

จลนพลศาสตร์และเทอร์โมเคมีการดูดซับสีย้อมไดเร็กต์เรด 23 ของชานอ้อยดัดแปร

Kinetics and Thermochemistry Adsorption Direct Red 23 Dye of Modified Sugarcane Bagasse

พรศุภรัตน์ แสนสุนนท์¹ ภัทราภรณ์ เอนอ่อน² และ โกวิทป์ ปิยะมั่งคลา³

ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ³

1518 ถนนประชากรราษฎร์ 1 แขวงวงศ์สว่าง เขตบางซื่อ กรุงเทพมหานคร 10800

E-mail: kowitz.p@sci.kmutnb.ac.th³

บทคัดย่อ

น้ำเสียจากอุตสาหกรรมสิ่งทอและเครื่องนุ่งห่มมีการปนเปื้อนสีย้อมและสารอินทรีย์ในปริมาณสูง การทดลองนี้ใช้ชานอ้อยซึ่งถูกดัดแปรด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 1 โมลาร์ นำมาใช้เป็นตัวดูดซับสีย้อมไดเร็กต์เรด 23 โดยทำการทดลองแบบกะศึกษาผลความเป็นกรด-ด่าง และอุณหภูมิของสีย้อมไดเร็กต์เรด 23 ที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับ ผลการทดลองพบว่า ที่ความเป็นกรด-ด่าง เท่ากับ pH 8.5 และอุณหภูมิ 298 เคลวิน ชานอ้อยดัดแปรมีความสามารถในการดูดซับสีย้อมไดเร็กต์เรด 23 เท่ากับ 43.4 มิลลิกรัมต่อกรัม โดยความสามารถในการดูดซับมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นอย่างมากจาก pH 6.5 – 10.5 ในขณะที่การเพิ่มอุณหภูมิจาก 298 – 318 เคลวิน มีผลทำให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้นเล็กน้อย จลนพลศาสตร์ในการดูดซับสอดคล้องกับสมการ Pseudo-second order กลไกการดูดซับเกิดขึ้น 3 ขั้นตอน โดยการแพร่ที่ผิวเป็นขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็วของการดูดซับ ข้อมูลทางเทอร์โมไดนามิกส์ พบว่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีมีค่าเท่ากับ -0.7 กิโลจูลต่อโมล การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีมีค่าเท่ากับ 2.9 จูลต่อโมล-เคลวิน และการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์เฉลี่ยมีค่าเท่ากับ -1.6

กิโลจูลต่อโมล การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์มีค่าเป็นลบ แสดงให้เห็นว่ากระบวนการดูดซับสามารถเกิดขึ้นเองได้ พลังงานกระตุ้นของการดูดซับมีค่าเท่ากับ 4.4 กิโลจูลต่อโมล

Abstract

Wastewater from textile and clothing industries contaminate the dye and organic compounds in high levels. The sugarcane bagasse modified by 1 M sulfuric acid was used as an adsorbent for removal of direct red 23 dye using batch adsorption systems. The effects of pH and temperature in adsorption capacity on direct red 23 dye were investigated. At pH 8.5 and temperature 298 K, the results revealed that the adsorption capacity of modified sugarcane bagasse to adsorb direct red 23 was 43.4 mg/g. Adsorption capacity of direct red 23 extremely increased when pH of direct red 23 was increased from pH 6.5 – 10.5, but slightly increased with increasing temperature from 298 – 318 K. The pseudo-second order model was able to describe the

adsorption behavior well. The mechanisms of the adsorption occurred in 3 steps. The rate limiting step for mechanism of adsorption was film diffusion. The thermodynamics study revealed that the changes of enthalpy, entropy and Gibbs free energy were -0.7 kJ/mol, 2.9 J/mol-K and -1.6 kJ/mol, respectively. The Gibbs free energy was negative value, indicated that the adsorption process was spontaneity reaction. The activation energy of adsorption was 4.4 kJ/mol.

1. บทนำ

สิ่งทอและเครื่องนุ่งห่ม เป็นอุตสาหกรรมที่มีความสำคัญเป็นอย่างยิ่งต่อระบบเศรษฐกิจของประเทศไทย ทั้งในด้านการจ้างงาน การส่งออกและมูลค่าเพิ่ม ในปี พ.ศ. 2558 มีมูลค่าการค้าอยู่ที่ประมาณ 240,000 ล้านบาท เกิดการจ้างงานในประเทศมากกว่า 5 แสนคน หรือคิดเป็นสัดส่วนร้อยละ 8.6 ของแรงงานในภาคการผลิต [1] อุตสาหกรรมสิ่งทอและเครื่องนุ่งห่มของประเทศไทยมีโครงสร้างค่อนข้างใหญ่ประกอบด้วย 3 ส่วนหลักได้แก่ หนึ่ง อุตสาหกรรมต้นน้ำ (Upstream) เป็นอุตสาหกรรมเริ่มต้นของการผลิตในอุตสาหกรรมสิ่งทอ เป็นการผลิตเส้นใย (เส้นใยจากธรรมชาติหรือเส้นใยสังเคราะห์) โดยมีการใช้ทุนและเทคโนโลยีในการผลิตค่อนข้างสูง มีโรงงานผลิตเส้นใยประมาณ 163 โรงงาน สองอุตสาหกรรมกลางน้ำ (Middle stream) เป็นการนำเส้นใยจากอุตสาหกรรมต้นน้ำมาทำการขึ้นรูปให้เป็นเส้นด้าย ผืนผ้า หลังจากนั้นนำผืนผ้ามาทำ

ให้เกิดสีหรือลวดลาย ประกอบด้วยการปั่นด้าย การทอ การถัก การฟอก การย้อม การพิมพ์และแต่งสำเร็จ ผ้า มีการใช้แรงงานและเทคโนโลยีการผลิตปานกลาง มีโรงงานในอุตสาหกรรมนี้ประมาณ 2,500 โรงงาน และสามอุตสาหกรรมปลายน้ำ (Downstream) เป็นการนำผลิตภัณฑ์จากอุตสาหกรรมกลางน้ำมาตัดเย็บเพื่อทำการผลิตเป็นเครื่องนุ่งห่ม ได้แก่การผลิตเป็นเสื้อผ้าสำเร็จรูป ผ้าผืน พรม เป็นต้น มีการใช้แรงงานค่อนข้างมาก มีโรงงานในอุตสาหกรรมนี้มากกว่า 2,200 โรงงาน [2]

สีย้อม (Dye) นำมาใช้งานเพื่อให้เส้นใยเกิดสีที่สวยงาม โดยสีย้อมอาจเป็นสารอินทรีย์หรืออนินทรีย์ มีลักษณะเป็นผลึกหรือผงละเอียด แบ่งออกได้เป็น 2 ประเภทได้แก่สีย้อมธรรมชาติ (Natural dye) เป็นสีย้อมที่ได้จากส่วนประกอบของพืช เช่นลำต้น ดอก ใบ เป็นต้น และสีย้อมสังเคราะห์ (Synthetic dye) เป็นสีย้อมที่ได้จากการกระบวนการทางเคมี ซึ่งสีย้อมที่ใช้ในโรงงานฟอกย้อมแบ่งตามวิธีการใช้งานมีหลายชนิด ได้แก่สีรีแอคทีฟ สีเอซิด สีเบสิก สีไดเรกต์ สีแวิต สีดิสเพอร์ส [3] สีย้อมสังเคราะห์โดยส่วนใหญ่เป็นสารพิษ (Toxicity) สารก่อกลายพันธุ์ (Mutagenicity) และสารก่อมะเร็ง (Carcinogenic) [4]

สีย้อมไดเรกต์มีการนำมาใช้งานในอุตสาหกรรมสิ่งทอและเครื่องนุ่งห่ม เครื่องสำอาง สีอาหาร ยา ฟอกหนัง พลาสติก ยาง กระดาษ หมึก ตลอดจนงานพิมพ์ สีย้อมไดเรกต์มีน้ำหนักโมเลกุลสูง มีหมู่ฟังก์ชันที่แสดงประจุลบ มีหมู่ฟังก์ชันของกรดซัลโฟนิกที่ทำให้ตัวสีสามารถละลายน้ำได้เป็นอย่างดี นอกจากนี้ยังมีหมู่ฟังก์ชันเป็นอะโซ (-N=N-) ซึ่ง

เชื่อมต่อกันระหว่างอะโรมาติกที่ซับซ้อน (Complex benzene) มีผลทำให้สีย้อมไดเรกต์สลายตัวได้ยาก (Non-biodegradable) นิยมนำมาใช้ในการย้อมเส้นใยในเซลลูโลส จำพวกผ้าฝ้าย การปนเปื้อนของสีย้อมไดเรกต์มีผลทำให้แหล่งน้ำกลายเป็นน้ำเสีย [5]

น้ำเสียที่ปนเปื้อนด้วยสีย้อม ส่งผลกระทบต่อแหล่งน้ำ เนื่องจากมีสารอินทรีย์ละลายอยู่ในน้ำเสียปริมาณมาก แหล่งน้ำขาดความสวยงาม นอกจากนั้นสารแขวนลอยยังส่งผลต่อการลดอัตราการถ่ายเทออกซิเจนลงสู่ผิวหน้าของแหล่งน้ำ และบดบังปริมาณแสงอาทิตย์ที่ส่องทะลุลงสู่ผิวน้ำด้านล่าง ทำให้พืชน้ำไม่สามารถสังเคราะห์แสงได้เต็มที่ ส่งผลให้ปริมาณออกซิเจนละลายในน้ำลดลง สัตว์น้ำอาจตายได้เนื่องจากขาดออกซิเจนละลายน้ำ [6]

การบำบัดสีย้อมในน้ำเสียสามารถทำได้หลายวิธี ได้แก่ [7] การแยกโดยเยื่อแผ่น (Membrane) ทั้งแบบนาโนฟิวเตรชันและไมโครฟิวเตรชัน การสร้างและการรวมตะกอน (Coagulation and flocculation) โดยใช้ $Al_2SO_4 \cdot 18H_2O$, $FeSO_4$, CaO เป็นต้น การออกซิเดชันทางเคมี (Chemical oxidation) โดยใช้ H_2O_2 หรือ O_3 การใช้จุลินทรีย์ (Microorganism) โดยสาหร่าย รา และแบคทีเรีย แต่ละวิธีที่กล่าวมาสามารถบำบัดสีย้อมได้อย่างมีประสิทธิภาพ แต่ก็มีข้อจำกัดและข้อเสีย ได้แก่ การใช้เยื่อแผ่นมีปัญหาในเรื่องการอุดตันของสีย้อมบนผิวเยื่อแผ่น ทำให้น้ำที่ผ่านเยื่อแผ่น (Permeate flux) ลดลง และต้องใช้สารเคมีล้างทำความสะอาด การสร้างและการรวมตะกอน และการออกซิเดชันทางเคมีพบปัญหาในเรื่องต้องใช้สารเคมี ซึ่งมีราคาแพง ทำให้สิ้นเปลืองค่าใช้จ่าย การใช้จุลินทรีย์พบปัญหาในเรื่องต้องใช้ระยะเวลา

ยาวนานในการบำบัดน้ำเสีย ในขณะที่การดูดซับ (Adsorption) เป็นอีกแนวทางหนึ่งที่น่าสนใจนำมาใช้บำบัดสีย้อม [8] มีข้อดีได้แก่ มีการทำงานที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศ ไม่ต้องเติมสารเคมีลงไป น้ำเสีย ไม่ต้องใช้สารเคมีล้างทำความสะอาดสีย้อมบนตัวดูดซับ ใช้เวลาและสถานที่ในการบำบัดไม่มากนัก นอกจากนั้นยังใช้เงินลงทุนน้อย

การดูดซับเกิดจากโมเลกุลตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) เคลื่อนที่มาเกาะอยู่ที่ผิวภายนอกตัวดูดซับ (Adsorbent) ด้วยแรงทางกายภาพหรือแรงทางเคมี [9] โดยตัวดูดซับที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ พื้นที่ผิวสูง วัสดุติดสามารถหาได้ง่าย มีราคาถูก และมีขั้นตอนการเตรียมที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อน จึงมีความเหมาะสมสำหรับการนำมาใช้ในการดูดซับสีย้อม

ชานอ้อยเป็นผลพลอยได้จากโรงงานน้ำตาล ชานอ้อยเป็นวัสดุที่ไม่ละลายในน้ำ มีขนาดเล็ก มีความต้านทานต่อสารเคมีและรับแรงกระแทกได้ดี ชานอ้อยมีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นเซลลูโลสร้อยละ 45.5 เฮมิเซลลูโลสร้อยละ 27.0 ลิกนินร้อยละ 21.1 สารอินทรีย์ร้อยละ 2.2 และอื่น ๆ อีกร้อยละ 4.2 [10] โรงงานผลิตน้ำตาลใช้ชานอ้อยเป็นเชื้อเพลิงในการผลิตไอน้ำ โดยไอน้ำที่ผลิตได้ส่วนหนึ่งใช้ในกระบวนการผลิตน้ำตาล อีกส่วนหนึ่งใช้เพื่อการผลิตกระแสไฟฟ้า ชานอ้อยยังสามารถนำไปใช้ผลิตเยื่อกระดาษจากชานอ้อยได้อีกด้วย นอกจากนั้นชานอ้อยยังมีการศึกษาเพื่อประยุกต์ใช้ประโยชน์เป็นตัวดูดซับสีย้อม และโลหะหนัก อย่างแพร่หลาย [11, 12]

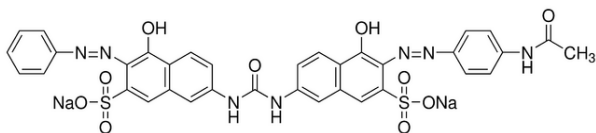
งานวิจัยหลายเรื่องมีการใช้ตัวดูดซับที่มีราคาสูง เนื่องจากใช้วิธีการเตรียมตัวดูดซับที่ยุ่งยากซับซ้อนและหลากหลายขั้นตอน ตลอดจนใช้สารเคมีที่

มีราคาแพง ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงมีความสนใจที่จะนำชานอ้อยที่เป็นวัสดุที่มีปริมาณมากและบางส่วนเหลือทิ้งจากโรงงานน้ำตาล มาทำการดัดแปรด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 1 โมลาร์ สำหรับใช้เป็นตัวดูดซับสีย้อมไดเรกต์เรด 23 ศึกษาผลความเป็นกรด-ด่าง และคุณสมบัติของสีย้อมไดเรกต์เรด 23 เพื่อเพิ่มทางเลือกในการบำบัดน้ำเสีย และลดปัญหาการปนเปื้อนของสีย้อมจากโรงงานฟอกย้อมที่ปล่อยทิ้งลงในแหล่งน้ำ

2. อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

2.1 สีย้อมไดเรกต์เรด 23

ไดเรกต์เรด 23 เป็นสีย้อมที่ละลายน้ำได้ดี สั่งซื้อจากบริษัท Sigma-Aldrich Pte Ltd ประเทศเยอรมัน เป็นชนิดเกรดวิเคราะห์ (Analytical grade) สูตรเคมีเขียนได้เป็น $C_{35}H_{25}N_7Na_2O_{10}S_2$ มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 813.72 กรัมต่อโมล สูตรโครงสร้างสีย้อมไดเรกต์เรด 23 ดังแสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 1 สูตรโครงสร้างสีย้อมไดเรกต์เรด 23

2.2 การเตรียมชานอ้อยดัดแปร

นำชานอ้อยอบแห้งจากโรงงานน้ำตาลในจังหวัดนครสวรรค์มาร่อนให้ผ่านตะแกรงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 มิลลิเมตร ได้เกิดชานอ้อยอบแห้ง จากนั้นนำเกิดชานอ้อยอบแห้งปริมาณ 50 กรัม มาปั่นกับสารละลายกรดซัลฟิวริก (QRèC, Malaysia, Analytical grade) ความเข้มข้น 1.0 โมลาร์ ปริมาณ

500 ลูกบาศก์เซนติเมตร โดยใช้เครื่องกวน (IKA, รุ่น RW 20D, ประเทศเยอรมัน) ที่ความเร็ว 400 รอบต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นกรองโดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 1 (Whatman filter paper) นำส่วนที่กรองได้ไปกระจายตัวในภาดพลาสติก ตากให้แห้ง ใช้เวลา 1 สัปดาห์ ได้ชานอ้อยดัดแปรสำหรับใช้เป็นตัวดูดซับ จากนั้นนำชานอ้อยดัดแปรมาหาขนาดรูพรุน ปริมาตรรูพรุนและพื้นที่ผิว ด้วยเครื่องวิเคราะห์รูพรุน ปริมาตรรูพรุนและพื้นที่ผิว (Brunauer-Emmett-Teller, BEL, รุ่น Belsorp-mini, ประเทศญี่ปุ่น) ได้เท่ากับ 32.8 นาโนเมตร 1.4×10^{-3} ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และ 1.7×10^{-1} ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ โดยชานอ้อยดัดแปรจัดอยู่ในรูพรุนขนาดกลาง (Mesopore) มีค่าอยู่ในช่วง 2 – 50 นาโนเมตร

2.3 ศึกษาผลความเป็นกรด-ด่าง ของสารละลาย

ชั่งชานอ้อยดัดแปรปริมาณ 1.0 กรัม ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 ลูกบาศก์เซนติเมตร เติมสีย้อมไดเรกต์เรด 23 ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาณ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน ปรับความเป็นกรด-ด่าง ด้วยเครื่องวัดความเป็นกรด-ด่าง (Cyberscan, รุ่น Eutech pH 510, ประเทศสิงคโปร์) โดยใช้สารละลายกรดซัลฟิวริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ให้เป็น pH 6.5, 7.5, 8.5, 9.5 และ 10.5 จากนั้นนำไปเข้าเครื่องเขย่า (Umac Scientific, รุ่น UM-S60, ประเทศไทย) ที่ความเร็ว 120 รอบต่อนาที เก็บตัวอย่างสีย้อมไดเรกต์เรด 23 ที่เหลืออยู่ในสารละลายตามช่วงเวลาที่กำหนดไว้ จากนั้นนำไปวิเคราะห์ปริมาณสีย้อมไดเรกต์เรด 23 ที่เหลืออยู่ในสารละลายตัวอย่าง ด้วย

เครื่องสเปกโทรนิค (Thermo, รุ่น Genesys 20, ประเทศสหรัฐอเมริกา) ที่ความยาวคลื่น 504 นาโนเมตร นำผลจากค่าการดูดกลืนแสง มาเทียบกับกราฟมาตรฐาน อ่านเป็นความเข้มข้นของสีย้อมไดเร็กต์เรด 23 ที่เหลือภายหลังการดูดซับ คำนวณหาความสามารถในการดูดซับตามสมการที่ (1)

$$q_{t, \text{exp}} = \frac{(C_0 - C_t) V}{W} \quad (1)$$

เมื่อ $q_{t, \text{exp}}$ หมายถึงความสามารถในการดูดซับสีย้อมไดเร็กต์เรด 23 ที่เวลาใด ๆ ที่ได้จากการทดลอง (มิลลิกรัมต่อกรัม) C_0 หมายถึงความเข้มข้นเริ่มต้นสีย้อมไดเร็กต์เรด 23 (มิลลิกรัมต่อลิตร) และ C_t หมายถึงความเข้มข้นสีย้อมไดเร็กต์เรด 23 ที่เวลาใด ๆ (มิลลิกรัมต่อลิตร) V หมายถึงปริมาณของสีย้อมไดเร็กต์เรด 23 (ลิตร) และ W หมายถึงน้ำหนักชานอ้อยดัดแปร (กรัม)

2.4 ศึกษาผลอุณหภูมิของสารละลาย

ชั่งชานอ้อยดัดแปรปริมาณ 1.0 กรัม ลงในขวดรูปชมพู่ ขนาด 250 ลูกบาศก์เซนติเมตร เต็มสีย้อมไดเร็กต์เรด 23 ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาณ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร ที่ความเป็นกรด-ด่าง เท่ากับ pH 8.5 นำไปเข้าเครื่องเขย่าแบบควบคุมอุณหภูมิ (GEL, รุ่น D-30938, ประเทศเยอรมัน) เปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเขย่าเป็น 298, 308 และ 318 เคลวิน ที่ความเร็ว 120 รอบต่อนาที วิเคราะห์ความเข้มข้นของสีย้อมไดเร็กต์เรด 23 ที่เหลืออยู่ในสารละลายตามช่วงเวลาที่กำหนด และ

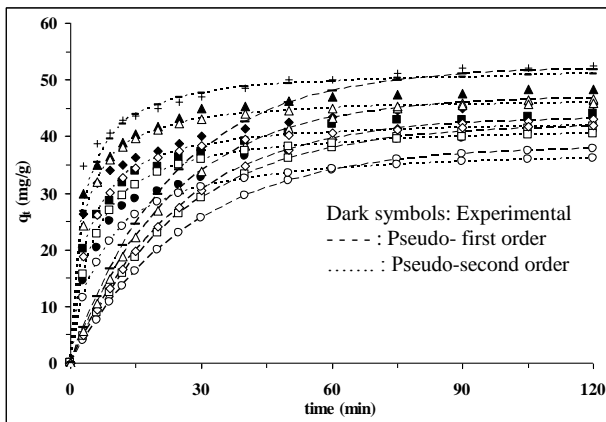
คำนวณหาความสามารถในการดูดซับ ตามสมการที่ (1)

3 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

3.1 ผลความเป็นกรด-ด่าง ของสารละลาย

ผลการใช้ชานอ้อยดัดแปรปริมาณ 1.0 กรัม ดูดซับสีย้อมไดเร็กต์เรด 23 ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน เปลี่ยนแปลงความเป็นกรด-ด่าง ที่ pH 6.5, 7.5, 8.5, 9.5 และ 10.5 ดังแสดงในรูปที่ 2 พบว่าในช่วงเวลา 9 นาทีแรก ชานอ้อยดัดแปรมีความสามารถในการดูดซับสีย้อมไดเร็กต์เรด 23 เท่ากับ 24.9, 28.6, 34.1, 36.4 และ 40.6 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ เมื่อการดูดซับดำเนินไปถึงช่วงเวลา 30 นาที ความสามารถในการดูดซับสีย้อมไดเร็กต์เรด 23 เพิ่มสูงขึ้น มีค่าเท่ากับ 32.7, 37.3, 40.2, 44.9 และ 47.0 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ สมดุลการดูดซับเกิดขึ้นที่เวลา 60 นาที มีความสามารถในการดูดซับสีย้อมไดเร็กต์เรด 23 เท่ากับ 38.3, 42.1, 43.4, 47.0 และ 52.1 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ ชานอ้อยดัดแปรมีอัตราเร็วการดูดซับสีย้อมไดเร็กต์เรด 23 ได้มากในช่วงเวลา 9 นาทีแรก เนื่องจากพื้นที่บริเวณผิวของชานอ้อยดัดแปรมีหมู่ฟังก์ชัน (Active site) และมีตำแหน่งที่ว่างซึ่งสามารถดูดซับกับสีย้อมไดเร็กต์เรด 23 ได้ในปริมาณมาก การดูดซับจึงเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว [13] หลังจากนั้นอัตราการดูดซับสีย้อมไดเร็กต์เรด 23 เกิดได้ช้าลง ๆ เนื่องจากพื้นที่บริเวณผิวและตำแหน่งที่ว่างของชานอ้อยดัดแปรถูกปกคลุมด้วยสีย้อมไดเร็กต์เรด 23 การดูดซับจึงเกิดได้ช้าลง จนกระทั่งเข้าสู่สมดุลของการดูดซับ ซึ่งชานอ้อยดัดแปรไม่มีพื้นที่บริเวณผิว

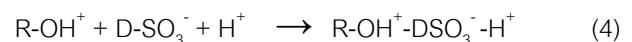
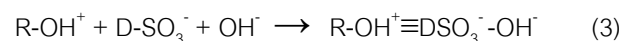
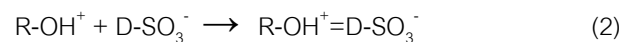
และไม่มีตำแหน่งที่ว่างสำหรับการดูดซับสี่ย้อมไดเร็กต์ เรด 23



รูปที่ 2 การดูดซับสี่ย้อมไดเร็กต์เรด 23 โดยชานอ้อยดัดแปรที่ pH: ● 6.5, ■ 7.5, ◆ 8.5, ▲ 9.5 และ + 10.5

เมื่อพิจารณาที่สภาวะสมดุลของการดูดซับ สำหรับความเป็นกรด-ด่าง ของสี่ย้อมไดเร็กต์เรด 23 ที่ pH 8.5 พบว่าชานอ้อยดัดแปรมีความสามารถในการดูดซับเท่ากับ 43.4 มิลลิกรัมต่อกกรัม การดูดซับเกิดขึ้นเนื่องจากไฮโดรเจนไอออนจากกรดซัลฟิวริกที่เกาะอยู่บริเวณผิวชานอ้อยดัดแปร ($R-OH^+$) ดูดซับกับโมเลกุลสี่ย้อมไดเร็กต์เรด 23 ($R-SO_3^-$) ที่มีประจุลบด้วยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต (Electrostatic attraction force) ได้ดี เขียนได้ดังสมการที่ (2) การเพิ่มความเข้มข้นของสี่ย้อมไดเร็กต์เรด 23 จาก pH 8.5 ไปเป็น pH 10.5 พบว่าความสามารถในการดูดซับสี่ย้อมไดเร็กต์เรด 23 ของชานอ้อยดัดแปรมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้น เนื่องจากไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) เข้าไปยึดเกาะกับโมเลกุลสี่ย้อมไดเร็กต์เรด 23 เป็นผลทำให้โมเลกุลสี่ย้อมไดเร็กต์เรด 23 แสดงความเป็นประจุลบเพิ่มขึ้น ชานอ้อยดัดแปรที่มีประจุบวกจึงเกิดแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตกับโมเลกุลสี่ย้อมไดเร็กต์เรด 23 ที่มีประจุเป็นลบได้เพิ่มขึ้น เขียนได้ดัง

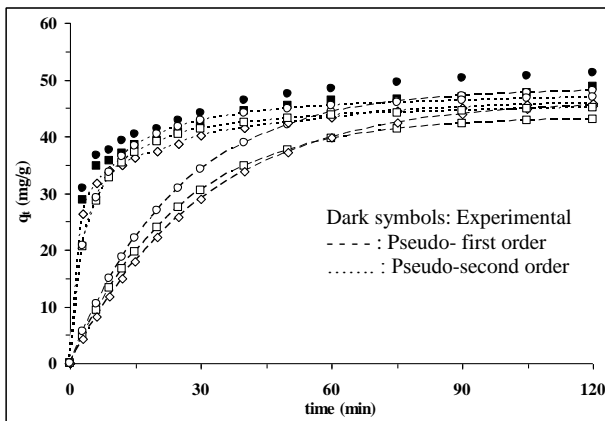
สมการที่ (3) ในทางตรงกันข้าม การเพิ่มความเข้มข้นของสี่ย้อมไดเร็กต์เรด 23 จาก pH 8.5 ไปเป็น pH 6.5 พบว่าความสามารถในการดูดซับสี่ย้อมไดเร็กต์เรด 23 ของชานอ้อยดัดแปรมีความเข้มข้นลดลง จาก 43.4 มิลลิกรัมต่อกกรัม ไปเป็น 38.3 มิลลิกรัมต่อกกรัม เนื่องจากไฮโดรเจนไอออนไปทำให้การละลายของโมเลกุลสี่ย้อมไดเร็กต์เรด 23 เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ไฮโดรเจนไอออนซึ่งเป็นไอออนขนาดเล็ก ที่ปกคลุมผิวหน้าตัวดูดซับ ยังขัดขวางการเกาะติดของโมเลกุลสี่ย้อมไดเร็กต์เรด 23 เป็นผลทำให้การเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย มีผลทำให้ความสามารถในการดูดซับสี่ย้อมไดเร็กต์เรด 23 ของชานอ้อยดัดแปรมีความเข้มข้นลดลง เขียนได้ดังสมการที่ (4) สอดคล้องกับการใช้ Ferromagnetic ordered mesoporous carbon ดูดซับสี่ย้อมเมททิลีนบลู [14]



3.2 ผลอุณหภูมิของสารละลาย

ผลการใช้ชานอ้อยดัดแปรปริมาณ 1.0 กรัม ดูดซับสี่ย้อมไดเร็กต์เรด 23 ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ความเป็นกรด-ด่าง เท่ากับ pH 8.5 เปลี่ยนแปลงอุณหภูมิสี่ย้อมไดเร็กต์เรด 23 เป็น 298, 308 และ 318 เคลวิน แสดงในรูปที่ 3 พบว่าในช่วงเวลา 9 นาทีแรก ชานอ้อยดัดแปรมีความสามารถในการดูดซับสี่ย้อมไดเร็กต์เรด 23 เท่ากับ 34.1, 35.7 และ 37.7 มิลลิกรัมต่อกกรัม ตามลำดับ สมดุลการดูดซับเกิดขึ้นที่เวลา 60 นาที มีความสามารถในการดูดซับสี่ย้อมไดเร็กต์เรด 23 เท่ากับ 43.4, 46.4 และ 48.4

มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ การเพิ่มอุณหภูมิมีผลทำให้ความสามารถในการดูดซับสีย้อมไดเรกต์เรด 23 เพิ่มขึ้น เนื่องจากโมเลกุลสีย้อมไดเรกต์เรด 23 มีพลังงานจลน์เพิ่มขึ้น และแพร่เข้าไปภายในรูพรุนของชานอ้อยตัดแปรรูปตรงตำแหน่งที่ว่างได้เร็วขึ้น นอกจากนี้รูพรุนภายในชานอ้อยตัดแปรรูปมีการขยายขนาดใหญ่ขึ้น เป็นผลทำให้การเพิ่มอุณหภูมิสีย้อมไดเรกต์เรด 23 มีผลทำให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้น [15]



รูปที่ 3 การดูดซับสีย้อมไดเรกต์เรด 23 ของชานอ้อยตัดแปรรูป อุณหภูมิ: ◆ 298, ■ 308 และ ● 318 เคลวิน

3.3 จลนพลศาสตร์การดูดซับ

จลนพลศาสตร์การดูดซับสีย้อมไดเรกต์เรด 23 ของชานอ้อยตัดแปรรูป โดยศึกษาจากแบบจำลอง Pseudo-first order และ Pseudo-second order ซึ่ง Pseudo-first order แสดงได้ดังสมการที่ (5) [16]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (5)$$

เมื่อ q_t หมายถึงความสามารถในการดูดซับสีย้อมไดเรกต์เรด 23 ที่เวลาใด ๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม) q_e ความสามารถในการดูดซับสีย้อมไดเรกต์เรด 23 ที่

สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม) และ t หมายถึงเวลาที่ใช้ในการดูดซับ (นาที)

อินทิเกรตสมการที่ (5) ที่สภาวะ $t = 0$ ถึง $t = t$ และ $q_t = 0$ ถึง $q_t = q_t$ สมการเส้นตรงของ Pseudo-first order แสดงได้ดังสมการที่ (6)

$$\log (q_{e, \text{exp}} - q_{t, \text{exp}}) = \log q_{e, \text{cal}} - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (6)$$

เมื่อ $q_{e, \text{exp}}$ หมายถึงความสามารถในการดูดซับสีย้อมไดเรกต์เรด 23 ที่สภาวะสมดุลที่ได้จากการทดลอง (มิลลิกรัมต่อกรัม) $q_{e, \text{cal}}$ หมายถึงความสามารถในการดูดซับสีย้อมไดเรกต์เรด 23 ที่สภาวะสมดุลที่ได้จากการคำนวณ (มิลลิกรัมต่อกรัม) และ k_1 หมายถึงค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่ง (ต่อนาที)

นำข้อมูลมาเขียนความสัมพันธ์ระหว่าง $\log (q_{e, \text{exp}} - q_{t, \text{exp}})$ กับ t จะได้กราฟเส้นตรง ค่าคงที่อัตราเร็วของ Pseudo-first order (k_1) หาได้จากความชันของสมการเส้นตรง ในขณะที่เดียวกันการคำนวณความสามารถในการดูดซับสีย้อมไดเรกต์เรด 23 ที่ได้จากจากการคำนวณ ($q_{e, \text{cal}}$) จากสมการ Pseudo-first order หาได้จากจุดตัดของสมการเส้นตรง

ในขณะที่ Pseudo-second order แสดงในสมการที่ (7) [17]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

อินทิเกรตสมการที่ (7) ที่เวลา $t = 0$ ถึง $t = t$ และ $q_t = 0$ ถึง $q_t = q_t$ สมการเส้นตรงของ Pseudo-second order แสดงดังสมการที่ (8)

$$\frac{t}{q_{t, \text{exp}}} = \frac{1}{k_2 q_{e, \text{cal}}^2} + \frac{t}{q_{e, \text{cal}}} \quad (8)$$

เมื่อ k_2 หมายถึงค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับที่สอง (กรัมต่อมิลลิกรัม-นาที่)

นำข้อมูลมาเขียนความสัมพันธ์ระหว่าง $t/q_{t,exp}$ กับ t จะได้สมการเส้นตรง มีค่าความชันเป็น $1/q_{e,cal}$ และจุดตัดแกนตั้ง สามารถหาค่าคงที่ k_2 ของสมการ Pseudo-second order

ผลการศึกษาความเป็นกรด-ด่าง และ อุณหภูมิการดูดซับสีย้อมไดเรกต์เรด 23 ของชานอ้อยดัดแปร นำมาเขียนกราฟเส้นตรงตามสมการ Pseudo-first order ดังแสดงในรูปที่ 4 (ก) และรูป 5 (ก) ตามลำดับ พบว่าที่ความเป็นกรด-ด่าง เท่ากับ pH 6.5, 7.5, 8.5, 9.5 และ 10.5 มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เท่ากับ 0.9408, 0.9694, 0.9655, 0.9189 และ 0.9492 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 298, 308 และ 318 เคลวิน มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เท่ากับ 0.9655, 0.8953 และ 0.9744 ตามลำดับ ค่าคงที่ k_1 และ ค่า $q_{e,cal}$ แสดงในตารางที่ 1 และตารางที่ 2 ตามลำดับ

เมื่อนำผลการศึกษาความเป็นกรด-ด่าง และ อุณหภูมิการดูดซับสีย้อมไดเรกต์เรด 23 ของชานอ้อยดัดแปร มาเขียนกราฟเส้นตรงตามสมการ Pseudo-second order ดังแสดงในรูปที่ 4 (ข) และรูป 5 (ข) ตามลำดับ พบว่าที่ความเป็นกรด-ด่าง เท่ากับ pH 6.5, 7.5, 8.5, 9.5 และ 10.5 มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เท่ากับ 0.9973, 0.9984, 0.9987, 0.9995 และ 0.9992 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 298, 308 และ 318 เคลวิน มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เท่ากับ 0.9987, 0.9986 และ 0.9985 ตามลำดับ ค่าคงที่ k_2 และ ค่า $q_{e,cal}$ แสดงในตารางที่ 1 และตารางที่ 2 ตามลำดับ

การทำนายความสามารถในการดูดซับโดยใช้ค่าคงที่อัตราเร็วของสมการ Pseudo-first order และ

Pseudo-second order เขียนได้ดังสมการที่ (9) และ (10) ตามลำดับ

$$q_{t,cal} = q_{e,cal} (1 - e^{-k_1 t}) \quad (9)$$

$$q_{t,cal} = \frac{tk_2 q_{e,cal}^2}{1 + tk_2 q_{e,cal}} \quad (10)$$

เมื่อ $q_{t,cal}$ หมายถึงความสามารถในการดูดซับสีย้อมไดเรกต์เรด 23 ที่เวลาใด ๆ ที่ได้จากการคำนวณ (มิลลิกรัมต่อกรัม)

ความถูกต้องของจลนพลศาสตร์การดูดซับพิจารณาจาก การเปรียบเทียบผลการทำนายความสามารถในการดูดซับที่เวลาใด ๆ ผลการเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุล ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเขียนได้ดังสมการที่ (11) [18]

$$S.D. = \sqrt{\frac{\sum \left[\frac{(q_{t,exp} - q_{t,cal})^2}{q_{t,exp}} \right]}{n-1}} \quad (11)$$

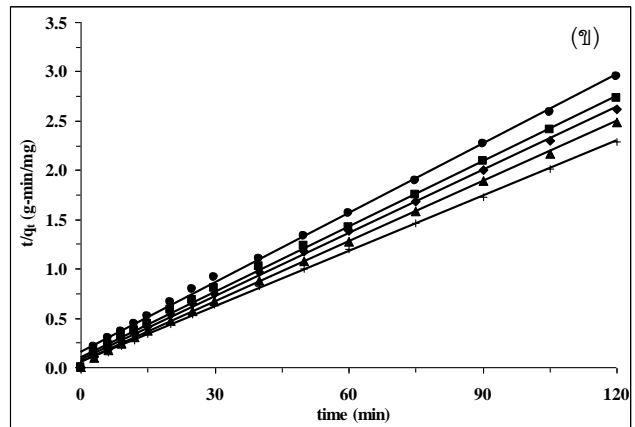
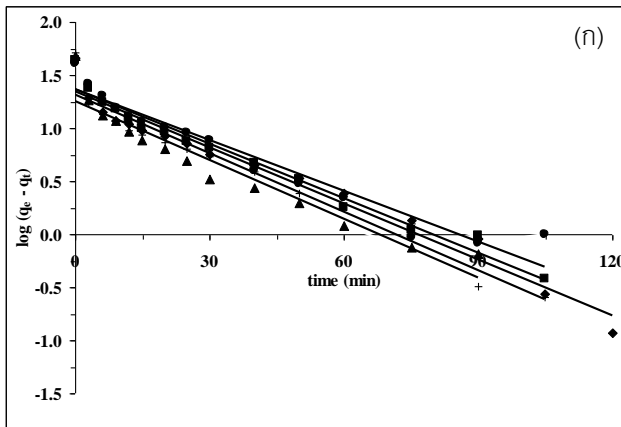
เมื่อ S.D. หมายถึงค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard deviation) และ n หมายถึงจำนวนจุดของข้อมูล

ผลการทำนายความสามารถในการดูดซับสีย้อมไดเรกต์เรด 23 ที่เวลาใด ๆ ที่ความเป็นกรด-ด่าง เท่ากับ pH 6.5

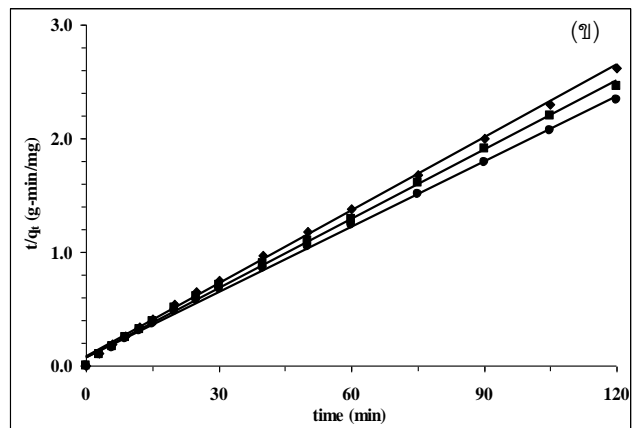
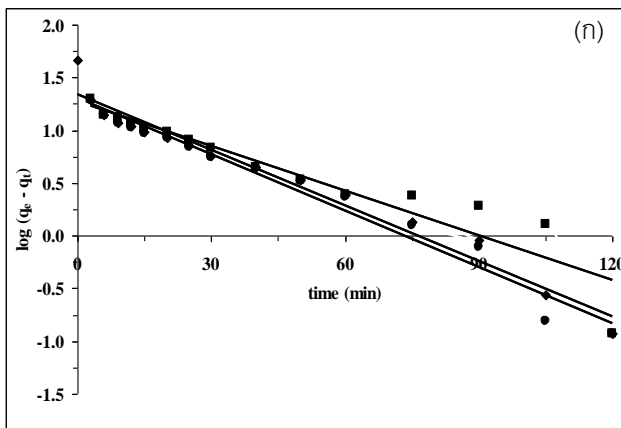
- 10.5 และอุณหภูมิ 298 - 308 เคลวิน แสดงในรูปที่ 1 และ รูปที่ 2 พบว่าความสามารถในการดูดซับสีย้อมไดเรกต์เรด 23 ที่เวลาใด ๆ เมื่อทำนายได้จากสมการ Pseudo-second order มีความใกล้เคียงกับผลการทดลองมากกว่าทำนายจากสมการ Pseudo-first

order พิจารณาความสามารถในการดูดซับสีย้อมไดเรกต์เรด 23 ที่สภาวะสมดุลที่คำนวณได้จากสมการ Pseudo-second order มีความใกล้เคียงกับผลการทดลองมากกว่าที่คำนวณได้จากสมการ Pseudo-first order พิจารณาค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์จากสมการ Pseudo-second order มีความเป็นเส้นตรงมากกว่าสมการ Pseudo-first order นอกจากนี้ค่าเบี่ยงเบน

มาตรฐานของสมการ Pseudo-second order มีค่าน้อยกว่าสมการ Pseudo-first order ดังนั้นจึงลงความเห็นว่า การดูดซับสีย้อมไดเรกต์เรด 23 โดยขานอ้อยดัดแปรเป็นไปตามสมการ Pseudo-second order สอดคล้องกับการดูดซับสีย้อมเมทิลวีนิลบลูโดยเกลบดัดแปร [19]



รูปที่ 4 จลนพลศาสตร์การดูดซับสีย้อมไดเรกต์เรด 23 ของขานอ้อยดัดแปรเมื่อใช้สมการ (ก) Pseudo-first order และ (ข) Pseudo-second order: ที่ความเป็นกรด-ด่าง pH ● 6.5, ■ 7.5, ◆ 8.5, ▲ 9.5 และ + 10.5



รูปที่ 5 จลนพลศาสตร์การดูดซับสีย้อมไดเรกต์เรด 23 ของขานอ้อยดัดแปรเมื่อใช้สมการ (ก) Pseudo-first order และ (ข) Pseudo-second order: ที่อุณหภูมิ ◆ 298, ■ 308 และ ● 318 เคลวิน

ตารางที่ 1 ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง-อันดับสอง และค่าคงที่อัตราเร็วการแพร่ของการเปลี่ยนแปลงความเป็นกรด-ด่าง

pH	$q_{e, exp}$	Pseudo-first order				Pseudo-second order				k_f		
		k_1	$q_{e, cal}$	R^2	S.D.	k_2	$q_{e, cal}$	R^2	S.D.	$k_{i,1}$	$k_{i,2}$	$k_{i,3}$
6.5	38.3	-0.036	23.1	0.9408	0.368	0.004	42.6	0.9973	0.115	8.2	2.9	0.9
7.5	42.1	-0.039	23.1	0.9694	0.374	0.005	45.3	0.9984	0.089	6.7	2.5	0.9
8.5	43.4	-0.04	22.1	0.9655	0.396	0.006	46.7	0.9987	0.108	6.1	2.3	0.9
9.5	47.0	-0.042	17.9	0.9189	0.391	0.008	49.3	0.9995	0.063	5.2	2.4	0.6
10.5	52.1	-0.042	20.8	0.9492	0.383	0.007	53.2	0.9992	0.067	4.6	2.0	0.8

ตารางที่ 2 ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง-อันดับสอง และค่าคงที่อัตราเร็วการแพร่ของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ

T (K)	$q_{e, exp}$	Pseudo-first order				Pseudo-second order				k_f		
		k_1	$q_{e, cal}$	R^2	S.D.	k_2	$q_{e, cal}$	R^2	S.D.	$k_{i,1}$	$k_{i,2}$	$k_{i,3}$
298	43.4	-0.04	22.1	0.9655	0.396	0.006	46.7	0.9987	0.108	6.1	2.3	0.9
308	46.4	-0.032	18.8	0.8953	0.444	0.006	49.3	0.9986	0.099	5.5	2.5	0.8
318	48.4	-0.041	20.1	0.9744	0.395	0.005	52.1	0.9985	0.117	5.6	2.4	1.0

3.4 กลไกการดูดซับ

กลไกการดูดซับสีย้อมไดเร็กต์เรด 23 สำหรับชานอ้อยดัดแปรศึกษาจากสมการ Intraparticle diffusion เขียนได้ดังสมการที่ (12) [20]

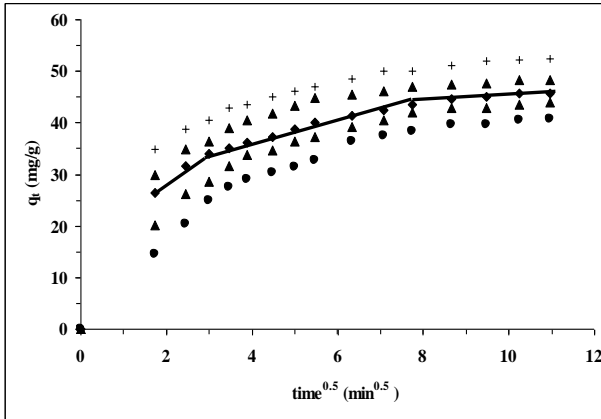
$$q_{t, exp} = kt^{1/2} \quad (12)$$

เมื่อ k_f หมายถึงค่าคงที่อัตราเร็วการแพร่สีย้อมไดเร็กต์เรด 23 ภายในรูพรุนชานอ้อยดัดแปร (มิลลิกรัมต่อกรัม-นาที^{0.5})

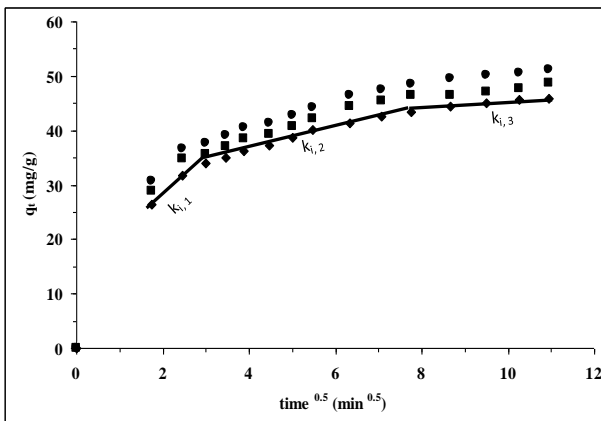
นำข้อมูลจากการศึกษาผลความเป็นกรด-ด่างระหว่าง pH 6.5 – 10.5 และอุณหภูมิในช่วง 298 – 318 เคลวิน สำหรับการดูดซับสีย้อมไดเร็กต์เรด 23 ของชานอ้อยดัดแปรมาเขียนความสัมพันธ์ระหว่าง $q_{t, exp}$ กับ $t^{1/2}$ ได้เส้นกราฟดังแสดงในรูปที่ 6 และรูปที่ 7 ตามลำดับ พบว่ามีค่าความชันสามค่า สามารถหาเป็นค่า k_f ดังแสดงในตารางที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

งานวิจัยของ Lorenc-Grabowska และ Gryglewicz [21] อธิบายค่าความชันของ k_f ได้ดังนี้ ค่า $k_{i,1}$ เป็นการแพร่ของตัวถูกดูดซับจากสารละลายไปยังบริเวณผิวภายนอกของตัวดูดซับหรือ Boundary layer/Film diffusion ค่า $k_{i,2}$ เป็นการดูดซับค่อย ๆ เกิดขึ้นเมื่อ Intraparticle เป็นขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็วของการดูดซับ ในขณะที่ค่า $k_{i,3}$ เป็นสมดุลของการดูดซับ เนื่องจากความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับในสารละลายมีปริมาณลดน้อยลง การดูดซับสีย้อมไดเร็กต์เรด 23 โดยชานอ้อยดัดแปร ที่ความเป็นกรด-ด่าง เท่ากับ pH 8.5 อุณหภูมิ 298 เคลวิน ในขั้นตอนแรกเกิดขึ้นเร็วมากภายในเวลา 9 นาที จากนั้นเป็นขั้นตอนที่สอง การแพร่ภายในรูพรุนของชานอ้อยดัดแปรในช่วงเวลา 9 – 60 นาที และขั้นตอนที่สาม สมดุลการดูดซับเกิดขึ้นภายหลังช่วง 60 นาทีเป็นต้นไป จนกระทั่งถึงสมดุลของการดูดซับ Khambhaty และคณะ [22]

อธิบายการดูดซับที่เกิดขึ้นมากกว่า 1 ขั้นตอนว่า การแพร่ภายในอนุภาค ไม่ได้เป็นขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็วการดูดซับ (Rate limiting steps) ตลอดช่วงเวลาของการดูดซับ



รูปที่ 6 กลไกการดูดซับสี่ขั้วมไดเรกต์เรด 23 ของชานอ้อยตัดแปร ที่ความเป็นกรด-ต่าง pH: ● 6.5, ■ 7.5, ◆ 8.5, ▲ 9.5 และ + 10.5



รูปที่ 7 กลไกการดูดซับสี่ขั้วมไดเรกต์เรด 23 ของชานอ้อยตัดแปร ที่อุณหภูมิ: ◆ 298, ■ 308 และ ● 318 เคลวิน

ผลการเปลี่ยนแปลงความเป็นกรด-ต่าง และอุณหภูมิของสี่ขั้วมไดเรกต์เรด 23 โดยชานอ้อยตัดแปรนำมาวิเคราะห์อีกครั้ง เพื่อหาขั้นตอนการจำกัด

อัตราเร็วการดูดซับ เกิดขึ้นที่การแพร่ที่ผิวหรือการแพร่ภายในอนุภาค เขียนได้ดังสมการที่ (13) [23]

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} e^{-Bt} \quad (13)$$

เมื่อ F หมายถึงสัดส่วนการเข้าถึงสมดุลที่เวลาใด ๆ และ B หมายถึงค่าคงที่ ค่า F หาได้จากสมการที่ (14)

$$F = \frac{q_{t,exp}}{q_{e,exp}} \quad (14)$$

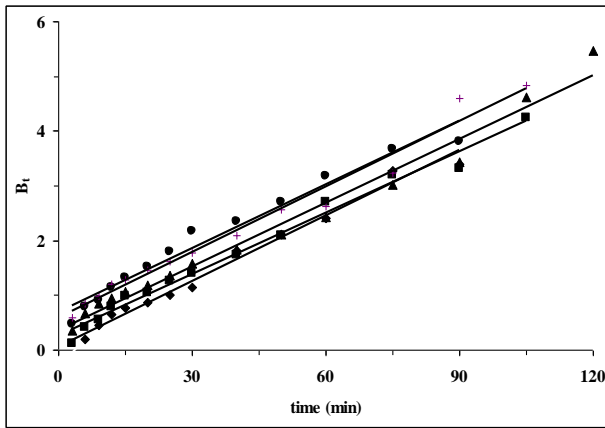
แทนค่าสมการที่ (14) ลงในสมการที่ (13) จะได้สมการที่ (15)

$$B_t = -0.4977 - \ln \left(1 - \frac{q_{t,exp}}{q_{e,exp}} \right) \quad (15)$$

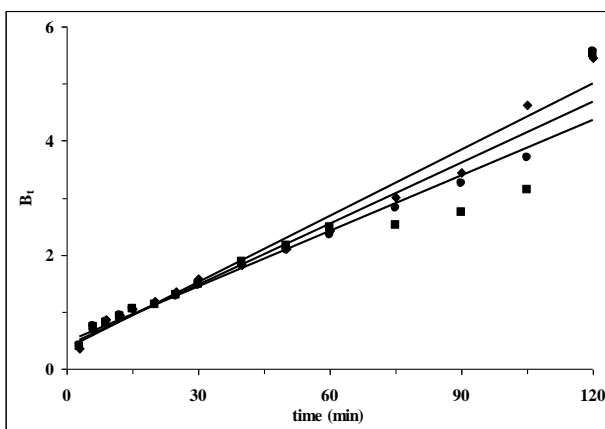
นำค่า B_t มาเขียนความสัมพันธ์กับเวลา (t) ลักษณะของเส้นตรง สามารถจำแนกขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็วการดูดซับ ระหว่างการแพร่ที่ผิวและการแพร่ภายในอนุภาคดังนี้ กรณีที่เป็นเส้นตรงและผ่านจุดกำเนิด อธิบายว่าการแพร่ภายในอนุภาคเป็นขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็วการดูดซับ เมื่อการเขียนความสัมพันธ์ดังกล่าวเกิดในลักษณะตรงกันข้าม อธิบายว่าการแพร่ที่ผิวเป็นขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็วการดูดซับ [24]

การจำแนกขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็วการดูดซับ เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความเป็นกรด-ต่าง และอุณหภูมิสี่ขั้วมไดเรกต์เรด 23 ของชานอ้อยตัดแปร แสดงในรูปที่ 8 และรูปที่ 9 ตามลำดับ พบว่าเส้นที่ได้จากความสัมพันธ์ระหว่าง B_t กับเวลา ไม่มีลักษณะเป็นเส้นตรงและไม่ผ่านจุดกำเนิด ดังนั้นจึงอธิบายได้ว่าการเปลี่ยนแปลงความเป็นกรด-ต่าง และอุณหภูมิ

ของสีย้อมไดเร็กต์เรด 23 เมื่อใช้ชานอ้อยดัดแปรเป็น ตัวดูดซับ การแพร่ที่ผิวเป็นขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็ว การดูดซับ



รูปที่ 8 ขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็วการดูดซับ สีย้อมไดเร็กต์เรด 23 ของชานอ้อยดัดแปร ที่ความเป็นกรด-ด่าง pH: ● 6.5, ■ 7.5, ◆ 8.5, ▲ 9.5 และ + 10.5



รูปที่ 9 ขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็วการดูดซับ สีย้อมไดเร็กต์เรด 23 ของชานอ้อยดัดแปร ที่อุณหภูมิ: ◆ 298, ■ 308 และ ● 318 เคลวิน

3.5 เทอร์โมเคมีของการดูดซับ

ตัวแปรทางเทอร์โมเคมี ได้แก่ การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี (ΔH) การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (ΔS) และการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์

(ΔG) สามารถหาได้จากสมการ (16) และ (17) ตามลำดับ [25]

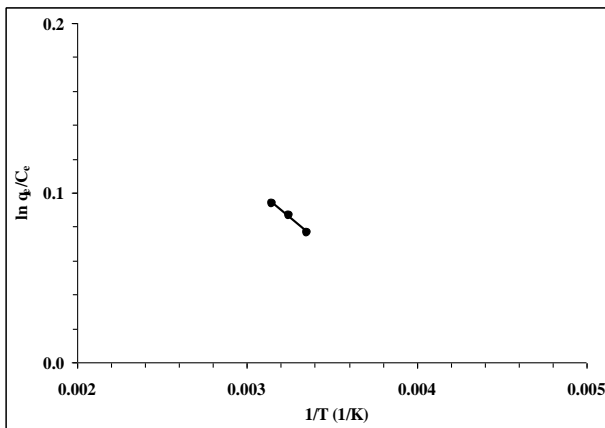
$$\ln \frac{q_{e, \text{exp}}}{C_{e, \text{exp}}} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (16)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (17)$$

เมื่อ $C_{e, \text{exp}}$ หมายถึงความเข้มข้นสีย้อมไดเร็กต์เรด 23 ที่สภาวะสมดุลที่ได้จากการทดลอง (มิลลิกรัมต่อลิตร) ΔH หมายถึงการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี (กิโลจูลต่อโมล) ΔS หมายถึงการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (จูลต่อโมล-เคลวิน) ΔG หมายถึงการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์ (กิโลจูลต่อโมล) R หมายถึงค่าคงที่ของก๊าซ (8.314 จูลต่อโมล-เคลวิน) และ T หมายถึงอุณหภูมิ (เคลวิน)

นำผลการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในช่วง 298 ถึง 318 เคลวิน ของการดูดซับสีย้อมไดเร็กต์เรด 23 มาพลอตกราฟระหว่าง $\ln(q_e/C_e)$ กับ $1/T$ ดังแสดงในรูปที่ 10 ได้กราฟเส้นตรงที่มีค่าความชัน เท่ากับ $\Delta H/R$ และจุดตัดแกนตั้ง เท่ากับ $\Delta S/R$ ผลการทดลองพบว่า มีค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีเท่ากับ -0.7 กิโลจูลต่อโมล ซึ่งมีเครื่องหมายเป็นลบ อธิบายว่าการดูดซับสีย้อมไดเร็กต์เรด 23 โดยชานอ้อยดัดแปร เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน การเพิ่มอุณหภูมิมิผลทำให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มสูงขึ้น ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี สามารถจำแนกกระบวนการดูดซับ ระหว่างการดูดซับทางเคมีและทางกายภาพ ดังนี้ Faust และ Aly [26] การดูดซับทางเคมี การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีมีค่าอยู่ระหว่าง 83 ถึง 420 กิโลจูลต่อโมล ในขณะที่การดูดซับทางกายภาพการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีมีค่าน้อยกว่า 83 กิโลจูลต่อ

โมล นอกจากนั้น Wu [27] อธิบายว่า ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีที่น้อยกว่า 40 กิโลจูลต่อโมล เป็นการดูดซับทางกายภาพ ดังนั้นจึงลงความเห็นว่า การใช้ชานอ้อยตัดแปรรูดซับสีย้อมไคเร็กซ์เรด 23 การดูดซับเกิดขึ้นจากแรงดึงดูดทางกายภาพ การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีมีค่าเท่ากับ 2.9 จูลต่อโมล-เคลวิน การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีมีค่าเป็นบวก แสดงว่า Degree of freedom เพิ่มสูงขึ้นที่บริเวณผิวรอยต่อของแข็ง-ของเหลว ในระหว่างการดูดซับ ในขณะที่การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์เฉลี่ย มีค่าเท่ากับ -1.6 กิโลจูลต่อโมล การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์มีค่าเป็นลบ แสดงให้เห็นว่า การดูดซับสีย้อมไคเร็กซ์เรด 23 โดยชานอ้อยตัดแปรเป็นปฏิกิริยาที่สามารถเกิดขึ้นเองได้



รูปที่ 10 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(q_e/C_e)$ กับ $1/T$ ของการดูดซับสีย้อมไคเร็กซ์เรด 23 โดยชานอ้อยตัดแปร

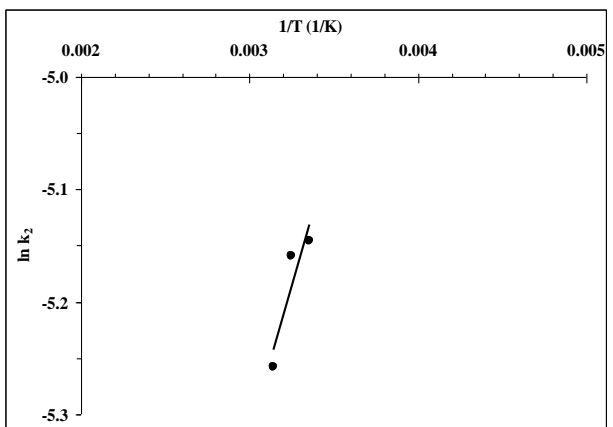
ค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy, E_a) ของการดูดซับสามารถหาได้จากสมการ (18) [28]

$$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (18)$$

เมื่อ k_0 หมายถึง Temperature independent factor

(กรัมต่อมิลลิกรัม-นาที) และ E_a หมายถึงพลังงานกระตุ้นการดูดซับ (กิโลจูลต่อโมล)

รูปที่ 11 แสดงการพลอตกราฟระหว่าง $\ln k_2$ กับ $1/T$ จะได้กราฟเส้นตรง ค่าพลังงานกระตุ้นคำนวณจากความชันของสมการเส้นตรง พบว่าการดูดซับสีย้อมไคเร็กซ์เรด 23 โดยชานอ้อยตัดแปรมีพลังงานกระตุ้นการดูดซับ เท่ากับ 4.4 กิโลจูลต่อโมล Lazaridis และ Asouhidou [29] อธิบายว่า กระบวนการที่ถูกควบคุมโดยการแพร่ ค่าพลังงานกระตุ้นของการดูดซับมีค่าน้อยกว่า 30 กิโลจูลต่อโมล ดังนั้นจึงลงความเห็นว่า การดูดซับสีย้อมไคเร็กซ์เรด 23 โดยชานอ้อยตัดแปร Intraparticle diffusion ไม่ได้เป็นขั้นตอนเดียว ที่กำหนดอัตราเร็วของการดูดซับ อาจจะมีจลนพลศาสตร์อื่น ๆ ที่เป็นตัวกำหนดอัตราเร็วในการดูดซับร่วมด้วย



รูปที่ 11 ความสัมพันธ์ระหว่าง k_2 กับ $1/T$ ของการดูดซับสีย้อมไคเร็กซ์เรด 23 โดยชานอ้อยตัดแปร

สรุปผลการทดลอง

ชานอ้อยตัดแปรมีขนาดรูพรุน ปริมาตรรูพรุน และพื้นที่ผิวเท่ากับ 32.8 นาโนเมตร 1.4×10^{-3} ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และ 1.7×10^{-1} ตารางเมตร

ต่อกรัม ตามลำดับ ที่ความเป็นกรด-ต่าง เท่ากับ pH 8.5 และอุณหภูมิเท่ากับ 298 เคลวิน ซานอ้อยดัดแปร มีความสามารถในการดูดซับสีย้อมไดเรกต์เรด 23 เท่ากับ 43.4 มิลลิกรัมต่อกรัม การดูดซับเกิดขึ้น เนื่องจากไฮโดรเจนไอออนจากกรดซัลฟิวริกที่เกาะอยู่ บริเวณผิวซานอ้อยดัดแปรดูดซับกับโมเลกุลสีย้อมไดเรกต์เรด 23 ที่มีประจุลบ ด้วยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต ในขณะที่การเพิ่มอุณหภูมิจาก 298 – 318 เคลวิน มีผลทำให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้นเล็กน้อย จลนพลศาสตร์การดูดซับสอดคล้องกับสมการ Pseudo-second order กลไกการดูดซับเกิดขึ้น 3 ขั้นตอน การแพร่ที่ผิวเป็นขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็วของการดูดซับ การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน มีค่าเท่ากับ -0.7 กิโลจูลต่อโมล การดูดซับเกิดขึ้นจากแรงดึงดูดทางกายภาพ การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีมีค่าเท่ากับ 2.9 จูลต่อโมล-เคลวิน และการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์เฉลี่ยมีค่าเท่ากับ -1.6 กิโลจูลต่อโมล การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์มีค่าเป็นลบ แสดงให้เห็นว่ากระบวนการดูดซับสามารถเกิดขึ้นเองได้ พลังงานกระตุ้นของการดูดซับมีค่าเท่ากับ 4.4 กิโลจูลต่อโมล

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ (มจพ.) ที่สนับสนุนให้ทุนการทำงานวิจัยนี้

เอกสารอ้างอิง

- [1] http://www.thaitextile.org/index.php/blog/2016/07/Outlook_1307201601 สืบค้นวันที่ 15 กันยายน พ.ศ. 2559.
- [2] <http://www.thaitextile.org/index.php/blog/2015/07/iutt00021> สืบค้นวันที่ 15 กันยายน พ.ศ. 2559.
- [3] Ruengrong N, Taewsub M, Piyamongkala K. "Adsorption direct blue 86 dye by chitosan and rice husk". *Ladkrabang Engineering Journal*, 2014. 30 (3): p. 55-60.
- [4] Ponnusami V, Vikram S, Srivastava SN. "Gauva (*Psidium grajava*) leaf powder: Novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solution". *Journal of Hazardous Materials*, 2008. 152: p. 276-286.
- [5] Amin NK. "Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics", *Journal of Hazardous Materials*, 2009. 165: p. 52-62
- [6] Daengbutdee P, Kaew-in K, Suttanan R, Piyamongkala K. "Adsorption of methylene blue dye by rice-husk in fixed-bed column". *The Journal of KMUTNB*, 2014. 24 (2): p. 398-408.

- [7] Chooaksorn W. "Color removal technology in industrial wastewater". Burapha Science Journal, 2012. 17(1): p. 181-191
- [8] Arman Y, Rojkongsub M, Piyamongkala K. "Adsorption of methyl violet dye by chitosan sodium dodecyl sulfate resin". SUD Research Journal Science and Technology, 2013. 6 (1): p. 73-86.
- [9] ยุวรัตน์ เงินเย็น, ขันัญฐา คำวิสัยศักดิ์, ไศรดา ชะโน และ พรนิภา เข้มดำรงค์ "การกำจัดสีของน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมผลิตเยื่อกระดาษและกระดาษด้วยถ่านกัมมันต์". วารสารวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสยาม, 2557. 29.
- [10] Carvalhob WS, Martins DF, Gomes FR, Leite IR, Silva LG, Ruggiero R, Richter EM. "Phosphate adsorption on chemically modified sugarcane bagasse fibres". Biomass and Bioenergy, 2011. 35(9): p. 3913-3919.
- [11] Amin NK. "Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith". Desalination, 2008. 223: p. 152-161.
- [12] Jiang Y, Pang H, Liao B. "Removal of copper (II) ions from aqueous solution by modified bagasse". Journal of Hazardous Materials, 2009. 164: 1-9.
- [13] Rong X, Qiu F, Qin J, Zhao H, Yan J, Yang D. "A facile hydrothermal synthesis, adsorption kinetics and isotherms to congo red azo-dye from aqueous solution of NiO/graphene nanosheets adsorbent". Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015. 26: p. 354-363.
- [14] Peng X, Huang D, Odoom-Wubah T, Fu D, Huang J, Qin Q. "Adsorption of anionic and cationic dyes on ferromagnetic ordered mesoporous carbon from aqueous solution: Equilibrium, thermodynamic and kinetics". Journal of Colloid and Interface Science, 2014. 430: p. 272-282.
- [15] Subbaiah MV, Kim DS. "Adsorption of methyl orange from aqueous solution by aminated pumpkin seed powder: Kinetics, isotherms, and thermodynamic studies". Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016. 128: p. 109-117.
- [16] Gupta VK, Ali I, Saini VK. "Removal of chlorophenols from wastewater using red mud: an aluminum industry waste". Environmental Science & Technology, 2004. 38(14): p. 4012-4018.
- [17] Ho YS, McKay G. "The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat". Water Research, 2000. 34(3): p. 735-742.
- [18] Cheung CW, Portern JF, McKay G. "Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone

- char". *Water Research*, 2001. 35(3): p. 605-612.
- [19] Suttanan R, Piyamongkala W. "Kinetic and thermodynamic adsorption of methylene blue by modified rice husk". *The Journal of KMUTNB*, 2011. 21(2): p. 337-348.
- [20] Weber WJ, Morris JC. "Kinetics of adsorption on carbon from solution". *Journal of the Sanitary Engineering Division Proceedings of the American Society of Civil Engineering*, 1963. 89(SA 2): p. 31-59.
- [21] Lorenc-Grabowska E, Gryglewicz G. "Adsorption of lignite-derived humic acids on coal-based mesoporous activated carbon". *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005. 284: p. 416-423.
- [22] Khambhaty Y, Mody K, Basha S, Jha B. "Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on adsorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*". *Chemical Engineering Journal*, 2009. 145: p. 489-495.
- [23] Önal Y, Akmil-Başar C, Sarıcı-Özdemir Ç. "Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon". *Journal of Hazardous Materials*, 2007. 146: p. 194-203.
- [24] Unuabonah EI, Adebawale KO, Olu-Owolabi BI. "Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead (II) ions onto phosphate-modified kaolinite clay". *Journal of Hazardous Materials*, 2007. 144: p. 386-395.
- [25] Lin JX, Zhan SL, Fang MH, Qian XQ, and Yang H. "Adsorption of basic dye from aqueous solution onto fly ash". *Journal of Environmental Management*, 2008. 87(1): p. 193-200.
- [26] Faust SD, Aly OM. "Adsorption processes for water treatment. Butterworth Publishers, Boston, 1987.
- [27] Wu CH. "Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: Equilibrium, kinetics and thermodynamics". *Journal of Hazardous Materials*, 2007. 144: p. 93-100.
- [28] Ho YS, McKay G. "Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood". *Trans IChemE*, 1998. 76: p. 183-191.
- [29] Lazaridis NK, Asouhidou DD. "Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solution by calcined Mg-Al-CO₃ hydrotalcite". *Water Research*, 2003. 37: p. 2875-2882.