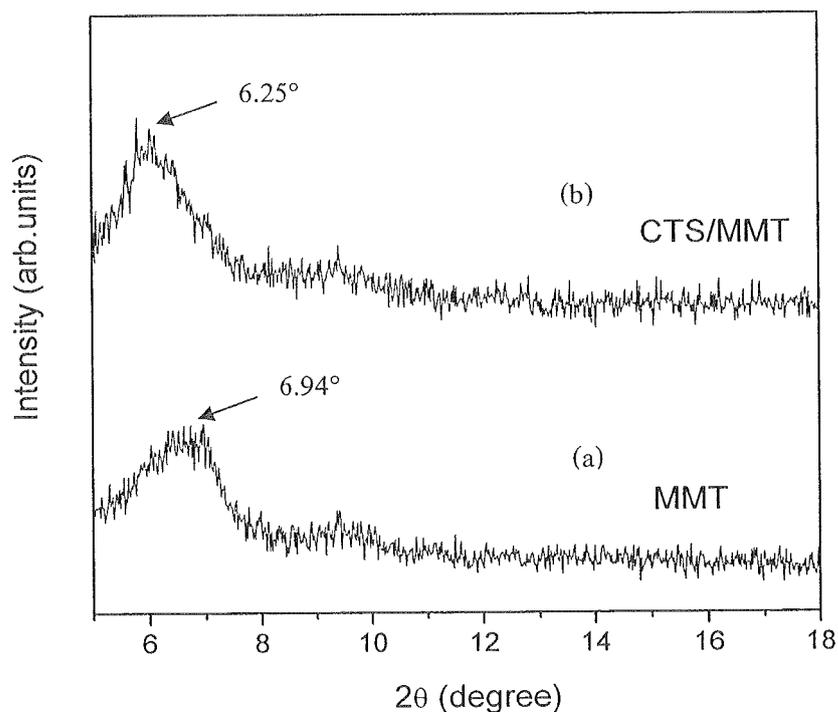


## บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

### 4.1 คุณสมบัติทางกายภาพของตัวดูดซับและสีย้อมผ้า

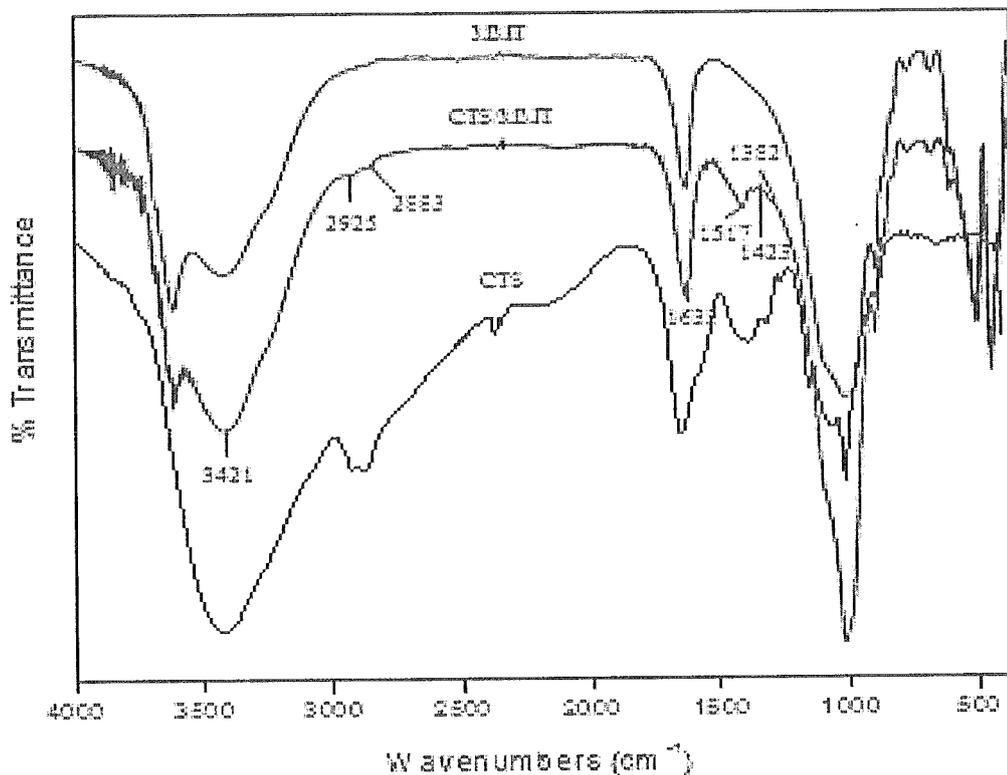
เมื่อนำแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติ (MMT) และแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์เคลือบผิวด้วยไคลโตซาน (CTS-MMT) ไปวิเคราะห์หาความกว้างของช่องว่างภายในชั้นดิน (Basal Spacing,  $d_{001}$ ) พบว่า แร่ดิน MMT มีพีคของการเลี้ยวเบน (Peak of diffraction:  $2\theta$ ) เท่ากับ  $6.94^\circ$  หรือมีค่าความกว้างของช่องว่าง  $d_{001}$  เท่ากับ 1.27 nm และแร่ดิน CTS-MMT มีพีคของการเลี้ยวเบนเท่ากับ  $6.25^\circ$  หรือมีค่าความกว้างของช่องว่าง  $d_{001}$  เท่ากับ 1.40 nm ซึ่งแสดงไว้ในรูปที่ 4-1 ลักษณะเช่นนี้แสดงให้เห็นว่าแร่ดิน CTS-MMT มีความกว้างของช่องว่างระหว่างชั้นดิน  $d_{001}$  มากกว่าแร่ดิน MMT ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากสารไคลโตซานเข้าไปแทรกอยู่ในช่องว่างระหว่างชั้นดินส่งผลให้ช่องว่าง  $d_{001}$  กว้างขึ้น



รูปที่ 4-1 แผนภาพ XRD ของผงแร่ดิน MMT (a) และแร่ดิน CTS-MMT (b)

FTIR-spectrum ของแร่ดิน MMT แสดงไว้ในรูปที่ 4-2 พบว่า การปรากฏของ vibration bands ที่  $3421\text{ cm}^{-1}$  เนื่องมาจากพันธะ H ของ O-H stretching ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวภายนอกของอนุภาคแร่ดิน (Interlayer) และเกิดขึ้นภายในอนุภาคของแร่ดิน (intalayer) ขณะที่ FTIR-spectrum ของสารไคลโตซานแสดงให้เห็นพีคที่  $3421\text{ cm}^{-1}$  แทนการ overlapping ของหมู่ O-H กับ N-H stretching bands ที่  $2925$  แทน aliphatic C-H stretching, ที่  $1632$  และ  $1517\text{ cm}^{-1}$  แทน N-H bending, ที่  $1423$  และ  $1382$

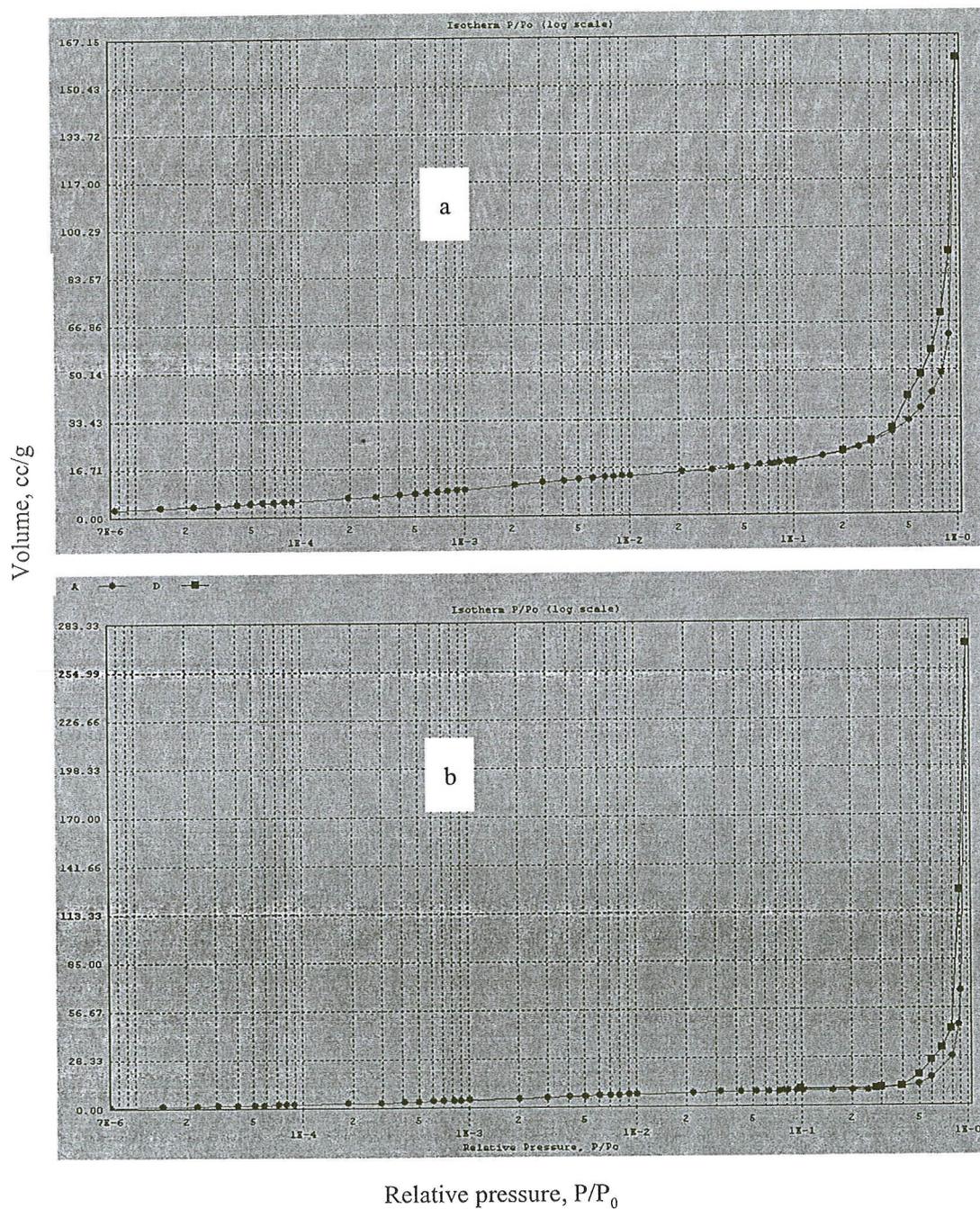
$\text{cm}^{-1}$  แทน C-H bending และ FTIR-spectrum ของแร่ดิน CTS-MMT แสดงให้เห็นว่า ที่ความถี่  $3421 \text{ cm}^{-1}$  ของแร่ดิน CTS/MMT จะพบหมู่ฟังก์ชัน O-H และ ที่ความถี่  $2925 \text{ cm}^{-1}$  N-H (ส่วน MMT จะพบหมู่ฟังก์ชัน -OH และ น้ำ) ที่  $1423 \text{ cm}^{-1}$  พบหมู่ฟังก์ชัน C-H (Methyl) ส่วนที่ความถี่  $2883 \text{ cm}^{-1}$  และ  $1382 \text{ cm}^{-1}$  พบหมู่ฟังก์ชัน C-H (Methylene) และที่ความถี่  $1517 \text{ cm}^{-1}$  พบหมู่ฟังก์ชัน N-H (Amine) แต่สำหรับในแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติจะไม่พบเลย และที่ความถี่  $1633 \text{ cm}^{-1}$  ของ CTS/MMT พบหมู่ฟังก์ชัน NH - CO (ส่วน MMT จะพบหมู่ฟังก์ชัน -OH และ น้ำ) การปรากฏหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ของสารไลโคซานบนแร่ดิน CTS-MMT แต่ไม่พบในแร่ดิน MMT จะแสดงให้เห็นถึงการยึดจับกันของไลโคซานกับแร่ดิน MMT



รูปที่ 4-2 FT-IR spectra ใน Transmission mode ของสารไลโคซาน (CTS), แร่ดิน CTS-MMT, และแร่ดิน MMT

รูปที่ 4-3 แสดงไอโซเทอมการดูดซับและการคายซับของก๊าซไนโตรเจนบนตัวดูดซับแร่ดิน MMT และ CTS-MMT เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยวิธี BET พบว่า พื้นที่ผิวจำเพาะของ MMT และ CTS-MMT มีค่าเท่ากับ  $78.23 \text{ m}^2/\text{g}$  และ  $35.47 \text{ m}^2/\text{g}$  ตามลำดับ พื้นที่ผิวที่ลดลงของ CTS-MMT อาจเนื่องมาจากการยึดจับตัวกันอย่างหนาแน่นของโมเลกุลไลโคซานบนพื้นผิวภายนอกและช่องว่างระหว่างชั้นของแร่ดิน MMT ทำให้อุณหภูมิของแร่ดินมีขนาดใหญ่ขึ้น เป็นผลให้เกิดการปิดหรือบดบัง

รูพรุนขนาดเล็กของแร่ดิน MMT ทำให้โมเลกุลของไนโตรเจนไม่สามารถผ่านเข้าไปในรูพรุนได้ ขนาดรูพรุนเฉลี่ยของ CTS-MMT มีค่าเท่ากับ  $19.32 \text{ \AA}$  เมื่อเปรียบเทียบกับแร่ดิน MMT ที่มีค่าเท่ากับ  $36.27 \text{ \AA}$



รูปที่ 4-3 ไอโซเทอมการดูดซับและการคายซับของก๊าซไนโตรเจนบนแร่ดิน MMT (a) และ แร่ดิน CTS-MMT (b)

ตารางที่ 4-1 แสดงผลการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และกำมะถัน ของแร่ดิน MMT และแร่ดิน CTS-MMT ด้วยเครื่อง CHNS-analyzer พบว่า แร่ดิน CTS-MMT มีปริมาณของธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจนและกำมะถันมากกว่าแร่ดิน MMT ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากสารไคโตซานมีธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน เป็นองค์ประกอบหลักอยู่ในโมเลกุล ขณะที่แร่ดิน MMT มีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นซิลิกาและอลูมินาและมีปริมาณของธาตุคาร์บอนน้อยมาก เมื่อนำสารไคโตซานมาตรึงไว้บนผิวของแร่ดิน MMT จึงทำให้ปริมาณของธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน เพิ่มสูงขึ้นในแร่ดิน CTS-MMT

ตารางที่ 4-1 แสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุคาร์บอน ไนโตรเจน ไฮโดรเจน และ กำมะถัน ของแร่ดิน MMT และ CTS-MMT โดยใช้เครื่อง CHNS-analyzer 932

ชนิดของตัวดูดซับ	ปริมาณของธาตุองค์ประกอบ (%)			
	C	H	N	S
MMT	2.929	1.825	0.462	0.3436
CTS-MMT	14.10	3.622	2.627	1.640

ตารางที่ 4-2 แสดงเปอร์เซ็นต์ Organic matter ของสีย้อมผ้าและตัวดูดซับ ได้แก่ แร่ดิน MMT และแร่ดิน CTS-MMT พบว่า สีย้อมผ้าที่ศึกษาทุกชนิดมีสารอินทรีย์เป็นองค์ประกอบ ขณะที่แร่ดิน MMT มีเปอร์เซ็นต์ Organic matter น้อยมากหรือเท่ากับ 0 และแร่ดิน CTS-MMT มีปริมาณสารอินทรีย์อยู่ในโมเลกุลเท่ากับ 26.28% การที่แร่ดิน CTS-MMT มีปริมาณสารอินทรีย์ปรากฏอยู่ในโมเลกุลมากกว่าแร่ดิน MMT เป็นการยืนยันว่าไคโตซานเข้าไปยึดเกาะกับพื้นผิวของแร่ดิน MMT จริง จากตารางที่ 4-3 แสดงผลการวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์ Organic matter บนแร่ดิน CTS-MMT หลังการดูดซับสีย้อมผ้า 5 ชนิด พบว่า แร่ดิน CTS-MMT ก่อนการดูดซับจะมีสารอินทรีย์อยู่ประมาณ 26.28 % แต่เมื่อนำมาดูดซับกับสีย้อมแล้ว แร่ดิน CTS-MMT จะมีปริมาณของสารอินทรีย์เพิ่มสูงขึ้น ดังนั้นจึงเป็นการยืนยันได้ว่าแร่ดิน CTS-MMT สามารถยึดจับกับโมเลกุลของสีย้อมผ้าได้ โดยพิจารณาจากปริมาณสารอินทรีย์ของสีย้อมผ้าที่อยู่ในตัวดูดซับหลังการดูดซับ ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการแสดงได้ดังสมการ (4-1)

$$OM_{\text{Dyes, eq}} = OM_{\text{CTS/MMT, eq}} - OM_{\text{CTS/MMT, in}} \quad (4-1)$$

โดย  $OM_{Dyes, eq}$  คือ ปริมาณสารอินทรีย์ของสีย้อมผ้าที่อยู่ในตัวดูดซับหลังการดูดซับที่สภาวะสมดุล (%)  $OM_{CTS/MMT, eq}$  คือ ปริมาณสารอินทรีย์ที่อยู่ในตัวดูดซับหลังการดูดซับที่สภาวะสมดุล (%) และ  $OM_{CTS/MMT, in}$  คือ ปริมาณสารอินทรีย์ที่อยู่ในตัวดูดซับก่อนการดูดซับ (%)

ตารางที่ 4-2 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณสารอินทรีย์ และ Point of zero charge ของแร่ดิน MMT และแร่ดิน CTS-MMT และสีย้อมผ้า

ลำดับ	ชนิดสีย้อม	% Organic matter	Point of zero charge
1	สีน้ำเงิน	6.68	7.2
2	สีเหลืองแก่	14.68	6.8
3	สีเขียวหัวเป็ด	17.79	6.8
4	สีแดงครั่ง	21.35	7.5
5	สีเขียวกลาง	2.49	7
6	สีชมพู	23.24	6.7
7	สีระกำทอง	10.53	7.5
8	สีคราม	21.74	8.4
9	สีเลือดหมู	8.43	6.8
10	สีฟ้า	21.78	6.3
11	สีเขียวขี้ม้าสด	7.77	7
12	สีน้ำตาลทอง	12.52	7.5
13	สีน้ำตาลแก่	19.74	7.5
14	สีแก่นขนุน	99.73	7
15	แร่ดิน MMT	0	8.2
16	แร่ดิน CTS-MMT	26.28	8.5

ตารางที่ 4-3 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณสารอินทรีย์ในแร่ดิน CTS-MMT หลังการดูดซับสีย้อมผ้า

ลำดับ	ชนิดสีย้อม	% Organic matter ของแร่ดิน CTS-MMT	
		ก่อนการดูดซับ	หลังการดูดซับ
1	สีเขียวหัวเป็ด	26.28	33.33
2	สีคราม	26.28	40.50
3	สีเลือดหมู	26.28	35.17

ตารางที่ 4-2 แสดงผลการวิเคราะห์หา Point of zero charge ( $pH_{PZC}$ ) หรือระดับค่า pH ที่ทำให้พื้นผิวของอนุภาคมีประจุเป็นศูนย์หรือเป็นกลางทางไฟฟ้า การหาค่า  $pH_{PZC}$  ของตัวดูดซับกระทำเพื่อให้รู้ถึงกลไกของการดูดซับของตัวดูดซับ การดูดซับ โมเลกุลที่มีประจุบวกจะเกิดขึ้นได้ดีที่  $pH < pH_{PZC}$  ขณะที่การดูดซับของตัวดูดซับที่มีประจุลบจะเกิดได้ดีที่  $pH > pH_{PZC}$  โดยทั่วไปการดูดซับของตัวดูดซับที่มีประจุลบจะทำให้ค่า  $pH_{PZC}$  เพิ่มสูงขึ้น ขณะที่การดูดซับประจุบวกจะทำให้  $pH_{PZC}$  มีค่าลดลง (Wang *et al.*, 2008) จากผลการทดลอง พบว่า แร่ดิน MMT และแร่ดิน CTS-MMT สามารถดูดซับโมเลกุลที่มีประจุบวกได้ดีที่ pH น้อยกว่า 8.2 และจะสามารถดูดซับโมเลกุลที่มีประจุบวกได้ดีที่ pH มากกว่า 8.2

## 4.2 การดูดซับแบบกะชนิดขั้นตอนเดียว

### 4.2.1 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมผ้าเคมี

ประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมผ้าจากน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยแร่ดิน MMT และแร่ดิน CTS-MMT เปรอ์เซ็นต์การกำจัดสีย้อมผ้าสามารถคำนวณได้จากสมการ (4-2)

$$\% \text{ Removal} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (4-2)$$

โดย  $C_0$  คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมผ้าในน้ำ (mg/L) และ  $C_e$  คือ ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลของสีย้อมผ้าในน้ำ (mg/L)

ประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมด้วยแร่ดิน MMT และแร่ดิน CTS-MMT นั้นแสดงไว้ในตารางที่ 4-4 พบว่า แร่ดิน MMT และแร่ดิน CTS-MMT สามารถดูดซับสีชมพูได้สูงที่สุด โดยมีเปอร์เซ็นต์การกำจัดเท่ากัน นั่นคือ 99.97 % แร่ดิน CTS-MMT สามารถดูดซับสีชมพูที่ศึกษาทุกชนิดได้ดีกว่าแร่ดิน MMT แร่ดิน CTS-MMT สามารถเพิ่มเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีน้ำเงินได้สูงที่สุดนั่นคือ 71.11 % เมื่อเทียบกับเปอร์เซ็นต์การกำจัดของแร่ดิน MMT ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะเลือกศึกษาการดูดซับสีย้อมด้วยแร่ดิน CTS-MMT เท่านั้น เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมสูงกว่าแร่ดิน MMT

ตารางที่ 4-4 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมผ้า ที่  $C_0 = 200 \text{ mg/l}$  ใช้ปริมาณแร่ดินเท่ากับ 0.5 กรัม

ลำดับ	ชนิดสีย้อม	% Dye removal		
		ดูดซับด้วยแร่ดิน MMT	ดูดซับด้วยแร่ดิน CTS-MMT	ผลต่าง
1	สีน้ำเงิน	14.93	86.04	71.11
2	สีเหลืองแก่	6.86	64.01	57.15
3	สีเขียวหัวเป็ด	4.73	18.29	13.56
4	สีแดงครั้ง	37.59	95.56	57.97
5	สีเขียวกลาง	92.85	98.92	6.07
6	สีชมพู	99.97	99.97	0
7	สีระกำทอง	2.62	42.25	39.63
8	สีคราม	40.29	97.71	57.42
9	สีเลือดหมู	33.88	96.44	62.56
10	สีฟ้า	85.02	92.24	7.22
11	สีเขียวขี้ม้าสด	4.98	56.27	51.29
12	สีน้ำตาลทอง	10.58	71.80	61.22
13	สีน้ำตาลแก่	4.74	23.33	18.59
14	สีแก่นขนุน	0.69	27.85	27.16

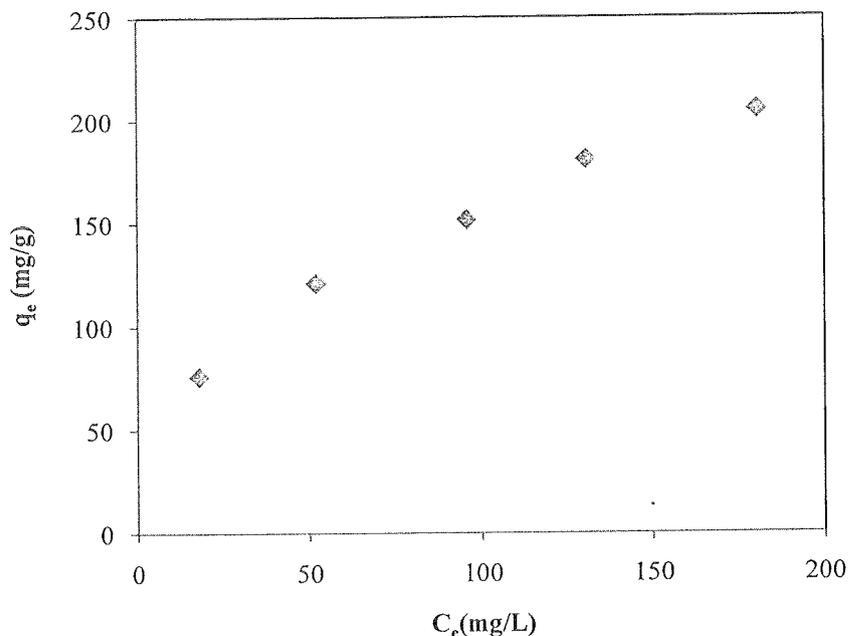
#### 4.2.2 ไอโซเทอมการดูดซับสีย้อมผ้าเคมี

ไอโซเทอมของการดูดซับ เป็นความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของตัวถูกดูดซับที่อยู่บนพื้นผิวของตัวดูดซับกับความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับในของเหลวที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิหนึ่ง ๆ ไอโซเทอมของการดูดซับเป็นแบบจำลองที่อธิบายได้โดยสมการซึ่งมีประโยชน์สำหรับการวิเคราะห์กลไกการดูดซับ ส่วนใหญ่พฤติกรรมของการดูดซับในของเหลวจะมีความสอดคล้องกับไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ (Langmuir) และแบบฟรุนดิช (Freundlich) ปริมาณของสีย้อมผ้าบนตัวดูดซับสามารถคำนวณได้จากสมการมวลสาร

โดยจะถือว่าความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับที่หายไปจากสารละลาย จะมีค่าเท่ากับความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับที่อยู่บนตัวดูดซับเท่านั้นและปริมาณการดูดซับเป็นไปตามสมการ (4-3)

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (4-3)$$

โดย  $q_e$  คือ ปริมาณสีย้อมที่ตรึงไว้ในตัวแร่ดินต่อปริมาณของแร่ดินที่สภาวะสมดุล (mg/g)  $m$  คือน้ำหนักของแร่ดิน (g)  $V$  คือ ปริมาตรของน้ำ (L)  $C_0$  คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อม (mg/L) และ  $C_e$  คือ ความเข้มข้นของสีย้อมที่สมดุล (mg/L)



รูปที่ 4-4 ไอโซเทอมการดูดซับสีน้ำเงินด้วยแร่ดิน CTS-MMT

รูปที่ 4-4 แสดงตัวอย่างไอโซเทอมการดูดซับของสีน้ำเงินเมื่อนำมาดูดซับบนแร่ดิน CTS-MMT พบว่า ปริมาณการดูดซับของสีน้ำเงินเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นที่สมดุลของสีน้ำเงิน เพื่อทำการตรวจสอบว่าไอโซเทอมที่ได้มีความสอดคล้องกับไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ และไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรูดิชหรือไม่ ผลการทดลองที่สมดุลจะถูกนำไปพล็อตกราฟความสัมพันธ์โดยใช้สมการที่ (4-5) สำหรับไอโซเทอมแบบแลงเมียร์และสมการที่ (4-7) สำหรับไอโซเทอมแบบฟรูดิช

ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ (Langmuir isotherm) มีสมมติฐานว่าตัวถูกดูดซับจะปกคลุมผิวของตัวดูดซับเพียงชั้นเดียว (Monolayer) แสดงได้ดังสมการ (4-4)

$$q_e = \frac{K_L C_e}{(1 + a_L C_e)} \quad (4-4)$$

โดย  $a_L$  และ  $K_L$  คือ ค่าคงที่

สำหรับการหาค่าคงที่ในสมการไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์ สามารถหาได้จากการสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\frac{C_e}{q_e}$  กับ  $C_e$  โดยใช้สมการที่ (4-4) ซึ่งเป็นการจัดรูปสมการใหม่ของสมการ (4-5)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e \quad (4-5)$$

เมื่อหาค่าเศษหนึ่งส่วนความชัน ( $\frac{1}{\text{slope}}$ ) หรือหาค่า  $\frac{K_L}{a_L}$  ในสมการ (4-5) จะได้ปริมาณการดูดซับแบบชั้นเดียวของตัวดูดซับบนพื้นผิวตัวดูดซับสูงสุด (Maximum adsorption capacity of adsorbent) และแทนด้วยสัญลักษณ์  $q_m$

ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดลิช จะอธิบายถึงการจับตัวกันเป็นชั้น ๆ ของตัวดูดซับ (Multilayer) บนพื้นผิวของตัวดูดซับ เนื่องจากโมเลกุลของตัวดูดซับมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างกันสูง แสดงได้ดังสมการ (4-6)

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4-6)$$

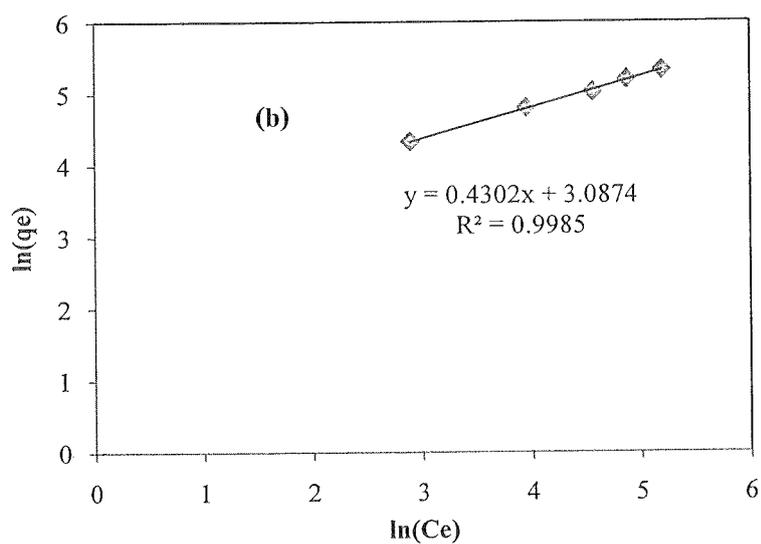
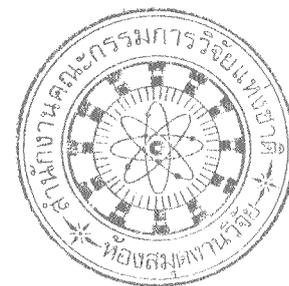
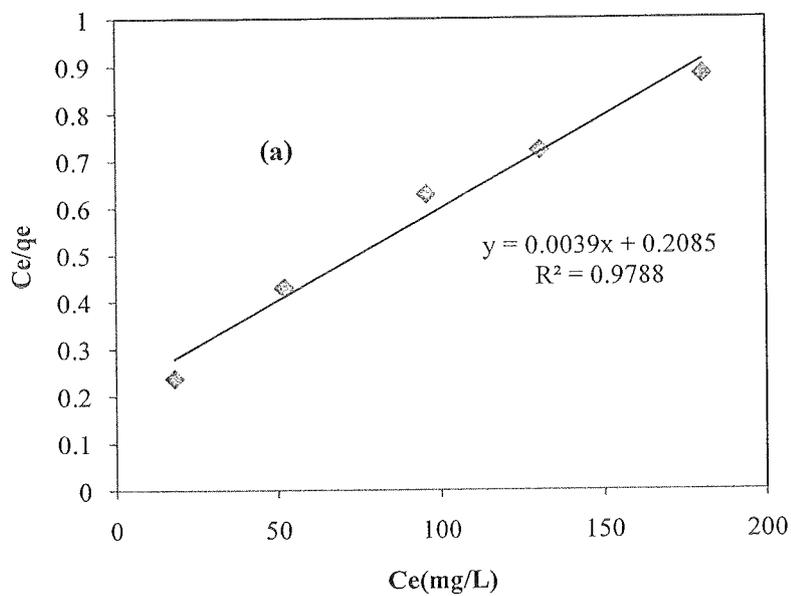
โดย  $K_f$ ,  $n$  คือ ค่าคงที่

ค่าคงที่ในสมการไอโซเทอมของฟรุนดลิช สามารถหาได้โดยการสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(q_e)$  กับ  $\ln(C_e)$  โดยใช้สมการ (4-7) ซึ่งเป็นการจัดรูปสมการใหม่ของสมการ (4-6)

$$\ln(q_e) = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (4-7)$$

โดยค่าคงที่  $n$  หาได้จากค่าเศษหนึ่งส่วนความชัน ( $\frac{1}{\text{slope}}$ ) และค่าคงที่  $K_f$  หาได้จากค่าเอกซ์โพเนนเชียลของจุดตัดแกน  $y$  ในสมการ (4-7)

รูปที่ 4-5 แสดงตัวอย่างการพล็อตกราฟไอโซเทอมแบบแลงเมียร์และแบบฟรุนดลิชของสีน้ำเงิน โดยพิจารณาค่า  $R^2$  (linear regression) ถ้าค่า  $R^2$  เข้าใกล้ 1 แสดงว่าผลการทดลองและสมการไอโซเทอมนั้น ๆ มีความสอดคล้องกันเป็นอย่างดี แต่ถ้าค่า  $R^2$  ไม่เข้าใกล้ 1 แสดงว่าผลการทดลองและไอโซเทอมชนิดนั้น ๆ ไม่สอดคล้องกัน พบว่า ค่า  $R^2$  ที่ได้จากการนำข้อมูลไปพล็อตกับไอโซเทอมแบบแลงเมียร์มีค่ามากกว่าค่า  $R^2$  ที่ได้จากการพล็อตข้อมูลกับไอโซเทอมแบบฟรุนดลิช แสดงว่าไอโซเทอมการดูดซับของสีน้ำเงินสอดคล้องกับไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์มากกว่า ส่วนสีย้อมชนิดอื่น ๆ จะแสดงค่าพารามิเตอร์ของไอโซเทอมแบบแลงเมียร์ไว้ในตารางที่ 4-5 และไอโซเทอมแบบฟรุนดลิชในตารางที่ 4-6 พบว่า ไอโซเทอมการดูดซับของสีย้อมแต่ละชนิดจะสอดคล้องกับไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์หรือแบบฟรุนดลิชขึ้นอยู่กับชนิดของสีย้อมแต่ละสี



รูปที่ 4-5 ความสัมพันธ์ของการพล็อตข้อมูลการดูดซับของสีน้ำเงินกับไอโซเทอมแบบแลงเมียร์ (a) และแบบฟรุนดลิช (b) ด้วยแร่ดิน CTS-MMT

ตารางที่ 4-5 ค่าคงที่ของไอโซเทอมการดูดซับแบบ Langmuir ของสีย้อมผ้าด้วยแร่ดิน CTS-MMT

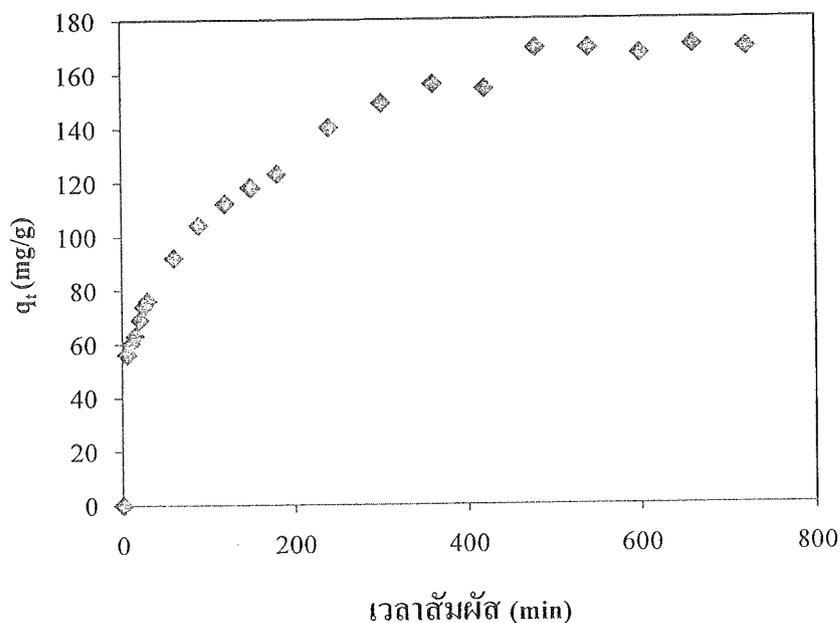
ลำดับ	ชนิดสีย้อม	Langmuir's parameter			
		$a_L$ (L/mg)	$k_L$ (L/g)	$q_m$ (mg/g)	$R^2$
1	สีน้ำเงิน	0.019	4.80	257.07	0.9787
2	สีเหลือง	0.55	96.15	174.82	0.9927
3	สีเขียวหัวเป็ด	0.006	1.02	163.93	0.9540
4	สีแดงครึ่ง	0.039	11.81	303.95	0.9582
5	สีเขียวกลาง	-	-	-	0.8794
6	สีชมพู	-	-	-	0.0012
7	สีระกำทอง	0.062	0.062	350.88	0.9866
8	สีคราม	0.147	18.90	128.57	0.9780
9	สีเลือดหมู	0.472	0.76	416.67	0.9985
10	สีฟ้า	0.05	19.92	398.41	0.9574
11	สีเขียวขี้ม้าสด	-	-	-	0.7747
12	สีน้ำตาลทอง	-	-	-	0.7234
13	สีน้ำตาลแก่	0.025	0.025	156.25	0.9738
14	สีแก่นขนุน	0.043	0.043	225.73	0.9740

ตารางที่ 4-6 ค่าคงที่ของไอโซเทอมการดูดซับแบบ Freundlich ของสีย้อมผ้าด้วยแร่ดิน CTS-MMT

ลำดับ	ชนิดสีย้อม	Freundlich's parameter		
		$k_f$ (L/g)	$n$	$R^2$
1	สีน้ำเงิน	21.92	2.32	0.9984
2	สีเหลืองแก่	-	-	0.2306
3	สีเขียวหัวเป็ด	3.27	1.58	0.9727
4	สีแดงครึ่ง	41.39	2.66	0.9830
5	สีเขียวกลาง	24.92	2.04	0.9596
6	สีชมพู	24.78	0.964	0.9373
7	สีระกำทอง	60.02	2.79	0.9749
8	สีคราม	-	-	0.2570
9	สีเลือดหมู	187.79	4.36	0.9272
10	สีฟ้า	1.80	0.892	0.9504
11	สีเขียวขี้ม้าสด	5.94	1.32	0.9281
12	สีน้ำตาลทอง	9.71	1.43	0.9588
13	สีน้ำตาลแก่	25.46	3.22	0.9289
14	สีแก่นขนุน	32.43	2.67	0.9281

#### 4.2.3 จลนพลศาสตร์การดูดซับ

จลนพลศาสตร์การดูดซับ คือ การศึกษาอัตราการดูดซับสีย้อมผ้าบนแร่ดินตัวดูดซับในช่วงระยะเวลาหนึ่ง ๆ จนกระทั่งการดูดซับเข้าใกล้จุดสมดุล ตัวอย่างของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดซับกับระยะเวลาสัมผัสของสีน้ำเงินโดยใช้แร่ดิน CTS-MMT เป็นตัวดูดซับ แสดงในรูปที่ 4-6 พบว่า ปริมาณการดูดซับของสีย้อมน้ำเงินเข้าสู่สมดุลภายใน 480 นาที ส่วนเวลาในการเข้าสู่สมดุลของสีย้อมชนิดอื่นจะถูกแสดงไว้ในตารางที่ 4-7 ซึ่งสีครามจะใช้เวลาในการเข้าสู่สมดุลการดูดซับนานที่สุดนั่นคือ 900 นาที แสดงว่า การดูดซับสีย้อมทั้ง 14 ชนิด จะสามารถเข้าสู่สมดุลก่อนเร็ว 24 ชั่วโมง ซึ่งเป็นระยะเวลาในการศึกษาไอโซเทอมดูดซับที่สถานะสมดุลในงานวิจัยนี้ (ดูหัวข้อที่ 3.4.1)



รูปที่ 4-6 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดซับของสีน้ำเงิน (mg/g) เทียบกับเวลาสัมผัส (min)

เพื่อทำการทำนายกลไกอัตราการดูดซับ ผลการทดลองจะถูกนำมาพล็อตกับสมการกลไกการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first order) และสมการการดูดซับอันดับสองเทียม (Pseudo-second order) อัตราการดูดซับขึ้นอยู่กับขั้นตอนในการแพร่ของตัวถูกดูดซับ ว่าขั้นตอนใดเกิดขึ้นช้าที่สุด ขั้นตอนนั้นจะเป็นขั้นตอนกำหนดอัตราการดูดซับ (Rate of limiting step)

สมการอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first order) มีสมมติฐานว่าขั้นตอนการถ่ายโอนมวลของตัวถูกดูดซับผ่านชั้นของไหลรอบตัวถูกดูดซับ เกิดขึ้นช้าที่สุด แสดงได้ดังสมการ (4-8)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4-8)$$

โดย  $q_t$  คือ ปริมาณของสีย้อมที่ถูกดูดซับที่เวลา  $t$  (mg/g) และ  $k_1$  คือ ค่าคงที่สมมูล ( $\text{min}^{-1}$ )  
เมื่อทำการอินทิเกรตสมการที่ 8 โดยใช้เงื่อนไขขอบเขต (Boundary conditions) ที่  $t = 0$ ;  $q_t = 0$  และ  $t = t$ ;  $q_t = q_t$  จะได้

$$\ln \left[ \frac{q_e}{(q_e - q_t)} \right] = k_1 t \quad (4-9)$$

สามารถจัดรูปใหม่ของสมการ (4-9) ในรูปของสมการเส้นตรงดังนี้

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (4-10)$$

ค่าคงที่  $k_1$  และสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์  $R^2$  สามารถหาได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(q_e - q_t)$  กับ  $t$

สมการอันดับสองเทียม (Pseudo-second order) ดังแสดงไว้ในสมการ (4-11) ซึ่งอธิบายถึงขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมีของตัวดูดซับกับพื้นผิวของตัวดูดซับเกิดขึ้นได้ช้าที่สุด

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4-11)$$

โดย  $k_2$  คือ ค่าคงที่สมดุล (g/mg\*min)

เมื่อทำการอินทิเกรตสมการ (4-11) โดยใช้เงื่อนไขขอบเขต (Boundary conditions) ที่  $t = 0; q_t = 0$  และ  $t = t; q_t = q_t$  จะได้

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (4-12)$$

สมการ (4-12) สามารถจัดรูปใหม่ในรูปของสมการเส้นตรงได้ดังนี้

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4-13)$$

ค่าคงที่  $k_2$ ,  $q_e$  และสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์  $R^2$  สามารถหาได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\frac{t}{q_t}$  กับ  $t$

ตารางที่ 4-8 แสดงค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลองการดูดซับแบบ Pseudo-first Order ได้แก่  $k_1$  อยู่ในช่วง  $3.55 \times 10^{-3}$  -  $9.25 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  และ Pseudo-second order ได้แก่  $k_2$  อยู่ในช่วง  $1.11 \times 10^{-4}$  -  $8.70 \times 10^{-5} \text{ g/mg*min}$  นอกจากนี้ ผลการทดลองของการดูดซับสีย้อมผ้าส่วนใหญ่จะสอดคล้องกับแบบจำลองการดูดซับแบบ Pseudo-second order มากกว่าแบบจำลองการดูดซับแบบ Pseudo-first order โดยพิจารณาจากค่า  $R^2$

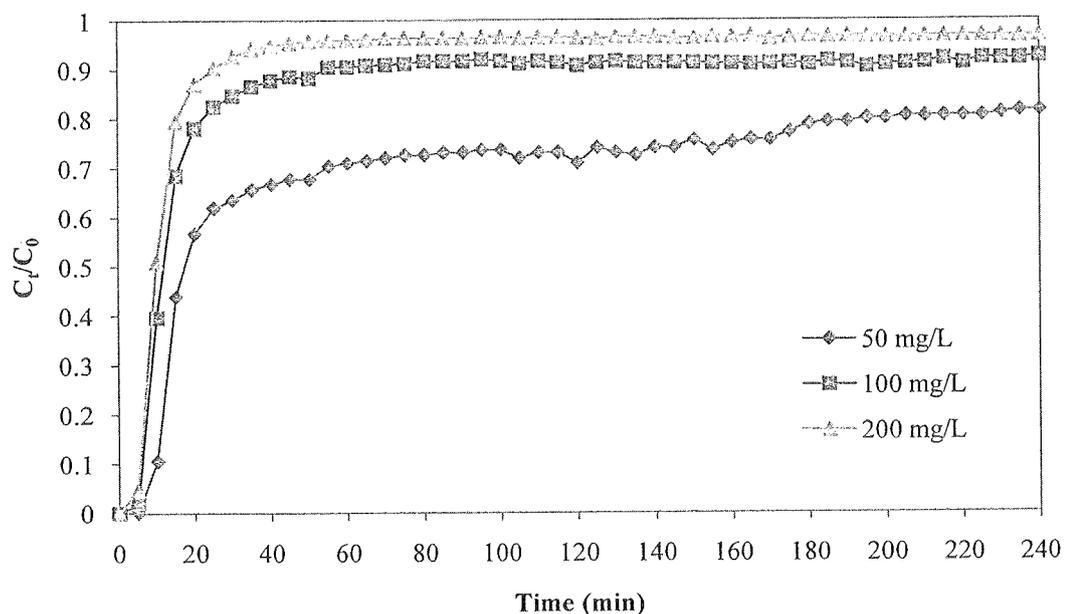
ตารางที่ 4-7 ค่าคงที่ของสมการอันดับหนึ่งเทียมและสองเทียมของการดูดซับสีย้อมผ้า

ลำดับ	ชนิดสีย้อม	Equilibrium time (min)	Pseudo-first order's parameter		Pseudo-second order's parameter	
			$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$k_2$ ( $\text{g/mg}^*\text{min}$ )	$R^2$
1	สีน้ำเงิน	480	$5.55 \times 10^{-3}$	0.9666	$1.34 \times 10^{-4}$	0.9918
2	สีเหลืองแก่	480	$7.87 \times 10^{-3}$	0.8874	$7.82 \times 10^{-5}$	0.9902
3	สีเขียวหัวเปิด	360	$9.25 \times 10^{-3}$	0.9471	$3.10 \times 10^{-4}$	0.9968
4	สีแดงครั้ง	660	$5.11 \times 10^{-3}$	0.9256	$4.54 \times 10^{-5}$	0.9520
5	สีเขียวกลาง	660	$5.63 \times 10^{-3}$	0.9589	$5.05 \times 10^{-5}$	0.9869
6	สีชมพู	5	$6.67 \times 10^{-3}$	0.2724	-	1.0000
7	สีระกำทอง	660	$5.31 \times 10^{-3}$	0.9761	$3.39 \times 10^{-5}$	0.9812
8	สีคราม	900	$3.30 \times 10^{-3}$	0.8704	$7.01 \times 10^{-5}$	0.9724
9	สีเลือดหมู	660	$5.50 \times 10^{-3}$	0.9825	$8.70 \times 10^{-5}$	0.9954
10	สีฟ้า	600	$5.23 \times 10^{-3}$	0.9824	$6.16 \times 10^{-5}$	0.9912
11	สีเขียวขี้ม้าสด	660	$5.02 \times 10^{-3}$	0.9675	$3.71 \times 10^{-5}$	0.9780
12	สีน้ำตาลทอง	480	$6.15 \times 10^{-3}$	0.9922	$5.53 \times 10^{-5}$	0.9908
13	สีน้ำตาลแก่	600	$5.71 \times 10^{-3}$	0.9627	$3.77 \times 10^{-5}$	0.9764
14	สีแก่นขนุน	420	$7.86 \times 10^{-3}$	0.9831	$5.81 \times 10^{-5}$	0.9909

### 4.3 การดูดซับในหอดูดซับแบบเบดนิ่ง

#### 4.3.1 อิทธิพลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมต่อการดูดซับ

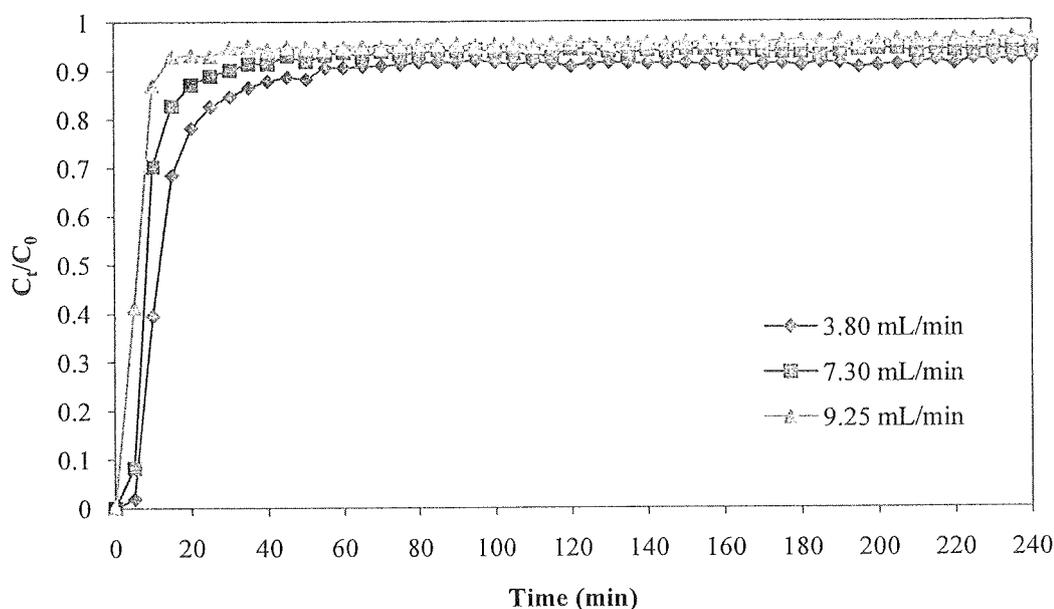
อิทธิพลของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นขาเข้าของสีครามจาก 50 ไปเป็น 200 mg/L โดยใช้ความสูงของเบด (ทรายผสมกับแร่ดิน CTS-MMT) เท่ากันคือ 10 cm และสารละลายมีอัตราการไหลขาออกเท่ากับ 3.81 mL/min แสดงไว้ในกราฟเบรคทรูในรูปที่ 4-7 จากผลการทดลองพบว่า เมื่อเวลาผ่านไป 4 ชั่วโมงค่าของ  $C_t/C_0$  จะมีค่าเป็น 0.82, 0.92 และ 0.97 เมื่อความเข้มข้นขาเข้า เท่ากับ 50, 100 และ 200 mg/L ตามลำดับ นั่นคือ เวลาที่จุดเบรคทรู (เวลาที่  $C_t/C_0 = 0.05$ ) จะลดลงเมื่อความเข้มข้นขาเข้าเพิ่มขึ้น รูปร่างของกราฟเบรคทรูจะมีความชันของเส้นกราฟน้อยเมื่อความเข้มข้นขาเข้าของสีครามน้อย อย่างไรก็ตาม ความชันของเส้นกราฟจะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นขาเข้าของสีครามมีค่าสูงขึ้น ทั้งนี้เนื่องมาจากการที่ความเข้มข้นขาเข้ามีค่าน้อย ทำให้มีความแตกต่างระหว่างความเข้มข้นของสีครามและแร่ดิน CTS-MMT มีค่าน้อย หรือมีค่า Concentration gradient น้อยนั่นเอง ลักษณะเช่นนี้จะทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ในการถ่ายเทมวลสารน้อย เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสีครามจะส่งผลให้ Concentration gradient มีค่าสูงขึ้น ลักษณะเช่นนี้จะทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ในการถ่ายเทมวลสารเพิ่มสูงขึ้น ดังนั้นการเปลี่ยนแปลง Concentration gradient จะส่งผลกระทบต่ออัตราการอิมตัวของสีครามบนแร่ดิน CTS-MMT และเวลาที่จุดเบรคทรู



รูปที่ 4-7 กราฟเบรคทรูสำหรับการดูดซับสีครามด้วยแร่ดิน CTS-MMT ในเบดนิ่ง ที่ความเข้มข้นขาเข้าแตกต่างกัน (bed height = 10 cm, flow rate = 3.80 mL/min และ  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ )

#### 4.3.2 อิทธิพลของอัตราการไหลของสารละลายต่อการดูดซับ

อิทธิพลของการเปลี่ยนแปลงอัตราการไหลของการดูดซับสีคราม โดยใช้หน่วยปฏิบัติการหอดูดซับแบบเบดนิ่งจะถูกทำการทดลองโดยเปลี่ยนแปลงอัตราการไหลขาออก (3.80, 7.30 และ 9.25 mL/min) โดยกำหนดให้ความสูงของเบดเท่ากับ 10 cm และความเข้มข้นของสีครามขาเข้าเท่ากับ 100 mg/L ดังแสดงไว้ในกราฟเบรคทรูในรูปที่ 3-3 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า เวลาที่จุดเบรคทรูจะเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราการไหลลดลง ที่อัตราการไหลต่ำ ๆ โมเลกุลของสีครามจะมีเวลาสัมผัสกับแร่ดิน CTS-MMT นานกว่าที่อัตราการไหลสูง ๆ เป็นผลให้การกำจัดสีครามเกิดขึ้นสูงกว่า ส่วนที่อัตราการไหลสูง ๆ ความสามารถในการดูดซับจะน้อยลงเนื่องจากเวลาการสัมผัสระหว่างแร่ดิน CTS-MMT กับสีครามไม่นานพอที่จะเข้าสู่ภาวะสมดุล

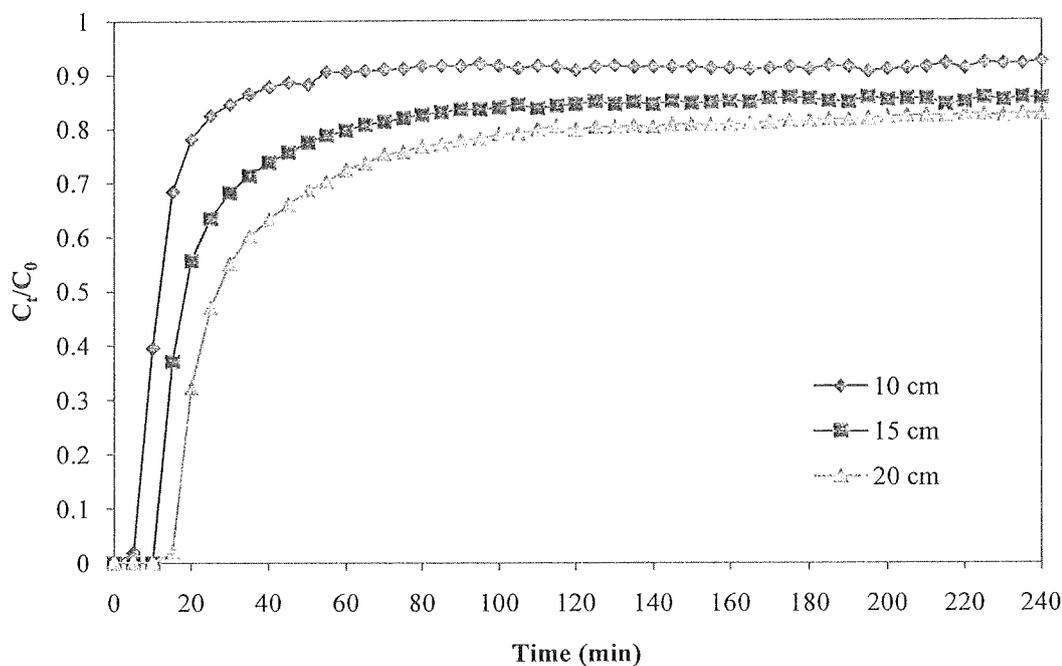


รูปที่ 4-8 กราฟเบรคทรูสำหรับการดูดซับสีครามด้วยแร่ดิน CTS-MMT ในเบดนิ่ง ที่อัตราการไหลแตกต่างกัน (initial dye concentration = 100 mg/L, bed height = 10cm, temperature 25±2°C)

#### 4.3.3 อิทธิพลของความสูงของเบดในหน่วยปฏิบัติการหอดูดซับ

รูปที่ 4-9 แสดงกราฟเบรคทรูของการดูดซับสีครามในหน่วยปฏิบัติการหอดูดซับแบบเบดนิ่ง ที่ความสูงของเบดแตกต่างกัน ได้แก่ 10 15 และ 20 cm ที่อัตราการไหลขาออกคงที่เท่ากับ 3.80 mL/min โดยกำหนดให้อัตราการไหลเท่ากับ 10 cm และความเข้มข้นของสีครามขาเข้าเท่ากับ 100 mg/L จากรูปที่ 4-9 เวลาที่จุดเบรคทรูจะเพิ่มขึ้นเมื่อความสูงของเบดเพิ่มขึ้น ความสูงของเบดจะเพิ่มขึ้นจะทำให้โมเลกุลของสีครามสัมผัสกับแร่ดิน CTS-MMT นานขึ้น เป็นผลให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสีคราม

เพิ่มมากขึ้น ดังนั้นความสูงของเบดสูงขึ้นจะทำให้ความเข้มข้นขาออกของสีครามลดลงที่เวลาในการดูดซับเท่ากัน ความชันของกราฟเบรคทรูจะลดลงเมื่อทำการเพิ่มความสูงของเบดซึ่งเป็นผลของพื้นที่ในการเกิดการถ่ายเทมวลสารที่กว้างขึ้น ปริมาณการดูดซับสูงสุดและปริมาณการดูดซับที่สมดุลจะถูกแสดงไว้ในตารางที่ 4-9



รูปที่ 4-9 กราฟเบรคทรูสำหรับการดูดซับสีครามด้วยแร่ดิน CTS-MMT ในเบดนิ่ง ที่ความสูงของเบดนิ่งแตกต่างกัน (initial dye concentration = 100 mg/L, flow rate = 3.80 mL/min, temperature  $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ )

#### 4.3.4 การวิเคราะห์ข้อมูลการทดลองในหน่วยปฏิบัติการหอดูดซับ

เวลาที่จุดเบรคทรูและรูปร่างของเส้นกราฟเบรคทรูเป็นคุณลักษณะที่สำคัญในการวิเคราะห์การทำงานและผลการตอบสนองเชิงพลวัตของการดูดซับในหอดูดซับแบบเบดนิ่ง เส้นกราฟเบรคทรูจะแสดงพฤติกรรมการกำจัดสีข้อมออกจากสารละลาย ซึ่งโดยทั่วไปจะแสดงอยู่ในรูปของความเข้มข้นของสีที่ถูกดูดซับ ( $C_{ad}$ ) ความเข้มข้นเริ่มต้นขาเข้าของสีคราม ( $C_0$ ) ความเข้มข้นขาออกของสีคราม ( $C_t$ ) หรือ อัตราส่วนความเข้มข้นของสีครามขาออกต่อความเข้มข้นสีครามขาเข้าเป็นฟังก์ชันกับเวลา ( $t$ ) ปริมาตรขาออกสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4-14

$$V_{eff} = Qt_{total} \quad (4-14)$$

ที่ซึ่ง  $t_{total}$  และ  $Q$  คือเวลาของการไหลทั้งหมด (min) และ อัตราการไหลเชิงปริมาตร (mL/min) ค่า  $Q$  ที่คำนวณได้จากแต่ละการทดลองจะถูกแสดงไว้ในตารางที่ 4-9 ซึ่งมีค่า  $R^2 \geq 0.9999$  พื้นที่ใต้กราฟของการเบรคทรู (A) จะหาได้โดยการอินทิเกรตพื้นที่ใต้กราฟของความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นที่ถูกดูดซับ  $C_{ad}$  กับ เวลา  $t$  ปริมาณการดูดซับสีครามทั้งหมด ( $q_{total}$ ) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4-15

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{ad} dt \quad (4-15)$$

ปริมาณการดูดซับที่สมดุล ( $q_e$ ) หรือปริมาณการดูดซับสูงสุด สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4-16 ซึ่งเป็นปริมาณการดูดซับทั้งหมด ( $q_{total}$ ) หารด้วยปริมาณตัวดูดซับ ( $w$ ) ที่เวลาสุดท้ายของการไหลทั้งหมด

$$q_e = \frac{q_{total}}{w} \quad (4-16)$$

ตารางที่ 4-8 ข้อมูลการทดลองและพารามิเตอร์ต่าง ๆ ของการดูดซับสีครามด้วยแร่ดิน CTS-MMT ในหน่วยปฏิบัติการหอดูดซับแบบเบคคิง

ลำดับ	ความเข้มข้นเริ่มต้น (mg/L)	ความสูงของเบค (cm)	ค่าอัตราการไหลเฉลี่ย $Q$ (mL/min)	เวลาที่จุดเบรคทรู (min)	ปริมาตรที่จุดเบรคทรู (mL)	$q_{total}$ (mg)	$q_e$ (mg/g)
1	50	10	3.80	7.36	8.98	14.29	35.73
2	100	10	3.84	5.41	21.65	13.68	34.20
3	200	10	3.80	5.02	19.09	13.98	34.95
4	100	15	3.64	10.67	40.06	20.60	34.33
5	100	20	3.60	15.47	55.71	28.65	35.81
6	100	10	7.26	3.00	21.62	14.02	35.03
7	100	10	9.25	0.61	2.30	13.69	34.23

จากตารางที่ 4-8 พบว่า ค่า  $q_e$  สูงที่สุดได้แก่ 35.81 mg/g ซึ่งคำนวณได้จากการทดลองที่สภาวะความเข้มข้นขาเข้าเริ่มต้นของสีคราม เท่ากับ 100 mg/L ความสูงของเบคเท่ากับ 20 cm และอัตราการไหลของของไหลผ่านคอลัมน์เท่ากับ 3.60 mL/min