

การเตรียมนาโนคอมพอสิตของแป้งแคทไอออนิกและมอนต์มอริลโลไนต์ สำหรับการดูดซับสีเมทิลีนบลู

Preparation of Cationic Starch-Montmorillonite Nanocomposites for Methylene Blue Adsorption

สิรินันท์ วิริยะสุนทร^{1*}

Sirinun Wiriyaosontorn^{1*}

Received: July 26, 2018; Revised: October 3, 2018; Accepted: October 3, 2018

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมนานocomพอสิตระหว่างแป้งแคทไอออนิก (CST) และมอนต์มอริลโลไนต์ (MMT) เพื่อใช้ในการดูดซับสีย้อม โดย CST สังเคราะห์ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างแป้งน้ำหนกโมเลกุลต่ำและแคทไอออนิกมอนอเมอร์ (3-คลอโร-2-ไฮดรอกซีโพรพิล-N-N-N-ไตรเอมโมเนียมคลอไรด์ (CHPTAC)) วิเคราะห์เปอร์เซ็นต์ไนโตรเจนโดยใช้เทคนิค CHN Analysis แล้วนำ CST ที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างหน่วยแอนไฮโดรกลูโคส (AGU):CHPTAC เป็น 1:3 นำมาเตรียมนานocomพอสิต CST:MMT อัตราส่วนต่าง ๆ วิเคราะห์ลักษณะวัสดุนานocomพอสิต CST-MMT ด้วยเทคนิค XRD พบว่าวัสดุนานocomพอสิต CST-MMTs มีระยะห่างระหว่างชั้นเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย โดยเกิดการแทรกสอดด้วยแสงประจุบวกเข้าไปในชั้นมอนต์มอริลโลไนต์ การทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับสีเมทิลีนบลูโดยใช้เทคนิคการวัดการดูดกลืนคลื่นแสง (UV-Vis) ที่ความเข้มข้น 500 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาณตัวดูดซับ 0.25 กรัม ระยะเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าวัสดุนานocomพอสิตมีประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมสูงกว่า MMT โดย CST-MMT 0.5:1 สามารถกำจัดสีเมทิลีนบลูได้สูงสุดร้อยละ 99.99 และมีความสามารถในการดูดซับสูงสุด 93.61 มิลลิกรัมต่อกรัม การศึกษาไอโซเทอม และจลนพลศาสตร์ของการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู โดยใช้วัสดุนานocomพอสิต CST-MMT 0.5:1 พบว่าไอโซเทอมของการดูดซับเป็นไปตามสมการของแลงเมียร์คำนวณค่าความสามารถในการดูดซับสูงสุดคือ 93.46 มิลลิกรัมต่อกรัมของตัวดูดซับ การศึกษาจลนพลศาสตร์ในการดูดซับสีเมทิลีนบลูของวัสดุนานocomพอสิต CST-MMT พบว่าพฤติกรรมของการดูดซับสอดคล้องกับปฏิกิริยาอันดับสองเทียม

คำสำคัญ : แป้งแคทไอออนิก; มอนต์มอริลโลไนต์; เมทิลีนบลู; นาโนคอมพอสิต; การดูดซับ

¹ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏอุบลราชธานี อุบลราชธานี

¹ Faculty of Science, Ubonratchathani Rajabhat University, Ubonratchathani

* Corresponding Author E - mail Address: ing_sirinun25@hotmail.com

Abstract

This research aims to study the preparation of nanocomposites from montmorillonite (MMT) and cationic starch (CST) for dyes adsorption applications. CSTs were synthesized by the reaction of low molecular weight starch (LMW-ST) with 3-chloro-2-hydroxypropyl-N-N-N-trimethyl ammonium chloride (CHPTAC) as cationizing agent. The synthesized CSTs were used to determine the nitrogen content by CHN analysis. CST (molar ratio of anhydroglucose unit (AGU):CHPTAC is 1:3) was applied to prepare the CST-MMT nanocomposites, at difference mass ratio, and characterized by XRD. The dye adsorption ability of nanocomposites (methylene blue) was investigated by using UV-VIS spectrophotometry. From XRD result, it could be said that the CST-MMT composites had the intercalated nanostructure. The dye adsorption of MMT and CST-MMT nanocomposites was measured at initial concentration of 500 mg/L adsorbent for 24 hrs. The CST-MMT nanocomposites showed better adsorption efficiency than the neat MMT. The percentage of dye removal of methylene blue (CST:MMT 0.5:1 was representative for the CST-MMT nanocomposites) was 99.99 %. The maximum value for adsorption capacity of methylene blue on the CST-MMT nanocomposite was 93.61 mg.g⁻¹ adsorbent. The adsorption ability of CST-MMT nanocomposites at the different times and concentrations was also studied. The result of the adsorption behavior of methylene blue on CST-MMT nanocomposite indicated that the adsorption capacity process followed the Langmuir isotherm model with the maximum adsorption capacity of 93.45 mg.g⁻¹. The adsorption kinetics behavior was fit to the pseudo-second-order model.

Keywords: Cationic Starch; Montmorillonite; Adsorption; Nanocomposites; Methylene Blue

บทนำ

อุตสาหกรรมสิ่งทอเป็นอุตสาหกรรมที่ทำรายได้ให้กับประเทศไทยเป็นจำนวนมาก อย่างไรก็ตามอุตสาหกรรมสิ่งทอเป็นแหล่งที่ก่อให้เกิดน้ำเสียมากที่สุดอุตสาหกรรมหนึ่ง เนื่องจากจะใช้น้ำในกระบวนการผลิตในส่วนของการฟอกย้อม ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้สารเคมีและสีย้อมเพื่อเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของเส้นใย กระบวนการเหล่านี้ใช้น้ำในปริมาณมาก ดังนั้นน้ำทิ้งหลังผ่านกระบวนการฟอกย้อมแล้วจะมีสารเคมีปนเปื้อนจากสารเคมีหลักที่ใช้ในการย้อม คือ สีย้อม สีย้อมในอุตสาหกรรมสิ่งทอมีหลายประเภท สีย้อมที่มีโครงสร้างพื้นฐานเป็นเอโซเป็นกลุ่มที่ใช้มากที่สุด และมีสารที่ระคายเคืองต่อเนื้อเยื่อมนุษย์ โดยสีย้อมที่มีสารฮาโลเจนเป็นองค์ประกอบในโครงสร้าง ก่อให้เกิดสารประกอบ Absorbable Organic Halogen ซึ่งเป็นสารที่สลายตัวได้ยากมาก ก่อให้เป็นปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม ส่วนสีย้อมที่มีโลหะหนักเป็นองค์ประกอบในโครงสร้าง โดยโลหะหนักเหล่านี้อาจเจือปนออกมากับน้ำทิ้งได้ หากไม่มีการบำบัดก่อนปล่อยสู่สิ่งแวดล้อมจะก่อให้เกิด

ผลกระทบด้านสุขอนามัยได้ และนอกจากนี้ยังพบว่า สีที่พบในน้ำเสียซึ่งเป็นอนุภาคคอลลอยด์จะไปบดบังแสงอาทิตย์ที่ส่องผ่านลงสู่ผิวน้ำ ส่งผลเสียต่อสิ่งมีชีวิตที่อยู่ในน้ำด้วยเช่นกัน [1] - [4]

เมทิลินบลูเป็นสีเบสิก (Basic Dyes) ที่ละลายน้ำได้มีโครงสร้างที่ทำให้เกิดสี เมื่อมีการปนเปื้อนในน้ำจะก่อให้เกิดผลกระทบต่อแหล่งน้ำ ดังนั้นก่อนที่จะปล่อยน้ำเสียลงสู่แหล่งน้ำ ควรมีกระบวนการบำบัดก่อนเพื่อลดความเป็นพิษเนื่องมาจากสีย้อม ในปัจจุบันการบำบัดน้ำทั้งในอุตสาหกรรมมีหลายวิธี กระบวนการบำบัดน้ำเสียวิธีหนึ่งที่เป็นที่นิยม ได้แก่ กระบวนการดูดซับ ซึ่งเป็นหนึ่งในวิธีการทางกายภาพเชิงเคมีที่มีประสิทธิภาพสูง ในกระบวนการนี้สารปนเปื้อนในน้ำเสียจะถูกดูดซับไปเกาะอยู่บนผิวของวัสดุของแข็งที่เรียกว่าสารดูดซับ สารดูดซับที่มีการใช้งานในการบำบัดน้ำเสียในอุตสาหกรรมมีหลายชนิดทั้งที่เป็นสารอินทรีย์และอนินทรีย์ เช่น ซีโอไลต์ แออลอย ไคโตซาน คาร์บอนกัมมันต์ เป็นต้น จากข้อมูลข้างต้นวัสดุธรรมชาติที่ใช้งานด้านดูดซับมีหลายประเภท งานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาพัฒนาวัสดุดูดซับจากวัตถุดิบธรรมชาติที่มีราคาถูกให้มีประสิทธิภาพในการดูดซับที่สูงขึ้น โดยวัตถุดิบธรรมชาติที่เลือกใช้ ได้แก่ แร่ดินเหนียวกลุ่มมอนต์มอริลโลไนต์ เนื่องจากแร่ดินเหนียวสามารถแลกเปลี่ยนไอออนบวก และไอออนลบได้ โดยลักษณะของแร่ดินเหนียวเป็นแผ่นบางประกบของชั้นซิลิเกตซ้อนกันหลายชั้น ทำให้พื้นที่ผิวของแร่ดินเหนียวเป็นแหล่งที่สามารถเกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ ได้ คุณสมบัติที่สำคัญอีกประการหนึ่งคือ การมีประจุลบที่บริเวณพื้นผิวเป็นจำนวนมาก ทำให้สามารถยึดไอออนที่มีประจุบวกหรือที่เรียกว่า แคทไอออนของธาตุต่าง ๆ เช่น Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ เป็นต้น ไว้ที่พื้นผิวได้ไอออนเหล่านี้จะถูกยึดเอาไว้อย่างหลวม ๆ และสามารถถูกไอออนบวกชนิดอื่นเข้ามาแทนที่ได้ กระบวนการแลกเปลี่ยนนี้เรียกว่า กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน โครงสร้างลักษณะดังกล่าวสามารถทำหน้าที่เป็นตัวดูดซับได้ดี อย่างไรก็ตามขนาดของช่องว่างระหว่างชั้นโครงสร้างของแร่ดินเหนียวนั้นมีขนาดเล็กมากประมาณ 1.3 นาโนเมตร จึงทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมของแร่ดินเหนียวไม่ค่อยสูง เนื่องจากสีย้อมที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมสีทอส่วนใหญ่เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีขนาดโมเลกุลค่อนข้างใหญ่ จึงแพร่เข้าไปภายในช่องว่างระหว่างชั้นโครงสร้างของแร่ดินเหนียวได้ไม่มากนัก ดังนั้นเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมของแร่ดินเหนียว ในงานวิจัยนี้จึงได้นำแร่ดินเหนียวชนิดมอนต์มอริลโลไนต์ [5] - [9] มาดัดแปรด้วยแป้งแคทไอออนิก โดยนำแป้งมันสำปะหลังมาดัดแปรให้เป็นแป้งแคทไอออนิก [10] - [11] ซึ่งเป็นแป้งที่มีประจุบวก จึงเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนบวกระหว่างแป้งแคทไอออนิกกับคอลลอยด์ประจุบวกที่อยู่ในแต่ละชั้นของมอนต์มอริลโลไนต์ แล้วนำไปทดสอบความสามารถในการดูดซับสีย้อม [2] ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้แป้งมันสำปะหลังเป็นวัตถุดิบพื้นฐาน [12] เนื่องจากมีราคาถูก และหาได้ง่ายในประเทศไทย สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นวัสดุที่เตรียมได้จะเป็นอีกหนึ่งตัวเลือกในการบำบัดน้ำทิ้งที่มีสีย้อมเจือปนได้อย่างมีประสิทธิภาพ สะดวก ราคาถูก ช่วยเพิ่มมูลค่า ซึ่งก่อให้เกิดประโยชน์ในการนำไปใช้งานในอุตสาหกรรมสีทอ รวมไปถึงอุตสาหกรรมอื่น ๆ ด้วย

วิธีการวิจัย

1. วัสดุและสารเคมีในงานวิจัย

แป้งมันสำปะหลัง จากบริษัทอุตสาหกรรมแป้งไทย (จังหวัดนครปฐม ประเทศไทย) โซเดียมมอนต์มอริลโลไนต์ (Na-MMT) ชื่อทางการค้า คือ Mac-Gel จากบริษัทไทยนิปปอนเคมีภัณฑ์อุตสาหกรรม

(จังหวัดสมุทรสาคร ประเทศไทย) 3-คลอโร-2-ไฮดรอกซีโพรพิล N-N-N-ไตรแอมโมเนียมคลอไรด์ (CHPTAC) เมทิลีนบลู และสารเคมีอื่น ๆ ที่ใช้ทั้งหมดเป็นเกรดวิเคราะห์

2. การเตรียมตัวอย่าง

2.1 การสังเคราะห์แป้งน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (Low Molecular Weight Starch, LMW-ST)

แป้งมันสำปะหลัง 5 กรัม แขนวลอยในเมทานอล 100 มิลลิลิตร เดิมกรดไฮโดรคลอริก เข้มข้นปริมาตร 1 มิลลิลิตร ปั่นกวนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ปรับให้สารแขวนลอยเป็นกลางด้วยสารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์คาร์บอเนตเข้มข้น 1 โมลาร์ ล้างตะกอน LMW-ST ที่ได้ด้วยเอทานอลเข้มข้น 50 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร นำตะกอนที่กรองได้ไปอบให้แห้ง [13] - [14]

2.2 การสังเคราะห์แป้งแคตไอออนิก (Cationic Starch, CST)

นำ LMW-ST ทำปฏิกิริยากับ 3-คลอโร-2-ไฮดรอกซีโพรพิล N-N-N-ไตรเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (CHPTAC) (อัตราส่วนโดยโมลระหว่างหน่วยแอนไฮโดรกลูโคส (AGU) ต่อ CHPTAC เป็น 1:3) ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง กรองและล้างตะกอนด้วยเอทานอลนำไปอบแห้ง [15] นำ CST ที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์ค่าเปอร์เซ็นต์ไนโตรเจน (% N) ด้วยเทคนิค CHN Analysis และคำนวณองศาการแทนที่ (DS) (สมการที่ (1)) [15]

$$\text{องศาการแทนที่ (DS)} = \frac{162.15 \times \%N}{1401 - (154.64 \times \%N)} \quad (1)$$

2.3 การเตรียมนานาโนคอมพอสิตแป้งแคตไอออนิกมอดิฟายด์ (CST-MMT)

เตรียมสารละลายแป้งแคตไอออนิกเข้มข้น 0.01 กรัมต่อมิลลิลิตร โดยให้ความร้อน 80 องศาเซลเซียส จนกระทั่งแป้งละลายหมด นำมอดิฟายด์กระจายตัวในน้ำกลั่นแล้วนำไปอัลตราโซนิก จากนั้นค่อย ๆ หยดสารละลายแป้งแคตไอออนิกลงในสารแขวนลอยมอดิฟายด์ในตัวอย่างช้า ๆ โดยให้อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ปั่นกวนต่อเนื่องเป็นเวลา 4 ชั่วโมง แยกวัสดุนาโนคอมพอสิต CST-MMT ด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงความเร็วสูง นำตะกอนที่ได้ไปอบให้แห้งพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD

ตารางที่ 1 อัตราส่วนการเตรียมวัสดุนาโนคอมพอสิต CST-MMT

สัญลักษณ์ CST:MMT	ปริมาณ (กรัม)	
	CST	MMT
0.5:1	0.5	1
1:1	1.0	1
1.5:1	1.5	1
2:1	2.0	1
2.5:1	2.5	1

3. การศึกษาประสิทธิภาพในการดูดซับสีเมทิลินบลูของ MMT และวัสดุนาโนคอมพอสิต CST-MMT

นำ MMT และวัสดุดูดซับ CST-MMT ที่อัตราส่วนต่าง ๆ (ดังตารางที่ 1) ปริมาณ 0.25 กรัม ในสารละลายสีเมทิลินบลูความเข้มข้น 500 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 25 มิลลิลิตร นำไปปั่นจนเป็น เวลา 5 นาที แล้วตั้งทิ้งไว้โดยใช้ระยะเวลาในการดูดซับเป็นเวลา 1,440 นาที จากนั้นแยกตะกอนและ นำสารละลายที่แยกวัดค่าการดูดกลืนคลีนแสงด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 665 นาโนเมตร นำมาคำนวณร้อยละการกำจัดตามสมการที่ (2) [7] $C_0 - C_e$

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

เมื่อ

C_0 หมายถึง ความเข้มข้นของสารละลายก่อนการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อลิตร)

C_e หมายถึง ความเข้มข้นของสารละลายหลังการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อลิตร)

4. การศึกษาผลของเวลาสัมผัสและปริมาณตัวดูดซับที่เหมาะสม

ซึ่งวัสดุดูดซับ CST-MMT 0.5:1 ปริมาณ 0.10, 0.15, 0.20, 0.25 และ 0.30 กรัม ในขวด รูปชมพู่เติมสารละลายสีเมทิลินบลูที่ความเข้มข้น 500 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 25 มิลลิลิตร ปั่นจน เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นศึกษาการดูดซับที่ระยะเวลา 15, 30, 60, 90, 120, 150 และ 1,440 นาที หลังจากนั้น แยกตะกอนและนำสารละลายที่แยกวัดค่าการดูดกลืนคลีนแสงด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 665 นาโนเมตร นำมาคำนวณร้อยละการกำจัดตามสมการที่ (2)

5. การศึกษาผลของเวลาสัมผัสและความเข้มข้นเริ่มต้นของสีเมทิลินบลู

ซึ่งวัสดุดูดซับ CST-MMT 0.5:1 ปริมาณ 0.10 กรัม ในขวดรูปชมพู่เติมสารละลายสีเมทิลินบลู ที่ความเข้มข้น 100, 200, 300, 400 และ 500 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 25 มิลลิลิตร ปั่นจนเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นศึกษาการดูดซับที่ระยะเวลา 15, 30, 60, 90, 120, 150 และ 1,440 นาที หลังจากนั้น แยกตะกอนและนำสารละลายที่แยกวัดค่าการดูดกลืนคลีนแสงด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 665 นาโนเมตร นำมาคำนวณความสามารถในการดูดซับตามสมการที่ (3) [16] - [18]

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

เมื่อ

q_e หมายถึง ความสามารถในการดูดซับที่ระยะเวลาต่าง ๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม)

C_0 หมายถึง ความเข้มข้นเริ่มต้น (มิลลิกรัมต่อลิตร)

C_e หมายถึง ความเข้มข้นหลังการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อลิตร)

W หมายถึง น้ำหนักของตัวดูดซับ (กรัม)

V หมายถึง ปริมาตรของสารละลายสีย้อม (ลิตร)

6. การวิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติ

ในแต่ละการทดลองทำซ้ำ 3 ครั้ง รายงานผลในรูปของค่าเฉลี่ยและส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน

7. ไอโซเทอมของการดูดซับ (Adsorption Isotherm)

สร้างกราฟไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์ (Langmuir Adsorption Isotherm) และ ไอโซเทอมการดูดซับของฟรุนดลิช (Freundlich Adsorption Isotherm) ดังสมการที่ (4) และ (5) [16] - [18]

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

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (5)$$

เมื่อ

q_e	คือ ปริมาณสารที่ถูกดูดซับ (มิลลิกรัม) ต่อปริมาณของตัวดูดซับ (กรัม) ที่ภาวะสมดุล
q_m	คือ ปริมาณสารที่ถูกดูดซับมากที่สุด (มิลลิกรัม/กรัม) ที่ถูกดูดซับเพื่อสร้างแผ่นชั้นเดียว
K_L	คือ ค่าคงที่ทางพลังงานของการดูดซับหรือค่าคงที่ของแลงเมียร์ (ลิตร/มิลลิกรัม)
C_e	คือ ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับที่สมดุล (มิลลิกรัม/ลิตร)
K_F	คือ ค่าคงที่แสดงความสามารถในการดูดซับแบบหลายชั้น (มิลลิกรัม/กรัม)
$1/n$	คือ ความแรงของการดูดซับ (Adsorption Intensity) ตามสมการของฟรุนดลิช

8. จลนศาสตร์ของการดูดซับ

จลนพลศาสตร์ของการดูดซับสีเมทิลีนบลูของวัสดุนาโนคอมพอสิต CST-MMT ศึกษาจากแบบจำลองสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-First Order) ดังสมการที่ (6) และสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาอันดับสองเทียม (Pseudo-Second Order) ดังสมการที่ (7) [16] - [18]

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

เมื่อ

q_t	คือ ความสามารถในการดูดซับของวัสดุที่เวลาใด ๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม)
K_1	คือ ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (ต่อนาที)
t	หมายถึง เวลาที่ใช้ในการดูดซับ (นาที)
K_2	คือ ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับที่สองเทียม (กรัมต่อมิลลิกรัม - นาที)

วิเคราะห์ความสอดคล้องของการดูดซับกับไอโซเทอมทั้งสองแบบโดยใช้ค่า R^2

ผลการวิจัย

1. การวิเคราะห์ค่าเปอร์เซ็นต์ไนโตรเจนและค่าองค์การแทนที่ของแป้งแคทไอออนิกโดยใช้เทคนิค CHN Analysis

การวิเคราะห์ค่าเปอร์เซ็นต์ไนโตรเจนและค่าองค์การแทนที่ของแป้งแคทไอออนิก พบว่าเปอร์เซ็นต์ไนโตรเจนที่ได้จากการวิเคราะห์เท่ากับ 0.508 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อนำมาคำนวณหาองค์การแทนที่ (สมการที่ (1)) พบว่ามีค่าเท่ากับ 0.062

2. การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของมอนต์มอริลโลไนต์ในวัสดุนาโนคอมพอสิตด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง X-ray diffractometer ยี่ห้อ Philips X'Pert โดยวัดที่มุม 2θ ตั้งแต่ 2 - 15 องศา คำนวณระยะห่างระหว่างระนาบ 001(d_{001}) ของมอนต์มอริลโลไนต์จากสมการของแบรกก์ (Bragg's Equation) (สมการที่ (8))

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (8)$$

เมื่อ

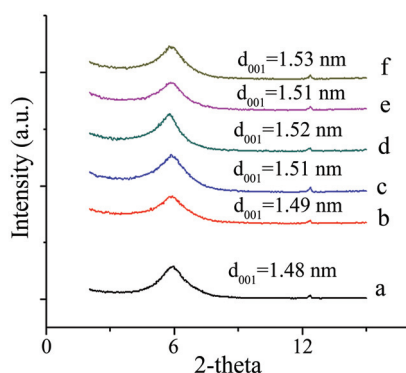
λ	คือ ความยาวของคลื่นรังสีเอ็กซ์เท่ากับ 0.1542 นาโนเมตร
θ	คือ มุมตกกระทบ(องศา)
d	คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ 001 ของ MMT
n	คือ ค่าคงที่จำนวนเต็ม [12]

ตารางที่ 2 ค่า 2θ และค่าระยะห่างระหว่างระนาบ (d_{001}) ของมอนต์มอริลโลไนต์และวัสดุประกอบ (CST-MMT)

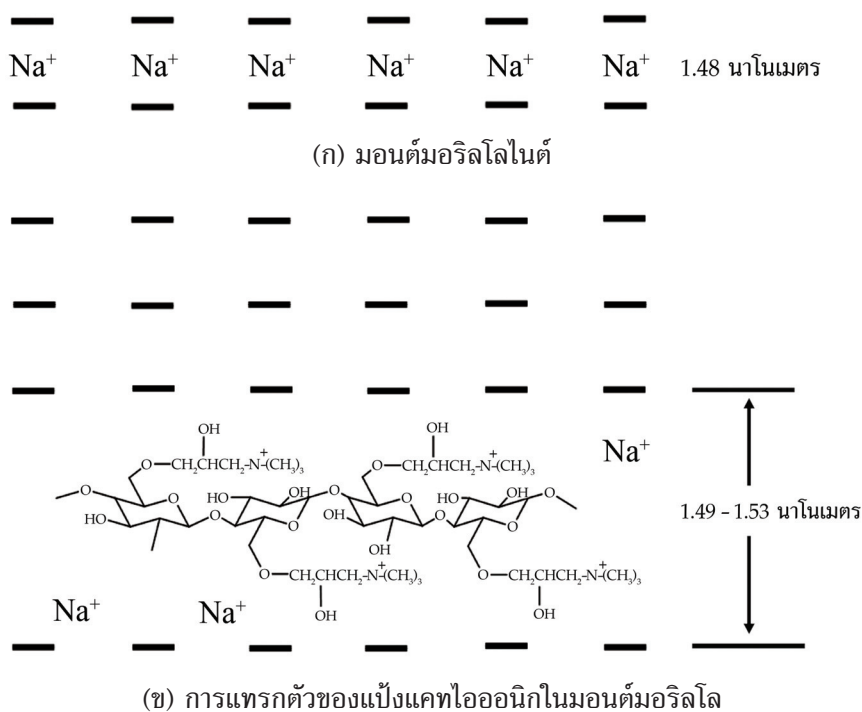
วัสดุ	ค่า 2θ	ระยะห่างระหว่างระนาบ d_{001} (นาโนเมตร)
MMT	5.96	1.48
0.5:1	5.90	1.49
1:1	5.84	1.51
1.5:1	5.78	1.52
2:1	5.84	1.51
2.5:1	5.76	1.53

จากผลการวิเคราะห์ MMT ปรากฏพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 5.96 และคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบ 001 ได้เท่ากับ 1.48 นาโนเมตร และวัสดุนาโนคอมพอสิต CST-MMT ที่สังเคราะห์ได้ทีอัตราส่วนต่าง ๆ แสดงดังรูปที่ 1 และตารางที่ 2 วัสดุนาโนคอมพอสิต CST-MMT ทุกตัวอย่างจะปรากฏพีคที่ตำแหน่งต่ำกว่าของ MMT จากการคำนวณพบว่าระยะห่างระหว่างระนาบ 001 ของวัสดุนาโนคอมพอสิต CST-MMT มีค่ามากกว่า MMT แสดงให้เห็นว่าหลังจากการดัดแปร

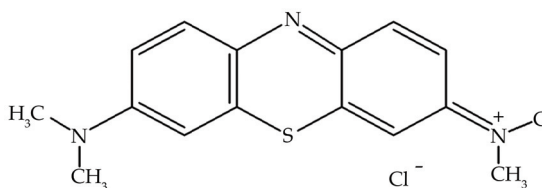
มอนต์มอริลโลไนต์ด้วยแป้งแคทไอออนิก สามารถทำให้ช่องว่างระหว่างชั้นแต่ละชั้นขยายกว้างขึ้น เนื่องจาก CST ที่แทรกตัวเข้าไปอยู่ในช่องว่างระหว่างชั้นของ MMT ส่งผลให้วัสดุนาโนคอมพอสิต CST-MMT มีพื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้น [1], [2], [9] แสดงดังรูปที่ 2



รูปที่ 1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ (a) MMT (b) 0.5:1 (c) 1:1 (d) 1.5:1 (e) 2:1 และ (f) 2.5:1



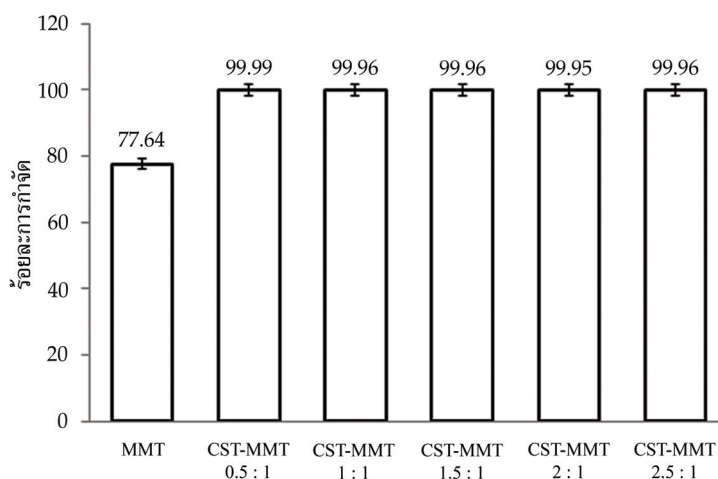
รูปที่ 2 แบบจำลองของมอนต์มอริลโลไนต์และการแทรกตัวของแป้งแคทไอออนิกในมอนต์มอริลโลไนต์ [2]



รูปที่ 3 โครงสร้างของสีเมทิลีนบลู (Methylene Blue)

3. ประสิทธิภาพการดูดซับสีเมทิลีนบลูของ MMT และวัสดุนาโนคอมพอสิต CST-MMT

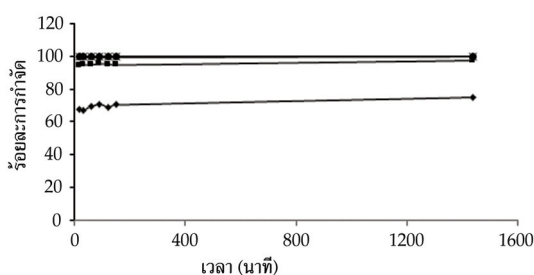
ประสิทธิภาพของวัสดุต่าง ๆ ได้แก่ มอนต์มอริลโลไนต์และวัสดุนาโนคอมพอสิตที่อัตราส่วนต่าง ๆ ในการดูดซับสีเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 500 มิลลิกรัมต่อลิตร แสดงดังรูปที่ 4 พบว่าร้อยละการกำจัดสีของมอนต์มอริลโลไนต์มีค่า 77.64 และวัสดุนาโนคอมพอสิตให้ค่าร้อยละการกำจัดได้สูงกว่า MMT เนื่องจากสีย้อมเมทิลีนบลูเป็นสีย้อมเบสิกที่ละลายน้ำแล้วแตกตัวให้ประจุบวก แสดงดังรูปที่ 3 แต่ MMT มีพื้นผิวประจุของโครงสร้างเป็นลบ ทำให้ MMT มีประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมเบสิกได้ดี และเมื่อทำการดัดแปรโครงสร้าง MMT ด้วย CST ทำให้มีระยะห่างระหว่างระนาบ 001 ของ MMT เพิ่มขึ้น ทำให้โมเลกุลของสีย้อมสามารถแทรกเข้าไปในชั้นของ MMT ได้ง่ายขึ้น [18] ประสิทธิภาพในการดูดซับสีเมทิลีนบลูของวัสดุนาโนคอมพอสิต มีค่าร้อยละการกำจัดใกล้เคียงกัน โดยปริมาณ CST ที่เพิ่มขึ้นจะมีประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมใกล้เคียงกัน ซึ่งประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมมีค่าในช่วง 99.96 - 99.99 โดยอัตราส่วน 0.5:1 เป็นอัตราส่วนที่มีปริมาณ CST น้อยสุด จึงนำวัสดุนาโนคอมพอสิต CST-MMT 0.5:1 ไปศึกษาในขั้นตอนถัดไป



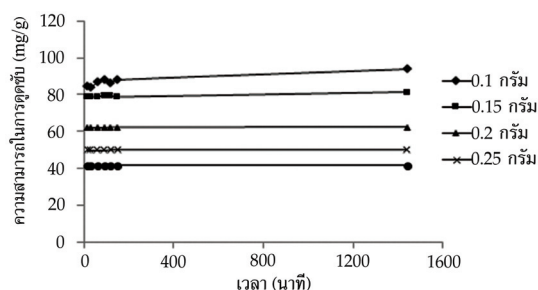
รูปที่ 4 ร้อยละการกำจัดสีเมทิลีนบลู โดยใช้ MMT และ CST-MMT เป็นตัวดูดซับ ระยะเวลา 24 ชั่วโมง (ความเข้มข้นเริ่มต้น 500 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาณ 0.25 กรัม ปริมาตรสีย้อม 25 มิลลิลิตร)

4. เวลาสัมผัสและปริมาณตัวดูดซับต่อประสิทธิภาพการดูดซับสีเมทิลีนบลู

ร้อยละการกำจัดสีเมทิลีนบลูของวัสดุนาโนคอมพอสิต CST-MMT 0.5:1 เมื่อเพิ่มปริมาณตัวดูดซับ แสดงดังรูปที่ 5 (ก) ร้อยละการกำจัดสีเมทิลีนบลูจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงเวลาการดูดซับ 3 ชั่วโมง และค่อย ๆ คงที่เมื่อระยะเวลาเพิ่มขึ้น ร้อยละการกำจัดสีเมทิลีนบลูจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณตัวดูดซับที่สูงขึ้น เนื่องจากการเพิ่มปริมาณตัวดูดซับทำให้พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างตัวดูดซับมีค่ามากขึ้น สามารถดูดซับสีเมทิลีนบลูได้เพิ่มมากขึ้น และเมื่อคำนวณความสามารถในการดูดซับแสดงดังรูปที่ 5 (ข) พบว่าปริมาณ 0.1 กรัม จะมีความสามารถในการดูดซับสีเมทิลีนบลูสูงสุดโดยที่ระยะเวลา 1,440 นาที มีค่าเท่ากับ 93.61 มิลลิกรัมต่อกรัม



(ก) ร้อยละการกำจัดสีเมทิลีนบลู



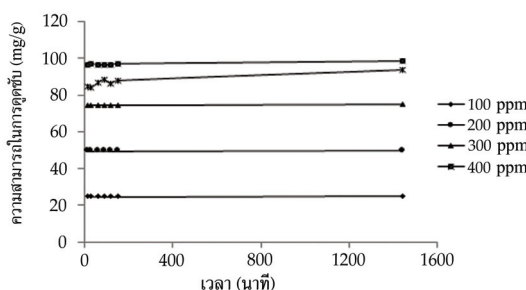
(ข) ค่าความสามารถในการดูดซับสีเมทิลีนบลูของวัสดุนาโนคอมพอสิต CST-MMT ในปริมาณที่แตกต่างกัน

รูปที่ 5 ร้อยละการกำจัดสีเมทิลีนบลู และค่าความสามารถในการดูดซับสีเมทิลีนบลูของวัสดุนาโนคอมพอสิต CST-MMT ในปริมาณที่แตกต่างกัน

5. เวลาสัมผัสและความเข้มข้นเริ่มต้นของสีเมทิลีนบลู

ความสามารถในการดูดซับสีเมทิลีนบลูของวัสดุนาโนคอมพอสิต CST-MMT 0.5:1 โดยใส่ปริมาณตัวดูดซับ 0.1 กรัม ปริมาตรสีย้อม 25 มิลลิลิตร เมื่อเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้น แสดงดังรูปที่ 6 ในช่วงเวลา 15 นาทีแรกความสามารถในการดูดซับสีเมทิลีนบลูของวัสดุเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว มีค่าเท่ากับ 24.92 9.89 74.25 96.54 และ 84.49 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ และเมื่อระยะเวลามากขึ้น ค่าความสามารถในการดูดซับมีค่าเปลี่ยนแปลงน้อยมาก ดังนั้นระยะเวลาที่เข้าสู่สมดุลของการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูจึงเท่ากับ 30 นาที และระยะเวลาในการดูดซับ 1,440 นาที มีค่าความสามารถในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูเท่ากับ 24.95 49.94 74.80 98.4 และ 93.84 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ การเพิ่ม

ความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมทำให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากความเข้มข้นของสีย้อมที่เพิ่มสูงขึ้น มีผลทำให้เกิดความแตกต่างของความเข้มข้นสีย้อมและบริเวณผิวหน้าของตัวดูดซับเพิ่มสูงขึ้น เป็นผลทำให้เกิดแรงผลักดัน หรือการถ่ายโอนมวลเพิ่มสูงขึ้น [16] และค่าความสามารถในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูจะลดลงเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นเป็น 500 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งเป็นการเพิ่มความเข้มข้นของสีย้อม ในขณะที่ปริมาณตัวดูดซับคงที่ทำให้ร้อยละการดูดซับลดลง เพราะถูกจำกัดด้วยที่ว่างบนผิวตัวดูดซับ โดยความเข้มข้นของสารละลายสีย้อม 400 มิลลิกรัมต่อลิตร จะมีค่าความสามารถในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูสูงที่สุด ซึ่งมีค่าความสามารถในการดูดซับสูงสุดเท่ากับ 98.4 มิลลิกรัมต่อ 1 กรัมของตัวดูดซับ



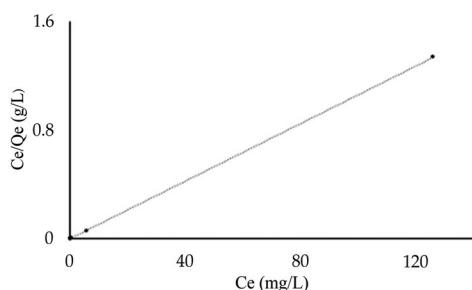
รูปที่ 6 ความสามารถในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูความเข้มข้นเริ่มต้น 100 200 300 400 500 มิลลิกรัมต่อลิตร

6. ไอโซเทอมของการดูดซับ

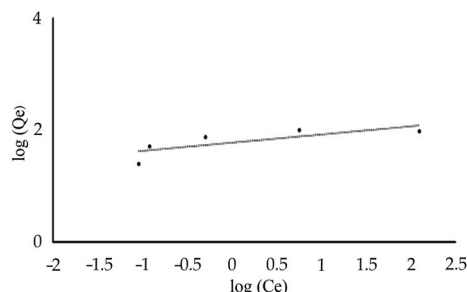
ไอโซเทอมการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยวัสดุนาโนคอมพอสิต CST-MMT 0.5:1 อธิบายจากไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์และไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดลิช ดังสมการที่ (4) และ (5) แสดงดังตารางที่ 4 และรูปที่ 7 เมื่อพิจารณาค่า R^2 การดูดซับสอดคล้องกับไอโซเทอมของแลงเมียร์เท่ากับ 1.00 ซึ่งเข้าใกล้ 1 มากกว่า R^2 ที่ได้จากกราฟไอโซเทอมแบบฟรุนดลิช ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.598 แสดงให้เห็นว่าเป็นการดูดซับซึ่งเกิดจากแรงทางเคมีที่ไม่สามารถผันกลับได้ [2] โดยสามารถคำนวณค่า q_m และ K_L ได้มีค่าเท่ากับ 93.46 มิลลิกรัมต่อกรัม และ 17.83 ลิตรต่อมิลลิกรัม ตามลำดับ สำหรับไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดลิชคำนวณค่าคงที่ K_F และ $1/n$ มีค่าเท่ากับ 58.87 (มิลลิกรัมต่อกรัม) $1/n$ และ 0.15 ตามลำดับ

ตารางที่ 3 ค่าคงที่ไอโซเทอมการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูของสมการแลงเมียร์และฟรุนดลิช

Langmuir Isotherm			Freundlich Isotherm		
K_L	q_m	R^2	K_F	$1/n$	R^2
17.83	93.46	1	58.87	0.15	0.598



(ก) ไอโซเทอมแบบแลงเมียร์

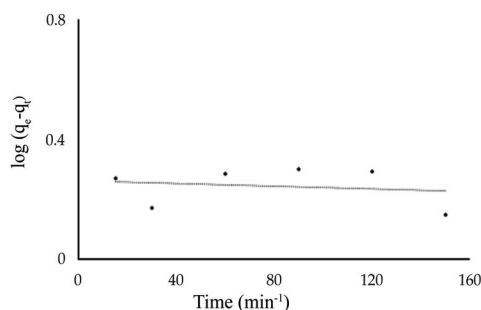


(ข) ไอโซเทอมของฟรุนดลิช

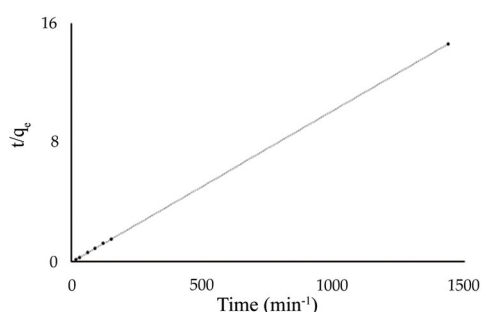
รูปที่ 7 ไอโซเทอมของการดูดซับสีเมทิลีนบลูของวัสดุนาโนคอมพอสิต CST-MMT

7. จลนศาสตร์ของการดูดซับสีเมทิลีนบลูของวัสดุนาโนคอมพอสิต CST-MMT

จลนศาสตร์ของการดูดซับสีเมทิลีนบลูของวัสดุนาโนคอมพอสิต CST-MMT 0.5:1 ศึกษาจากแบบจำลองสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาเทียมอันดับหนึ่ง และสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาเทียมอันดับสอง ดังสมการที่ (6) และ (7) แสดงดังตารางที่ 4 และรูปที่ 8 พบว่ากราฟที่ได้จากสมการจลนศาสตร์ Pseudo- Second Order มีค่า R^2 เท่ากับ 1.00 ซึ่งเข้าใกล้ 1 มากกว่าสมการจลนศาสตร์ Pseudo-First Order ซึ่งได้ค่า R^2 เท่ากับ 0.0281 จึงแสดงให้เห็นว่าการดูดซับสีเมทิลีนบลูของวัสดุนาโนคอมพอสิตเป็นไปตามจลนศาสตร์ของ Pseudo- Second Order ซึ่งเป็นการดูดซับที่เกิดจากแรงทางเคมี [2], [18]



(ก) Pseudo-First Order



(ข) Pseudo-Second Order

รูปที่ 8 จลนศาสตร์ของการดูดซับสีเมทิลีนบลูของวัสดุนาโนคอมพอสิต CST-MMT

ตารางที่ 4 ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาและอันดับการเกิดปฏิกิริยา

Pseudo-First Order			Pseudo-Second Order		
K_1	q_e (mg/g)	R^2	K_2	q_e (mg/g)	R^2
4.6×10^{-4}	1.826	0.0281	0.0071	98.04	1

บทสรุป

วัสดุนาโนคอมพอสิต CST-MMT มีประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 500 มิลลิกรัมต่อลิตร ระยะเวลา 24 ชั่วโมง ได้สูงกว่า MMT โดย CST-MMT มีระยะห่างระหว่างชั้นและพื้นที่ผิวของ MMT เพิ่มขึ้น การศึกษาไอโซเทอมและไอโซเทอมของการดูดซับวัสดุนาโนคอมพอสิต CST-MMT อัตราส่วน 0.5:1 ปริมาณตัวดูดซับ 0.1 กรัม ความเข้มข้นของสีเมทิลีนบลู 400 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตรสีย้อม 25 มิลลิลิตร มีความสามารถในการดูดซับเท่ากับ 98.04 มิลลิกรัมต่อกรัม ไอโซเทอมของการดูดซับสอดคล้องกับสมการของแลงเมียร์ชี้ให้เห็นว่าการดูดซับเกิดจากแรงดึงดูดทางเคมีที่ไม่สามารถผันกลับได้ จลนศาสตร์เป็นไปตาม Pseudo- Second Order ซึ่งเป็นการดูดซับที่เกิดจากแรงทางเคมี จากผลการวิจัยในครั้งนี้แสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพของวัสดุนาโนคอมพอสิต CST-MMT สามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวดูดซับสีย้อมในน้ำเสียได้

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณทุนสนับสนุนงานวิจัยจากมหาวิทยาลัยราชภัฏอุบลราชธานี งบประมาณแผ่นดินประจำปี พ.ศ. 2561

References

- [1] Wang, L. and Wang, A. (2007). Adsorption Characteristics of Congo Red onto the Chitosan / Montmorillonite Nanocomposite. **Journal of Hazardous Materials**. Vol. 147, Issue 3, pp. 979-985. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.145
- [2] Xing, G., Liu, S., Xu, Q., and Liu, Q. (2012). Preparation and Adsorption Behavior for Brilliant Blue X-BR of the Cost-Effective Cationic Starch Intercalated Clay Composite Matrix. **Carbohydrate Polymers**. Vol. 87, Issue 2, pp. 1447-1452. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.09.038
- [3] Liu, P. and Zhang, L. (2007). Adsorption of Dyes from Aqueous Solutions or Suspensions with Clay Nano-Adsorbents. **Separation and Purification Technology**. Vol. 58, Issue 1, pp.32-39. DOI: 10.1016/j.seppur.2007.07.007
- [4] Qiao, S., Hua, Q., Hanghereshta, F., Hu, X., and Lu, G. Q. (2009). An Investigation on the Adsorption of Acid Dyes on Bentonite Based Composite Adsorbent. **Separation and Purification Technology**. Vol. 67, Issue 2, pp. 218-225. DOI: 10.1016/j.seppur.2009.03.012
- [5] Klimaviciute, A., Riauka, R., and Zemaitaitis, A. (2007). The Binding of Anionic Dyes by Cross-Linked Cationic Starches. **Journal of Polymer Research**. Vol. 14, Issue 1, pp. 67-73
- [6] Ngulube, T., Gumboj, R., Masindi, V., and Maity, A. (2017). An Update on Synthetic Dyes Adsorption onto Clay Based Minerals: A State-of-Art Review. **Journal of Environmental Management**. Vol. 19, pp. 35-57. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.12.031

- [7] Gürses, A., Doğar, Ç., Yalçın, M., Açıkyıldız, M., Bayrak, R., and Karaca, S. (2006). The Adsorption Kinetics of the Cationic Dye, Methylene Blue, Onto Clay. **Journal of Hazardous Materials**. Vol. 131, pp 217-228. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.09.036
- [8] Santos, S. C. R., Oliveira, A. F. M., and Boaventura, R. A. R. (2016). Bentonitic Clay as Adsorbent for the Decolourisation of Dyehouse Effluents. **Journal of Cleaner Production**. Vol. 126, pp. 667-676. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.03.092
- [9] Acisli, O., Khataee, A., Karaca, S., and Sheydaei, M. (2016). Modification of Nanosized Natural Montmorillonite for Ultrasound-Enhanced Adsorption of Acid Red 17. **Ultrasonics Sonochemistry**. Vol. 31, pp.116-121. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2015.12.012
- [10] Wing, R. E., Rayford, W. E., Doane, W. M., and Russell, C. R. (1978). Preparation of Insoluble Cationic Starches and Their Use in Heavy Metal Anion Removal. **Journal of Applied Polymer Science**. Vol. 22, Issue 5, pp. 1405-1416. DOI: 10.1002/app.1978.070220519
- [11] Kuo, W. Y. and Lai, H. M. (2007). Changes of Property and Morphology of Cationic Corn starches. **Carbohydrate Polymers**. Vol. 69, Issue 3, pp. 544-553. DOI: 10.1016/j.carbpol.2007.01.012
- [12] Wiriya-Soontorn, S. and Sripalang, S. (2015). Preparation of Cassava Starch/Poly(vinyl alcohol)/Montmorillonite Nanocomposites for Coating Controlled-Release Fertilizer. **KKU Science Journal**. Vol. 43, Number 3, pp. 503-514 (in Thai)
- [13] Lin, J. H., Leeb, S. Y., and Changa, Y. H. (2003). Effect of Acid-Alcohol Treatment on the Molecular Structure and Physicochemical Properties of Maize and Potato Starches. **Carbohydrate Polymers**. Vol. 53, Issue 4, pp. 475-482. DOI: 10.1016/S0144-8617(03)00145-0
- [14] Pal, S., Mal, D., and Singh, R. P. (2005). Cationic Starch: An Effective Flocculating Agent. **Carbohydrate Polymers**. Vol. 59, Issue 4, pp. 417-423. DOI: 10.1016/j.carbpol.2004.06.047
- [15] Heinze, T., Haack, V., and Rensing, S. (2004). Starch Derivatives of High Degree of Functionalization 7. Preparation of Cationic 2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride Starches. **Starch/Stärke**. Vol. 56, Issue 7, pp.288- 296. DOI: 10.1002/star.200300243
- [16] Su-aaron, K. and Piyamongkala, K. (2012). Kinetic Adsorption of Silver Ion by Chitosan Resin. **KKU Science Journal**. Vol. 40, Number 4, pp.1285-1300 (in Thai)
- [17] Rakchaiwan, A., Kulratkitiwong, Y., and Piyamongkala, K. (2014). Equilibrium and Kinetic Adsorption of Silver Ion by Blend Chitosan-Polyvinyl Alcohol Resin. **SWU Engineering Journal**. Vol. 9, No. 2, pp. 12-22 (in Thai)
- [18] Lawchoochaisakul, S., Monvisade, P., Siriphannon, P., and Nukeaw, J. (2012). Adsorption of Basic Yellow 1 (BY1) by Cationic Starch Intercalated Montmorillonite Nanocomposite. In **The 9th National Kasetsart University Kamphaengsaen Conference**. Kasetsart University. Nakhonpathom. Thailand. pp. 437-444 (in Thai)