

Research Article

การดูดซับสีเมทิลีนบลูด้วยซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A และ ซีโอไลต์มาตรฐาน 4A

Adsorption of methylene blue dye by synthetic zeolite Na-A and standard zeolite 4A

พลาริป แซ่อู่¹, ตรีการ กองแก้ว¹, ธันวา วงศ์สุข¹, ธนิตา วัชรมัย¹ และ ขวัญเนตร สมบัติสมภพ^{1*}

Palatip Sae-ui¹, Trakan Kongkaew¹, Thanwa Wongsuk¹, Thanita Watcharamai¹ and Kwannate Sombatsompop^{1*}

¹ภาควิชาเทคโนโลยีวิศวกรรมโยธาและสิ่งแวดล้อม วิทยาลัยเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ บางซื่อ กรุงเทพฯ 10800

¹Department of Civil and Environmental Engineering Technology, College of Industrial Technology, King Mongkut's University of Technology North Bangkok, Bangsue, Bangkok 10800, Thailand

*E-mail: kwannate.s@cit.kmutnb.ac.th

Received: 17/06/2019; Revised: 01/10/2019; Accepted: 4/10/2019

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาความสามารถในการดูดซับสีเมทิลีนบลูโดยเปรียบเทียบระหว่างซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A ที่สังเคราะห์จากตะกอนเหลือทิ้งจากกระบวนการผลิตน้ำประปา และซีโอไลต์มาตรฐาน 4A โดยศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับสีเมทิลีนบลู ได้แก่ ระยะเวลาที่ใช้ในการดูดซับ ปริมาณวัสดุดูดซับ ความเข้มข้นของสีเมทิลีนบลู และค่า pH เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับ โดยใช้สมการของแลงเมียร์และฟรุนดลิชในการศึกษาไอโซเทอมของการดูดซับ จากผลการทดลอง พบว่า ระยะเวลาและปริมาณวัสดุดูดซับที่เหมาะสมของซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A เท่ากับ 60 min และ 1 g ตามลำดับ ซึ่งซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A และซีโอไลต์มาตรฐาน 4A ให้ประสิทธิภาพในการดูดซับสีเมทิลีนบลูได้มากกว่า 90 และ 18% ตามลำดับ สำหรับความสามารถในการดูดซับของซีโอไลต์แต่ละชนิดในช่วงค่า pH 3-9 มีค่าใกล้เคียงกัน จากการศึกษาสมการไอโซเทอมยังพบว่าการดูดซับสีเมทิลีนบลูสอดคล้องกับสมการของแลงเมียร์มากกว่าฟรุนดลิช โดยซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A และ ซีโอไลต์มาตรฐาน 4A มีความสามารถในการดูดซับสีเมทิลีนบลูได้สูงสุดเท่ากับ 40.67 และ 7.85 mg/g ตามลำดับ ดังนั้นซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A ที่สังเคราะห์จากตะกอนประปาจึงสามารถใช้เป็นวัสดุดูดซับสีเมทิลีนบลูที่ดีได้

คำสำคัญ: ซีโอไลต์ สีมะทิลินบลู การดูดซับ ไอโซเทอม

Abstract

This study investigated the adsorption ability of methylene blue dye by the zeolite Na-A synthesized from water treatment sludge and the standard zeolite 4A. The effects of contact time, adsorbent dosage, initial methylene blue concentrations, solution pH and optimal experimental conditions were investigated. The adsorption isotherms were analyzed by using Langmuir and Freundlich equations. The experimental results recommended that the optimum contact time and adsorbent dosage of synthetic zeolite Na-A were 60 min and 1 g, respectively. At the optimum conditions, the adsorption percentages of synthetic zeolite Na-A and zeolite 4A were more than 90 and 18 percent, respectively. Adsorption capacities of each zeolite in range of pH 3-9 were similar. It was also found that the experimental data of isotherm followed the Langmuir isotherm model was better than the Freundlich model. The maximum adsorption capacities obtained from Langmuir isotherm of synthetic zeolite Na-A and standard zeolite 4A were 40.67 and 7.85 mg/g, respectively. Therefore, the synthetic zeolite Na-A synthesized from water treatment sludge could be a good adsorbent for methylene blue dye removal.

Keywords: zeolite, methylene blue dye, adsorption, isotherm

บทนำ

อุตสาหกรรมสิ่งทอฟอกย้อมที่เกิดขึ้นในปัจจุบันมีกระบวนการผลิตโดยใช้สารเคมีและสีย้อม ทำให้น้ำเสียที่ปล่อยจากกระบวนการซึ่งแล้วเสร็จนี้มีการปนเปื้อนของสารเคมีและสีย้อมในปริมาณมาก น้ำเสียที่ปล่อยมาจากอุตสาหกรรมสีย้อม ประกอบด้วย สารแขวนลอย (suspended solid) และสารอินทรีย์จากกระบวนการย้อมในปริมาณสูง ได้แก่ แป้ง สีย้อม กรดแอซิดิก และเส้นใยเส้นด้าย ที่ปนเปื้อนออกมาจากกระบวนการผลิต อีกทั้งยังมีสารอนินทรีย์ประเภทโลหะหนักจากสีย้อมปนเปื้อนในน้ำทิ้ง เช่น ทองแดง (Cu) ตะกั่ว (Pb) โครเมียม (Cr) โคบอลต์ (Co) และสังกะสี (Zn) เป็นต้น สีย้อมส่วนใหญ่ย่อยสลายยากแต่ละลายน้ำได้ดี ทนทานต่อแสงและกรดด่าง จึงทำให้ยากต่อการบำบัด เมทิลินบลูเป็นสีย้อมประจุบวก (cationic dye) ที่มีการใช้งานได้หลากหลาย ทั้งใช้ในด้านเคมี ชีวภาพ วิทยาศาสตร์การแพทย์ และอุตสาหกรรมสีย้อม การสัมผัสสารนี้เป็นระยะเวลานาน อาจทำให้เกิดคลื่นไส้ อาเจียน และความดันสูง (Pathania et al., 2017) เมื่อปล่อยลงสู่แหล่งน้ำแล้วก็จะส่งผลกระทบต่อระบบนิเวศทำให้เสียทัศนียภาพในแหล่งน้ำนั้น ๆ ได้ ดังนั้น จึงได้มีการกำจัดสีย้อมที่ปะปนอยู่ในน้ำเสียอุตสาหกรรมสีย้อมเพื่อลดปัญหามลพิษทางน้ำและสิ่งแวดล้อม ซึ่งกระบวนการบำบัดสีย้อมมีด้วยกันหลายวิธี ได้แก่ การใช้สารเคมีที่ทำให้เกิดการตกตะกอน การใช้จุลินทรีย์ที่เหมาะสมในการย่อยสลายโมเลกุลสี การกรองด้วยเยื่อเลือกผ่าน และการดูดซับด้วยวัสดุดูดซับ เป็นต้น

ซึ่งแต่ละวิธีก็จะมีข้อดีและข้อเสียที่แตกต่างกันออกไป สำหรับการกำจัดสีด้วยวิธีการดูดซับ เป็นวิธีที่มีความนิยมนกัน อย่างแพร่หลาย เนื่องจากเป็นวิธีที่มีต้นทุนต่ำและมีประสิทธิภาพการดูดซับเทียบเท่ากับวิธีอื่น ๆ รวมทั้งยังไม่ส่งผลกระทบต่อระบบนิเวศ วัสดุดูดซับมีหลากหลายชนิดที่สามารถนำมาบำบัดสีย้อมได้ เช่น ถ่านกัมมันต์ ซิลิกา เถ้าลอย ซีโอไลต์ เป็นต้น (Pathania et al., 2017; Sapawe et al., 2013; Sun et al., 2010; EL-Mekkawi et al., 2016)

ซีโอไลต์ เป็นวัสดุดูดซับประเภทหนึ่งที่มีความนิยมนและนำไปใช้งานด้านต่าง ๆ เนื่องจากมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุและมีพื้นที่ผิวมาก ทำให้มีประสิทธิภาพสูง เหมาะสำหรับการเป็นตัวดูดซับที่ดี สำหรับไอออนของโลหะหนักในน้ำเสียและสีย้อมอินทรีย์ (EL-Mekkawi et al., 2016) ซีโอไลต์มีทั้งที่ได้จากธรรมชาติและสังเคราะห์ขึ้น ซึ่งซีโอไลต์สังเคราะห์มีความสำคัญอย่างมากในการนำมาประยุกต์ใช้งานได้ หลากหลาย ซีโอไลต์สามารถสังเคราะห์ได้จากวัสดุธรรมชาติ ของเหลือทิ้งทางการเกษตร ถ่านหิน และดินขาว เป็นต้น มีการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด Na-A ด้วยกระบวนการใช้คลื่นไมโครเวฟ เพื่อใช้ในการดูดซับสีเมทิลีนบลู พบว่าสามารถดูดซับได้สูงสุดถึง 64.8 mg/g (Sapawe et al., 2013) นอกจากนี้มีการใช้ดินขาวจากแหล่งต่าง ๆ นำมาสังเคราะห์ซีโอไลต์ Na-Y พบว่าซีโอไลต์ที่มีขนาดอนุภาคเล็กและมีพื้นที่ผิวภายนอกสูงมีความเหมาะสมในการนำมาใช้บำบัดสีเมทิลีนบลู

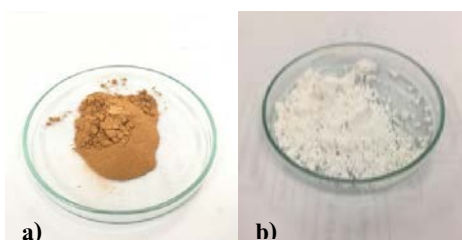
จากงานวิจัยที่ผ่านมา การกำจัดสีย้อมที่ปนเปื้อนในน้ำโดยวิธีการใช้ซีโอไลต์เป็นวัสดุดูดซับที่สังเคราะห์ขึ้นสามารถให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมได้เป็นอย่างดี อย่างไรก็ตาม ผลของการดูดซับของซีโอไลต์ที่ต่างกัน ของแหล่งที่มา กระบวนการผลิต ปริมาณของวัสดุดูดซับ อุณหภูมิ ระยะเวลาในการดูดซับ ความเข้มข้น ค่ากรดต่าง ปริมาณรูปของวัสดุดูดซับ มีผลต่อความสามารถในการดูดซับทั้งสิ้น ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูในน้ำสีสังเคราะห์ด้วยวัสดุดูดซับซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A ที่สังเคราะห์ขึ้นจากตะกอน ประปา แล้วเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับกับซีโอไลต์มาตรฐาน 4A โดยศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ ได้แก่ ระยะเวลาในการดูดซับ ปริมาณซีโอไลต์ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมเมทิลีนบลู และค่า pH ของสีย้อม เมทิลีนบลู เพื่อนำผลการศึกษาไปวิเคราะห์เปรียบเทียบหาความสามารถในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู และ ประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูระหว่างซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A และซีโอไลต์มาตรฐาน 4A รวมทั้ง ศึกษาไอโซเทอมการดูดซับด้วยสมการ Langmuir และ Freundlich เพื่อเป็นแนวทางในการลดปัญหามลพิษทาง สิ่งแวดล้อม

วิธีการทดลอง

1. การเตรียมวัสดุดูดซับ

การศึกษาการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูในครั้งนี้ได้นำซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A ที่สังเคราะห์ขึ้นจากตะกอน ประปาจากการศึกษาวิจัยที่ผ่านมาโดยซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A มีลักษณะเป็นผงสีขาวตาลแดงมีสูตรทางเคมี $\text{Na}_{12}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ เมื่อทดสอบพื้นที่ผิวด้วยเทคนิค BET พบว่ามีพื้นที่ผิวดูดซับเท่ากับ $52.2 \text{ m}^2/\text{g}$ มีขนาดรูพรุน

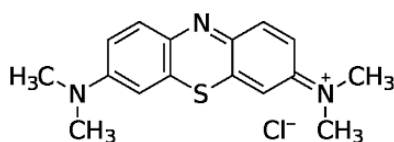
12.5 nm (125 Å) (Wongwichien et al., 2014) และซีโอไลต์มาตรฐาน 4A ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัทไทย ซิลิเกตเคมีคอล จำกัด ลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาวมีสูตรทางเคมี $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ มีพื้นที่ผิวดูดซับเท่ากับ $34.5 \text{ m}^2/\text{g}$ มีขนาดรูพรุนอยู่ในช่วง 0.3-0.6 nm (3-6 Å) (Tantuan, 2013) (รูปที่ 1) การเตรียมซีโอไลต์ก่อนจะนำไปใช้ ทำการวิเคราะห์หาความสามารถและประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู โดยนำซีโอไลต์ทั้งสองชนิดไปอบ ที่อุณหภูมิ 100°C เป็นระยะเวลา 60 min ด้วยตู้อบ (oven) เพื่อไล่ความชื้นออกจากซีโอไลต์ จากนั้นจึงนำไปเก็บไว้ในโถดูดความชื้น (desiccator) เพื่อเตรียมไว้สำหรับนำไปใช้ในการทดลอง



รูปที่ 1. a) ซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A และ b) ซีโอไลต์มาตรฐาน 4A

2. การเตรียมสารละลายเมทิลีนบลู

การทดลองนี้ใช้เมทิลีนบลู ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ของบริษัท UNILAB (C.I. 52015) ซึ่งเป็นสีย้อม cationic dye ที่มีสูตรโครงสร้างดังรูปที่ 2 มีลักษณะเป็นผลึกสีเขียวเข้ม เมื่อละลายน้ำจะได้สารละลายสีฟ้าเข้ม โมเลกุลมีขนาด $17.0 \times 7.6 \times 3.3 \text{ Å}$. (Arias et al., 1999) ในการทดลองจะเตรียมสารละลายเมทิลีนบลูโดยชั่งเมทิลีนบลู 2.225 g ผสมในน้ำกลั่นและปรับปริมาตรเท่ากับ 2 l จะได้ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูเท่ากับ 1,112 mg/l จากนั้นเจือจางสีย้อมเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นเท่ากับ 2 4 6 8 และ 10 mg/l สำหรับทำการหาพลาสมาของสีย้อมเมทิลีนบลู และเจือจางสีย้อมเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 25 50 75 100 และ 125 mg/l เพื่อใช้ในการศึกษาปัจจัยความเข้มข้นที่มีผลต่อการดูดซับของซีโอไลต์ทั้งสองชนิดต่อไป



รูปที่ 2. สูตรโครงสร้างทางเคมีของเมทิลีนบลู

3. ขั้นตอนการวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูได้แก่ ระยะเวลาในการดูดซับเท่ากับ 5 10 15 20 30 40 60 80 และ 120 min ปริมาณซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A และซีโอไลต์มาตรฐาน 4A โดยแปรค่าเท่ากับ 0.25

0.50 0.75 1.00 1.25 และ 1.50 g ความเข้มข้นสีย้อมเมทิลีนบลูเท่ากับ 25 50 75 100 และ 125 mg/l และค่า pH เท่ากับ 3 5 7 และ 9 โดยเริ่มต้นจากการนำซีโอไลต์ที่เตรียมไว้ไปผสมกับสีย้อมเมทิลีนบลู แล้วจึงนำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่า (shaking incubator) ที่ความเร็วรอบ 100 rpm ที่อุณหภูมิ 25 °C เป็นระยะเวลา 60 min หลังจากผ่านขั้นตอนของการดูดซับแล้ว จึงนำสารละลายเมทิลีนบลูที่ได้ไปเหวี่ยงแยกตะกอนของซีโอไลต์ออกจากสารละลายเมทิลีนบลูด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยง (Centrifuge Hettich Zentrifugen รุ่น D-78532) ที่ความเร็วรอบ 3500 rpm เป็นเวลา 15 min แล้วจึงนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง spectrophotometer (รุ่น DR/4000U บริษัท HACH) ที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 665 nm เพื่อคำนวณหาความเข้มข้นของเมทิลีนบลูที่เหลืออยู่ โดยในแต่ละการทดลองจะทำการทดลองซ้ำ 3 ค่า (n=3) นำข้อมูลที่ได้มาหาค่าเฉลี่ย และส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation)

หลังจากทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับอื่น ๆ แล้ว จึงนำผลการทดลองที่ได้มาคำนวณหาค่าประสิทธิภาพการดูดซับ และความสามารถในการดูดซับของสีย้อมเมทิลีนบลู ตามสมการที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

$$\text{Adsorption percentage (\%)} = \left(\frac{C_0 - C_1}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

C_0 คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมเมทิลีนบลู (mg/l)

C_1 คือ ความเข้มข้นที่เหลืออยู่หลังการดูดซับของสีย้อมเมทิลีนบลู (mg/l)

$$q = \frac{C_0 - C_1}{W} \cdot V \quad (2)$$

q_e คือ ความสามารถในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู (mg/g)

V คือ ปริมาณของสีย้อมเมทิลีนบลู (l)

W คือ ปริมาณของวัสดุดูดซับ (g)

เมื่อได้ผลการทดลองจากการศึกษาจากปัจจัยความเข้มข้นแล้ว นำไปเขียนกราฟความสัมพันธ์ของสมการไอโซเทอมของ Langmuir และ Freundlich ดังสมการที่ 3 และ 4 ตามลำดับ เพื่อนำมาวิเคราะห์ความสามารถในการดูดซับได้สูงสุดของซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A และซีโอไลต์มาตรฐาน 4A

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} \cdot \frac{1}{C_1} + \frac{1}{q_m} \quad (3)$$

q_m คือ ปริมาณสูงสุดของสีย้อมเมทิลีนบลูที่สามารถดูดซับแบบชั้นเดียวต่อปริมาณซีโอไลต์ (mg/g)

K_L คือ ค่าคงที่ของสมการ Langmuir

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C + \log K_F \quad (4)$$

K_F คือ ค่าคงที่ของสมการ Freundlich

$\frac{1}{n}$ คือ ค่าที่บ่งบอกความสามารถในการดูดซับ

เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์แบบสมการเส้นตรงระหว่างค่า $1/q_e$ และ $1/C$ จะได้ค่า q_m เป็นค่าที่จุดตัดแกนตั้ง และค่า K_L เป็นค่าความชันของกราฟเส้นตรงจากสมการเส้นตรงของไอโซเทอม Langmuir ยังสามารถอธิบายรูปร่างของไอโซเทอมว่ามีความสอดคล้องกับการดูดซับ โดยทำการพิจารณาได้จากค่า R_L ดังสมการที่ 5

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (5)$$

R_L คือ ค่าแสดงพฤติกรรมการดูดซับของซีโอไลต์

โดย $R_L > 1$ คือ การดูดซับไม่ดี

$R_L = 1$ คือ การดูดซับเป็นเส้นตรง

$R_L = 0$ คือ การดูดซับเกิดผันกลับได้

$0 < R_L < 1$ คือ การดูดซับดี

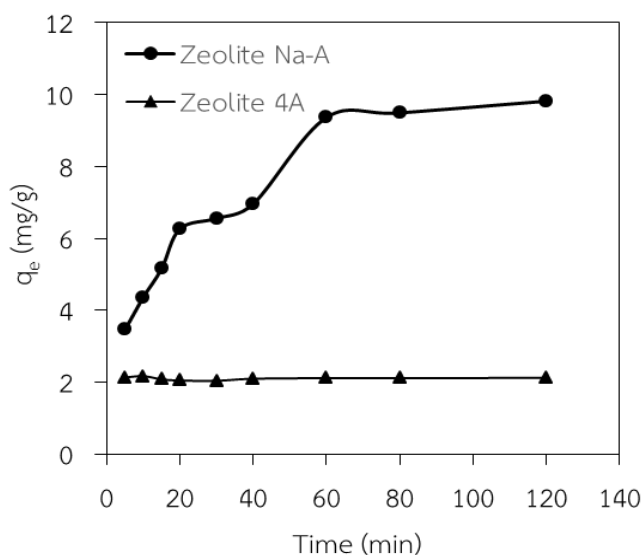
b คือ ค่าความชันจากสมการ Langmuir

ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

1. ผลของระยะเวลาที่ใช้ในการดูดซับ

ความสัมพันธ์ระหว่างระยะเวลาในการดูดซับและความสามารถในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูโดยแปรผันค่าระยะเวลาเท่ากับ 5 10 15 20 30 40 60 80 และ 120 min แสดงดังรูปที่ 3 จากการทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มระยะเวลาช่วงแรกตั้งแต่ 5 ถึง 60 min ซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A (พื้นที่ผิว 52.2 m²/g) มีความสามารถในการดูดซับที่เพิ่มสูงขึ้นได้สูงสุดถึง 9.37 mg/g และเมื่อระยะเวลาผ่านไปหลังจาก 60 min ความสามารถในการดูดซับยังคงเกิดขึ้นแต่เพิ่มขึ้นเล็กน้อยจนเข้าสู่สภาวะสมดุล ทั้งนี้เนื่องจากผลต่างของความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลูกับพื้นที่ผิวของวัสดุดูดซับทำให้เกิดแรงขับเคลื่อน (driving force) เกิดขึ้น โดยช่วงแรกของการดูดซับนั้น มีความเข้มข้นของสีย้อม เมทิลีนบลูที่มากทำให้มวลของสีย้อมเมทิลีนบลูถูกแรงขับเคลื่อนที่มากพามวลของสีย้อมเมทิลีนบลูไปยึดเกาะบนพื้นที่ผิวของตัวดูดซับได้มาก จึงส่งผลให้ระยะเวลาในการดูดซับช่วงเริ่มต้นมีผลอย่างมากต่อความสามารถในการดูดซับสี

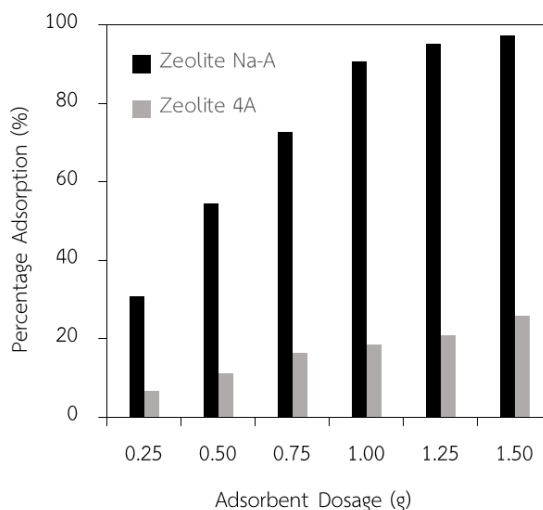
ซ็อมเมทิลีนบลู ทำให้สีซ็อมเมทิลีนบลูถูกดูดซับได้อย่างรวดเร็วในช่วงแรกก่อน 60 min อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับสีซ็อมเมทิลีนบลูของซีโอไลต์มาตรฐาน 4A พบว่า ระยะเวลาในการดูดซับไม่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากพื้นที่ผิวดูดซับของซีโอไลต์มาตรฐาน 4A (พื้นที่ผิว $34.5 \text{ m}^2/\text{g}$) มีพื้นที่น้อยและจำกัด ทำให้ในช่วงระยะเวลาเริ่มต้นเมทิลีนบลูถูกดูดซับไปยังพื้นที่ผิวของตัวดูดซับจนเต็มพื้นที่ผิวดังนั้นเมื่อระยะเวลาผ่านไปซีโอไลต์มาตรฐาน 4A จึงไม่สามารถดูดซับสีซ็อมเมทิลีนบลูเพิ่มได้อีก



รูปที่ 3. ความสัมพันธ์ระหว่างระยะเวลาในการดูดซับกับความสามารถในการดูดซับสีซ็อมเมทิลีนบลู

2. ผลของปริมาณซีโอไลต์

ผลการดูดซับสีซ็อมเมทิลีนบลูเมื่อแปรผันปริมาณซีโอไลต์ Na-A และ 4A เท่ากับ 0.25 0.50 0.75 1.00 1.25 และ 1.50 g โดยมีค่า pH ที่สภาวะปกติของสารละลายสีซ็อมเมทิลีนบลูเท่ากับ 5.47 รูปที่ 4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณวัสดุดูดซับและประสิทธิภาพการดูดซับสีซ็อมเมทิลีนบลู จากการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A และซีโอไลต์มาตรฐาน 4A ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการดูดซับสีซ็อมเมทิลีนบลูเพิ่มขึ้น ซึ่งอธิบายได้ว่าปริมาณซีโอไลต์ที่เพิ่มขึ้นมีสัดส่วนโดยตรงกับพื้นที่ผิวในการดูดซับที่เพิ่มขึ้น ดังนั้นการเพิ่มปริมาณซีโอไลต์จึงมีผลทำให้ร้อยละการกำจัดสีซ็อมเมทิลีนบลูเพิ่มขึ้นตามไปด้วย (Jirekar et al., 2014) เมื่อพิจารณาซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A และซีโอไลต์มาตรฐาน 4A ที่ปริมาณ 1 g จะพบว่าเป็นปริมาณซีโอไลต์ที่สามารถให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสีซ็อมเมทิลีนบลูได้มากถึง 90 และ 18% ตามลำดับ

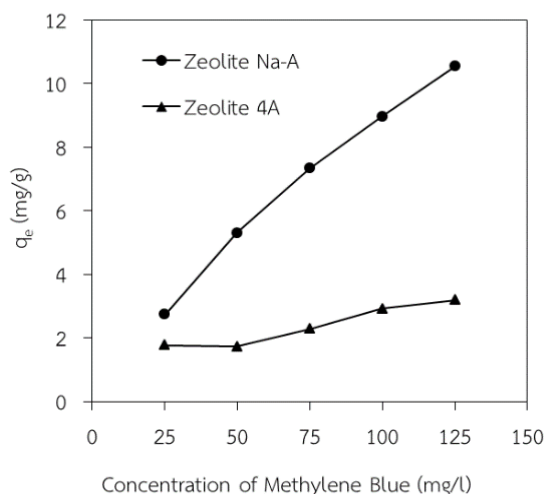


รูปที่ 4. ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณซีโอไลต์กับประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมเมทิลินบลู

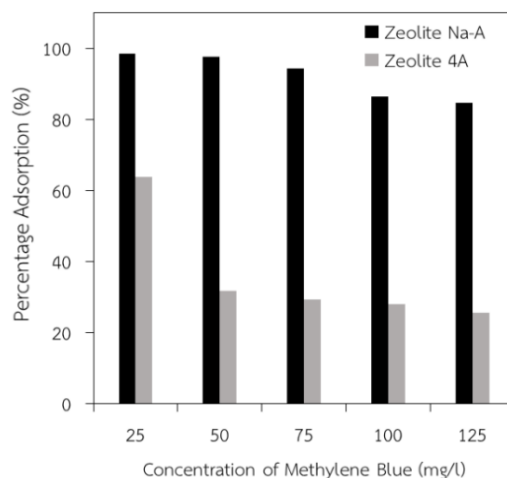
3. ผลความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมเมทิลินบลู

จากผลการดูดซับสีย้อมเมทิลินบลูด้วยซีโอไลต์ทั้งสองชนิดเมื่อทำการแปรผันค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมเมทิลินบลูเท่ากับ 25 50 75 100 และ 125 mg/l ได้ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 5 พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลินบลู ซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A และซีโอไลต์มาตรฐาน 4A มีความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากผลต่างของความเข้มข้นที่มีค่าเพิ่มสูงขึ้นกับพื้นที่ผิวของการดูดซับ ทำให้เกิดแรงขับเคลื่อนในการดูดซับที่ผิวของซีโอไลต์ (AIOthman et al., 2014) อีกทั้งซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A นอกจากจะมีพื้นที่ผิวที่มากกว่าซีโอไลต์มาตรฐาน 4A ยังมีขนาดรูพรุนที่ใหญ่กว่าโมเลกุลของสีย้อมเมทิลินบลู โดยขนาดรูพรุนของซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A และ ซีโอไลต์มาตรฐาน 4A มีขนาดรูพรุนเท่ากับ 12.5 nm และ 3-6 nm ตามลำดับ ซึ่งอาจส่งผลให้โมเลกุลของสีย้อมเมทิลินบลูเกิดการดูดซับภายในรูพรุนได้ โดยที่ความเข้มข้น 125 mg/l ซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A และ ซีโอไลต์มาตรฐาน 4A มีความสามารถในการดูดซับเท่ากับ 10.58 และ 3.18 mg/g ตามลำดับ

เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมเมทิลินบลูของซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A และซีโอไลต์มาตรฐาน 4A (รูปที่ 6) พบว่าที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมเมทิลินบลู 25 50 75 100 และ 125 mg/l ซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A มีประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมเมทิลินบลูที่สูงกว่าซีโอไลต์มาตรฐาน 4A ในทุกค่าของการทดลอง โดยซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A มีค่าเท่ากับ 98.5 97.6 94.2 86.4 และ 84.7% ตามลำดับ สำหรับซีโอไลต์มาตรฐาน 4A มีค่าเท่ากับ 63.8 31.8 29.3 28.1 และ 25.6 % ตามลำดับ ซึ่งพบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้น ประสิทธิภาพในการดูดซับของซีโอไลต์ทั้งสองชนิดมีค่าลดลง เนื่องจากปริมาณซีโอไลต์ที่ใช้ในการดูดซับมีปริมาณเท่าเดิม เมื่อเพิ่มความเข้มข้นทำให้ซีโอไลต์ที่ใช้มีพื้นที่ผิวในการดูดซับไม่เพียงพอกับปริมาณความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลินบลูที่เพิ่มขึ้น



รูปที่ 5. ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นเริ่มต้นกับความสามารถในการดูดซับสีของเมทิลีนบลู



รูปที่ 6. ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและประสิทธิภาพการดูดซับเมทิลีนบลู

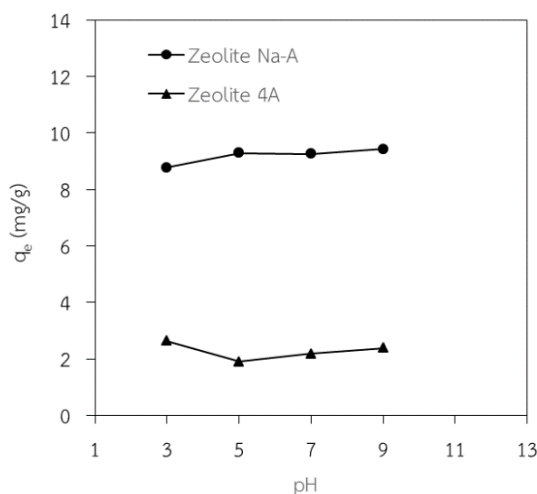
4. ผลของค่า pH ของสีของเมทิลีนบลู

เมื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH เท่ากับ 3 5 7 และ 9 กับความสามารถในการดูดซับสีของเมทิลีนบลู ซึ่งความสามารถในการดูดซับสีของเมทิลีนบลูจะขึ้นกับประจุที่ผิวของวัสดุดูดซับกับประจุของสีเมื่อละลายน้ำ โดยสีของเมทิลีนบลูเป็น cationic dye เมื่อละลายน้ำจะมีประจุบวก จากการศึกษพบว่าความสามารถในการดูดซับสีของเมทิลีนบลูที่ค่า pH ระหว่าง 3 ถึง 9 ของซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A มีค่าความสามารถในการดูดซับระหว่าง 8.78 ถึง 9.42 mg/g และซีโอไลต์มาตรฐาน 4A มีค่าความสามารถในการดูดซับอยู่ในช่วงระหว่าง 1.89 ถึง 2.62 mg/g (รูปที่ 7) ซึ่งเป็นช่วงค่า pH ที่เห็นความแตกต่างของความสามารถในการดูดซับน้อยมาก ทั้งนี้เนื่องจากสภาวะค่า pH ที่ต่ำ ตัววัสดุดูดซับจะมีประจุบวกจากไฮโดรเจนไอออน (H^+) ปริมาณมากมาเกาะบนผิว ซึ่งจะชอบดูดซับสารปนเปื้อนที่เป็นประจุลบ แต่ในการศึกษครั้งนี้สีของเมทิลีนบลูมีสภาพที่เป็นสีของ cationic dye จึงทำให้ความสามารถในการดูดซับสีของเมทิลีนบลูใกล้เคียงกันในทุกช่วงค่า pH ที่ทำการศึกษา

5. ไอโซเทอมของการดูดซับสีของเมทิลีนบลู

การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับสีของเมทิลีนบลูด้วยซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A และซีโอไลต์มาตรฐาน 4A เป็นการหาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสีของเมทิลีนบลูที่ถูกดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักของซีโอไลต์และอธิบายลักษณะการดูดซับสีของเมทิลีนบลูของซีโอไลต์ที่มีความเข้มข้นของเมทิลีนบลูเริ่มต้นอยู่ในช่วง 25-125 mg/L พบว่าเมื่อพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ของสมการถดถอยเชิงเส้น (linear regression correlation: R^2) การดูดซับสีของเมทิลีนบลูสอดคล้องกับสมการของ Langmuir มากกว่า Freundlich (รูปที่ 8-11) โดยซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A และซีโอไลต์มาตรฐาน 4A มีความสามารถในการดูดซับสีของเมทิลีนบลูได้สูงสุด (q_m) เท่ากับ 40.67 และ 7.85 mg/g

ตามลำดับ ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A มีความสามารถในการดูดซับได้ดีกว่าซีโอไลต์มาตรฐาน 4A ถึง 5 เท่า ทั้งนี้เป็นผลมาจากพื้นที่ผิวดูดซับของซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A ที่มีพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนมากถึง $52.2 \text{ m}^2/\text{g}$ และ 12.5 nm ตามลำดับ (Wongwichien et al., 2014) ซึ่งมากกว่าซีโอไลต์มาตรฐาน 4A ที่มีพื้นที่ผิวดูดซับและขนาดรูพรุนเพียง $34.5 \text{ m}^2/\text{g}$ และ $3-6 \text{ nm}$ ตามลำดับ (Tantuan, 2013)

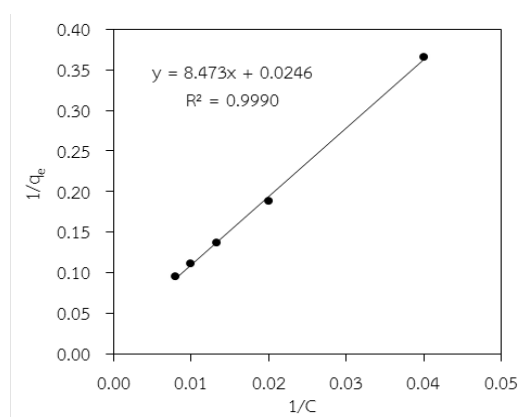


รูปที่ 7. ความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH กับความสามารถในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู

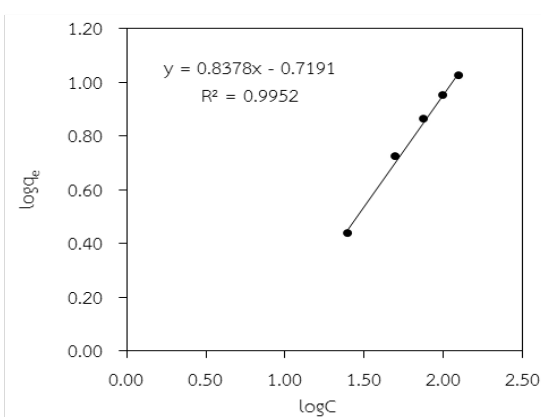
เมื่อพิจารณาค่า $1/n$ ของสมการ Freundlich พบว่า ซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A และซีโอไลต์มาตรฐาน 4A มีค่า $1/n$ เท่ากับ 0.838 และ 0.692 ตามลำดับ ซึ่งมีค่าน้อยกว่า 1 อธิบายได้ว่าวัสดุดูดซับทั้ง 2 ชนิดนี้เป็นวัสดุดูดซับที่มีพื้นที่ผิวดูดซับที่จำกัด ซึ่งมีความสอดคล้องกับกลไกการดูดซับแบบพื้นผิวชั้นเดียวของสมการ Langmuir ไม่มีการซ้อนทับกัน (monolayer adsorbed model) พื้นที่ว่างบนผิวของวัสดุดูดซับจับกับโมเลกุลสารได้เพียง 1 โมเลกุล ถ้าพิจารณาค่า n หรือค่าความแรงของการดูดซับ (adsorption intensity) จะพบว่าซีโอไลต์ทั้ง 2 ชนิดนี้มีค่า n อยู่ในช่วง 1-10 นั้นแสดงถึงมีการดูดซับที่ดี นอกจากนี้สมการ Langmuir สามารถแสดงปัจจัยของการแยกหรือค่าตัวแปรที่สภาวะสมดุล (R_L) ของ ซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A และซีโอไลต์มาตรฐาน 4A มีค่า R_L เท่ากับ 0.781 และ 0.641 ตามลำดับ โดยทฤษฎีค่า R_L ที่มีค่าอยู่ระหว่าง 0 ถึง 1 จัดได้ว่าเป็นซีโอไลต์มีความสามารถในการดูดซับที่ดีเช่นกัน

จากการศึกษาความสามารถการดูดซับของสีย้อมเมทิลีนบลูโดยทำการเปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์ต่าง ๆ ของซีโอไลต์ที่ทำการศึกษากับวัสดุดูดซับชนิดอื่น ๆ (ตารางที่ 1) พบว่าความสามารถในการดูดซับขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุดูดซับซีโอไลต์สังเคราะห์จากวัสดุดูดซับจากธรรมชาติ และถ่านกัมมันต์ ซึ่งพบว่าซีโอไลต์สังเคราะห์จากวัสดุดูดซับธรรมชาติเป็นวัสดุดูดซับที่มีความสามารถในการดูดซับได้น้อยที่สุด สำหรับวัสดุดูดซับประเภทที่เป็นถ่านกัมมันต์จะมีความสามารถในการดูดซับได้ค่อนข้างสูง เนื่องจากการผ่านกระบวนการกระตุ้นด้วยสารเคมี

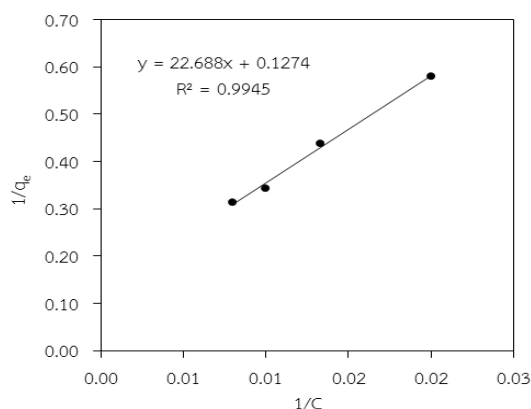
ทำให้มีพื้นที่ผิวในการดูดซับสูง อาจเนื่องจากระบวนการผลิตและเทคนิคที่ต่างกันรวมถึงสภาวะการกระตุ้นที่ต่างกัน และเมื่อทำการเปรียบเทียบกับซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A ซึ่งเป็นวัสดุดูดซับที่เหมือนกันแต่สังเคราะห์ขึ้นโดยผ่านกระบวนการใช้คลื่นไมโครเวฟทำให้วัสดุดูดซับชนิดนี้มีพื้นที่ผิวดูดซับสูงถึง $173 \text{ m}^2/\text{g}$ (Sapawe et al., 2013) ทั้งที่เป็นวัสดุดูดซับชนิดเดียวกัน จึงเห็นได้ว่าวัสดุดูดซับที่มีกลไกการดูดซับที่แตกต่างกัน รวมทั้งกระบวนการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน ทำให้มีความสามารถในการดูดซับสูงสุด (q_m) ที่แตกต่างกันออกไปอย่างเห็นได้ชัด อย่างไรก็ตามในการศึกษาครั้งนี้กล่าวได้ว่าซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A ที่สังเคราะห์จากตะกอนประปา มีประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูได้ดีกว่าซีโอไลต์มาตรฐาน 4A พฤติกรรมการดูดซับเป็นรูปแบบเฉพาะของสีย้อมกับชนิดวัสดุดูดซับ ซึ่งได้จากการทดลองการดูดซับที่สภาวะเหมาะสมเท่านั้น โดยพิจารณาจากค่าสหสัมพันธ์ของสมการถดถอยเชิงเส้น



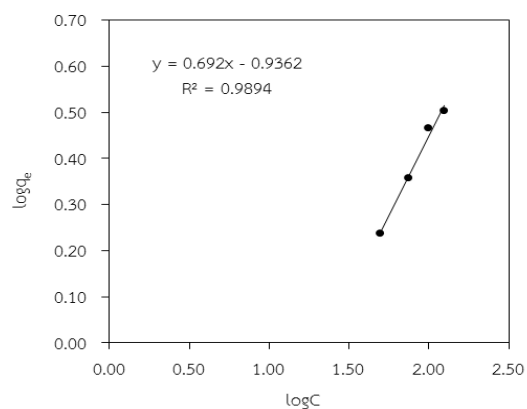
รูปที่ 8. ไอโซเทอมของ Langmuir ของซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A



รูปที่ 9. ไอโซเทอมของ Freundlich ของซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A



รูปที่ 10. ไอโซเทอม Langmuir ของซีโอไลต์มาตรฐาน 4A



รูปที่ 11. ไอโซเทอม Freundlich ของซีโอไลต์มาตรฐาน 4A

ตารางที่ 1. การเปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับของไอโซเทอมของวัสดุดูดซับชนิดต่าง ๆ

Adsorbent dosage	Surface area	Langmuir isotherm				Freundlich isotherm			References
	(m ² /g)	q _m (mg/g)	K _L	R ²	R _L	1/n	K _F	R ²	
Na-A	52.2	40.67	0.003	0.9990	0.781	0.838	0.191	0.9952	This study
4A	34.5	7.85	0.006	0.9945	0.641	0.692	0.116	0.9894	This study
Microwave of Na-A	173	64.80	0.030	0.9990	0.219	0.450	6.550	0.9750	(Sapawe et al., 2013)
Activated carbon from <i>Ficus carica</i>	-	47.62	0.040	0.9970	0.050 - 0.350	0.398	5.690	0.9500	(Pathania et al., 2017)
Activated carbon from palm trees	-	128.89	966.4	0.990	-	0.300	36.150	0.9270	(AlOthman et al., 2014)

สรุปผลการทดลอง

การศึกษาความสามารถในการดูดซับสีข้อมเมทิลีนบลูด้วยซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A และซีโอไลต์มาตรฐาน 4A โดยศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ ได้แก่ ระยะเวลาที่ใช้ในการดูดซับ ปริมาณซีโอไลต์ ความเข้มข้นของสีข้อมเมทิลีนบลู และค่า pH พบว่าระยะเวลาที่เหมาะสมในการดูดซับเท่ากับ 60 min ปริมาณซีโอไลต์ 1 g ซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A และซีโอไลต์มาตรฐาน 4A ให้ประสิทธิภาพในการดูดซับ 90 และ 18% ตามลำดับความสามารถในการดูดซับที่ pH ในช่วงระหว่าง 3 ถึง 9 ของซีโอไลต์แต่ละชนิดมีค่าใกล้เคียงกัน จากการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับของซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A และซีโอไลต์มาตรฐาน 4A สอดคล้องกับไอโซเทอม Langmuir โดยมีความสามารถในการดูดซับสีข้อมเมทิลีนบลูได้สูงสุดเท่ากับ 40.67 และ 7.85 mg/g ตามลำดับ ซีโอไลต์สังเคราะห์ Na-A มีความสามารถในการดูดซับสีข้อมเมทิลีนบลูได้สูงกว่าซีโอไลต์มาตรฐาน 4A ถึง 5 เท่า การเลือกวัสดุดูดซับที่เหมาะสม เป็นการช่วยลดปริมาณสีจากน้ำเสียของอุตสาหกรรมสิ่งทอและฟอกย้อมที่ปล่อยลงสู่แหล่งน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพเพิ่มมากขึ้น

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนเครื่องมือและสารเคมี จากภาควิชาเทคโนโลยีวิศวกรรมโยธาและสิ่งแวดล้อม วิทยาลัยเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ และขอขอบคุณบริษัท ไทยซิลิเกตเคมีคอล จำกัด ที่ให้ความอนุเคราะห์สารซีโอไลต์มาตรฐาน 4A ที่ใช้ในการวิจัยครั้งนี้

เอกสารอ้างอิง

- AlOthman, Z. A., Habila, M. A., Ali, R., Ghafar, A. A. & Hassouna, M. S. E. (2014). Valorization of two waste streams into activated carbon and studying its adsorption kinetics, equilibrium isotherms and thermodynamics for methylene blue removal. *Arabian Journal of Chemistry*, 7(6), 1148-1158. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.05.007>
- Arias, M., López, E., Nuñez, A., Rubinos, D., Soto, B., Barral, M. T. et al. (1999). Adsorption of methylene blue by red mud, an oxide-rich byproduct of bauxite refining. In J. Berthelin, P. M. Huang, J.-M. Bollag & F. Andreux (Eds.), *Effect of Mineral-Organic-Microorganism Interactions on Soil and Freshwater Environments* pp. 361-365. Boston: Springer.
- EL-Mekkawi, D. M., Ibrahim, F. A. & Selim, M. M. (2016). Removal of methylene blue from water using zeolites prepared from Egyptain kaolin collected from different sources. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2), 1417-1422. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.01.007>
- Jirekar, D. B., Pathan, A. A. & Farooqui, M. (2014). Adsorption studies of methylene blue dye from aqueous solution onto *Phaseolus aureus* biomaterials. *Oriental Journal of Chemistry*, 30(3), 1263-1269.
- Pathania, D., Sharma, S. & Singh, P. (2017). Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast. *Arabian Journal of Chemistry*, 10(1), S1445-S1451. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.04.021>
- Sapawe, N., Jalil, A. A., Triwahyono, S., Shah, M. I. A., Jusoh, R., Salleh, N. F. M. et al. (2013). Cost-effective microwave rapid synthesis of zeolite NaA for removal of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, 229, 388-398. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.005>
- Sun, D., Zhang, X., Wu, Y. & Liu, X. (2010). Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3), 335-342. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.015>
- Tantuan, P. (2013). *Adsorption of carbon dioxide and nitrogen in the mixture of synthetic gas on standard zeolite 4A* (M.S. Thesis) Department of Environmental Science, Silpakorn University, Bangkok. (in Thai)
- Wongwichien, J., Asavapisit, S. & Sombatsompop, K. (2014). Synthesis and use of zeolite Na-A from waste sludge of water treatment plant ammonium removal. *Chiang Mai Journal of Science*, 41(5.2), 1262-1273.