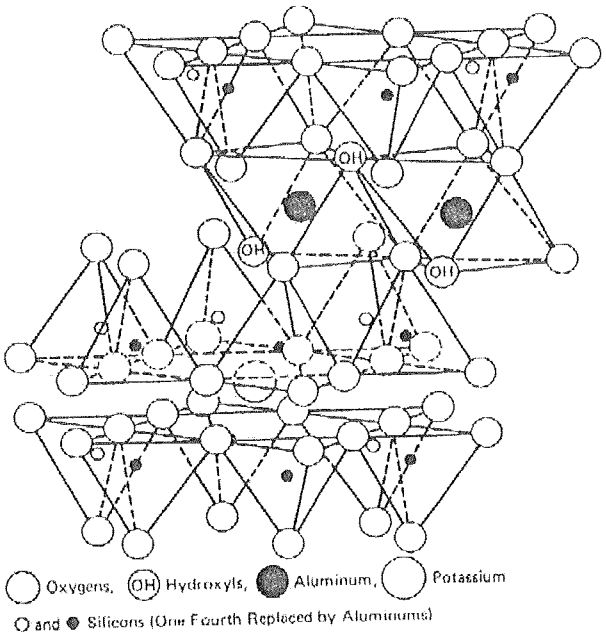
บทที่ 2
การทบทวนวรรณกรรม

2.1 แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ (Montmorillonite clay)

แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ (Montmorillonite clay: MMT) เป็นแร่ดินในกลุ่มสเมคไทต์ (Smectite) มีสูตรทางเคมีทั่วไปคือ $M_{y+}(Al_{2-y},Mg_y)Si_4O_{10}(OH)_2.n(H_2O)$ สำหรับสูตรอย่างง่าย (Empirical formula) ของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ ได้แก่ $(Na,Ca)_{0.3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2.n(H_2O)$ โครงสร้างของแร่ดินแสดงไว้ในรูปที่ 2-1 (Ohtsuka, 1997)



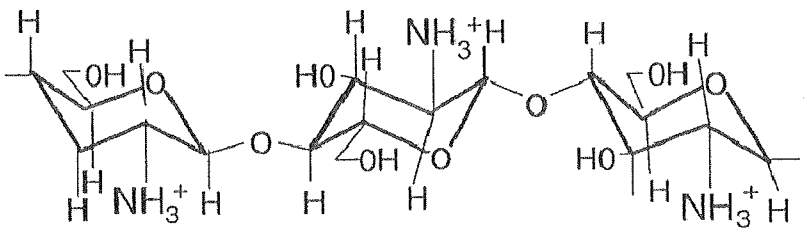
รูปที่ 2-1 โครงสร้างของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ วงกลมสีขาวใหญ่คือ ออกซิเจน วงกลมสีขาวเล็กคือ ไฮโดรเจน วงกลมสีดำใหญ่คือ อลูมิเนียม, เหล็ก, แมกนีเซียม วงกลมสีดำเล็กคือ ซิลิกา, บางส่วนเป็นอลูมินา วงกลมเล็กที่มี OH อยู่ตรงกลางคือ ไฮดรอกซิล

ในแต่ละชั้นดินจะประกอบไปด้วยแผ่น 3 แผ่นซ้อนกันได้แก่ แผ่นซิลิกาที่มีรูปร่างของเซลล์หน่วยเป็นแบบทรงสี่หน้า 2 แผ่นประกบกับแผ่นของอลูมินาที่มีรูปร่างของเซลล์หน่วยเป็นแบบทรงแปดหน้าแทรกอยู่ตรงกลาง เนื่องมาจากประจุสุทธิของชั้นดินเป็นประจุลบจึงเกิดการผลักกันระหว่างชั้นดินแต่ละชั้น จึงทำให้เกิดช่องว่างระหว่างชั้นกั้นอยู่ระหว่างแต่ละชั้นดิน การเกิดประจุลบบนชั้นดินเกิดมาจากอลูมิเนียมไอออน (Al^{3+}) สามารถเข้าไปแทนที่ซิลิกอนไอออน (Si^{4+}) ในแผ่นซิลิกา และแมกนีเซียมไอออน (Mg^{2+}) หรือซิงค์ไอออน (Zn^{2+}) สามารถเข้าไปแทนที่อลูมิเนียมไอออน (Al^{3+}) ใน

แผ่นอลูมินาได้ แต่อ็อกซิเจนที่อยู่ล้อมรอบไอออนบวกเหล่านี้จัดเรียงตัวกันอย่างแน่นหนาจึงไม่สามารถขยับและไม่สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนระหว่างไอออนได้ เมื่อเกิดการแทนที่ขึ้นมาก ๆ จะมีประจุลบเหลือมากขึ้น ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ประจุสุทธิของชั้นดินเป็นประจุลบ ส่งผลให้มีแรงผลักเกิดขึ้นระหว่างชั้นดินเกิดเป็นช่องว่างระหว่างชั้นดินขึ้น ในธรรมชาติเพื่อให้ประจุของแร่ดินมีความสมดุลจึงมีประจุบวก เช่น Na^{+} Ca^{2+}และน้ำ เป็นต้น มาแทรกอยู่ในช่องว่างระหว่างชั้นดินเพื่อดุลกับประจุลบในชั้นดิน นี่เป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้แร่ดินพองตัวเมื่อละลายอยู่ในน้ำ เพราะว่าน้ำจะเข้าไปแทรกอยู่ในช่องว่างระหว่างชั้นดินทำให้ช่องว่างระหว่างชั้นดินขยายกว้างขึ้น (จักรกฤษณ์ อัมพุช และรัตนวรรณ เกียรติโกมล, 2549)

2.2 ไคโตซาน (Chitosan)

ไคโตซาน (Chitosan) เป็นไบโอโพลิเมอร์ธรรมชาติอย่างหนึ่ง เป็นสารอนุพันธ์ของไคตินที่ไม่ละลายน้ำ ซึ่งมีองค์ประกอบสำคัญในรูปของ D-glucosamine พบได้ในธรรมชาติ โดยเป็นองค์ประกอบอยู่ในเปลือกนอกของสัตว์พวกกุ้ง ปู แมลง และเชื้อรา เป็นสารธรรมชาติที่มีลักษณะโดดเด่นเฉพาะตัว คือ เป็นวัสดุชีวภาพ (Biomaterials) ย่อยสลายตามธรรมชาติ มีความปลอดภัยในการนำมาใช้กับมนุษย์ ไม่เกิดผลเสียและปลอดภัยต่อสิ่งแวดล้อม ไม่เกิดการแพ้ ไม่ไวไฟและไม่เป็นพิษ (non-phytoxic) ต่อพืช ไคโตซานเป็นตัวดูดซับที่นำมาใช้ในการดูดซับของแข็งแขวนลอยซึ่งไม่มีประจุ ไคโตซานสามารถนำไปใช้ดูดซับโลหะที่มีประจุบวกได้ดี เพราะว่ามีหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) อยู่ในโมเลกุล และสามารถดูดซับสีย้อมผ้าที่มีประจุลบได้ดี เนื่องจากมีหมู่อะมิโน ($-NH_2$) อยู่บนโซ่โพลิเมอร์ทำหน้าที่เป็นตัวยึดเกาะและเกิดปฏิกิริยา ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2-2 ในแง่ทางเศรษฐกิจ ไคโตซานเป็นอนุพันธ์ชนิดหนึ่งของไคตินซึ่งเป็นวัสดุที่มีราคาถูกเนื่องจากไคตินเป็นโพลิเมอร์ที่มีมากที่สุดเป็นอันดับสองรองจากเซลลูโลส (Chang and Juang, 2004)

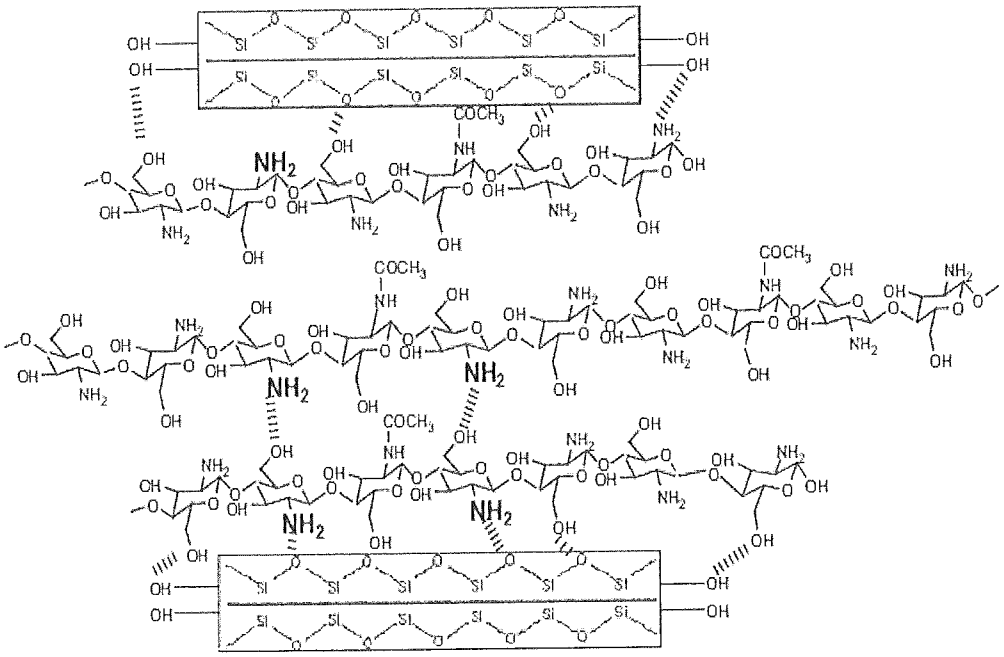


รูปที่ 2-2 โครงสร้างของโมเลกุลไคโตซาน (An and Dultz, 2007)

2.3 แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์เคลือบผิวด้วยไคโตซาน (Chitosan-coated-montmorillonite clay)

แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติมีพื้นที่ผิวสูงและมีประจุที่พื้นผิวเป็นประจุลบ และช่องว่างระหว่างชั้นดินสามารถขยายตัวได้เมื่อละลายอยู่ในน้ำ ไคโตซานเป็นโพลิเมอร์ธรรมชาติที่มี

ประจุบวกอยู่บนโมเลกุลจึงสามารถยึดจับกับพื้นผิวของแร่ดินมอนต์มอริลไนต์ได้ดี นอกจากนี้ไคโตซานยังสามารถแลกเปลี่ยนกับไอออนบวกที่อยู่ภายในช่องว่างระหว่างชั้นของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติได้ด้วย (Wang *et al.*, 2005) โครงสร้างของโมเลกุลไคโตซานยึดจับกับแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ แสดงไว้ดังรูปที่ 2-3



รูปที่ 2-3 โครงสร้างของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์เคลือบผิวด้วยไคโตซาน

ไคโตซานมีความสามารถในการยึดจับพื้นผิวของแร่ดินมอนต์มอริลไนต์ได้สูงถึง 180% CEC (Cation Exchange Capacity) (Darder *et al.*, 2003) การยึดจับกันของไคโตซานกับพื้นผิวของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์จะเกิดขึ้นเนื่องจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างหมู่ hydroxylated ของสายโซ่โพลิเมอร์กับหมู่ hydroxylated ของชั้นซิลิเกต เนื่องจากไคโตซานหนึ่งโมเลกุลประกอบไปด้วยหมู่อะมิโน ($-NH_2$) หนึ่งหมู่และหมู่ไฮดรอกซิล (OH^-) สองหมู่ ซึ่งหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้สามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนกับหมู่ hydroxylated ของชั้นซิลิเกต ทำให้เกิดแรงยึดเหนี่ยวที่แข็งแรงระหว่างสายโซ่โพลิเมอร์กับชั้นซิลิเกต (Wang and Wang, 2007) ลักษณะเช่นนี้ทำให้ช่องว่างระหว่างชั้นดิน (Basal spacing) ขยายใหญ่ขึ้น ซึ่งสามารถวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค X-ray diffraction

ไคโตซาน (poly N-acetyl-D-glucosamine) นิยมนำมาใช้เป็นตัวดูดซับโลหะหนัก เช่น ทองแดง (Wu *et al.*, 1999) โครเมียม (Fan *et al.*, 2006) และสารอินทรีย์ที่มีประจุเป็นกลางหรือสารอินทรีย์ที่มีประจุบวกอยู่ในโมเลกุล เช่น สีรีเอคทีฟ (reactive dye) หรือสีย้อมโลหะ (Wu *et al.*, 2001) เพราะว่าหมู่ไฮดรอกซิลบนโซ่โพลิเมอร์ของไคโตซานจะทำหน้าที่เป็นตัวยึดเกาะและการ

เกิดปฏิกิริยา ความสามารถในการดูดซับสารที่มีประจุตามธรรมชาติและโลหะของไบโอโพลิเมอร์ชนิดนี้จะขึ้นอยู่กับค่าพีเอช เนื่องจากหมู่อะมิโนจะมีระดับการสูญเสียอิเล็กตรอนหรือโปรตรอนเนต (Protonation) ไปเป็น $-NH_3^+$ เมื่อค่า pKa = 6.3 (Dambies *et al.*, 2001) นอกจากนี้แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์มอนต์เคลือบผิวด้วยไคโตซานยังสามารถดูดซับสีย้อมผ้าที่มีประจุลบได้ด้วย เนื่องจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างประจุ การดูดซับที่ช่วง pH ต่ำ ๆ หมู่อะมิโน ($-NH_2$) ของไคโตซานจะถูกโปรตอนเนต (ความแรงของประจุบวกของโมเลกุลเพิ่มขึ้น) ทำให้สามารถดึงดูดกับประจุลบของสีย้อมผ้าได้ดี แต่ที่ช่วง pH มากกว่า 7 หมู่อะมิโนจะถูกดีโปรตอนเนต (ความแรงของประจุลบของโมเลกุลเพิ่มมากขึ้น) ไฮดรอกซิลไอออนที่เพิ่มขึ้นจำนวนมากจะเข้าไปแย่งจับกับพื้นผิวของตัวดูดซับกับประจุลบของสีย้อมผ้า ทำให้การดูดซับสีย้อมผ้าที่มีประจุลบเกิดขึ้นได้น้อยลง การดูดซับที่ค่า pH สูง ๆ แสดงให้เห็นว่าการดูดซับเป็นแบบ Chemisorption การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับตัวอย่างเช่น การดูดซับสีคองโกเรด (Congo Red) ด้วยแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์เคลือบผิวด้วยไคโตซานจะเป็นไปตามแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับอันดับสองเทียม ชี้ให้เห็นว่าขั้นตอนการดูดซับที่ช้าที่สุดเกิดขึ้นที่ขั้นตอน Chemisorption (Wan Ngah and Kamari, 2009) แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์เคลือบผิวด้วยไคโตซานถูกนำมาใช้ในการดูดซับโลหะหนัก (Heavy metal) การดูดซับที่เกิดขึ้นจะเป็นแบบ Chemosorption เนื่องจากมีการสร้างพันธะขึ้นระหว่างไอออนบวกของโลหะหนักกับหมู่ไฮดรอกซิลของไคโตซาน และการดูดซับสีย้อมผ้าที่มีประจุลบในโมเลกุล (anionic dye) บนไคโตซานบนพื้นผิวของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์เคลือบผิวด้วยไคโตซานจะเกิดขึ้นเนื่องจากการสร้างพันธะระหว่างไอออนบวกของหมู่อะมิโนกับไอออนลบของสีย้อมผ้า (Wan Ngah *et al.*, 2011) ดังนั้น แร่ดินมอนต์มอริลไนต์เคลือบผิวด้วยไคโตซานจึงเป็นตัวดูดซับที่เหมาะสมสำหรับดูดซับตัวถูกดูดซับที่เป็นสารอินทรีย์ซึ่งอาจจะมีประจุบวกหรือลบอยู่ในโมเลกุลก็ได้

ถึงแม้ว่าไคโตซานจะแสดงความสามารถในการดูดซับโมเลกุลชนิดต่าง ๆ ได้ดีแล้ว แต่ยังมีข้อจำกัดเชิงกลบางประการ เช่น เกิดการบวม พองตัวเมื่อละลายอยู่ในน้ำ มีความถ่วงจำเพาะต่ำ จึงอาจจะนำมาซึ่งความไม่สะดวกในการใช้งาน เพื่อให้ง่ายต่อการใช้งานในการทดลองแบบกะในห้องปฏิบัติการและในหน่วยปฏิบัติการหอดูดซับ คุณสมบัติทางกายภาพเหล่านี้สามารถถูกปรับปรุงได้โดยการนำไคโตซานไปตรึงหรือเคลือบไว้บนพื้นผิวของแร่ดินมอนต์มอริลไลไนต์ธรรมชาติ

2.4 การดูดซับ (Adsorption)

การดูดซับคือการยึดเหนี่ยวตัวถูกละลายหรือตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) เช่น อะตอม ไอออน หรือโมเลกุลของก๊าซหรือของเหลวกับพื้นผิวของของแข็งหรือของเหลว (Adsorbent) กระบวนการ

นี้จะสร้างชั้นฟิลม์ของตัวถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับ การดูดซับจะเกิดขึ้นเนื่องจากการยึดเกาะกันระหว่างตัวถูกดูดซับกับพื้นผิวของตัวดูดซับจะทำให้เกิดการลดลงของแรงตึงผิวหรือพลังงานที่พื้นผิวทำให้ระบบมีความเสถียรมากขึ้น การดูดซับแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่ การดูดซับทางกายภาพ หรือ Physisorption เป็นการดูดซับที่ตัวถูกดูดซับยึดเหนี่ยวกับพื้นผิวของตัวดูดซับด้วยแรง van der Waals ซึ่งเป็นแรงยึดเหนี่ยวอ่อน ๆ ขณะที่การดูดซับทางเคมีหรือ Chemisorption เป็นการดูดซับที่ตัวถูกดูดซับยึดเหนี่ยวกับพื้นผิวของตัวดูดซับด้วยพันธะเคมี การดูดซับจะนิยมอธิบายในรูปของไอโซเทอมการดูดซับ นั่นคือ ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของปริมาณของตัวถูกดูดซับต่อปริมาณของตัวดูดซับกับความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับที่สมดุล ซึ่งจะอยู่ในรูปของความดันในกรณีของก๊าซ และอยู่ในรูปของความเข้มข้นในกรณีของของเหลว ไอโซเทอมมีอยู่หลายชนิด ได้แก่ ไอโซเทอมแบบ Langmuir ไอโซเทอมแบบ Freundlich และไอโซเทอมแบบ BET เป็นต้น

เมื่อนำแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์มาผสมกับน้ำเสีย อนุภาคของแร่ดินจะกระจายตัวไปทั่วภาชนะบรรจุ เมื่อการดูดซับสิ้นสุดแล้วหรือระบบอยู่ในสมดุลแล้ว จะต้องทำการแยกตัวดูดซับออกจากน้ำเสียหลังการดูดซับ ซึ่งอาจจะใช้เทคนิคการตกตะกอน การกรอง การปั่นเหวี่ยง เป็นต้น จึงอาจจะไม่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานจริง เพื่อลดปัญหานี้การออกแบบให้เกิดการดูดซับในหน่วยปฏิบัติการหอดูดซับแบบเบดนิ่งจึงถูกนำมาใช้ในการดูดซับ โดยบรรจุแร่ดินไว้ในคอลัมน์แล้วปั๊มน้ำเสียจากสีย้อมผ้าผ่านคอลัมน์ เมื่อสิ้นสุดการดูดซับแล้วจึงไม่จำเป็นต้องแยกแร่ดินออกจากน้ำเสีย เพราะแร่ดินได้ถูกกักเก็บไว้ในคอลัมน์แล้ว ประสิทธิภาพการดูดซับในหอดูดซับแบบเบดนิ่งจะนิยมแสดงโดยการสร้างความสัมพันธ์ที่เรียกว่ากราฟเบรคทรู (Breakthrough curve) ซึ่งเป็นการพล็อตระหว่างอัตราส่วนของความเข้มข้นหลังผ่านคอลัมน์ต่อความเข้มข้นเริ่มต้น (C/C_0) กับเวลาหรือปริมาตรเบด (Bed volume) ตัวอย่างเช่น การดูดซับสีเอโซ่ 3 ชนิดได้แก่ สีรีเอคทีฟแบล็ค 5 สีรีเอคทีฟเรด 5 และสีเหลือง 176 โดยใช้ซีโอไลต์เคลือบผิวด้วยสารลดแรงตึงผิวประเภท Quaternary amine, hexadecyl trimethyl ammonium bromide ในหน่วยปฏิบัติการหอดูดซับแบบเบดนิ่ง พบว่า ประสิทธิภาพการกำจัดสีรีเอคทีฟแบล็ค 5 มีค่าสูงสุด เนื่องจากมีจุดเบรคทรูสูงที่สุดเป็นต้น (Benkli *et al.*, 2005)

2.5 กระบวนการผลิตผ้าในอุตสาหกรรมแบบครัวเรือน (Process)

จากการศึกษากระบวนการทอผ้าฝ้ายในพื้นที่จริงจากกลุ่มสตรีทอผ้าบ้านคำขวาง 138 หมู่ 5 บ้านคำขวาง ต.คำขวาง อ.วารินชำราบ จ.อุบลราชธานี มีขั้นตอนในการย้อมสีผ้าต่อไปนี้

ก. การปั่นเส้นใย ชาวบ้านจะเรียกขั้นตอนนี้ว่า "การขึ้นหูก" การขึ้นหูกจะมีอยู่ 2 ลักษณะ ได้แก่ การขึ้นหูกเส้นยืนและการขึ้นหูกเส้นพุ่ง ทำเพื่อให้เส้นใยนั้นจับตัวกันเป็นระเบียบคล้ายกับการม้วนเก็บเชือก เพื่อให้สะดวกในการนำไปย้อมในขั้นตอนต่อไป

ข. การย้อมสีผ้า ชาวบ้านจะทำการย้อมสีผ้าเดือนละประมาณ 2 ครั้ง โดยใช้สีย้อมผ้าที่เป็นสีเคมีสังเคราะห์ สีย้อมที่ชาวบ้านนิยมใช้ ได้แก่ สีย้อมผ้าตราสิงโตตีกลองและสีย้อมผ้าตราแมววิ่งรอบโลก โดยเริ่มจากการต้มน้ำในกะละมังโดยใช้น้ำประมาณ 5 ลิตร รอจนกระทั่งน้ำเดือดแล้วเติมผงสีย้อมเคมีลงไป 1 ซอง (15 กรัม) เมื่อสีย้อมละลายในน้ำดีแล้ว จะนำเส้นใยฝ้ายหนัก 1 กิโลกรัม ใส่ลงไป โดยจะทำการพลิกเส้นใยไปมาเพื่อให้สามารถย้อมสีเส้นใยได้สม่ำเสมอและป้องกันไม่ให้มีรอยด่างบนเส้นใย ในระหว่างที่ย้อมสีผ้าในกะละมังจะทำการเติมเกลือแกงลงไปประมาณ 1 ช้อนโต๊ะ เพื่อให้สีติดเนื้อผ้าได้ดีขึ้นและผ้ามีสีสดขึ้น ปล่อยเส้นใยต้มอยู่ในกะละมังนานประมาณ 20 นาที หลังจากนั้นนำเส้นใยไปล้างกับน้ำสะอาด ล้างจนกระทั่งไม่มีสีย้อมเคมีละลายออกมาจากเส้นใยที่ทำการย้อม

ค. การต่อเส้น ขั้นตอนนี้ชาวบ้านจะนำเส้นใยฝ้ายที่ย้อมสีเสร็จแล้วมาทำการต่อเส้นใยเพื่อเพิ่มความยาว เพื่อให้ได้ความยาวของเส้นฝ้ายตามที่ต้องการ ต่อจากนั้นจะทำการปั่นเก็บเส้นใยที่ต่อเสร็จแล้ว

ง. การทอผ้าและการตัดเย็บ ในขั้นตอนนี้ชาวบ้านจะนำเส้นใยฝ้ายมาทอเป็นผืนผ้า โดยใช้เครื่องทอผ้าซึ่งชาวบ้านจะเรียกว่า "หูก" โดยจะตรึงเส้นใยด้ายด้วยเครื่องมือที่เรียกว่า "ฟืม" และเรียกเส้นที่ถูกตรึงว่า "เส้นยืน" นอกจากนี้ชาวบ้านจะนำเส้นใยอีกส่วนหนึ่งไปร้อยไว้กับกระสวยทอผ้าและทำการสานกับเส้นยืนกลายเป็นผืนผ้าออกมา โดยจะเรียกเส้นใยที่ร้อยไว้กับกระสวยทอผ้านี้ว่า "เส้นพุ่ง" หลังจากนั้นทำการตัดเย็บ เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ตามที่ต้องการ ได้แก่ เสื้อกาบบัว กางเกง ผ้าพันคอ ผ้าขาวม้า เป็นต้น

น้ำเสียที่เกิดจากการย้อมผ้าด้วยสีย้อมเคมีสังเคราะห์ในอุตสาหกรรมระดับครัวเรือน จะมีค่า BOD อยู่ในช่วง 17 – 462 mg/L และค่า COD อยู่ในช่วง 170 – 2,360 mg/L ขึ้นอยู่กับชนิดของสีเคมีที่ใช้ย้อม ค่ามาตรฐานที่รัฐบาทกำหนด BOD $\leq$ 20 mg/L และค่า COD $\leq$ 120 mg/L (จักรกฤษณ์ อัมพุช และรัตนวรรณ เกียรติโกมล, 2549)