

การดูดซับเมทิลออเรนจ์โดยใช้เคลย์และซีโอไลต์

Adsorption of Methyl Orange Using Clays and Zeolites

อาทิตย์ อัสวสุชี¹ ญัญญิณี ศุภเมธานนท์¹ สุदारตน์ สมบัติศรี¹ ธิดารตน์ กุณะวงษ์¹ ชัยยศ จันทรแก้ว¹

Received: February, 2012; Accepted: September, 2012

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการดูดซับเมทิลออเรนจ์ ซึ่งใช้เป็นตัวแทนของสีย้อมผ้าในน้ำเสีย โดยใช้ตัวดูดซับเคลย์ และซีโอไลต์ จากผลการวิจัยพบว่าตัวดูดซับมอนต์มอริลโลไนต์ มอนต์มอริลโลไนต์ที่มีเหล็กเป็นองค์ประกอบซีโอไลต์วาย และซีโอไลต์เบต้าสามารถดูดซับเมทิลออเรนจ์ได้ร้อยละ 20.41, 96.74, 90.78 และ 21.20 ตามลำดับ และเมื่อศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับโดยใช้สมการปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม และปฏิกิริยาอันดับสองเทียมเพื่อคำนวณค่าคงที่อัตราการดูดซับ ความจุของการดูดซับที่สภาวะสมดุล และค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ พบว่าการดูดซับเมทิลออเรนจ์บนมอนต์มอริลโลไนต์ที่มีเหล็กเป็นองค์ประกอบสอดคล้องกับสมการปฏิกิริยาอันดับสอง จากสมมุติฐานของสมการการดูดซับแสดงว่าขั้นกำหนดอัตราการดูดซับเป็นการดูดซับทางเคมี ซึ่งเกี่ยวข้องกับการแลกเปลี่ยนอิเล็คตรอนระหว่างตัวดูดซับ และตัวถูกดูดซับ

คำสำคัญ : การดูดซับ, เมทิลออเรนจ์, เคลย์, ซีโอไลต์, จลนศาสตร์ของการดูดซับ

Abstract

In this study, clays and zeolites were used as absorbent for the absorption of methyl orange aqueous solution, a model compound representing an azo dye. Under the absorption conditions, 20.41, 96.74, 90.78, and 21.20 % absorption efficiency of methyl orange were achieved when using the montmorillonite, iron - containing

¹ คณะวิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน จังหวัดนครราชสีมา
E - mail : ausavasukhi@gmail.com

montmorillonite, zeolite Y, and zeolite beta, respectively. Moreover, two kinetic models, the pseudo first and second - order equations, were selected to follow the absorption process. Kinetic parameters; absorption rate constants (k), equilibrium absorption capacities (q_e) and correlation coefficients (R^2), for each kinetic equation were calculated and discussed. It was shown that the adsorption of methyl orange onto iron - containing montmorillonite could be described by the pseudo second - order equation. Base on the assumption, the rate - limiting step may be chemisorption involving valence forces through sharing or exchanging of electrons between absorbent and absorbate.

Keywords : Absorption, methyl orange, clays, zeolites, kinetics of absorption

บทนำ

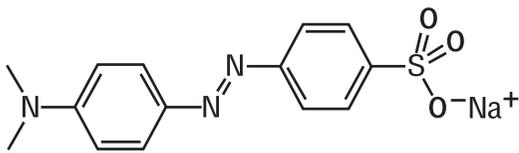
อุตสาหกรรมสิ่งทอเป็นอุตสาหกรรมหลักที่สำคัญของประเทศไทย ในปีหนึ่ง ๆ โรงงานฟอกย้อมจะใช้น้ำสีย้อมผ้าเป็นจำนวนมาก (สถาบันพัฒนาอุตสาหกรรมสิ่งทอ, 2555) และมีการปล่อยน้ำเสียที่มีการปนเปื้อนของสีย้อมผ้าออกมาสู่สิ่งแวดล้อมในปริมาณที่มากตามไปด้วยเช่นกัน จนก่อให้เกิดปัญหาภาวะมลพิษและทัศนียภาพทางสิ่งแวดล้อม (ระบบเครือข่ายสารสนเทศด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อมของประเทศไทย, 2555) นอกจากนี้สีย้อมผ้าแทบทุกชนิดมีส่วนประกอบที่เป็นพิษ ย่อยสลายตามธรรมชาติได้ยาก สีที่ปนเปื้อนลงไปแหล่งน้ำยังมีผลบดบังการสังเคราะห์แสงของแพลงก์ตอนและพืชน้ำซึ่งมีผลกระทบต่อห่วงโซ่อาหารในระบบนิเวศโดยตรง น้ำทิ้งที่จะระบายจากโรงงานสู่แม่น้ำลำคลองหรือแหล่งธรรมชาติจึงควรได้รับการบำบัดให้ได้มาตรฐานเสียก่อน

การกำจัดสีย้อมในน้ำเสียทำได้โดยวิธีทางกายภาพ เคมี และชีวภาพ (เกรียงศักดิ์, 2550) การใช้กระบวนการดูดซับ (Absorption) เป็นทางเลือกหนึ่งที่มีการนำมาใช้ เทคโนโลยีนี้ประกอบด้วยตัวดูดซับ (Absorbent) ที่ใช้เป็นตัวจับสีย้อมที่ปนเปื้อนในน้ำเสีย โดยสีย้อมที่ถูกจับไว้

สามารถปลดปล่อยออกมาได้โดยใช้สารชะ หรือกระบวนการทางความร้อน และสามารถนำตัวดูดซับกลับไปใช้ในกระบวนการได้อีก เนื่องจากตัวดูดซับมีสถานะเป็นของแข็งและมีเสถียรภาพทางความร้อน เทคโนโลยีนี้ไม่เพียงแต่มีประสิทธิภาพและมีค่าใช้จ่ายน้อยเท่านั้นแต่ยังเป็นกระบวนการที่เป็นมิตรต่อระบบนิเวศในธรรมชาติอีกด้วย (เดชา, 2552)

การศึกษากระบวนการดูดซับสีย้อมสามารถทำได้โดยใช้ตัวดูดซับชนิดต่างๆ เช่น ถ่านหิน ถ่านลอย ไม้ ซิลิกา ถ่านกำมันต์ วัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร (เช่น กะลามะพร้าว ชี้เลื้อย แกลบ) ซีโอไลต์ และเคลย์ (Mall et al., 2005; Dogan et al., 2000; Ozacar and Sengil, 2005; Annadurai et al., 2002) อย่างไรก็ตามการศึกษาในเชิงเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับของเคลย์ และซีโอไลต์ยังมีอยู่อย่างจำกัด นอกจากนี้ การศึกษาการดูดซับสีย้อมด้วยเคลย์ที่เตรียมได้จากดิน ก็ให้ผลการทดลองที่แตกต่างกันออกไป เนื่องจากเคลย์ที่เตรียมได้จากดินในธรรมชาติมีสมบัติที่แตกต่างกันขึ้นกับสภาวะภูมิประเทศ (Kannica et al., 1997) ดังนั้นในการวิจัยนี้จะทำ

การศึกษาการกำจัดเมทิลออเรนจ์ (Methyl orange; MO) ซึ่งเป็นสารเคมีที่ใช้เป็นตัวแทนของสีย้อมผ้า (รูปที่ 1) โดยการใช้เคลย์ที่เตรียมได้จากดินในประเทศไทย และซีโอไลต์เป็นตัวดูดซับซึ่งมีสถานะเป็นของแข็งทำให้สามารถแยกออกจากน้ำเสียที่มีสถานะเป็นของเหลวได้โดยง่าย โดยจะทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับเมทิลออเรนจ์ เช่น ชนิดของตัวดูดซับ เวลา อุณหภูมิ และค่าพีเอช (pH) และศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับ (Kinetics of adsorption)



รูปที่ 1 โครงสร้างของเมทิลออเรนจ์

วิธีดำเนินการทดลอง

การตรวจสอบสมบัติของตัวดูดซับ

1. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวาวรังสีเอกซ์ นำสารตัวอย่างจำนวน 0.5 กรัม ผสมกับ กรดบอริกจำนวน 4.0 กรัม โดยใช้เครื่องบด ตักสารที่บดได้ใส่ในภาชนะเพื่ออัดเป็นแผ่น นำสารที่ได้ไปวิเคราะห์โดยใช้ตัวตรวจวัดชนิด การกระจายความยาวคลื่น (Wavelength dispersive detector)

2. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

นำสารตัวอย่างใส่ภาชนะของเครื่องวิเคราะห์ การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ และใช้สภาวะในการทดสอบ ดังนี้ แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์เป็นแบบ Cu-K_α สแกน ตั้งแต่มุม 1 - 60 องศา กระแสไฟฟ้า 40 มิลลิแอม-แปร์ ศักย์ไฟฟ้า 40 กิโลโวลต์ การเปลี่ยนมุมสแกน (Step angle) 0.04 องศา และเวลาในการตรวจวิเคราะห์ (Detection time) 1.0 วินาทีต่อครั้ง

การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับเมทิลออเรนจ์

1. การเตรียมสารละลายเมทิลออเรนจ์

เตรียมสารละลายเมทิลออเรนจ์ความเข้มข้น 1,000 มิลลิกรัมต่อลิตร จากนั้นปีเปิดสารละลายนี้ จำนวน 20 มิลลิลิตร ถ่ายลงในขวดวัดปริมาตร ขนาด 500 มิลลิลิตร ปรับพีเอชให้เป็น 3 (ปรับพีเอชให้เป็นกรดโดยใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริก) เติมน้ำกลั่นจนถึงขีดบอกริมาตร จะได้สารละลายเมทิลออเรนจ์ความเข้มข้น 40 มิลลิกรัมต่อลิตร เพื่อใช้ในการศึกษาอิทธิพลของชนิดของตัวดูดซับ เวลา และอุณหภูมิ ส่วนในกรณีของการศึกษาอิทธิพลของค่าพีเอช ให้ปีเปิดสารละลายเมทิลออเรนจ์ความเข้มข้น 1,000 มิลลิกรัมต่อลิตร จำนวน 2 มิลลิลิตร ถ่ายลงในขวดวัดปริมาตร ขนาด 50 มิลลิลิตร ปรับพีเอชให้เป็น 3, 5, 7 และ 9 (ปรับพีเอชให้เป็นเบสโดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์) เติมน้ำกลั่นจนถึงขีดบอกริมาตร จะได้สารละลายเมทิลออเรนจ์ความเข้มข้นเริ่มต้น 40 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่พีเอชต่างๆ

2. การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับ

ถ่ายสารละลายเมทิลออเรนจ์ความเข้มข้น 40 มิลลิกรัมต่อลิตร จำนวน 50 มิลลิลิตร ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 100 มิลลิลิตร เติมตัวดูดซับจำนวน 50 มิลลิกรัม และศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับดังนี้ อิทธิพลของตัวดูดซับมอนต์มอริลโลไนต์ (Montmorillonite ; Mont) ชื่อจากบริษัท Sud - Chemie มอนต์มอริลโลไนต์ที่มีเหล็กเป็นองค์ประกอบ (Iron - containing montmorillonite ; Fe - Mont) ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท SCG Chemicals ซีโอไลต์เบต้า (Zeolite beta ; Zbeta) ชื่อจากบริษัท Sud - Chemie และซีโอไลต์ดวย (Zeolite Y ; ZY) ชื่อจากบริษัท Zeolyst อิทธิพลของเวลาที่ 7, 15, 30, 45 และ 60 นาที และอิทธิพลของอุณหภูมิที่

25, 50 และ 70 องศาเซลเซียส ในกรณีที่ศึกษาผลของอุณหภูมิให้นำสารละลายไปอุ่นที่อุณหภูมิที่ต้องการทดสอบประมาณ 5 - 10 นาที ก่อนเติมตัวดูดซับ

3. การวิเคราะห์ประสิทธิภาพการดูดซับ

เมื่อเสร็จสิ้นกระบวนการดูดซับ กรองเพื่อแยกตัวดูดซับออกจากสารละลายด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 ปีเปต สารละลายที่กรองได้จำนวน 2 มิลลิลิตร ถ่ายลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 10 มิลลิลิตร ปรับพีเอชจนเป็น 3 เติมน้ำกลั่นจนถึงขีดบอกปริมาตร นำสารละลายที่ได้ไปวัดค่าการดูดกลืนที่ความยาวคลื่น 507 นาโนเมตร เพื่อตรวจวัดปริมาณเมทัลลอเรนจ์ที่เหลือจากการดูดซับ โดยใช้เครื่องอูลตราไวโอเลต - วิสิเบิลสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ และคำนวณร้อยละการดูดซับจากสมการ (Hameed et al., 2008)

$$\text{ร้อยละการดูดซับ} = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100 \quad (1)$$

เมื่อ C_0 และ C_t คือ ความเข้มข้นของเมทัลลอเรนจ์ก่อน และหลังจากการดูดซับที่เวลาใดๆ

4. การศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับ

การศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับทำได้โดยเลือกใช้สมการปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo - first - order) และสมการปฏิกิริยาอันดับสองเทียม (Pseudo - second - order) ดังสมการ

สมการปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (Ho and McKay, 1998)

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (k_1 t)/2.303 \quad (2)$$

สมการปฏิกิริยาอันดับสองเทียม (Ho and McKay, 2000)

$$t/q_t = (1/k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (3)$$

เมื่อ

q_e, q_t คือ ปริมาณของเมทัลลอเรนจ์ที่ถูกดูดซับที่สภาวะสมดุลและที่เวลาใดๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม)

k_1, k_2 คือ ค่าคงที่อัตราการดูดซับแบบอันดับหนึ่ง และอันดับสองเทียม

t คือ เวลา (นาที)

โดย

$$q_e = [(C_0 - C_e)V]/m \quad (4)$$

เมื่อ

q_e คือ ปริมาณของเมทัลลอเรนจ์ที่ถูกดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม)

C_0, C_e คือ ความเข้มข้นของเมทัลลอเรนจ์ก่อนและหลังการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อลิตร)

m คือ น้ำหนักของตัวดูดซับ (กรัม)

V คือ ปริมาตรของสารละลายเมทัลลอเรนจ์ที่ใช้ทดสอบการดูดซับ (ลิตร)

คำนวณค่าคงที่อัตราการดูดซับ (Adsorption rate constants ; k) ความจุของการดูดซับที่สภาวะสมดุล (Equilibrium adsorption capacities ; q_e) เมื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log (q_e - q_t)$ และ t ตามสมการปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม และกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง (t/q_t) และ t ตามสมการปฏิกิริยาอันดับสองเทียม จะได้กราฟมีลักษณะเป็นเส้นตรง และหาค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (Correlation coefficients ; R^2) เพื่อดูพฤติกรรมการดูดซับเมทัลลอเรนจ์บนตัวดูดซับว่าเป็นไปตามกลไกแบบใด

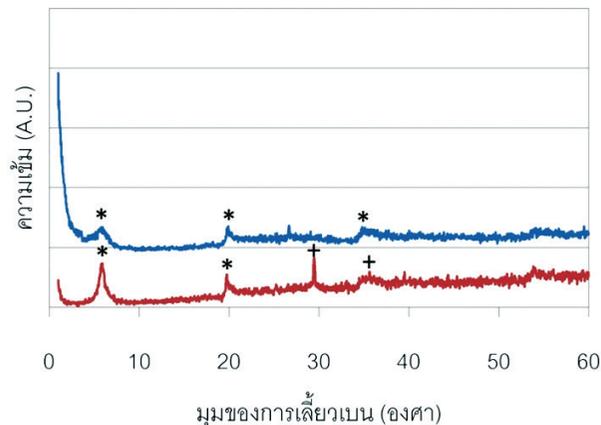
ผลการทดลองและวิจารณ์

1. การตรวจสอบสมบัติของตัวดูดซับ ตารางที่ 1 ชนิดและสมบัติของซีโอไลต์

ชนิดของซีโอไลต์	ลักษณะโพรง	ขนาดของวง (อะตอม)	ขนาดของรูพรุน (นาโนเมตร)	อัตราส่วนซิลิกอนต่ออลูมิเนียม
วาย	3 มิติ	12	0.74	15
เบต้า	3 มิติ	12	0.76 x 0.64 0.55 x 0.55	15

จากตารางที่ 1 พบว่าซีโอไลต์ทั้งสองชนิดคือ ซีโอไลต์วาย และซีโอไลต์เบต้ามีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออลูมิเนียม (Si/Al ratio) เท่ากัน คือ 15 และมีโปรตอน (H⁺) เป็นไอออนสำหรับดุลประจุ ซีโอไลต์ทั้งสองชนิดมีขนาดของวงเท่ากัน

คือ 12 อะตอม (12 - membered ring) แต่มีความแตกต่างของโครงสร้าง คือ ซีโอไลต์วาย มีโครงสร้างแบบโพรง (Cage structure) ในขณะที่ซีโอไลต์เบต้ามีโครงสร้างแบบท่อ (Channel structure) (Tsai et al., 1999; Cejka et al., 2004)



รูปที่ 2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (บน) มอนต์มอริลโลไนต์ และ (ล่าง) มอนต์มอริลโลไนต์ที่มีเหล็กเป็นองค์ประกอบ

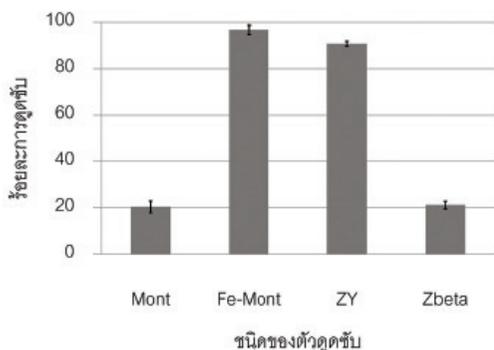
- (*) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของมอนต์มอริลโลไนต์มาตรฐาน
- (+) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแมกนีไทต์มาตรฐาน

จากรูปที่ 2 พบว่าเซลล์ที่ซื้อจากบริษัท Sud - Chemie ปรากฏพีกที่มุมของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ 5.9, 19.9 และ 35.1 องศา สอดคล้องกับ

รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซลล์ชนิดมอนต์มอริลโลไนต์ (Timofeeva et al., 2005) ในขณะที่เซลล์ที่ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท SCG

Chemicals ปรากฏพิทที่มุมของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สอดคล้องกับเคลย์ชนิดมอนต์มอริลโลไนต์ นอกจากนี้ยังปรากฏพิทที่มุมของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ 29.5 และ 35.5 องศา ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแร่แมกนีไทต์ (Magnetite; Fe_3O_4 หรือ $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) (Kim et al., 2008) เมื่อนำเคลย์ที่ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท SCG Chemicals ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวาวรังสีเอกซ์ พบว่ามีเหล็กเป็นองค์ประกอบจำนวนร้อยละ 15 ซึ่งเหล็กนี้ อาจปนอยู่ในรูปของแร่แมกนีไทต์ดังที่ปรากฏในพิทของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ หรืออาจเป็นเหล็กไอออนที่แทรกตัวระหว่างชั้นของเคลย์ (Inter layer) ซึ่งไม่สามารถปรากฏพิทของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์อย่างใดก็ตาม ในงานวิจัยนี้ยังไม่มีหลักฐานแสดงปริมาณของเหล็กสปีชีส์ต่าง ๆ

2. อิทธิพลของชนิดของตัวดูดซับ



รูปที่ 3 อิทธิพลของชนิดของตัวดูดซับต่อร้อยละการดูดซับเมทัลลอเรนจ์ Mont คือ มอนต์มอริลโลไนต์ Fe - Mont คือ มอนต์มอริลโลไนต์ที่มีเหล็กเป็นองค์ประกอบ ZY คือ ซีโอไลต์วาย และ Zbeta คือ ซีโอไลต์เบต้า (สภาวะ: เวลา = 30 นาที, พีเอช = 3, อุณหภูมิ = 25 องศาเซลเซียส)

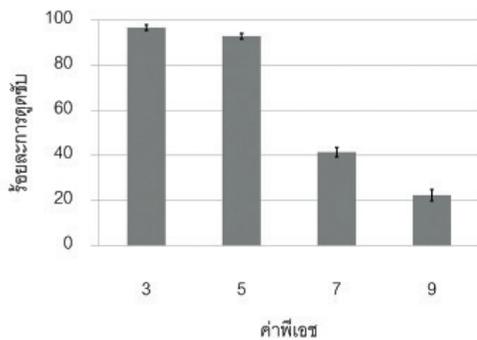
จากรูปที่ 3 เมื่อเปรียบเทียบร้อยละการดูดซับเมทัลลอเรนจ์เมื่อใช้ตัวดูดซับซีโอไลต์วาย (ZY) และซีโอไลต์เบต้า (Zbeta) พบว่าสามารถดูดซับเมทัลลอเรนจ์ได้ร้อยละ 90.78 และ 21.20 ตามลำดับ ทั้งนี้สามารถอธิบายความแตกต่างของร้อยละการดูดซับเมทัลลอเรนจ์ได้จากความแตกต่างทางโครงสร้างของซีโอไลต์ ดังแสดงในตารางที่ 1 ซีโอไลต์วายจะมีโครงสร้างเป็นแบบโพรงซึ่งส่วนต่อของโพรง (Intersection) จะมีความกว้างมากกว่าขนาดทางเข้าของรูพรุน (Pore entrance) ในขณะที่ซีโอไลต์เบต้าจะมีโครงสร้างเป็นแบบท่อซึ่งส่วนต่อของโพรง จะมีความกว้างเท่ากับขนาดทางเข้าของรูพรุน การแพร่ของเมทัลลอเรนจ์ผ่านโพรงที่มีขนาดจำกัดของซีโอไลต์เบต้า (Restrict pore size) เป็นผลให้เมทัลลอเรนจ์เกิดการดูดซับได้น้อยเพียงร้อยละ 21.20 ในขณะที่ซีโอไลต์วายมีส่วนต่อของโพรงที่ใหญ่กว่าจึงสามารถดูดซับเมทัลลอเรนจ์ได้มากถึงร้อยละ 90.78

เมื่อเปรียบเทียบร้อยละการดูดซับเมทัลลอเรนจ์ โดยใช้ตัวดูดซับมอนต์มอริลโลไนต์ (Mont) และมอนต์มอริลโลไนต์ที่มีเหล็กเป็นองค์ประกอบ (Fe - Mont) พบว่าตัวดูดซับสามารถดูดซับเมทัลลอเรนจ์ได้ร้อยละ 20.41 และ 96.74 ตามลำดับ (รูปที่ 3) ทั้งนี้สันนิษฐานว่าเหล็กซึ่งเป็นองค์ประกอบในมอนต์มอริลโลไนต์น่าจะมีส่วนสำคัญในการดูดซับเมทัลลอเรนจ์ โดยหมู่ซัลโฟเนต ($-\text{SO}_3^-$) ของเมทัลลอเรนจ์จะเกิดอันตรกิริยา (Interaction) กับเหล็กโดยให้คู่อิเล็กตรอนแก่เหล็ก ข้อเสนอฐานนี้สอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาซึ่งพบว่าสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (Complex) ระหว่างเหล็กและสีย้อมได้ (Bandara et al., 1999) อย่างไรก็ตามงานวิจัยนี้ยังไม่มีหลักฐานที่แน่ชัดว่าเหล็กสปีชีส์ใดเป็นส่วนสำคัญในการดูดซับเมทัลลอเรนจ์

เมื่อเปรียบเทียบตัวดูดซับมอนต์มอริลโลไนต์ที่มีเหล็กเป็นองค์ประกอบ และซีโอไลต์วาย พบว่ามอนต์มอริลโลไนต์ที่มีเหล็กเป็นองค์ประกอบให้ร้อยละการดูดซับเมทัลลอเรนจ์สูงกว่าซีโอไลต์วาย

ทั้งนี้อาจเนื่องจากตัวดูดซับมอนต์มอริลโลไนต์ที่มีเหล็กเป็นองค์ประกอบมีขนาดรูพรุน 1.46 นาโนเมตร ซึ่งมีค่าสูงกว่าตัวดูดซับซีโอไลต์ด้วยซึ่งมีขนาดรูพรุน 0.74 นาโนเมตร ทำให้การแพร่ของเมทิลออเรนจ์เข้าสู่รูพรุนของตัวดูดซับเกิดขึ้นได้ง่ายกว่า นอกจากนี้ตัวดูดซับมอนต์มอริลโลไนต์ยังมีเหล็กเป็นส่วนประกอบด้วย ซึ่งเหล็กในตัวดูดซับสามารถเกิดอันตรกิริยากับเมทิลออเรนจ์ดังได้กล่าวแล้วในเบื้องต้น จากผลการทดลองตัวดูดซับมอนต์มอริลโลไนต์ที่มีเหล็กเป็นองค์ประกอบมีประสิทธิภาพการดูดซับเมทิลออเรนจ์สูงที่สุด และเป็นวัสดุที่มีอยู่ในประเทศไทยและมีขั้นตอนการเตรียมที่ง่าย (Jentavorn, 1999) จึงเลือกใช้มอนต์มอริลโลไนต์ที่มีเหล็กเป็นองค์ประกอบในการศึกษาการดูดซับเมทิลออเรนจ์ในอิทธิพลอื่นๆ ต่อไป

3. อิทธิพลของสภาวะในการดูดซับ และ จลนศาสตร์ของการดูดซับ

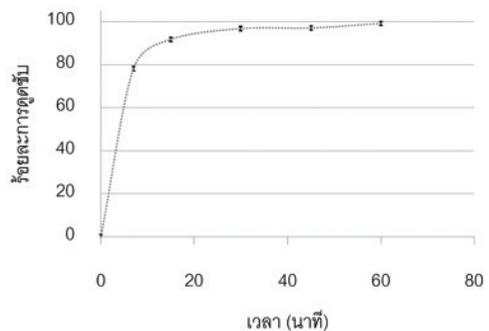


รูปที่ 4 อิทธิพลของค่าพีเอชต่อร้อยละการดูดซับเมทิลออเรนจ์

(สภาวะ : ตัวดูดซับ = Fe - Mont, เวลา = 30 นาที, อุณหภูมิ = 25 องศาเซลเซียส)

จากรูปที่ 4 พบว่าเมื่อค่าพีเอชของสารละลายเมทิลออเรนจ์เพิ่มขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อสารละลายเป็นเบส ($\text{pH} > 7$) มีผลทำให้ร้อยละการดูดซับเมทิลออเรนจ์ลดต่ำลง ทั้งนี้สามารถอธิบายได้ว่าที่สภาวะเป็นเบสจะมีไอออนประจุลบของไฮดรอกไซด์ (Hydroxide

; OH^-) มากขึ้น ทำให้เกิดการแข่งขันการดูดซับ (Competitive adsorption) กับไอออนประจุลบของหมู่ซัลโฟเนตของเมทิลออเรนจ์ทำให้ประสิทธิภาพในการดูดซับเมทิลออเรนจ์ลดต่ำลง ข้อสันนิษฐานนี้สอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา ซึ่งพบว่าที่ค่าพีเอชสูงๆ อัตราการดูดซับสีย่อมจะมีค่าลดต่ำลง (Wang et al., 2003) ในขณะที่เมื่อศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับโดยใช้สารละลายเมทิลออเรนจ์เริ่มต้นที่มีค่าพีเอชเป็นกรด พบว่าให้ประสิทธิภาพการดูดซับเมทิลออเรนจ์ที่สูงกว่ามาก เนื่องจากในสภาวะที่เป็นกรดมีไอออนประจุลบของไฮดรอกไซด์น้อยกว่า การแข่งขันการดูดซับจึงเกิดขึ้นน้อยกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับสารละลายเมทิลออเรนจ์เริ่มต้นที่มีค่าพีเอชเป็นเบส

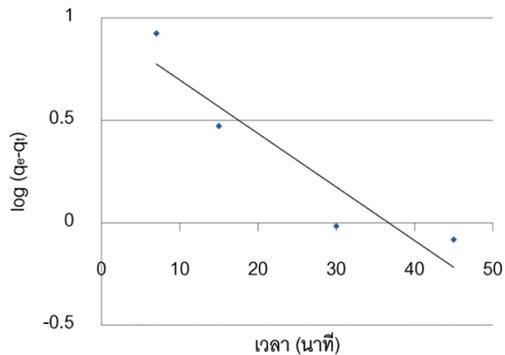


รูปที่ 5 อิทธิพลของเวลาต่อร้อยละการดูดซับเมทิลออเรนจ์

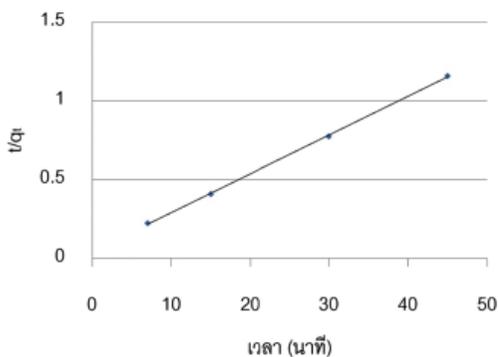
(สภาวะ : ตัวดูดซับ = Fe - Mont, พีเอช = 3, อุณหภูมิ = 25 องศาเซลเซียส)

จากรูปที่ 5 เมื่อศึกษาอิทธิพลของเวลาต่อร้อยละการดูดซับเมทิลออเรนจ์พบว่าในช่วง 7 นาทีแรก ร้อยละการดูดซับเมทิลออเรนจ์มีค่าสูงกว่าร้อยละ 75 เนื่องจากในช่วงแรกมีตำแหน่งที่ว่างไวในการดูดซับ (Active sites) จำนวนมาก และมีความเข้มข้นของเมทิลออเรนจ์สูง การดูดซับจึงเกิดขึ้นได้มาก ซึ่งการดูดซับนี้อาจเกิดขึ้น เนื่องจากการดูดซับทางเคมี (Haque et al., 2011) หลังจากนั้น เมื่อตำแหน่งที่ว่างไวในการดูดซับลดลง และความเข้มข้นของเมทิล-

ออเรนจ์อินสาร์ละลายลดลง ทำให้ร้อยละการดูดซับเมทัลลอเรนจ์มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ และเริ่มคงที่ที่เวลา 45 นาที เมื่อเลือกใช้สมการปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียมและสมการปฏิกิริยาอันดับสองเทียม เพื่อศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับให้ผลการทดลองดังรูปที่ 6 – 7



รูปที่ 6 กราฟความสัมพันธ์ตามสมการปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม

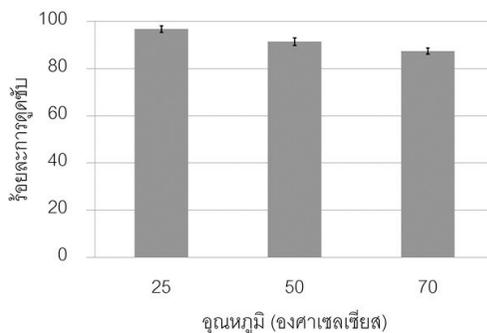


รูปที่ 7 กราฟความสัมพันธ์ตามสมการปฏิกิริยาอันดับสองเทียม

เมื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(q_e - q_i)$ และ t ตามสมการปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม และกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง (t/q_r) และ t ตาม

สมการปฏิกิริยาอันดับสองเทียม จะได้กราฟมีลักษณะเป็นเส้นตรง และหาค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เพื่อดูพฤติกรรมการดูดซับเมทัลลอเรนจ์บนตัวดูดซับและคำนวณค่าคงที่อัตราการดูดซับ และความจุของการดูดซับที่สภาวะสมดุล แสดงผลได้ดังตารางที่ 2

จากตารางที่ 2 พบว่าจลนศาสตร์ของการดูดซับเมทัลลอเรนจ์บนมอนต์มอริลโลไนต์ที่มีเหล็กเป็นองค์ประกอบสอดคล้องกับสมการความสัมพันธ์ของปฏิกิริยาอันดับสองเทียม ($R^2 = 0.9997$) มากกว่าปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม ($R^2 = 0.8708$) สันนิษฐานว่ากลไกการดูดซับเมทัลลอเรนจ์บนมอนต์มอริลโลไนต์ที่มีเหล็กเป็นองค์ประกอบเป็นแบบการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) (Bulut et al., 2008) โดยมีค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับสองเป็น 0.0136 กรัมต่อมิลลิกรัมต่อนาที และความจุของการดูดซับที่สภาวะสมดุลเป็น 40.6504 มิลลิกรัมต่อกรัม



รูปที่ 8 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อร้อยละการดูดซับเมทัลลอเรนจ์ (สภาวะ : ตัวดูดซับ = Fe - Mont, เวลา = 30 นาที, ค่าพีเอช = 3)

ตารางที่ 2 เปรียบเทียบปริมาณการดูดซับเมทัลลอเรนจ์จากการทดลองและจากการคำนวณ ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาและอันดับของปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม			ปฏิกิริยาอันดับสองเทียม			qe จากการทดลอง (mg/g)
qe (mg/g)	k1 (1/min)	R ²	qe (mg/g)	k2 (g/mg/min)	R ²	
9.0803	0.0601	0.8708	40.6504	0.0136	0.9997	39.66

อย่างไรก็ตาม เมื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ ต่อร้อยละการดูดซับเมทิลออเรนจิ้งรูปที่ 8 พบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิมิผลทำให้ร้อยละการดูดซับเมทิลออเรนจิ้งบนมอนต์มอริลโลไนต์ที่มีเหล็กเป็นองค์ประกอบมีค่าลดต่ำลง ทั้งนี้อาจเนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิมิผลทำให้เส้นผ่านศูนย์กลางทางจลนศาสตร์ (Kinetic diameter) ของเมทิลออเรนจิ้งมีค่าสูงขึ้น (Scholes et al., 2008) ทำให้การแพร่เข้าสู่รูพรุนของมอนต์มอริลโลไนต์ที่มีเหล็กเป็นองค์ประกอบทำได้ยาก เป็นผลให้ประสิทธิภาพในการดูดซับมีค่าลดต่ำลง

สรุป

จากการทดลองศึกษาการดูดซับเมทิลออเรนจิ้งบนตัวดูดซับซีโอไลต์พบว่าผลของโครงสร้างของซีโอไลต์มีส่วนสำคัญต่อประสิทธิภาพการดูดซับ โดยซีโอไลต์วายมีโพรงที่มีขนาดใหญ่กว่า จึงเกิดการดูดซับเมทิลออเรนจิ้งได้มากกว่าซีโอไลต์เบต้า ในขณะที่การดูดซับเมทิลออเรนจิ้งบนตัวดูดซับเคลย์พบว่าผลของเหล็กที่เป็นองค์ประกอบในเคลย์มีส่วนสำคัญต่อประสิทธิภาพการดูดซับ โดยสันนิษฐานว่าหมู่ซิลโฟเนตของเมทิลออเรนจิ้งจะเกิดการดูดซับกับเหล็กที่เป็นองค์ประกอบในเคลย์ และเมื่อศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับเมทิลออเรนจิ้งบนตัวดูดซับมอนต์มอริลโลไนต์ที่มีเหล็กเป็นองค์ประกอบพบว่าสอดคล้องกับสมการปฏิกิริยาอันดับสองเทียมมากกว่าสมการปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม ซึ่งแสดงว่าการดูดซับเมทิลออเรนจิ้งบนมอนต์มอริลโลไนต์ที่มีเหล็กเป็นองค์ประกอบเป็นการดูดซับทางเคมี โดยสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการศึกษาอิทธิพลต่าง ๆ ต่อการดูดซับเมทิลออเรนจิ้งในงานวิจัยนี้ คือ ค่าพีเอช 3 เวลาในการดูดซับ 30 นาที อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส โดยสามารถดูดซับเมทิลออเรนจิ้งได้ถึงร้อยละ 96.74 จากผลการวิจัยสามารถทราบถึงประสิทธิภาพของตัวดูดซับแต่ละชนิดและเข้าใจถึงอิทธิพลต่าง ๆ ที่มีผลต่อการดูดซับเมทิลออเรนจิ้ง จึงควรมีการศึกษาการดูดซับสีย้อมจากน้ำทิ้งของโรงงานอุตสาหกรรม และคำนวณค่าทางเศรษฐศาสตร์เพื่อนำไปใช้ประโยชน์ในเชิงพาณิชย์

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ รศ. ดร. ตะวัน สุชน้อย ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังสำหรับบการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และเทคนิคการวาวรังสีเอกซ์ และสาขาวิชาเคมีประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน สำหรับอุปกรณ์และสารเคมีสำหรับการทำวิจัย

บรรณานุกรม

- เกรียงศักดิ์ อุคมสินโรจน์. (2550). วิศวกรรมสิ่งแวดล้อม. พิมพ์ครั้งที่ 4. กรุงเทพฯ : จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- เดชา ฉัตรศิริเวช. (2552). กระบวนการดูดซับ. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ : จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- ระบบเครือข่ายสารสนเทศด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อมของประเทศไทย. (2555.) ปัญหามลพิษจากอุตสาหกรรมสิ่งทอ. 14 กุมภาพันธ์ 2555 <http://teenet.tei.or.th/Knowledge/weave2.html>.
- สถาบันพัฒนาอุตสาหกรรมสิ่งทอ. (2555.) สถานการณ์สิ่งทอและเครื่องนุ่งห่มไทย ปี 2554. 14 กุมภาพันธ์ 2555 http://www.thai-textile.org/iu/Status_index.php.
- Annadurai, G., Juang, R.S., and Lee, D.J. (2002). Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 2002. 92. 263 - 274.
- Bandara, J., Mielczarski, J.A., and Kiwi, J. (1999). Photosensitized Degradation of Azo Dyes on Fe, Ti, and Al Oxides. Mechanism of Charge Transfer during the Degradation. *Langmuir*. 1999. 15. 7670 - 7679.
- Bulut, E., Ozacar, M., and Sengil, I.A. (2008). Equilibrium and kinetic data and process

- design for adsorption of Congo Red onto bentonite. *Journal of Hazardous Materials*. 2008. 154. 613 - 622.
- Cejka, J., Kotrla, J., and Krejčí, A. (2004). Disproportionation of trimethyl benzenes over large pore zeolites: catalytic and adsorption study. *Applied Catalysis A: General*. 2004. 277. 191 - 199.
- Dogan, M., Alkan, M., and Onguner, Y. (2000). Adsorption of methylene blue on perlite from aqueous solutions. *Water, Air, and Soil Pollution*. 2000. 120. 229 - 248.
- Hameed, B.H., Tan, I.A.W., and Ahmad, A.L. (2008). Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2, 4, 6 - trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. *Chemical Engineering Journal*. 2008. 144. 235 - 244.
- Haque, E., Jun, J.W., and Jhung, S.H. (2011). Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235). *Journal of Hazardous Materials*. 2011. 185. 507 - 511.
- Ho, Y.S., and McKay, G. (1998). A comparison of chemisorptions kinetics models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*. 1998. 76. 332 - 340.
- Ho, Y.S., and McKay, G. (2000). The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*. 2000. 34. 735 - 742.
- Jentavorn, D., Srinoikhao, S., Sukontasawath, J., and Larprayoon, C. (1999). Korat special clay. 448 - 453. *Symposium on Mineral, Energy, and Water Resources of Thailand: Towards the year 2000*.
- Kannica, Y., Lek, M., Pisuth, V., and Eswaran, H. (1997). Clay mineralogy of Thai soils. *Applied Clay Science*. 1997. 11. 357 - 371.
- Kim, K.C., Kim, E.K., Lee, J.W., Maeng, S.L. and Kim, Y.S. (2008). Synthesis and characterization of magnetite nanopowders. *Current Applied Physics*. 2008. 8. 758-760.
- Mall, I.D., Srivastava, V.C., Agarwall, N.K., and Mishra, I.M. (2005). Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analysis. *Chemosphere*. 2005. 61. 492-501.
- Ozacar, M., and Sengil, I.A. (2005). A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust. *Process Biochemistry*. 2005. 40. 565 - 572.
- Scholes, C.A., Kentish, S.E., and Stevens, G.W. (2008). Carbon Dioxide Separation through Polymeric Membrane Systems for Flue Gas Applications. *Recent Patents on Chemical Engineering*. 2008. 1. 52-66.
- Timofeeva, M.N., Khankhasaeva, S.Ts., Badmaeva, S.V., Chuvilin, A.L., Burgina, E.B., Ayupov, A.B., Panchenko, V.N. and Kulikova, A.V. (2005). Synthesis, characterization and catalytic application for wet oxidation of phenol of iron-containing clays. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2005. 59. 243 - 248.
- Tsai, T.C., Liu, S.B., and Wang, Ikai. (1999). Disproportionation and transalkylation of alkylbenzenes over zeolite catalysts. *Applied Catalysis A: General* 1999. 181. 355 - 398.
- Wang, J., Xin, B., and Yu, H. (2003). Research on photocatalytic degradation of rhodamine B with Fe³⁺doped TiO₂/SiO₂ system. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*. 2003. 24. 1093 - 1096.