การดูดซับสีไดเร็กท์เรดโดยใช้เถ้าแกลบดำ

Adsorption of Direct Red Dye Using Rice Husk Ash

ปานใจ สื่อประเสริฐสิทธิ์[1], สุมลรัตน์ กองวี[2]

Panjai Saueprasearsit[1], Sumonrat Kongwee[2]

Received: 9 April 2016; Accepted: 12 July 2016

บทคัดย่อ

สีไดเร็กท์เรดจัดว่าเป็นสารมลพิษทางน้ำที่สำคัญที่พบในน้ำเสียจากอุตสาหกรรมสิ่งทอ ซึ่งปนเปื้อนลงสู่แหล่งน้ำตามธรรมชาติ อาจก่อให้เกิดผลกระทบทั้งต่อสุขภาพอนามัยของมนุษย์และสิ่งแวดล้อม ดังนั้น ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยจึงได้สนใจศึกษาบำบัดสีไดเร็กท์เรดด้วยการดูดซับโดยใช้เถ้าแกลบดำเป็นตัวดูดซับ โดยทำการศึกษาในรูปแบบการทดลองแบบทีละเท ซึ่งปัจจัยการดูดซับที่ทำการศึกษาประกอบด้วย ค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ระยะเวลาสัมผัส ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีไดเร็กท์เรด และอุณหภูมิ นอกจากนี้ได้ทำการศึกษากลไกการดูดซับและประเมินค่าความสามารถในการดูดซับสูงสุดโดยใช้สมการไอโซเทอร์มของแลงก์เมียร์และฟรุนดิช และการศึกษาพารามิเตอร์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ (ΔG^0, ΔH^0 and ΔS^0) โดยใช้สมการของเวนท์ ฮอฟฟ์

จากการศึกษาพบว่า สภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับสีไดเร็กท์เรดโดยใช้เถ้าแกลบดำ คือ ค่าความเป็น กรด-ด่าง เท่ากับ 2 ระยะเวลาสัมผัส 30 นาที ความเข้มข้นของสีไดเร็กท์เรดเท่ากับ 10 มิลลิกรัมต่อลิตร และอุณหภูมิ 60 เซลเซียส สำหรับการศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับพบว่าสอดคล้องทั้งสมการแลงก์เมียร์และสมการของ ฟรุนดิช โดยความสามารถสูงสุดของการดูดซับตามสมการของแลงเมียร์ มีค่าเท่ากับ 20.08 มิลลิกรัมของสีไดเร็กท์เรดต่อ 1 กรัมของเถ้าแกลบดำ นอกจากนี้จากผลของการศึกษาพารามิเตอร์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ พบว่า ปฏิกิริยาการดูดซับสามารถเกิดขึ้นได้เอง (Spontaneous reaction) และเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน (Endothermic reaction) จากผลการศึกษาทั้งหมดสามารถสรุปได้ว่า เถ้าแกลบดำจัดเป็นตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพในการดูดซับสีไดเร็กท์เรดและการใช้เถ้าแกลบดำมาเป็นวัสดุดูดซับนั้นจัดเป็นแนวทางที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

คำสำคัญ: การดูดซับ สีไดเร็กท์เรด เถ้าแกลบดำ

Abstract

Direct red dye is a significant water pollutant that has been identified in wastewater from the textile industry. Its release into the natural resources can affect human health and the ecosystem. Therefore, this research project studied the treatment of direct red dye by adsorption while using rice husk ash as an adsorbent. All experiments were carried out in the batch technique. Adsorption factors consisted of pH, contact time, initial direct red dye concentration, and temperature. Langmuir and Freundlich isotherms were investigated for the maximum adsorption capacity and explaining the adsorption mechanism. Furthermore, Van's Hoff equation evaluated thermodynamic parameters as ΔG^0, ΔH^0 and ΔS^0

The results indicated that the appropriate condition for direct red dyes adsorption using rice husk ash is at pH 2, contact time of 30 minutes, initial direct red dye concentration of 10 mg/L and temperature of 60°C. This result is fitted with Langmuir isotherm and Freundlich isotherm. The maximum capacity is 20.08 mg of direct red dyes per g of rice husk ash follow to Langmuir isotherm. Moreover, the results presented that the adsorption can occur in natural condition and the results presented that the adsorption was a spontaneous reaction and endothermic reaction. From all results, it can be concluded that rice husk ash is an efficient adsorbent and using rice husk ash server as an eco-friendly approach.

Keywords: adsorption, direct red dye, rice husk ash

---

[1] *ผู้ช่วยศาสตราจารย์ คณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม อำเภอกันทรวิชัย จังหวัดมหาสารคาม 44150 โทรศัพท์/โทรสาร (043) 754435 โทรศัพท์มือถือ (095) 6595844 อีเมล์ panjai.s@hotmail.com*

[2] *คณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม อำเภอกันทรวิชัย จังหวัดมหาสารคาม 44150*

[1] *Assistant Prefessor, Faculty of Environment and Resource Studies, Mahasarakham University, Kantharawichai, Mahasarakham 44150, Tel. (043) 754435, (095) 6595844, e-mail-panjai.s@hotmail.com*

[2] *Faculty of Environment and Resource Studies, Mahasarakham University, Kantharawichai, Mahasarakham 44150*

บทนำ

ในปัจจุบันเป็นที่ทราบกันดีแล้วว่าน้ำเสียสีย้อมที่เกิดจากอุตสาหกรรมสิ่งทอจัดว่าเป็นมลพิษทางน้ำที่สำคัญซึ่งเมื่อเกิดการปนเปื้อนลงสู่แหล่งน้ำตามธรรมชาติแล้ว อาจก่อให้เกิดผลกระทบทั้งต่อสุขภาพอนามัยของมนุษย์และสิ่งแวดล้อม[1] โดยจากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่า องค์ประกอบของสีย้อมสามารถสะสมในร่างกายของมนุษย์ก่อให้เกิดโรคมะเร็งและความผิดปกติของอวัยวะต่างๆที่เข้าไปสะสม นอกจากนี้สีย้อมที่มีองค์ประกอบของสารอินทรีย์เมื่อปนเปื้อนลงสู่แหล่งน้ำจะก่อให้เกิดการย่อยสลายและดึงออกซิเจนไปใช้ทำให้ออกซิเจนในแหล่งน้ำลดลงซึ่งจะทำให้เกิดผลกระทบต่อสัตว์น้ำทำให้สัตว์น้ำไม่สามารถดำรงชีวิตอยู่ได้[2] จากข้อมูลที่กล่าวมาข้างต้นทำให้นักวิทยาศาสตร์และนักวิจัยจำนวนมากพยายามหาวิธีที่จะบำบัดสีย้อมโดยวิธีการบำบัดมีได้หลายรูปแบบ เช่น การตกตะกอนทางเคมี (Chemical Coagulation) กระบวนการบำบัดทางชีววิทยา (Biological Treatment) การออกซิไดซ์ด้วยโอโซน (Ozone Treatment) สำหรับวิธีการดูดซับนั้นจัดว่าเป็นวิธีการบำบัดอีกรูปแบบหนึ่งที่ใช้หลักการขั้นพื้นฐานเป็นกระบวนการที่เข้าใจง่าย ไม่จำเป็นต้องใช้ความรู้ความชำนาญการมากนัก[3] รวมทั้งวัสดุดูดซับที่นำมาใช้นั้นสามารถใช้วัสดุเหลือทิ้งที่มีราคาถูกหลายชนิดมาใช้เป็นตัวดูดซับได้ เช่น แกลบ ชานอ้อย เศษไม้ กากมันสำปะหลัง ซังข้าวโพด กะลามะพร้าว[4-11] สำหรับงานวิจัยนี้วัสดุดูดซับที่นำมาใช้ คือ เถ้าแกลบดำ ซึ่งเป็นวัสดุเหลือทิ้งจากกระบวนการเผาไหม้เพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าของโรงไฟฟ้าร้อยเอ็ดกรีน จังหวัดร้อยเอ็ด ซึ่งในแต่ละปีโรงไฟฟ้าดังกล่าว มีปริมาณเถ้าแกลบดำที่เป็นวัสดุเหลือทิ้งจากกระบวนการผลิตเป็นจำนวนมาก โดยเถ้าแกลบดำที่ผลิตได้บางส่วนจะมอบให้แก่เกษตรกรเพื่อใช้ในการปรับปรุงดินสำหรับการเพาะปลูก การเพาะชำกล้าไม้ เป็นต้น อย่างไรก็ตามเมื่อเทียบปริมาณที่นำไปใช้ประโยชน์กับปริมาณที่ผลิตได้พบว่ายังเป็นปริมาณที่ไม่มากนัก ทำให้ทางโรงไฟฟ้าประสบปัญหาในการจัดการเถ้าแกลบดำดังกล่าว และจากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมาเกี่ยวกับคุณสมบัติและคุณลักษณะของเถ้าแกลบ ดำพบว่า เถ้าแกลบดำ ประกอบด้วย ซิลิกาประมาณ 70-95 % และมีคาร์บอนประมาณ 5-30 % ที่เหลือ เป็น CaO, MgO, NaO_2, K_2O, Al_2O_3, Fe_2O_3 และ Sulfate[12] และเถ้าแกลบดำมีพื้นที่ผิวสูงทำให้ถูกนำไปใช้เป็นตัวดูดซับสารหลายชนิด เช่น สารอินทรีย์ระเหยได้ในอุตสาหกรรมการพิมพ์ทองแดง ดูดซับไอออนของตะกั่วและปรอท[13] เป็นต้น จากข้อมูลทั้งหมดดังกล่าว ทำให้ผู้วิจัยสนใจที่จะนำเถ้าแกลบดำมาใช้เป็นตัวดูดซับสีย้อมในงานวิจัยนี้ โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับ สีไดเร็กท์เรดโดยใช้เถ้าแกลบดำ และทราบถึงกลไกการดูดซับสีไดเร็กท์โดยใช้เถ้าแกลบดำ ทั้งในส่วนของการเข้าไปยึดจับของอนุภาคสีบนเถ้าแกลบดำ (จากการศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับ) และพลังงานที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาการดูดซับ (จากการศึกษาเทอร์โมไดนามิกส์ของการดูดซับ) ซึ่งประโยชน์ของงานวิจัยนี้ นอกเหนือจากการบำบัดน้ำเสียสีย้อมแล้ว ยังเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับวัสดุเหลือทิ้งตลอดจนเป็นการช่วยลดผลกระทบที่อาจจะเกิดขึ้นกับสิ่งแวดล้อมในกรณีที่มีการจัดการวัสดุดังกล่าวไม่มีประสิทธิภาพเพียงพอ จัดว่าเป็นวิธีการที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมได้อีกทางหนึ่ง

วัสดุและวิธีการทดลอง

1. การเตรียมน้ำเสียสังเคราะห์

นำสีไดเร็กท์เรด โดยสีดังกล่าวเป็นสีย้อมไหมตราช้างเป็นสีเบอร์ 12 B (สีบานเย็น: Direct Red 31) ซึ่งจากการศึกษาพบว่า ซึ่งมีโครงสร้างดัง (Figure 1)[14] ปริมาณ 1 กรัม บรรจุลงในขวดปรับปริมาตรขนาด 1,000 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่นจนปริมาตรเท่ากับ 1,000 มิลลิลิตร จากนั้นทำการเขย่าจนสีไดเร็กท์เรดละลายหมด ทำการบรรจุสารละลายที่ได้ลงในขวดบรรจุสาร ปิดฝาให้สนิท เพื่อใช้เป็น Stock Solution ที่ความเข้มข้น 1,000 มิลลิกรัมต่อลิตรที่นำมาเจือจางให้ได้สีไดเร็กท์เรด ที่ความเข้มข้นต่างๆ ตามการทดลองในลำดับต่อไป

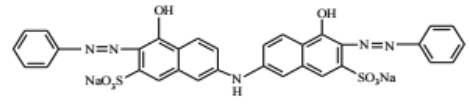

Figure 1 Structure of Direct Red 31[14]

2. การเตรียมเถ้าแกลบดำ

นำเถ้าแกลบดำมาร่อนผ่านตะแกรงมาตรฐานขนาด 250 ไมครอนและ 500 ไมครอน เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง นำเถ้าแกลบดำที่ค้างบนตะแกรงขนาด 250 ไมครอน มาทำการล้างน้ำกลั่นเพื่อทำความสะอาดจนน้ำที่ผ่านการล้างมีค่าความเป็นกรด-ด่าง (ค่า pH) เท่ากับค่า pH ของน้ำกลั่น นำเถ้าแกลบดำที่ผ่านการล้างมาทำการอบที่ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นในโถดูดความชื้นบรรจุลงถุงพลาสติกมัดปากถุงให้แน่นเพื่อป้องกันความชื้น

3. การศึกษาปัจจัยที่มีผลในการดูดซับ

3.1 การศึกษาผลของค่า pH

นำน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้นของสีไดเร็กท์เรด 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 200 มิลลิลิตร มาทำการปรับค่า pH ให้มีค่าเท่ากับ 2 และทำการเทลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร จำนวน 4 ขวด ขวดละ 50 มิลลิลิตร

ทำการเติมเถ้าแกลบดำลงในขวดรูปชมพู่ที่มีน้ำเสียสังเคราะห์บรรจุอยู่จำนวน 3 ขวด (1 ขวดที่เหลือเป็น Blank) ขวดละ 0.5 กรัม นำไปเขย่าที่ความเร็วรอบ 150 รอบต่อนาที เป็นระยะเวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส จากนั้นนำของผสมที่ได้ไปทำการกรองด้วยกระดาษกรอง Whatman เบอร์ 40 จากนั้นนำสารละลาย ส่วนที่ใสไปทำการหาความเข้มข้นของสีไดเร็กท์เรดโดยใช้เครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (รุ่น 20 GENESYS ยี่ห้อ SPECTRONIC) ทำการทดลองซ้ำแต่เปลี่ยนค่า pH เป็น 3 – 7 และนำผลการทดลองที่ได้มาศึกษาผลของค่า pH ที่มีต่อการดูดซับสีไดเร็กท์เรดโดยใช้เถ้าแกลบดำ และหาค่า pH ที่เหมาะสมเพื่อใช้ในการทดลองลำดับถัดไป

3.2 การศึกษาผลของระยะเวลาสัมผัส

นำน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้นของสีไดเร็กท์เรด 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 2,000 มิลลิลิตร ทำการปรับค่า pH ให้เท่ากับค่า pH ที่เหมาะสม เทน้ำเสียสังเคราะห์ที่ปรับค่า pH เรียบร้อยแล้วในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร จำนวน 36 ขวด ขวดละ 50 มิลลิลิตร จากนั้นทำการแบ่งขวดรูปชมพู่ออกเป็น 9 ชุด ชุดละ 4 ขวด เติมเถ้าแกลบดำลงในขวดรูปชมพู่ขวดละ 0.5 กรัม จำนวน 3 ขวดต่อ 1 ชุด จากนั้นนำขวดรูปชมพู่ทั้งหมดไปเขย่าที่ความเร็วรอบ 150 รอบต่อนาที เป็นระยะเวลา 0, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 240, 360 นาที (1 ชุด = 1 ระยะเวลา) ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เมื่อถึงระยะเวลาที่กำหนด นำชุดขวดรูปชมพู่ของระยะเวลาดังกล่าวมาทำการกรองของผสมด้วยกระดาษกรอง Whatman เบอร์ 40 และนำสารละลายส่วนใสไปทำการหาค่าความเข้มข้นของสีไดเร็กท์เรด โดยใช้เครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ทำการทดลองซ้ำแต่เปลี่ยนค่าความเข้มข้นเป็น 25 มิลลิกรัมต่อลิตร และนำผลการทดลองที่ได้มาศึกษาหาผลของระยะเวลาสัมผัสที่มีต่อการดูดซับสีไดเร็กท์เรดโดยใช้เถ้าแกลบดำ และหาค่าระยะเวลาสัมผัสที่เหมาะสมเพื่อใช้ในการทดลองลำดับถัดไป

3.3 การศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสีไดเร็กท์เรดและอุณหภูมิ

น้ำเสียสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้นของสีไดเร็กท์เรด 5, 10, 25 , 50 และ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร มาความเข้มข้นละ 200 มิลลิลิตร บรรจุลงในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร ทำการปรับค่า pH ให้มีค่าเท่ากับค่า pH ที่เหมาะสม จากนั้นทำการแบ่งน้ำเสียสังเคราะห์ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร จำนวน 4 ขวด ขวดละ 50 มิลลิลิตร (4 ขวดต่อ 1 ความเข้มข้น) ทำการเติมเถ้าแกลบดำ 0.5 กรัมลงในขวดรูปชมพู่จำนวน 3 ขวดต่อ 1 ความเข้มข้น จากนั้นนำขวดรูปชมพู่ทั้งหมดไปเขย่าด้วยความเร็วรอบ 150 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลาที่เหมาะสม ทำการกรองของผสมด้วยกระดาษกรอง Whatman เบอร์ 40 และนำสารละลายส่วนใสไปทำการหาค่าความเข้มข้นโดยใช้เครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ทำซ้ำแต่เปลี่ยนอุณหภูมิเป็น 45 และ 60 องศาเซลเซียส และนำผลการทดลองที่ได้มาศึกษาไอโซเทอร์มและกลไกทางเทอร์โมไดนามิกส์การดูดซับ นอกจากนี้ จากการศึกษานี้จะทำให้ทราบค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของสีไดเร็กท์เรดและอุณหภูมิที่เหมาะสม ในการศึกษาของผลของปัจจัยการดูดซับที่มีต่อการดูดซับสีไดเร็กท์เรดโดยใช้เถ้าแกลบดำ (3.1 – 3.3) จะอยู่ในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างปัจจัยที่ศึกษากับประสิทธิภาพการดูดซับ (Adsorption efficient; %) หรือความสามารถในการดูดซับ (Adsorption capacity; mg/l) ซึ่งสามารถหาได้จากสมการที่ (1) และ (2)[15]

$$\text{Adsorption efficiency (\%)} = ((C_i - C_f)/C_i)\times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Adsorption capacity (mg/g)} = (C_i - C_f)/m)\times V \quad (2)$$

เมื่อ C_i คือความเข้มข้นเริ่มต้นของสีไดเร็กท์เรด (mg/l), C_f คือความเข้มข้นของสีไดเร็กท์เรด (mg/l) หลังผ่านการดูดซับ, m = ปริมาณของเถ้าแกลบดำ (g) และ V = ปริมาตรของสารละลาย (l)

3.4 การศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับ

การศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับเพื่ออธิบายลักษณะการดูดซับของสีไดเร็กท์เรดบนพื้นที่ผิวของเถ้าแกลบดำในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยได้ศึกษาโดยใช้สมการไอโซเทอร์มของแลงก์เมียร์และฟรุนดิช ซึ่งรายละเอียดของสมมติฐานในการสร้างสมการและรูปของสมการมีดังนี้[15,16]

1) แลงก์เมียร์ไอโซเทอร์ม (Langmuir isotherm)

สมมติฐาน: การดูดซับสีไดเร็กท์เรดบนเถ้าแกลบดำจะอยู่ในรูปแบบการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer) ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับคือ พื้นที่ผิวของเถ้าแกลบดำ ขนาดของรูพรุนของเถ้าแกลบดำ และขนาดของอนุภาคของสีไดเร็กท์เรด และปฏิกิริยาระหว่าง สีไดเร็กท์เรดและเถ้าแกลบดำ

สมการ: $C_e/q_e = (1/q_m)C_e + 1/q_m.K_L$ (3)

$$1/q_e = (1/K_L.q_m)(1/C_e) + 1/q_m \quad (4)$$

2) ฟรุนดิชไอโซเทอร์ม (Freundlich isotherm)

สมมติฐาน: การดูดซับสีไดเร็กท์เรดบนเถ้า

แกลบดำจะอยู่ในรูปแบบการดูดซับมากกว่าหนึ่งชั้น (Multi-layer) นอกจากปัจจัยที่มีผลที่กล่าวในส่วนของ Monolayer แล้ว แรงปฏิกิริยาระหว่างชั้นของอนุภาคของสีไดเร็กท์เรดจะมีผลต่อการดูดซับด้วย

สมการ: $\ln q_e = (1/n)\ln C_e + \ln K_F$ (5)

เมื่อ C_e = ความเข้มข้นของสีไดเร็กท์เรด ณ จุดสมดุลของการดูดซับ (mg/l), q_e = ความสามารถในการดูดซับ ณ จุดสมดุลของการดูดซับ (mg/g), q_m = ความสามารถในการดูดซับสูงสุด (mg/l), K_L = ค่าคงที่ของแลงก์เมียร์ และ K_F = ค่าคงที่ของฟรุนดิช

3.5 การศึกษาเทอร์โมไดนามิกส์ของการดูดซับ

การศึกษาเทอร์โมไดนามิกส์ของการดูดซับสีไดเร็กท์-เรดโดยใช้เถ้าแกลบดำ เป็นการศึกษาเพื่ออธิบายพลังงานที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาการดูดซับ โดยพารามิเตอร์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่ศึกษา ประกอบด้วย (1) ค่าพลังงานอิสระ (ΔG^0) ซึ่งเป็นค่าที่แสดงว่ามีความจำเป็นต้องให้พลังงานเพิ่มเติมเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาการดูดซับหรือไม่ หากค่าดังกล่าวเป็น + แสดงว่าต้องการพลังงานเพิ่มเติมไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาเองได้ ถ้าค่าเป็น – แสดงว่าเป็นปฏิกิริยาที่สามารถเกิดขึ้นได้เอง หรือที่เรียกว่า Spontaneous reaction (2) ค่าเอนทาลปี (ΔH^0) หรือค่าพลังงานของปฏิกิริยาเกิดจากการนำค่าพลังงานของผลิตภัณฑ์ – พลังงานของสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา ถ้าค่านี้เป็น – แสดงว่าค่าพลังงานของสารตั้งต้นมากกว่าพลังงานของผลิตภัณฑ์แสดงว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic reaction) ในทางตรงกันข้ามถ้าค่าเป็น + แสดงว่าเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน (Endo-thermic reaction) และ (3) ค่าเอนโทรปี (ΔS^0) ซึ่งเป็นค่าที่บอกถึงความไม่เป็นระเบียบของระบบที่มีความสัมพันธ์ต่อความยากง่ายของการเกิดปฏิกิริยา กล่าวคือ หาค่าเอนโทรปีเป็น – แสดงว่าระบบมีความเป็นระเบียบมากการทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงหรือปฏิกิริยาย่อมทำได้ยาก แต่หากค่าดังกล่าวเป็น + แสดงว่าระบบมีความไม่เป็นระเบียบมากการที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาย่อมทำได้ง่าย สำหรับ สมการที่ใช้ในการคำนวณค่าทั้งสาม เป็นดังสมการ (6) – (8)

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L \quad (6)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (7)$$

$$\ln K_L = \Delta H^0/-RT + \Delta S^0/R \quad (8)$$

เมื่อ ΔG^0 คือพลังงานอิสระของ Gibbs (kJ.mol^{-1}), ΔH^0 คือการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี (kJ.mol^{-1}), ΔS^0 คือการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (kJ.mol^{-1}.K^{-1}), R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ (8.314 J.mol^{-1}.K^{-1}), K_L คือค่าคงที่สมดุลทางเทอร์โม-ไดนามิกส์ และ T คือค่าสัมประสิทธิ์อุณหภูมิ (K)

ผลและอภิปรายผล

1.1 ผลของค่า pH

จากการศึกษาผลของค่า pH ที่มีต่อการดูดซับสีไดเร็กท์เรดโดยใช้เถ้าแกลบดำ พบว่า ได้ผลการศึกษาแสดงได้ดัง (Figure 2)

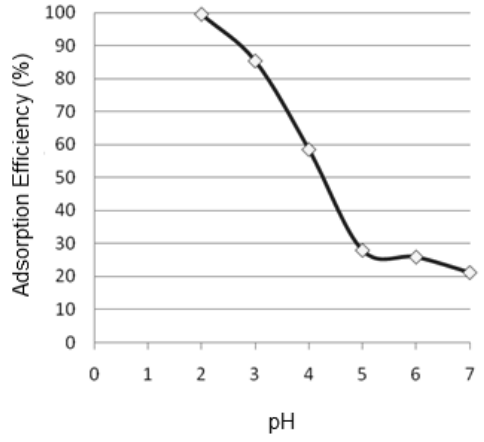

Figure 2 Effects of pH on direct red dye adsorption

จาก (Figure 2) แสดงให้เห็นว่าช่วงค่า pH ต่ำประสิทธิภาพการดูดซับสีไดเร็กท์เรดจะมีค่าสูงทั้งนี้อาจเนื่องมาจากในช่วง pH ต่ำ ปริมาณของ H^+ ที่ล้อมรอบเถ้าแกลบดำมีเป็นจำนวนมาก ในขณะที่จากการศึกษาโครงสร้างสีไดเร็กท์เรด พบว่า มีหมู่ซัลโฟนิคซึ่งมีประจุลบทำให้เกิดแรงดึงดูด เนื่องจากความแตกต่างของประจุส่งผลให้การดูดซับมีประสิทธิภาพสูง[17,18] และเมื่อ pH ของสารละลายสูงขึ้นจะทำให้ปริมาณ H^+ มีค่าลดลงส่งผลให้แรงดึงดูดเนื่องจากความแตกต่างของประจุลดลงตามไปด้วยประสิทธิภาพการดูดซับจึงลดต่ำลงตามไปด้วย[19, 20] จากผลการทดลองดังกล่าวสามารถสรุปได้ว่าค่า pH ที่เหมาะสมในการดูดซับสีไดเร็กท์เรดโดยใช้เถ้าแกลบดำคือ ค่า pH เท่ากับ 2

1.2 ผลของระยะเวลาสัมผัส

จากการศึกษาผลของระยะเวลาสัมผัสที่มีต่อประสิทธิภาพการดูดซับสีไดเร็กท์เรดโดยใช้ เถ้าแกลบดำ พบว่า ผลการศึกษาแสดงได้ดัง (Figure 3)

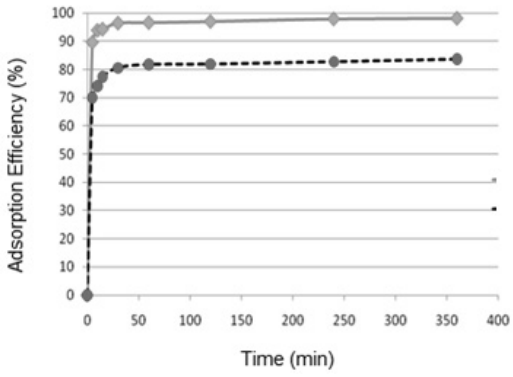

Figure 3 Effects of contact time on direct red adsorption

จาก (Figure 3) ประสิทธิภาพการดูดซับสีไดเร็กท์เรดที่ระยะเวลาสัมผัสต่างๆกัน พบว่า ที่ความเข้มข้น 10 และ 25 มิลลิกรัมต่อลิตร มีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกัน คือ ประสิทธิภาพการดูดซับจะสูงขึ้นในช่วง 0-30 นาทีแรกของการดูดซับเนื่องจากในระยะแรกพื้นที่ผิวของเถ้าแกลบดำยังไม่มีอนุภาคเข้าไปยึดจับทำให้การเข้าไปทำปฏิกิริยาหรือการดูดซับระหว่างสีไดเร็กท์เรดและพื้นที่ผิวของเถ้าแกลบดำเป็นไปได้อย่างรวดเร็ว[21] จากนั้นประสิทธิภาพการดูดซับ สีไดเร็กท์เรดจะเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยและเริ่มเข้าสู่สมดุลของการดูดซับ (ประสิทธิภาพการดูดซับคงที่) หรืออัตราการ ดูดซับเท่ากับอัตราการคายซับที่ระยะเวลาสัมผัส 30 นาที ดังนั้นระยะเวลาสัมผัสที่เหมาะสมสำหรับการศึกษานี้คือ 30 นาที

1.3 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสีไดเร็กท์เรดและอุณหภูมิ

จากการศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสีไดเร็กท์เรดและอุณหภูมิที่มีต่อความสามารถในการดูดซับสีไดเร็กท์เรดโดยใช้เถ้าแกลบดำพบว่า ผลการศึกษาแสดงได้ดัง (Figure 4)

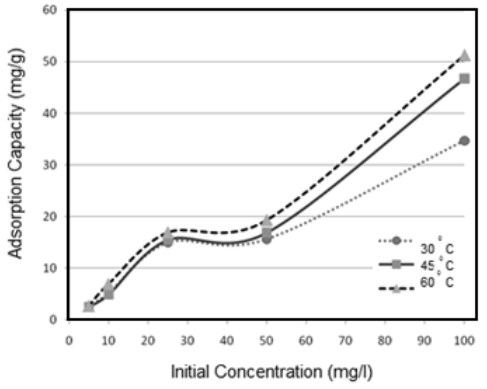

Figure 4 Effects of initial direct red dye concentration and temperature on adsorption

จาก (Figure 4) จะเห็นได้ว่าความสามารถในการดูดซับสีไดเร็กท์เรดของเถ้าแกลบดำจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น อันเป็นผลจากการเพิ่มแรงดึงดูดที่เกิดขึ้นระหว่างประจุที่พื้นที่ผิวของตัวดูดซับและ สีย้อมทำให้ความสามารถในการดูดซับมีค่ามากขึ้น[21] นอกจากนี้เมื่อทำการเปรียบเทียบผลที่ได้จากอุณหภูมิที่แตกต่างกันพบว่าประสิทธิภาพการดูดซับสีไดเร็กท์เรดด้วยเถ้าแกลบดำจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเพิ่มอุณหภูมิจัดว่าเป็นการเพิ่มพลังงานจลน์ให้กับอนุภาคของสีทำให้อนุภาคของสีมีการเคลื่อนที่ได้สูงขึ้น ซึ่งเป็นการเพิ่มโอกาสที่อนุภาคของสีจะเข้าไปทำปฏิกิริยาการดูดซับกับอนุภาคของเถ้าแกลบดำโดยลักษณะที่ประสิทธิภาพการดูดซับเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นนั้นโดยทั่วไปจะสรุปได้ว่า ปฏิกิริยาการดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยา ดูดความร้อนและอุณหภูมิที่เหมาะสมในการศึกษาในครั้งนี้ คือ 60 องศาเซลเซียส

2. ไอโซเทอร์มของการดูดซับสีไดเร็กท์เรดโดยใช้เถ้าแกลบดำ

จากการศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสีไดเร็กท์เรดและอุณหภูมิที่มีต่อความสามารถในการดูดซับสีไดเร็กท์เรดโดยใช้เถ้าแกลบดำ สามารถนำผลการศึกษาที่ได้มาศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับ ซึ่งในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้เลือกแลงก์เมียร์ไอโซเทอร์ม และฟรุนดิชไอโซเทอร์มมาใช้ในการศึกษา ซึ่งผลการศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับแสดงได้ดัง (Figure 5 – 6) และ (Table 1)

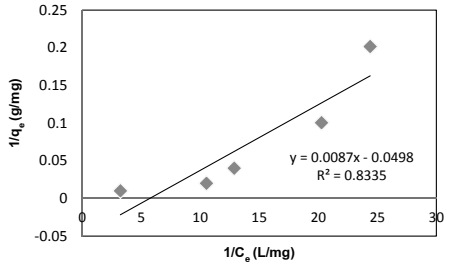

Figure 5 Langmiur isotherm of direct red dye adsorption

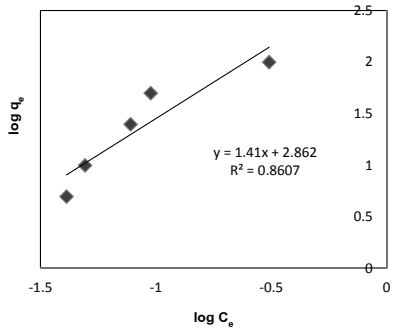

Figure 6 Freundlich isotherm of direct red dye adsorption

Table 1 Langmuir and Freundlich constants of direct red dye adsorption

Langmuir Isotherm		R^2	Freundlich Isotherm		R^2
q_m(mg/g)	b		K_f(mg/g)	n	
20.08	5.72	0.83	727.77	0.70	0.86

จาก (Figure 5 – 6) และ (Table 1) พบว่าผลของการดูดซับสีไดเร็กท์เรดโดยใช้เถ้าแกลบดำสอดคล้องทั้งกับแลงก์เมียร์ ไอโซเทอรม์และฟรุนดิชไอโซเทอร์ม เนื่องจากค่า R^2 มีค่าใกล้เคียงกันมากคือ 0.83 และ 86 ตามลำดับและมื่อนำค่าคงที่ของแลงก์เมียร์ (q_m) ไปเปรียบเทียบกับวัสดุดูดซับอื่นๆ พบว่าได้ผลดัง (Table 2)

Table 2 Adsorption capacity of rice husk ash and the other adsorbents

Adsorbent	q_m (mg/g)	References
Almond shell (mixture, external and internal)	16.4 – 20.5	[13]
Native bamboo sawdust	6.43	[22]
Citric acid modified bamboo sawdust	13.83	[22]
Rice husk ash	20.08	This research

3. เทอร์โมไดนามิกส์ของการดูดซับสีไดเร็กท์เรดโดยใช้เถ้าแกลบดำ

จากการศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสีไดเร็กท์เรดและอุณหภูมิที่มีต่อความสามารถในการดูดซับสีไดเร็กท์เรดโดยใช้เถ้าแกลบดำ สามารถนำมาศึกษาเพื่อหาค่าคงที่ทางเทอร์โมไดนามิกส์ ได้ผลการศึกษาแสดงได้ดัง (Table 3)

Table 3 Thermodynamic constants of direct red dye adsorption

T (^oC)	T (^oK)	$\triangle G^0$ (kJ.mol^{-1})	$\triangle H^0$ (kJ.mol^{-1})	$\triangle S^0$ (kJ.mol^{-1}.K^{-1})
30	303	-64.21	651.8	2.36
45	318	-99.64		
60	333	-135.1		

จาก (Table 3) สรุปได้ว่าปฏิกิริยาการดูดซับสีไดเร็กท์ด้วยเถ้าแกลบดำเป็นปฏิกิริยาที่สามารถเกิดขึ้นได้เองทุกค่าอุณหภูมิที่ทำการศึกษา ทั้งนี้เนื่องมาจากค่าพลังงานอิสระมีค่าติดลบแสดงให้เห็นว่าการเกิดปฏิกิริยาไม่จำเป็นต้องใส่พลังงานเพิ่มเติมให้กับระบบก็สามารถเกิดปฏิกิริยาขึ้นได้เอง และปฏิกิริยาการดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ทั้งนี้เนื่องมาจากค่าเอนทราปีมีค่าเป็นบวกแสดงให้เห็นว่าพลังงานของผลิตภัณฑ์มีค่าสูงกว่าพลังงานของวัตถุดิบซึ่งจะเกิดขึ้นก็ต่อเมื่อมีการดูดพลังงานเข้าไปในการเกิดปฏิกิริยา นอกจากนี้เมื่อพิจารณาค่าเอนโทรปี ซึ่งผลจากการคำนวณมีค่าเป็นบวกจะเห็นว่าปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถเกิดขึ้นได้โดยง่ายเนื่องจากความไม่เป็นระเบียบของระบบมีค่าสูงสอดคล้องกับผลที่ได้จากค่าพลังงานอิสระที่กล่าวมาข้างต้น

สรุปผลการศึกษา

จากผลการศึกษา สามารถสรุปได้ว่า สภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับสีไดเร็กท์เรดโดยใช้เถ้าแกลบดำ คือ ค่า pH เท่ากับ 2 ระยะเวลาสัมผัส 30 นาที ความเข้มข้นของสีไดเร็กท์เรดเท่ากับ 10 มิลลิกรัมต่อลิตร และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ณ สภาวะดังกล่าว ความสามารถสูงสุดของการดูดซับมีค่าเท่ากับ 20.08 มิลลิกรัมของสีไดเร็กท์เรดต่อ 1 กรัมของเถ้าแกลบดำ สำหรับการศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับพบว่าสอดคล้องทั้ง

สมการไอโซเทอร์มของแลงก์เมียร์และ ฟรุนดิช นอกจากนี้จากผลของการศึกษาพารามิเตอร์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ พบว่าปฏิกิริยาการดูดซับสามารถเกิดขึ้นได้เองและเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน

Reference

[1] Chakraborty S, Purkait MK, Das Gupta S, De S, Basu JK. Nanofiltration of textile plant effluent for color removal and reduction in COD. Separation and Purification Technology 2003;31 (2): 141–151.

[2] Allen SJ, McKay G, Porter JF. Adsorption isotherm model for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. Journal of Colloid and Interface Science 2004; 280(2): 322–333.

[3] Meshko V, Markovska L, Minchev M, Rodrigues AE. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. Water Research 2001;35(14): 3357-66.

[4] Khokhlova TD, Nikitin YS, Detistova AL. Modification of silicas and their investigation by dye adsorption. Adsorption Science and Technology 1997;15(5):333-340.

[5] Hsu YC, Chiang CC, Yu MF. Adsorption behavior of basic dyes on activated clay. Separation Science and Technology 1997;32(15):2513-2534.

[6] Namasiyam C, Prabha D, Kumutha M. Removal of direct red and acid brilliant blue by adsorption on to banana pith. Bioresources Technology 1998;64(1):77-79.

[7] Liu R, Tang H. Oxidative decolorization of direct light red F3B dye at natural manganese mineral surface. Water Research 2000;34(16): 4029-4035.

[8] Kato N, Arami M, Mitamura J, Takahashi F. Adsorption of Orange II to goat hair. Nippon Kagaku Kaishi 2001;1:11-17.

[9] Chu W. Dye removal from textile wastewater using recycled alum sludge. Water Research 2001; 35(13): 3147-52.

[10] Albanis TA, Hela DG, Sakellarides TM, Danis TG. Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on the mixtures of fly ash and soil in batch and column techniques. Global NEST International Journal 2000; 2(3): 237-244.

[11] Walker GM, Wealtherlay LR. Kinetics of acid dye adsorption on GAC. Water Research 1999; 33(8): 1895-1899.

[12] ปริญญา จินดาประเสริฐ, ชัย จาตุรพิทักษ์กุล, วิเชียร ชาลี, ประสิทธิ์อุตส่าห์พานิช. ความคงทนของคอนกรีตผสมวัสดุปอซโซลานในงานคอนกรีต. เอกสารประกอบการสัมมนาเรื่องการนำเถ้าถ่านหินในประเทศไทยมาใช้ในงานคอนกรีต ภาควิชาวิศวกรรมโยธา มหาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี 2546:79-92.

[13] Feng Q, Lin Q, Gong F, Sugita S, Shoya M. Adsorption of lead and mercury by rick husk ash. Journal of Colloid and Interface Science 2004; 278(1): 1-8.

[14] Fathi, MR, Asafaram A. Investigation of Kinetics and Equilibrium Isotherm of Direct Red 12 B Dye Adsorption on Hazelnut Shells. Journal of Chemical Health Risks 2011;1(2):1-12.

[15] Dada AO, Olalekan AP, Olatunya AM, DADA O. Langmuir, freundlich, temkin and dubinin–radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} unto phosphoric acid modified rice husk. Applied chemistry 2012;3(1):38-45.

[16] Saueprasearsit P. Adsorption of chromium (Cr^{+6}) using durian peel, Proceedings of the international conference on biotechnology and environment management Singapore 2011;18(1).

[17] Malik PK. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: Adsorption equilibrium and kinetics". Journal of Hazardous Materials 2004;113: 81-88.

[18] Mohamed MM. Acid dye removal: Comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk". Journal of Colloid and Interface Science 2004;272: 28-34.

[19] Khattri SD, Singh MK. Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption. Journal of Hazardous Materials 2009; 167:1089-1094.

[20] Baztias FA, Sidiras DK. Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems". Bioresource Technology 2007;98:1208-1217

[21] Naamura T, Kubo T, Tourmaline group crystal reaction with water (J), Ferroelectrics 1992;137:13-31.

[22] Ali I, Dahiya S, Khan T. Removal of Direct Red 81 Dye from Aqueous Solution by Native and Citric Acid Modified Bamboo Sawdust - Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analyses . GAZI UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE 2012; 25(1): 59-87.