



การดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูโดยเกล็ดไคโตซาน: สมดุลและการประยุกต์ใช้สำหรับโรงงานอุตสาหกรรม

หญิง อามาน มัลลิกา โรจนคงทรัพย์ และ โกวิท ปิยะมั่งคลา*

ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

* ผู้นิพนธ์ประสานงาน โทรศัพท์ 0-2555-2000 ต่อ 4812 อีเมล: kowit.p@sci.kmutnb.ac.th DOI: 10.14416/j.kmutnb.2018.08.004
รับเมื่อ 2 ตุลาคม 2560 ตอรับเมื่อ 30 มกราคม 2561 เผยแพร่ออนไลน์ 15 สิงหาคม 2561

© 2018 King Mongkut's University of Technology North Bangkok. All Rights Reserved.

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมดุลการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูโดยเกล็ดไคโตซานในกระบวนการดูดซับแบบที่ละเท โดยที่ใช้แบบจำลองแลงเมียร์ ฟรุนดลิช และดูบินิน-ราดาร์โซวิชไอโซเทอม ศึกษาผลความเข้มข้นเริ่มต้นในช่วง 24.4–110.2 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่าความสามารถในการดูดซับมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น เมื่อเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมเมทิลีนบลู พลังงานที่ใช้ในการดูดซับคำนวณได้จากค่าคงที่ดูบินิน-ราดาร์โซวิช นอกจากนั้นได้ศึกษาความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุลจากแลงเมียร์ไอโซเทอม และเส้นดำเนินการ ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับโรงงานอุตสาหกรรมได้เป็นอย่างดี ที่อัตราการไหล 1 ลูกบาศก์เมตรต่อชั่วโมง สีย้อมเมทิลีนบลูที่สามารถกำจัดได้ และปริมาณเกล็ดไคโตซานที่ใช้มีค่าเท่ากับ 7.2 กรัมต่อชั่วโมง และ 2.0 กิโลกรัมต่อชั่วโมง ตามลำดับ

คำสำคัญ: สมดุลการดูดซับ, เมทิลีนบลู, เกล็ดไคโตซาน, การดูดซับแบบที่ละเท

Adsorption Methylene Blue Dye by Chitosan Flake: Equilibrium and Applied to Use for Industrial Factory

Ying Arman, Malika Rojkongsub and Kowit Piyamonckala*

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Applied Science, King Mongkut's of University Technology North Bangkok, Bangkok, Thailand

* Corresponding Author, Tel. 0-2555-2000 Ext. 4812, E-mail: kowit.p@sci.kmutnb.ac.th DOI: 10.14416/j.kmutnb.2018.08.004

Received 2 October 2017; Accepted 30 January 2018; Published online: 15 August 2018

© 2018 King Mongkut's University of Technology North Bangkok. All Rights Reserved.

Abstract

The adsorption equilibrium of methylene blue dye onto chitosan flake was studied in the batch adsorption with the model of Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherms. The effect of initial concentration of 24.4–110.2 mg/L was also studied. It was found that the adsorption capacity increased with an increase in initial concentration of methylene blue. The adsorption energy was determined by Dubinin-Radushkevich constant. In addition, the capacity of equilibrium adsorption with Langmuir isotherm and the operating line methods can be applied for industrial factory. At the flow rate of 1 m³/h, the methylene blue was removed, and the use of chitosan flake was 7.2 g/h and 2.0 kg/h, respectively.

Keywords: Equilibrium Adsorption, Methylene Blue, Chitosan Flake, Batch Adsorption

Please cite this article as: Y. Arman, M. Rojkongsub, and K. Piyamonckala, "Adsorption methylene blue dye by chitosan flake: Equilibrium and applied to use for industrial factory," *The Journal of KMUTNB*, vol. 28, no. 4, pp. 825–835, Oct.–Dec. 2018 (in Thai).

1. บทนำ

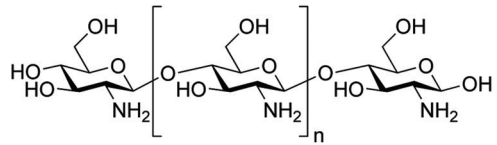
อุตสาหกรรมฟอกย้อมมีการใช้น้ำในปริมาณมาก และสารเคมีอันตรายหลากหลายชนิด ปัญหาใหญ่ที่พบ และนับว่ามีผลกระทบโดยตรงต่อสิ่งแวดล้อมคือ การปล่อยน้ำเสียจากโรงงานออกสู่แหล่งน้ำสาธารณะ สารมลพิษหลักที่ปนเปื้อนอยู่ในน้ำเสีย ประกอบด้วยสารแวนดอลอย สี กรด-เบส ปริมาณสารอินทรีย์ (วัดในรูปบีโอดีและซีโอดี) ตลอดจนความร้อน [1] เป็นผลทำให้แหล่งน้ำเกิดความขุ่น บดบังปริมาณแสงอาทิตย์ที่ตกลงสู่ใต้น้ำ พืชน้ำไม่สามารถสังเคราะห์แสงได้ แหล่งน้ำขาดความสวยงาม ส่งผลให้ปริมาณออกซิเจนในแหล่งน้ำลดลง และสัตว์น้ำทุกชนิดตายในที่สุด

สีย้อมเมทิลีนบลูเป็นสีเบสิก (Basic Dye) ที่ละลายน้ำได้ดี มีโครงสร้างเป็นแคทไอออนในส่วนประกอบที่ให้สี บางครั้งเรียกสีย้อมประเภทนี้ว่าสีแคทไอออนิก (Cationic Dyes) [2] นำมาใช้เป็นสีในกระดาษ ใช้ย้อมเส้นผม ฝ้าย ตลอดจนขนสัตว์ การปนเปื้อนของสีย้อมเมทิลีนบลูในแหล่งน้ำ ก่อให้เกิดความน่ารังเกียจ ดังนั้นต้องมีการกำจัดสีย้อมที่ปนเปื้อนออกไปก่อน จึงปล่อยเป็นน้ำทิ้งลงสู่แหล่งน้ำสาธารณะ

การดูดซับเป็นกระบวนการหนึ่งที่มีความเหมาะสมสำหรับนำมาใช้กำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูมีข้อดี ได้แก่ ไม่ต้องมีการเติมสารเคมีลงไปในน้ำเสีย ใช้เงินลงทุนน้อย ใช้เวลาในการบำบัดสั้น ใช้สถานที่ไม่มาก นอกจากนั้นสามารถดำเนินการได้ที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศ [3] มีนักวิจัยหลายท่านได้ใช้กากกาแฟ เปลือกกล้วย ชี้อัลลอย แกลบ สำหรับการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู [4]

สมดุลการดูดซับแบบทีละเท (Equilibrium Batch Adsorption) เป็นความสัมพันธ์ของความสามารถในการดูดซับกับความเข้มข้นตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) ที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิคงที่ [5] เส้นโค้งการดูดซับนำมาอธิบายลักษณะการดูดซับของตัวถูกดูดซับ บนผิวตัวดูดซับ (Adsorbent) โดยเส้นโค้งการดูดซับที่ได้จากการทดลองในระดับห้องปฏิบัติการ (Lab Scale) มีการนำมาใช้ประโยชน์ต่อ เพื่อขยายขนาดให้ใหญ่ขึ้นไปสู่การดูดซับในระดับโรงงานต้นแบบ (Pilot Scale) และใช้งานจริงในระดับอุตสาหกรรม (Industrial Scale)

โคโตซานเตรียมได้จากไคติน พบในเปลือกกุ้ง กระดองปู



รูปที่ 1 สูตรโครงสร้างของโคโตซาน [8]

แกนปลาหมึก ผนังเซลล์ของเห็ด และราบางชนิด โคโตซานเป็นวัสดุที่ย่อยสลายได้ง่าย ไม่ก่อให้เกิดอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม มีความปลอดภัยในการใช้กับมนุษย์ และสัตว์ โคโตซานละลายได้ดีในกรดแอซิดิก โคโตซานประกอบด้วยหมู่อะมิโน มีสมบัติเป็นพอลิอิเล็กโทรไลต์ [6] มีความสามารถดูดซับสีย้อมได้หลายประเภท ได้แก่ สีดิสเพอร์ส สีดเร็กท์ สีรีแอทีฟ สีเอซิดิก [7] ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงนำเกล็ดโคโตซานซึ่งเป็นวัสดุเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล มาใช้เป็นตัวดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู ศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ และนำมาประยุกต์ใช้สำหรับการออกแบบการดูดซับแบบทีละเท เพื่อลดปัญหาการปนเปื้อนสีย้อมในน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อม

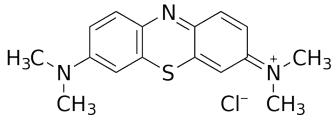
2. วิธีการทดลอง

2.1. สารเคมี

เกล็ดโคโตซาน ($C_6H_{11}NO_4$)_n ทำจากเปลือกกุ้ง เป็นเกรดการค้า (บริษัท Sea Fresh (ประเทศไทย)) มีร้อยละ Deacetylation (% DD) > 95 สูตรโครงสร้างของโคโตซาน ดังแสดงในรูปที่ 1

ผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพเกล็ดโคโตซานมีขนาดรูพรุน ปริมาตรรูพรุน และพื้นที่ผิวเท่ากับ 9.91 นาโนเมตร 7.49×10^{-3} ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และ 3.07 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ โดยเกล็ดโคโตซานดังกล่าวจัดอยู่ในรูพรุนขนาดกลาง (Mesopore) มีค่าอยู่ในช่วง 2-50 นาโนเมตร ตามการจำแนกขนาดรูพรุนของ IUPAC [9] ในขณะที่สมบัติทางเคมี เกล็ดโคโตซานมีประจุที่ผิวเป็นศูนย์ (Point of Zero Charge, pH_{pzc}) เท่ากับ pH 7.6

กรดแอซิดิก ($C_2H_4O_2$) เกรดวิเคราะห์ (VWR International (ประเทศอังกฤษ)) สีย้อมเมทิลีนบลู ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) เกรดวิเคราะห์ (Fluka (ประเทศสวิสเซอร์แลนด์)) สูตรโครงสร้าง



รูปที่ 2 สูตรโครงสร้างของสีย้อมเมทิลีนบลู [10]

สีย้อมเมทิลีนบลู ดังแสดงในรูปที่ 2 ตลอดจนการทดลองใช้น้ำกลั่นในการเตรียมสารละลาย

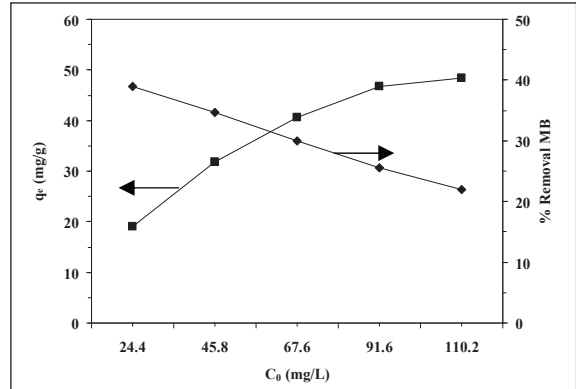
2.2. การดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูโดยเกลือโคโคโตซาน

ซึ่งเกลือโคโคโตซานปริมาณ 0.05 กรัม ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 ลูกบาศก์เซนติเมตร จากนั้นเติมสีย้อมเมทิลีนบลูความเข้มข้นเริ่มต้น 24.4, 45.8, 67.6, 91.9 และ 110.2 มิลลิกรัมต่อลิตร วัดความเป็นกรด-เบส โดย pH มิเตอร์ (Cyberscan, รุ่น Eutech pH 510, ประเทศสิงคโปร์) ได้เท่ากับ pH 8.0 ปริมาณ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ นำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่า (Umac Scientific, รุ่น UM-S60, ประเทศไทย) ที่ความเร็ว 120 รอบต่อนาที เก็บตัวอย่างสีย้อมเมทิลีนบลูที่เหลืออยู่ในสารละลายที่สภาวะสมดุล ซึ่งเกิดขึ้นที่เวลา 60 นาที นำไปวิเคราะห์หาปริมาณสีย้อมเมทิลีนบลูที่เหลืออยู่ในสารละลายตัวอย่าง ด้วยเครื่องสเปกโทรนิค (Thermo, รุ่น Genesys 20, ประเทศสหรัฐอเมริกา) ที่ความยาวคลื่น 663 นาโนเมตร นำผลจากค่าการดูดกลืนแสงมาเทียบกับกราฟมาตรฐาน อ่านเป็นความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลูที่เหลือภายหลังการดูดซับทำการทดลองซ้ำ 2 ครั้ง ร้อยละการกำจัด และความสามารถในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูคำนวณได้จากสมการที่ (1) และ (2) ตามลำดับ [11]

$$\text{Removal MB} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad (1)$$

$$q_{e, \text{exp}} = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \quad (2)$$

เมื่อ C_o และ C_e หมายถึงความเข้มข้นเริ่มต้นสีย้อมเมทิลีนบลูและความเข้มข้นสีย้อมเมทิลีนบลูที่สภาวะสมดุล ตามลำดับ (มิลลิกรัมต่อลิตร) $q_{e, \text{exp}}$ หมายถึงความสามารถในการดูดซับ



รูปที่ 3 การดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูโดยเกลือโคโคโตซาน: ♦ ร้อยละการกำจัด และ ■ ความสามารถในการดูดซับ

สีย้อมเมทิลีนบลูที่สภาวะสมดุล จากการทดลอง (มิลลิกรัมต่อกรัม) V หมายถึงปริมาตรสีย้อมเมทิลีนบลู (ลิตร) และ W หมายถึงน้ำหนักเกลือโคโคโตซาน (กรัม)

3. ผลการทดลองและอภิปรายผล

3.1. ผลความเข้มข้นเริ่มต้นสีย้อมเมทิลีนบลู

การใช้เกลือโคโคโตซานดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู ดังแสดงรูปที่ 3 พบว่าการเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมเมทิลีนบลูจาก 24.4, 45.8, 67.6, 91.9 และ 110.2 มิลลิกรัมต่อลิตร มีผลทำให้ร้อยละการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูมีแนวโน้มลดลงจากร้อยละ 38.9, 34.7, 30.0, 25.5 และ 22.0 ตามลำดับ ร้อยละการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูมีแนวโน้มลดลง เมื่อเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมเมทิลีนบลู Moussavi และ Khosravi [12] อธิบายว่ากรณีดังกล่าวเกิดขึ้น เนื่องจากตัวดูดซับมีปริมาณคงที่ โมเลกุลตัวถูกดูดซับเกิดการแข่งขันกันเอง สำหรับการเข้าไปยึดติดตรงตำแหน่งที่ว่างตัวดูดซับ เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของตัวถูกดูดซับมีปริมาณมาก ส่งผลให้อัตราส่วนตัวถูกดูดซับต่อตัวดูดซับมีปริมาณเพิ่มมากขึ้นด้วย ดังนั้นร้อยละการกำจัดจึงมีแนวโน้มลดลง เมื่อเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นตัวถูกดูดซับ

ในทางตรงกันข้าม การเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมเมทิลีนบลูจาก 24.4, 45.8, 67.6, 91.9 และ 110.2

มิลลิกรัมต่อลิตร มีผลทำให้ความสามารถในการดูดซับมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นจาก 19.0, 31.8, 40.6, 46.8 และ 48.4 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ การเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นสีย้อมเมทิลีนบลู มีผลทำให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากสีย้อมเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นสูง มีความแตกต่างกันอย่างมากของสีย้อมที่อยู่ในสารละลาย และสีย้อมที่อยู่บริเวณผิวเกล็ดโคโคซาน เป็นผลทำให้เกิดแรงขับเคลื่อน (Driving Force) ของโมเลกุลสีย้อมเพิ่มสูงขึ้น โมเลกุลสีย้อม จึงแพร่จากสารละลายไปยังผิวของเกล็ดโคโคซานได้เพิ่มมากขึ้น [13]

สีย้อมเมทิลีนบลูดูดซับได้ดีบนเกล็ดโคโคซาน อธิบายได้ว่า ประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของเกล็ดโคโคซานมีค่าเท่ากับ pH_{pzc} 7.6 ดังนั้นที่ความเป็นกรด-เบส น้อยกว่า pH 7.6 ประจุที่ผิวของเกล็ดโคโคซานมีค่าเป็นบวก เนื่องจากหมู่เอมีโน (R-NH_2) บนเกล็ดโคโคซานถูกโปรโตเนตโดยกรดให้มีประจุเป็นบวก (R-NH_3^+) ในทางตรงกันข้าม ที่ความเป็นกรด-เบส มากกว่า pH 7.6 ประจุที่ผิวของเกล็ดโคโคซานมีค่าเป็นลบ เนื่องจากเกิดการดีโปรโตเนตหมู่เอมีโนโดยเบส ให้มีประจุเป็นลบ (R-NH^-) สีย้อมเมทิลีนบลูเมื่อละลายในน้ำ แสดงความเป็นประจุบวกตรงตำแหน่งไนโตรเจนอะตอม ในขณะที่สารละลายมีความเป็นกรด-เบส เท่ากับ pH 8.0 การดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูโดยเกล็ดโคโคซานเกิดขึ้นเนื่องจากแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตระหว่างโมเลกุลที่เป็นประจุลบของเกล็ดโคโคซาน และโมเลกุลที่เป็นประจุบวกของสีย้อมเมทิลีนบลู นอกจากนั้นแรงยึดเหนี่ยวยังสามารถเกิดขึ้นได้จากพันธะไฮโดรเจนระหว่างไฮโดรเจนอะตอมที่หมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล (R-OH) ของเกล็ดโคโคซาน และไนโตรเจนอะตอมของสีย้อมเมทิลีนบลู [14]

3.2. สมดุลการดูดซับ

สมดุลการดูดซับ (Equilibrium Adsorption) เป็นสมการที่เขียนขึ้นที่สภาวะสมดุล เพื่อใช้ทำนายความสามารถในการดูดซับ เมื่อการดูดซับเกิดขึ้นที่อุณหภูมิคงที่ นอกจากนั้นยังใช้อธิบายพฤติกรรมของการดูดซับของตัวถูกดูดซับบนผิวตัวดูดซับ [15]

3.2.1 แลงเมียร์ไอโซเทอม (Langmuir Isotherm)

การทำนายความสามารถในการดูดซับ เขียนได้ตั้งสมการที่ (3) และจัดให้อยู่ในรูปสมการเส้นตรง เขียนได้ตั้งสมการที่ (4) [16]

$$q_{e, cal} = \frac{a_{m,L} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$\frac{C_e}{q_{e, exp}} = \left(\frac{K_L}{a_{m,L}} \right) C_e + \frac{1}{a_{m,L}} \quad (4)$$

เมื่อ $q_{e, cal}$ หมายถึงความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุลที่ได้จากการคำนวณ (มิลลิกรัมต่อกรัม) $a_{m,L}$ หมายถึงค่าคงที่แบบแลงเมียร์ (ลิตรต่อกรัม) และ K_L หมายถึงค่าคงที่การดูดซับแบบแลงเมียร์ (ลิตรต่อมิลลิกรัม)

3.2.2 ฟรุนดิชไอโซเทอม (Freundlich Isotherm)

การทำนายความสามารถในการดูดซับ เขียนได้ตั้งสมการที่ (5) และจัดให้อยู่ในรูปของสมการเส้นตรง เขียนได้ตั้งสมการที่ (6) [16]

$$q_{e, cal} = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

$$\log q_{e, exp} = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (6)$$

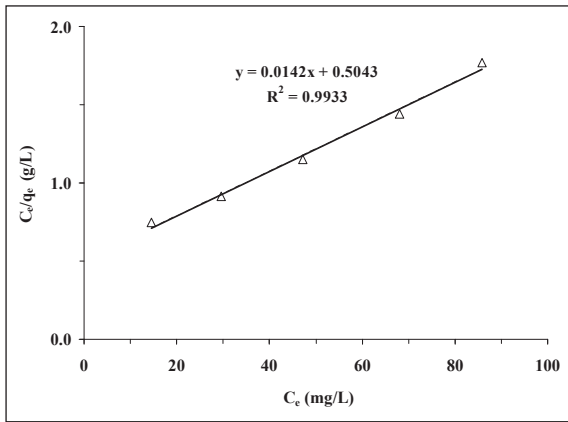
เมื่อ K_F หมายถึงค่าคงที่ของฟรุนดิช แสดงถึงความสามารถในการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม)(ลิตรต่อมิลลิกรัม) $1/n$ และ n หมายถึงค่าคงที่ของฟรุนดิชที่อธิบายถึงความเข้มข้นของการดูดซับ (ไม่มีหน่วย)

3.2.3 ดุบินิน-ราดาร์โชวิทซ์ไอโซเทอม (Dubinin-Radushkevich Isotherm)

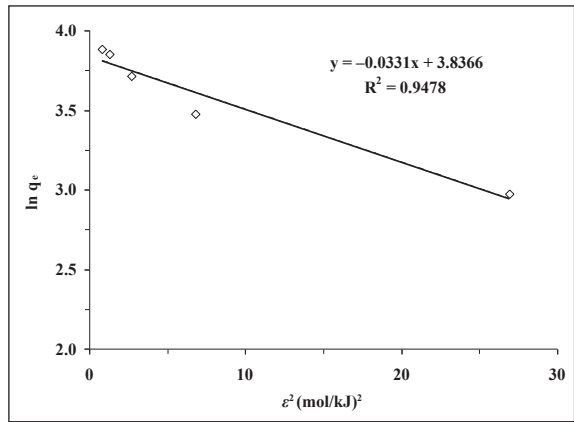
การทำนายความสามารถในการดูดซับ เขียนได้ตั้งสมการที่ (7) สมการเส้นตรงแสดงในสมการที่ (8) [17]

$$q_{e, cal} = q_{m, D-R} - e^{-K_{D-R} e^2} \quad (7)$$

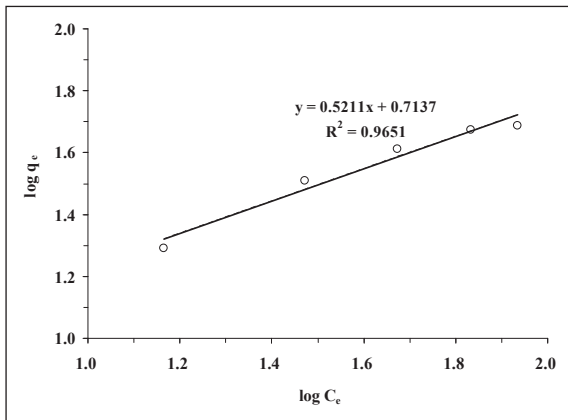
$$\ln q_{e, exp} = \ln q_{m, D-R} - K_{D-R} e^2 \quad (8)$$



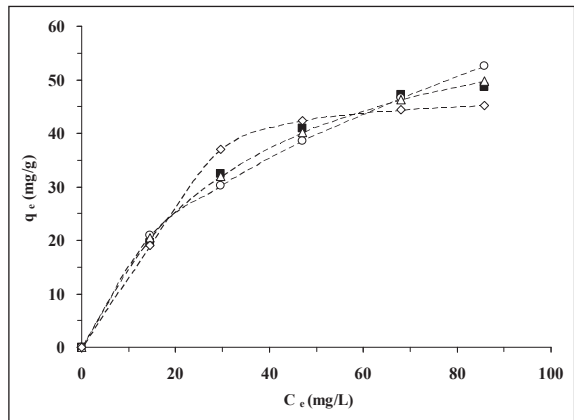
รูปที่ 4 สมการเส้นตรงแลงเมียร์ไอโซเทอม



รูปที่ 6 สมการเส้นตรงดูบินิน-ราดาร์โซวิชไอโซเทอม



รูปที่ 5 สมการเส้นตรงฟรุนดิชไอโซเทอม



รูปที่ 7 สมดุลการดูดซับ: ■ การทดลอง △ แลงเมียร์ ○ ฟรุนดิช และ ◊ ดูบินิน-ราดาร์โซวิช

ค่า ε เขียนได้ดังสมการที่ (9)

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (9)$$

เมื่อ $q_{m, D-R}$ หมายถึงความสามารถในการดูดซับสูงสุด ที่ได้ จากดูบินิน-ราดาร์โซวิชไอโซเทอม (มิลลิกรัมต่อกรัม) K_{D-R} หมายถึงค่าคงที่ดูบินิน-ราดาร์โซวิช ซึ่งเกี่ยวข้องกับพลังงาน สำหรับการดูดซับ (โมล²ต่อกิโลจูล²) ε หมายถึง Polanyi Potential (จูลต่อโมล) R หมายถึงค่าคงที่ของก๊าซ (8.314 จูลต่อโมล-เคลวิน) และ T หมายถึงอุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน)

สมการเส้นตรง และค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (Relative Coefficient; R^2) ของแลงเมียร์ไอโซเทอม ฟรุนดิชไอโซเทอม

และดูบินิน-ราดาร์โซวิชไอโซเทอมแสดงในรูปที่ 4, 5 และ 6 ตามลำดับ ค่าพารามิเตอร์ $a_{m, L}$, K_L , $1/n$, K_F , $q_{m, D-R}$ และ K_{D-R} แสดงในตารางที่ 1 ผลการเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูโดยเกล็ดไคโตซานที่สภาวะสมดุล เมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเริ่มต้นเป็น 24.4, 45.8, 67.6, 91.9 และ 110.2 มิลลิกรัมต่อลิตร จากผลการทดลอง และผลการคำนวณตามแลงเมียร์ไอโซเทอม ฟรุนดิชไอโซเทอม และดูบินิน-ราดาร์โซวิชไอโซเทอม แสดงในตารางที่ 2 และรูปที่ 7 ตามลำดับ

ความถูกต้องของไอโซเทอม สำหรับการทำนายความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุล พิจารณาได้จากค่า



ตารางที่ 1 ค่าคงที่ และสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ของแลงเมียร์ ฟรุนดิช และดูบินิน-ราดาร์โซวิชไอโซเทอม

Concentration (mg/L)	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich		
	$a_{m,L}$ (L/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	1/n	R^2	$q_{m,D-R}$ (mg/g)	K_{D-R} (mol/kJ) ²	R^2
24.4									
45.8									
67.6	1.98	0.028	0.9933	5.17	0.521	0.9651	46.37	-0.0331	0.9478
91.9									
110.2									

ตารางที่ 2 ผลการเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับที่ได้จากการทดลอง และผลจากการคำนวณ

Concentration (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich		
		$q_{e,cal}$ (mg/g)	SSE	χ^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	SSE	χ^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	SSE	χ^2
24.4	19.0	20.5			20.9			19.0		
45.8	31.8	32.0			30.2			37.1		
67.6	40.6	40.1	4.09	0.12	38.5	29.51	0.73	44.2	43.83	1.15
91.9	46.8	46.3			46.6			44.4		
110.2	48.4	49.8			52.7			45.1		

สัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ของสมการเส้นตรง ที่มีค่าเข้าใกล้หนึ่ง นอกจากนั้นยังพิจารณาจากความสามารถในการดูดซับที่ได้จากการทดลอง และค่าความสามารถในการดูดซับที่ได้จากการคำนวณ นำมาเปรียบเทียบโดยใช้สมการ Sum Squares Errors (SSE) และ Chi-square (χ^2) ซึ่งมีค่าน้อยที่สุด เขียนได้ดังสมการที่ (10) และ (11) ตามลำดับ [16]

$$SSE = \sum_{i=1}^n (q_{e,cal} - q_{e,exp})^2 \quad (10)$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{e,cal} - q_{e,exp})^2}{q_{e,exp}} \quad (11)$$

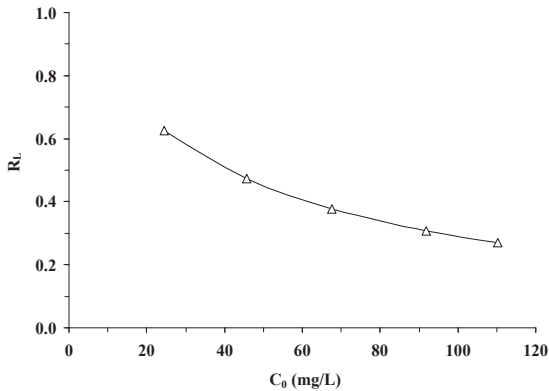
ผลจากตารางที่ 1 พบว่า ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ที่ได้จากแลงเมียร์ไอโซเทอม ฟรุนดิชไอโซเทอม และดูบินิน-ราดาร์โซวิชไอโซเทอม มีค่าเท่ากับ 0.9933, 0.9651 และ 0.9478 ตามลำดับ ซึ่งแลงเมียร์ไอโซเทอมมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ใกล้เคียงหนึ่งมากที่สุด ในขณะที่เดียวกันผลการ

คำนวณค่า Sum Squares Errors มีค่าเท่ากับ 4.09, 29.51 และ 43.83 ตามลำดับ ค่า Chi-square มีค่าเท่ากับ 0.12, 0.73 และ 1.15 ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 2 พบว่า แลงเมียร์ไอโซเทอมมีค่า Sum Squares Errors และ Chi-square น้อยที่สุด ดังนั้นการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูโดยเกลือโคโคไดซาน สมดุลการดูดซับสอดคล้องกับแลงเมียร์ไอโซเทอม ซึ่งอธิบายได้ว่าสีย้อมเมทิลีนบลูเกิดการดูดซับอยู่บนผิวหน้าของเกลือโคโคไดซาน ที่มีลักษณะเหมือนกันได้หนึ่งชั้น (Monolayer)

ค่าคงที่การดูดซับแบบแลงเมียร์ และความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมเมทิลีนบลู นำมาใช้สำหรับการคำนวณหาปัจจัยการแยก (Separation Factor; R_L) เขียนได้ดังสมการที่ (12) [17]

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (12)$$

เมื่อ R_L หมายถึงปัจจัยการแยก (ไม่มีหน่วย)



รูปที่ 8 ค่าปัจจัยการแยกจากแลงเมียร์ไอโซเทอม

Zawani *et al.* [17] อธิบายผลการคำนวณปัจจัยการแยกนำมาแปรความหมายได้ 4 แนวทางดังนี้ $R_L > 1$ อธิบายว่าไม่สอดคล้องกับไอโซเทอมการดูดซับ (Unfavorable) $R_L = 1$ อธิบายว่าไอโซเทอมการดูดซับเป็นเส้นตรง (Linear) $0 < R_L < 1$ อธิบายว่าสอดคล้องกับไอโซเทอมการดูดซับ (Favorable) และ $R_L = 0$ อธิบายว่าไอโซเทอมการดูดซับผันกลับไม่ได้ (Irreversible)

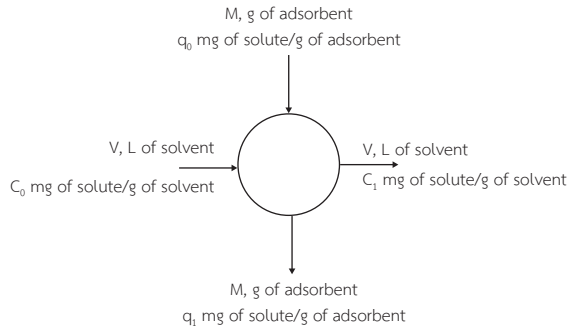
การดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูโดยเกลือโคโคโตซาน พบว่ามีค่าปัจจัยการแยกอยู่ระหว่าง 0–1 ดังแสดงในรูปที่ 8 จึงยืนยันได้ว่า สมดุลการดูดซับสอดคล้องกับแลงเมียร์ไอโซเทอม และอธิบายเพิ่มเติมได้ว่า เกลือโคโคโตซานเกิดการดูดซับได้ดี ภายใต้สภาวะการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเริ่มต้นสีย้อมเมทิลีนบลู

ค่าคงที่ดูบิโน-ราดาร์โซวิช ถูกนำมาใช้อีกครั้งสำหรับการจำแนกพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ เขียนได้ดังสมการที่ (13) [18]

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2K_{D-R}}} \quad (13)$$

เมื่อ E หมายถึงพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ (กิโลจูลต่อโมล)

พลังงานที่ใช้ในการดูดซับ เมื่อคำนวณจากค่าคงที่ดูบิโน-ราดาร์โซวิช จำแนกได้ดังนี้ [19] การดูดซับที่เกิดจากแรงทางกายภาพ มีค่าน้อยกว่า 8 กิโลจูลต่อโมล การดูดซับที่เกิดจากการแลกเปลี่ยนไอออน มีค่าอยู่ระหว่าง 8–16 กิโลจูลต่อโมล ในขณะที่การดูดซับที่เกิดจากแรงทางเคมี มีค่า 16–



รูปที่ 9 สมดุลมวลการดูดซับแบบที่ละเท

20 กิโลจูลต่อโมล ผลการคำนวณพลังงานที่ใช้ในการดูดซับพบว่ามีความเท่ากับ 3.89 กิโลจูลต่อโมล อธิบายได้ว่าการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูโดยเกลือโคโคโตซาน เกิดจากแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต และพันธะไฮโดรเจน ซึ่งเป็นแรงทางกายภาพ

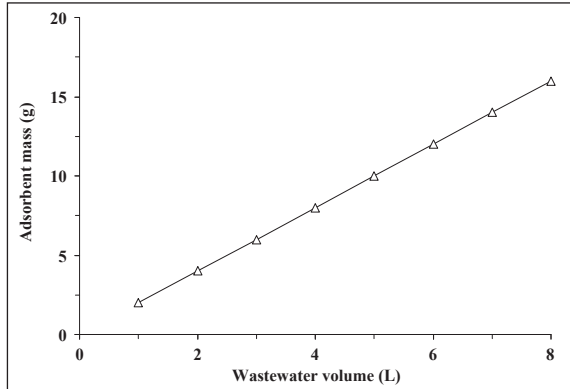
3.3. การออกแบบกระบวนการดูดซับแบบที่ละเท

ข้อมูลไอโซเทอมจากการดูดซับนำมาใช้งานอีกครั้งสำหรับใช้ออกแบบกระบวนการดูดซับแบบที่ละเท ดังแสดงในรูปที่ 9 โดยปริมาตรสีย้อมเมทิลีนบลูที่ต้องการบำบัดให้เป็น V (ลิตร) และความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมเมทิลีนบลูที่ต้องการกำจัดมีค่าจาก C_0 ถึง C_1 (มิลลิกรัมต่อลิตร) ให้ M เป็นปริมาณเกลือโคโคโตซาน (กรัม) ความสามารถในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูเพิ่มสูงขึ้นจาก q_0 ถึง q_1 (มิลลิกรัมต่อกรัม) การดูดซับในช่วงเริ่มต้นใช้ตัวดูดซับใหม่ เป็นผลให้ $q_0 = 0$ เมื่อกระบวนการดูดซับดำเนินงานอยู่ ตัวถูกดูดซับที่อยู่ในสารละลายเคลื่อนที่มาจากเกาะอยู่บนผิวหน้าตัวดูดซับ Crittenden และ Thomas [20] นำเสนอสมการมวลการดูดซับเขียนได้ดังสมการที่ (14)

$$V(C_0 - C_1) = M(q_0 - q_1) = Mq_1 \quad (14)$$

เมื่อการดูดซับอยู่ในสภาวะสมดุล $C_1 \rightarrow C_e$ และ $q_1 \rightarrow q_e$ ดังนั้นสมการที่ (14) เขียนใหม่ได้เป็นสมการที่ (15)

$$V(C_0 - C_e) = M(q_0 - q_e) \quad (15)$$



รูปที่ 10 ปริมาณเกลือโคโคโตซานกับปริมาตรของสีย้อมเมทิลีนบลูที่ร้อยละการกำจัดร้อยละ 38.9

ผลการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูโดยเกลือโคโคโตซาน พบว่าสอดคล้องกับแลงเมียร์ไอโซเทอม สมการที่ (15) จัดรูปใหม่และแทน $q_{e, cal}$ ด้วยสมการที่ (3) ดังนั้นเขียนใหม่ได้เป็นสมการที่ (16)

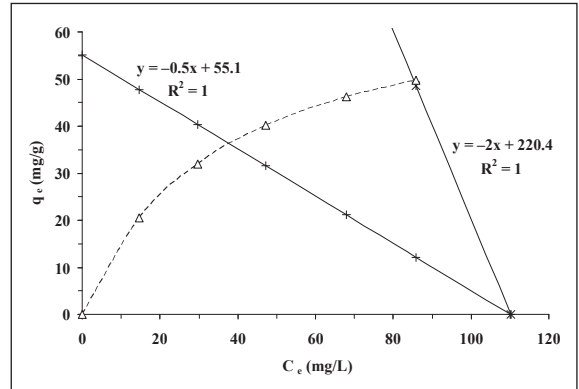
$$\frac{M}{V} = \frac{(C_0 - C_e)}{q_{e, cal}} = \frac{(C_0 - C_e)}{\left(\frac{1.98C_e}{1 + (0.028C_e)} \right)} \quad (16)$$

สมการที่ (16) นำมาใช้ออกแบบการดูดซับแบบที่ละเทสำหรับร้อยละการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูให้ได้ร้อยละ 38.9 ดังแสดงในรูปที่ 10 พบว่าน้ำเสียที่ปนเปื้อนสีย้อมเมทิลีนบลู ปริมาตร 1-8 ลิตร ต้องใช้เกลือโคโคโตซานปริมาณ 2-16 กรัมตามลำดับ

สมการที่ (16) ถูกลำนำมาใช้งานอีกครั้ง สำหรับการหาเส้นดำเนินการ (Operating Line) สำหรับความเข้มข้นสีย้อมเมทิลีนบลู และความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุล เมื่อทราบปริมาตรน้ำเสียที่ต้องการบำบัด และปริมาณเกลือโคโคโตซานที่ต้องใช้ เขียนได้ดังสมการที่ (17) [21]

$$q_{e, cal} = \frac{V}{M} (C_0 - C_e) \quad (17)$$

สมการที่ (17) นำมาใช้หาความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล และความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุลดังแสดงใน



รูปที่ 11 สมดุลการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูโดยเกลือโคโคโตซาน Δ เส้นสมดุลแลงเมียร์ไอโซเทอม และเส้นดำเนินการ \times ในระดับห้องปฏิบัติการ และ + ในระดับโรงงานต้นแบบ

รูปที่ 11 ผลการทดลองในระดับห้องปฏิบัติการ ความเข้มข้นเริ่มต้นสีย้อมเมทิลีนบลูเท่ากับ 110.2 มิลลิกรัมต่อลิตร น้ำเสียปริมาตร 0.1 ลิตร เมื่อใช้เกลือโคโคโตซานปริมาณ 0.05 กรัม ทำนายความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล และความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุล ได้จากจุดตัดของเส้นสมดุลการดูดซับและเส้นดำเนินการ อ่านค่าได้เท่ากับ 85 มิลลิกรัมต่อลิตร และ 49 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ โดยค่าความสามารถในการดูดซับที่อ่านได้ มีความใกล้เคียงกับผลการทดลองเป็นอย่างมาก

สำหรับการออกแบบการดูดซับแบบที่ละเทมีการขยายขนาดจากในระดับห้องปฏิบัติการไปเป็นในระดับโรงงานต้นแบบ ดังแสดงในรูปที่ 11 ความเข้มข้นเริ่มต้นสีย้อมเมทิลีนบลูเท่ากับ 110.2 มิลลิกรัมต่อลิตร น้ำเสียปริมาตร 1 ลิตร ใช้เกลือโคโคโตซานปริมาณ 2 กรัม ทำนายความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล และความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุล ได้เท่ากับ 38 มิลลิกรัมต่อลิตร และ 37 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ

ปริมาณสีย้อมเมทิลีนบลูที่สามารถกำจัดได้ และปริมาณเกลือโคโคโตซานที่ต้องใช้ เขียนได้ดังสมการที่ (18) และ (19) ตามลำดับ [22]

$$MB \text{ adsorption} = Q (C_0 - C_e) \quad (18)$$

$$\text{Chitosan required} = \frac{\text{MB adsorption}}{q_{e,cal}} \quad (19)$$

เมื่อ Q หมายถึงอัตราการไหลของน้ำเสีย (ลูกบาศก์เมตรต่อชั่วโมง)

โรงงานอุตสาหกรรมมีอัตราการไหลของน้ำเสียเกิดขึ้นในปริมาณ 1 ลูกบาศก์เมตรต่อชั่วโมง ดังนั้นปริมาณสีย้อมเมทิลีนบลูที่สามารถกำจัดได้ และปริมาณเกล็ดไคโตซานที่ต้องใช้ในการดูดซับมีค่าเท่ากับ 7.2 กรัมต่อชั่วโมง และ 2.0 กิโลกรัมต่อชั่วโมง ตามลำดับ

4. สรุป

สมดุลการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูโดยเกล็ดไคโตซานมีค่าเท่ากับ 48.4 มิลลิกรัมต่อกรัม แลงเมียร์ไอโซเทอมเป็นสมการที่เหมาะสมสำหรับนำมาใช้อธิบายสมดุลการดูดซับพลังงานที่ใช้ในการดูดซับเกิดจากแรงทางกายภาพ มีค่าเท่ากับ 3.89 กิโลจูลต่อโมล การดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูที่อัตราการไหล 1 ลูกบาศก์เมตรต่อชั่วโมง ต้องใช้เกล็ดไคโตซานปริมาณ 2 กิโลกรัมต่อชั่วโมง

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยจากคณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

เอกสารอ้างอิง

- [1] P. Boonyaprapa, W. Vanpetch, R. Sangsirimongkolying, and W. Yoosook, “Waste water treatment of dye contamination,” *Environment Asia*, vol. 2, no. 1, pp. 49–53, 2009.
- [2] R. Suttanan and K. Piyamongkala, “Kinetic and thermodynamic adsorption of methylene blue by modified rice husk,” *The Journal of KMUTNB*, vol. 21, no. 2, pp. 337–348, 2011 (in Thai).
- [3] W. Champreecha, A. Pranudta, and K. Piyamongkala, “Equilibrium and batch design studies for cutting

fluid adsorption onto sugarcane bagasse and modified sugarcane bagasse,” *The Journal of KMUTNB*, vol. 27, no. 1, pp. 1–13, 2017.

- [4] M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, and H. M. Ang, “Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 209, pp. 172–184, 2014.
- [5] S. D. Faust and O. M. Aly, *Chemistry of water treatment*, 2nd ed., Boca Raton: Lewis Publishers, 1998.
- [6] N. V. Majeti and R. Kumar, “A review of chitin and chitosan applications,” *Reactive and Functional Polymers*, vol. 46, pp. 1–27, 2000.
- [7] G. Crini and P. M. Badot, “Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature,” *Progress in Polymer Science*, vol. 33, pp. 399–447, 2008.
- [8] M. Rinaudo, “Chitin and chitosan: Properties and applications,” *Progress in Polymer Science*, vol. 31, pp. 603–632, 2006.
- [9] D. W. Green and R. H. Perry. *Perry’s chemical engineering handbook*, 8th ed., New York: McGraw-Hill, 2008.
- [10] Y. Li, J. Zhang, C. Zhang, L. Wang, and B. Zhang, “Biosorption of methylene blue from aqueous solution by softstem bulrush (*Scirpus tabernaemontani* Gmel.),” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 83, pp. 1639–1647, 2008.
- [11] B. H. Hameed, “Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 154, pp. 204–212, 2008.



- [12] G. Moussavi and R. Khosravi, "The removal of cationic dyes from aqueous solutions by adsorption onto pistachio hull waste," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 89, pp. 2182–2189, 2011.
- [13] I. D. Mall, V. C. Srivastava, and N. K. Agarwal, "Removal of orange-G and methyl violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash-kinetic study and equilibrium isotherm analyses," *Dyes and Pigments*, vol. 69, pp. 210–223, 2006.
- [14] S. Fana, Y. Wanga, Z. Wanga, J. Tanga, J. Tanga, and X. Li, "Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 5, pp. 601–611, 2017.
- [15] J. M. Montgomery, *Water treatment principles, and design*. New York: John Wiley & Sons, 1985.
- [16] K. Y. Foo and B. H. Hameed, "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems," *Chemical Engineering Journal*, vol. 156, pp. 2–10, 2010.
- [17] Z. Zawani, L. Chuah, and T. S. Y. Choong, "Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies: Adsorption of remazol black 5 on the palm kernel shell activated carbon (PKS-AC)," *European Journal of Scientific Research*, vol. 37, no. 1, pp. 63–71, 2009.
- [18] M. S. Onyango, Y. Kojima, A. Kumar, D. Kuchar, M. Kubota, and H. Matsuda, "Uptake of fluoride by Al^{3+} pretreated low-silica synthetic zeolites: Adsorption equilibrium and rate studies," *Separation Science and Technology*, vol. 41, pp. 683–704, 2006.
- [19] L. Yu and Y. Luo, "The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 2, pp. 220–229, 2014.
- [20] B. Crittenden and W. J. Thomas, *Adsorption technology and design*. Woburn: Butterworth-Heinemann, 1998.
- [21] Y. S. Ho and G. McKay, "Sorption of dye from aqueous solution by peat," *Chemical Engineering Journal*, vol. 70, pp. 115–124, 1998.
- [22] A. P. Sincero and G. A. Sincero, *Physical-chemical treatment of water and wastewater*. Boca Raton: IWA Publishing, 2003.