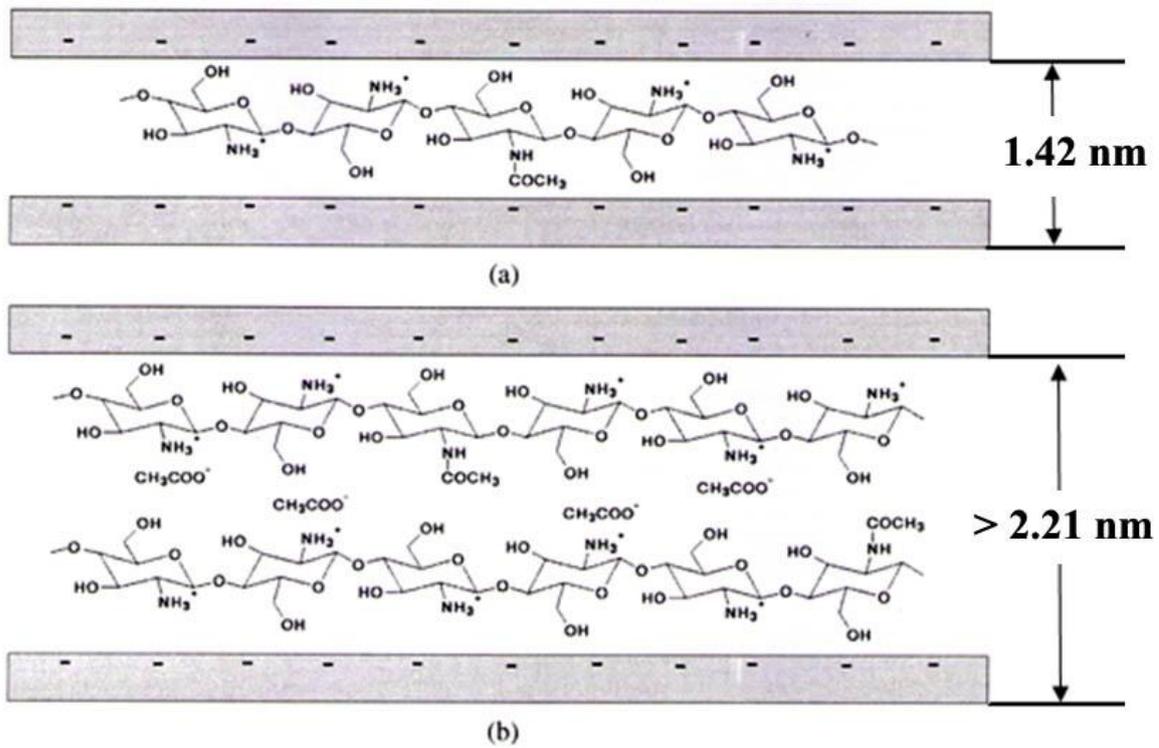
สามารถทำได้ทั้งแบบกระบวนการอย่างง่ายแบบกะและกระบวนการต่อเนื่อง ความสามารถในการดูดซับสี
ย้อมที่เพิ่มขึ้นของ CHI-MMT เป็นผลมาจากโมเลกุลของไคโตซานแทรกตัวอยู่ ทำให้โครงสร้างรูพรุน
ระหว่างชั้นเคลย์กว้างขึ้น จึงช่วยให้โมเลกุลสีย้อมที่มีขนาดใหญ่สามารถแพร่เข้าไปถูกดูดซับในรูพรุนของ
CHI-MMT ได้ง่ายขึ้น อีกทั้งยังเกิดอันตรกิริยาทางไฟฟ้าสถิตย์ระหว่างโมเลกุลของไคโตซานแทรกตัวกับ
โมเลกุลของสีย้อมที่แพร่เข้าไป จากผลดังกล่าวแสดงให้เห็นถึงความเป็นไปได้ในการของสารดูดซับรูพรุน
ขนาดนาโน CHI-MMT ในการบำบัดน้ำทิ้งที่มีสีย้อมหลายชนิดผสมอยู่

Abstract

Nanoporous adsorbents were synthesized by intercalation of chitosan into basal spacing of montmorillonite (MMT). The chitosan intercalated montmorillonite (CHI-MMT) was prepared by adding 2 wt% of chitosan solution into MMT aqueous suspension and mixing for 24 hours at 60°C. The intercalation was accomplished via the ion-exchange between Na⁺ ions in the 001 plane of MMT with –NH₃⁺ of chitosan, resulting in the expansion of d₀₀₁ from 1.23 nm of MMT to 1.42 – >2.21 nm of CHI-MMT. The chitosan content in the CHI-MMT measured by TGA was about 15 wt%. The adsorption capacity of CHI-MMT was investigated in comparison with the starting MMT and chitosan using different types of dyes, i.e. basic dye (basic blue 9; BB9 and basic yellow 1; BY1), acid dye (acid red 91; AR91) and reactive dye (reactive orange 16; RO16). It was found that the existence of the intercalated-chitosan could significantly increase the adsorption capacity of CHI-MMT from those of the starting materials, i.e. MMT and chitosan. The adsorption capacity of CHI-MMT adsorbent was equal to 4.9 mg/g for AR91 with initial dye concentration of 50 mg/L, 49.7 and 45.9 mg/g for BB9 and BY1, respectively, and 15.0 mg/g for RO16 with initial dye concentration of 500 mg/L. The adsorption capacities of CHI-MMT increased with an increase of initial dye concentration and contact time. The adsorption behavior of CHI-MMT was in agreement with both Langmuir and Freundlich isotherms, indicating the concomitant process of both chemical adsorption and physical adsorption. The dye adsorption of CHI-MMT could be performed not only with the simple batch process but also the continuous process. An increase of adsorption capability of CHI-MMT was attributed to the intercalated-chitosan which could enlarge the pore structure of CHI-MMT, facilitating the penetration of macromolecular dyes, and also electrostatically interact with the applied dyes. These results indicated the competency of CHI-MMT nanoporous adsorbent for treatment of wastewater containing various kinds of dyestuffs.



รูปที่ 1 ภาพแสดงการตัดแปร โครงสร้างของแร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์



รูปที่ 2 แผนภาพแสดงลักษณะของสารดูดซับรูพรุนขนาดนาโน Chitosan intercalated montmorillonite (CHI-MMT)

(a) Monolayer และ (b) Bilayer

สารบัญเรื่อง (Table of Contents)

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)	ก
บทคัดย่อ (เงินงบประมาณแผ่นดิน)	ข
สารบัญเรื่อง (Table of Contents)	จ
สารบัญตาราง (List tables)	ช
สารบัญภาพ (List of Illustration)	ซ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อที่ใช้ในการวิจัย (List of Abbreviations)	ณ
1. บทนำ (Introduction)	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย	2
1.4 ทฤษฎีและกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย	3
1.5 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (information) ที่เกี่ยวข้อง	5
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	7
2. วิธีการดำเนินการวิจัย (Materials & Method)	8
2.1 สารเคมี	8
2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์	8
2.3 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย	9
2.3.1 การตัดแปรโครงสร้างมอนต์มอริลโลไนต์ด้วยสารละลายไคโตซาน (CHI-MMT)	9
2.3.2 การศึกษาการดูดซับสารละลายสีย้อมของแร่ดินเหนียวตัดแปรโครงสร้างด้วยไคโตซาน	10
3. ผลการวิจัยและอภิปราย (Results & Discussion)	12
3.1 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของมอนต์มอริลโลไนต์และมอนต์มอริลโลไนต์ที่ตัดแปร	12
3.2 การดูดซับสารละลายสีย้อมของแร่ดินเหนียวตัดแปรโครงสร้างด้วยไคโตซาน	15
3.2.1 ความสามารถในการดูดซับสีย้อมชนิดต่างๆ ของ CHI-MMT	15
3.2.2 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นต่อความสามารถในการดูดซับ	16
3.2.3 ผลของระยะเวลาต่อความสามารถในการดูดซับ	18
3.2.4 การศึกษาไอโซเทอมของการดูดซับของ CHI-MMT	19
3.2.5 การศึกษากระบวนการดูดซับแบบต่อเนื่อง	21

สารบัญเรื่อง (ต่อ)

4. สรุปและเสนอแนะ (Conclusion & Suggestion)	25
4.1 สรุปผลการทดลอง	25
4.2 ข้อเสนอแนะ	26
บรรณานุกรม (Bibliography)	27
ภาคผนวก ก	29
ภาคผนวก ข	30
ภาคผนวก ค	32

สารบัญตาราง (List tables)

	หน้า
ตารางที่ 1	เปอร์เซ็นต์การกำจัดและความสามารถในการดูดซับ (q_c) สารละลายสีชนิดต่างๆของ MMT ไคโตซาน และ CHI-MMT 3 โดยกำหนดให้ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีก่อนการดูดซับมีค่าคงที่ และระยะเวลาในการดูดซับมีค่าคงที่เท่ากับ 2 ชั่วโมง
ตารางที่ 2	เปอร์เซ็นต์การกำจัดและความสามารถในการดูดซับ (q_c) สารละลายสีย้อม RO16 ของ CHI-MMT 3 เมื่อปรับเปลี่ยนความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อม โดยกำหนดให้ระยะเวลาในการดูดซับมีค่าคงที่เท่ากับ 2 ชั่วโมง
ตารางที่ 3	เปอร์เซ็นต์การกำจัดและความสามารถในการดูดซับ (q_c) สารละลายสีย้อม RO16 ของ CHI-MMT 3 เมื่อปรับเปลี่ยนระยะเวลาที่ใช้ในการดูดซับ โดยกำหนดให้ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อมค่าคงที่เท่ากับ 500 มิลลิกรัม/ลิตร
ตารางที่ 4	ข้อมูลจากการคำนวณไอโซเทอมการดูดซับสารละลายสีย้อม RO16 ของ CHI-MMT 3 เมื่อใช้ระยะเวลาในการดูดซับมีค่าคงที่เท่ากับ 2 ชั่วโมง
ตารางที่ 5	ข้อมูลแสดงความสามารถในการดูดซับที่ได้จากการทดลองจากสมการแลงเมียร์และสมการฟรุนดลิช
ตารางที่ 6	ข้อมูลการกำจัดสีย้อม RO16 ของ CHI-MMT 3 ในระบบต่อเนื่อง
ตารางที่ 7	ผลการวิเคราะห์ค่า TOC ของกระบวนการดูดซับแบบต่อเนื่องด้วยตัวดูดซับ CHI-MMT 3 ของสารละลายสีย้อม RO16ความเข้มข้น 500 มิลลิกรัม/ลิตร

สารบัญภาพ (List of Illustration)

	หน้า	
รูปที่ 1	ภาพแสดงการตัดแปร โครงสร้างของแร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์	9
รูปที่ 2	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ (ก) MMT (ข) CHI-MMT 1 (ค) CHI-MMT 2 และ (ง) CHI-MMT 3	12
รูปที่ 3	แผนภาพแสดงการแทรกสอดของ ใค โดซานเข้าไปใน MMT (a) Monolayer และ (b) Bilayer	13
รูปที่ 4	อินฟราเรดสเปกตรัมของ MMT ใค โดซาน และ CHI-MMT 3	13
รูปที่ 5	ไอโซเทอมของการดูดซับและคายซับก๊าซไนโตรเจนของ (a) MMT และ (b) CHI-MMT3	15
รูปที่ 6	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง%การกำจัดและความสามารถในการดูดซับของ CHI-MMT 3 กับความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อม RO16 โดยใช้ระยะเวลาในการดูดซับมีค่าคงที่เท่ากับ 2 ชั่วโมง	17
รูปที่ 7	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง%การกำจัดและความสามารถในการดูดซับของ CHI-MMT 3 กับระยะเวลาที่ใช้ในการดูดซับสารละลายสีย้อม RO16 โดยใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อมค่าคงที่เท่ากับ 500 มิลลิกรัม/ลิตร	18
รูปที่ 8	ไอโซเทอมการดูดซับสารละลายสีย้อม RO16 ของ CHI-MMT 3 ซึ่งเป็นไอโซเทอมแบบแลงเมียร์	19
รูปที่ 9	ไอโซเทอมการดูดซับสารละลายสีย้อม RO16 ของ CHI-MMT 3 ซึ่งเป็นไอโซเทอมแบบฟรุนดลิช	20
รูปที่ 10	กราฟแสดงความสามารถในการดูดซับที่ได้จากการทดลองจากสมการแลงเมียร์และสมการฟรุนดลิช	21
รูปที่ 11	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายสีย้อม RO16 ที่ผ่านการบำบัดและปริมาตรสารที่ผ่านการบำบัด	23

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อที่ใช้ในการวิจัย (List of Abbreviations)

AR91	: Acid Red 91
BB9	: Basic blue 9
BY1	: Basic yellow 1
CHI	: Chitosan
CHI-MMT	: Chitosan intercalated montmorillonite
C_0	: Initial concentration of dye
C_e	: Equilibrium concentration of dye
d_{001}	: d-spacing of 001 plane
DSC	: Differential scanning calorimeter
FTIR	: Fourier transform infrared spectrophotometer
λ	: Lambda
MMT	: Montmorillonite
q_e	: Adsorption capacity
RO16	: Reactive dye Orange 16
TGA	: Thermogravimetric analyzer
θ	: Theta angle
TOC	: Total Organic Carbon Analyzer
UV-VIS	: UV-Visible Spectrophotometer
XRD	: X-ray diffractometer
XRF	: X-ray fluorescence spectrometer

1. บทนำ (Introduction)

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

น้ำเป็นปัจจัยสำคัญในการดำรงชีวิตที่ถูกนำมาใช้ในการอุปโภคบริโภคทั้งในระดับครัวเรือน ภาค การเกษตร และภาคอุตสาหกรรมในอัตราเพิ่มสูงขึ้นเรื่อยๆ เนื่องจากการเพิ่มปริมาณประชากร การ เจริญเติบโตทางเศรษฐกิจและการขยายตัวของอุตสาหกรรม น้ำเมื่อใช้แล้วก็จะถูกปล่อยทิ้งลงสู่แหล่งน้ำ ธรรมชาติในลักษณะของน้ำเสียที่มีปริมาณมากเกินขีดความสามารถที่แหล่งน้ำธรรมชาติจะปรับตัวได้ทัน ก่อให้เกิดปัญหามลพิษทางน้ำ โดยเฉพาะอย่างยิ่งน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม ซึ่งมักจะมียูเรียประกอบ ของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ต่างๆ ในปริมาณที่มากและมีความเป็นพิษต่อระบบนิเวศวิทยา จาก ปัญหาดังกล่าวทำให้กรมโรงงานอุตสาหกรรมออก พรบ. เพื่อควบคุมปริมาณสารเจือปนที่ถูกปลดปล่อย ออกมากับน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม

หนึ่งในปัญหามลพิษทางน้ำที่สำคัญเกิดจากน้ำทิ้งจากอุตสาหกรรมสิ่งทอ เนื่องจากอุตสาหกรรม สิ่งทอเป็นอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ของประเทศซึ่งมีแนวโน้มที่จะมีการขยายตัวกว้างขึ้น ปริมาณการใช้ น้ำสำหรับกระบวนการผลิตก็จะมากขึ้นตามไปด้วย มีผลก่อให้เกิดน้ำเสียปริมาณมากที่มีสารเคมีและ สารพิษต่างๆ ซึ่งบางชนิดเป็นสารเคมีที่ก่อให้เกิด โรคมะเร็งปนเปื้อนอยู่มากมาย เนื่องจากเทคโนโลยี ปัจจุบันไม่สามารถใช้สีย้อมในการย้อมหรือพิมพ์ผ้าได้หมดร้อยเปอร์เซ็นต์จึงทำให้มีสีย้อมบางส่วนเจือ ปนอยู่ในน้ำทิ้งจากกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมสิ่งทอ สีย้อมเป็นสารที่มีสีเข้มแม้จะปนเปื้อนอยู่ใน น้ำเพียงปริมาณเล็กน้อยก็สามารถทำให้น้ำทิ้งมีสีเข้ม อีกทั้งสีย้อมเป็นสารที่ยากต่อการสลายตัวทาง ชีวภาพ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องกำจัดสีย้อมออกจากน้ำทิ้งก่อนระบายออกนอกบริเวณ เพื่อให้ น้ำทิ้งได้ มาตรฐานตามที่กรมโรงงานอุตสาหกรรมกำหนดก่อนลงสู่แม่น้ำลำคลองหรือแหล่งน้ำธรรมชาติ ซึ่งการ บำบัดน้ำทิ้งในอุตสาหกรรมมีอยู่หลากหลายวิธีที่ให้ประสิทธิภาพดี เช่น การกรองด้วยแผ่นเยื่อเลือกผ่าน (Membrane Filtration) การบำบัดด้วยโอโซน (Ozone Treatment) การตกตะกอนด้วยสารเคมี (Chemical Coagulation) การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange) เป็นต้น แต่วิธีเหล่านี้มีความยุ่งยากและเสียค่าใช้จ่าย สูง

กระบวนการบำบัดน้ำเสียวิธีหนึ่งที่เป็นที่นิยม ได้แก่ กระบวนการดูดซับ (Adsorption) ซึ่งเป็น หนึ่งในวิธีทางกายภาพเชิงเคมีที่มีประสิทธิภาพสูง ในกระบวนการนี้สารปนเปื้อนในน้ำเสียจะถูกดูดซับ ไปเกาะอยู่บนผิวของวัสดุของแข็งที่เรียกว่า สารดูดซับ (Adsorbent) สารดูดซับที่มีการใช้งานในการ บำบัดน้ำเสียในอุตสาหกรรมมีหลายชนิดทั้งที่เป็นสารอินทรีย์และอนินทรีย์ เช่น ซีโอไลต์ ถ่านกัมมันต์ โคลโคซาน คาร์บอนกัมมันต์ เป็นต้น ในบรรดาสารดูดซับชนิดต่างๆ คาร์บอนกัมมันต์ถือเป็นสารดูดซับที่ได้รับความ นิยมสูงสุด เนื่องจากมีความสามารถในการดูดซับสารอินทรีย์สูง แต่ข้อด้อยที่สำคัญของคาร์บอน กัมมันต์ คือมีราคาแพง (Meshko *et al.*, 2001 และ Martin *et al.*, 2003)

จากข้อมูลข้างต้นกลุ่มวิจัยจึงทำการศึกษาพัฒนาสารดูดซับจากวัตถุดิบธรรมชาติที่มีราคาถูกให้มีประสิทธิภาพในการดูดซับที่สูงขึ้น โดยวัตถุดิบธรรมชาติที่เลือกใช้ ได้แก่ ไคโตซาน (Chitosan) ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ที่มีความสามารถในการเลือกและการดูดซับสูง และแร่ดินเหนียวกลุ่มสมคไทต์ (Smectite clay minerals) ซึ่งมีแหล่งวัตถุดิบในประเทศไทยจึงเป็นวัตถุดิบที่มีราคาถูก อีกทั้งแร่ดินเหนียวมีลักษณะโครงสร้างเป็นชั้นๆ ซึ่งโครงสร้างลักษณะดังกล่าวสามารถทำหน้าที่เป็นตัวดูดซับได้ดี จากสมบัติด้านการดูดซับที่ดีของสารทั้งสองชนิดจึงเป็นที่มาให้กลุ่มวิจัยสนใจที่จะดัดแปรโครงสร้างของแร่ดินเหนียวด้วยไคโตซาน เพื่อเพิ่มขนาดของช่องว่างระหว่างชั้นโครงสร้างของแร่ดินเหนียว ทำให้มีความสามารถในการดูดซับสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ได้ อีกทั้งโมเลกุลของไคโตซานที่แทรกตัวอยู่ระหว่างชั้นโครงสร้างของแร่ดินเหนียว ยังช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับให้สูงขึ้นด้วย (Monvisade and Siriphannon, 2009)

ผลการวิจัยข้างต้นแสดงถึงความเป็นไปได้ที่จะนำแร่ดินเหนียวที่ดัดแปรโครงสร้างด้วยไคโตซานมาใช้เป็นสารดูดซับสำหรับงานทางสิ่งแวดล้อม จึงเป็นที่มาให้กลุ่มวิจัยมีความสนใจที่จะพัฒนาระบวนการเตรียมสารดูดซับจากแร่ดินเหนียวที่ดัดแปรโครงสร้างด้วยไคโตซาน เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์สารดูดซับที่มีประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสียที่ปนเปื้อนสีย้อมที่สูงขึ้น และได้กระบวนการที่สามารถผลิตสารดูดซับในปริมาณที่สูงขึ้น สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้จริงในอุตสาหกรรม สำหรับสารดูดซับที่ผลิตได้จะถูกนำไปทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมประเภทต่างๆ ในระบบน้ำเสียจำลอง เพื่อศึกษากลไกการดูดซับสีย้อมของแร่ดินเหนียวที่ดัดแปรโครงสร้างด้วยไคโตซาน ทั้งนี้กลุ่มวิจัยจะทำการปรับเปลี่ยนสภาวะที่ใช้ในการดูดซับ เพื่อให้ได้สภาวะที่สารดูดซับมีประสิทธิภาพการดูดซับสูงที่สุด

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

- 1.2.1 พัฒนาระบวนการดัดแปรโครงสร้างของแร่ดินเหนียวด้วยไคโตซานให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น
- 1.2.2 ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อความสามารถและประสิทธิภาพของแร่ดินเหนียวที่ดัดแปรโครงสร้างด้วยไคโตซานในการดูดซับสีย้อมประเภทต่างๆ ในระบบน้ำเสียจำลอง
- 1.2.3 ศึกษากลไกการดูดซับสีย้อมของแร่ดินเหนียวที่ดัดแปรโครงสร้างด้วยไคโตซาน

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

- 1.3.1 พัฒนาระบวนการดัดแปรโครงสร้างของแร่ดินเหนียวด้วยไคโตซาน โดยใช้สภาวะต่างๆ ได้แก่ ชนิดของไคโตซาน ความเข้มข้นของสารละลายไคโตซาน อุณหภูมิและเทคนิคการดัดแปร
- 1.3.2 ตรวจสอบพิกัดของแอตทริบิวต์แร่ดินเหนียวที่ดัดแปรโครงสร้างด้วยไคโตซานด้วยเทคนิคต่างๆ

- 1.3.3 ศึกษาผลของปัจจัยต่างๆต่อความสามารถและประสิทธิภาพของแร่ดินเหนียวที่ดัดแปรโครงสร้างด้วยไคโตซานในการดูดซับสีย้อมประเภทต่างๆ ในระบบน้ำเสียจำลอง ได้แก่ สีย้อมชนิดเบสิก สีย้อมชนิดแอซิด และสีย้อมชนิดรีแอกทีฟ โดยศึกษาผลของสภาวะที่ใช้ในการดูดซับ ได้แก่ ความเข้มข้นของสีย้อม ค่าความเป็นกรด-ด่างของระบบ อุณหภูมิของระบบ และระยะเวลาที่ใช้ในการดูดซับ เพื่อทำนายจลนศาสตร์และไอโซเทอมของระบบ
- 1.3.4 ศึกษากลไกการดูดซับสีย้อมของแร่ดินเหนียวที่ดัดแปรโครงสร้างด้วยไคโตซาน

1.4 ทฤษฎีและกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย

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

- การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption or Physisorption) เป็นการดูดซับที่มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลไม่สูง ส่วนมากเป็นแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals' force) และแรงไฟฟ้าสถิตย์ (Electrostatic force) ในการดูดซับทางกายภาพนี้โมเลกุลของตัวถูกละลาย (Adsorbate) จะถูกยึดจับทางกายภาพกับสารดูดซับที่บริเวณใดก็ได้ทั้งบริเวณผิวหน้า ภายในรูพรุน หรือระหว่างตัวถูกละลายกับตัวถูกละลาย แต่โดยส่วนใหญ่แล้วจะเป็นการเกิดระหว่างโมเลกุลของตัวถูกละลายกับตัวถูกละลายมากกว่า โดยการดูดซับแบบนี้เป็นการดูดซับที่เกิดได้หลายชั้น (Multilayer adsorption)
- การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption or Chemisorption) เป็นการดูดซับที่มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลที่สูงมาก ซึ่งพันธะที่เกิดขึ้นในการดูดซับลักษณะนี้ได้แก่ พันธะโควาเลนต์ (Covalent bond) หรือ พันธะไอออนิก (Ionic bond) การดูดซับทางเคมีนี้เกิดขึ้นเฉพาะบริเวณผิวหน้าของตัวดูดซับกับตัวถูกละลายเท่านั้น โดยการดูดซับจะเกิดเพียงชั้นเดียว (Monolayer adsorption)

กลไกของการดูดซับของสารดูดซับ (Samuel *et al.*, 1987 และ Kenneth *et al.*, 1992) การเคลื่อนที่ของตัวถูกละลายในระหว่างเกิดการดูดซับไว้ 3 ขั้นตอน ดังนี้

1. การแพร่ภายนอก (External diffusion) เป็นกลไกที่โมเลกุลของตัวถูกละลายในสารละลายภายนอก (Bulk solution) เข้าถึงผิวด้านนอกสารดูดซับ ซึ่งพื้นที่ผิวด้านนอกของสารดูดซับมีของเหลวห่อหุ้ม โดยโมเลกุลของสารถูกละลายแทรกตัวผ่านชั้นของของเหลวเข้าถึงผิวด้านหน้าสารดูดซับ
2. การแพร่ภายใน (Internal or Pore diffusion) เป็นกลไกซึ่งโมเลกุลของตัวถูกละลายแพร่เข้าสู่รูพรุนภายในเนื้อสารดูดซับ

3. ปฏิกิริยาพื้นผิว (Surface reaction) เป็นกลไกซึ่งโมเลกุลของตัวถูกละลายถูกดูดซับที่พื้นผิวของสารดูดซับ ซึ่งเป็นกระบวนการที่รวดเร็วมากเมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการแพร่

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

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

2. ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) เป็นสารดูดซับที่ดีเนื่องจากมีพื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ 600 – 1000 ตารางเมตร/กรัม ถ่านกัมมันต์ที่ใช้และเสื่อมสภาพแล้วสามารถนำไปรีเจนเนอเรชัน (Regeneration) และนำกลับมาใช้ได้ใหม่ แต่มีข้อเสียคือ การทำรีเจนเนอเรชัน ต้องเผาไหม้ที่อุณหภูมิสูงมาก ทำให้สิ้นเปลืองค่าใช้จ่าย

3. ประเภทสารอินทรีย์สังเคราะห์ ได้แก่ สารแลกเปลี่ยนไอออนชนิดพิเศษที่สังเคราะห์ขึ้น เพื่อกำจัดสารอินทรีย์ต่างๆ เช่น เรซินแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange resin) มีพื้นที่จำเพาะประมาณ 300–500 ตารางเมตร/กรัม ซึ่งต่ำกว่าของถ่านกัมมันต์ แต่มีข้อดีคือสามารถรีเจนเนอเรชันได้ง่าย และรีเจนเนอเรชันมักเป็นสารราคาถูก เช่น เกลือแกง

ไคโตซานเป็นสารพอลิเมอร์ธรรมชาติที่เป็นอนุพันธ์ของไคติน เตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาดีอะเซทิลเลชัน (Deacetylation) เพื่อกำจัด N-acetyl-D-glucosamine ออกจากไคตินตั้งแต่ 50% ขึ้นไป โดยปกติแล้วไคโตซานจะไม่ละลายน้ำ แต่ละลายได้ในกรดอินทรีย์ ไคโตซานมีชื่อทางเคมีว่า poly [β -(1,4)-2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose] ไคตินและไคโตซานสามารถพบได้ในเปลือกสัตว์จำพวกกุ้ง ปู และแมลง นอกจากนี้ยังพบในผนังเซลล์ของเชื้อราและสาหร่ายบางชนิด ไคตินและไคโตซานเป็นสารที่มีความปลอดภัยในการใช้กับมนุษย์ สัตว์ และสิ่งแวดล้อมจึงสามารถนำมาใช้งานได้แพร่หลาย ทั้งด้านวัสดุทางการแพทย์และเกษตรกรรม ด้านสิ่งแวดล้อม ด้านการเกษตร และด้านอุตสาหกรรม เมื่อพิจารณาโครงสร้างของไคตินและไคโตซานพบว่ามีความคล้ายคลึงกับโครงสร้างเซลลูโลสซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักในเส้นใยสิ่งทอหลายชนิด ดังนั้นไคตินและไคโตซานจึงมีสมบัติในการดูดซับสีย้อมได้ดีเช่นเดียวกับเซลลูโลส ไคตินและไคโตซานจึงสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการกำจัดสีย้อมจากน้ำทิ้งในอุตสาหกรรมสิ่งทอได้ (Ravi Kumar, 2000, Chiou *et al.*, 2004 และ Dolphen *et al.*, 2007)

แร่ดินเหนียวเป็นแร่ทุติยภูมิเกิดจากการผุพังของหิน โดยทั่วไปอนุภาคมีขนาดเล็กมากระดับไมโครเมตรถึงนาโนเมตร มีธาตุอะลูมิเนียม ซิลิกอน และออกซิเจนเป็นองค์ประกอบหลักทางเคมี แร่ดิน

เหนียวเป็นสารประกอบจำพวกแอนไฮดรัสอะลูมิโนซิลิเกตส่วนใหญ่มีลักษณะเป็นแผ่น แร่ดินเหนียวสามารถจำแนกประเภทได้หลายแบบขึ้นอยู่กับชนิดปริมาณของธาตุที่เป็นองค์ประกอบ และลักษณะโครงสร้างผลึก หนึ่งในกลุ่มแร่ดินเหนียวที่ถูกพัฒนาและนำมาประยุกต์ใช้งานมากที่สุดในด้านนาโนเทคโนโลยี ได้แก่ แร่ดินเหนียวในกลุ่มสมคไทต์ ซึ่งโครงสร้างผลึกเกิดจากการเรียงซ้อนกันของชั้นอะลูมินาออกตะฮิดรอลที่ถูกประกบอยู่ตรงกลางระหว่างชั้นของซิลิเกตเตตระฮิดรอล จากโครงสร้างลักษณะดังกล่าวทำให้ประจุสุทธิของผลึกเป็นลบ ดังนั้นในระหว่างชั้นผลึกจะมีไอออนบวกของธาตุโลหะ เช่น โซเดียม แคลเซียม โพแทสเซียม แมกนีเซียมและเหล็กแทรกอยู่ เพื่อให้เกิดสมดุลของประจุ ซึ่งไอออนบวกที่แทรกอยู่ระหว่างชั้นผลึกสามารถเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนกับไอออนบวกชนิดอื่นที่อยู่นอกโครงสร้างได้ ดังนั้นแร่ดินเหนียวในกลุ่มสมคไทต์จึงสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการกำจัดสารปนเปื้อนที่มีประจุบวกจากน้ำทิ้งได้ (Harris *et al.*, 2001, Ho *et al.*, 2001 และ Gurses *et al.*, 2004)

จากความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของแร่ดินเหนียวในกลุ่มสมคไทต์จึงเป็นที่มาให้กลุ่มวิจัยทำการศึกษาการดัดแปรโครงสร้างของแร่ดินเหนียวในกลุ่มสมคไทต์ด้วยสารละลายไคโตซาน เนื่องจากเมื่อไคโตซานละลายในสารละลายกรดอ่อน หมู่เอมีนบนโครงสร้างของไคโตซานจะถูกโปรโตเนต (Protonation) เป็นประจุบวก เป็นผลให้โมเลกุลของไคโตซานสามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนบวกของโลหะและเข้าไปแทรกแทนที่อยู่ระหว่างชั้นผลึกของแร่ดินเหนียวในลักษณะที่เรียกว่าอินเตอร์คาลชัน (Intercalation) การแทรกตัวของโมเลกุลไคโตซานจะทำให้ระยะห่างระหว่างชั้นผลึกของแร่ดินเหนียวกว้างขึ้น จึงสามารถดูดซับสารอินทรีย์ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ได้ ดังนั้นความสามารถในการดูดซับและประสิทธิภาพของแร่ดินเหนียวที่ดัดแปรโครงสร้างด้วยไคโตซานจึงมีค่าสูงกว่าสารตั้งต้นไคโตซานและแร่ดินเหนียว

1.5 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (information) ที่เกี่ยวข้อง

Chiou และคณะ (Chiou *et al.*, 2004) ได้ทำการศึกษาความสามารถในการดูดซับสีข้อมแอซิด สีข้อมรีแอกทีฟ และสีข้อมไคเร็กซ์ของเม็ดบีดไคโตซานที่ผ่านการเชื่อมโยงทางเคมี พบว่าความสามารถในการดูดซับ (Adsorption capacity) ของเม็ดบีดไคโตซานที่ผ่านการเชื่อมโยงมีค่าอยู่ในช่วง 1911 – 2498 กรัม/กิโลกรัม (ที่อุณหภูมิ 30 °C) ซึ่งค่าความสามารถในการดูดซับจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีข้อม แต่เมื่อเพิ่มค่า pH และปริมาณสารดูดซับที่ใช้จะเป็นผลให้ค่าความสามารถในการดูดซับลดลง เม็ดบีดไคโตซานที่ผ่านการเชื่อมโยงสามารถดูดซับสีข้อมแอซิดได้ดีที่สุด โดยมีค่าความสามารถในการดูดซับสูงกว่าถ่านกัมมันต์และไคดินเกรดการค้า ประสิทธิภาพการดูดซับของเม็ดบีดไคโตซานที่ผ่านการเชื่อมโยงนั้นเป็นผลเนื่องมาจากหมู่เอมีนบนสายโซ่โมเลกุลไคโตซานถูกโปรโตเนตด้วยสารละลายกรดให้อยู่ในรูปประจุบวก ($-NH_3^+$) จึงเกิดแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตย์ที่แข็งแกร่งกับประจุลบ

ของโมเลกุลสีย้อมแอซิด การดูดซับสีย้อมของเม็ดบีดไคโตซานที่ผ่านการเชื่อมโยงที่สภาวะสมดุล สอดคล้องกับสมการของ Langmuir

Sakkayawong และคณะ (Sakkayawong *et al.*, 2005) ได้ทำการศึกษาการดูดซับสีย้อมรีแอกทีฟจาก น้ำทิ้ง พบว่าค่า pH ที่สามารถใช้งานสารดูดซับไคโตซานนั้นมีช่วงกว้าง โมเลกุลสีย้อมถูกดูดซับบนไคโตซานด้วยกระบวนการดูดซับทั้งทางกายภาพและทางเคมี โดยหมู่เอมีนของโมเลกุลไคโตซานจะทำหน้าที่เป็นหมู่ฟังก์ชันที่ดูดซับโมเลกุลสีย้อมภายใต้สภาวะสารละลายกรด ในขณะที่สภาวะสารละลายเบส หมู่ไฮดรอกซิลจะทำหน้าที่เป็นหมู่ฟังก์ชันที่ดูดซับโมเลกุลสีย้อม

Cheung และคณะ (Cheung *et al.*, 2007) ได้ทำการศึกษาการดูดซับสีย้อมแอซิดบนอนุภาคไคโตซาน ในระบบการดูดซับแบบกะ (Batch adsorption) พบว่ากลไกที่มีบทบาทสำคัญต่อการดูดซับคือการแพร่ภายในอนุภาค (Intraparticle diffusion) ซึ่งกลไกดังกล่าวขึ้นตรงกับขนาดรูพรุน เนื่องจากอัตราการแพร่ของโมเลกุลสีย้อมในรูพรุนระดับแมคโคร เมโซและไมโครจะมีค่าแตกต่างกัน การแพร่ของสีย้อมในรูพรุนระดับไมโครเป็นขั้นที่ช้าที่สุดจึงเป็นขั้นตัดสินใจอัตราการดูดซับ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อมจะเป็นผลให้อัตราการแพร่ของโมเลกุลสีย้อมจากพื้นผิวภายนอกของไคโตซานผ่านเข้าไปยังรูพรุนระดับแมคโครและเมโซเพิ่มขึ้น

Ozcan และคณะ (Ozcan *et al.*, 2004) ได้ทำการศึกษาการดูดซับสีแอซิดบลู 193 (AB 193) ด้วยโซเดียมเบนโทไนต์ (Na-bentonite) และเบนโทไนต์ที่ดัดแปรโครงสร้างด้วยโดเดคซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (DTMA-bentonite) โดยทำการดูดซับที่อุณหภูมิคงที่ พบว่าความสามารถในการดูดซับของ DTMA-bentonite มีค่าสูงกว่าของ Na-bentonite โดยการดูดซับเกิดขึ้นได้ดีเมื่อใช้สารละลายสีที่มีค่า pH เท่ากับ 1.5 และอุณหภูมิในการดูดซับที่ 20 °C อย่างไรก็ตาม Na-bentonite และ DTMA-bentonite ที่เตรียมได้มีราคาต่ำจึงมีความเหมาะสมที่จะเป็นตัวเลือกในการกำจัดสีย้อมจากน้ำเสีย

Bouberka และคณะ (Bouberka *et al.*, 2005) ได้ทำการศึกษาการดูดซับสารละลายสี Supranol Yellow 4GL ด้วยเบนโทไนต์ที่ดัดแปรโครงสร้าง 3 ชนิดคือ เบนโทไนต์ที่เกิดการแลกเปลี่ยนกับโซเดียม (BNa^+) เบนโทไนต์ที่ดัดแปรโครงสร้างด้วยไฮดรอกซีอลูมินิกพอลิแคตไอออน (Hydroxyaluminic polycation, BP) และเบนโทไนต์ที่ดัดแปรโครงสร้างด้วยสารลดแรงตึงผิวอัลคิลเลตพอลิเอทิลีนออกไซด์ (Alkylated polyethylene oxide surfactant, BPS) จากการศึกษาการดูดซับสีย้อม ที่ความเข้มข้นของสารละลายสีย้อม 100 มิลลิกรัม/ลิตร และตัวดูดซับที่ใช้คือ 1 กรัม/ลิตร พบว่า BNa^+ สามารถกำจัดสีย้อมได้ 37% ภายในเวลา 45 นาที BP กำจัดสีย้อมได้ 60 % ภายใน 30 นาที ในขณะที่ BPS สามารถกำจัดสีย้อมได้ดีที่สุดคือ 99 % ภายในเวลา 15 นาที เมื่อพิจารณาถึงปริมาณของตัวดูดซับพบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณของตัวดูดซับ BNa^+ มีเปอร์เซ็นต์การดูดซับสีลดลง ส่วน BP และ BPS เปอร์เซ็นต์การดูดซับสีย้อมเพิ่มขึ้น เมื่อค่า pH ลดลงเป็นผลให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้น และเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับสูงขึ้น ความสามารถในการดูดซับสีย้อมของ BP และ BPS จะเพิ่มขึ้นในขณะที่ความสามารถในการดูดซับของ

BNa^+ จะลดลง และผลการทดสอบสมการดูดซับสี่ Supranol Yellow 4GL พบว่า BP และ BPS สอดคล้องกับสมการของ Langmuir ส่วน BNa^+ สอดคล้องกับสมการของ Freundlich

Wang และคณะ (Wang *et al.*, 2008) ได้ทำการศึกษาสมบัติการดูดซับสี่ข้อมกอกโกเรด (CR) ด้วยมอนต์มอริลโลไนต์ (MMT) ที่ดัดแปรโครงสร้างด้วยออกทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (OTAB) โดเดซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (DTAB) เซตทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) และสเตียริลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (STAB) โดยปัจจัยที่ทำการศึกษาในการดูดซับสี่ข้อมคือ ค่า pH ของสารละลายสี่ข้อมในช่วง 4 – 9 อุณหภูมิในการดูดซับที่ 30 40 และ 50 °C ระยะเวลาที่ใช้ในการดูดซับ และความเข้มข้นของสารละลายสี่ข้อม จากการศึกษาพบว่า ความสามารถในการดูดซับสารละลายสี่ข้อมของ CTAB-MMT สูงที่สุดคือ 229 มิลลิกรัม/ลิตร สำหรับความสามารถในการดูดซับสี่ข้อมของ OTAB-MMT DTAB-MMT และ STAB-MMT คือ 31.1 83.6 และ 127 มิลลิกรัม/กรัม ตามลำดับ ความสามารถในการดูดซับสี่ข้อมจะลดลงเมื่อค่า pH และความเข้มข้นของสารละลายสี่ข้อมเพิ่มขึ้น แต่เมื่ออุณหภูมิและระยะเวลาที่ใช้ในการดูดซับเพิ่มขึ้นความสามารถในการดูดซับจะเพิ่มขึ้นด้วย เมื่อศึกษาไอโซเทอมของการดูดซับของ CTAB-MMT พบว่า เป็นแบบ Langmuir

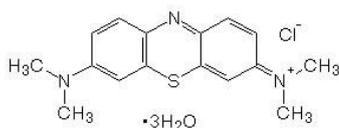
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.6.1 สามารถนำผลงานวิจัยไปเสนอในการประชุมวิชาการระดับชาติหรือนานาชาติ
- 1.6.2 สามารถส่งผลงานวิจัยไปตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติได้อย่างน้อย 1 เรื่อง
- 1.6.3 สามารถผลิตสารดูดซับที่มีประสิทธิภาพสูงจากวัตถุดิบภายในประเทศ ซึ่งจะช่วยเพิ่มมูลค่าของวัตถุดิบธรรมชาติที่มีในประเทศไทย และลดการนำเข้าสารดูดซับที่มีราคาแพงจากต่างประเทศ
- 1.6.4 สารดูดซับและระบบการบำบัดน้ำเสียที่ได้จากการวิจัยจะสามารถนำไปพัฒนาต่อยอดในระดับการประยุกต์ใช้งานจริงในโรงงานอุตสาหกรรมด้านสิ่งทอ
- 1.6.5 องค์ความรู้เกี่ยวกับสารดูดซับและระบบการบำบัดน้ำเสียที่วิจัยจะสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับการกำจัดสารปนเปื้อนอินทรีย์ประเภทอื่นๆ ได้

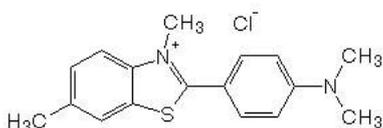
2. วิธีการดำเนินการวิจัย (Materials & Method)

2.1 สารเคมี

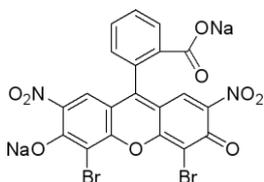
1. มอนต์มอริลโลไนต์ (MMT) Mac – Gel บริษัท Thai Nippon Chemical Industry
2. ไคโตซาน (%DD =82.5) บริษัท ELAND Corporation LTD เกรตวิเคราะห้
3. กรดอะซิติก (Glacial acetic acid,Hac) บริษัท CARLO ERBA เกรตวิเคราะห้
4. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide, NaOH) บริษัท CARLO ERBA เกรตการค้ำ
5. สีย้อม Basic blue 9 (BB9) AR Grade บริษัท CARLO ERBA



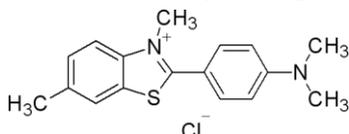
6. สีย้อม Basic yellow 1 (BY1) AR Grade บริษัท Acros Organics



7. สีย้อม Acid Red 91 (AR91) AR Grade บริษัท Acros Organics



8. สีย้อม Reactive dye Orange 16 (RO16) AR Grade บริษัท SIGMA-ALDRICH



2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

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. เครื่อง Thermogravimetric analyses (TGA) บริษัท PERKIN ELMER รุ่น Pyris 1 TGA
4. เครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-VIS Spectrophotometer) บริษัท SHIMADZU รุ่น 760
5. เครื่อง Gas Adsorption Analyser บริษัท Quantachrome รุ่น Autosorb-1
6. เครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) บริษัท PERKIN ELMER รุ่น FT-IR spectrum GC

7. เครื่อง Total Organic Carbon Analyzer (TOC) บริษัท SHIMADZU รุ่น TOC-VCPH
8. เตาเผา (Furnace) บริษัท Thermolyne รุ่น Furnace 6000
9. ตู้อบสาร (Oven) บริษัท Fisher Scientific รุ่น Isotemp
10. เครื่องวัดความเป็นกรด-ด่าง (pH Meter) บริษัท Denver Instrument รุ่น 225
11. ปั๊มแบบเพอริสแตลติก (Peristaltic pump) บริษัท Cloe Parmer รุ่น V 77120-52
12. เครื่องหมุนเหวี่ยงแยกตะกอน (Centrifuge machine) บริษัท Sanyo รุ่น Centaur 2
13. เครื่องอัลตราโซนิค บริษัท Fisher scientific รุ่น ULTRA sonic
14. เครื่องกรองลดความดัน (Vacuum Aspirator) บริษัท Buchi รุ่น B-169
15. เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง บริษัท Denver Instrument รุ่น TR1601
16. บริษัทเครื่องแก้ว

2.3 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

2.3.1 การตัดแปรโครงสร้างมอนต์มอริลโลไนต์ด้วยสารละลายไคโตซาน (CHI-MMT)

ในขั้นแรกคณะผู้วิจัยเลือกใช้วัตถุดิบแร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์และไคโตซานจากแหล่งผลิตภายในประเทศ เมื่อได้วัตถุดิบแร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์มาคณะผู้วิจัยได้ทำความสะอาดและคัดแยกขนาดให้ได้แร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์ที่มีขนาดอนุภาคเล็กและมีการเกาะตัวเป็นกลุ่มก้อนน้อย

ในส่วนของวัตถุดิบไคโตซานคณะผู้วิจัยเลือกใช้ไคโตซานจากเปลือกกุ้งชนิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เพื่อให้เตรียมเป็นสารละลายได้ง่ายและมีความหนืดไม่สูง เพื่อง่ายต่อการตัดแปรโครงสร้างของแร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์ การเตรียมสารละลายไคโตซานเข้มข้น 2 % โดยน้ำหนัก ทำโดยละลายไคโตซานในกรดอะซิติกเข้มข้น 2 % โดยปริมาตร จากนั้นปรับ pH ของสารละลายไคโตซานให้เท่ากับ 5 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 10%

ในการตัดแปรโครงสร้างของแร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์ทำโดยป้อนสารละลายไคโตซานด้วย Peristaltic pump ลงในสารแขวนลอยของแร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์ พร้อมปั่นกวนและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 1 โดยในขั้นตอนนี้จะปรับเปลี่ยนอัตราการป้อนสารละลายไคโตซาน เป็น 0.14, 0.98 และ 1.33 มิลลิลิตรต่อนาที เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการตัดแปรโครงสร้าง โดยแร่ดินเหนียวตัดแปรโครงสร้างที่ได้จะเรียกแทนว่า CHI-MMT 1 CHI-MMT 2 และ CHI-MMT 3 ตามลำดับ

แร่ดินเหนียวตัดแปรโครงสร้าง CHI-MMT 1 CHI-MMT 2 และ CHI-MMT 3 ถูกนำไปตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่ ชนิดวัตถุภาคที่เป็นผลึกและขนาดช่องว่างระหว่างชั้นโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD) หมู่ฟังก์ชันหลักด้วยเทคนิคฟูเรียทราน

สฟอรัมอินฟราเรดสเปก-โทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก (Thermogravimetric analyze, TGA) และพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยเทคนิคการดูดซับก๊าซ



รูปที่ 1 ภาพแสดงการตัดแปรโครงสร้างของแร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์

2.3.2 การศึกษาการดูดซับสารละลายสีย้อมของแร่ดินเหนียวตัดแปรโครงสร้างด้วยไอโตซาน

ในขั้นตอนนี้จะศึกษาการดูดซับสารละลายสีย้อมของวัตถุดิบ MMT และ CHI-MMT ที่เตรียมได้เป็นตัวดูดซับสีย้อม ซึ่งมีปัจจัยศึกษาดังนี้

- ชนิดของสีย้อม ซึ่งสีย้อมที่ใช้ในการทดสอบการดูดซับมี 3 ประเภท คือ
 1. สีย้อมชนิดเบสิก ได้แก่ สี Basic blue 9 (BBB9) และ Basic yellow 1 (BY1)
 2. สีย้อมชนิดแอซิด ได้แก่ สี Acid Red 91 (AR91)
 3. สีย้อมชนิดรีแอกทีฟ ได้แก่ สี Reactive Orange 16 (RO16)

ในการทดลองจะกำหนดให้ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อมก่อนการดูดซับมีค่าคงที่ โดยมีค่าเท่ากับ 500 มิลลิกรัม/ลิตร ในกรณีของสีย้อมชนิดเบสิกและรีแอกทีฟ ส่วนในกรณีสีย้อมชนิดแอซิดใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อมเท่ากับ 50 มิลลิกรัม/ลิตร และกำหนดให้ระยะเวลาในการดูดซับมีค่าคงที่เท่ากับ 2 ชั่วโมง

- ความเข้มข้นของสารละลายสีย้อม ได้แก่ 100, 300, 500, 700 และ 900 มิลลิกรัม/ลิตร ในการทดลองจะใช้สารละลายสีย้อมชนิดรีแอกทีฟเป็นสีย้อมตัวอย่างและกำหนดให้ระยะเวลาในการดูดซับมีค่าคงที่เท่ากับ 2 ชั่วโมง
- ระยะเวลาในการดูดซับ ได้แก่ 30 60 และ 120 นาที ในการทดลองจะใช้สารละลายสีย้อมชนิดรีแอกทีฟเป็นสีย้อมตัวอย่างและกำหนดให้ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อมก่อนการดูดซับมีค่าคงที่เท่ากับ 500 มิลลิกรัม/ลิตร

1. การสร้างกราฟมาตรฐานของสารละลายสีย้อม

เตรียมสารละลายสีย้อมให้มีความเข้มข้น 0.05, 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, และ 100 มิลลิกรัม/ลิตร นำสารละลายสีย้อมที่เตรียมได้มาตรวจวิเคราะห์หาค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นที่ให้ค่าการดูดกลืนสูงสุด (λ_{\max}) ด้วยเครื่องอัลตราไวโอเลตวิซิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-VIS spectrophotometer) ผลจากการตรวจวิเคราะห์จะนำไปสร้างกราฟมาตรฐานของสารละลายสีย้อมที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงกับความเข้มข้น โดยค่าความยาวคลื่นที่ให้ค่าการดูดกลืนสูงสุด (λ_{\max}) ของสีย้อมที่ใช้มีค่าดังนี้

สีย้อม Basic blue 9 (BBB9)	$\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$
สีย้อม Basic yellow 1 (BY1)	$\lambda_{\max} = 412 \text{ nm}$
สีย้อม Acid Red 91 (AR91)	$\lambda_{\max} = 519 \text{ nm}$
สีย้อม Reactive Orange 16 (RO16)	$\lambda_{\max} = 388 \text{ nm}$

2. การทดสอบการดูดซับสารละลายสีย้อม

นำสารดูดซับตัวอย่าง ได้แก่ MMT โคลโตซาน และ CHI-MMT 3 ปริมาณ 1 กรัม เติมลงในสารละลายสีย้อมตัวอย่างปริมาตร 100 มิลลิลิตร ทำการปั่นกวนของผสมตลอดระยะเวลาที่ทดสอบการดูดซับ เมื่อครบเวลาที่กำหนดให้นำของผสมไปเข้าเครื่องหมุนเหวี่ยงด้วยความเร็ว 3000 รอบ/นาที เพื่อแยกตะกอน แล้วจึงนำสารละลายสีย้อมที่แยกได้ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer ที่ความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนสูงสุดดังกล่าวข้างต้น

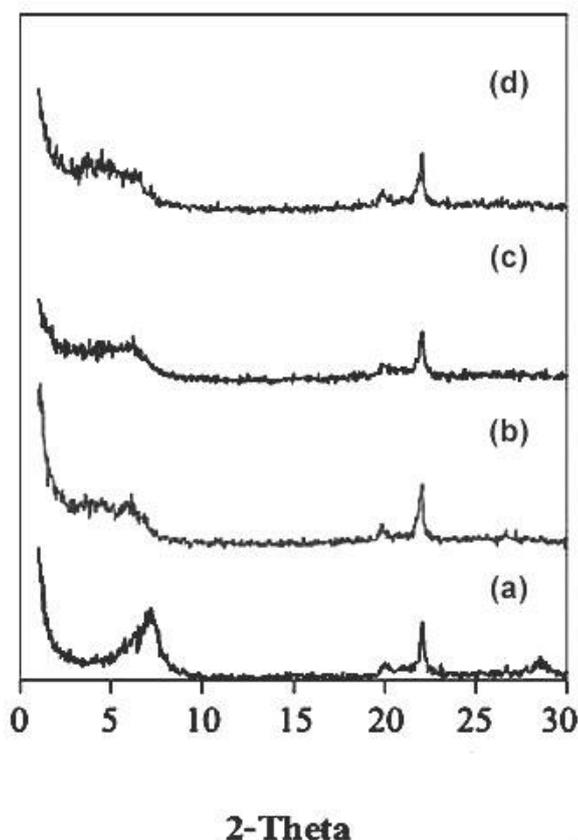
3. การศึกษากระบวนการดูดซับแบบต่อเนื่อง

นำสารดูดซับ CHI-MMT 3 ปริมาณ 5 กรัม มาบรรจุในคอลัมน์แก้วเส้นผ่านศูนย์กลาง 2.2 เซนติเมตร ซึ่งในคอลัมน์ที่ประกอบด้วยชั้นสำลี ชั้นทราย ชั้นตัวดูดซับ CHI-MMT และชั้นทราย (จากล่างขึ้นบน) ป้อนสารละลายสีย้อม RO 16 เข้มข้น 500 มิลลิกรัม/ลิตร เข้าสู่คอลัมน์ด้วยอัตราเร็วคงที่ประมาณ 5-6 มิลลิลิตร/นาที จับเวลาและเก็บตัวอย่างสารละลายสีย้อมที่ผ่านคอลัมน์ทุก 10 มิลลิลิตร แล้วจึงนำสารละลายสีย้อมที่เก็บไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 388 นาโนเมตร และวิเคราะห์ค่า TOC ของสารละลายสีย้อมที่ไหลผ่านคอลัมน์แก้วทุกๆ 30 มิลลิลิตร

3. ผลการวิจัยและอภิปราย (Results & Discussion)

3.1 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของมอนต์มอริลโลไนต์และมอนต์มอริลโลไนต์ที่ดัดแปร

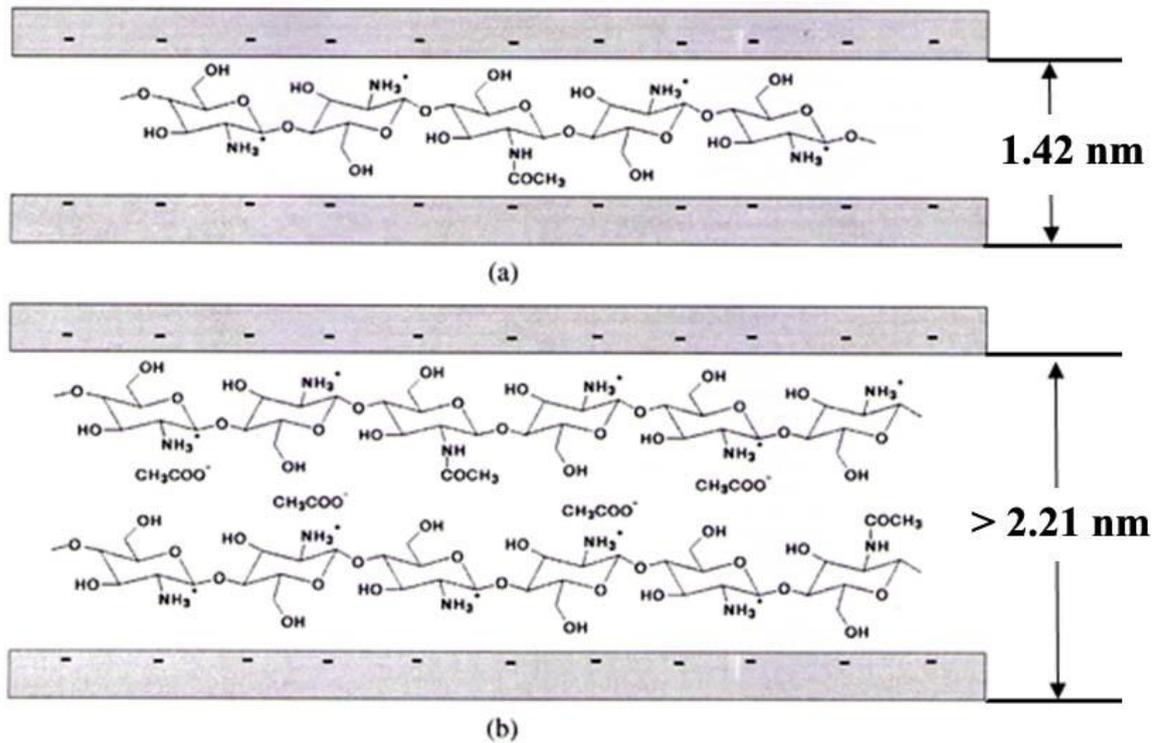
เมื่อนำแร่ดินเหนียวดัดแปร โครงสร้างที่ได้ไปตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD เทียบกับ แร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์เริ่มต้น (MMT) ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ (ก) MMT (ข) CHI-MMT 1 (ค) CHI-MMT 2 และ (ง) CHI-MMT 3

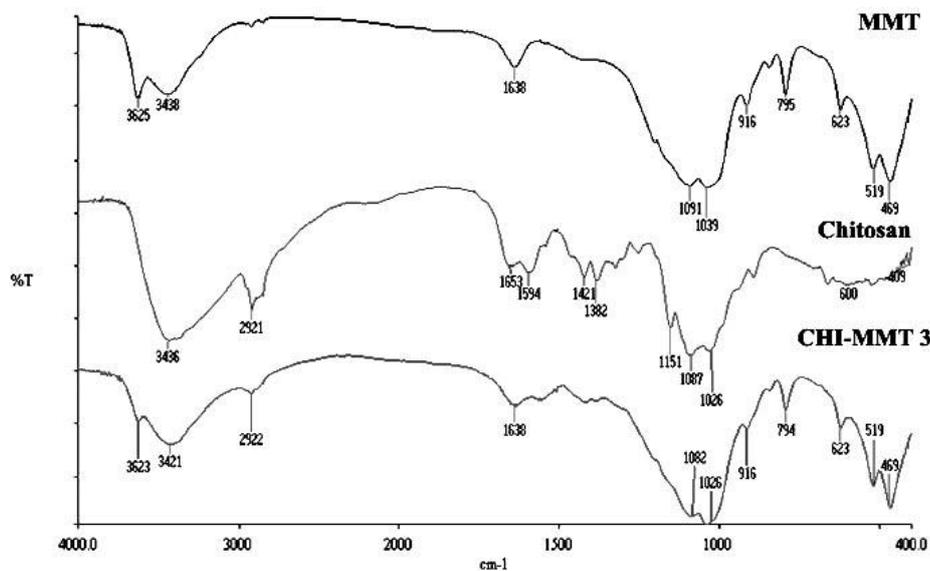
เมื่อตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของ MMT พบพิกที่สำคัญที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 7.2° ซึ่งสามารถนำไปคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบ 001 (d_{001}) ได้จากสมการ $n\lambda = 2d \sin\theta$ ได้ระยะห่างระหว่างระนาบ 001 (d_{001}) เท่ากับ 1.23 nm และเมื่อปรับปรุงโครงสร้างของ MMT ด้วยสารละลายไคโตซาน พบว่า CHI-MMT 1 CHI-MMT 2 และ CHI-MMT 3 จะปรากฏพิกที่ตำแหน่ง 2θ ต่ำกว่า MMT ในลักษณะพิกฐานกว้าง แสดงถึงระยะห่างระหว่างระนาบ 001 ของ CHI-MMT มีค่ามากกว่า MMT ดังนั้นจึงแสดงได้ว่าการดัดแปรโครงสร้างของ MMT ด้วยไคโตซาน มีผลทำให้ไคโตซานเข้าไปแทรกอยู่ระหว่างชั้นของ MMT ส่วนพิกที่มีลักษณะกว้างขึ้นหลายพิกนั้นแสดงถึงระยะห่างระหว่างชั้นเซลล์ที่มีค่าแตกต่างกันหลายค่า เนื่องจากการแทรกตัวของไคโตซานใน MMT ที่อาจจะเป็นไปได้ใน 2 รูปแบบหลัก ดัง

แสดงดังรูปที่ 2 แบบแรกคือการแทรกตัวแบบชั้นเดียว (Monolayer intercalation) ทำให้ MMT มีระยะห่างระหว่างระนาบ 001 ประมาณ 1.42 nm และแบบที่สองคือเกิดการแทรกตัวแบบสองชั้น (Bilayer intercalation) ทำให้ MMT มีระยะห่างระหว่างระนาบ 001 ประมาณ >2.21 nm



รูปที่ 3 แผนภาพแสดงการแทรกสอดของไคโตซานเข้าไปใน MMT (a) Monolayer และ (b) Bilayer

เมื่อนำ MMT และ CHI-MMT ไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR ได้สเปกตราดังรูปที่ 3



รูปที่ 4 อินฟราเรดสเปกตรานของ MMT ไคโตซาน และ CHI-MMT 3

MMT ได้สัญญาณที่ตำแหน่ง 3630 cm^{-1} (O–H stretching), 3442 cm^{-1} (Intralayer H-bonded O–H stretching), 1638 cm^{-1} (H–O–H bending), 1094 และ 1038 cm^{-1} (Si–O stretching), 916 และ 626 cm^{-1} (Al–OH) และ 520 และ 467 cm^{-1} (Si–O bending)

ไคโตซานได้สัญญาณที่ตำแหน่ง 3436 cm^{-1} (เป็นสัญญาณซ้อนทับระหว่าง O–H และ N–H stretching), 2921 cm^{-1} (aliphatic C–H stretching), 1651 และ 1594 cm^{-1} (N–H bending), 1421 และ 1382 cm^{-1} (C–H bending), 1151 และ 1087 cm^{-1} (C–O stretching)

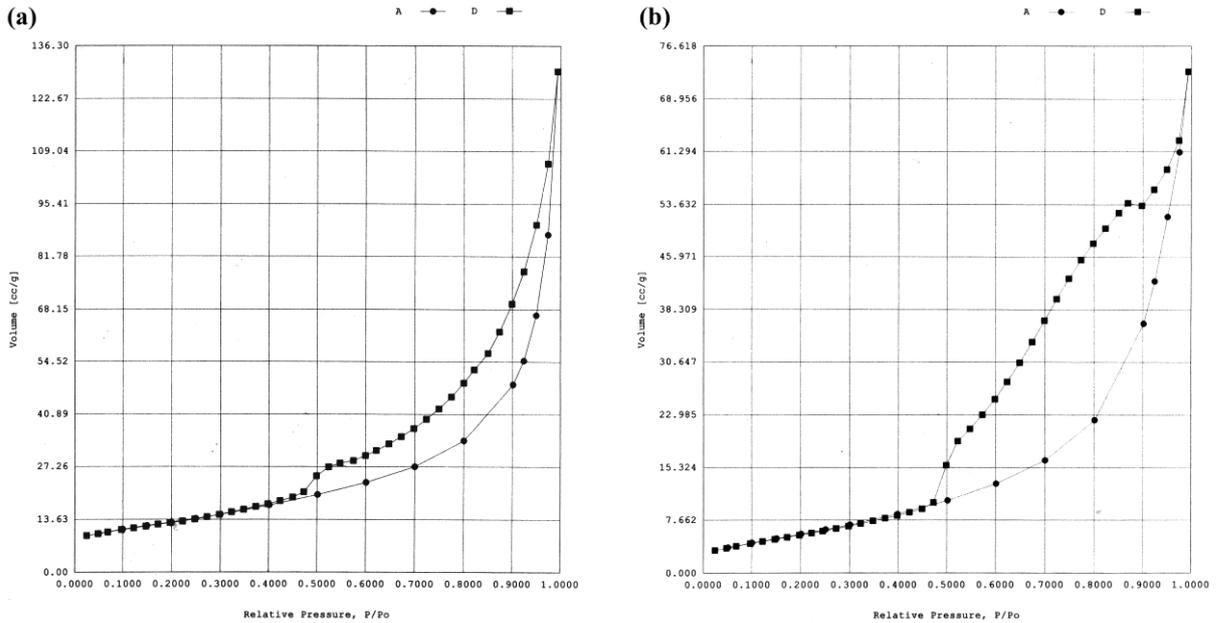
สเปกตรัมของ CHI-MMT แสดงสัญญาณของ MMT ร่วมกับไคโตซาน อย่างไรก็ตาม อย่างไรก็ตามอย่างไรก็ตามสัญญาณของหมู่เอมีน ($-\text{NH}_2$) ในสารตั้งต้นไคโตซานจะเลื่อนจาก 1594 cm^{-1} ไปยัง 1520 cm^{-1} เนื่องจากไคโตซานที่ละลายในกรดอะซิติก หมู่เอมีนจะถูกโปรโตเนตเป็น $-\text{NH}_3^+$ ซึ่งหมู่โปรโตเนตเอมีนนี้จะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนบวกกับ Na^+ ที่แทรกตัวอยู่ระหว่างชั้นโครงสร้างของสารตั้งต้น MMT อีกทั้งยังเกิดอันตรกิริยากับประจุลบบนผิวของ MMT ดังแสดงในรูปที่ 2

เมื่อนำ MMT และ CHI-MMT ไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA โดยวิเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ถึง $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ในบรรยากาศออกซิเจน เพื่อคำนวณหาปริมาณของสารอินทรีย์จากน้ำหนักที่หายไปจากสารประกอบ พบว่า MMT จะมีการลดลงของน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ $60 - 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ประมาณ 8% โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นการระเหยของน้ำจาก MMT และช่วงอุณหภูมิที่ $600 - 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ มีน้ำหนักหายไปประมาณ 6% โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นน้ำหนักของสารอินทรีย์ธรรมชาติที่อยู่ใน MMT

ผลการตรวจวิเคราะห์ CHI-MMT 1 CHI-MMT 2 และ CHI-MMT 3 ไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ด้วยเทคนิค TGA ของ พบว่ามีการลดลงของน้ำหนักช่วงอุณหภูมิที่ $600 - 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ เพิ่มขึ้นจากสารตั้งต้น MMT โดยมีน้ำหนักหายไปของ CHI-MMT 1 CHI-MMT 2 และ CHI-MMT 3 เป็นประมาณ 9, 12 และ 15 % โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ซึ่งแสดงถึงปริมาณไคโตซานที่แทรกอยู่ในโครงสร้างของ MMT

จากผลข้างต้นแสดงให้เห็นว่า CHI-MMT 3 มีช่องว่างระหว่างชั้น MMT กว้างที่สุดและมีปริมาณไคโตซานอยู่ในโครงสร้างสูงที่สุด จึงน่าจะมีความเหมาะสมในการใช้เป็นสารดูดซับ ดังนั้นในงานวิจัยส่วนถัดไปจึงใช้ CHI-MMT 3 ในการศึกษาความสามารถการดูดซับสารละลายสีข้อม

รูปที่ 4 แสดงไอโซเทอมของการดูดซับและคายซับก๊าซไนโตรเจนของ MMT และ CHI-MMT 3 พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของ MMT และ CHI-MMT 3 มีค่าเท่ากับ 46.11 ตารางเมตร/กรัม และ 23.14 ตารางเมตร/กรัม ตามลำดับ ในขณะที่ขนาดรูพรุนเฉลี่ยของ CHI-MMT 3 มีค่าเท่ากับ $168.6\text{ }\text{\AA}$ ซึ่งมีค่าสูงกว่าขนาดรูพรุนเฉลี่ยของ MMT ที่มีค่าเท่ากับ $142.4\text{ }\text{\AA}$ ซึ่งการลดลงของพื้นที่ผิวจำเพาะร่วมกับการเพิ่มขึ้นของขนาดรูพรุนเฉลี่ยของ CHI-MMT 3 เป็นผลเนื่องมาจากการแทรกสอดของโมเลกุลไคโตซานที่มีขนาดใหญ่เข้าไปในช่องว่างระหว่างชั้นของแผ่น MMT (ดังแสดงในรูปที่ 2) ซึ่งโมเลกุลของไคโตซานจะทำให้ช่องว่างระหว่างชั้นของแผ่น MMT กว้างขึ้น แต่จะขัดขวางการแพร่ของโมเลกุลของก๊าซไนโตรเจนที่ใช้ในการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ



รูปที่ 5 ไอโซเทอมของการดูดซับและคายซับก๊าซไนโตรเจนของ (a) MMT และ (b) CHI-MMT 3

3.2 การดูดซับสารละลายสีย้อมของแร่ดินเหนียวตัดแปรโครงสร้างด้วยไคโตซาน

3.2.1 ความสามารถในการดูดซับสีย้อมชนิดต่างๆ ของ CHI-MMT

ในการศึกษาความสามารถในการดูดซับสีย้อมชนิดต่างๆของ CHI-MMT 3 ที่สังเคราะห์ได้เปรียบเทียบกับสารตั้งต้น MMT และไคโตซาน โดยในการทดลองจะใช้สีย้อมตัวอย่าง 3 กลุ่ม ได้แก่ สีย้อมชนิดเบสิก (BBB9 และ BY1) สีย้อมชนิดแอซิด (AR91) และสีย้อมชนิดรีแอกทีฟ (RO16) ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 เปอร์เซ็นต์การกำจัดและความสามารถในการดูดซับ (q_c) สารละลายสีชนิดต่างๆของ MMT ไคโตซาน และ CHI-MMT 3 โดยกำหนดให้ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อมก่อนการดูดซับมีค่าคงที่ และระยะเวลาในการดูดซับมีค่าคงที่เท่ากับ 2 ชั่วโมง

สารดูดซับ	BB9 ^(a)		BY1 ^(a)		AR91 ^(b)		RO16 ^(a)	
	%การกำจัด	q_c (mg/g)	%การกำจัด	q_c (mg/g)	%การกำจัด	q_c (mg/g)	%การกำจัด	q_c (mg/g)
MMT	84	42.2	49	24.7	16	0.8	n/a	n/a
ไคโตซาน	88	44.2	50	25.1	32	1.6	14	6.9
CHI-MMT 3	99	49.7	92	45.9	98	4.9	30	15.0

^(a) ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อม เท่ากับ 500 mg/l

^(b) ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อม เท่ากับ 50 mg/l

เมื่อใช้สารตั้งต้น MMT เป็นสารดูดซับ พบว่าสามารถกำจัดสีย้อมชนิดเบสิก (BB9 และ BY1) ได้ดีกว่าสีย้อมชนิดแอซิดและรีแอกทีฟ ผลดังกล่าวสามารถวิเคราะห์ได้ว่า MMT น่าจะเกิดการดูดซับสีย้อมผ่านกลไกหลัก ได้แก่ การแลกเปลี่ยนประจุบวก (Cation exchange) ระหว่างโซเดียมไอออนที่อยู่ระหว่างชั้นเคลย์กับโมเลกุลสีย้อมที่มีประจุเป็นบวก ดังนั้นการดูดซับสีย้อมเบสิกซึ่งเป็นสีย้อมที่แสดงประจุบวกเมื่อละลายน้ำ เมื่อเปรียบเทียบกับเปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสีย้อมเบสิกชนิด BB9 และ BY1 ของ MMT พบว่า MMT สามารถกำจัดสีย้อม BB9 ได้ดีกว่า BY1 มาก ทั้งนี้ น่าจะเป็นผลจากรูปร่างและขนาดของโมเลกุลสีย้อม BB9 มีลักษณะเป็น โมเลกุลเส้นตรงและมีขนาดเล็ก (ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง โมเลกุล ~ 0.8 nm, Calvo *et al.*, 2001¹) จึงสามารถแพร่เข้าไปถูกดูดซับในช่องว่างระหว่างชั้นเคลย์ได้ดีกว่า BY1 ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง โมเลกุล $\sim 3.5 \pm 0.5$ nm, Khurana *et al.*, 2005²

เมื่อใช้สารตั้งต้นไคโตซานเป็นสารดูดซับ พบว่าไคโตซานสามารถกำจัดสีย้อมเบสิกได้สูงกว่าสารตั้งต้น MMT เล็กน้อย แต่เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสีย้อมแอซิดและรีแอกทีฟสูงกว่าอย่างชัดเจน ผลดังกล่าวเนื่องมาจากโมเลกุลของไคโตซานสามารถเกิดอันตรกิริยาได้ทั้งกับ โมเลกุลสีย้อมที่แสดงประจุบวก (สีย้อมเบสิก) และประจุลบ (สีย้อมแอซิดและรีแอกทีฟ) ดังนั้นไคโตซานจึงมีประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมทั้งสามประเภท

เมื่อใช้ CHI-MMT 3 เป็นสารดูดซับ พบว่าเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อมมีค่าเพิ่มขึ้นจากเมื่อใช้สารตั้งต้น MMT และไคโตซานเป็นสารดูดซับอย่างชัดเจนในสีย้อมทุกประเภท โดยเปอร์เซ็นต์การกำจัดมีค่าสูงกว่า 90% ในระบบของ BB9 BY1 และ AR91 และมีค่าสูงถึง 30% ในระบบของ RO16 ความสามารถในการดูดซับสีย้อมที่เพิ่มขึ้นของ CHI-MMT 3 นั้นเนื่องมาจากโมเลกุลไคโตซานที่แทรกตัวอยู่ระหว่างชั้นเคลย์ (Intercalated-chitosan) ทำให้โครงสร้างรูพรุนระหว่างชั้นเคลย์กว้างขึ้น จึงทำให้โมเลกุลสีย้อมที่มีขนาดใหญ่สามารถแพร่เข้าไปถูกดูดซับในรูพรุนของสารดูดซับ CHI-MMT 3 ได้ง่ายขึ้น นอกจากนี้ หมู่ไฮดรอกซิลและหมู่เอมีนที่ถูกโปรโตเนต (Protonated amine) บนโมเลกุลของ Intercalated-chitosan สามารถเกิดอันตรกิริยาดูดซับและยึดเหนี่ยวกับ โมเลกุลของสีย้อมได้ทุกประเภท จึงช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมของสารดูดซับ CHI-MMT 3 ดังนั้นความสามารถในการดูดซับสีย้อมของ CHI-MMT 3 จึงมีค่าสูงสุดในระบบของสีย้อมทั้งสามประเภท

3.2.2 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นต่อความสามารถในการดูดซับ

ในการศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อมที่มีต่อความสามารถในการดูดซับของ CHI-MMT 3 ซึ่งในการทดลองนี้เลือกใช้สีย้อมรีแอกทีฟ RO16 เป็นสีย้อมตัวอย่าง โดยปรับค่าความ

¹ Calvo, L.F., Otero, M., Moran, A., Garcia, A.L., 2001. Upgrading sewage sludges for adsorbent preparation by different treatments. *Bioresour. Technol.* 80, 143–148.

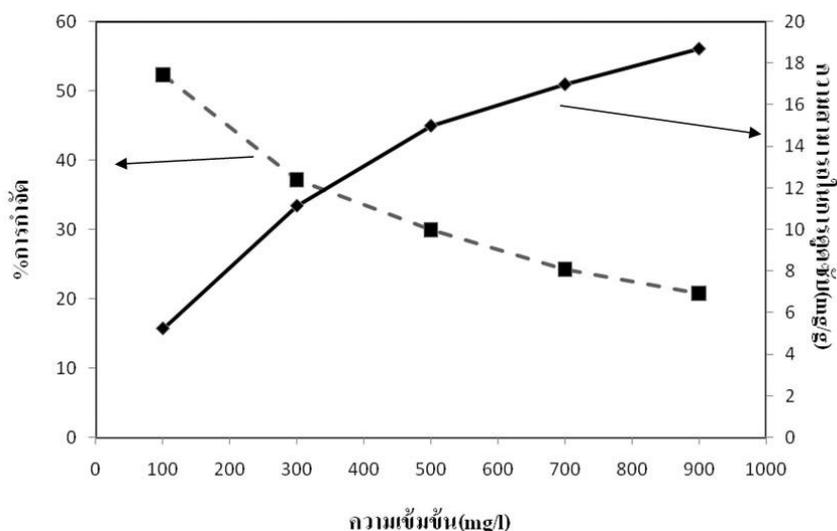
² Khurana, R., Coleman, C., Ionescu-Zanetti, C., Carter, S.A., Krishna, V., Grover, R.K., Roy, R., Singh, S., 2005. Mechanism of thioflavin T binding to amyloid fibrils. *J. Struct. Biol.* 151, 229–238.

เข้มข้นเริ่มต้นเป็น 100, 300, 500, 700 และ 900 มิลลิกรัม/ลิตร ใช้ระยะเวลาในการดูดซับมีค่าคงที่เท่ากับ 2 ชั่วโมง ซึ่งผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 2 และรูปที่ 5

จากผลการทดลองพบว่า เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อม RO16 เพิ่มขึ้น เปอร์เซ็นต์การกำจัดจะลดลง และในทางตรงข้ามเมื่อความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมเพิ่มขึ้น เป็นผลให้ความสามารถในการดูดซับ (q_c) สีย้อมเพิ่มขึ้น แสดงว่าเมื่อใช้สารละลายสีย้อม RO16 ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นต่ำ จะมีปริมาณตัวดูดซับมากเกินไปจึงสามารถกำจัดสีย้อมออกจากสารละลายได้มาก แต่มีความสามารถในการดูดซับสีย้อมได้ต่ำ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อมให้มากขึ้น นั่นคือปริมาณสีย้อมในระบบมีมากขึ้นในขณะที่ตัวดูดซับมีปริมาณเท่าเดิม เป็นผลให้เปอร์เซ็นต์การกำจัดลดลง อย่างไรก็ตามเมื่อโมเลกุลสีย้อมจำนวนมากถูกดูดซับอยู่ใน CHI-MMT 3 เป็นผลให้ค่าความสามารถในการดูดซับที่คำนวณได้มีค่าเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 2 เปอร์เซ็นต์การกำจัดและความสามารถในการดูดซับ (q_c) สารละลายสีย้อม RO16 ของ CHI-MMT 3 เมื่อปรับเปลี่ยนความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อม โดยกำหนดให้ระยะเวลาในการดูดซับมีค่าคงที่เท่ากับ 2 ชั่วโมง

ความเข้มข้นเริ่มต้น (mg/l)	%การกำจัด	q_c (mg/g)
100	52	5.2
300	37	11.1
500	30	15.0
700	24	17.0
900	21	18.7



รูปที่ 6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การกำจัดและความสามารถในการดูดซับของ CHI-MMT 3 กับความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อม RO16 โดยใช้ระยะเวลาในการดูดซับมีค่าคงที่เท่ากับ 2 ชั่วโมง

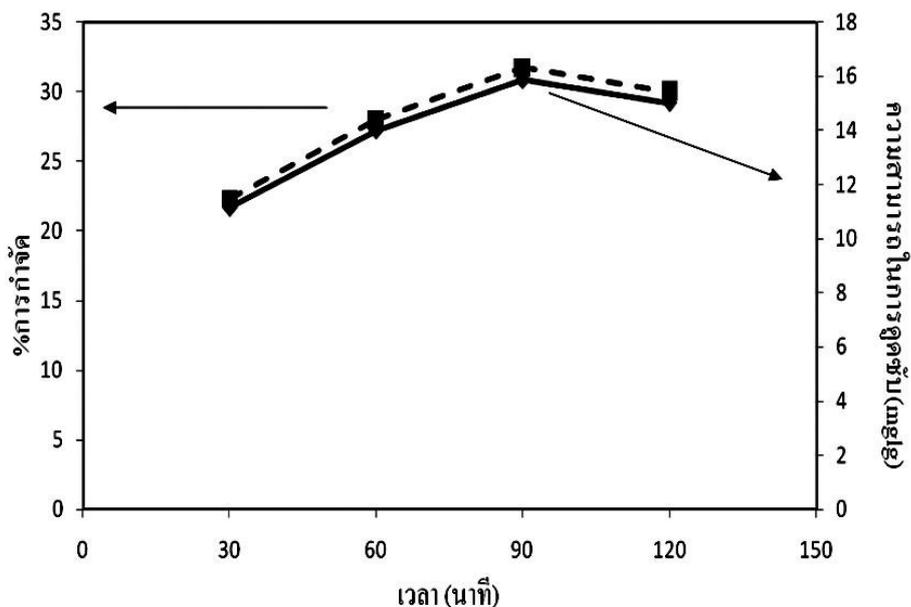
3.2.3 ผลของระยะเวลาต่อความสามารถในการดูดซับ

ในการศึกษาผลของระยะเวลาที่มีต่อความสามารถในการดูดซับของ CHI-MMT 3 ซึ่งในการทดลองนี้เลือกใช้สีย้อมรีแอกทีฟ RO16 เป็นสีย้อมตัวอย่าง โดยปรับค่าระยะเวลาที่ใช้ในการดูดซับเป็น 30, 60, 90 และ 120 นาที ในขณะที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อมค่าคงที่เท่ากับ 500 มิลลิกรัม/ลิตร ซึ่งผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 3 และรูปที่ 6

จากผลการทดลองพบว่า เมื่อระยะเวลาที่ใช้ในการดูดซับเพิ่มขึ้น เปอร์เซ็นต์การกำจัดและความสามารถในการดูดซับสีย้อม RO16 ของ CHI-MMT 3 จะมีค่าเพิ่มขึ้น และจะเริ่มเข้าสู่ค่าคงที่เมื่อระยะเวลาสัมพัทธ์เท่ากับ 90 นาที

ตารางที่ 3 เปอร์เซ็นต์การกำจัดและความสามารถในการดูดซับ (q_c) สารละลายสีย้อม RO16 ของ CHI-MMT 3 เมื่อปรับเปลี่ยนระยะเวลาที่ใช้ในการดูดซับ โดยกำหนดให้ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อมค่าคงที่เท่ากับ 500 มิลลิกรัม/ลิตร

ระยะเวลาที่ใช้ในการดูดซับ (นาที)	%การกำจัด	q_c (mg/g)
30	22	11.1
60	28	14.0
90	31	15.6
120	30	15.0



รูปที่ 7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การกำจัดและความสามารถในการดูดซับของ CHI-MMT 3 กับระยะเวลาที่ใช้ในการดูดซับสารละลายสีย้อม RO16 โดยใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อมค่าคงที่เท่ากับ 500 มิลลิกรัม/ลิตร

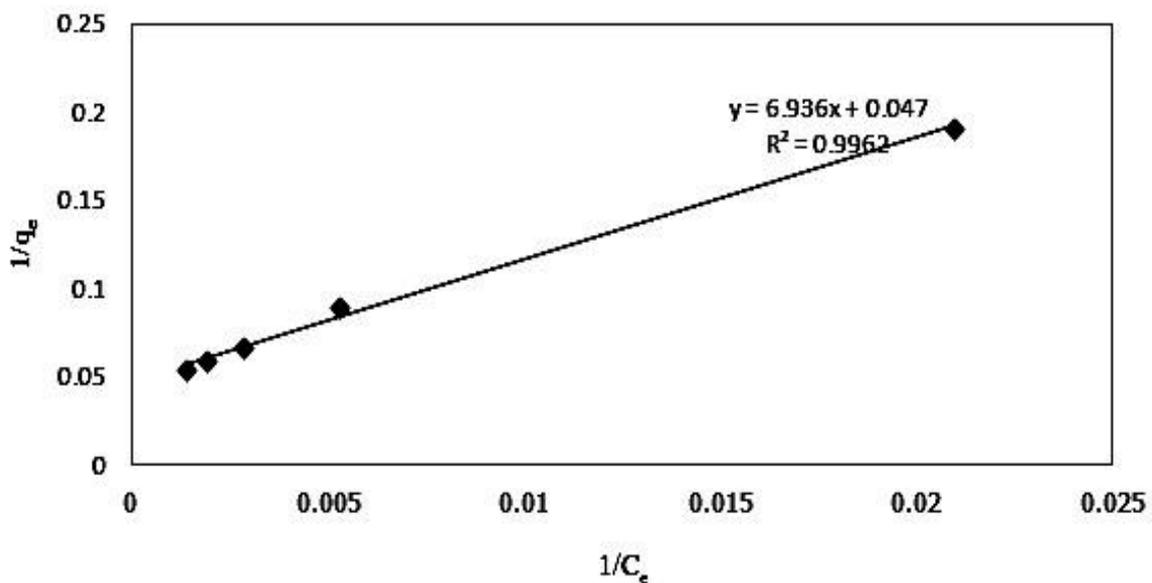
3.2.4 การศึกษาไอโซเทอมของการดูดซับของ CHI-MMT

จากการศึกษาข้างต้นเกี่ยวกับปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับสีย้อมรีแอกทีฟ RO16 โดยใช้ CHI-MMT 3 เป็นตัวดูดซับ ซึ่งเมื่อนำข้อมูลผลการทดลองมาทำการศึกษาและวิเคราะห์ไอโซเทอมของการดูดซับ โดยคำนวณตามสมการไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ (Langmuir isotherm) และไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดลิช (Freundlich isotherm) ดังแสดงผลการคำนวณในตารางที่ 4 และรูปที่ 7 และ 8

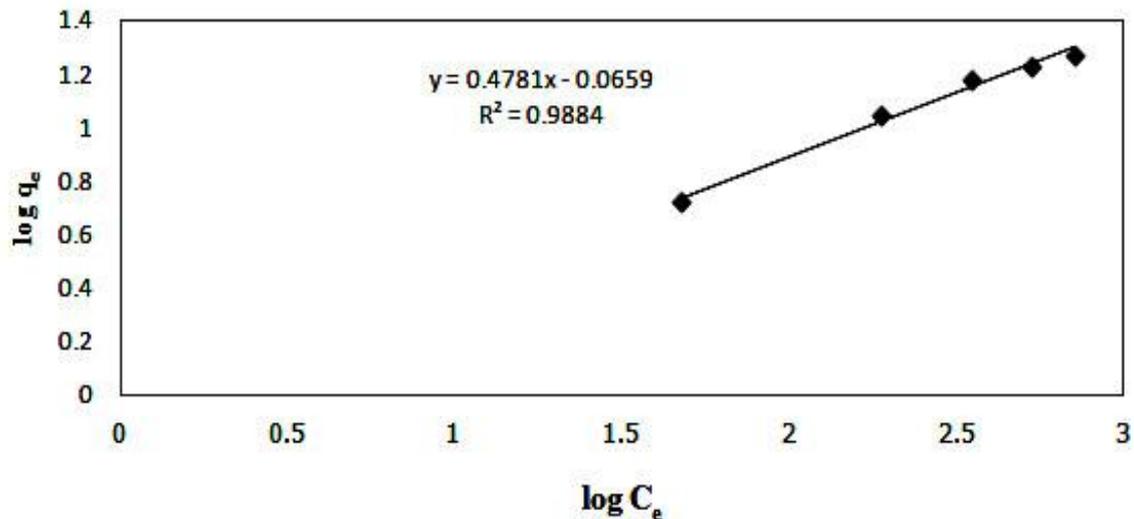
จากตารางที่ 4 และรูปที่ 7 และ 8 จะพบว่าค่า R^2 ที่ได้จากไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์มีค่าเท่ากับ 0.996 จำนวนหาค่าคงที่ของพลังงานในการดูดซับ ซึ่งมีค่า $b = 6.77 \times 10^{-3}$ และส่วนไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดลิช มีค่า R^2 เท่ากับ 0.988 จำนวนหาค่าคงที่ของระบบ ซึ่งมีค่า $K = 0.861$ และ $n = 2.092$

ตารางที่ 4 ข้อมูลจากการคำนวณไอโซเทอมการดูดซับสารละลายสีย้อม RO16 ของ CHI-MMT 3 เมื่อใช้ระยะเวลาในการดูดซับมีค่าคงที่เท่ากับ 2 ชั่วโมง

ความเข้มข้นเริ่มต้น (C_0 , mg/l)	ความเข้มข้นหลังดูดซับ (C_e , mg/l)	ความสามารถในการดูดซับ (q_e , mg/g)	$1/C_e$	$1/q_e$	$\log C_e$	$\log q_e$
100	47.71	5.23	0.0210	0.1912	1.6786	0.686
300	188.57	11.14	0.0053	0.0897	2.2755	0.987
500	350.00	15.00	0.0029	0.0666	2.5441	1.146
700	530.00	17.00	0.0019	0.0588	2.7243	1.192
900	712.86	18.71	0.0014	0.0534	2.8530	1.226



รูปที่ 8 ไอโซเทอมการดูดซับสารละลายสีย้อม RO16 ของ CHI-MMT 3 ซึ่งเป็นไอโซเทอมแบบแลงเมียร์



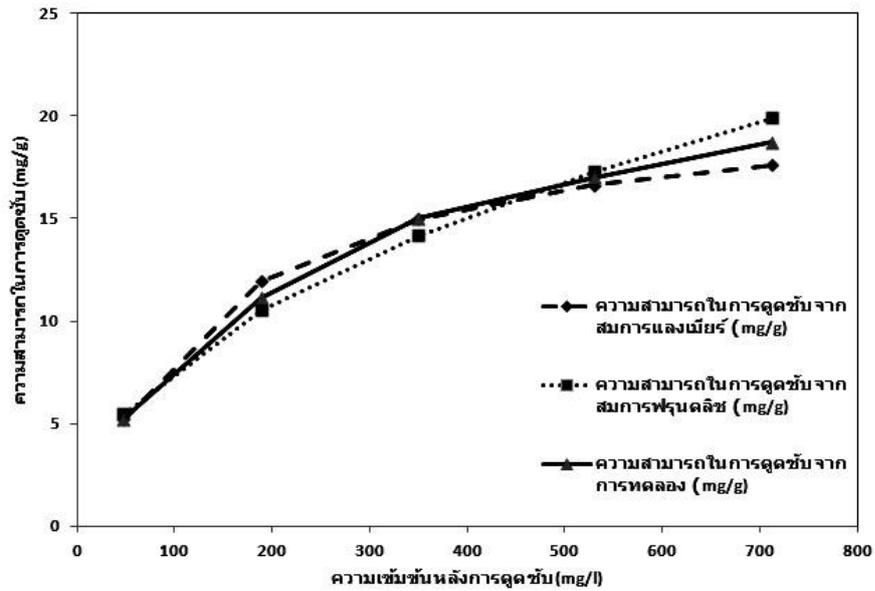
รูปที่ 9 ไอโซเทอมการดูดซับสารละลายสีข้อม RO16 ของ CHI-MMT 3 ซึ่งเป็นไอโซเทอมแบบฟรุนดลิช

เมื่อนำสมการเส้นตรงที่ได้จากไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์และแบบฟรุนดลิชมาทำการคำนวณหาค่าความสามารถในการดูดซับ ได้ผลดังตารางที่ 5 นำค่าที่ได้มาเทียบกับค่าความสามารถในการดูดซับกับความเข้มข้นหลังการดูดซับดังรูปที่ 9 จะพบว่า CHI-MMT 3 มีลักษณะการดูดซับสารละลายสีข้อมรีแอกทีฟ RO16 ที่สอดคล้องกับทั้งไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์และไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดลิช นั่นคือการดูดซับสารละลายสีข้อมรีแอกทีฟ RO16 ของ CHI-MMT 3 เป็นการดูดซับทางเคมีร่วมกับการดูดซับทางกายภาพ

ดังนั้นจึงสันนิษฐานว่าพฤติกรรมการดูดซับสีข้อมรีแอกทีฟ RO16 ของ CHI-MMT 3 เกิดจากการที่สีข้อม RO16 ได้แทรกตัวเข้าไปอยู่ในโครงสร้างของ CHI-MMT แล้วเกิดแรงดึงดูดระหว่างประจุของสีข้อมกับโปรโตเนตไคลโตซานที่อยู่ในโครงสร้างของ CHI-MMT และสีข้อม RO16 บางส่วนถูกกักไว้ในโครงสร้างของ CHI-MMT 3 เนื่องจากลักษณะความเกาะกะของโมเลกุลสีข้อมซึ่งถือเป็นการดูดซับทางกายภาพ

ตารางที่ 5 ข้อมูลแสดงความสามารถในการดูดซับที่ได้จากการทดลองจากสมการแลงเมียร์และสมการฟรุนดลิช

ความเข้มข้นเริ่มต้น (C ₀ , mg/l)	ความเข้มข้นหลังดูดซับ (C _e , mg/l)	ความสามารถในการดูดซับจากการทดลอง (q _e , mg/g)	ความสามารถในการดูดซับจากสมการแลงเมียร์ (mg/g)	ความสามารถในการดูดซับจากสมการฟรุนดลิช (mg/g)
100	47.71	5.23	5.20	5.46
300	188.57	11.14	11.94	10.54
500	350.00	15.00	14.97	14.16
700	530.00	17.00	16.647	17.27
900	712.86	18.71	17.63	19.89



รูปที่ 10 กราฟแสดงความสามารถในการดูดซับที่ได้จากการทดลองจากสมการแลงเมียร์และสมการฟรุนดลิช

3.2.5 การศึกษากระบวนการดูดซับแบบต่อเนื่อง

ในการศึกษาการใช้ CHI-MMT 3 ในกระบวนการดูดซับแบบต่อเนื่องโดยเลือกใช้สีย้อมรีแอกทีฟ RO16 ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อมเท่ากับ 500 มิลลิกรัม/ลิตรเป็นสีย้อมตัวอย่าง ซึ่งผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 6 และรูปที่ 10

ตารางที่ 6 ข้อมูลการกำจัดสีย้อม RO16 ของ CHI-MMT 3 ในระบบต่อเนื่อง

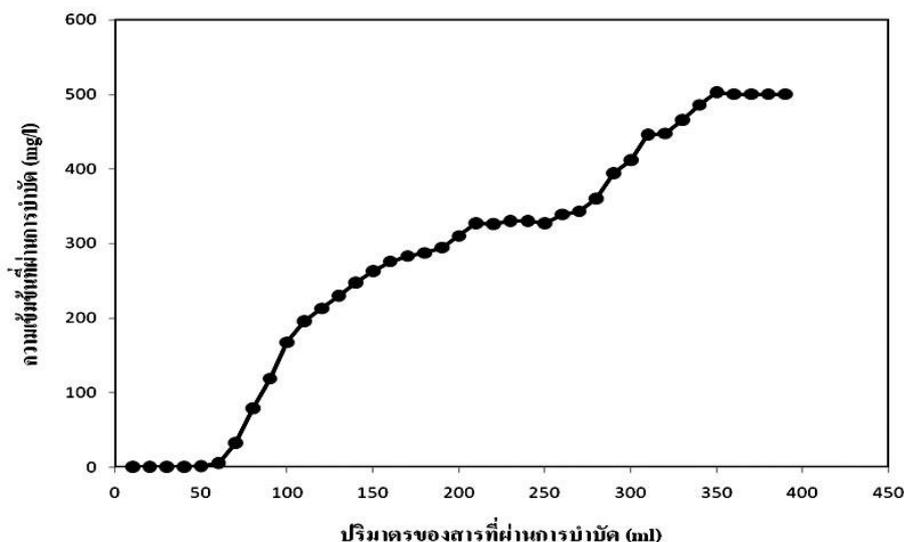
ลำดับการเก็บสารละลายสีย้อมตัวอย่าง	ปริมาตรสารละลายสีย้อมที่เก็บตัวอย่าง (มิลลิลิตร)	ความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมที่เก็บตัวอย่าง (มิลลิกรัม/ลิตร)	%การกำจัด	ปริมาณสีย้อมที่ถูกกำจัด (มิลลิกรัม)
1	10	0.00	100	5.00
2	10	0.00	100	5.00
3	10	0.00	100	5.00
4	10	0.00	100	5.00
5	10	1.42	99	4.98
6	10	5.28	98	4.95
7	10	32.00	93	4.68
8	10	78.71	84	4.21
9	10	118.57	76	3.81
10	10	167.14	66	3.33
11	10	195.71	60	3.04

ตารางที่ 6 (ต่อ)

ลำดับการเก็บ สารละลาย ตัวอย่าง	ปริมาตรสารละลาย ตัวอย่าง (มิลลิลิตร)	ความเข้มข้นของสารละลาย ตัวอย่าง (มิลลิกรัม/ลิตร)	%การกำจัด	ปริมาณตัวอย่างที่ถูกกำจัด (มิลลิกรัม)
12	10	212.85	57	2.87
13	10	230.00	54	2.70
14	10	247.14	50	2.53
15	10	262.85	47	2.37
16	10	275.71	44	2.24
17	10	282.85	43	2.17
18	10	287.14	42	2.13
19	10	294.28	41	2.06
20	10	310.00	38	1.90
21	10	327.14	34	1.73
22	10	325.71	34	1.74
23	10	330.00	34	1.70
24	10	330.00	34	1.70
25	10	327.14	34	1.73
26	10	338.57	32	1.61
27	10	342.85	31	1.57
28	10	360.00	28	1.40
29	10	394.28	21	1.06
30	10	411.42	17	0.89
31	10	445.71	10	0.54
32	10	447.14	10	0.53
33	10	465.71	6	0.34
34	10	485.71	2	0.14
35	10	502.85	0	0.00
36	10	500.00	0	0.00
37	10	500.00	0	0.00
38	10	500.00	0	0.00
39	10	500.00	0	0.00

จากผลการทดลองในตารางที่ 6 พบว่าการดูดซับตัวอย่าง RO16 ของ CHI-MMT 3 ในระบบดูดซับแบบต่อเนื่องนั้น ในช่วงแรกสารดูดซับ CHI-MMT 3 สามารถกำจัดตัวอย่างออกจากสารละลายได้ 100%

โดยมีปริมาตรรวมของสารละลายสีย้อมที่มีการกำจัดเป็น 100% เท่ากับ 40 มิลลิลิตร ซึ่งจากการคำนวณพบว่ามีความสามารถในการดูดซับที่เปอร์เซ็นต์การกำจัด 100% เท่ากับ 4 มิลลิกรัม/กรัม อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมของคอลลอยด์จะค่อยๆลดลง และหมดประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมเมื่อปริมาตรรวมของสารละลายสีย้อมเท่ากับ 350 มิลลิลิตร เมื่อนำผลการทดลองมาทำการคำนวณพบว่าปริมาณสีย้อมที่ถูกกำจัดโดยคอลลอยด์มีค่ารวมเท่ากับ 86.67 มิลลิกรัม ซึ่งคิดเป็นความสามารถในการดูดซับของคอลลอยด์เท่ากับ 13.34 มิลลิกรัม/กรัม



รูปที่ 11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายสีย้อม RO16 ที่ผ่านการบำบัดและปริมาตรสารที่ผ่านการบำบัด

จากกราฟรูปที่ 10 พบว่าในช่วงเริ่มต้น CHI-MMT 3 สามารถกำจัดสีย้อมได้ 100% จนถึงปริมาตรรวมที่ 40 มิลลิลิตร จากนั้นความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมที่ผ่านคอลลอยด์จะค่อยๆ เพิ่มขึ้น เพราะประสิทธิภาพของคอลลอยด์ค่อยๆ ลดลง โดยที่กราฟจะแบ่งออกเป็น 2 ช่วง ซึ่งช่วงแรกกราฟจะมีความชันมากกว่าช่วงที่สอง แสดงให้เห็นว่าความสามารถในการดูดซับในช่วงแรกมีค่ามากกว่าในช่วงที่สอง จากผลดังกล่าวสันนิษฐานได้ว่า ในช่วงแรกเป็นการดูดซับสีย้อม Reactive Orange 16 ของ CHI-MMT 3 ซึ่งมีประสิทธิภาพในการดูดซับสูง ส่วนช่วงที่สองการดูดซับน่าจะเกิดจากการบวมตัวของไคโตซานใน CHI-MMT 3 และกักสีย้อมเอาไว้ ซึ่งประสิทธิภาพในการดูดซับจะต่ำกว่า

จากการวิเคราะห์ค่า TOC แสดงข้อมูลดังตารางที่ 7 พบว่า สารละลายสีย้อมเริ่มต้นที่มีความเข้มข้น 500 มิลลิกรัม/ลิตร มีค่า TOC เท่ากับ 152.2 มิลลิกรัม/ลิตร และเมื่อนำสารละลายสีย้อมนี้ไปผ่านการดูดซับด้วยคอลลอยด์บรรจุสารดูดซับ CHI-MMT 3 และเก็บตัวอย่างสารละลายสีย้อมทุก 30 มิลลิลิตรมาวิเคราะห์ TOC พบว่าในช่วง 30 มิลลิลิตรแรก สารละลายสีย้อมที่ผ่านระบบการดูดซับมีค่า TOC สูงถึง 78.85 มิลลิกรัม/ลิตร ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากว่า สารละลายสีย้อมได้ชะอะซิเตดไอออน ซึ่งเป็นแคทไอออน

ไอออนของโปรโตเนตไคโตซานใน CHI-MMT 3 ออกมา เมื่อเวลาผ่านไปอะซิเตตไอออนลดลง ค่า TOC จึงลดลง อย่างไรก็ตามเมื่อปริมาณสารละลายสีเชื่อมผ่านระบบดูดซับมากขึ้น เปอร์เซ็นต์การกำจัดสีเชื่อมจึงมีค่าลดลง ค่า TOC จึงเพิ่มขึ้นเป็น 36.70 มิลลิกรัม/ลิตร

ตารางที่ 7 ผลการวิเคราะห์ค่า TOC ของกระบวนการดูดซับแบบต่อเนื่องด้วยตัวดูดซับ CHI-MMT 3 ของสารละลายสีเชื่อม RO16 ความเข้มข้น 500 มิลลิกรัม/ลิตร

สารตัวอย่าง	ค่า TOC (มิลลิกรัมต่อลิตร)
สารละลายสีเชื่อมเริ่มต้น (500 มิลลิกรัมต่อลิตร)	152.20
สารที่ผ่านคอลัมน์ 30 มิลลิลิตร ครั้งที่ 1	71.85
สารที่ผ่านคอลัมน์ 30 มิลลิลิตร ครั้งที่ 2	4.20
สารที่ผ่านคอลัมน์ 30 มิลลิลิตร ครั้งที่ 3	36.70

4. สรุปและเสนอแนะ (Conclusion & Suggestion)

4.1 สรุปผลการทดลอง

- ผลของการดัดแปรโครงสร้างของมอนต์มอริลโลไนต์

ในงานวิจัยนี้สามารถดัดแปรโครงสร้างแร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์ (MMT) ด้วยไคโตซาน โดยไคโตซานสามารถแทรกสอดเข้าไปประมาณ 001 ของ MMT ได้เป็นแร่ดินเหนียวดัดแปรโครงสร้าง CHI-MMT ที่มีปริมาณไคโตซานเป็นองค์ประกอบประมาณ 9 - 15% โดยน้ำหนัก ซึ่งไคโตซานที่แทรกตัวอยู่จะมี 2 ลักษณะคือการแทรกตัวแบบชั้นเดียวและสองชั้น เป็นผลให้ระยะห่างระหว่างระนาบ 001 กว้างขึ้น โดยมีค่าระยะห่างระหว่างระนาบประมาณ 1.42 nm และ >2.21 nm ตามลำดับ จึงสามารถนำ CHI-MMT มาใช้เป็นตัวดูดซับสารละลายสีย้อมได้

- ผลการดูดซับสารละลายสีย้อม

เมื่อนำ CHI-MMT มาทดสอบการดูดซับสารละลายสีย้อม พบว่า CHI-MMT มีความสามารถในการดูดซับสารละลายสีย้อมหลายชนิด ทั้งสีย้อมชนิดเบสิก แอซิด และรีแอกทีฟ ซึ่งความสามารถในการดูดซับสารละลายสีย้อมของ CHI-MMT มีค่าสูงกว่าวัสดุดิบ MMT และไคโตซาน โดยมีค่าความสามารถในการดูดซับสีย้อมและเปอร์เซ็นต์การกำจัดสูงสุดในระบบของสีย้อมชนิดเบสิก

ความสามารถในการดูดซับสีย้อมที่เพิ่มขึ้นของ CHI-MMT เป็นผลมาจากโครงสร้างรูพรุนระหว่างชั้นเคลย์ที่กว้างขึ้นเนื่องจากมีโมเลกุลของไคโตซานแทรกตัวอยู่ จึงทำให้โมเลกุลสีย้อมที่มีขนาดใหญ่สามารถแพร่เข้าไปถูกดูดซับในรูพรุนของสารดูดซับ CHI-MMT ได้ง่ายขึ้น นอกจากนี้หมู่ฟังก์ชันบนโครงสร้างของไคโตซานที่ถูกโปรโตเนต สามารถเกิดอันตรกิริยาดูดซับและยึดเหนี่ยวกับโมเลกุลของสีย้อมได้ทุกประเภท จึงช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมของสารดูดซับ CHI-MMT

เมื่อศึกษาผลของสภาวะต่อความสามารถในการดูดซับสีย้อมของ CHI-MMT ในระบบของสีย้อมรีแอกทีฟ (Reactive Orange 16) พบว่า ความสามารถในการดูดซับสารละลายสีย้อมของ CHI-MMT จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อระยะเวลาสัมผัสเพิ่มขึ้นและความเข้มข้นเริ่มต้น ซึ่งพฤติกรรมการดูดซับสารละลายสีย้อมของ CHI-MMT เป็นไปตามสมการไอโซเทอมของแลงเมียร์ และไอโซเทอมของฟลูนดิช แสดงถึงพฤติกรรมการดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นการดูดซับทางเคมีร่วมกับการดูดซับทางกายภาพ

เมื่อศึกษาการดูดซับสารละลายสีย้อมของ CHI-MMT ในกระบวนการดูดซับแบบต่อเนื่องพบว่า CHI-MMT สามารถกำจัดสีย้อมในระบบต่อเนื่องได้อย่างมีประสิทธิภาพ จากการศึกษานี้ชี้ให้เห็นว่าสามารถนำเอา CHI-MMT ไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมได้

4.2 ข้อเสนอแนะ

- การศึกษาเบื้องต้นเกี่ยวกับกระบวนการดูดซับแบบต่อเนื่อง ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมถึงปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับ เพื่อนำข้อมูลมาออกแบบระบบบำบัดต้นแบบสำหรับโรงงานอุตสาหกรรม
- เนื่องจากสถานะน้ำเสียในโรงงานอุตสาหกรรมสีย้อมไม่ได้มีการปนเปื้อนเฉพาะสีย้อมเท่านั้น ดังนั้นควรนำ CHI-MMT ไปทดลองดูดซับสารปนเปื้อนชนิดอื่นๆ รวมทั้งการศึกษา เช่น โลหะจำพวก ตะกั่ว แคดเมียม
- การศึกษาความเป็นไปได้ที่จะนำเอา CHI-MMT กลับมาใช้ใหม่ภายหลังการดูดซับ

บรรณานุกรม (Bibliography)

- 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.
- Cheung, W.H., Szeto, Y.S., McKay, G., 2007. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan, *Bioresour. Technol.* 98, 2897–2904.
- Chiou, M.S., Ho, P.Y., Li, H.Y., 2004. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes Pigments* 60, 69–84.
- Dolphin, R., Sakkayawong, N., Thiravetyan, P., Nakbanpote, W., 2007. Adsorption of Reactive Red 141 from wastewater onto modified chitin. *J. Hazard. Mater.* 145, 250-255.
- 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.
- Kenneth, E., Gounaris, V., Wain-Sue, H., 1992. *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*. Michigan. 1-45.
- 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.
- 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.

- Ramakrishna, K.R., Viraraghavan, T., 1997. Dye removal using low cost adsorbents. *Water. Sci. Technol.* 36, 189-196.
- Ravi Kumar, M.N.V., 2000. A review of chitin and chitosan applications. *React. Funct. Polym.* 46, 1-27.
- 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.
- Sakkayawong, N., Thiravetyan, P., Nakbanpote, W., 2005. Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan. *J. Colloid Int. Sci.* 286, 36-42.
- Slokar, Y.M., Majcen Le Marechal, A., 1998. Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes Pigments* 37, 335-356.
- Samuel, D.F., Osman, M.A., 1987. *Adsorption Processes for Water Treatment*. Stoneham : Butterworth. 1-100.
- Wang, L., Wang, A., 2008. Adsorption Properties of Congo Red from Aqueous Solution onto Surfactant-Modified Montmorillonite. *J. Hazard. Mater.* 122, 1-8.

ภาคผนวก ก

1. การคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมหลังการดูดซับ

จากสมการที่ได้จากการสร้างกราฟมาตรฐาน

$$y = mx + c \quad \text{สมการที่ ก-1}$$

เมื่อ

y	=	ค่าการดูดกลืนแสง
m	=	ความชันของกราฟมาตรฐาน
x	=	ความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมหลังการดูดซับ
c	=	ค่าคงที่จากกราฟมาตรฐาน

2. การคำนวณหา %การกำจัดสีย้อม

$$\% \text{การกำจัด} = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100 \quad \text{สมการที่ ก-2}$$

เมื่อ

C_0	=	ความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมก่อนการดูดซับ (Initial concentration of dye)
C_e	=	ความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมหลังการดูดซับที่สมดุล (Equilibrium concentration of dye)

3. การคำนวณหาความสามารถในการดูดซับ (q_e)

$$q_e = [(C_0 - C_e) \times V] / 1000 \times M \quad \text{สมการที่ ก-3}$$

เมื่อ

C_0	=	ความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมก่อนการดูดซับ (mg/l)
C_e	=	ความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมหลังการดูดซับ (mg/l)
V	=	ปริมาตรของสารละลาย (ml)
M	=	น้ำหนักของ CHI-MMT ที่ใช้ในการดูดซับ (g)

ภาคผนวก ข

1. ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ (Langmuir Adsorption Isotherm)

มีสมมติฐานพื้นฐานที่เรียกว่า Ideal Localized Monolayer Model ดังนี้

1. เกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer) เท่านั้น
2. โมเลกุลที่ถูกดูดซับไม่สามารถเคลื่อนที่อย่างอิสระบนผิวของตัวดูดซับได้
3. เอนทัลปีของการดูดซับมีค่าเดียวกันสำหรับทุกๆ โมเลกุล
4. พลังงานการดูดซับแต่ละบริเวณมีค่าเท่ากัน

สมการ ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์

$$X = (X_m b C_e) / (1 + b C_e) \quad \text{สมการที่ ข-1}$$

เมื่อ X = ปริมาณของตัวถูกดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักของตัวดูดซับ (มิลลิกรัม/กรัม)

X_m = ปริมาณของตัวถูกดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักของตัวดูดซับ เมื่อเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียวอย่างสมบูรณ์

C_e = ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับในสารละลายที่จุดสมดุล (มิลลิกรัม/กรัม)

b = ค่าคงที่ของพลังงานในการดูดซับ

จากสมการที่ ข-1 สามารถจัดให้อยู่ในรูปสมการเชิงเส้นได้ดังนี้

$$C_e / X = (1/bX_m) + (C_e/X_m) \quad \text{สมการที่ ข-2}$$

หรือ $1/X = (1/X_m) + (1/bX_m C_e) \quad \text{สมการที่ ข-3}$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $1/X$ กับ $1/C_e$ ข้อมูลสมดุลของการดูดซับ เราสามารถหาค่าคงที่ b และ X_m ได้ จากความชันและจุดตัดกราฟ ตามลำดับ

2. ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรอนด์ลิช (Freundlich Adsorption Isotherm)

ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรอนด์ลิชมีการใช้กันอย่างแพร่หลายในกรณีที่มีการอธิบายการดูดซับในระบบของของเหลว โดยมีสมการดังนี้

$$X/M = K C_e^{1/n} \quad \text{สมการที่ ข-4}$$

เมื่อ	X	=	จำนวนของตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับ (มิลลิกรัม)
	M	=	น้ำหนักของตัวดูดซับ (กรัม)
	C_e	=	ความเข้มข้นของตัวถูกละลายในสารละลายที่จุดสมดุล (มิลลิกรัม/ลิตร)
	$K, 1/n$	=	ค่าคงที่ของระบบ

สามารถเขียนให้อยู่ในรูปของสมการเชิงเส้นตรงได้ดังนี้

$$\log(X/M) = \log K + (1/n)\log C_e \quad \text{สมการที่ ข-5}$$

เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง $\log(X/M)$ กับ $\log C_e$ จะได้เส้นตรงซึ่งมีความชันเท่ากับ $1/n$ และมีจุดตัดแกนเท่ากับ $\log K$

ค่า $1/n$ ที่ได้จากการดูดซับของสารประกอบอินทรีย์ด้วยถ่านกัมมันต์ส่วนใหญ่จะมีค่าน้อยกว่า 1 สำหรับค่า $1/n$ ที่เกือบจะเท่ากับ 1 แสดงถึงความสามารถของการดูดซับที่ดี

ภาคผนวก ก

การเผยแพร่ผลงานวิจัย

Siriphannon P., Monvisade P., Nanoporous adsorbent from chitosan interacted montmorillonite for dye-containing wastewater treatment, The International Conference for Nanomaterials Synthesis and Characterization (INSC 2011), Selangor, Malaysia, July 4 – 5th, 2011.