

การศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการดูดซับเมทิลีนบลู
ด้วย MCM-41 ที่ผ่านการดัดแปรด้วยเอทิลอะซิเตต
โดยใช้การออกแบบการทดลองแบบแฟคทอเรียลเต็มรูป

Study of Factors Affecting Methylene Blue Adsorption on
Ethyl Acetate-Modified MCM-41 Using Full Factorial Design

ชวิศา เชื้อแป้น พรสวรรค์ อัสวแสงรัตน์

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ทำการดัดแปร MCM-41 ด้วยเอทิลอะซิเตตเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับเมทิลีนบลูโดยเติมเอทิลอะซิเตตที่อัตราส่วน EtAc:SiO₂ เท่ากับ 1.88 2.50 3.77 5.63 และ 7.54 พบว่าที่อัตราส่วน EtAc:SiO₂ เท่ากับ 2.50 สามารถดูดซับเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 25 ppm ได้สูงสุดถึง 19.12 มิลลิกรัมต่อกรัมตัวดูดซับ เมื่อเทียบกับที่อัตราส่วนอื่นๆ จากนั้นปรับเปลี่ยนปริมาณสารก่อโครงสร้าง CTAB:SiO₂ ที่อัตราส่วน 0.33 และ 1.24 พบว่าความสามารถในการดูดซับเมทิลีนบลูต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญ ดังนั้นจึงใช้ตัวดูดซับ MCM-41 (CTAB 0.33 EtAc 2.5) ในการศึกษาอิทธิพลของปัจจัยที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับเมทิลีนบลู (q) ได้แก่ ความเข้มข้นของเมทิลีนบลู ([MB]) ค่า pH (pH) เวลา (time) และอุณหภูมิ (Temp) โดยใช้การออกแบบการทดลองแบบแฟคทอเรียลเต็มรูปและใช้ซอฟต์แวร์ Minitab พบว่าผลกระทบหลักคือ [MB] pH และ Temp ผลกระทบร่วมคือ [MB]*pH และ pH*Temp ปัจจัยที่มีผลกระทบต่อค่า q เรียงตามลำดับความสำคัญคือ [MB], pH, [MB]*pH, Temp และ pH*Temp ตามลำดับ และสามารถหาแบบจำลองการถดถอยและแบบจำลองที่ลดรูปของ q ได้

คำสำคัญ: การดูดซับ, MCM-41, เมทิลีนบลู, การออกแบบการทดลอง

Abstract

This research aims to modify MCM-41 using ethyl acetate to increase methylene blue adsorption efficiency by varying molar ratios of EtAc:SiO₂ were 1.88, 2.50, 3.77, 5.63, and 7.54, respectively. Among molar ratios were studied, EtAc:SiO₂ = 2.50 adsorbed the highest amount of methylene blue (25 ppm initial concentration) i.e. 19.12 mg/g adsorbent. Molar ratios of CTAB:SiO₂ were varied from 0.33 and 1.24. However, it was found CTAB:SiO₂ did not insignificantly affect methylene blue adsorption capacities. Then MCM-41 (CTAB 0.33 EtAc 2.5) was studied factors affecting methylene blue adsorption capacities (q), such as concentration of methylene blue ([MB]), pH, time, and temperature (Temp), were also investigated using full factorial design with Minitab. The results showed that main effect of factors were [MB], pH and Temp, and second-order interaction were [MB]*pH and pH*Temp. The importance of

factors affected to q in the following order, i.e. [MB], pH, [MB]*pH, Temp, and pH*Temp, respectively. Regression models for q were developed and the adequacy of the reduced model was also examined.

Keywords : adsorption, MCM-41, methylene blue, experimental design

1. บทนำ

ปัญหาน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อมสีเป็นปัญหาที่ต้องได้รับการแก้ไขอย่างยิ่ง เนื่องจากใช้น้ำในกระบวนการผลิตเกือบทุกขั้นตอน และมักจะมีสีข้อมตกค้างอยู่ในน้ำทิ้งทำให้น้ำมีสีที่ไม่พึงประสงค์และอาจส่งกลิ่นเหม็น หากโรงงานอุตสาหกรรมปล่อยน้ำเสียลงสู่แหล่งน้ำสาธารณะโดยไม่มีการบำบัดจะส่งผลกระทบต่อสุขภาพของมนุษย์และสิ่งแวดล้อมเป็นอย่างมาก จึงจำเป็นต้องมีการบำบัดน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมก่อนปล่อยลงสู่แหล่งน้ำ [1]

เมทิลีนบลูเป็นสีเบสิก (Basic Dyes) ที่ละลายในน้ำได้ดีทำให้กำจัดออกจากน้ำเสียได้ยาก หากเข้าสู่ร่างกายในปริมาณที่มากจะก่อให้เกิดอันตราย เช่น เกิดการระคายเคืองต่อผิวหนัง หัวใจเต้นเร็วผิดปกติ หายใจลำบาก เป็นต้น [2] ดังนั้นจึงควรกำจัดสีข้อมในน้ำเสียก่อนปล่อยลงสู่แหล่งน้ำ กระบวนการในการกำจัดสีข้อมที่น่าสนใจวิธีหนึ่งคือการดูดซับ (Adsorption) ซึ่งมีข้อดีคือ ไม่ต้องการเติมสารเคมีลงไปในน้ำเสีย ใช้เงินลงทุนน้อย ใช้เวลาในการบำบัดไม่นานนัก ใช้สถานที่ไม่มากนัก สามารถดำเนินการได้ที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศ [3]

MCM-41 เป็นวัสดุ mesoporous molecular sieve ชนิดหนึ่ง ที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากที่จะนำมาเป็นตัวดูดซับ (Adsorbent) เนื่องจากมีการกระจายขนาดรูพรุนแคบสามารถปรับขนาดของรูพรุนได้ในช่วง 1.5-10 นาโนเมตร ปริมาตรรูพรุนขนาดใหญ่มากกว่า 0.6 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม พื้นที่ผิวสูงถึง 700-1500 ตารางเมตรต่อกรัม สามารถเกิดปฏิกิริยาที่พื้นผิวได้สูง สามารถดัดแปรสมบัติบนพื้นผิวได้ [3] การดัดแปร MCM-41 มีหลากหลายวิธี เช่น การเติมสารอินทรีย์ที่ช่วยเพิ่มขนาดรูพรุน [4] แต่วิธีดังกล่าวสามารถเพิ่มขนาดรูพรุนได้เพียงเล็กน้อย

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงทำการดัดแปร MCM-41 ด้วยเอทิลอะซิเตตเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับเมทิลีนบลู โดยเอทิลอะซิเตตทำหน้าที่เป็นสารก่ออิมัลชันที่ดัด

แปรให้ตัวดูดซับมีรูพรุน 2 ขนาดในโครงสร้างเดียวกัน และศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับเมทิลีนบลู โดยใช้การออกแบบการทดลองแบบแฟคทอเรียลเต็มรูปแบบ

2. การทดลอง

2.1 การสังเคราะห์ตัวดูดซับ

2.1.1 การสังเคราะห์ตัวดูดซับ MCM-41

ชั่ง Hexadecyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) 4.5 กรัม ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่น 90 กรัม ปั่นกวน 4 ชั่วโมง จากนั้นเติมโซเดียมซิลิเกต 17.5 มิลลิลิตร ปรับค่า pH ประมาณ 10 ด้วยกรดซัลฟิวริก ปั่นกวนที่อุณหภูมิห้อง 2 ชั่วโมง เทสารละลายใส่ลงใน Teflon-lined autoclave และนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส 72 ชั่วโมง จากนั้นนำสารมากรองและล้างด้วยน้ำกลั่นจนค่า pH เท่ากับ 7 นำไปอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส 12 ชั่วโมง และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส 6 ชั่วโมง

2.1.2 การสังเคราะห์ตัวดูดซับ MCM-41 ที่ดัดแปรด้วยเอทิลอะซิเตต

องค์ประกอบในการสังเคราะห์คือ $1\text{SiO}_2:1\text{Na}_2\text{O}:1.24\text{CTAB}:x\text{EtAc}$ ซึ่งโซเดียมซิลิเกต 100 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์พลาสติกขนาด 250 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่นไฮดรอกไซด์ 25.62 กรัม ปั่นกวนจนสารละลาย ซึ่งสารละลายที่เตรียมได้ 4.6 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่น 35 กรัม ปั่นกวนจนสารละลาย (สารละลาย A) เตรียมสารละลาย B โดยชั่ง CTAB 4.66 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่น 34 กรัม ปั่นกวนที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียสจนสารละลาย ก่อๆ เติมน้ำกลั่น A ลงในสารละลาย B พร้อมปั่นกวน จากนั้นเติมเอทิลอะซิเตตที่อัตราส่วนต่างๆ ($x=1.88\ 2.50\ 3.77\ 5.63$ และ 7.54) ปั่นกวน 30 วินาที เทสารละลายใส่ลงใน

Teflon-lined autoclave ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง 5 ชั่วโมง และนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส 48 ชั่วโมง จากนั้นนำสารมากรองและล้างด้วยน้ำกลั่นจนค่า pH เท่ากับ 7 นำไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส 12 ชั่วโมง และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 540 องศาเซลเซียส 3 ชั่วโมง และทำการสังเคราะห์สารใหม่โดยปรับเปลี่ยนอัตราส่วน CTAB จาก 1.24 เป็น 0.33

2.2 การวิเคราะห์ลักษณะของตัวดูดซับ

วิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวดูดซับโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction: XRD) และวิเคราะห์ขนาดรูพรุนของตัวดูดซับโดยใช้บีอีที (Brunauer-Emmett-Teller: BET)

2.3 การหาความสามารถในการดูดซับเมทิลีนบลู

ชั่งตัวดูดซับที่สังเคราะห์ได้ 0.05 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร เติมน้ำละลายเมทิลีนบลูเข้มข้น 25 ppm ปริมาตร 50 มิลลิลิตร นำขวดรูปชมพู่ไปเขย่าที่ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายมาเหวี่ยงแยกตัวดูดซับที่ความเร็วรอบ 3500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที วัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายด้วยเครื่อง Visible Spectrophotometer และทำการทดลองซ้ำ 2 ครั้ง คำนวณหาปริมาณเมทิลีนบลูที่ถูกดูดซับดังสมการที่ (1) [1]

$$q_t = \left[\frac{c_0 - c_t}{m} \right] \times \frac{V}{1000} \quad (1)$$

เมื่อ q_t คือ ความสามารถในการดูดซับเมทิลีนบลูที่เวลาใดๆ (มิลลิกรัมต่อกรัมตัวดูดซับ) c_0 และ c_t คือ ความเข้มข้นของเมทิลีนบลูเริ่มต้นและที่เวลาใดๆ ตามลำดับ (มิลลิกรัมต่อลิตร) m คือ น้ำหนักตัวดูดซับ (กรัม) และ V คือ ปริมาตรของสารละลายเมทิลีนบลูที่ใช้ในการดูดซับ (มิลลิลิตร)

2.4 การออกแบบการทดลอง

2.4.1 การทดลองแบบแฟกทอเรียลเต็มรูปแบบ 2 ระดับ

ในงานวิจัยนี้จะศึกษาปัจจัย 4 ปัจจัย คือ ความเข้มข้นของเมทิลีนบลู ค่า pH เวลา และอุณหภูมิที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับเมทิลีนบลู (q) โดยใช้การ

ทดลองแบบแฟกทอเรียลเต็มรูปแบบ ทำการทดลองซ้ำ 2 ครั้ง ที่ระดับนัยสำคัญ 5% โดยใช้ซอฟต์แวร์ Minitab แสดงดังตารางที่ 1 โดยเลือกใช้ตัวดูดซับที่มีความสามารถในการดูดซับเมทิลีนบลูสูงสุด

ตารางที่ 1 ปัจจัยและระดับของการออกแบบการทดลองแบบแฟกทอเรียลเต็มรูปแบบ

ปัจจัย	หน่วย	ระดับ	
		สูง (+1)	ต่ำ (-1)
ความเข้มข้นของเมทิลีนบลู, [MB]	Mg/l	45	25
ค่า pH, pH	-	10	4
เวลา, time	min	90	60
อุณหภูมิ, Temp	°C	55	35

2.4.2 การวิเคราะห์การถดถอย

การวิเคราะห์การถดถอยเชิงพหุสอดคล้องกับรูปแบบฟังก์ชัน first-order response [5]

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{j < i} \sum \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2)$$

เมื่อ β_0 , β_i และ β_{ij} คือค่าสัมประสิทธิ์การถดถอยที่จุดตัด ค่าสัมประสิทธิ์เชิงเส้นและค่าสัมประสิทธิ์ของความสัมพันธ์ร่วมตามลำดับ x_i และ x_j คือตัวแปรอิสระใน coded units และ ε คือค่าความคลาดเคลื่อน

2.4.3 การตรวจสอบความเหมาะสมของแบบจำลอง

ตรวจสอบความเหมาะสมของแบบจำลองการถดถอยโดยการวิเคราะห์ความแปรปรวน (ANOVA) ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R^2) ANOVA ที่มีนัยสำคัญของการถดถอยหาได้จากความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรตอบสนองและตัวแปรถดถอยผ่านการทดสอบทางสถิติฟิชเชอร์ (F-test) R^2 มีค่า 0-1 ดังสมการ [5]

$$R^2 = \frac{SST - SSE}{SST} = 1 - \left(\frac{SSE}{SST} \right) \quad (3)$$

เมื่อ SST และ SSE เป็นผลรวมกำลังสองและผลรวมกำลังสองของค่าผิดพลาดตามลำดับ

3. ผลการทดลอง

3.1 ผลการสังเคราะห์ตัวดูดซับ MCM-41 ที่ดัดแปรด้วยเอทิลอะซิเตตที่อัตราส่วนต่างๆ

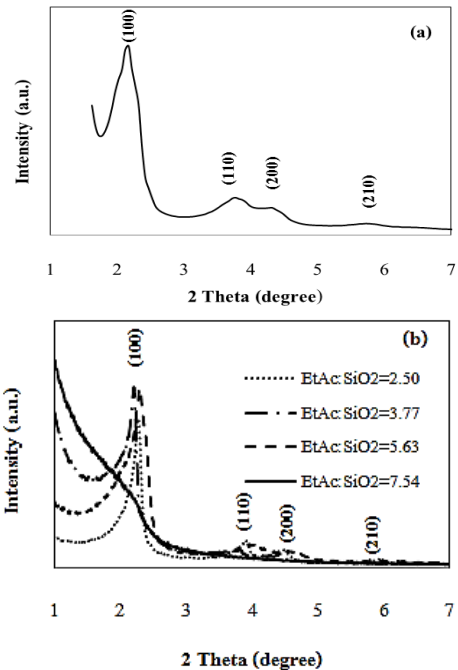
ผลการสังเคราะห์ตัวดูดซับที่เติมเอทิลอะซิเตตที่อัตราส่วน EtAc:SiO₂ เท่ากับ 1.88 2.50 3.77 5.63 และ

7.54 แสดงดังตารางที่ 2 พบว่าอัตราส่วน EtAc:SiO₂ เท่ากับ 1.88 สารไม่เกิดการตกตะกอน เนื่องจากปริมาณเอทิลอะซิเตตน้อยเกินไป เมื่อเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเป็นกรดอะซิติกและเอทานอลส่งผลให้ค่า pH ลดลงเล็กน้อย ไม่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ MCM-41 ซึ่งค่า pH ที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ MCM-41 อยู่ในช่วง 8-11 [3, 6] ส่วนที่อัตราส่วนอื่นๆ สารที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว

ตารางที่ 2 ผลการสังเคราะห์ MCM-41 ที่คัดแปรด้วยเอทิลอะซิเตตที่อัตราส่วนต่างๆ

EtAc:SiO ₂	ค่า pH ที่ 5 ชั่วโมง	ค่า pH หลังจาก 2 วัน	ลักษณะสารที่สังเคราะห์ได้
1.88	12.78	12.05	สารไม่เกิดการตกตะกอน
2.50	10.67	10.11	ของแข็งสีขาว
3.77	9.20	6.07	ของแข็งสีขาว
5.63	8.74	5.78	ของแข็งสีขาว
7.54	7.44	5.44	ของแข็งสีขาว

เมื่อวิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวดูดซับด้วยเทคนิค XRD แสดงดังรูปที่ 1 พบว่า MCM-41 ปรากฏฟลักหลักที่มุม 2θ เท่ากับ 2.18 องศา ตรงกับระนาบ (100) ซึ่งแสดงถึงการจัดเรียงตัวของผลึกอย่างเป็นระเบียบภายในตัวดูดซับ และปรากฏฟลักขนาดเล็กที่มุม 2θ เท่ากับ 3.78 และ 4.33 องศา ซึ่งตรงกับระนาบ (110) และ (200) ตามลำดับ [7] สำหรับ MCM-41 ที่คัดแปรด้วยเอทิลอะซิเตตที่อัตราส่วน EtAc:SiO₂ เท่ากับ 2.50 3.77 และ 5.63 ปรากฏฟลักที่ระนาบเดียวกัน แสดงให้เห็นว่าสารที่สังเคราะห์ได้นั้นคือ MCM-41 ที่มีลักษณะโครงสร้างผลึกมีการจัดเรียงตัวแบบหกเหลี่ยม (Hexagonal) ส่วนที่อัตราส่วน EtAc:SiO₂ เท่ากับ 7.54 ไม่ปรากฏฟลักใดๆ แสดงว่าที่อัตราส่วนนี้สารที่สังเคราะห์ได้ไม่ได้สร้างตัวเป็น MCM-41 เนื่องจากค่า pH ที่ใช้ในการสังเคราะห์ไม่เหมาะสม [3] ดังนั้นที่อัตราส่วน EtAc:SiO₂ เท่ากับ 2.50 จึงเป็นอัตราส่วนที่ใช้ปริมาณเอทิลอะซิเตตน้อยที่สุดและยังคงเป็น MCM-41 อยู่



รูปที่ 1 กราฟ XRD ของตัวดูดซับ (a) MCM-41 และ (b) MCM-41 ที่คัดแปรด้วยเอทิลอะซิเตตที่อัตราส่วนต่างๆ

3.2 ผลการดูดซับเมทิลีนบลูของตัวดูดซับ MCM-41 และ MCM-41 ที่คัดแปรด้วยเอทิลอะซิเตตที่อัตราส่วนต่างๆ

ความสามารถในการดูดซับเมทิลีนบลูความเข้มข้น 25 ppm เวลา 1 ชั่วโมง อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียสของ MCM-41 และ MCM-41 ที่คัดแปรด้วยเอทิลอะซิเตตที่อัตราส่วนต่างๆ แสดงดังตารางที่ 3 พบว่า MCM-41 ที่อัตราส่วน EtAc:SiO₂ เท่ากับ 2.50 สามารถดูดซับเมทิลีนบลูได้สูงที่สุดถึง 19.12 มิลลิกรัมต่อกกรัมตัวดูดซับ

ตารางที่ 3 ความสามารถในการดูดซับเมทิลีนบลูของ MCM-41 และ MCM-41 ที่คัดแปรด้วยเอทิลอะซิเตตที่อัตราส่วนต่างๆ

ตัวดูดซับ	q (mg/g)		
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย
MCM-41	17.97	18.14	18.06
MCM-41 (EtAc:SiO ₂ =2.50)	18.94	19.30	19.12
MCM-41 (EtAc:SiO ₂ =3.77)	17.87	17.79	17.83
MCM-41 (EtAc:SiO ₂ =5.63)	17.36	17.42	17.39

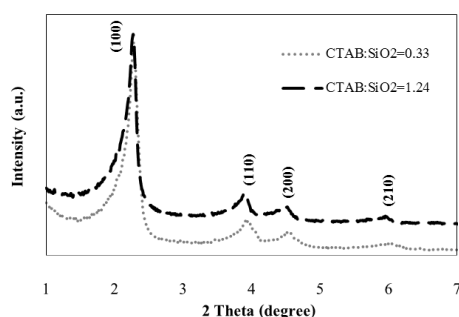
3.3 ผลการสังเคราะห์ MCM-41 (EtAc:SiO₂=2.50) ที่เติม CTAB ที่อัตราส่วนต่างๆ

ผลการสังเคราะห์ MCM-41 ที่เติมเอทิลอะซิเตตที่อัตราส่วน 2.50 เติม CTAB:SiO₂ ที่อัตราส่วน 0.33 และ

1.24 แสดงดังตารางที่ 4 พบว่าค่า pH ในการสังเคราะห์มีค่าใกล้เคียงกัน และสารที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD แสดงดังรูปที่ 2 พบว่าปรากฏพิคที่ระนาบเดียวกัน แสดงให้เห็นว่าการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของ CTAB ไม่ส่งผลต่อโครงสร้างของตัวดูดซับ

ตารางที่ 4 ผลการสังเคราะห์ MCM-41 ($\text{EtAc}:\text{SiO}_2=2.50$) ที่เติม CTAB: SiO_2 ที่อัตราส่วน 0.33 และ 1.24

CTAB: SiO_2	ค่า pH ที่ 5 ชั่วโมง	ค่า pH หลังจาก 2 วัน	ลักษณะสารที่สังเคราะห์ได้
0.33	10.67	10.11	ของแข็งสีขาว
1.24	10.65	10.17	ของแข็งสีขาว



รูปที่ 2 กราฟ XRD ของ MCM-41 ($\text{EtAc}:\text{SiO}_2=2.50$) ที่เติม CTAB: SiO_2 ที่อัตราส่วน 0.33 และ 1.24

3.4 ผลการดูดซับเมทิลีนบลูของตัวดูดซับ MCM-41 ($\text{EtAc}:\text{SiO}_2=2.50$) ที่เติม CTAB ที่อัตราส่วนต่างๆ

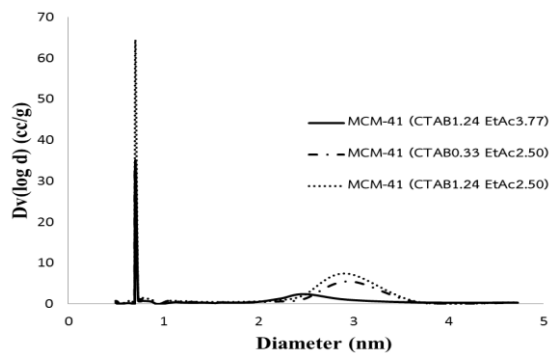
ความสามารถในการดูดซับเมทิลีนบลูของ MCM-41 ($\text{EtAc}:\text{SiO}_2=2.50$) ที่ปรับเปลี่ยนอัตราส่วน CTAB: SiO_2 จาก 1.24 เป็น 0.33 แสดงดังตารางที่ 5 พบว่าความสามารถในการดูดซับเมทิลีนบลูต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญ ดังนั้นที่อัตราส่วน CTAB: SiO_2 เท่ากับ 0.33 จึงเป็นอัตราส่วนที่ใช้ปริมาณสารก่อโครงสร้างน้อยที่สุดและดูดซับเมทิลีนบลูได้สูงที่สุด

ตารางที่ 5 ความสามารถในการดูดซับเมทิลีนบลูของ MCM-41 ($\text{EtAc}:\text{SiO}_2=2.50$) ที่เติม CTAB: SiO_2 ที่อัตราส่วน 0.33 และ 1.24

ตัวดูดซับ	q (mg/g)		
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย
MCM-41 (CTAB: $\text{SiO}_2=0.33$)	19.89	19.77	19.83
MCM-41 (CTAB: $\text{SiO}_2=1.24$)	18.94	19.30	19.12

3.5 ผลการวิเคราะห์ขนาดรูพรุนของตัวดูดซับโดยเทคนิคบีอีที

การคัดแปร MCM-41 ด้วยเอทิลอะซิเตตจะคัดแปรให้ตัวดูดซับมีรูพรุน 2 ขนาดในโครงสร้างเดียวกัน คือ รูพรุนขนาดเล็กและรูพรุนขนาดใหญ่ โดยเอทิลอะซิเตตจะช่วยเร่งการเกิดปฏิกิริยาคอนเดนเซชันของอนุภาคซิลิกา ส่งผลให้รูพรุนที่เกิดจากช่องว่างระหว่างอนุภาคซิลิกา มีขนาดใหญ่ขึ้น รูพรุนขนาดเล็กที่เกิดขึ้นสามารถเกิดอันตรกิริยา (Interaction) ระหว่างตัวดูดซับกับโมเลกุลของตัวถูกดูดซับ ขณะที่รูพรุนขนาดใหญ่จะเพิ่มความเร็วในการเคลื่อนที่ของโมเลกุลตัวถูกดูดซับ [4] เปรียบเทียบขนาดรูพรุนของตัวดูดซับ 3 ตัว คือ MCM-41 (CTAB 1.24 EtAc 3.77) MCM-41 (CTAB 1.24 EtAc 2.50) และ MCM 41 (CTAB 0.33 EtAc 2.50) ด้วยเทคนิคบีอีที การกระจายขนาดรูพรุนของตัวดูดซับแสดงดังรูปที่ 3 จากรูปพบว่า MCM-41 (CTAB 1.24 EtAc 3.77) มีรูพรุนขนาดเล็ก 0.69–0.73 นาโนเมตร รูพรุนขนาดใหญ่ 1.74–2.94 นาโนเมตรและขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 8.157 นาโนเมตร MCM-41 (CTAB 1.24 EtAc 2.50) มีรูพรุนขนาดเล็ก 0.70–0.73 นาโนเมตร รูพรุนขนาดใหญ่ 1.97–3.68 นาโนเมตรและขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 6.902 นาโนเมตร และ MCM-41 (CTAB 0.33 EtAc 2.50) มีรูพรุนขนาดเล็ก 0.70–0.73 นาโนเมตร รูพรุนขนาดใหญ่ 1.96–3.67 นาโนเมตรและขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 5.435 นาโนเมตร แม้ว่า MCM-41 (CTAB 1.24 EtAc 3.77) จะมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยใหญ่ที่สุด คือ 8.157 นาโนเมตร แต่ความสามารถในการดูดซับเมทิลีนบลูต่ำที่สุด เนื่องจากการกระจายตัวของรูพรุนขนาดใหญ่จำนวนน้อย เมื่อเปรียบเทียบกับ MCM-41 (CTAB 1.24 EtAc 2.50) และ MCM-41 (CTAB 0.33 EtAc 2.50) ซึ่งมีการกระจายตัวของรูพรุนขนาดใหญ่จำนวนมาก และ MCM-41 (CTAB 1.24 EtAc 2.50) และ MCM-41 (CTAB 0.33 EtAc 2.50) มีความสามารถในการดูดซับเมทิลีนบลูต่างกันเล็กน้อย เนื่องจากการกระจายตัวของรูพรุนขนาดใหญ่ใกล้เคียงกัน



รูปที่ 3 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของตัวดูดซับ MCM-41 (CTAB 1.24 EtAc 3.77), MCM-41 (CTAB 1.24 EtAc 2.50) และ MCM-41 (CTAB 0.33 EtAc 2.50)

3.6 การคัดกรองปัจจัยที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับเมทิลีนบลู (q)

ตารางที่ 6 การออกแบบเมทริกซ์ของการทดลองแบบแฟคทอเรียลเต็มรูปแบบและค่า q

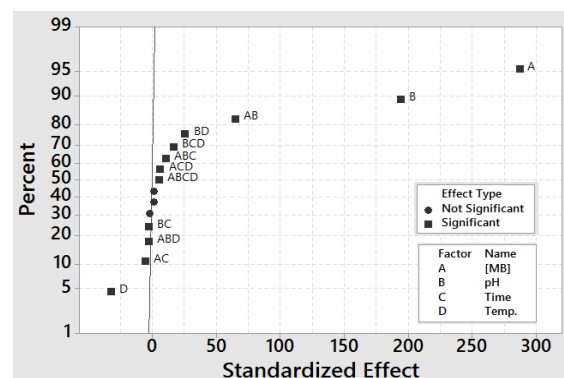
Std Order	Run Order	ปัจจัย				q (mg/g)
		[MB]	pH	Time	Temp.	
1	18	-1	-1	-1	-1	15.38
2	7	1	-1	-1	-1	26.95
3	29	-1	1	-1	-1	21.41
4	31	1	1	-1	-1	39.25
5	10	-1	-1	1	-1	17.12
6	6	1	-1	1	-1	27.33
7	12	-1	1	1	-1	20.89
8	24	1	1	1	-1	38.26
9	5	-1	-1	-1	1	12.99
10	30	1	-1	-1	1	24.87
11	20	-1	1	-1	1	21.09
12	26	1	1	-1	1	37.64
13	22	-1	-1	1	1	13.11
14	3	1	-1	1	1	23.55
15	17	-1	1	1	1	20.86
16	27	1	1	1	1	39.25
17	32	-1	-1	-1	-1	14.92
18	14	1	-1	-1	-1	26.79
19	16	-1	1	-1	-1	21.41
20	13	1	1	-1	-1	39.54
21	19	-1	-1	1	-1	17.13
22	23	1	-1	1	-1	27.01
23	4	-1	1	1	-1	20.97
24	9	1	1	1	-1	38.27
25	25	-1	-1	-1	1	13.09
26	1	1	-1	-1	1	25.31
27	21	-1	1	-1	1	21.03
28	15	1	1	-1	1	37.76

Std Order	Run Order	ปัจจัย				q (mg/g)
		[MB]	pH	[MB]	pH	
29	11	-1	-1	1	1	13.00
30	8	1	-1	1	1	23.66
31	2	-1	1	1	1	20.82
32	28	1	1	1	1	39.28

เลือกตัวดูดซับ MCM-41 (CTAB 0.33 EtAc 2.50) ในการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อปริมาณการดูดซับเมทิลีนบลู ตารางที่ 6 แสดงการออกแบบเมทริกซ์ของการทดลองแบบแฟคทอเรียลเต็มรูปแบบและค่า q ที่คำนวณได้ เพื่อคัดกรองปัจจัยที่ส่งผลต่อค่า q ดำเนินการทดลองทั้งหมด 32 การทดลอง ในหนึ่งบล็อกของการวัดและลำดับการทดลองแบบสุ่มเพื่อลดผลกระทบของปัจจัยที่ไม่สามารถควบคุมได้ และผลกระทบที่มีนัยสำคัญของแต่ละปัจจัยของค่า q หาได้จากกราฟ Normal plot of the standardized effects และกราฟ Main effects and interaction plots

3.6.1 Normal plot of the standardized effects

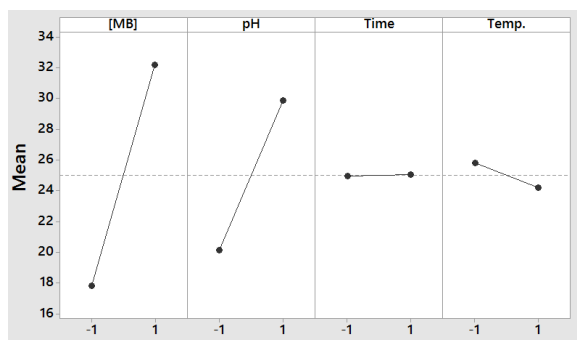
ผลกระทบของปัจจัยแสดงในรูปที่ 4 กราฟ Normal probability plot of effects ผลกระทบที่มีนัยสำคัญจะมีค่าเฉลี่ยไม่เท่ากับศูนย์และอยู่ห่างจากเส้นตรง ผลกระทบที่มีนัยสำคัญมากจะอยู่ห่างออกจากเส้นตรงมาก จากการวิเคราะห์ผลกระทบที่มีนัยสำคัญพบว่าผลกระทบหลักคือ [MB] pH และ Temp และผลกระทบร่วม 2 ปัจจัยคือ [MB]*pH pH*Temp pH*time และ [MB]*time ส่วนผลกระทบร่วม 3 ปัจจัยขึ้นไปจะมีค่าน้อยมากจึงไม่นิยมนำมาพิจารณา [5, 8] พบว่าปัจจัยที่มีผลกระทบต่อค่า q เรียงตามลำดับความสำคัญ คือ [MB], pH, [MB]*pH, Temp, pH*Temp, [MB]*time และ pH*time ตามลำดับ



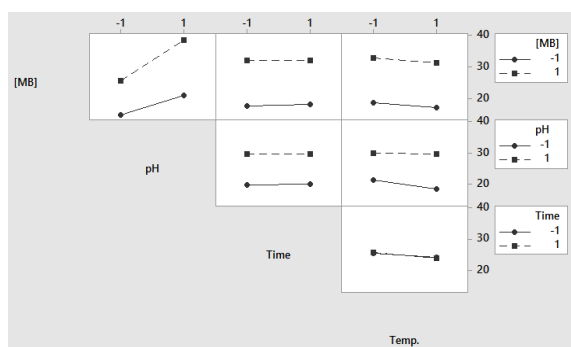
รูปที่ 4 กราฟ Normal plot of the standardized effects

3.6.2 Main effects and interactions plots

ผลกระทบหลักแสดงดังรูปที่ 5 พบว่าเส้นกราฟของ [MB] pH และ Temp มีลักษณะสูงขึ้นแสดงว่าเป็นผลกระทบที่มีนัยสำคัญ ผลกระทบร่วมแสดงดังรูปที่ 6 พบว่าผลกระทบร่วม [MB]*pH และ pH*Temp มีลักษณะเส้นกราฟที่ไม่ขนานกัน แสดงความสัมพันธ์ร่วมแบบสองทาง (Two-way interaction) ระหว่างผลกระทบหลัก [MB] กับ pH และ pH กับ Temp เกิดค่อนข้างมาก [5, 8]



รูปที่ 5 กราฟ Main effects plot



รูปที่ 6 กราฟ Interaction plot

3.6.3 แบบจำลองการถดถอยของค่า q

ตารางที่ 7 แสดงผลกระทบที่คาดและค่าสัมประสิทธิ์การถดถอย (Coef) พร้อมกับค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SE_{coef}) ค่าทางสถิติและความน่าจะเป็น (P) สำหรับผลกระทบหลักและผลกระทบร่วมซึ่งหาได้จากวิธีตัวแปรยกกำลังสองที่มีค่าน้อยที่สุด แบบจำลองการถดถอยใน coded units ระหว่างค่า q กับตัวแปรแต่ละตัว แสดงดังสมการที่ (4)

$$q = 24.9985 + 7.1720[\text{MB}] + 4.8601\text{pH} + 0.0332\text{time} - 0.7922\text{Temp} + 1.6258[\text{MB}]*\text{pH} - 0.1273[\text{MB}]*\text{time} + 0.0372[\text{MB}]*\text{Temp} - 0.0661\text{pH}*\text{time} + 0.6492\text{pH}*\text{Temp} - 0.0490\text{time}*\text{Temp} \quad (4)$$

ตารางที่ 7 ผลกระทบโดยประมาณและค่าสัมประสิทธิ์ของแบบจำลองการถดถอยของค่า q

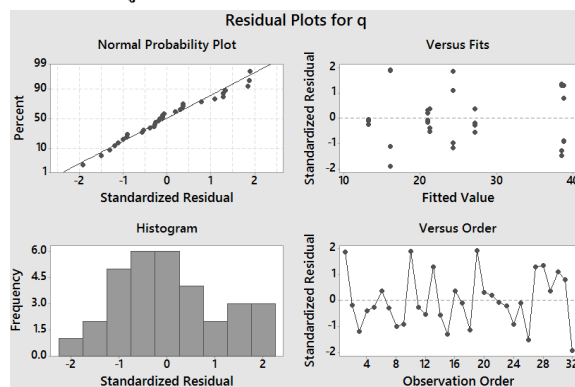
Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value
Constant		24.9985	0.0257	973.17	0.000
[MB]	14.3440	7.1720	0.0257	279.20	0.000
pH	9.7202	4.8601	0.0257	189.20	0.000
time	0.0664	0.0332	0.0257	1.29	0.215
Temp	-1.5844	-0.7922	0.0257	-30.84	0.000
[MB]*pH	3.2515	1.6258	0.0257	63.29	0.000
[MB]*time	-0.2545	-0.1273	0.0257	-4.95	0.000
[MB]*Temp	0.0743	0.0372	0.0257	1.45	0.167
pH*time	-0.1322	-0.0661	0.0257	-2.57	0.020
pH*Temp	1.2983	0.6492	0.0257	25.27	0.000
time*Temp	-0.0979	-0.0490	0.0257	-1.91	0.075

หลังจากทดสอบที่ไม่มีนัยสำคัญที่ระดับนัยสำคัญ 5% คือ เทอม P ที่มีค่ามากกว่า 0.05 (ตารางที่ 7) สามารถสร้างแบบจำลองที่ลดรูปได้ดังสมการที่ (5)

$$q = 24.998 + 7.172[\text{MB}] + 4.860\text{pH} - 0.792\text{Temp} + 1.626[\text{MB}]*\text{pH} + 0.649\text{pH}*\text{Temp} \quad (5)$$

3.6.4 การวิเคราะห์ความคลาดเคลื่อนของการทดลอง

ในการทดลองมักจะมีปัจจัยที่ไม่ได้ควบคุมจำนวนมาก และปัจจัยเหล่านี้ส่งผลต่อความคลาดเคลื่อนของการทดลอง จึงวิเคราะห์ความคลาดเคลื่อนจากกราฟ Residual plot แสดงดังรูปที่ 7 ตรวจสอบการแจกแจงแบบปกติจากกราฟ Normal probability plot พบว่ากราฟเป็นเส้นตรง แสดงว่าข้อมูลมีการกระจายแบบปกติ ตรวจสอบความแปรปรวนคงที่จากกราฟ Residual กับ Fitted value ไม่พบสิ่งผิดปกติ และตรวจสอบความเป็นอิสระของข้อมูลจากกราฟ Residual กับ Order พบการกระจายแบบไม่มีรูปแบบ แสดงว่าข้อมูลเป็นอิสระต่อกัน



รูปที่ 7 กราฟ Residual plot

3.6.5 การตรวจสอบความเหมาะสมของแบบจำลอง

ความเหมาะสมของแบบจำลองการถดถอยที่ลดรูปสำหรับค่า q ในสมการ (5) พบว่าค่า R^2 ของแบบจำลองเท่ากับ 99.58% แสดงว่ามีเพียงแค่ 0.42% ของความแปรปรวนรวมที่ไม่ได้ถูกอธิบายด้วยแบบจำลอง ความแตกต่างระหว่าง R^2 และ $R^2(\text{adj})$ (99.49%) มีค่าเท่ากับ 0.09% แสดงว่ามีโอกาสน้อยมากที่เทอมที่ไม่มีนัยสำคัญจะรวมอยู่ในแบบจำลอง

4. สรุปผลการทดลอง

จากการคัดแปร MCM-41 ด้วยเอทิลอะซิเตต พบว่าที่อัตราส่วน EtAc:SiO₂ เท่ากับ 2.50 สามารถดูดซับเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 25 ppm ได้สูงสุดถึง 19.12 มิลลิกรัมต่อกรัมตัวดูดซับเมื่อเทียบกับที่อัตราส่วนอื่นๆ จากการปรับเปลี่ยนปริมาณสารก่อโครงสร้าง CTAB:SiO₂ ที่อัตราส่วน 0.33 และ 1.24 พบว่าความสามารถในการดูดซับเมทิลีนบลูต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญ ดังนั้นจึงเลือกตัวดูดซับ MCM-41 (CTAB 0.33 EtAc 2.50) มาศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับเมทิลีนบลู (q) พบว่า [MB], pH, [MB]*pH, Temp และ pH*Temp เป็นปัจจัยที่มีนัยสำคัญทางสถิติตามลำดับ และหาแบบจำลองการถดถอยที่ลดรูปของ q ได้เท่ากับ $24.998 + 7.172[\text{MB}] + 4.860\text{pH} - 0.792\text{Temp} + 1.626[\text{MB}]*\text{pH} + 0.649\text{pH}*\text{Temp}$ ค่า R^2 ของแบบจำลองเท่ากับ 99.58%

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนเงินทุนจากคณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] R. Suttanan1 and K. Piyamongkala, "Kinetic and Thermodynamic Adsorption of Methylene Blue by Modified Rice Husk," The Journal of KMUTNB., Vol. 21, No. 2, May. - Aug. 2011
- [2] X. Xiao, F. Zhang, Z. Feng, S. Deng and Y. Wang, "Adsorptive removal and kinetics of methylene blue from aqueous solution using NiO/MCM-41 composite," Physica E, Vol. 65, pp. 4-12, 2015.
- [3] P. Selvam, S. K. Bhatia and C. G. Sonwane, "Reviews: Recent Advances in Processing and Characterization of Periodic Mesoporous MCM-41 Silicate Molecular Sieves," Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 40, pp. 3237-3261, 2001.
- [4] C. Bernal, M. Mesa, M. Jaber, J. L. Guth, and L. Sierra, "Contribution to the understanding of the formation mechanism of bimodal mesoporous MCM41-type silica with large defect cavities," Microporous and Mesoporous Materials. Vol. 153, pp. 217-226, 2012.
- [5] S. H. Chang, T. T. Teng and N. Ismail, "Screening of factors influencing Cu(II) extraction by soybean oil-based organic solvents using fractional factorial design," Journal of Environmental Management, Vol. 92, pp. 2580-2585, 2011.
- [6] C. Bernal, M. Mesa, M. Jaber, J. L. Guth and L. Sierra, "Contribution to the understanding of the formation mechanism of bimodal mesoporous MCM41-type silica with large defect cavities," Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 153, pp. 217-226, 2012.
- [7] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates" J. Am. Chem. Soc., Vol. 114, pp. 10834-10843, 1992.
- [8] D. C. MONTGOMERY, Design and Analysis of Experiments, 8th ED. United States of America: John Wiley & Sons, Inc. 2013.