บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการวิจัย

สารละลายเชิงซ้อนเททระแอมมีนคอปเปอร์(II) ซัลเฟต โมโนไฮเดรต ($Cu(NH_3)_4SO_4.H_2O$) มีค่าคงตัวของการเกิดสารละลายเชิงซ้อนสูง เท่ากับ 4.3×10^{12} (Hu *et al.*, 2012) ย่อมแสดงว่าสารละลายดังกล่าวมีความเสถียรสูง สารละลายเชิงซ้อนดังกล่าวถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมสิ่งทอ ซึ่งจัดเป็นหนึ่งในอุตสาหกรรมหลักที่สร้างมูลค่าผลิตภัณฑ์มวลรวมในประเทศ (GDP) ของประเทศไทย (สำนักงานเศรษกิจอุตสาหกรรม, 2558) นอกจากนี้สารละลายเชิงซ้อนเททระแอมมีนคอปเปอร์ (II) ซัลเฟตโมโนไฮเดรต ($Cu(NH_3)_4SO_4.H_2O$) ถูกนำมาใช้ในการเรียนการสอนและงานวิเคราะห์ทางวิทยาศาสตร์ เนื่องจากองค์ประกอบของสารละลายเชิงซ้อนดังกล่าว คือทองแดง ซึ่งเป็นโลหะหนักที่คงทนอยู่ในสิ่งแวดล้อม และมีความเป็นพิษแม้มีปริมาณน้อย เมื่อปนเปื้อนลงสู่แหล่งน้ำแล้วอาจส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตทั้งทางตรงและทางอ้อม (Jiang *et al.*, 2010) โดยตามมาตรฐานน้ำทิ้งของประกาศกระทรวงอุตสาหกรรมฉบับที่ 2 (พ.ศ. 2539) กำหนดให้มีค่าทองแดงไม่เกิน 2 มิลลิกรัมต่อลิตร แต่น้ำเสียจากอุตสาหกรรมและห้องปฏิบัติการเคมีมักมีค่าสูงกว่าค่ามาตรฐานน้ำทิ้งหลายเท่า ดังนั้นหากไม่ทำการบำบัดทองแดงออกจากน้ำเสียดังกล่าวก่อนปล่อยลงสู่แหล่งน้ำตามธรรมชาติ ย่อมส่งผลกระทบต่อแหล่งน้ำ (Chen *et al.*, 2013)

กระบวนการที่นิยมใช้ในการกำจัดโลหะทองแดงในน้ำเสีย คือ กระบวนการตกตะกอนด้วยไฮดรอกไซด์หรือซัลไฟด์เพราะเป็นกระบวนการที่ง่ายและราคาถูก แต่ไม่สามารถนำไปใช้กับน้ำเสียที่มีสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทองแดง เนื่องจากพันธะของลิแกนด์-ไอออนทองแดงมีความเสถียรมากกว่าพันธะของไฮดรอกไซด์-ไอออนทองแดง (Manova *et al.*, 2011) นอกจากนี้สารละลายเชิงซ้อนเททระแอมมีนคอปเปอร์ (II) ซัลเฟต โมโนไฮเดรต ($Cu(NH_3)_4SO_4.H_2O$) มีค่าความเป็นเบส ทำให้การกำจัดทองแดงด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าย่อมมีประสิทธิภาพลดลง (Dermentzis *et al.*, 2009)

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเสนอแนวทางในการกำจัดสารละลายเชิงซ้อนเททระแอมมีนคอปเปอร์ (II) ซัลเฟต โมโนไฮเดรต ($Cu(NH_3)_4SO_4.H_2O$) โดยการเติมไอออนของเหล็ก (II) ในน้ำเสียที่มีไอออนทองแดง (II) ในสภาวะที่เป็นเบสจะได้ สารละลายไฮดรอกโซคอมเพลก (Hydroxo complex) ของไอออนเหล็ก (II) และไอออนทองแดง (II) ซึ่งเป็นพวกนอนเฟอร์โรแมกเนติก เมื่อผ่านก๊าซออกซิเจนลงในสารละลายไฮดรอกโซคอมเพลก (Hydroxo complex) ดังกล่าว ในสภาวะที่เหมาะสมจะเกิดเป็นเฟอโรสิคคอมเพลก (Ferrosic complex) (Chaiyaraksa & Klaikeow, 2006) หลังจากนั้นเบสจะไปโพลิเมอร์ไรซ์เฟอโรสิคคอมเพลก ได้สารประกอบคิวปรัสเฟอร์ไรท์ ($CuFe_2O_4$) ซึ่งเป็นอนุภาคนาโนที่มีลักษณะละเอียด หนัก แยกตะกอนได้เร็ว เสถียรต่อการชะละลายของตัวทำละลายกรด-เบส และสามารถนำไปใช้เป็นคะตะลิสต์ในปฏิกิริยาต่างๆ ได้แก่ ปฏิกิริยาสังเคราะห์ α-aminonitriles (Gharib *et al.*, 2014) ปฏิกิริยาสังเคราะห์ Pyrimidine (Dandia *et*

al., 2013) ปฏิกิริยากำจัดสีย้อมอินทรีย์ (Mahmoodi *et al.*, 2013) และใช้ร่วมกับอะลูมิเนียมออกไซด์ในการกำจัดอีเธอร์ (Hirunsit & Faungnawakij, 2013) ซึ่งจัดเป็นสารอินทรีย์ชนิดหนึ่งที่ถูกกำหนดห้ามทิ้งในแหล่งน้ำเพราะมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ถ้าหายใจสารอินทรีย์ดังกล่าวเข้าไปจะทำให้ปวดศีรษะ ไอ หายใจติดขัด หมดสติ ระบบหายใจล้มเหลว และกดระบบประสาทส่วนกลาง (ศูนย์ข้อมูลวัตถุอันตราย, 2558)

การกำจัดโลหะทองแดงด้วยการเปลี่ยนเป็นคิวปรัสเฟอร์ไรท์ ($CuFe_2O_4$) มีข้อดีคือ ใช้สารเคมีน้อย พื้นที่ในการบำบัดน้อย ค่าใช้จ่ายในการบำบัดค่อนข้างต่ำ สามารถนำไปใช้กับกรณีที่มีโลหะหนักปะปนอยู่หลายชนิด และนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปใช้เป็นคะตะลิสต์ในปฏิกิริยาทางเคมี ดังนั้นการกำจัดโลหะทองแดงด้วยวิธีดังกล่าวจึงเป็นทางเลือกที่ควรพิจารณา เพื่อประยุกต์ใช้ของเสียทางเคมีให้เกิดประโยชน์สูงสุด (Rashad *et al.*, 2012)

การกำจัดทองแดงเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพในการกำจัดสูงสุด มีปัจจัยที่เกี่ยวข้องหลายปัจจัย เช่น ค่าพีเอช อุณหภูมิ และระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา เป็นต้น (Tu *et al.*, 2012) การศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ พร้อมกันในเวลาเดียวกัน ทำให้ต้องใช้จำนวนครั้งในการทดลองเป็นจำนวนมาก ดังนั้นการนำแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ หรือสมการทางคณิตศาสตร์มาใช้ในการออกแบบการทดลอง เพื่อทำนายและอธิบายความสัมพันธ์ของปัจจัยที่ศึกษาเหล่านั้น ซึ่งพบว่าหลายๆปัจจัยส่งผลพร้อมกันในเวลาเดียวกันทำให้จำนวนครั้งในการทดลองน้อยกว่าการศึกษาทีละปัจจัย (Moghaddam *et al.*, 2015) การออกแบบการทดลองโดยใช้สมการคณิตศาสตร์ช่วยให้การเก็บข้อมูลมีประสิทธิภาพ เป็นการใช้ทรัพยากรในการทดลองคุ้มค่าและมีประสิทธิภาพสูงสุด อีกทั้งยังแสดงให้เห็นถึงแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของผลตอบสนองเมื่อระดับของปัจจัยที่ศึกษา (ตัวแปรอิสระ) มีการเปลี่ยนแปลง (Yaghobi *et al.*, 2012) ซึ่งการออกแบบการทดลองเป็นทางเลือกหนึ่งในการหลีกเลี่ยงข้อจำกัดของการทดลองที่ละปัจจัย โดยรูปแบบของการทดลองมีหลากหลายรูปแบบ แต่จะขอกล่าวถึงเฉพาะรูปแบบที่ใช้ในงานวิจัย ซึ่งก็คือ การออกแบบการทดลองแบบวิธีการพื้นผิวตอบสนอง (Response Surface Methodology : RSM (Mahmoodi et al., 2013)

งานวิจัยนี้ได้ทำการทดลองสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ สำหรับทำนายความเข้มข้นของทองแดงที่เหลืออยู่ในสารละลายเชิงซ้อนของทองแดงหลังกำจัดทองแดงโดยการเปลี่ยนเป็นคิวปรัสเฟอร์ไรท์ โดยประยุกต์ออกแบบการทดลองแบบเซ็นทรัลคอมโพสิต (Central Composite Design: CCD) เพื่อหาความสัมพันธ์ของ 3 ปัจจัยคือ อุณหภูมิ เวลา และค่าความเป็นกรด-เบส โดยมี 5 ระดับปัจจัยของแต่ละตัวแปร จำนวน 20 สภาวะการทดลอง ประกอบด้วย Factorial Points จำนวน 8 จุด Axial Points จำนวน 6 จุด และ Central point จำนวน 6 จุด จากนั้นนำข้อมูลที่ได้จากการทดลอง สร้างสมการทำนาย (Rajendran *et al.*, 2015) ความเข้มข้นทองแดงที่เหลืออยู่ในสารละลายเชิงซ้อนของทองแดง แล้วตรวจสอบความเหมาะสมของสมการทำนายและรูปแบบการทดลองโดยใช้หลักการทางสถิติ นำข้อมูลที่ได้ไปสร้างพื้นผิวตอบสนองเพื่อวิเคราะห์หาค่าของอุณหภูมิ เวลา และค่าความเป็นกรด-เบสที่เหมาะสม จากนั้นทำการทดลองเพื่อยืนยันว่าสภาวะเหมาะสมจากการสร้างพื้นผิวตอบสนอง มีประสิทธิภาพสูงสุดในการกำจัดทองแดงออกจากสารละลายเชิงซ้อนของทองแดง

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. ศึกษาการออกแบบแผนทดลองแบบเซ็นทรัลคอมโพสิต (Central Composite Design: CCD) เพื่อหาความสัมพันธ์ของ 3 ปัจจัยคือ อุณหภูมิ เวลา และค่าความเป็นกรด-เบส ที่มีต่อการกำจัดทองแดงในสารละลายเชิงซ้อนของทองแดงโดยการเปลี่ยนเป็นคิวปรัสเฟอร์ไรท์ ($CuFe_2O_4$)

2. ศึกษาการสร้างสมการทำนายความเข้มข้นทองแดงที่เหลืออยู่ในสารละลายเชิงซ้อนของทองแดงหลังกำจัดทองแดงโดยการเปลี่ยนเป็นคิวปรัสเฟอร์ไรท์ ($CuFe_2O_4$) โดยตรวจสอบความเหมาะสมของสมการทำนายและรูปแบบการทดลองโดยใช้หลักการทางสถิติ

3. ศึกษาการสร้างพื้นผิวตอบสนองเพื่อวิเคราะห์หาค่าของอุณหภูมิ เวลา และค่าความเป็นกรด-เบสที่เหมาะสมของการกำจัดทองแดงออกจากสารละลายเชิงซ้อนทองแดงเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพในการกำจัดทองแดงสูงสุด

4. ศึกษาเปรียบเทียบความเข้มข้นของทองแดงที่เหลืออยู่ในสารละลายจากการนำระดับปัจจัยที่เหมาะสมจากการสร้างพื้นผิวตอบสนอง (Response Surface Methodology : RSM) ไปใช้ในการกำจัดทองแดงออกจากสารละลายเชิงซ้อนของทองแดงโดยกระบวนการเปลี่ยนเป็นคิวปรัสเฟอร์ไรท์ ($CuFe_2O_4$) และจากแบบจำลองสมการทำนาย

5. เพื่อนำผลการวิจัยที่ได้ไปตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับชาติ หรือตีพิมพ์เผยแพร่ในการประชุมวิชาการระดับนานาชาติ

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

1. ศึกษาการออกแบบแผนทดลองแบบเซ็นทรัลคอมโพสิต (Central Composite Design: CCD) เพื่อหาความสัมพันธ์ของ 3 ปัจจัยคือ อุณหภูมิ เวลา และค่าความเป็นกรด-เบส ที่มีต่อความเข้มข้นทองแดงที่เหลืออยู่ในสารละลายเชิงซ้อนของทองแดงหลังกำจัดทองแดงโดยการเปลี่ยนเป็นคิวปรัสเฟอร์ไรท์ โดยแปรค่าปัจจัยต่างๆ ได้แก่

1.1 ค่าความเป็นเบสโดยมี 5 ระดับปัจจัย คือ 8, 9, 10, 11 และ12

1.2 อุณหภูมิที่ โดยมี 5 ระดับปัจจัย คือ 43, 50, 60 และ 77 องศาเซลเซียส

1.3 ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาโดยมี 5 ระดับปัจจัย คือ 40, 60, 90, 120 และ 140 นาที

โดยวิเคราะห์ปริมาณของทองแดงก่อนและหลังกำจัดไอออนทองแดงด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

2. ศึกษาการสร้างสมการทำนายความเข้มข้นทองแดงที่เหลืออยู่ในสารละลายเชิงซ้อนของทองแดงหลังกำจัดทองแดงโดยการเปลี่ยนเป็นคิวปรัสเฟอร์ไรท์ โดยตรวจสอบความเหมาะสมของสมการทำนายและรูปแบบการทดลองโดยใช้หลักการทางสถิติ ได้แก่

2.1. ตรวจสอบความเหมาะสมของแบบจำลอง โดยพิจารณาจากค่า Standard Deviation (Std. Dev.), R-Squared (R^2), Adjusted R-Squared (Adj-R^2) และ Predicted R-Squared (Pred-R^2)

2.2 ตรวจสอบว่าตัวแปรอิสระแต่ละตัวที่นำมาใช้ในแบบจำลองสามารถนำมาใช้พยากรณ์ตัวแปรตามได้หรือไม่ โดยการทดสอบค่าสัมประสิทธิ์การถดถอย (β_i) มีการทดสอบของตัวแปรอิสระทุกตัวพร้อมกัน และทดสอบค่าสัมประสิทธิ์การถดถอย (β_i) ของตัวแปรอิสระแต่ละตัว

2.3 ตรวจสอบความถูกต้องของรูปแบบการทดลอง (Model Adequacy Checking) โดยมีสมมติฐานว่า รูปแบบของค่าส่วนตกค้างของข้อมูลมีการกระจายตัวแบบปกติ เป็นอิสระต่อกัน และ มีความแปรปรวนเท่ากัน

3. ศึกษาหาระดับที่เหมาะสมของปัจจัยคือ อุณหภูมิ เวลา และค่าความเป็นกรด-เบส เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพในการกำจัดทองแดงออกจากสารละลายเชิงซ้อนทองแดงโดยการเปลี่ยนเป็นคิวปรัสเฟอร์ไรท์ ($CuFe_2O_4$) สูงสุด จากการสร้างพื้นผิวตอบสนอง (Response Surface Methodology : RSM)

4. ศึกษาเปรียบเทียบความเข้มข้นของทองแดงที่เหลือยู่ในสารละลายโดยนำค่าระดับปัจจัยที่เหมาะสมจากการการสร้างพื้นผิวตอบสนอง (Response Surface Methodology : RSM) มาใช้ทดลองกำจัดทองแดงออกจากสารละลายเชิงซ้อนทองแดงโดยกระบวนการเปลี่ยนเป็นคิวปรัสเฟอร์ไรท์ ($CuFe_2O_4$) และจากสมการทำนายของแบบจำลองที่เหมาะสม

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้ระดับที่เหมาะสมของปัจจัยคือ อุณหภูมิ เวลา และค่าความเป็นกรด-เบส เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนทองแดงสูงสุดออกจากสารละลายเชิงซ้อนทองแดง โดยการเปลี่ยนเป็นคิวปรัสเฟอร์ไรท์ ($CuFe_2O_4$) จากการสร้างพื้นผิวตอบสนอง (Response Surface Methodology : RSM)

2. ได้สมการทำนายความเข้มข้นไอออนทองแดงที่เหลืออยู่ในสารละลายเชิงซ้อนทองแดงหลังการกำจัดไอออนทองแดงจากการเปลี่ยนเป็นคิวปรัสเฟอร์ไรท์โดยใช้หลักการทางสถิติตรวจสอบความเหมาะสมของสมการทำนายและรูปแบบการทดลอง

3. สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการกำจัดน้ำเสียที่ปนเปื้อนไอออนทองแดง