



การเตรียมเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลล์โลสในผักตบชวา สำหรับกำจัดไอออนบวกของโลหะหนัก
ออกจากรน้ำเสีย



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2564

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

การเตรียมเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลล์โลสในผักตบชวา สำหรับกำจัดไอออนบวก
ของโลหะหนักออกจากรน้ำเสีย



โดย
นางสาวมััจฉรี ศุภพฤกษ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2564

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

PREPARATION OF CELLULOSE BASED ION EXCHANGE RESINS FROM WATER
HYACINTH FOR THE REMOVAL OF HEAVY METAL CATIONS FROM WASTE
WATER



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for Master of Engineering (POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING)

Department of MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

Graduate School, Silpakorn University

Academic Year 2021

Copyright of Silpakorn University

หัวข้อ	การเตรียมเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวา สำหรับกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสีย
โดย	นางสาวมัจฉรี ศุภพฤกษ์
สาขาวิชา	วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผนก ก แบบ ก 2 ระดับปริญญา มหาบัณฑิต
อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พูนทรัพย์ ตริภพนาถกุล
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ดร. อำนาจ สิทธิัตตระกุล ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วันชัย เลิศวิจิตรจรัส

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร ได้รับพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

.....คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.จุไรรัตน์ นันทานิช)

พิจารณาเห็นชอบโดย
.....ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ณัฐวุฒิ ชัยยุตต์)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พูนทรัพย์ ตริภพนาถกุล)
.....อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(ดร. อำนาจ สิทธิัตตระกุล)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วันชัย เลิศวิจิตรจรัส)

.....ผู้ทรงคุณวุฒิภายนอก
(รองศาสตราจารย์ ดร. ทวีชัย อมรศักดิ์ชัย)

620920012 : วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

คำสำคัญ : ผักตบชวา, เรซินแลกเปลี่ยนไอออน, การดูดซับโลหะหนัก, สารคีเลต, ไตแอนไฮไดรด์

นางสาว มัจฉรี ศุภพฤษ์: การเตรียมเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวา สำหรับกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสีย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พูนทรัพย์ ตริภพนาถกุล

ในปัจจุบันนั้นปัญหาโลหะหนักที่ปนเปื้อนในแหล่งน้ำต่าง ๆ ถือได้ว่าเป็นปัญหาสิ่งแวดล้อมหนึ่งที่มีความสำคัญ ในงานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อการพัฒนาเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกชนิดใหม่จากเซลลูโลสในผักตบชวาสำหรับใช้ในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสีย โดยที่เรซินนี้ถูกสังเคราะห์ขึ้นผ่านการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างเซลลูโลสกับสารคีเลตที่มีความแตกต่างกัน 3 ชนิด ได้แก่ Phthaloyl chloride (PTC), Pyromellitic Dianhydride (PMDA) และ Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BPTCD) โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเซลลูโลสจากผักตบชวาต่อสารคีเลตเป็น 1:1 และ 1:3 จากนั้นโครงสร้างทางเคมี ความเป็นผลึกลักษณะทางสัณฐานวิทยา และเสถียรภาพทางความร้อนของเรซินเหล่านี้จะถูกวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค FTIR, XRD, SEM และ TGA ตามลำดับ ในขณะที่ความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักถูกทำการศึกษาที่สภาวะ ได้แก่ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไอออนโลหะหนัก 100 ppm อัตราการกวน 400 rpm pH เท่ากับ 5 โดยใช้ปริมาณเรซิน 1.0 กรัมต่อลิตร ที่อุณหภูมิห้อง และปริมาณของโลหะหนักที่เหลือถูกวัดโดยใช้เทคนิค ICP โดยพบว่า เรซินเซลลูโลสจากผักตบชวาต่อสารคีเลต 1:1 (Cell-BPTCD11) มีความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักจำพวกตะกั่ว แคดเมียม ทองแดง และ นิกเกิลออกจากสารละลายที่มีโลหะหนักชนิดเดียวและโลหะหนักหลายชนิดผสมกันได้มากที่สุด โดยปริมาณการดูดซับไอออนโลหะหนักที่สภาวะสมดุลสูงกว่า 90 มิลลิกรัมต่อกรัมของเรซิน นอกจากนี้จากการศึกษาผลของอิทธิพลต่างๆ ต่อความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนัก พบว่า เวลา ปริมาณเรซิน ปริมาณไอออนโลหะหนัก อัตราการกวน และ pH ส่งผลอย่างมากต่อความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนัก ทั้งนี้กระบวนการดูดซับที่เกิดขึ้นนี้ยังมีความสอดคล้องกับแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับตามสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาเทียมอันดับที่สอง และแบบจำลองไอโซเทอร์มของแลงก์เมียร์ ในขณะที่จากการศึกษาการฟื้นฟูสภาพของเรซินที่ผ่านการใช้งานแล้วพบว่าเรซินนี้ยังคงมีประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักทั้งสิ้นชนิดนี้ที่สูงมากกว่า 65% หลังจากผ่านกระบวนการดูดซับ-คายซ้ำจำนวน 3 ครั้ง ดังนั้น จากผลการทดลองเหล่านี้แสดงให้เห็นว่าสามารถนำเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา Cell-BPTCD11 นี้มาประยุกต์ใช้ในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักที่มีการปนเปื้อนอยู่ในน้ำเสียหรือน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมได้จริง อีกทั้งเรซิน Cell-BPTCD11 นี้ยังมีความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมและมีต้นทุนในการผลิตที่ค่อนข้างต่ำ

620920012 : Major (POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING)

Keyword : Water hyacinth, Ion exchange resins, Heavy metal cations adsorption, Chelating agent, Dianhydride

MISS MATCHAREE SUPPAPRUEK : PREPARATION OF CELLULOSE BASED ION EXCHANGE RESINS FROM WATER HYACINTH FOR THE REMOVAL OF HEAVY METAL CATIONS FROM WASTE WATER THESIS ADVISOR : ASSISTANT PROFESSOR POONSUB THREEPOP NATKUL, Ph.D.

Presently, heavy metal pollution in natural water resources is one of the most important environmental problems. The purpose of this research is to develop the novel cellulose-based ion exchange resins from water hyacinth for the removal of heavy metal cations from wastewater. The resins were prepared via esterification reaction between cellulose with three different chelating agents as phthaloyl chloride (PTC), pyromellitic dianhydride (PMDA), and benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BPTCD). The mole ratios of cellulose to the chelating agent were 1:1 and 1:3. The chemical structure, crystallinity index, surface morphology, and thermal stability of resins were characterized by FTIR, XRD, SEM, and TGA, respectively. Heavy metal cations adsorptions were studied at the conditions i.e., initial metal cation concentration of 100 ppm, stirring rate of 400 rpm, pH of 5, and resin dosage of 1.0 g/L at room temperature. The residual concentration of heavy metal cations was measured by ICP. The Cell-BPTCD11 resin showed the highest adsorption capacities of Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , and Ni^{2+} from single and multi-metal aqueous solutions. The resin showed high adsorption capacities of more than 90 mg/g. Consideration of the effect of parameters on heavy metal cations adsorption capacity, it was found that the contact time, resin dosage, initial metal cation concentration, stirring rate, and pH could be strongly influenced on heavy metal cations adsorption capacity. This metal adsorption process accorded with Pseudo-second-order model and Langmuir isotherm model. In addition, the resin regeneration studies indicated that the resin also showed high removal efficiency of more than 65% at the third cycle time of adsorption-desorption process. From the results, the novel cellulose-based ion exchange resins i.e., Cell-BPTCD11 could be suitable for the removal of pollutants from wastewater. Furthermore, the Cell-BPTCD11 resin was also eco-friendly and relatively low cost.

กิตติกรรมประกาศ

การที่วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สามารถดำเนินการสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีนั้นทางผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พูนทรัพย์ ตริภพนาถกุล ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ดร.อำนาจ สิทธิ์ตตะระกุล และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วันชัย เลิศวิจิตรจรัส ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่คอยให้ความช่วยเหลือทั้งในด้านของคำปรึกษาระหว่างการดำเนินงานวิจัย แนะนำแนวทางในการวิเคราะห์ผลการทดลองและชี้แนะแนวทางในการแก้ไขปัญหาต่าง ๆ ตลอดจนตรวจสอบแก้ไขข้อบกพร่องของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เพื่อให้ความถูกต้องและมีความสมบูรณ์มากที่สุด

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ณัฐวุฒิ ชัยยุตต์ และ รองศาสตราจารย์ ดร.ทวีชัย อมรศักดิ์ชัย ที่สละเวลามาเป็นประธานและกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์นี้ รวมทั้งยังทำการตรวจสอบข้อบกพร่องต่าง ๆ ในงานวิจัยนี้และให้คำแนะนำสำหรับการแก้ไขข้อบกพร่องดังกล่าวเพื่อทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านที่ได้คอยอบรมสั่งสอนประสิทธิ์ประสาทความรู้ความเข้าใจในด้านต่าง ๆ และขอขอบพระคุณภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร สำหรับการสนับสนุนงานวิจัยในด้านต่าง ๆ ทั้งห้องปฏิบัติการ เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย รวมถึงทุนสนับสนุนงานวิจัยและทุนการศึกษาตลอดระยะเวลาที่ทำการศึกษาและการดำเนินงานวิจัยที่ผ่านมา

ขอขอบพระคุณ คุณพินิจ เจียนระลึก นักวิทยาศาสตร์ประจำภาควิชา คุณไพโรจน์ ตั้งศุภราช วิศวกรประจำภาควิชา และบุคลากรประจำภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุทุกท่านที่คอยช่วยเหลือในการจัดเตรียมอุปกรณ์และสารเคมี รวมถึงการดำเนินการด้านการจัดซื้อ จัดจ้าง และดำเนินการเอกสารต่าง ๆ ซึ่งทำให้งานวิจัยนี้สามารถดำเนินมาได้ด้วยความเรียบร้อย

ขอบคุณเพื่อน ๆ พี่ ๆ และน้อง ๆ นักศึกษาปริญญาโททุกคนที่คอยให้ความช่วยเหลือ ให้คำปรึกษา คอยรับฟัง รวมทั้งคอยเป็นกำลังใจให้กันเสมอมา ขอขอบคุณสำหรับมิตรภาพที่ดีที่มีให้กันมาโดยตลอด และสุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณพ่อแม่และครอบครัวที่คอยสั่งสอน ให้กำลังใจ และสนับสนุนมาโดยตลอด ทั้งด้านการศึกษา การดำเนินชีวิต รวมถึงเป็นกำลังใจสำคัญที่ทำให้สามารถก้าวผ่านอุปสรรคต่าง ๆ มาได้จนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

นางสาว มัจฉรี สุภาพฤกษ์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญรูปภาพ.....	ด
บทที่ 1 บทนำ (Introduction)	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย (Objective of research).....	4
1.3 สมมติฐานของการวิจัย (Hypothesis to be tested)	4
1.4 ขอบเขตของการวิจัย (Scope or delimitation of the study)	5
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากผลงานวิจัย	6
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	7
2.1 การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange)	7
2.1.1 หลักการทั่วไปของการแลกเปลี่ยนไอออน	7
2.1.2 โครงสร้างของเรซินแลกเปลี่ยนไอออน.....	8
2.1.3 การจำแนกประเภทของเรซินแลกเปลี่ยนไอออน.....	10
2.1.4 คุณสมบัติเลือกในการแลกเปลี่ยนไอออนหรือลำดับความชอบในการเลือกจับไอออน ของเรซิน (Ion selectivity)	11
2.2 การทำให้เกิดสารคีเลต (Chelate) และ Chelating agent ที่ใช้ในงานวิจัย	13
2.2.1 Phthaloyl chloride	15

2.2.2 Pyromellitic dianhydride (PMDA)	15
2.2.3 Benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic dianhydride (BPTCD).....	16
2.3 ผักตบชวา (Water hyacinth)	17
2.3.1 ข้อมูลทั่วไปของผักตบชวา.....	17
2.3.2 องค์ประกอบทางเคมีของผักตบชวา.....	18
2.4 เซลลูโลส (Cellulose).....	18
2.4.1 แหล่งที่มาของเซลลูโลส	18
2.4.2 โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส	19
2.4.3 สมบัติของเซลลูโลส.....	20
2.4.4 ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของเซลลูโลส	20
2.4.5 วิธีการในการดัดแปลงเซลลูโลส (Modification of cellulose).....	21
2.4.6 สารเซลลูโลสแลกเปลี่ยนไอออน (Cellulose based ion exchanger).....	21
2.5 การดูดซับ (Adsorption).....	22
2.5.1 ทฤษฎีการดูดซับ.....	22
2.5.1.1 การดูดซับทางกายภาพ.....	23
2.5.1.2 การดูดซับทางเคมี	23
2.6 กลไกการดูดซับ.....	24
2.6.1 ไอโซเทอร์มของการดูดซับ (Adsorption isotherm).....	25
2.6.1.1 ไอโซเทอร์มแบบแลงเมียร์ (Langmuir isotherm).....	25
2.6.1.2 ไอโซเทอร์มแบบฟรุนดิช (Freundlich isotherm).....	26
2.6.1.3 ไอโซเทอร์มของเทมคิน (Temkin isotherm model)	28
2.6.1.4 ไอโซเทอร์มของ Dubinin-Radushkevich (D-R isotherm).....	28
2.6.2 จลนพลศาสตร์การดูดซับ (Adsorption Kinetics)	29
2.6.2.1 สมการอัตราเร็วปฏิกิริยาเทียมอันดับที่หนึ่ง (Pseudo First Order).....	30

2.6.2.2 สมการอัตราเร็วปฏิกิริยาเทียมอันดับที่สอง (Pseudo Second Order).....	30
2.6.2.3 การแพร่ภายในรูพรุน (Intraparticle diffusion).....	31
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (Review of related literature).....	32
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย (Research methodology).....	47
3.1 วัสดุและวิธีการทดลอง.....	47
3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	47
3.1.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	48
3.1.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์และทดสอบ.....	49
3.2 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	49
3.3 แผนผังแสดงการดำเนินงาน.....	70
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	77
4.1 การเตรียมและการพิสูจน์เอกลักษณ์ทางเคมีของเซลลูโลสจากผักตบชวาและเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา.....	78
4.1.1 การเตรียมเซลลูโลสจากผักตบชวา.....	78
4.1.2 การเตรียมและสังเคราะห์เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา.....	79
4.1.3 ผลผลิตร้อยละของการสังเคราะห์เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกแต่ละชนิด.....	83
4.1.4 การวิเคราะห์โครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของสารตัวอย่าง.....	85
4.1.4.1 การวิเคราะห์โครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของสารคีเลต.....	85
4.1.4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของผักตบชวา เซลลูโลส และเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา.....	87
4.1.5 การศึกษาความเป็นผลึกของสารตัวอย่าง.....	89
4.1.5.1 การศึกษาความเป็นผลึกของผงผักตบชวาและเซลลูโลสจากผักตบชวา.....	90
4.1.5.2 การศึกษาความเป็นผลึกของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา.....	91
4.1.6 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของสารตัวอย่าง.....	93

4.1.6.1 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงผักตบชวาและเซลลูโลสที่เตรียมได้ จากผักตบชวาทดด้วยเทคนิค SEM-EDS.....	93
4.1.6.2 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจาก เซลลูโลสในผักตบชวาทดด้วยเทคนิค SEM	96
4.1.7 การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของสารตัวอย่าง	97
4.1.7.1 การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของสารตั้งต้น	97
4.1.7.2 การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจาก เซลลูโลสในผักตบชวา	100
4.1.8 การศึกษาสมบัติทางเคมี-กายภาพของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก	103
4.1.8.1 การศึกษาความสามารถในการบวมตัวของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก	103
4.1.8.2 การหาปริมาณความชื้นภายในเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก	105
4.1.8.3 การหาปริมาณหมู่คาร์บอกซิลอิสระของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก	106
4.2 การศึกษาผลของชนิดเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาต่อความสามารถ ในการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียจำลอง	108
4.2.1 การศึกษาผลของชนิดเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาต่อ ความสามารถในการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียจำลองที่เป็น single-metal aqueous solution	108
4.2.2 การศึกษาผลของชนิดเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาต่อ ความสามารถในการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียจำลองที่เป็น multi-metal aqueous solution.....	113
4.3 การศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของโลหะหนัก บนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา	126
4.3.1 การศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน (contact time) ที่ส่งผลต่อ ประสิทธิภาพในการดูดจับไอออนโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสใน ผักตบชวา.....	126
4.3.2 การศึกษาอิทธิพลของปริมาณเรซิน (Resin dosage) ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูด จับไอออนโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา	131

4.3.3 การศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไอออนโลหะหนัก (Initial metal ion concentration) ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวา.....	135
4.3.4 การศึกษาอิทธิพลของอัตราการกวน (Stirring rate) ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวา.....	139
4.3.5 การศึกษาอิทธิพลของ pH ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวา.....	144
4.4 การศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา.....	148
4.5 การศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับไอออนบวกของโลหะบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา.....	155
4.6 การล้างไอออนของโลหะหนักออกจากเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวาที่ผ่านการใช้งานแล้ว และการนำเรซินกลับมาใช้ใหม่ (regeneration and reusability of the prepared ion exchange resin).....	163
4.7 การศึกษาการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียของโรงงานผลิตแบตเตอรี่โดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาชนิดที่ดีที่สุด.....	174
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	179
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	179
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	181
ภาคผนวก.....	182
ภาคผนวก ก. ข้อมูลที่ได้จากการทดลอง.....	183
ภาคผนวก ข. ตัวอย่างการคำนวณ.....	199
ภาคผนวก ค. การนำเสนอผลงานวิจัย.....	230
รายการอ้างอิง.....	243
ประวัติผู้เขียน.....	251

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 ลำดับความชอบไอออนของเรซินในน้ำที่มีสารละลายโลหะหนักในน้ำ 1,000 mg/L .. 12

ตารางที่ 2.2 ตัวอย่างของ chelating agent ที่ใช้ในการจับไอออนของโลหะหนักที่เป็นพิษ 14

ตารางที่ 2.3 องค์ประกอบทางเคมีของผักตบชวา 18

ตารางที่ 2.4 เซลลูโลสที่มีอยู่ตามธรรมชาติ..... 19

ตารางที่ 2.5 การเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับไอออนโลหะ Pb^{2+} ของตัวดูดซับต่าง ๆ 39

ตารางที่ 2.6 องค์ประกอบเริ่มต้นสำหรับการสังเคราะห์ CSB-hydrogels 45

ตารางที่ 2.7 การเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับไอออนโลหะของ CSB-hydrogels..... 46

ตารางที่ 3.1 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างหน่วยกลูโคสในเซลลูโลสจากผักตบชวาและสารคีเลต.....50

ตารางที่ 3.2 พารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่ใช้ในการศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดจับไอออนโลหะหนัก..... 60

ตารางที่ 3.3 พารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่ใช้ในการศึกษาอิทธิพลของปริมาณเรซินที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดจับไอออนโลหะหนัก..... 61

ตารางที่ 3.4 พารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่ใช้ในการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไอออนโลหะหนักที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดจับไอออนโลหะหนัก..... 62

ตารางที่ 3.5 พารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่ใช้ในการศึกษาอิทธิพลของอัตราการกวนที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดจับไอออนโลหะหนัก..... 63

ตารางที่ 3.6 พารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่ใช้ในการศึกษาอิทธิพลของ pH ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดจับไอออนโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวา 64

ตารางที่ 4.1 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างหน่วยกลูโคสในเซลลูโลสจากผักตบชวาและสารคีเลต.....80

ตารางที่ 4.2 ผลผลิตร้อยละ (%yield) ของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา 83

ตารางที่ 4.3 ความเป็นผลึกของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาที่เตรียมได้ . 92

ตารางที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค EDS ของผงผักตบชวาและเซลลูโลสที่เตรียมได้จากผักตบชวา 95

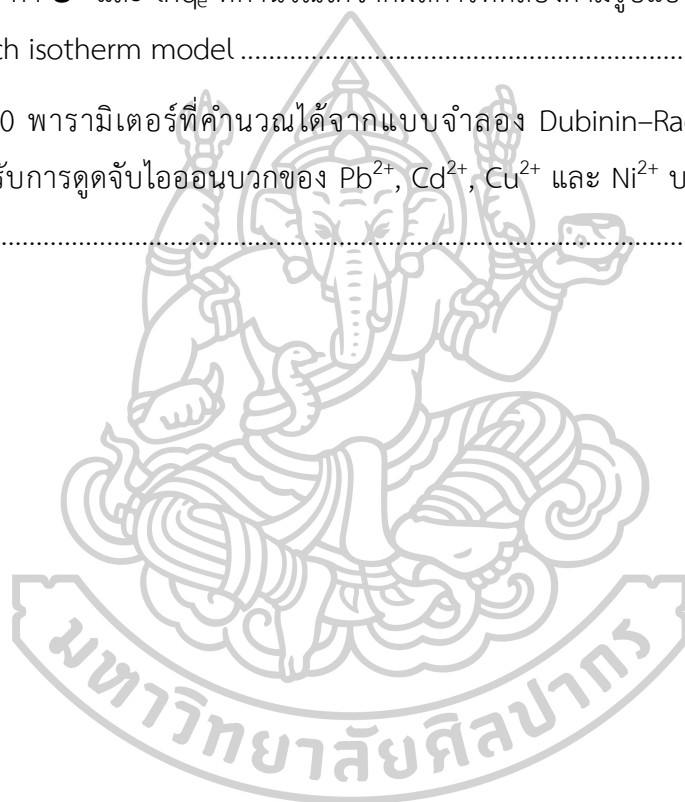
ตารางที่ 4.5	สรุปผลของพฤติกรรมการสลายทางความร้อนของสารตัวอย่าง.....	102
ตารางที่ 4.6	การบวมตัว ความชื้น และปริมาณหมู่คาร์บอกซิลอิสระของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา.....	103
ตารางที่ 4.7	ความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวาออกจากน้ำเสียจำลองที่เป็น single-metal aqueous solution.....	112
ตารางที่ 4.8	ความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวาออกจากน้ำเสียจำลองที่เป็น multi-metal aqueous solution	115
ตารางที่ 4.9	สมบัติทางกายภาพ-เคมีของไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิด และความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะแต่ละชนิดหนักบนเรซิน Cell-BPTCD11	118
ตารางที่ 4.10	เปรียบเทียบลักษณะโครงสร้างและราคาของสารคีเลต/เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกที่มีขายเชิงพาณิชย์กับเรซินที่สังเคราะห์ได้.....	120
ตารางที่ 4.11	ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค EDS ของเซลลูโลสจากผักตบชวาและเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา	123
ตารางที่ 4.12	ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค EDS ของเรซิน Cell-BPTCD11 ก่อนและหลังผ่านการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักจากน้ำเสียจำลอง.....	125
ตารางที่ 4.13	%R และ adsorption capacity (q) ของเรซิน Cell-BPTCD11 ที่เวลาต่าง ๆ.....	128
ตารางที่ 4.14	เปรียบเทียบเวลาที่เข้าสู่สมดุลของการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิด โดยใช้ชนิดของตัวดูดซับที่แตกต่างกัน.....	130
ตารางที่ 4.15	ร้อยละของประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนัก (%removal efficiency) และค่าขีดความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนัก (adsorption capacity) บนเรซิน Cell-BPTCD11 เมื่อใช้ปริมาณของเรซินต่อปริมาตรของสารละลาย (g/L) ที่แตกต่างกัน	133
ตารางที่ 4.16	ร้อยละของประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนัก (%removal efficiency) และค่าขีดความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนัก (adsorption capacity) บนเรซิน Cell-BPTCD11 เมื่อใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายโลหะหนักที่แตกต่างกัน	137
ตารางที่ 4.17	ร้อยละของประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนัก (%removal efficiency) และค่าขีดความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนัก (adsorption capacity) บนเรซิน Cell-BPTCD11 เมื่อใช้อัตราการกวนที่แตกต่างกัน	140

ตารางที่ 4.18 Reynolds number (Re) และลักษณะการไหลที่เกิดขึ้นเมื่อใช้อัตราเร็วในการกวนที่ แตกต่างกันในช่วง 50 – 600 rpm.....	143
ตารางที่ 4.19 ร้อยละของประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนัก (%removal efficiency) และค่าขีดความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนัก (adsorption capacity) บนเรซิน Cell-BPTCD11 เมื่อสารละลายโลหะหนักมี pH ที่แตกต่างกัน	146
ตารางที่ 4.20 Kinetic parameters ของการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดบนเรซิน Cell-BPTCD11 โดยใช้แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ของการดูดซับที่แตกต่างกัน	151
ตารางที่ 4.21 พารามิเตอร์ของแต่ละแบบจำลอง adsorption isotherms สำหรับการดูดซับไอออน บวกของ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Ni^{2+} บนเรซิน Cell-BPTCD11	161
ตารางที่ 4.22 เปรียบเทียบความสามารถสูงสุดในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิด (q_m) โดยใช้ชนิดของตัวดูดซับที่แตกต่างกัน	162
ตารางที่ 4.23 ร้อยละของประสิทธิภาพการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดเมื่อล้างเรซิน Cell-BPTCD11 ด้วยกรด HCl และตามด้วยสารละลาย NaOH แล้วนำกลับมาใช้ซ้ำ 3 ครั้ง	165
ตารางที่ 4.24 เปรียบเทียบความสามารถในการนำเรซินชนิดต่างๆ มาใช้งานซ้ำสำหรับดูดซับไอออน บวกของโลหะหนักเป็นจำนวน 3 ครั้ง.....	166
ตารางที่ 4.25 ความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิด (q_e) บนผักตบชวา และเรซิน Cell-BPTCD11 เปรียบเทียบกับปริมาณของหมู่คาร์บอกซิลิกอิสระ (-COOH)	168
ตารางที่ 4.26 เปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดออกจากน้ำ เสียจำลองโดยใช้เรซิน Cell-BPTCD11 และส่วนต่าง ๆ ของผักตบชวา.....	170
ตารางที่ 4.27 เปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซิน Cell- BPTCD11 ที่เพิ่มขึ้นจากผักตบชวา กับเรซินอื่น ๆ ที่มีพื้นฐานมาจากเซลลูโลส.....	171
ตารางที่ 4.28 ความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิด (q_e) บนเรซิน Cell- BPTCD11 เมื่อใช้วิธีการแยกตะกอนของแข็งออกจากน้ำเสียด้วยวิธีการที่แตกต่างกัน	173
ตารางที่ 4.29 ข้อมูลพื้นฐานของน้ำเสียจากโรงงานแบตเตอรี่.....	175
ตารางที่ 4.30 ปริมาณของโลหะหนักที่เหลือในน้ำเสียและร้อยละของประสิทธิภาพในการดูดซับ ไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียของโรงงานแบตเตอรี่โดยใช้เรซิน Cell-BPTCD11.....	177
ตารางที่ ก.1 ธาตุองค์ประกอบของผงผักตบชวา.....	186

ตารางที่ ก.2 ธาตุองค์ประกอบของเซลล์โลสที่เตรียมได้จากผักตบชวา.....	187
ตารางที่ ก.3 ธาตุองค์ประกอบของเรซิน Cell-BPTCD11.....	187
ตารางที่ ก.4 ธาตุองค์ประกอบของเรซิน Cell-BPTCD11 หลังผ่านการดูดจับไอออนบวกของ Pb^{2+} จากน้ำเสียตัวอย่าง	188
ตารางที่ ก.5 ธาตุองค์ประกอบของเรซิน Cell-BPTCD11 หลังผ่านการดูดจับไอออนบวกของ Ni^{2+} จากน้ำเสียตัวอย่าง	188
ตารางที่ ก.6 ธาตุองค์ประกอบของเรซิน Cell-BPTCD11 หลังผ่านการดูดจับไอออนบวกของ Cu^{2+} จากน้ำเสียตัวอย่าง	189
ตารางที่ ก.7 ธาตุองค์ประกอบของเรซิน Cell-BPTCD11 หลังผ่านการดูดจับไอออนบวกของ Cd^{2+} จากน้ำเสียตัวอย่าง	189
ตารางที่ ก.8 ความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนักหลังใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลล์โลสในผักตบชวาในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักออกจาก single - metal aquation solution .	195
ตารางที่ ก.9 ความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนักหลังใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลล์โลสในผักตบชวาในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักออกจาก multi - metal aquation solution..	195
ตารางที่ ก.10 ความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนักหลังใช้เรซิน Cell-BPTCD11 ในดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักที่เวลาต่าง ๆ ในช่วง 1 – 120 นาที.....	196
ตารางที่ ก.11 ความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนักหลังใช้ปริมาณของเรซิน Cell-BPTCD11 ที่แตกต่างกันในช่วง 0.05 – 1.0 g/L ในการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนัก	196
ตารางที่ ก.12 ความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนักหลังใช้เรซิน Cell-BPTCD11 ในดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียจำลองที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นที่แตกต่างกันตั้งแต่ 20 - 100 mg/L	197
ตารางที่ ก.13 ความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนักหลังใช้เรซิน Cell-BPTCD11 ในดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียจำลอง โดยใช้อัตราการกวนที่แตกต่างกันตั้งแต่ 50 - 600 rpm	197
ตารางที่ ก.14 ความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนักหลังใช้เรซิน Cell-BPTCD11 ในดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียจำลองที่มี pH แตกต่างกันตั้งแต่ 1-7	198

ตารางที่ ก.15 ความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนักหลังใช้เรซิน Cell-BPTCD11 ที่ผ่านการใช้งาน และผ่านการ regenerate แล้วในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักซ้ำจำนวน 3 ครั้ง.....	198
ตารางที่ ข.1 ผลผลิตร้อยละ (%yield) ในการสังเคราะห์เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก.....	199
ตารางที่ ข.2 ดัชนีความเป็นผลึกของเรซินที่สังเคราะห์ได้	200
ตารางที่ ข.3 ข้อมูลสำหรับคำนวณอัตราการบวมตัวของเรซินที่สังเคราะห์ได้.....	201
ตารางที่ ข.4 ข้อมูลสำหรับคำนวณปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิกอิสระของเรซินที่สังเคราะห์ได้	202
ตารางที่ ข.5 ความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกชนิด Cell-BPTCD11 ที่เวลา 1 – 120 นาที.....	203
ตารางที่ ข.6 kinetic parameter ที่คำนวณได้จาก Pseudo-first-order model.....	204
ตารางที่ ข.7 สมการเชิงเส้นตรงและ kinetic parameters ของการดูดซับ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} และ Cu^{2+} บนเรซิน Cell-BPTCD11 ตามรูปแบบของ Pseudo first order model.....	205
ตารางที่ ข.8 kinetic parameter ที่คำนวณได้จาก Pseudo-second-order model.....	207
ตารางที่ ข.9 สมการเชิงเส้นตรงและ kinetic parameters ของการดูดซับ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Ni^{2+} บนเรซิน Cell-BPTCD11 ตามรูปแบบของ Pseudo second order model	209
ตารางที่ ข.10 kinetic parameter ที่คำนวณได้จาก Intraparticle diffusion model	211
ตารางที่ ข.11 สมการเชิงเส้นตรงและ kinetic parameters ของการดูดซับ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Ni^{2+} บนเรซิน Cell-BPTCD11 ตามรูปแบบของ Intraparticle diffusion model.....	212
ตารางที่ ข.12 ความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดบนเรซิน Cell-BPTCD11 โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนัก 20 – 100 ppm.....	214
ตารางที่ ข.13 ค่า c_e และ c_e/q_e ที่คำนวณได้จากผลของทดลองตามรูปแบบสมการของ Langmuir isotherm model	215
ตารางที่ ข.14 พารามิเตอร์ที่คำนวณได้จากแบบจำลอง Langmuir isotherm model สำหรับการดูดซับไอออนบวกของ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Ni^{2+} บนเรซิน Cell-BPTCD11	217
ตารางที่ ข.15 ค่า $\ln c_e$ และ $\ln q_e$ ที่คำนวณได้จากผลการทดลองตามรูปแบบสมการของ Freundlich isotherm model.....	219

ตารางที่ ข.16 พารามิเตอร์ที่คำนวณได้จากแบบจำลอง Freundlich isotherm model สำหรับการดูดซับไอออนบวกของ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Ni^{2+} บนเรซิน Cell-BPTCD11.....	220
ตารางที่ ข.17 ค่า $\ln q_e$ และ q_e ที่คำนวณได้จากผลการทดลองตามรูปแบบสมการของ Temkin isotherm model	222
ตารางที่ ข.18 พารามิเตอร์ที่คำนวณได้จากแบบจำลอง Temkin isotherm model สำหรับการดูดซับไอออนบวกของ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Ni^{2+} บนเรซิน Cell-BPTCD11	224
ตารางที่ ข.19 ค่า E^2 และ $\ln q_e$ ที่คำนวณได้จากผลการทดลองตามรูปแบบสมการของ Dubinin–Radushkevich isotherm model	226
ตารางที่ ข.20 พารามิเตอร์ที่คำนวณได้จากแบบจำลอง Dubinin–Radushkevich isotherm model สำหรับการดูดซับไอออนบวกของ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Ni^{2+} บนเรซิน Cell-BPTCD11	227



สารบัญรูปร่างภาพ

หน้า

รูปที่ 2.1 ตัวอย่างการทำงานของ Ion exchanger resin.....	7
รูปที่ 2.2 ตัวอย่างของ ion exchange materials.....	8
รูปที่ 2.3 โครงสร้างของ ก) Styrene ข) Linear polystyrene ค) Divinyl benzene ง) Crosslinked polystyrene with divinylbenzene จ) Crosslinked polystyrene with sulfonic acid functional groups.....	9
รูปที่ 2.4 ประเภทของเรซินแลกเปลี่ยนไอออน.....	11
รูปที่ 2.5 หลักการทำงานทั่วไปของกระบวนการ Chelation.....	13
รูปที่ 2.6 โครงสร้างของ ก) EDTA และ ข) EDTA forming a metal chelate.....	13
รูปที่ 2.7 โครงสร้างทางเคมีของ Phthaloyl chloride.....	15
รูปที่ 2.8 โครงสร้างทางเคมีของ Pyromellitic dianhydride (PMDA).....	15
รูปที่ 2.9 โครงสร้างทางเคมีของ Benzophenone - 3,3',4,4'-tetracarboxylic dianhydride (BPTCD).....	16
รูปที่ 2.10 ผักตบชวา.....	17
รูปที่ 2.11 โครงสร้างของเซลลูโลส.....	20
รูปที่ 2.12 การดูดซับตัวถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับแบบชั้นเดียว, สองชั้น, สามชั้น และสี่ชั้น	24
รูปที่ 2.13 Langmuir adsorption isotherm.....	26
รูปที่ 2.14 Freundlich adsorption isotherm.....	27
รูปที่ 2.15 ขั้นตอนการดูดซับของตัวดูดซับ.....	29
รูปที่ 2.16 ลำดับการเกิดปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ Cellulose graft copolymers.....	33
รูปที่ 2.17 ผลของ pH ต่อการกำจัดไอออนโลหะ Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} และ Pb^{2+} โดยใช้ Cellulose - g-poly-(acrylamide-co-acrylic acid).....	33
รูปที่ 2.18 ลำดับการเกิดปฏิกิริยาของการสังเคราะห์ตัวดูดซับชีวภาพ (MCC-g-(AA-co-AM))	35
รูปที่ 2.19 กลไกการแลกเปลี่ยนไอออนของ MCC-g-(AA-co-AM)	36

รูปที่ 2.20 แสดงความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่ของ MCC-g-(AA-co-AM).....	36
รูปที่ 2.21 ปฏิกริยาการสังเคราะห์ Sulfonated Cellulose (SC) สำหรับใช้ในการดูดซับไอออนโลหะหนัก.....	38
รูปที่ 2.22 ผลของสภาวะต่อการดูดซับ Pb^{2+} ของ SCL A) ผลของ pH และ B) ผลของระยะเวลาในการสัมผัส.....	38
รูปที่ 2.23 การกำจัดไอออนของโลหะออกจาก single, binary, ternary mixture โดยใช้ Sulfonated Cellulose (SC).....	40
รูปที่ 2.24 การสังเคราะห์ตัวดูดซับ modified moso bamboo (CMMB) และกลไกการดูดซับไอออนโลหะ Pb(II) บน CMMB.....	41
รูปที่ 2.25 ผลของระยะเวลา (contact time) ที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับไอออนโลหะ Pb(II) บน MMB, CMB, CMMB และ Activated carbon.....	42
รูปที่ 2.26 ปฏิกริยาการเกิด Ion exchange resin ระหว่าง Hydroxyethyl cellulose กับ Isophthaloyl chloride.....	43
รูปที่ 2.27 การแทนที่โปรตอนที่ตำแหน่ง -OH ของหมู่ carboxylic acid อิสระด้วย Na^+ ก่อนการทดสอบการดูดซับไอออนของโลหะหนัก.....	43
รูปที่ 2.28 การแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะหนักกับไอออน Na^+ ของ Ion exchange resin ที่ผลิตจาก Hydroxyethyl cellulose.....	44
รูปที่ 2.29 ปฏิกริยาการสังเคราะห์ CSB-hydrogels.....	46
รูปที่ 2.30 ความสามารถในการกำจัดไอออนโลหะชนิดต่าง ๆ ของ CBS hydrogels.....	46
รูปที่ 3.1 a) เครื่อง fourier transform infrared spectrometer รุ่น VERTEX70 ยี่ห้อ Bruker และ b) เครื่องวัดความดันระบบไฮดรอลิก.....	53
รูปที่ 3.2 เครื่อง Field Emission - Scanning Electron Micro Scope (FE-SEM/EDS) ยี่ห้อ Tescan รุ่น Mira3 จาก Czech Republic.....	53
รูปที่ 3.3 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น MAXima_X XRD7000 ยี่ห้อ Shimadzu จากประเทศญี่ปุ่น.....	54

รูปที่ 3.4 เครื่อง Thermogravimetric analyzer รุ่น TGA/DSC1 จากบริษัท Mettler Toledo ประเทศสหรัฐอเมริกา (TGA/DSC1, Mettler Toledo, USA).....	55
รูปที่ 3.5 การทดสอบการบวมตัว (swelling) ของเรซินแต่ละชนิด	55
รูปที่ 3.6 สารละลายที่จุดยุติหลังผ่านการไทเทรตแบบย้อนกลับ (back titration) เพื่อหาปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิกอิสระ (-COOH) ของเรซิน.....	56
รูปที่ 3.7 เครื่อง Halogen moisture analyzer รุ่น HX204 จากบริษัท Mettler Toledo ประเทศสหรัฐอเมริกา (HX204, Mettler Toledo, USA).....	57
รูปที่ 3.8 เครื่อง Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) รุ่น 7900 จากบริษัท Agilent ประเทศสหรัฐอเมริกา (7900 ICP-MS, Agilent, USA).....	59
รูปที่ 3.9 แผนผังแสดงแนวทางและขั้นตอนการสังเคราะห์เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา (Cellulose based cation exchange resin).....	70
รูปที่ 3.10 แผนผังแสดงแนวทางและขั้นตอนการศึกษาชนิดของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาที่เหมาะสมสำหรับการดูดจับไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิด	71
รูปที่ 3.11 แผนผังแสดงแนวทางและขั้นตอนการศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา.....	72
รูปที่ 3.12 แผนผังแสดงแนวทางและขั้นตอนการศึกษาจลนศาสตร์การดูดจับไอออนของโลหะ (Adsorption kinetic) บนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา.....	73
รูปที่ 3.13 แผนผังแสดงแนวทางและขั้นตอนการศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดจับไอออนของโลหะ (Adsorption Isotherm) บนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา	74
รูปที่ 3.14 แผนผังแสดงแนวทางและขั้นตอนการล้างไอออนของโลหะหนักออกจากเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาและการนำเรซินกลับมาใช้ใหม่ (Regeneration and Reusability of the prepared ion exchange resin)	75
รูปที่ 3.15 แผนผังแสดงแนวทางและขั้นตอนการศึกษาการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียของโรงงานผลิตแบตเตอรี่โดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา	76
รูปที่ 4.1 ลักษณะทางกายภาพของผักตบชวา (a) ก่อนผ่านการบด (b) หลังผ่านการบด (c) ขณะแช่ในสารละลาย NaOH และ (d) หลังผ่านการแช่ในสารละลาย NaOH.....	79

รูปที่ 4.2 ลักษณะทางกายภาพของสารละลายสังเคราะห์และเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา a) Cell-PTC, (b) Cell-PMDA และ (c) Cell-BPTCD	81
รูปที่ 4.3 ปฏิกริยาการสังเคราะห์เรซิน (a) Cell-PTC, (b) Cell-PMDA และ (c) Cell-BPTCD และกลไกการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกเซลลูโลสในผักตบชวา....	82
รูปที่ 4.4 FTIR spectra ของสารทีเลตแต่ละชนิด (a) Phthaloyl chloride (PTC), (b) Pyromellitic Dianhydride (PMDA) และ (c) 3,3',4,4' - Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BPTCD).....	86
รูปที่ 4.5 FTIR spectra ของ (a) ผักตบชวา (WHC), (b) เซลลูโลสจากผักตบชวา (Cellulose), (c) Cell-PTC11, (d) Cell-PTC13, (e) Cell-PMDA11, (f) Cell-PMDA13, (g) Cell-BPTCD11 และ (h) Cell-BPTCD13.....	89
รูปที่ 4.6 XRD pattern ของ (a) ผักตบชวา (WHC) และ (b) เซลลูโลสจากผักตบชวา (Cellulose)90	
รูปที่ 4.7 XRD pattern ของ (a) เซลลูโลสที่เตรียมได้จากผักตบชวา (Cellulose), (b) Cell-PTC11, (c) Cell-PTC13, (d) Cell-PMDA11, (e) Cell-PMDA13, (f) Cell-BPTCD11 และ (g) Cell-BPTCD13	92
รูปที่ 4.8 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ a) ผักตบชวา (WHC) และ b) เซลลูโลสจากผักตบชวา (Cellulose).....	94
รูปที่ 4.9 EDS spectrum ของ a) ผักตบชวา และ b) เซลลูโลสที่เตรียมได้จากผักตบชวา	95
รูปที่ 4.10 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของเรซิน (a) Cell-PTC11, (b) Cell-PTC13, (c) Cell-PMDA11, (d) Cell-PMDA13, (e) Cell-BPTCD11 และ (f) Cell-BPTCD13.....	96
รูปที่ 4.11 พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของผักตบชวา (WHC), เซลลูโลสจากผักตบชวา (Cellulose) และสารทีเลตแต่ละชนิด (a) TGA curve และ (b) DTG curve	99
รูปที่ 4.12 พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของเซลลูโลสและเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาที่เตรียมได้ (a) TGA curve และ (b) DTG curve.....	101
รูปที่ 4.13 การทดสอบการบวมตัวของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก จากเซลลูโลสในผักตบชวาที่สังเคราะห์ได้	104
รูปที่ 4.14 ตัวอย่างจอแสดงผลข้อมูล moisture content (%MC) จากเครื่อง Halogen moisture analyzer	105

รูปที่ 4.15 ความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจาก เซลลูโลสในผักตบชวาออกจากน้ำเสียจำลองที่เป็น single-metal aqueous solution (c_0 100 mg/L; resin dosage 1.0 g/L; contact time 180 min; stirring rate 400 rpm; pH 5; room temperature)..... 113

รูปที่ 4.16 ความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจาก เซลลูโลสในผักตบชวาแต่ละชนิดออกจากน้ำเสียจำลองที่เป็น multi-metal aqueous solution (c_0 100 mg/L; resin dosage 1.0 g/L; contact time 180 min; stirring rate 400 rpm; pH 5; room temperature)..... 115

รูปที่ 4.17 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของเรซิน Cell-BPTCD11 (a) ก่อนการดูดซับไอออนบวก และ (b-e) หลังจากผ่านการดูดซับไอออนบวกของ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Ni^{2+} ในน้ำเสียจำลอง 122

รูปที่ 4.18 ผล mapping ของเรซิน Cell-BPTCD11 หลังผ่านการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนัก ออกจากน้ำเสียตัวอย่าง (a) Pb^{2+} , (b) Cd^{2+} , (c) Cu^{2+} และ (d) Ni^{2+} 124

รูปที่ 4.19 อิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนที่ส่งผลต่อ (a) %removal efficiency และ (b) adsorption capacity ของเรซิน Cell-BPTCD11 (C_0 100 mg/L; resin dosage 1 g/L; stirring rate 400 rpm; pH 5; room temperature)..... 129

รูปที่ 4.20 อิทธิพลของปริมาณเรซินที่ส่งผลต่อ (a) %removal efficiency และ (b) adsorption capacity ของเรซิน Cell-BPTCD11 (C_0 100 mg/L; contact time 30 min; stirring rate 400 rpm; pH 5; room temperature)..... 134

รูปที่ 4.21 อิทธิพลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายโลหะหนักที่ส่งผลต่อ (a) %removal efficiency และ (b) adsorption capacity ของเรซิน Cell-BPTCD11 (resin dosage 0.1 g/L; time 30 min; stirring rate 400 rpm; pH 5; room temperature)..... 138

รูปที่ 4.22 อิทธิพลของอัตราการกวนที่ส่งผลต่อ (a) %removal efficiency และ (b) adsorption capacity ของเรซิน Cell-BPTCD11 (contact time 30 min; resin dosage 0.1 g/L; C_0 100 ppm; pH 5; room temperature)..... 141

รูปที่ 4.23 แบบจำลองลักษณะการไหลที่มีความสัมพันธ์กับค่า Reynolds number (Re)..... 143

รูปที่ 4.24 ลักษณะการไหลวนแบบ vortex ที่เกิดจากการใช้อัตราเร็วในการกวนมากเกินไป 143

รูปที่ 4.25 อิทธิพลของ pH ที่ส่งผลต่อ (a) %removal efficiency และ (b) adsorption capacity ของเรซิน Cell-BPTCD11 (contact time 30 min; resin dosage 0.1 g/L; C ₀ 100 ppm; stirring rate 400 rpm; room temperature).....	147
รูปที่ 4.26 แบบจำลอง Pseudo-first-order kinetic model ของการดูดซับ Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ และ Ni ²⁺ บนเรซิน Cell-BPTCD11	149
รูปที่ 4.27 แบบจำลอง Pseudo-second-order kinetic model ของการดูดซับ Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ และ Ni ²⁺ บนเรซิน Cell-BPTCD11	150
รูปที่ 4.28 แบบจำลอง Intraparticle diffusion model ของการดูดซับ Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ และ Ni ²⁺ บนเรซิน Cell-BPTCD11	150
รูปที่ 4.29 แบบจำลองกลไกและขั้นตอนการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซิน Cell-BPTCD11	154
รูปที่ 4.30 การดูดซับแบบชั้นเดียวและการดูดซับแบบหลายชั้น	158
รูปที่ 4.31 ความสัมพันธ์ระหว่าง c _e และ q _e ของการดูดซับไอออนบวกของ Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ และ Ni ²⁺ บนเรซิน Cell-BPTCD11	160
รูปที่ 4.32 Adsorption isotherms ของการดูดซับไอออนบวกของ Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ และ Ni ²⁺ บนเรซิน Cell-BPTCD11 (a) Langmuir model, (b) Freundlich isotherm model, (c) Temkin isotherm model and (d) Dubinin-Radushkevich model.....	160
รูปที่ 4.33 กลไกการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซิน Cell-BPTCD11 และกลไกการล้างเรซินด้วยกรด HCl และตามด้วยสารละลาย NaOH เพื่อนำกลับมาใช้งานซ้ำ	163
รูปที่ 4.34 ร้อยละของประสิทธิภาพการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดเมื่อล้างเรซิน Cell-BPTCD11 ด้วยกรด HCl และตามด้วยสารละลาย NaOH แล้วนำกลับมาใช้ซ้ำ 3 ครั้ง (contact time 30 min; resin dosage 0.1 g/L; C ₀ 100 ppm; stirring rate 400 rpm; pH 5; room temperature).....	165
รูปที่ 4.35 ร้อยละของประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียของโรงงานแบตเตอรี่ (contact time 30 min; resin dosage 0.1 g/L; stirring rate 400 rpm; pH 5; room temperature).....	178

รูปที่ ก.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของสารคีเลต (chelating agent) แต่ละชนิด (a) Phthaloyl chloride (PTC), (b) Pyromellitic dianhydride (PMDA) และ (c) 3,3',4,4'-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BPTCD).....	183
รูปที่ ก.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของผักตบชวา (a) ก่อนแช่ในสารละลาย NaOH และ (b) หลังแช่ในสารละลาย NaOH.....	183
รูปที่ ก.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก จากเซลลูโลสในผักตบชวาแต่ละชนิด (a) Cell-PTC11, (b) Cell-PTC13, (c) Cell-PMDA11, (d) Cell-PMDA13, (e) Cell-BPTCD11 และ (f) Cell-BPTCD13.....	184
รูปที่ ก.4 XRD pattern ของผักตบชวา (a) ก่อนแช่ในสารละลาย NaOH และ (b) หลังแช่ในสารละลาย NaOH.....	185
รูปที่ ก.5 XRD pattern ของของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกแต่ละชนิด (a) Cell-PTC11, (b) Cell-PTC13, (c) Cell-PMDA11, (d) Cell-PMDA13, (e) Cell-BPTCD11 และ (f) Cell-BPTCD13...	185
รูปที่ ก.6 (a) ลักษณะทางสัณฐานวิทยา และ (b) EDS spectrum ของผงผักตบชวา.....	186
รูปที่ ก.7 (a) ลักษณะทางสัณฐานวิทยา และ (b) EDS spectrum ของเซลลูโลส ที่เตรียมได้จากผักตบชวา ผ่านกระบวนการ alkaline treatment.....	187
รูปที่ ก.8 (a) ลักษณะทางสัณฐานวิทยา และ (b) EDS spectrum ของเรซิน Cell-BPTCD11.....	187
รูปที่ ก.9 EDS spectrum ของเรซิน Cell-BPTCD11 หลังผ่านการดูดซับไอออนบวกของ Pb^{2+} จากน้ำเสียตัวอย่าง.....	188
รูปที่ ก.10 EDS spectrum ของเรซิน Cell-BPTCD11 หลังผ่านการดูดซับไอออนบวกของ Ni^{2+} จากน้ำเสียตัวอย่าง.....	188
รูปที่ ก.11 EDS spectrum ของเรซิน Cell-BPTCD11 หลังผ่านการดูดซับไอออนบวกของ Cu^{2+} จากน้ำเสียตัวอย่าง.....	189
รูปที่ ก.12 EDS spectrum ของเรซิน Cell-BPTCD11 หลังผ่านการดูดซับไอออนบวกของ Cd^{2+} จากน้ำเสียตัวอย่าง.....	189
รูปที่ ก.13 ผล mapping ของเรซิน Cell-BPTCD11 หลังผ่านการดูดซับไอออนบวกของ Pb^{2+} จากน้ำเสียตัวอย่าง.....	190

รูปที่ ก.14 ผล mapping ของเรซิน Cell-BPTCD11 หลังผ่าน การดูดซับไอออนบวกของ Ni ²⁺ จาก น้ำเสียตัวอย่าง.....	190
รูปที่ ก.15 ผล mapping ของเรซิน Cell-BPTCD11 หลังผ่าน การดูดซับไอออนบวกของ Cu ²⁺ จาก น้ำเสียตัวอย่าง.....	191
รูปที่ ก.16 ผล mapping ของเรซิน Cell-BPTCD11 หลังผ่าน การดูดซับไอออนบวกของ Cd ²⁺ จาก น้ำเสียตัวอย่าง.....	191
รูปที่ ก.17 TGA curve และ DTG curve ของผักตบชวา (a) ก่อนทำการปรับสภาพ และ (b) หลัง การปรับสภาพผ่านกระบวนการ alkaline treatment	192
รูปที่ ก.18 TGA curve และ DTG curve ของสารคีเลตแต่ละชนิด (a) PMDA และ (b) BPTCD..	192
รูปที่ ก.19 TGA curve และ DTG curve ของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา (a) Cell-PTC11 และ (b) Cell-PTC13.....	192
รูปที่ ก.20 TGA curve และ DTG curve ของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา (a) Cell-PMDA11 และ (b) Cell-PMDA13.....	193
รูปที่ ก.21 TGA curve และ DTG curve ของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา (a) Cell-BPTCD11 และ (b) Cell-BPTCD13.....	193
รูปที่ ก.22 TGA curve (ขวา) และ DTG curve (ซ้าย) ของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลส ในผักตบชวาแต่ละชนิดเปรียบเทียบกับสารตั้งต้น (a) Cell-PTC, (b) Cell-PMDA และ (c) Cell-BPTCD.....	194
รูปที่ ข.1 แบบจำลอง Pseudo-first-order kinetic ของการดูดซับ Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ และ Ni ²⁺ บนเรซิน Cell-BPTCD11.....	205
รูปที่ ข.2 แบบจำลอง Pseudo-second-order kinetic model ของการดูดซับ Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ และ Ni ²⁺ บนเรซิน Cell-BPTCD11	208
รูปที่ ข.3 แบบจำลอง Intraparticle diffusion model ของการดูดซับ Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ และ Ni ²⁺ บนเรซิน Cell-BPTCD11	212
รูปที่ ข.4 Langmuir isotherm model ของการดูดซับไอออนบวกของ Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ และ Ni ²⁺ บนเรซิน Cell-BPTCD11	216

รูปที่ ข.5 Freundlich isotherm model ของการดูดซับไอออนบวกของ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Ni^{2+} บนเรซิน Cell-BPTCD11..... 220

รูปที่ ข.6 Temkin isotherm model ของการดูดซับไอออนบวกของ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Ni^{2+} บนเรซิน Cell-BPTCD11 223

รูปที่ ข.7 Dubinin–Radushkevich isotherm model ของการดูดซับไอออนบวกของ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Ni^{2+} บนเรซิน Cell-BPTCD11..... 227



บทที่ 1

บทนำ (Introduction)

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันปัญหาของไอออนโลหะหนัก (Heavy metal ions) ที่ปนเปื้อนในแหล่งน้ำต่าง ๆ ถือได้ว่าเป็นปัญหาหนึ่งที่มีความสำคัญและกลายมาเป็นปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมที่ส่งผลกระทบต่อการดำรงชีวิตของสิ่งมีชีวิตต่าง ๆ ทั้งนี้โลหะหนักในแหล่งน้ำต่าง ๆ นี้มีสาเหตุมาจากทั้งภาคอุตสาหกรรม เกษตรกรรม และชุมชน โดยเฉพาะในภาคอุตสาหกรรมที่มีการเติบโตและพัฒนาอย่างรวดเร็ว เช่น อุตสาหกรรมการผลิตเครื่องใช้ไฟฟ้า ผลิตภัณฑ์อิเล็กทรอนิกส์ โรงงานผลิตหนังเทียม การผลิตเหล็ก โรงหล่อโลหะ และโรงงานผลิตแบตเตอรี่ เป็นต้น ซึ่งโดยทั่วไปนั้นโรงงานเหล่านี้ อาจจะมีการปล่อยน้ำทิ้งจากบางขั้นตอนของการผลิตออกสู่อ่างบำบัดน้ำเสียหรือแหล่งน้ำ ซึ่งในน้ำทิ้งเหล่านี้ อาจมีการปนเปื้อนของไอออนโลหะหนักจำพวกตะกั่ว (Pb^{2+}), แคดเมียม (Cd^{2+}), ทองแดง (Cu^{2+}) และนิกเกิล (Ni^{2+}) เป็นต้น ทั้งนี้หากน้ำทิ้งหรือน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมเหล่านี้ไม่ได้ผ่านการบำบัดเพื่อแยกสารจำพวกโลหะหนักออกหรือมีการบำบัดที่ไม่ดีพอก่อนที่จะปล่อยลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ ก็อาจส่งผลกระทบต่อแหล่งน้ำและส่งผลกระทบต่อคุณภาพชีวิตของมนุษย์โดยตรง ดังนั้นจึงทำให้ในช่วงหลาย ๆ ปีที่ผ่านมา การพัฒนาวิธีการที่ใช้ในการกำจัดไอออนโลหะหนักออกจากน้ำเสียกลายมาเป็นเรื่องที่มีความน่าสนใจ [1, 2]

โดยในปัจจุบันนี้มีเทคโนโลยีที่ใช้ในการกำจัดไอออนโลหะหนักออกจากน้ำเสียมากมาย เช่น การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange), การตกตะกอนทางเคมี (Chemical precipitation), การแยกด้วยเยื่อเลือกผ่าน (Membrane separation) [3] และออสโมซิสแบบผันกลับได้ (Reverse osmosis) เป็นต้น ซึ่งเมื่อทำการเปรียบเทียบวิธีต่าง ๆ เหล่านี้ พบว่าการใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange resin) หรือการดูดซับ (Adsorption) เป็นหนึ่งในวิธีการทางเคมีกายภาพที่ดีกว่าวิธีอื่น ๆ เนื่องจากวิธีนี้มีประสิทธิภาพในการกำจัดสูง, ราคาค่อนข้างต่ำ, ไม่มีตะกอนสารเคมี และเป็นวิธีการที่ทำได้ง่ายไม่ยุ่งยากหรือซับซ้อน

โดยเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบางชนิดที่นิยมนำมาใช้ในเชิงพาณิชย์นั้นอาจจะมีราคาที่สูงกว่าเทคโนโลยีบำบัดน้ำเสียแบบอื่น แต่ก็ยังถือว่ามีความคุ้มค่าเมื่อนำมาใช้งานจริง อีกทั้งเรซินเหล่านี้ส่วนใหญ่จะไม่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เนื่องจากมี matrix ที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ เช่น Dowex50W และ Amberlite IR-120 resin ที่มี Styrene divinylbenzene copolymer เป็น matrix และมี sulfonic acid functional group เป็น active group ที่ทำหน้าที่แลกเปลี่ยนไอออนกับโลหะหนักในน้ำเสีย [4] นอกจากนี้ก็ยังมีเรซินแลกเปลี่ยนไอออนในเชิงพาณิชย์

อื่น ๆ อีกมากมาย เช่น Dow XUS 43578, Diaion CR11, Dowex HCR W2 และ Purolite C160 ซึ่งเรซินแต่ละชนิดนี้ก็จะมี polymer matrix และ active group ที่แตกต่างกัน [5]

ทั้งนี้เมื่อพิจารณาถึงความคุ้มค่าทางเศรษฐกิจ, ต้นทุนในการผลิต และความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมของเรซินแลกเปลี่ยนไอออน จึงทำให้การพัฒนาสารแลกเปลี่ยนไอออนที่ผลิตมาจากวัสดุชีวภาพอย่างเซลลูโลสกลายเป็นเรื่องที่มีความน่าสนใจ เนื่องจากเซลลูโลสนั้นเป็นสารประกอบโมเลกุลใหญ่ที่มีอยู่ตามธรรมชาติและเป็นหนึ่งในทรัพยากรธรรมชาติที่ใช้แล้วทดแทนได้ (Renewable resources) ที่มีมากที่สุดเ็นธรรมชาติ อีกทั้งยังจัดเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมอีกด้วย นอกจากนี้ก็อีกสาเหตุหนึ่งที่ทำให้เซลลูโลสเหมาะที่จะนำมาใช้ในการผลิตเป็นสารแลกเปลี่ยนไอออน คือ เซลลูโลสมีหมู่ Hydroxyl groups (-OH) อยู่ที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 2, 3 และ 6 ซึ่งเป็นตำแหน่งที่มีโอกาสในการทำให้เกิดปฏิกิริยาและเกิด Chelating functional groups ที่มีประสิทธิภาพ เช่น $-NH_2$ และ $-COOH$ เป็นต้น โดยหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะหนักออกจากน้ำเสียได้

ในช่วงหลายปีที่ผ่านมาพบว่าการปรับเปลี่ยนลักษณะโครงสร้างทางเคมี (Chemical modification) ของเซลลูโลสโดยหลักๆนั้นมีอยู่ 3 วิธีการ ได้แก่ วิธีแรกคือการทำ Cellulose-based composites อีกวิธีการหนึ่งคือใช้การกราฟต์โคพอลิเมอร์ (Grafting copolymerization) บนสายโซ่หลักของเซลลูโลส [1, 2] และวิธีการสุดท้ายคือการปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันโดยตรง (Direct chemical functionalization) กับหมู่ Hydroxyl groups (-OH) บนเซลลูโลสด้วยกระบวนการ esterification, etherification และ sulfonation เป็นต้น [6-8] โดยวิธีนี้ส่วนใหญ่เป็นการนำสารที่มีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนได้เข้าไปทำปฏิกิริยากับหมู่ Hydroxyl groups (-OH) ที่มีอยู่มากมายในโครงสร้างของเซลลูโลส และสารปรับสภาพ (Modifying agent) ที่นิยมใช้ เช่น กรดอินทรีย์ที่มีหมู่คาร์บอกซิลมากกว่า 1 หมู่ และกรดอะมิโน เป็นต้น ซึ่งการเลือกใช้ขึ้นอยู่กับชนิดของเรซินที่ต้องการสังเคราะห์ [9] นอกจากนี้ก็ยังมีกรณีการนำ Chelating agent ในเชิงพาณิชย์มาใช้ในปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชัน เช่น EDTA, D-penicillamine, meso-2,3-dimercaptosuccinic acid (DMSA) และ Deferasirox เป็นต้น ซึ่ง Chelating agent เหล่านี้มีข้อเสียคือมีราคาที่สูงกว่า [10]

นอกจากเซลลูโลสแล้วก็ยังมีกรณีการนำอนุพันธ์ของเซลลูโลสมาทำการปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันเพื่อนำไปใช้ในการกำจัดไอออนของโลหะหนักออกจากน้ำเสีย เช่น การปรับปรุงโครงสร้างทางเคมีของ Hydroxyethyl cellulose ด้วย สารจำพวก Acid chloride ได้แก่ Phthaloyl chloride, Isophthaloyl chloride หรือ Terephthaloyl chloride [11] แต่ข้อเสียของการใช้อนุพันธ์ของเซลลูโลสจะทำให้มีค่าใช้จ่ายในการซื้อสารตั้งต้นที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากอนุพันธ์ของเซลลูโลสบางชนิดมีราคาที่สูง

นอกจากนี้ในปัจจุบันยังมีการดัดแปลงโครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลสโดยใช้สารจำพวก carboxylic anhydride เพื่อนำเซลลูโลสที่ผ่านการปรับปรุงแล้วไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่าง ๆ เช่น จากงานวิจัยของ Haier Chen และคณะ [8] ได้ทำการศึกษาการเตรียมตัวดูดซับ Pb^{2+} ชนิดใหม่จากการปรับปรุงโครงสร้างทางเคมีของไผ่โมโซ (Modified moso bamboo, CMMB) โดยใช้ Pyromellitic dianhydride (PMDA) เป็น Chelating agent ซึ่งพบว่า CMMB ที่สังเคราะห์ได้มีความสามารถสูงสุดในการดูดซับโลหะ $Pb(II)$ ได้มากกว่า Activated carbon ประมาณ 2.7 เท่า และเมื่อทำการ Regeneration ตัวดูดซับ CMMB กลับมาใช้ใหม่ 3 ครั้ง พบว่าตัวดูดซับนี้ยังคงมีประสิทธิภาพในการดูดซับที่มากกว่า 80% แต่ข้อเสียของตัวดูดซับนี้คือผลิตมาจากไผ่โมโซซึ่งเป็นไผ่เมืองหนาวและเป็นพืชเชิงพาณิชย์ที่หาได้ยาก อีกทั้งยังต้องปลูกทดแทนในสภาพอากาศที่เหมาะสมจึงทำให้ไผ่โมโซจัดเป็นพืชที่ไม่เหมาะสำหรับการปลูกในบางประเทศ เช่น ประเทศไทย เป็นต้น [12] นอกจากนี้ยังมีการใช้ 3,3',4,4'-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BPTCD) ในการปรับปรุงโครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส สำหรับใช้ในการดำนเชื้อแบคทีเรียในผ้าฝ้าย [13, 14]

จากที่กล่าวมาข้างต้นพบว่ากระบวนการ esterification เป็นหนึ่งในการปรับปรุงเซลลูโลสด้วยวิธีทางเคมีที่ได้รับความนิยม เนื่องจากสามารถทำได้ง่ายและมีขั้นตอนที่ไม่ซับซ้อน อีกทั้งยังสามารถเลือกใช้สารเคมีที่มีราคาถูกและมีความเป็นพิษน้อยมาใช้ในกระบวนการผลิตได้ โดยแหล่งเซลลูโลสที่มีความน่าสนใจในการนำมาผลิตเป็นเรซินแลกเปลี่ยนไอออน คือฝักตบขวา เนื่องจากฝักตบขวานั้นสามารถพบได้ในแหล่งน้ำโดยทั่วไป และจัดเป็นวัชพืชทางน้ำที่หากมีมากเกินไปในแหล่งน้ำจะทำให้เกิดปัญหาน้ำเสียตามมา ส่วนสารที่เหมาะสมสำหรับใช้ปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันของเซลลูโลสด้วยปฏิกิริยา Esterification เพื่อเพิ่มความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนคือ Phthaloyl chloride, PMDA และ BPTCD เนื่องจาก Phthaloyl chloride มีหมู่ acid chloride ($-COCl$) จำนวน 2 หมู่ ในขณะที่ PMDA และ BPTCD มีหมู่ Carboxylic acid anhydride จำนวน 2 หมู่ที่สามารถทำให้เกิด Chelating functional groups ที่มีประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนกับโลหะหนักมากขึ้น อีกทั้งสารทั้งสามชนิดนี้ยังเป็นสารที่มีราคาพอเหมาะและมีความเป็นพิษค่อนข้างน้อย ดังนั้นจึงทำให้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนที่สังเคราะห์ได้มีต้นทุนที่ต่ำและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการพัฒนาและสังเคราะห์สารแลกเปลี่ยนไอออนบวกชนิดใหม่ที่ผลิตมาจากเซลลูโลสในฝักตบขวาโดยทำปฏิกิริยา Esterification กับ Chelating agent ชนิดต่าง ๆ ได้แก่ Phthaloyl chloride (PTC), Pyromellitic dianhydride (PMDA) และ 3,3',4,4'-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BPTCD) เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในการดูดจับไอออนโลหะหนักของตะกั่ว (Pb^{2+}), แคดเมียม (Cd^{2+}), ทองแดง (Cu^{2+}), และนิกเกิล (Ni^{2+}) ออกจากน้ำเสีย

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย (Objective of research)

1.2.1 ศึกษาอิทธิพลของชนิดและปริมาณของ Chelating agent ซึ่งได้แก่ Phthaloyl chloride (PTC), Pyromellitic dianhydride (PMDA) และ 3,3',4,4'-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BPTCD) ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา (Cellulose based cation chelating resin) โดยสังเคราะห์จากกระบวนการ esterification

1.2.2 ศึกษาพารามิเตอร์ต่าง ๆ ได้แก่ ระยะเวลาสัมผัส (Contact time), ปริมาณเรซิน (Resin dosage), ความเข้มข้นของไอออนโลหะหนักในสารละลาย (Metallic ions concentration), อัตราการกวน (Stirring rate) และ pH ของสารละลายโลหะหนัก ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา

1.2.3 ศึกษากลไกการดูดซับไอออนโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาด้วยจลนพลศาสตร์การดูดซับ (Adsorption kinetic) และ ไอโซเทอร์มการดูดซับ (Adsorption isotherm)

1.3 สมมติฐานของการวิจัย (Hypothesis to be tested)

1.3.1 สามารถสังเคราะห์เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก โดยใช้ปฏิกิริยา esterification ระหว่างเซลลูโลสจากผักตบชวา กับ Phthaloyl chloride (PTC) หรือ Pyromellitic dianhydride (PMDA) หรือ 3,3',4,4'-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BPTCD) ได้

1.3.2 ชนิดและปริมาณของ Chelating agent มีผลต่อประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา

1.3.3 ระยะเวลาสัมผัส, ปริมาณเรซิน, ความเข้มข้นของไอออนโลหะหนักในสารละลาย, อัตราการกวน และ pH ของสารละลายโลหะหนัก เป็นพารามิเตอร์ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา

1.3.4 เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวามีความสามารถในการเลือกจับไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิดไม่เท่ากัน

1.3.5 เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาทำงานโดยอาศัยกระบวนการดูดซับทางเคมีผ่านกลไกการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion-exchange mechanism)

1.3.6 เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาสามารถใช้กำจัดไอออนของโลหะหนักออกจากน้ำเสียและสามารถนำกลับมาใช้งานซ้ำได้อย่างน้อย 3 ครั้ง โดยที่ยังคงมีประสิทธิภาพในการดูดจับไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิดที่สูง

1.4 ขอบเขตของการวิจัย (Scope or delimitation of the study)

1.4.1 ทำการเตรียมเซลลูโลสบริสุทธิ์จากผักตบชวา โดยใช้ขนาดอนุภาค 100 – 250 μm

1.4.2 ชนิดของ Chelating agent ที่ใช้ในการสังเคราะห์เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาด้วยปฏิกิริยา esterification ได้แก่ Phthaloyl chloride (PTC), Pyromellitic dianhydride (PMDA) และ 3,3',4,4'-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BPTCD)

1.4.3 ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์โครงสร้างทางเคมี ลักษณะทางสัณฐานวิทยา, ความเป็นผลึก และสมบัติทางความร้อนของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) และ Thermogravimetric analysis (TGA) ตามลำดับ

1.4.4 ทดสอบการดูดจับไอออนของโลหะหนัก 4 ชนิดในน้ำเสียจำลอง ได้แก่ ตะกั่ว (Pb^{2+}), แคดเมียม (Cd^{2+}), ทองแดง (Cu^{2+}) และนิกเกิล (Ni^{2+}) ใน Single-metal cation in aqueous solution และ Multi-metal cation in aqueous solution

1.4.5 ศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา ซึ่งได้แก่ ระยะเวลาสัมผัส 1 - 120 min, ปริมาณเรซิน 2.5 – 50 mg, ความเข้มข้นของสารละลายไอออนโลหะ 20 – 100 mg/L, อัตราการกวน 50 - 600 rpm และ pH ของสารละลายโลหะหนัก 1 - 7

1.4.7 ศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดจับ (Adsorption kinetic) ไอออนของโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา โดยใช้ Pseudo-first-order models, Pseudo-second-order models และ Intra-particle diffusion model

1.4.8 ศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดจับ (Adsorption isotherm) ไอออนของโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาผ่านแบบจำลองของแลงก์เมียร์ (Langmuir), ฟรุนดิช (Freundlich), เทมคิน (Temkin isotherm model) และ ดูบินิน-ราตัสเควิช (Dubinin-Radushkevich)

1.4.9 ศึกษาความสามารถในการนำเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาที่ผ่านการใช้งานแล้ว ไปทำการ Regeneration 3 ครั้ง ด้วยสารละลาย HCl และนำเรซินที่ได้ไปทดสอบการดูดซับไอออนของโลหะหนักใหม่

1.4.10 ศึกษาความสามารถในการนำเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาไปประยุกต์ใช้ในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียของโรงงานแบตเตอรี่แห่งหนึ่ง

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากผลงานวิจัย

ในการศึกษานี้คาดว่าจะสามารถเตรียมเรซินแลกเปลี่ยนไอออนชนิดใหม่จากเซลลูโลสในผักตบชวา (Cellulose based cation exchange resin) สำหรับนำไปใช้ในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียได้ ซึ่งเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับผักตบชวาที่ถือได้ว่าเป็นวัชพืชทางน้ำที่หากมีในปริมาณที่มากเกินไปจะส่งผลเสียกับแหล่งน้ำ อีกทั้งเมื่อนำผักตบชวามาใช้เป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกของโลหะหนักจะสามารถช่วยลดต้นทุนในการดำเนินงานให้ต่ำลงได้ เนื่องจากผักตบชวาเป็นวัสดุธรรมชาติที่สามารถพบได้ตามแหล่งน้ำโดยทั่วไป และเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวาที่สังเคราะห์ได้นี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการกำจัดไอออนของตะกั่ว (Pb^{2+}), แคดเมียม (Cd^{2+}), ทองแดง (Cu^{2+}), และนิกเกิล (Ni^{2+}) ออกจากระบบน้ำเสียทั้งในระดับการทดลองและระดับอุตสาหกรรมได้อย่างมีประสิทธิภาพ รวมทั้งยังสามารถนำเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวาที่ผ่านการใช้งานในการดูดซับไอออนของโลหะหนักแล้วกลับมาใช้งานซ้ำได้อย่างน้อย 3 ครั้ง โดยที่ยังคงมีประสิทธิภาพที่สูงในการดูดซับหรือแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะหนัก ซึ่งทำให้ช่วยลดค่าใช้จ่ายในการซื้อเรซินในการกำจัดไอออนของโลหะหนักใหม่ จึงทำให้เกิดความคุ้มค่าในการนำไปประยุกต์ใช้งานในระดับอุตสาหกรรม นอกจากนี้ยังสามารถช่วยลดมลพิษทางน้ำและลดสารเคมีที่อาจจะตกค้างในสิ่งแวดล้อมได้อีกด้วย เนื่องจากเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวาที่ผลิตจากวัสดุธรรมชาติที่หาได้ง่ายและย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ จึงทำให้เป็นเรซินที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ในการศึกษานี้ยังสามารถทราบได้ถึงปัจจัยต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา ซึ่งทำให้ง่ายต่อการหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการนำเรซินนี้ไปใช้งานในการดูดซับไอออนของโลหะหนัก

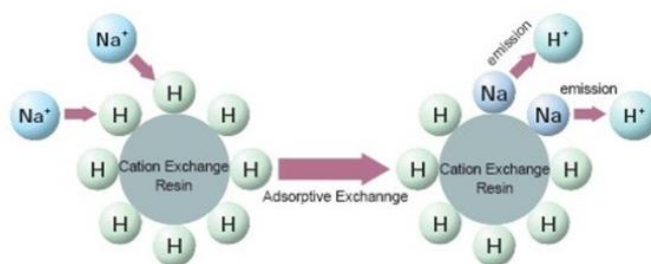
บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange)

2.1.1 หลักการทั่วไปของการแลกเปลี่ยนไอออน [15]

การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) เป็นการแลกเปลี่ยนระหว่างไอออนที่อยู่ในวัฏภาคของแข็ง (เรซิน) กับวัฏภาคของเหลว ซึ่งไอออนที่อยู่ในวัฏภาคของแข็งมักเป็นประจุที่ไม่ติดแน่น จึงทำให้สามารถเปลี่ยนกลับไปกลับมาได้ เนื่องจากแรงทางไฟฟ้าสถิต (Electrostatic force) บนผิวของเรซิน และเกิดการแลกเปลี่ยนกับไอออนที่มีประจุเหมือนกันกับในสารละลายที่ไหลผ่านเรซิน โดยอาศัยหลักการที่ว่าไอออนแต่ละชนิดมีความชอบหรือถูกดูดซับโดยเรซินได้ไม่เท่ากัน หรือเป็นการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างของแข็งกับของเหลวโดยที่กระบวนการแลกเปลี่ยนนี้จะไม่ส่งผลทำให้โครงสร้างของของแข็งเปลี่ยนแปลงมากนัก ซึ่งของแข็งที่นิยมนำมาใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนจะเป็นพวกเรซิน (Resin) ทั้งนี้ในการแลกเปลี่ยนไอออนนั้นสามารถแลกเปลี่ยนได้ทั้งไอออนที่มีประจุลบและไอออนที่มีประจุบวก ขึ้นอยู่กับชนิดของเรซินที่นำมาใช้เป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออนและวัตถุประสงค์ของการนำไปใช้งาน โดยหลังจากที่เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนแล้วสามารถทำให้เรซินนั้นกลับมาอยู่ในรูปของไอออนเดิมได้ด้วยการใช้สารละลายที่มีไอออนเช่นเดียวกับไอออนเริ่มต้น ซึ่งจะเรียกขั้นตอนนี้ว่าการรีเจนเนอเรต (Regeneration) และเรียกสารที่ใช้ว่ารีเจนเนอเรนต์ (Regenerant) โดยเรซินที่ผ่านกระบวนการรีเจนเนอเรต (Regeneration) นี้สามารถนำกลับมาใช้งานซ้ำได้ แต่ประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนอาจลดลงตามจำนวนครั้งที่ทำการรีเจนเนอเรต (Regeneration) โดยการแลกเปลี่ยนไอออนจะแสดงดังสมการที่ 1 และรูปที่ 2.1

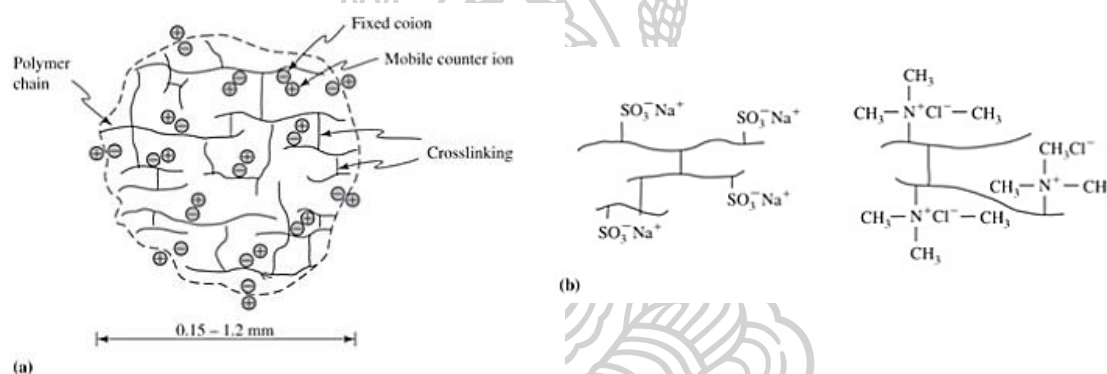


รูปที่ 2.1 ตัวอย่างการทำงานของ Ion exchanger resin [16]

2.1.2 โครงสร้างของเรซินแลกเปลี่ยนไอออน [11, 15]

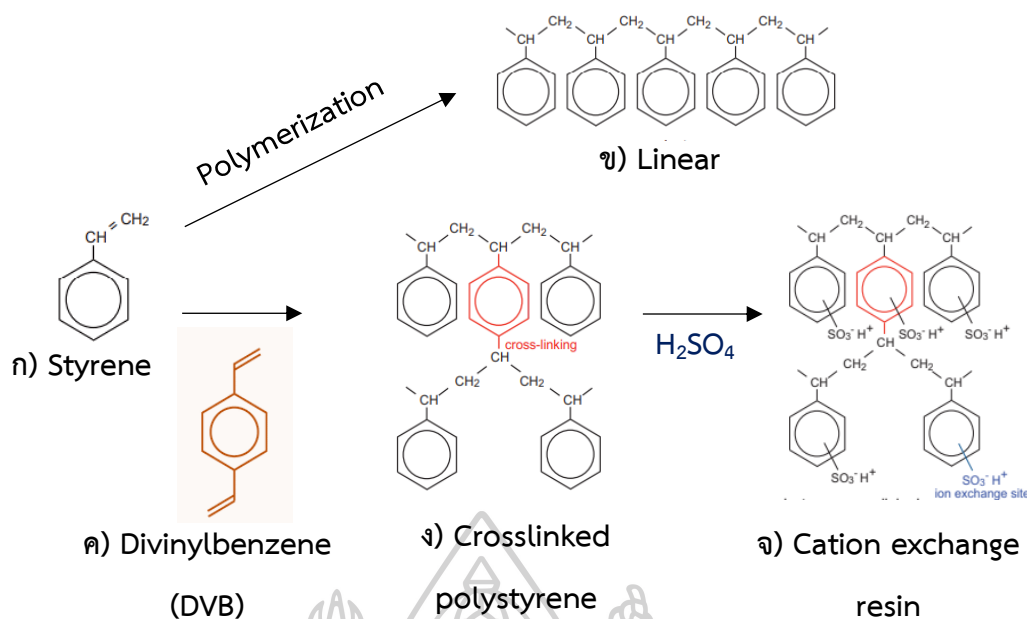
เรซิน (Resin) เป็นสารพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นแบบร่างแห (Three-dimension network) หรือแบบเชื่อมขวาง (Cross-linked) ทำให้ไม่ละลายในตัวทำละลายต่างๆไป และมีคุณสมบัติในการเป็นสารแลกเปลี่ยนไอออนได้ทั้งไอออนบวกและไอออนลบ ขึ้นอยู่กับชนิดของเรซินที่นำมาใช้งาน

โครงสร้างของเรซินนั้นมีความสำคัญต่อการกำหนดความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน โดยเรซินแลกเปลี่ยนไอออนที่มักจะมีโครงร่างคล้ายตาข่ายสามมิตินี้ จะมีส่วนประกอบที่สำคัญ 2 ส่วน คือ โครงร่างที่ไม่มีประจุไฟฟ้า (Matrix) และหมู่ไอออนที่มีประจุไฟฟ้า (Functional group) ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ตัวอย่างของ ion exchange materials [16]

2.1.2.1 โครงร่างที่ไม่มีประจุไฟฟ้า หรือโครงร่างของเรซิน (Matrix) เป็นส่วนที่ทำให้มันมีรูปร่างเป็นอย่างไรที่ปรากฏ, คงรูปร่างอยู่ได้โดยที่ไม่ละลายน้ำ และไม่แตกหักโดยง่าย โดยโครงร่างนี้มักสร้างขึ้นจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจำนวนมากที่เป็นชนิดเดียวกันซึ่งต่อกันเป็นสายโซ่ยาวๆ และมีไฮโดรคาร์บอนอีกชนิดหนึ่งมาทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมประสานหรือเป็นตัวเชื่อมขวางเพื่อทำให้เกิดเป็นรูปร่างสามมิติที่มีความโปร่งหรือมีความเป็นรูพรุน ดังแสดงในรูปที่ 2.3 โดยมีไฮโดรคาร์บอนที่เป็นต้นกำเนิด คือ Styrene (รูปที่ 2.3ก.) จากนั้นเมื่อ Styrene หลากๆโมเลกุลต่อกันจะกลายเป็นพอลิเมอร์ คือ Linear polystyrene (รูปที่ 2.3ข.) และเมื่อทำการเพิ่มสารเชื่อมขวางเข้าไป คือ Divinylbenzene (รูปที่ 2.3ค.) จะทำให้เกิดโครงร่างเรซินที่ต่อกันเป็นสามมิติแบบโครงร่างแห คือ Crosslinked polystyrene (รูปที่ 2.3ง.) ซึ่งยังไม่มีอำนาจในการแลกเปลี่ยนไอออน โดยหากต้องการทำให้เรซินนี้มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนอย่างสมบูรณ์สามารถทำได้โดยการเติมพวกหมู่ไอออน เช่น หมู่ซัลโฟนิก ($-\text{SO}_3\text{H}$) เป็นต้น จนสุดท้ายจะได้เป็นเรซินแลกเปลี่ยนไอออน หรือ ion exchange resin (รูปที่ 2.3จ.)



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของ ก) Styrene ข) Linear polystyrene ค) Divinyl benzene
ง) Crosslinked polystyrene with divinylbenzene จ) Crosslinked polystyrene with sulfonic acid functional groups [17, 18]

2.1.2.2 หมู่ไอออนที่มีประจุไฟฟ้า (Functional group) จะอยู่บนตำแหน่งต่าง ๆ ของโครงร่างตาข่าย ซึ่งจะเป็นตัวกำหนดพฤติกรรมต่าง ๆ ของเรซิน เช่น ความสามารถหรืออำนาจในการแลกเปลี่ยนไอออนหรือเป็นตัวกำหนดชนิดของเรซินแลกเปลี่ยนไอออน เป็นต้น นั่นคือเมื่อมีหมู่ไอออน (Functional group) ไปเกาะจับอยู่บนโครงร่างของเรซิน (Matrix) จะทำให้เรซินมีประจุบวกหรือประจุลบเกิดขึ้น

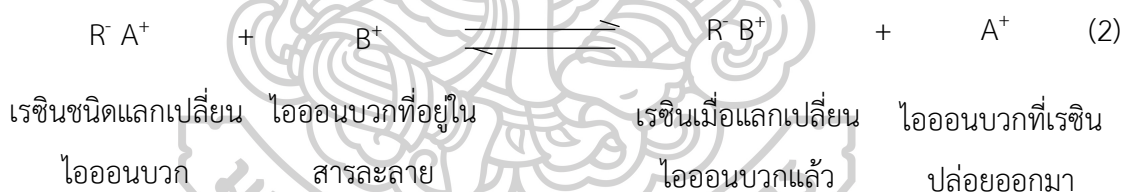
โดยถ้าหมู่ไอออน (Functional group) มีประจุลบ เช่น หมู่ซัลโฟนิก ($-SO_3H$), หมู่คาร์บอกซิลิก ($-COOH$) จะทำให้โครงร่างเรซิน (Matrix) มีประจุลบประจำตัว นั่นคือจะทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนที่เป็นประจุบวก ซึ่งจะเรียกเรซินนี้ว่า Cation exchange resin ดังแสดงในรูปที่ 2.3จ. ในขณะที่ถ้าหมู่ไอออน (Functional group) มีประจุบวก เช่น หมู่แอมโมเนียม (Ammonium) ที่เป็น RNH_3^+ จะทำให้โครงร่างเรซิน (Matrix) มีประจุบวกประจำตัว นั่นคือจะทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนที่เป็นประจุลบ ซึ่งจะเรียกเรซินชนิดนี้ว่า Anion exchange resin

โดยหลังจากที่โครงร่างที่ไม่มีประจุไฟฟ้า (Matrix) และหมู่ไอออนที่มีประจุไฟฟ้า (Functional group) จับตัวกันเป็นส่วนประกอบที่ถาวรของเรซินแล้ว ก็จำเป็นต้องมีไอออนอิสระที่มีประจุตรงกันข้ามมาทำให้เรซินเป็นกลาง โดยเรซินใหม่นี้จะมี H^+ , Na^+ , Cl^- หรือ OH^- ตัวใดตัวหนึ่งเป็นไอออนอิสระ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของเรซินและสิ่งที่ต้องการกำจัดออกจากรุน้ำเสีย โดยไอออนอิสระนี้จะจับอยู่กับหมู่ไอออน (Functional Group) ของเรซินแลกเปลี่ยนไอออน ดังแสดงในรูปที่ 2.3จ.

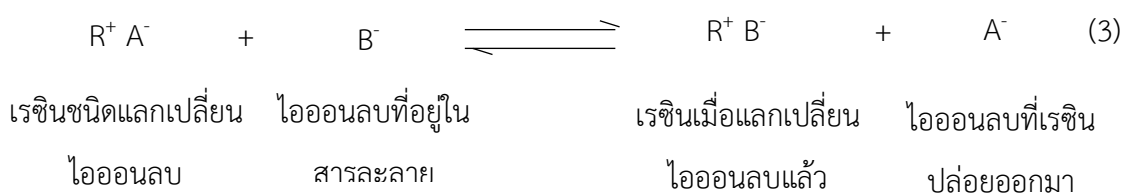
2.1.3 การจำแนกประเภทของเรซินแลกเปลี่ยนไอออน [19]

ลักษณะทั่วไปของเรซิน คือ ยอมให้ของเหลวซึมผ่านเข้าไปภายในโครงสร้างได้ แล้วทำให้เกิดการบวมตัวของเรซิน โดยเรซินจะมีหมู่ฟังก์ชันของไอออนซึ่งจะเป็นบริเวณที่เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกระจายอยู่ภายในอย่างสม่ำเสมอ ดังนั้นคุณสมบัติที่สำคัญอย่างหนึ่งของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนก็คือ ต้องเข้ากันได้กับตัวกลางของเหลว แต่จะต้องไม่เกิดการละลายเพียงแต่เกิดการบวมตัวเท่านั้น โดยเรซินที่ใช้เป็นตัวแลกเปลี่ยน ไอออนนั้น สามารถแบ่งตามลักษณะการใช้งานในการแลกเปลี่ยนไอออนได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ คือ

2.1.3.1 เรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออนบวก (Cation exchange resin) คือเรซินที่โดยทั่วไปนั้นจะเป็นพอลิเมอร์สังเคราะห์ที่มีการเชื่อมโยง (Crosslinking) ระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์และประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชัน (Functional group) จำพวก $-OH$, $COOH$, $PO(OH)_2$, และ $-SO_3H$ เป็นต้น ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยาหรือแลกเปลี่ยนกับไอออนบวก (Cation) จากสารละลายที่อยู่ใกล้เคียงได้ รวมทั้งยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนอิสระที่เกาะกับเรซิน เช่น H^+ กับไอออนบวกจำพวก Ca^{2+} , Mg^{2+} และ Zn^{2+} ที่อยู่ในน้ำเสียเพื่อกำจัดไอออนของโลหะหนักเหล่านี้ออกจากน้ำเสียได้ ซึ่งสามารถเขียนปฏิกิริยาทั่วไปได้ดังสมการที่ (2)

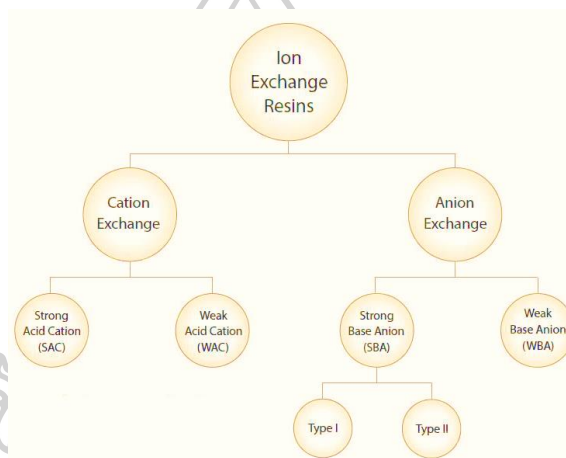


2.1.3.2 เรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออนลบ (Anion exchange resin) คือเรซินที่เป็นของแข็งเช่นเดียวกับเรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออนบวก แต่จะประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชัน (Functional group) จำพวกหมู่อะมิโน ($-NH_2$) ทั้ง primary (1°), secondary (2°), tertiary (3°) และ quaternary ammonium group ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับไอออนลบจากสารละลายที่อยู่ใกล้เคียงได้ และสามารถเขียนปฏิกิริยาทั่วไปได้ดังสมการที่ (3)



นอกจากนี้ยังสามารถแบ่งชนิดของเรซินได้ตามชนิดของหมู่ฟังก์ชัน (Functional group) เนื่องจากคุณสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออนของเรซินจะขึ้นอยู่กับหมู่ฟังก์ชัน ซึ่งโดยปกติแล้วหมู่ฟังก์ชันสามารถแบ่งได้เป็นหมู่กรด (acid group) และหมู่เบส (basic group) อีกทั้งยังสามารถแบ่งย่อยได้เป็น 4 ประเภท ดังแสดงในรูปที่ 2.4

1. เรซินแลกเปลี่ยนประจุบวกแบบกรดแก่ (Strong acid cation exchanger, SAC)
2. เรซินแลกเปลี่ยนประจุบวกแบบกรดอ่อน (Weak acid cation exchanger, WAC)
3. เรซินแลกเปลี่ยนประจุลบแบบต่างแก่ (Strong basic anion exchanger, SBA)
4. เรซินแลกเปลี่ยนประจุลบแบบต่างอ่อน (Weak basic anion exchanger, WBA)



รูปที่ 2.4 ประเภทของเรซินแลกเปลี่ยนไอออน [20]

2.1.4 คุณสมบัติเลือกในการแลกเปลี่ยนไอออนหรือลำดับความชอบในการเลือกจับไอออนของเรซิน (Ion selectivity) [11, 15]

เรซินทั้งแบบกรด และแบบต่าง มีความชอบไม่เท่ากันในการแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งพบว่าเรซินมีระดับของความชอบทำปฏิกิริยาหรือเลือกทำปฏิกิริยากับไอออนบางชนิดมากกว่าชนิดอื่น ๆ ซึ่งขึ้นอยู่กับจำนวนประจุ, น้ำหนักโมเลกุล, ขนาดไอออน และยิ่งขึ้นอยู่กับปริมาณความเข้มข้นของไอออนนั้น ๆ ในสารละลายด้วย นอกจากนี้การแลกเปลี่ยนไอออนยังขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของเรซิน เช่น ระดับการเชื่อมขวางของเรซิน (Degree of cross-linking), ชนิดของ Functional Group และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา โดยความสัมพันธ์ระหว่างไอออนกับการเลือกจับไอออนของเรซิน เป็นดังต่อไปนี้

- เรซินสามารถแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนที่มีวาเลนซ์สูงได้ดีกว่าไอออนที่มีวาเลนซ์ต่ำ โดยลำดับความชอบในการแลกเปลี่ยนไอออนแสดงในตารางที่ 2.1

- สำหรับไอออนที่มีวาเลนซ์เท่ากัน ไอออนที่มีน้ำหนักอะตอมสูงกว่าจะสามารถแลกเปลี่ยนไอออนกับเรซินได้ดีกว่าไอออนที่มีน้ำหนักอะตอมต่ำ เช่น $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Be}^{2+}$ หรือ $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ เป็นต้น

- เรซินที่มีระดับการเชื่อมขวาง (Degree of cross-linking) สูงกว่าจะมีความสามารถในการเลือกจับไอออนมากกว่าเรซินที่มีระดับการเชื่อมขวางต่ำ

โดยลำดับความชอบอาจจะไม่เกิดตามทฤษฎีข้างต้น ถ้ามีอุณหภูมิหรือความเข้มข้นสูง เนื่องจากที่ความเข้มข้นสูงจะเกิดข้อแตกต่างในการแลกเปลี่ยน ซึ่งศักยภาพการแลกเปลี่ยนที่เกิดจากอิเล็กตรอนวงนอกจะมีความสำคัญน้อยลงในบางกรณีหรืออาจจะเกิดตรงกันข้ามโดยขึ้นต่อการพื้นอำนาจเรซิน

ตารางที่ 2.1 ลำดับความชอบไอออนของเรซินในน้ำที่มีสารละลายโลหะหนักในน้ำ 1,000 mg/L [11]

สำหรับเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก (เรซินแบบกรด)	สำหรับเรซินแลกเปลี่ยนไอออนลบ (เรซินแบบด่าง)	ลำดับความชอบ	
Fe^{3+}	CO_3^{2-}	มากที่สุด	
Al^{3+}	SO_4^{2-}	↑	
Pb^{2+}	SO_3^{2-}		
Ba^{2+}	HPO_4^{2-}		
Sr^{2+}	CNS^-		
Cd^{2+}	CNO^-		
Zn^{2+}	NO_3^-		
Cu^{2+}	Br^-		
Fe^{2+}	Cl^-		
Mn^{2+}	CN^-		
Ca^{2+}	HCO_3^-		
Mg^{2+}	HSiO_3^-		
Be^{2+}	OH^-		
K^+	F^-		
Na^+			
Li^+			
H^+			น้อยที่สุด

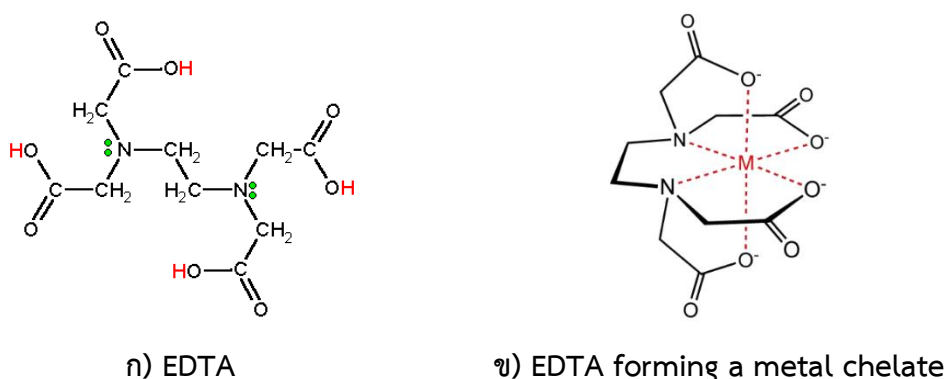
2.2 การทำให้เกิดสารคีเลต (Chelate) และ Chelating agent ที่ใช้ในงานวิจัย

Chelating agent หมายถึง สารอินทรีย์ซึ่งสามารถจับกับแร่ธาตุประจุบวก เช่น เหล็ก, สังกะสี, ทองแดง, โคบอลต์ และแมงกานีส เป็นต้น โดยสารคีเลตจะล้อมแคตไอออนหรือประจุบวกของธาตุที่เป็นโลหะไว้ เป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีโลหะถูกจับอยู่ในโมเลกุล ซึ่งจะไม่เปิดโอกาสให้ประจุลบจากที่อื่นเข้าทำปฏิกิริยาได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.5 และปฏิกิริยาการรวมกันนี้ เรียกว่า Chelation [21] หรือกล่าวอีกนัยคือ คีเลชัน (Chelation) นั้นเป็นรูปแบบการเกาะกันทางโมเลกุลระหว่างลิแกนด์และอะตอมเดี่ยว ซึ่งโดยทั่วไปลิแกนด์เหล่านี้จะเป็นสารประกอบอินทรีย์ และจะถูกเรียกว่า คีแลนต์ (Chelant), คีเลเตอร์ (Chelator), คีเลตติ้งเอเจนต์ (Chelating agent) หรือ ซีควอซีตริงเอเจนต์ (Sequestering agent) [22]



รูปที่ 2.5 หลักการทำงานทั่วไปของกระบวนการ Chelation [23]

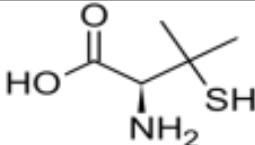
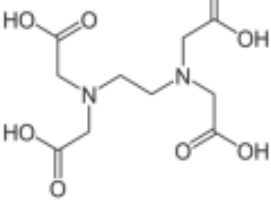
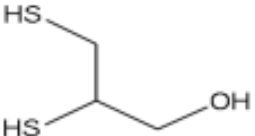
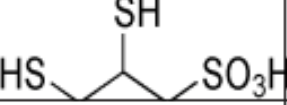
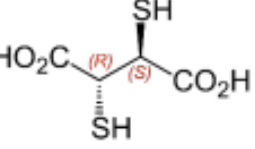
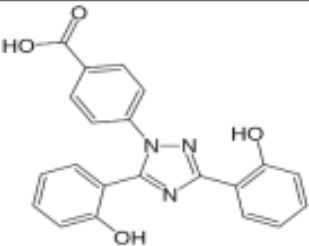
กระบวนการ Chelation หรือ Sequestration เป็นการเติมสารประกอบเชิงซ้อน ซึ่งทำหน้าที่จับไอออนบวกไว้แล้วทำให้เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนไอออนบวก (cationic complex) โดยสารประกอบเชิงซ้อนที่นิยมใช้กันมาก ได้แก่ poly-phosphate, Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) ดังแสดงในรูปที่ 2.6 และ เกลือโซเดียมของ nitrilotriacetic acid (NTA) เป็นต้น [24]



รูปที่ 2.6 โครงสร้างของ ก) EDTA และ ข) EDTA forming a metal chelate [25, 26]

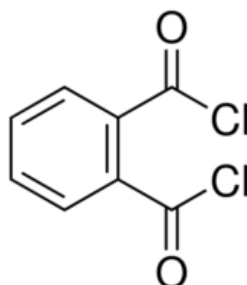
สำหรับ Chelation ion exchange นั้นอาจหมายถึงการทำให้ Chelating polymer และ ไอออนของโลหะหนัก (heavy metal ions) เกิดการเชื่อมกันด้วย Coordination bond โดยในปัจจุบันวิธีนี้ได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในการกำจัดไอออนของโลหะหนักออกจากน้ำเสีย เนื่องจากมีข้อดีคือทำให้ไอออนที่ไม่เป็นอันตรายเข้าสู่สิ่งแวดล้อม ในขณะที่จะมีแค่การกำจัดไอออนของโลหะหนักที่เป็นพิษออกไปเท่านั้น ดังนั้นวิธี Chelation ion exchange method ที่ใช้ในการบำบัดน้ำเสียจึงกลายมาเป็นเรื่องที่มีความน่าสนใจมากขึ้น [2] รวมไปถึงการพัฒนาเกี่ยวกับการผลิต Chelating agent จากวัสดุชีวภาพที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมและลดต้นทุนการผลิตด้วย โดยตัวอย่างของ chelating agent ในเชิงพาณิชย์แสดงดังในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ตัวอย่างของ chelating agent ที่ใช้ในการจับไอออนของโลหะหนักที่เป็นพิษ [10]

Chemical name	Structure	Molecular formula	Coordination group	Element chelated
(2S)-2-amino-3-methyl-3-sulfanyl-butanoic acid (D-penicillamine)		$C_5H_{11}NO_2S$	Oxygen, hydroxyl, sulfhydryl and amine	Copper, Arsenic, Zinc
2-((2-[Bis(carboxymethyl)amino]ethyl)(carboxymethyl)amino)acetic acid (EDTA)		$C_{10}H_{16}N_2O_8$	Oxygen	Lead, Cadmium, Zinc
2,3-Disulfanylpropan-1-ol (Dimercaprol or British anti-Lewisite: BAL)		$C_3H_6S_2O$	Sulfhydryl and hydroxyl	Arsenic, Gold, Mercury, Lead
2,3-Dimercapto-1-propanesulfonic acid (DMPS)		$C_3H_6O_3S_2$	Oxygen and sulfhydryl	Mercury, Lead, Arsenic
meso-2,3-dimercaptosuccinic acid (DMSA)		$C_4H_6O_4S_2$	Oxygen and sulfhydryl	Lead, Mercury, Cadmium
[4-[(3Z,5E)-3,5-bis(6-oxo-1-cyclohexa-2,4-dienylidene)-1,2,4-triazolidin-1-yl]benzoic acid (Deferasirox)		$C_{27}H_{19}N_3O_4$	Oxygen	Iron

โดย Chelating agent ที่ใช้ในงานวิจัยมีดังนี้

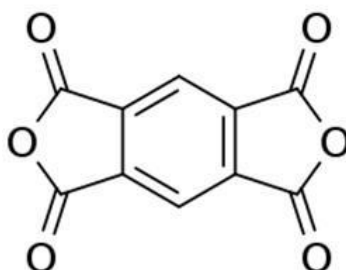
2.2.1 Phthaloyl chloride



รูปที่ 2.7 โครงสร้างทางเคมีของ Phthaloyl chloride [27]

Phthaloyl chloride หรือ benzene-1,2-dicarbonyl chloride มีสูตรโมเลกุลคือ $C_8H_4Cl_2O_2$ และมีโครงสร้างทางเคมี ดังแสดงในรูปที่ 2.7 โดย Phthaloyl chloride นั้นเป็นอนุพันธ์ของ Carboxylic acids ซึ่งจัดเป็นสารประเภท Acid chloride หรือ Acyl chloride ที่มีหมู่ฟังก์ชัน $-COCl$ จำนวน 2 หมู่อยู่ในโครงสร้าง จึงทำให้นิยมนำไปใช้เป็นตัวดัดแปลง (Modifier) ในทางเคมี สำหรับงานอุตสาหกรรมนั้นจะนิยมใช้เป็น Plating agents และ Surface treating agents [28] นอกจากนี้ยังมีการนำไปใช้งานเป็นสารเติมแต่งสำหรับพอลิเมอร์และเส้นใย รวมทั้งยังมีการใช้เป็น Stabilizer ในกระบวนการ Reverse osmosis membranes ด้วย โดย Phthaloyl chloride สามารถละลายได้ในพวก Ether แต่ไม่สามารถผสมเข้ากันได้กับน้ำ, Alcohols, Oxidizing agents และเบสแก่ ทั้งนี้เพราะ Phthaloyl chloride เป็นสารที่ไวต่อความชื้น ดังนั้นในการเก็บรักษาควรปิดฝาของภาชนะให้แน่น แล้วเก็บไว้ในสถานที่ที่แห้งและอากาศถ่ายเทได้สะดวก [29]

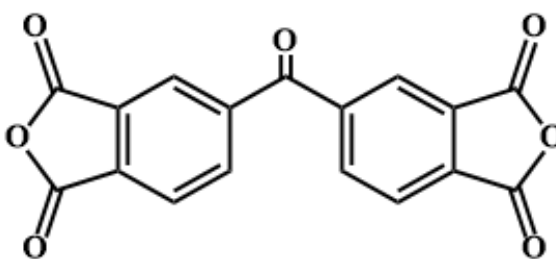
2.2.2 Pyromellitic dianhydride (PMDA)



รูปที่ 2.8 โครงสร้างทางเคมีของ Pyromellitic dianhydride (PMDA) [30]

Pyromellitic dianhydride (PMDA) หรือ 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylic anhydride เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีสูตรโมเลกุลคือ $C_6H_2(C_2O_3)_2$ และมีโครงสร้างทางเคมีดังแสดงในรูปที่ 2.8 โดย PMDA นั้นจัดเป็น Double carboxylic acid anhydride ที่มักใช้ในการเตรียม Polyimide เช่น Kapton เป็นต้น ทั้งนี้มันมีลักษณะทางกายภาพเป็นผงผลึกสีขาว มีจุดหลอมเหลวอยู่ในช่วง 286 – 288 °C นอกจากนี้เมื่อ PMDA สัมผัสกับความชื้นจะทำให้มันสามารถดูดซับความชื้นได้อย่างรวดเร็ว และทำให้เกิดการ Hydrolyze กลายเป็น Pyromellitic acid โดยในปัจจุบันนี้ PMDA ได้ถูกนำมาใช้งานอย่างกว้างขวางในหลายๆด้านและจัดยังเป็นมอนอเมอร์ที่มีความสำคัญในการเตรียม Thermoplastics หลากหลายชนิด เช่น Polyesters, Polycarbonates, Polyethers, Plasticizers และ Epoxy resins เป็นต้น โดยสาเหตุที่ทำให้ PMDA ถูกนำมาใช้งานอย่างกว้างขวางเนื่องจากมันมีสมบัติเชิงความร้อนและสมบัติเชิงกลที่ดี รวมทั้งยังสามารถต้านทานต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดี [30]

2.2.3 Benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic dianhydride (BPTCD)



รูปที่ 2.9 โครงสร้างทางเคมีของ Benzophenone - 3,3',4,4'-tetracarboxylic dianhydride (BPTCD) [31]

Benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic dianhydride (BPTCD) หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า 4,4'-carbonyldiphthalic anhydride มีสูตรโมเลกุลคือ $C_{17}H_6O_7$ และมีโครงสร้างทางเคมีดังแสดงในรูปที่ 2.9 โดย BPTCD นั้นจัดเป็น Double carboxylic acid anhydride ที่ถูกนำไปใช้งานในอุตสาหกรรมหลาย ๆ ด้าน เช่น เครื่องสำอาง, การผลิตสารเคมี, การผลิตโลหะ และ อุตสาหกรรมสิ่งทอ เป็นต้น

2.3 ผักตบชวา (Water hyacinth)

ผักตบชวาเป็นพืชล้มลุกชนิดหนึ่งที่สามารถแพร่พันธุ์ได้อย่างรวดเร็วจนส่งผลให้เกิดผลกระทบต่อแหล่งน้ำเนื่องจากการแพร่ขยายพันธุ์อย่างรวดเร็ว จึงทำให้ขัดขวางการแพร่ของออกซิเจนในแหล่งน้ำ ส่งผลทำให้สิ่งมีชีวิตในแหล่งน้ำขาดออกซิเจนและทำให้แหล่งน้ำเกิดน้ำเสียในที่สุด [32] ในปัจจุบันจึงมีการแก้ปัญหานี้ด้วยการนำผักตบชวาไปใช้ประโยชน์ในด้านต่าง ๆ มากขึ้น ซึ่งลักษณะทางกายภาพของผักตบชวาแสดงดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 ผักตบชวา [33]

2.3.1 ข้อมูลทั่วไปของผักตบชวา [33]

ชื่ออื่น	: บัวลอย, ผักปง, สวะ, ผักตบ, ผักปอด, ผักป่อง, ผักยะวา
ชื่อสามัญ	: Water hyacinth, Floating water hyacinth
ชื่อวิทยาศาสตร์	: <i>Eichornia crassipes</i> (Mart.) Solms
อาณาจักร	: พืช (Plantae)
หมวด	: Liliopsida
ชั้น	: Commelinidae
อันดับ	: Commelinales
วงศ์	: Pontederiaceae
สกุล	: <i>Eichornia</i>
สปีชีส์	: <i>E. Crassipes</i>

2.3.2 องค์ประกอบทางเคมีของผักตบชวา

โดยปกติผักตบชวาสด 100 กิโลกรัม หลังจากตากให้แห้งจะมีน้ำหนักเหลือประมาณ 5 กิโลกรัม คิดเป็นน้ำหนักของกากแห้งเฉลี่ยร้อยละ 5 ของน้ำหนักทั้งหมด [34] และการวิเคราะห์องค์ประกอบของผักตบชวาในงานวิจัยของ Buana Girisuta และคณะ[35] พบว่า ผักตบชวาประกอบด้วยเซลลูโลส (cellulose), เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose), ลิกนิน (Lignin) และแร่ธาตุอื่นๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 องค์ประกอบทางเคมีของผักตบชวา [35]

Component	wt %
Moisture	85-95
Organic matter (dry basis)	
Cellulose	18-31
Hemicelluloses	18-43
Lignin	7-26
Ash (dry basis)	15-26
Elemental composition (dry basis)	
C	41.1- 43.7
H	5.3-6.4
O	27.5-28.8
N	1.5-4.3

2.4 เซลลูโลส (Cellulose)

ในปัจจุบันเซลลูโลสจัดเป็นวัสดุที่ถูกนำมาใช้ประโยชน์กันอย่างแพร่หลายในด้านต่าง ๆ เนื่องจากเซลลูโลสมีคุณสมบัติเฉพาะตัวที่สามารถนำมาตัดแปลงได้อย่างมากมายและเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ (Biodegradable) [32]

2.4.1 แหล่งที่มาของเซลลูโลส

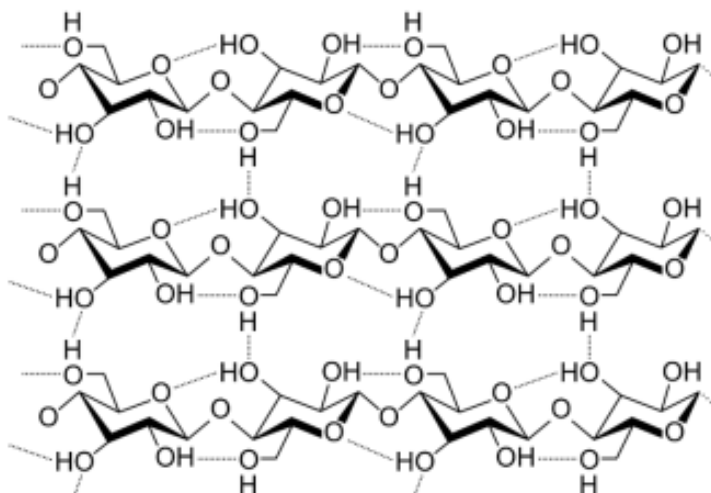
เซลลูโลสเป็นสารประกอบโมเลกุลขนาดใหญ่ตามธรรมชาติและเป็นหนึ่งในทรัพยากรธรรมชาติที่ใช้แล้วสามารถเกิดทดแทนได้ (Renewable resources) ที่มีมากที่สุด ในธรรมชาติ ซึ่งเซลลูโลสนั้นมีแหล่งที่มาหลัก ๆ จากไม้ (Wood), ไม้ไผ่ (Bamboo), ฝ้าย (Cotton), กก (Reed), ฟาง (Straw) และเส้นใยพืชชั้นสูงอื่น ๆ [2] ดังแสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 เซลลูโลสที่มีอยู่ตามธรรมชาติ [32]

แหล่งที่พบเซลลูโลส	ปริมาณเซลลูโลส (%)
ชานอ้อย	35 – 45
ไม้ไผ่	40 – 45
ฝ้าย	90 – 99
ปอ	70 – 75
ป่าน	75 – 80
ปอกระชูด	60 - 65
นุ่น	70 – 75
ป่านรามี	70 – 75
ฟาง	40 – 45
ไม้	40 - 45

2.4.2 โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส [36]

เซลลูโลส (Cellulose) มีสูตรโมเลกุลคือ $(C_6H_{10}O_5)_n$ และเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพ (Biopolymer) ที่สามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ ประกอบด้วยสารคาร์โบไฮเดรต (Carbohydrate) ประเภทพอลิแซ็กคาไรด์ (Polysaccharide) ชนิดโฮโมพอลิแซ็กคาไรด์ (Homopolysaccharide) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง สำหรับ โครงสร้างของเซลลูโลสประกอบด้วย โมเลกุลของกลูโคส (D-Glucose) ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group) เป็นหมู่หลัก มาเรียงต่อกัน ด้วยพันธะไกลโคไซด์ (Glycosidic bond) ที่ตำแหน่งปีต้า-1,4 (β (1-4 glycosidic bond)) ระหว่าง คาร์บอนตำแหน่งที่ 1 และ 4 ของหน่วยที่อยู่ติดกัน จนได้เป็นสายยาวที่ประกอบด้วยโมเลกุลของ กลูโคสกว่า 1,000 - 10,000 โมเลกุล ที่มีการจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ ดังแสดงในรูปที่ 2.11 โดยเซลลูโลสจะมีหน่วยซ้ำที่เรียกว่าเซลโลไบโอส (Cellobiose) และ ทุก ๆ หน่วยที่สองของกลูโคสที่ ต่อกันในโมเลกุลของเซลลูโลสจะสามารถหมุนได้ 180 องศา เกิดเป็นพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ ไฮดรอกซิลในโมเลกุลกลูโคส จึงทำให้เซลลูโลสมีความแข็งแรง มีอุณหภูมิการหลอมตัวสูง และไม่สามารถละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์ทั่วไปหรือน้ำได้



รูปที่ 2.11 โครงสร้างของเซลลูโลส [36]

2.4.3 สมบัติของเซลลูโลส

เซลลูโลสเป็นเส้นใยชนิดไม่ละลายน้ำ (insoluble dietary fiber, IDF) ไม่ทำปฏิกิริยากับสารอื่น ไม่ละลายในต่างและตัวทำละลายเป็นส่วนใหญ่ แต่สามารถดูดซับน้ำไว้ที่บริเวณผิวจึงเกิดการพองตัวได้ เนื่องจากเส้นใยเซลลูโลสจับตัวหนาที่บเป็นเส้นหยาบ มีทั้งโมเลกุลที่เรียงตัวไปในทิศทางเดียวกันและสวนทางกัน ทำให้เส้นใยแข็งแรง ไม่เปราะง่าย แต่มีบางส่วนที่โมเลกุลเรียงตัวไม่เป็นระเบียบ จับกันไม่แน่น ส่วนนี้จึงสามารถดูดซับน้ำไว้ได้แล้วทำให้เกิดการพองตัวขึ้น ซึ่งความสามารถในการพองตัวของเซลลูโลสทั้งในน้ำและตัวทำละลายอื่น ๆ นั้นจะแตกต่างกันไป

2.4.4 ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของเซลลูโลส [11]

เซลลูโลสประกอบไปด้วยหมู่ Hydroxyl 31 - 48% โดยน้ำหนัก ซึ่งในการดัดแปลงเซลลูโลสนั้น ปฏิกิริยาจะเกิดที่ตำแหน่งของ Primary hydroxyl group และ Secondary hydroxyl group ซึ่งหมู่ Hydroxyl เหล่านี้สามารถเกิดปฏิกิริยาควบแน่นและปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ เนื่องจากประสิทธิภาพของหมู่แทนที่ขึ้นอยู่กับความเป็นกรดและ Steric effect โดยแนวโน้มที่จะเกิดปฏิกิริยาของหมู่ Hydroxyl สามารถเรียงลำดับ ได้ดังนี้ $HO_6 < HO_3 < HO_2$ ดังนั้นความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของหมู่ hydroxyl จึงมีความสัมพันธ์กับความเป็นกรดหรือต่าง และยังมีความสัมพันธ์กับ Steric effect ที่ขึ้นอยู่กับรูปร่างและความเกะกะภายในโมเลกุล

2.4.5 วิธีการในการดัดแปลงเซลลูโลส (Modification of cellulose)

ในช่วงหลายปีที่ผ่านมาพบว่าการปรับเปลี่ยนทางเคมี (Chemical modification) สำหรับเซลลูโลส โดยหลักๆนั้นมีอยู่ 3 วิธีการ ได้แก่ วิธีแรกคือมุ่งเน้นไปที่ Cellulose-based composites กับ Organic polymers หรือวัสดุผสม (Hybrid materials) อีกวิธีการหนึ่งคือการปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันทางเคมีโดยตรง (Direct chemical functionalization) กับหมู่ Hydroxyl groups บนเซลลูโลส (Cellulose) เช่น Etherification และ Esterification เป็นต้น และวิธีการสุดท้ายคือใช้การกราฟต์โคพอลิเมอร์ (Grafting copolymerization) ที่มีความสามารถในการดูดซับได้ดีบนสายโซ่หลักของเซลลูโลส [2]

2.4.6 สารเซลลูโลสแลกเปลี่ยนไอออน (Cellulose based ion exchanger)

โดยปกติแล้ววัสดุเซลลูโลส (Raw cellulosic material) ที่ได้จากพืชจะมีความสามารถในการดูดซับและการแลกเปลี่ยนไอออนที่ต่ำ ดังนั้นการดัดแปลงเซลลูโลสทางเคมีหรือทางกายภาพจึงอาจทำให้ความสามารถในการดูดซับและการแลกเปลี่ยนไอออนมีประสิทธิภาพมากขึ้น รวมทั้งยังสามารถปรับปรุงคุณสมบัติอื่น ๆ ได้ด้วย เช่น ความชอบน้ำ (Hydrophilic) หรือไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic), ความยืดหยุ่น (Elasticity), เสถียรภาพทางความร้อน (Thermostability), ความต้านทานต่อจุลินทรีย์ (Resistance to microorganisms) และการดูดความชื้น (Hygroscopicity) ซึ่งสามารถเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติได้โดยการดัดแปลงทางเคมีหรือกายภาพของพอลิเมอร์เซลลูโลสพื้นฐาน (Basic cellulosic polymer) [2]

ตัวดูดซับจากเซลลูโลส (Cellulose-based adsorbents) มีคุณสมบัติที่โดดเด่นหลายประการ เช่น ราคาถูก, ไม่มีความเป็นพิษ, มีความสามารถในการดูดซับสูง, สามารถนำตัวดูดซับกลับมาใช้ใหม่ได้ และมีการก่อดังของกากตะกอนน้อย โดยการดูดซับสารพิษบนเส้นใยเซลลูโลสนั้นเกิดจากการมีหมู่ Hydroxyl functional groups บนพื้นผิวของมัน ซึ่งหมู่ Hydroxyl functional groups ที่มีอยู่ใน cellulose นี้เป็นตำแหน่งที่มีโอกาสในการเกิดการรวมตัวของ Chelating functional groups ที่มีประสิทธิภาพ เช่น $-NH_2$ และ $-COOH$ โดยหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้จะช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับ (adsorption capacity) สารพิษจากน้ำเสียได้อีกด้วย [1] และทำให้เซลลูโลสมีคุณสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออนที่ดีขึ้น

โดยประสิทธิภาพของเซลลูโลสที่ผ่านการดัดแปลงนั้นขึ้นอยู่กับกลุ่มการดูดซับ (Adsorption groups) ซึ่งเหมือนกับการใช้ Graft copolymerization หรือ Esterification โดยตัวอย่างของ Adsorption groups เช่น Carboxyl, Amino, Phosphate, Sulfonic และ Amide ซึ่งมีส่วนช่วยในการดูดซับไอออนโลหะ (Metal ions) เพราะ Adsorption groups เหล่านี้จะทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อน (Complexation), Chelation ion exchange และเกิด Electrostatic interaction [2]

สารเซลลูโลสแลกเปลี่ยนไอออนมีคุณสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออนได้เหมือนกับเรซินสังเคราะห์ แต่จะมีคุณสมบัติบางประการที่แตกต่าง เช่น โครงร่างตาข่ายของเซลลูโลสจะเป็น Hydrophilic แต่โครงร่างตาข่ายของเรซินสังเคราะห์จะเป็น Hydrophobic เนื่องจากเซลลูโลสมีคุณสมบัติเป็นไฟเบอร์ที่มีการยึดเกาะกันของโครงร่างตาข่ายด้วยพันธะไฮโดรเจน โดยมีหมู่ไอออนอยู่ตามตำแหน่งต่าง ๆ บนโครงร่างตาข่ายซึ่งมีระยะห่างประมาณ 15 \AA ดังนั้นไอออนขนาดใหญ่ที่ไม่สามารถผ่านเรซินแบบสังเคราะห์ได้จะสามารถผ่านสารเซลลูโลสแลกเปลี่ยนไอออนได้ ทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนบนสารเซลลูโลสแลกเปลี่ยนไอออน [11]

จากลักษณะโครงสร้างของเซลลูโลสที่มีหมู่ hydroxyl อยู่ที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 2, 3 และ 6 ซึ่งจะเป็นส่วนที่ทำให้เกิดปฏิกิริยามากที่สุด โดยทั่วไปนั้นสารเซลลูโลสแลกเปลี่ยนไอออนจะมีขนาดประมาณ 15 – 20 ไมโครเมตร ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับโครงร่างของเซลลูโลสและองค์ประกอบอื่น ๆ แต่จะไม่มีผลต่อคุณสมบัติของสารเซลลูโลสแลกเปลี่ยนไอออน ดังนั้นการปรับปรุงลักษณะโครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันในเซลลูโลสด้วยกระบวนการทางเคมี จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการทำงานและความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนให้สูงขึ้น [11]

สำหรับการเก็บสารเซลลูโลสแลกเปลี่ยนไอออนสามารถทำได้โดยแช่ในสารละลายที่มีความเป็นกรดสูง ($\text{pH} < 4$) ส่วนการทำ Regeneration จะใช้สารละลาย NaOH เข้มข้น 0.5 M, acid buffer หรือ HCl เจือจาง โดยในการเตรียมสารเซลลูโลสแลกเปลี่ยนไอออนส่วนใหญ่จะทำโดยการเปลี่ยน alkali cellulose ด้วยสารประกอบคลอรีน และการเพิ่มความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนจะทำโดยการประสานระหว่างพันธะของเซลลูโลสด้วย di-(2-ethylamine)sulfate, 1,4-butanedisulfate, 1,3-dichloro-2-propanal, Divinyl sulfone และ formaldehyde ซึ่งจะเป็นหมู่ไอออนที่เกาะจับอยู่บนโครงร่าง (active group) โดยมี dichloroacetic acid เป็น crosslink agent ที่ใช้เป็นตัวแสดง exchange group [11]

2.5 การดูดซับ (Adsorption) [37, 38]

2.5.1 ทฤษฎีการดูดซับ

การดูดซับ (Adsorption) หมายถึง การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารที่พื้นผิวของสารถูกดูดซับ (Adsorbate) ที่สัมผัสโดยตรงกับสารดูดซับ (Adsorbent) โดยสารที่มีพลังงานอิสระที่ผิว (Surface free energy) ต่ำจะถูกดูดซับได้ แต่สารที่มีพลังงานอิสระที่ผิวสูงจะไม่ถูกดูดซับ กระบวนการดูดซับเกิดขึ้นเมื่อมีการสัมผัสกันโดยตรงระหว่างสารถูกดูดซับกับสารดูดซับ ปริมาณการดูดซับขึ้นกับหลายปัจจัย เช่น ธรรมชาติของสารถูกดูดซับกับสารดูดซับ พื้นที่ผิวของตัวดูดซับ พลังงานกระตุ้นของตัวดูดซับ และสภาวะการดูดซับ อาทิ อุณหภูมิ ความเข้มข้น ความดัน และ

พลังงานศักย์ของอันตรกิริยาระหว่างสารที่ถูกดูดซับ (อาจเป็นของแข็ง ของเหลว หรือแก๊ส) กับสารดูดซับ (ซึ่งอาจเป็นของเหลวหรือของแข็ง) ดังนั้นเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความดันหรือความเข้มข้น และการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะทำให้ปริมาณการดูดซับเปลี่ยนแปลงไป [38]

การดูดซับเกิดขึ้นเฉพาะบริเวณผิวสัมผัส (Interface) โดยที่มีวัฏภาคหนึ่งเป็นของแข็งเสมอ และเป็นวัฏภาคาคายความร้อน โมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับเกาะอยู่บนผิวหน้าของสารดูดซับ ดังนั้น การดูดซับด้วยของแข็งจะขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวสัมผัสของสารดูดซับ การดูดซับจะเกิดขึ้นเนื่องจากแรงดึงดูดที่พื้นผิวของของแข็งมีค่ามากกว่าค่าพลังงานจลน์ของโมเลกุลของของเหลวนั้น

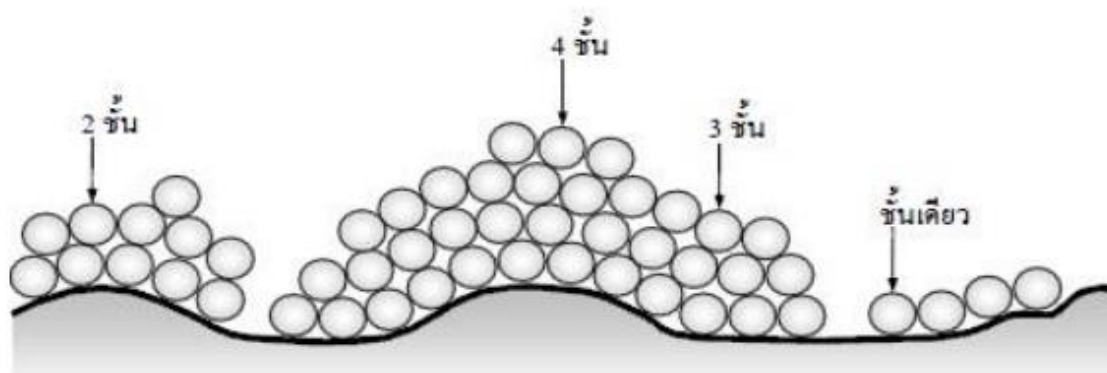
การดูดซับบนผิวของแข็ง แบ่งออกได้ตามแรงที่ดูดซับระหว่างพื้นผิวโมเลกุลเป็น 2 ชนิด คือ การดูดซับทางกายภาพ และการดูดซับทางเคมี

2.5.1.1 การดูดซับทางกายภาพ

การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption หรือ Physisorption) อาศัยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าอย่างอ่อนๆ เรียกว่าแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals) หรือพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bond) แรงดึงดูดระหว่างสารที่อยู่ในของเหลวกับสารดูดซับมีมากกว่าแรงดึงดูดระหว่างสารในของเหลวกับของเหลว ทำให้สารที่อยู่ในของเหลวเข้าติดอยู่ที่สารดูดซับแทน การดูดซับทางกายภาพไม่มีแรงกระตุ้น (Activation energy) มาเกี่ยวข้อง ความร้อนของการดูดซับมีค่าน้อย การกำจัดตัวถูกดูดซับออกจากผิวตัวดูดซับทำได้ง่ายและการดูดซับเกิดซ้อนกันได้หลายชั้น (Multilayer) ดังแสดงในรูปที่ 2.12 โดยแต่ละชั้นจะซ้อนทับกันอยู่เหนือชั้นที่เกิดขึ้นก่อน โดยจำนวนชั้นจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารและเกิดขึ้นได้ไม่ดีที่อุณหภูมิต่ำ

2.5.1.2 การดูดซับทางเคมี

การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption หรือ Chemisorption) เกิดขึ้นเมื่อตัวถูกดูดซับทำปฏิกิริยาเคมีกับตัวดูดซับ แล้วทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีขึ้น คือ มีการทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมและกลุ่มอะตอมเดิม แล้วมีการจัดเรียงอะตอมชั้นใหม่โดยมีพันธะเคมีที่แข็งแรง ซึ่งแรงที่ใช้ดูดซับเป็นพันธะโคเวเลนต์ และมักเกิดขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตของสารที่ถูกดูดซับ นอกจากนี้ยังมีพลังงานกระตุ้น (Activation energy) เข้ามาเกี่ยวข้อง โดยที่ความร้อนของการดูดซับจะมีค่าสูง การกำจัดตัวถูกดูดซับออกจากผิวตัวดูดซับทำได้ยาก และการดูดซับเป็นแบบชั้นเดียว



รูปที่ 2.12 การดูดซับตัวถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับแบบชั้นเดียว, สองชั้น, สามชั้น และสี่ชั้น [38]

นอกจากการแบ่งประเภทการดูดซับเป็นการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมีแล้วยังอาจแบ่งประเภทการดูดซับตามกลไกเพิ่มเติมได้อีก คือ การดูดซับแบบแลกเปลี่ยนประจุ (Exchange adsorption) เป็นการดูดซับที่อาศัยการดูดติดด้วยแรงไฟฟ้าสถิตบริเวณผิว เมื่อตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับมีประจุที่ตรงกันข้ามกัน และเกิดแรงดึงดูดระหว่างตัวถูกดูดซับเป็นไอออนที่มีประจุกับตัวดูดซับที่มีประจุตรงกันข้าม และการดูดซับแบบเฉพาะเจาะจง (Specific adsorption) เกิดขึ้นเนื่องจากแรงยึดเหนี่ยวของโมเลกุลตัวถูกดูดซับกับตัวดูดซับที่มีหมู่ฟังก์ชันอยู่บนผิว แต่ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวดูดซับ พฤติกรรมการดูดซับนี้จะมีค่าพลังงานในการยึดเหนี่ยวอยู่ระหว่างพลังงานของการดูดซับทางกายภาพและเคมี

2.6 กลไกการดูดซับ

กลไกการดูดซับสามารถแบ่งเป็น 3 ขั้นตอน ดังนี้

1. การแพร่ภายนอก (External Diffusion) การแพร่ภายนอกเป็นขั้นตอนการเคลื่อนที่ของตัวถูกดูดซับไปถึงตัวดูดซับ โดยบนตัวดูดซับจะมีของเหลวห่อหุ้มพื้นผิว ตัวถูกดูดซับจะเคลื่อนที่ผ่านชั้นของของเหลวเข้าไปเกาะสะสมบนพื้นผิวของตัวดูดซับ
2. การแพร่ภายใน (Internal or Pore Diffusion) การแพร่ภายในเป็นขั้นตอนของตัวถูกดูดซับที่เคลื่อนที่เข้าไปภายในตัวดูดซับ
3. ปฏิกิริยาที่พื้นผิว (Surface Reaction) ปฏิกิริยาที่พื้นผิวเป็นขั้นตอนการดูดซับของตัวถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับซึ่งเป็นขั้นตอนที่เกิดอย่างรวดเร็วมากกว่าขั้นตอนการแพร่

โดยกลไกของการดูดซับสามารถอธิบายได้ด้วยการศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับ (Adsorption isotherm) และจลนพลศาสตร์การดูดซับ (Adsorption Kinetics)

2.6.1 ไอโซเทอร์มของการดูดซับ (Adsorption isotherm)

ไอโซเทอร์มของการดูดซับ (Adsorption isotherm) เป็นการอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นที่สมดุลกับจำนวนของตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) ที่มีการดูดซับที่อุณหภูมิคงที่ สำหรับการดูดซับตัวถูกละลายบนผิวของแข็งจะเป็นความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดซับกับความเข้มข้นของสารละลายที่สภาวะสมดุลที่อุณหภูมิใด ๆ [38]

2.6.1.1 ไอโซเทอร์มแบบแลงเมียร์ (Langmuir isotherm)

ในปี ค.ศ.1916 แลงเมียร์ (Langmuir) ได้เสนอไอโซเทอร์มแบบง่ายที่สุดโดยมีสมมติฐาน ดังนี้

- ใช้สำหรับการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer adsorption)
- โมเลกุลที่ถูกดูดซับมีจำนวนที่แน่นอนและมีตำแหน่งของการดูดซับที่แน่นอน
- ในแต่ละโมเลกุลของสารดูดซับจะดูดซับโมเลกุลของสารถูกดูดซับได้เพียงหนึ่งโมเลกุลเท่านั้น ในแต่ละตำแหน่งค่าความร้อนของการดูดซับเท่ากันและคงที่ ไม่มีแรงกระทำระหว่างโมเลกุลที่อยู่ในตำแหน่งใกล้เคียงกัน พลังงานของการดูดซับจะเหมือนกันทุก ๆ พื้นที่ของตัวดูดซับ
- โมเลกุลที่จะถูกดูดซับไม่สามารถที่จะย้ายข้ามผิวหรือเกิดปฏิกิริยากับโมเลกุลข้างเคียงได้

สมการแลงเมียร์เป็นสมการง่ายๆ ที่เป็นแบบจำลองพื้นฐานทางฟิสิกส์และสามารถนำมาใช้งานได้ในช่วงที่กว้าง ในขณะที่สมการของแลงเมียร์มีข้อจำกัดของการใช้งาน ได้แก่ พลังงานของการดูดซับเป็นอิสระจากระดับการควบคุม แรงที่ใช้ในการดึงดูดเป็นแรงอ่อนๆ ที่สามารถผันกลับได้และจะใช้ได้ในกรณีที่ผิวของตัวดูดซับเกิดขึ้นแบบชั้นเดียวเท่านั้น โดยสมการการดูดซับแบบแลงเมียร์ เป็นไปตามสมการที่ (4)

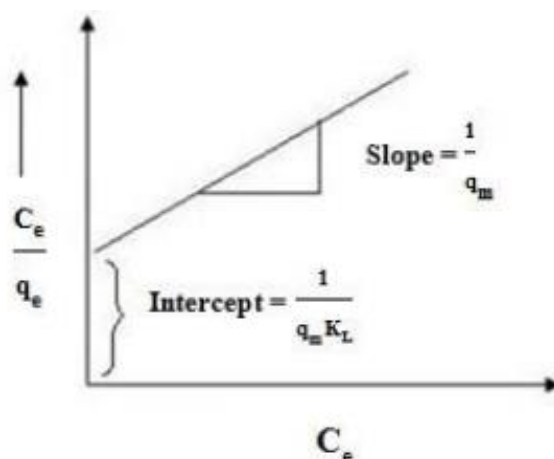
$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (4)$$

เมื่อ	q_e	คือ ปริมาณสารที่ถูกดูดซับต่อปริมาณของตัวดูดซับที่ภาวะสมดุล หรือเรียกว่าหรือค่าการดูดซับที่สมดุล (mg/g)
	q_m	คือ ปริมาณสารที่ถูกดูดซับมากที่สุด (mg/g) เพื่อสร้างแผ่นชั้นเดียว (monolayer)
	b	คือ ค่าคงที่ทางพลังงานของการดูดซับ หรือค่าคงที่ของแลงเมียร์ (L/mg)
	C_e	คือ ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับที่สมดุล (mg/L)

จากสมการ (4) จัดรูปให้เป็นสมการเส้นตรง ได้ดังสมการที่ (5)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5)$$

จากสมการไอโซเทอมของแลงเมียร์ (สมการ 5) เมื่อเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง C_e/q_e กับ C_e พบว่าค่า q_m และ b สามารถหาได้จากความชัน (Slope) และจุดตัดแกน (Intercept) ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 Langmuir adsorption isotherm [38]

สมการการดูดซับแบบแลงเมียร์ ยังอาจแสดงได้ด้วยปัจจัยของการแยกหรือค่าตัวแปรที่สภาวะสมดุล (Separation factor or equilibrium parameter, R_L) ดังสมการที่ (6)

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (6)$$

เมื่อ C_0 คือความเข้มข้นเริ่มต้นของตัวถูกละลาย (mg/L) โดยค่า R_L จะเป็นตัวบอกรูปร่างของไอโซเทอรั่มว่าสอดคล้องกับการดูดซับหรือไม่ ถ้า $R_L > 1$ การดูดซับไม่ดี (Unfavorable), $R_L = 1$ การดูดซับเป็นเส้นตรง (Linear), $0 < R_L < 1$ การดูดซับดี (Favorable) และ $R_L = 0$ การดูดซับเกิดการผันกลับได้ (Irreversible)

2.6.1.2 ไอโซเทอรั่มแบบฟรอนด์ลิช (Freundlich isotherm)

สมการของ Freundlich ดังสมการที่ (7) และ (8) มีสมมติฐานของการดูดซับที่ว่าพื้นผิวของตัวดูดซับไม่เป็นเนื้อเดียวกันตลอด (พื้นผิวของตัวดูดซับมีลักษณะขรุขระ) พื้นผิวและพลังงานมีการกระจายตัวเป็นแบบเลขชี้กำลัง ใช้นี้ทั้งกับการดูดซับทางเคมีและการดูดซับทางกายภาพ ไอโซเทอรั่มแบบ Freundlich เป็นไอโซเทอมที่พัฒนาจากไอโซเทอมแบบแลงเมียร์ที่เกิดบนผิวหน้า

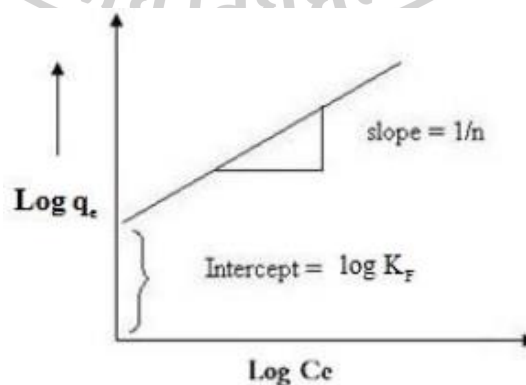
ไม่เป็นเนื้อเดียว (Heterogeneous) โดยที่การดูดซับบนพื้นผิวของตัวถูกดูดซับจะเป็นแบบหลายชั้น (Multilayer)

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (8)$$

เมื่อ	C_e	คือ ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับที่สมดุล (mg/L)
	q_e	คือ ปริมาณสารที่ถูกดูดซับ (mg) ต่อปริมาณของตัวดูดซับ (g) ที่สภาวะสมดุล
	K_F	คือ ค่าคงที่แสดงความสามารถในการดูดซับแบบหลายชั้น (mg/g)
	n	คือ ค่าคงที่สัมพันธ์กับพลังงานของการดูดซับ

เมื่อเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\log q_e$ กับ $\log C_e$ ดังแสดงในรูปที่ 2.14 จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $1/n$ และมีจุดตัดแกนเท่ากับ $\log K_F$ จากสมการการดูดซับแบบ Freundlich ความสามารถในการดูดซับพิจารณาจากความชันของกราฟระหว่าง $\log q_e$ กับ $\log C_e$ โดยถ้าเส้นกราฟที่ได้มีค่าความชันมาก หรือค่า n น้อยแสดงว่าการดูดซับจะเกิดขึ้นได้ดีที่ความเข้มข้นสูงๆ แต่เกิดขึ้นได้น้อยที่ความเข้มข้นต่ำ ค่า $1/n$ อธิบายถึงไอโซเทอรั่มของการดูดซับ ถ้าเท่ากับ 1 ไอโซเทอรั่มของการดูดซับเป็นแบบเส้นตรง แต่ถ้ามากกว่า 1 อธิบายถึงบริเวณพื้นผิวของตัวดูดซับมีปริมาณมากที่จะใช้ในการดูดซับ และถ้าน้อยกว่า 1 อธิบายถึงปริมาณพื้นผิวบนตัวดูดซับมีปริมาณจำกัดที่จะใช้ในการดูดซับ



รูปที่ 2.14 Freundlich adsorption isotherm [38]

2.6.1.3 ไอโซเทอร์มของเทมคิน (Temkin isotherm model)

ไอโซเทอร์มการดูดซับของ Temkin จะแตกต่างจากของ Langmuir และ Freundlich โดยไอโซเทอร์มการดูดซับของ Temkin สามารถนำไปใช้ได้กับการดูดซับทางเคมี เนื่องจากในสมการจะพิจารณาถึงพลังงานกระตุ้นของตัวดูดซับ ไอโซเทอร์มนี้มีสมมติฐานว่าพลังงานการดูดซับจะลดลงเป็นเส้นตรงเมื่อปริมาณผิวหน้าของตัวดูดซับถูกปกคลุมด้วยตัวถูกดูดซับ (Adsorbent and sorbate interactions) โดยสมการของ Temkin สามารถเขียนได้ดังสมการที่ (9)

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (9)$$

$$B = \frac{RT}{b} \quad (10)$$

เมื่อ	B	คือ ค่าคงที่ Temkin ซึ่งสัมพันธ์กับความร้อนของการดูดซับ (J/mol)
	A	คือ ค่าคงที่สมดุลของการยึดเกาะ (L/g) ซึ่งสอดคล้องกับพลังงานยึดเกาะสูงสุด (maximum binding energy)
	R	คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 J/mol. K)
	T	คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)

จากสมการ (9) เมื่อเขียนกราฟระหว่าง q_e กับ $\ln C_e$ พบว่าค่าคงที่ A และ B สามารถหาได้จากจุดตัดแกนและความชันของเส้นกราฟ ตามลำดับ

2.6.1.4 ไอโซเทอร์มของ Dubinin-Radushkevich (D-R isotherm)

Dubinin-Radushkevich ได้เสนอไอโซเทอร์มการดูดซับเพื่อประเมินกลไกการดูดซับของตัวดูดซับว่าเป็นการดูดซับทางเคมีหรือทางกายภาพ โดยสมการของไอโซเทอร์มของ Dubinin-Radushkevich สามารถเขียนได้ดังสมการที่ (11)

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (11)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (12)$$

เมื่อ	q_e	คือ ปริมาณการดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักของตัวดูดซับ (mg/g)
	q_m	คือ ความจุการดูดซับทางทฤษฎี (mol/g)
	β	คือ ค่าคงที่การดูดซับของ Dubinin-Radushkevich (mol ² /J ²) ซึ่งสัมพันธ์กับพลังอิสระการดูดซับเฉลี่ยต่อสารที่ถูกดูดซับ 1 โมล
	ε	คือ Polanyi potential (KJ/mol)
	C_e	คือ ความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับในสารละลาย ณ ภาวะสมดุล (mo/L)

R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 J/mol. K)

T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)

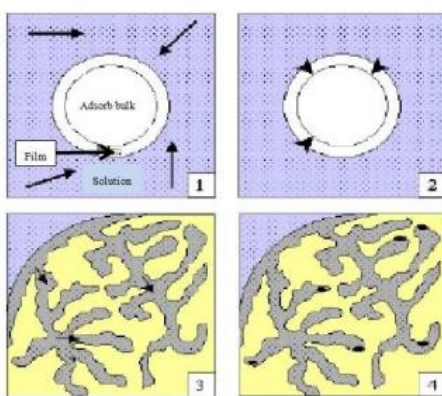
จากสมการ Dubinin.Radushkevich จะเกี่ยวข้องกับพลังงานดูดซับอิสระ (E) ของการดูดซับต่อโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับ เมื่อเกิดการเคลื่อนที่จากสารละลายสู่พื้นผิวของตัวดูดซับ ซึ่งพลังงานดูดซับอิสระ สามารถหาได้จากสมการที่ (13)

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (13)$$

โดยสมมติฐานเกี่ยวกับค่าพลังงานดูดซับอิสระ ถ้าน้อยกว่า 8 kJ/mol กลไกการดูดซับจะเป็นแบบกายภาพ แต่ถ้าอยู่ในช่วง 8 ถึง 16 กลไกการดูดซับจะเป็นแบบเคมี

2.6.2 จลนพลศาสตร์การดูดซับ (Adsorption Kinetics)

จลนพลศาสตร์การดูดซับเป็นกระบวนการดูดซับสารต่าง ๆ จากสารละลาย ซึ่งประกอบด้วยขั้นตอนต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 ขั้นตอนการดูดซับของตัวดูดซับ [38]

1. ขั้นตอนการเคลื่อนที่ของตัวถูกดูดซับด้วยกระบวนการแพร่ (Diffusion) ซึ่งปกติจะเกิดอย่างรวดเร็ว โดยโมเลกุลของตัวถูกดูดซับในสารละลายจะเคลื่อนย้ายเข้าสู่บริเวณตัวดูดซับ (Boundary layer) และการเคลื่อนย้ายของตัวถูกดูดซับแบบนี้ เรียกว่า Bulk solution transport

2. ขั้นตอนการแพร่ผ่านฟิล์มบาง (Film Diffusion) เป็นการแพร่ของโมเลกุล ซึ่งเวลาและระยะทางสำหรับการเคลื่อนที่ขึ้นกับชนิดของสารละลายที่ไหลผ่านตัวดูดซับ หรือ ขึ้นกับการปั่นป่วน และชั้นฟิล์มจะมีความหนาหรือบาง ขึ้นอยู่กับอัตราการไหลและความปั่นป่วน โดยชั้นฟิล์ม จะมีความหนาลดลง เมื่ออัตราการไหลและการปั่นป่วนเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ตัวถูกดูดซับแพร่ผ่านชั้นฟิล์มได้ดีขึ้น

3. ขั้นตอนการแพร่ผ่านช่องว่างภายในตัวดูดซับ (Pore Diffusion) หลังจากผ่านขั้นตอนการแพร่ผ่านฟิล์มบางแล้ว ตัวถูกดูดซับจะเคลื่อนผ่านรูพรุนของตัวดูดซับ ซึ่งเป็น Intraparticle transport ซึ่งอาจเกิดจากการแพร่ภายในรูพรุนหรือการแพร่ผ่านพื้นผิวตัวดูดซับ

4. ขั้นตอนการดูดซับ (Adsorption) หลังจากผ่านขั้นตอนทั้งหมด กระบวนการดูดซับจะสร้างพันธะขึ้นระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ ซึ่งหากเป็นการดูดซับทางกายภาพ ขั้นตอนนี้จะเกิดอย่างรวดเร็ว แต่ถ้าเป็นกระบวนการดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption) กระบวนการนี้จะเกิดขึ้นช้ากว่า ดังนั้น ขั้นตอนนี้จึงเป็นขั้นตอนที่กำหนดกระบวนการดูดซับ

สมการจลนพลศาสตร์ของการดูดซับที่นิยมใช้ในการศึกษา มี 3 สมการ ดังนี้

2.6.2.1 สมการอัตราเร็วปฏิกิริยาเทียมอันดับที่หนึ่ง (Pseudo First Order)

สมการอัตราเร็วปฏิกิริยาเทียมอันดับที่หนึ่ง จะอธิบายถึงกระบวนการจลนพลศาสตร์ของกระบวนการดูดซับที่เกิดขึ้นระหว่างตัวดูดซับ (ของแข็ง) และ สารละลาย (ของเหลว) โดยสามารถคำนวณจากสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาเทียมอันดับที่หนึ่ง ดังสมการที่ (14)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (14)$$

เมื่อ k_1 คือ ค่าคงที่สำหรับอัตราเร็วปฏิกิริยาเทียมอันดับที่หนึ่ง (L/min)

q_t คือ ค่าการดูดซับของตัวดูดซับ ณ เวลาหนึ่ง ๆ (mg/g)

q_e คือ ค่าการดูดซับของตัวดูดซับ ณ สภาวะสมดุล (mg/g)

t คือ เวลาที่ใช้ในการดูดซับ (min)

เมื่อ integrate สมการ (14) จะได้สมการดังสมการที่ (15)

$$\ln \frac{q_e}{q_e - q_t} = k_1 t \quad (15)$$

จากสมการ (15) สามารถจัดรูปเป็นสมการเชิงเส้นได้ดังสมการที่ (16)

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (16)$$

เมื่อ plot ความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(q_e - q_t)$ กับ t จะได้กราฟที่มีความชันเป็น $-k_1/2.303$ และ intercept เป็น $\log q_e$

2.6.2.2 สมการอัตราเร็วปฏิกิริยาเทียมอันดับที่สอง (Pseudo Second Order)

สมการอัตราเร็วปฏิกิริยาเทียมอันดับที่สอง Ho (2004) ได้กล่าวว่า จลนพลศาสตร์ของการดูดซับที่เกิดจากกระบวนการดูดซับทางเคมีเกี่ยวข้องกับแรงที่แบ่งปันหรือแรงที่แลกเปลี่ยนกัน

ของอเล็กตรอนระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ โดยสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาเทียมอันดับที่สอง
คำนวณจากสมการที่ (17)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (17)$$

เมื่อ k คือ ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเทียมอันดับที่สอง (g/mg.min)

q_t คือ ค่าการดูดซับของตัวดูดซับ ณ เวลาหนึ่ง ๆ (mg/g)

q_e คือ ค่าการดูดซับของตัวดูดซับ ณ สภาวะสมดุล (mg/g)

t คือ เวลาที่ใช้ในการดูดซับ (min)

เมื่อ integrate สมการ (17) โดยกำหนดขอบเขตตั้งแต่ $t = 0$ ถึง $t = t$ และ $q_t = 0$
ถึง $q_t = q_t$ จะได้สมการที่ (18)

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_t} - k_2 t \quad (18)$$

จากสมการ (18) สามารถจัดรูปเป็นสมการเชิงเส้นได้ ดังสมการที่ (19)

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (19)$$

เมื่อ plot ความสัมพันธ์ระหว่าง $1/q_t$ กับ t จะได้กราฟที่มีความชันเป็น $1/q_e$ และ
intercept เป็น $1/k_2 q_e^2$

2.6.2.3 การแพร่ภายในรูพรุน (Intraparticle diffusion)

จลนพลศาสตร์การดูดซับนอกจากจะสอดคล้องกับสมการจลนพลศาสตร์การดูดซับ
ที่ผิวตัวดูดซับแล้ว จลนพลศาสตร์การดูดซับอาจจะสอดคล้องกับการแพร่ภายในรูพรุนด้วย ดังนั้น
สมการการแพร่ภายในรูพรุนจึงเป็นอีกสมการหนึ่งที่ถูกใช้ในการทำนายจลนพลศาสตร์การดูดซับ
สมการการแพร่ภายในรูพรุนของ Weber และ Mos สามารถเขียนอยู่ในรูปสมการเชิงเส้นได้ดังสมการ
ที่ (20)

$$q_t = k_i t^{0.5} + C \quad (20)$$

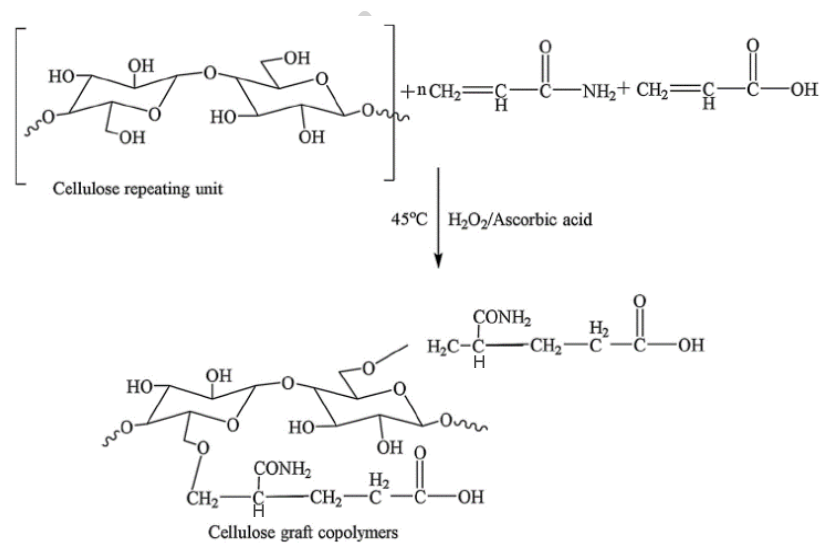
โดยที่ k คือ ค่าคงที่อัตราเร็วในการดูดซับของการแพร่ภายในรูพรุน (mg/g.min)

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง q_t กับ $t^{0.5}$ จะได้ความชันของกราฟเท่ากับ k_i และจุดตัด
แกน y เท่ากับ C ซึ่งค่า C จะบอกถึงผลกระทบที่เกิดจากความหนาของชั้นฟิล์ม โดยยิ่งค่า C มาก
ผลกระทบที่เกิดจากความหนาของชั้นฟิล์มยิ่งมาก

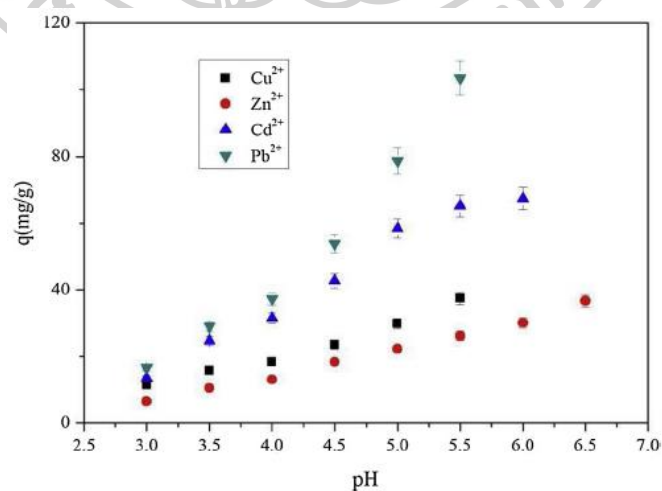
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (Review of related literature)

จากงานวิจัยของ Ashish Guleriaa, Garima Kumarib, Eder C. Limac และคณะ [1] เรื่อง Cellulose-g-poly-(acrylamide-co-acrylic acid) polymeric bio-adsorbent for the removal of toxic inorganic pollutants from wastewaters ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้นำสารชีวมวลที่เป็นเซลลูโลสจากต้นกระเจี๊ยบมาทำการปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชัน ผ่านปฏิกิริยา Graft copolymerization ด้วย Acrylamide และ Acrylic acid monomer โดยใช้ Hydrogen peroxide และ Ascorbic acid เป็น Redox initiator จนได้เป็น Cellulose graft copolymer absorbent (รูปที่ 2.16) ที่ใช้เป็นตัวดูดซับแบบใหม่ในการกำจัดมลพิษจำพวกสารอนินทรีย์ที่เป็นพิษออกจากน้ำเสีย โดย cellulose graft copolymer ที่เตรียมได้นี้จะถูกพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้เทคนิค FT-IR, XRD, TGA และ SEM-EDX จากนั้นนำตัวดูดซับที่สังเคราะห์ได้นี้ไปทำการศึกษาความสามารถในการดูดซับไอออน Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} และ Cd^{2+} ออกจากระบบน้ำเสีย แล้วทำการศึกษาพารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อกระบวนการดูดซับ ได้แก่ ค่า pH (รูปที่ 2.17), ระยะเวลาสัมผัส (contact time), อุณหภูมิ (temperature) และความเข้มข้นของไอออนโลหะ (metallic ions concentration) เพื่อหาสภาวะการใช้งานที่เหมาะสมที่สุดของตัวดูดซับนี้ จากนั้นทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูดซับไอออนโลหะ (Kinetics of adsorption) รวมทั้งศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับ (Adsorption isotherm) ด้วยแบบจำลองของ Langmuir, Freundlich และ Liu model เพื่อศึกษากลไกการดูดซับเพิ่มเติมด้วย ซึ่งจากผลการทดสอบ FTIR ของ Cellulose graft copolymer adsorbent เปรียบเทียบกับเซลลูโลสที่ยังไม่ผ่านการปรับปรุง พบว่าปรากฏ peak เพิ่มเติมของหมู่ Acrylic acid และ Amide ที่ wavenumber 1740 และ 1670 cm^{-1} ตามลำดับ ซึ่งยืนยันได้ว่าเซลลูโลสถูกกราฟต์ด้วย Vinyl monomer ทั้งสองชนิดนี้ สำหรับผลการทดสอบ TGA พบว่าตัวดูดซับที่สังเคราะห์ได้นี้มีเสถียรภาพทางความร้อนที่สูง เนื่องจากเกิดโครงสร้างที่เชื่อมขวางกันบนเซลลูโลสซึ่งเป็นเสมือนฉนวนความร้อนบนพื้นผิว สำหรับผลการทดลอง XRD พบว่า Crystallinity index หลังจากทำการกราฟต์เซลลูโลสลดลง และเมื่อพิจารณาผลการทดสอบ SEM พบว่าตัวดูดซับจาก Cellulose graft copolymer ก่อนการดูดซับมีพื้นผิวที่ขรุขระ และตัวดูดซับที่ผ่านการดูดซับไอออนแล้วมีพื้นผิวที่ขรุขระและเกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนกันมากขึ้น จากนั้นเมื่อทำการศึกษาพารามิเตอร์ต่างๆ ที่ส่งผลต่อกระบวนการดูดซับ พบว่าสภาวะที่ดีที่สุดที่ทำให้มีเปอร์เซ็นต์การดูดซับไอออนโลหะมากที่สุด คือที่ pH ของ Adsorbate solution เป็น 5.5–6.0, ปริมาณของตัวดูดซับ 50 mg, ระยะเวลาสัมผัส (Contact time) จนถึงจุดสมดุลควรมากกว่า 49.70 min และความเข้มข้นเริ่มต้น 100 mg/L โดยการศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับ (Adsorption isotherm) พบว่า Langmuir isotherm model เหมาะสำหรับการอธิบายข้อมูลจากการทดลองที่สภาวะสมดุลมากที่สุด โดยความสามารถสูงสุดในการดูดซับไอออนโลหะหนักแบบชั้นเดียวที่คำนวณได้ (Maximum monolayer capacity ; q_m)

สำหรับ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Zn^{2+} เป็น 209.64, 101.73, 61.84 และ 55.04 mg/g ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่า Cellulose-g-poly-(acrylamide-co-acrylic acid) นั้นเป็นตัวดูดซับที่มีความสามารถในการดูดซับไอออนโลหะจำพวก Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Zn^{2+} ที่สูงเมื่อเปรียบเทียบกับเซลลูโลสที่ยังไม่ผ่านการปรับปรุง ดังนั้นจึงเป็นเหตุผลที่สนับสนุนว่า Cellulose-g-poly-(acrylamide-co-acrylic acid) ที่เป็น Graft copolymer adsorbent ซึ่งได้จากสารชีวมวลที่อุดมไปด้วยเซลลูโลสนี้สามารถนำมาใช้ในการกำจัดมลพิษจากน้ำเสียที่มีสารปนเปื้อน (Contaminated wastewaters) ได้อย่างมีประสิทธิภาพ



รูปที่ 2.16 ลำดับการเกิดปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ Cellulose graft copolymers [1]



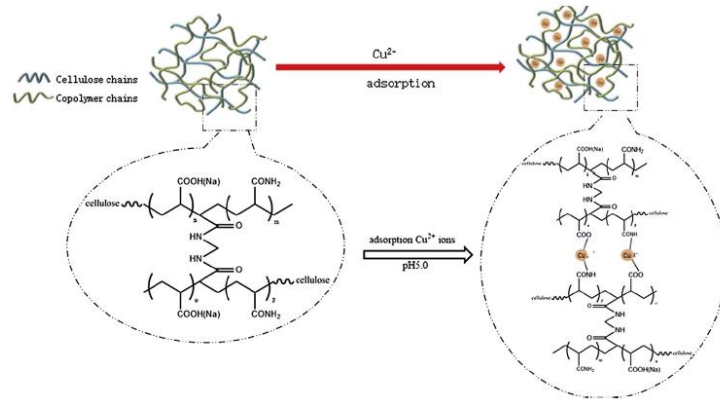
รูปที่ 2.17 ผลของ pH ต่อการกำจัดไอออนโลหะ Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} และ Pb^{2+} โดยใช้ Cellulose g-poly-(acrylamide-co-acrylic acid) [1]

จากงานวิจัยของ Binchan Zhao, Huabin Jiang, Zongkun Lin, Shaofan Xu, Jun Xie, Aiping Zhang และคณะ [2] เรื่อง Preparation of acrylamide/acrylic acid cellulose hydrogels for the adsorption of heavy metal ions ซึ่งงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์คือพัฒนา Cellulose-graft-poly (acrylic acid (AA)-co-acrylamide (AM)) hydrogel สำหรับใช้ดูดซับ ไอออนของโลหะหนัก โดยการผสมและทำให้เกิดการเชื่อมขวาง (Crosslinking) กับ Acrylamide และ Acrylic acid monomer โดยในการสังเคราะห์ MCC-g-poly (AA-co-AM) hydrogels จะเริ่มด้วยการนำ Microcrystalline cellulose (MCC) 1.5 g กระจายตัวในน้ำกลั่น 30 mL ภายในขวด สามคอ แล้วกวนที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นจึงทำการเติม Ammonium persulfate (APS) 0.3 g ลงไปในสารละลาย และค่อยๆเติมสารละลายผสม (the neutralization degree of AA 9 mL was 80%, AM 0.3 g และ N,N'-methylene bis acrylamide (MBA : สารเชื่อมขวาง) 0.1 g) ลงไปอย่างช้า ๆ พร้อมกับทำการกวนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดการ Polymerization อย่างสมบูรณ์ (รูปที่ 2.18) แล้วนำไฮโดรเจลที่เตรียมได้นี้ไปพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้เทคนิค FT-IR, XRD, TGA และ SEM-EDX จากนั้นนำไฮโดรเจลที่เตรียมได้นี้ไปทำการศึกษาความสามารถในการดูดซับไอออน Cu (II), Pb (II) และ Cd (II) แล้วทำการศึกษา พารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อกระบวนการดูดซับ เช่น อัตราส่วนของสารตั้งต้น (ratios of reactants), ค่า pH ของสารละลาย (solution pH) และผลกระทบของความแข็งแรงของไอออนิก (effects of ionic strength) เป็นต้น พร้อมทั้งทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูดซับ, ไอโซเทอร์มของการดูดซับด้วยแบบจำลอง Langmuir, Freundlich, Temkin และ Dubinin-Radushkevich isotherm model แล้วศึกษาความสามารถในการคายซับและการนำกลับมาใช้ซ้ำของไฮโดรเจลนี้ด้วย ซึ่งจากผลการทดสอบ FTIR เพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์และคุณสมบัติทางกายภาพ-เคมีของไฮโดรเจลที่สังเคราะห์ได้นี้ สามารถยืนยันได้ว่ามี การ Grafting ของ Acrylate และ Acrylamide monomers เกิดขึ้นกับเซลลูโลสเริ่มต้น สำหรับผลการทดลอง SEM แสดงให้เห็นว่าพื้นผิวของไฮโดรเจลที่สังเคราะห์ได้ใหม่นี้มีลักษณะที่หยาบ, ขรุขระไม่สม่ำเสมอ, ไม่เป็นระเบียบ และมีรูพรุน นอกจากนี้เมื่อพิจารณาผลการทดสอบ TGA พบว่าไฮโดรเจลที่สังเคราะห์ได้ใหม่นี้มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ ดีรวมทั้งเมื่อศึกษาคุณสมบัติของไฮโดรเจลนี้พบว่าความสามารถสูงสุดในการดูดซับไอออนโลหะ Cu (II), Pb (II) และ Cd (II) ในสารละลายเป็น 157.51, 393.28 และ 289.97 mg/g ตามลำดับ ซึ่งเมื่อทำการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ (Adsorption kinetics) และไอโซเทอร์มของการดูดซับ (Adsorption isotherm) พบว่ากระบวนการดูดซับไอออนของโลหะสอดคล้องกับสมการ Pseudo-second-order rate equation และ Langmuir adsorption isotherm ตามลำดับ ซึ่งบ่งชี้ว่าหมู่ Amide และ Carboxylic acid groups เกิดการจับกับไอออนโลหะ และเกิดการก่อตัวเป็น Chelate compounds (รูปที่ 2.19) อีกทั้งยังพบว่าสารละลายที่เป็นกรดมีประสิทธิภาพในการคายซับโลหะ

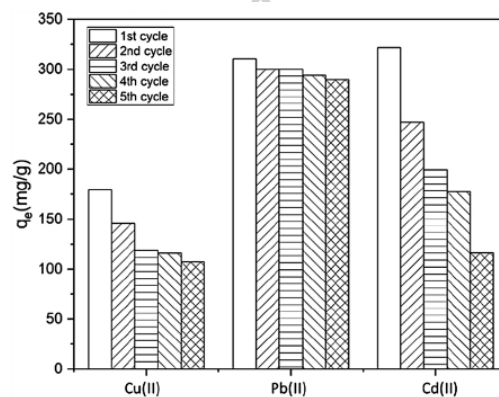
และยังพบว่าในการรีไซเคิลตัวดูดซับหลังจากการนำกลับมาใช้งานซ้ำรอบที่ห้าแล้ว ความสามารถในการดูดซับไอออนโลหะของไฮโดรเจลนี้ยังคงสูงอยู่ (รูปที่ 2.20) แสดงว่าไฮโดรเจลที่สังเคราะห์ขึ้นใหม่นี้สามารถใช้กำจัดไอออนโลหะหนักที่มีปริมาณมากในน้ำเสียได้อย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งกระบวนการดูดซับเหล่านี้ถูกควบคุมโดยกลไกการแลกเปลี่ยนไอออน (ion-exchange mechanism)



รูปที่ 2.18 แสดงลำดับการเกิดปฏิกิริยาของการสังเคราะห์หัวดูดซับชีวภาพ (MCC-g-(AA-co-AM)) [2]



รูปที่ 2.19 กลไกการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange mechanism) ของ MCC-g-(AA-co-AM) [2]



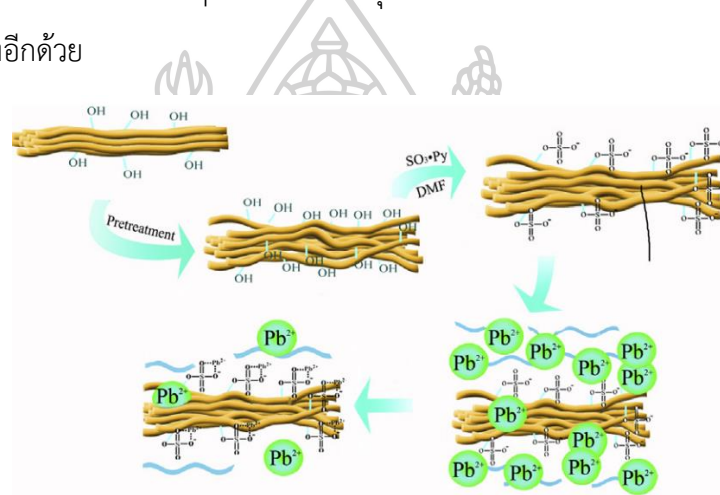
รูปที่ 2.20 แสดงความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่ของ MCC-g-(AA-co-AM) [2]

จากงานวิจัยของ Erol Pehlivan, Turkan Altun และคณะ [4] เรื่อง The study of various parameters affecting the ion exchange of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} from aqueous solution on Dowex 50W synthetic resin ซึ่งได้ทำการศึกษากำหนดเรซินสังเคราะห์ Dowex 50W ที่มี Matrix เป็น styrene divinylbenzene และมี Active group เป็น sulfonate groups มาใช้ในการดูดจับไอออนของ Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} และ Pb^{2+} แล้วทำการเปรียบเทียบกับ Amberlite IR-120 resin [39] ที่มีขายในเชิงพาณิชย์ รวมทั้งพิจารณาความสามารถในการเลือกจับไอออนโลหะแต่ละชนิด (Selectivity) บนเรซินนี้ ซึ่งในการศึกษาพบว่าพฤติกรรมแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะหนักทั้ง 5 ชนิดบนเรซิน Dowex 50W ขึ้นอยู่กับค่า pH, อุณหภูมิ, ระยะเวลาสัมผัส และปริมาณของตัวถูกดูดจับ โดยความสามารถในการเลือกจับไอออนโลหะแต่ละชนิด (Selectivity) บนเรซินนี้ คือ $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ ซึ่งแสดงให้เห็นว่า Selectivity ของ $-\text{SO}_3\text{H}$ group บนเรซินจะเพิ่มขึ้นตาม atomic number, ionic radius และ degree of ionization ของไอออนโลหะหนักที่ถูกแลกเปลี่ยนไอออน นอกจากนี้เมื่อทำการศึกษา Adsorption isotherm พบว่าแบบจำลองของ Langmuir มีความสอดคล้องกับผลการทดลองมากที่สุด

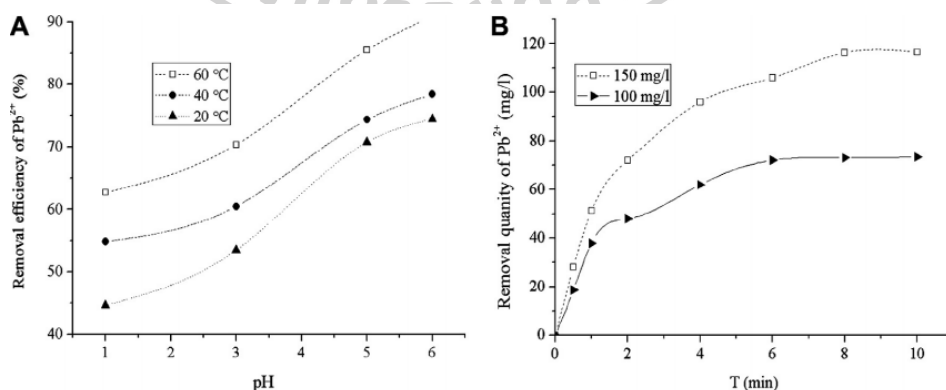
จากงานวิจัยของ Serpil Edebalı, Erol Pehlivan และคณะ [5] เรื่อง Evaluation of chelate and cation exchange resins to remove copper ions ซึ่งได้ทำการศึกษาการใช้ Chelating resins ที่มีหมู่ Active group แตกต่างกัน 2 ชนิด ได้แก่ Bispicolylamine และ Iminodiacetate (Dow XUS43578, Diaion CR11) สำหรับใช้ในการกำจัดไอออนของโลหะ Cu^{2+} ออกจากสารละลาย แล้วทำการเปรียบเทียบกับการใช้ Strong acid cation exchangers อีก 2 ชนิด ที่มีหมู่ Active group เป็น Sulfonate groups (Dowex HCR--W2, Purolite C160) ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าเรซิน Dow XUS43578, Diaion CR11, Dowex HCR--W2 และ Purolite C160 มีความสามารถในการดูดซับไอออน Cu^{2+} สูงสุดที่สภาวะสมดุลเป็น 166 mg/g, 167 mg/g, 166 mg/g และ 165 mg/g ตามลำดับ ทั้งนี้การดูดซับไอออนของโลหะนี้เกิดจากการเกิด Chelation ระหว่าง Cu^{2+} กับ amine, carboxylic acid groups หรือ Sulfonate groups นอกจากนี้เมื่อทำการศึกษา Adsorption isotherm พบว่าแบบจำลองของ Langmuir isotherm มีความสอดคล้องกับผลการทดลองมากที่สุด

จากงานวิจัยของ Cuihua Dong, Haiguang Zhang, Zhiqiang Pang, Yu Liu, Fulong Zhang และคณะ [6] เรื่อง Sulfonated modification of cotton linter and its application as adsorbent for high-efficiency removal of lead(II) in effluent ซึ่งในงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์คือทำการปรับปรุงฝ้ายใยสั้น (Cotton linter) ด้วยการทำให้ Sulfonation เพื่อใช้เป็นตัวดูดซับไอออนโลหะของ Pb^{2+} ออกจากน้ำทิ้ง โดยเริ่มจากการสังเคราะห์ Sulfonated cotton linter (SCL) ดังรูปที่ 2.21 ซึ่งทำได้โดยทำ Pretreatment ฝ้ายใยสั้น (Cotton linter) ด้วย 40% Sulfuric acid ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 6 ชั่วโมง แล้วนำไปล้างด้วยน้ำกลั่นและทำให้แห้ง จากนั้นนำ Treated cotton linter ไปทำให้กระจายตัวใน N,N-dimethylformamide แล้วทำการกวนที่อุณหภูมิ 40 °C เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นจึงทำการเติม Sulfur trioxide pyridine complex ($\text{SO}_3\text{-Py}$) ลงไปในสารละลาย และทำการกวนต่อเป็นเวลา 3 ชั่วโมงจนสิ้นสุดปฏิกิริยา แล้วทำให้สารละลายเป็นกลางโดยใช้ solid sodium hydroxide จากนั้นนำไปกรองและล้างด้วย 95% ethyl alcohol สุดท้ายคือนำ SCL ที่ได้จากการสังเคราะห์ไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 40 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง แล้วนำไปศึกษาประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนโลหะ Pb^{2+} ในสารละลาย รวมทั้งศึกษา Adsorption isotherm, kinetic และ thermodynamic ของการดูดซับด้วย ซึ่งพบว่า Sulfonated cotton linter (SCL) มีความสามารถในการดูดซับ Pb^{2+} ที่สูงมากกว่า 85% ที่ความเข้มข้นต่ำ (<20 mg/L) โดยความสามารถในการดูดซับ Pb^{2+} บน SCL จะเพิ่มขึ้นเมื่อ pH, อุณหภูมิ และความเข้มข้นเริ่มต้นของ

Pb^{2+} มีค่าเพิ่มขึ้นด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2.22 ทั้งนี้กระบวนการดูดซับจะเข้าสู่สมดุลการดูดซับภายใน 8 นาที ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วย Pseudo-second-order kinetic model และ Adsorption isotherm ที่สอดคล้องกับการทดลองนี้คือ Temkin isotherm mode ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการดูดซับ Pb^{2+} บน SCL นั้นเป็นการดูดซับเชิงเคมี (Chemical adsorption) นอกจากนี้ยังพบว่ากระบวนการดูดซับของ Pb^{2+} บน SCL นี้ไม่สามารถเกิดขึ้นเองได้ (Non-spontaneous) และเป็นกระบวนการดูดซับความร้อน (Endothermic) ซึ่งพิจารณาได้จากค่า Gibbs free energy และ enthalpy โดยเมื่อเปรียบเทียบตัวดูดซับที่เตรียมได้กับถ่านกัมมันต์ ดังตารางที่ 2.5 พบว่า SCL สามารถเตรียมได้ง่าย และไม่ต้องใช้เทคโนโลยีพิเศษใด ๆ อีกทั้งยังมีต้นทุนที่ต่ำและมีประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนของโลหะ Pb^{2+} ที่สูงอีกด้วย



รูปที่ 2.21 ปฏิกริยาการสังเคราะห์ Sulfonated Cellulose (SC) สำหรับใช้ในการดูดซับไอออนโลหะหนัก [6]



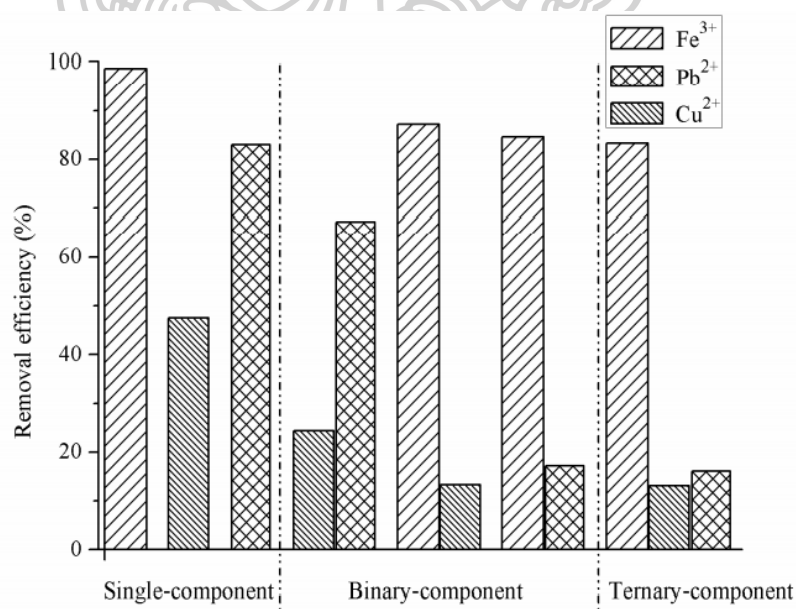
รูปที่ 2.22 ผลของสภาวะต่อการดูดซับ Pb^{2+} ของ SCL A) ผลของ pH และ B) ผลของระยะเวลาในการสัมผัส [6]

ตารางที่ 2.5 การเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับไอออนโลหะ Pb^{2+} ของตัวดูดซับต่าง ๆ [6]

Adsorbent	Temperature (°C)	B	References
MWCNTs/ Fe_3O_4	30	9.132	Ji et al. (2012)
MWCNTs/ $Fe_3O_4-NH_2$	30	16.15	Ji et al. (2012)
Bael tree leaf powder	30	0.328	Senthil Kumar and Gayathri (2009)
Sewage irrigation soil	25	0.956	Huang et al. (2012)
Termite mound	25	1.567	Abdus-Salam and Itiola (2012)
Activated carbon	25	21.10	Wang et al. (2010)
<i>Mentha piperita</i> carbon	30	21.706	Ahmad and Haseeb (2013)
Duckweed	30	11.58	Dhabab (2012)
Nile rose plant	20	16.78	Abdel-Ghani and Elchaghaby (2007)
SCL	20	28.111	This paper

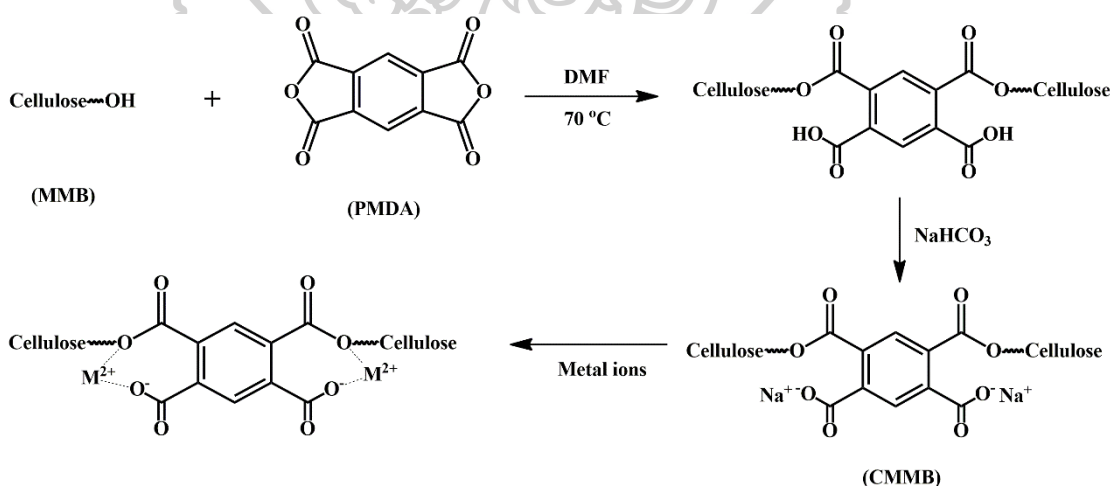
จากงานวิจัยของ Cuihua Dong และคณะ [7] เรื่อง Efficient and Selective Adsorption of Multi-metal Ions Using Sulfonated Cellulose as Adsorbent ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ Sulfonated Cellulose (SC) ผ่านกระบวนการ Sulfonation ของ Cellulose (รูปที่ 2.21) เพื่อใช้ในการศึกษาการแข่งขันหรือความสามารถในการดูดซับไอออนโลหะหลายชนิดในสารละลาย (Multi-metal ions) โดยในการสังเคราะห์ Sulfonated Cellulose (SC) สามารถทำได้โดยนำ Microcrystalline cellulose (MCC) ไปทำให้กระจายตัวใน N, N-dimethylformamide (DMF) แล้วทำการกวน (stirring) ด้วยความเร็ว 800 rpm ที่อุณหภูมิ 40 °C เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเติม Sulphur trioxide pyridine complex (SO_3-Py) ลงไปในสารละลายและทำการกวนต่ออย่างต่อเนื่องจนสิ้นสุดปฏิกิริยาแล้วนำไปกรองด้วย ash-free filter paper บน Buchner funnel และล้างด้วย ethyl alcohol สุดท้ายนำ Sulfonated Cellulose (SC) ที่สังเคราะห์ได้ไปทำการอบที่อุณหภูมิ 40 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง และนำไปทำการพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้เทคนิค FTIR, XRD และ TGA ซึ่งพบว่าการสังเคราะห์ Sulfonated Cellulose (SC) ทำให้ปริมาณความเป็นผลึกและเสถียรภาพทางความร้อนของ cellulose ลดลง จากนั้นทำการทดลองดูดซับไอออนของโลหะหนักโดยใช้เรซินสังเคราะห์ Sulfonated Cellulose (SC) เพื่อวัดประสิทธิภาพการดูดซับไอออนของโลหะหนัก Fe^{3+} , Pb^{2+} และ Cu^{2+} ในสารละลายที่มี Single component, Binary component และ Ternary component รวมทั้งทำการศึกษาปัจจัยหรืออิทธิพลต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อการดูดซับไอออนของ

โลหะหนัก ซึ่งพบว่าหากทำการเพิ่มค่า pH ในช่วง 1-6, ปริมาณตัวดูดซับ และ อุณหภูมิในการดูดซับ จะส่งผลให้ประสิทธิภาพการดูดซับไอออนของโลหะหนักเพิ่มสูงขึ้นตามไปด้วย แต่หากทำการเพิ่มความเข้มข้นของไอออนของโลหะหนักจะพบว่าประสิทธิภาพการดูดซับจะมีค่าลดลง นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อระยะเวลาสัมผัสมากขึ้นประสิทธิภาพของการดูดซับไอออนของโลหะหนักมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยและ Sulfonated Cellulose (SC) สามารถเข้าสู่สมดุลการดูดซับได้ภายใน 2 นาที และสำหรับการทดสอบการดูดซับไอออนของโลหะหนักใน Multi component solution พบว่า Sulfonated Cellulose (SC) ที่สังเคราะห์ได้มีความสามารถในการเลือกจับ (Selectively) หรือ กำจัด Fe^{3+} , Pb^{2+} และ Cu^{2+} ได้อย่างดี ดังแสดงในรูปที่ 2.23 สุดท้ายเมื่อนำเรซินมาทำการ Regenerate โดยใช้ HCl, HNO_3 , และ Na_2EDTA พบว่าประสิทธิภาพการ Regenerate เป็นไปดังนี้ $\text{Na}_2\text{EDTA} > \text{HNO}_3 > \text{HCl}$ โดยเมื่อนำเรซินที่ผ่านการ Regenerate มาทำการดูดซับไอออนซ้ำพบว่า ประสิทธิภาพการดูดซับไอออนยังคงมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับเรซินที่ยังไม่ผ่านการดูดซับ ซึ่งจากการทดลองต่าง ๆ จะเห็นได้ว่า Sulfonated Cellulose (SC) จัดเป็นตัวดูดซับที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมที่ผลิตมาจากวัสดุที่ทดแทนได้ เพราะมันสามารถนำมา Regenerate ได้ด้วยกรด หรือ Chelating liquors นอกจากนี้กลไกการดูดซับยังแสดงให้เห็นว่า Sulfonic groups นั้นมีบทบาทหลักในกระบวนการดูดซับนี้



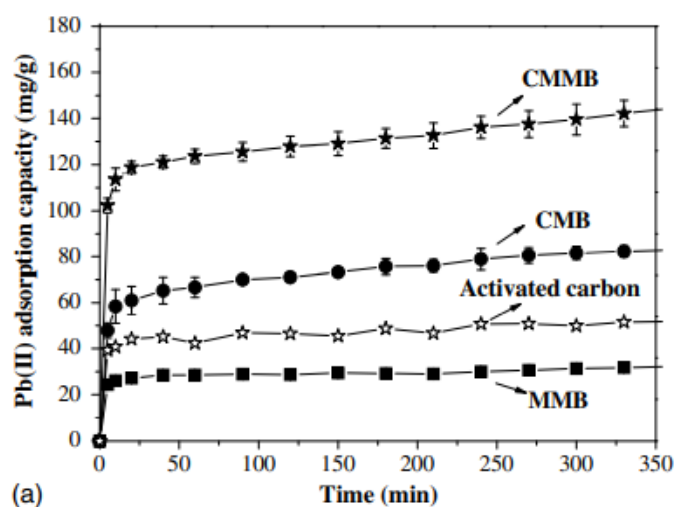
รูปที่ 2.23 การกำจัดไอออนของโลหะออกจาก single, binary, ternary mixture โดยใช้ Sulfonated Cellulose (SC) [7]

จากงานวิจัยของ Haier Chen และคณะ [8] เรื่อง Adsorption of Pb(II) from Aqueous Solution by Mercerized Moso Bamboo Chemically Modified with Pyromellitic Dianhydride ได้ทำการศึกษาการเตรียมตัวดูดซับชนิดใหม่จากการปรับปรุงโครงสร้างทางเคมีของไม้โมโซ (modified moso bamboo, CMMB) สำหรับใช้ในการกำจัดโลหะ Pb(II) ออกจากสารละลาย ซึ่งเตรียมได้ด้วยการทำ twice-mercerized moso bamboo (MMB) แล้วใช้ Pyromellitic dianhydride (PMDA) เป็น modifying agent ดังแสดงในรูปที่ 2.24 จากนั้นนำตัวดูดซับ CMMB ที่สังเคราะห์ได้ไปทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค SEM, XRD และ FTIR แล้วทำการทดลองการดูดซับไอออนโลหะของ Pb(II) แบบ Batch ซึ่งพบว่าระยะเวลาในการสัมผัส (Contact time), ค่า pH ของสารละลาย และปริมาณของตัวดูดซับ ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับ รวมทั้งเมื่อทำการศึกษา Adsorption kinetic และ Adsorption isotherm พบว่าผลการทดลองสอดคล้องกับแบบจำลอง Pseudo-second-order model และ Langmuir isotherm model ตามลำดับ อีกทั้งยังพบว่า CMMB ที่สังเคราะห์ได้มีความสามารถสูงสุดในการดูดซับโลหะ Pb(II) ได้มากกว่า Activated carbon ประมาณ 2.7 เท่า ดังแสดงในรูปที่ 2.25 นอกจากนี้ในการวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกพบว่าการกำจัดไอออนโลหะ Pb(II) โดยใช้ตัวดูดซับ CMMB เป็นกระบวนการดูดความร้อน และสามารถเกิดขึ้นเองได้ สำหรับการศึกษาการนำตัวดูดซับ CMMB กลับมาใช้ใหม่ พบว่าตัวดูดซับนี้ยังคงมีประสิทธิภาพในการดูดซับที่สูง



รูปที่ 2.24 การสังเคราะห์ตัวดูดซับ modified moso bamboo (CMMB)

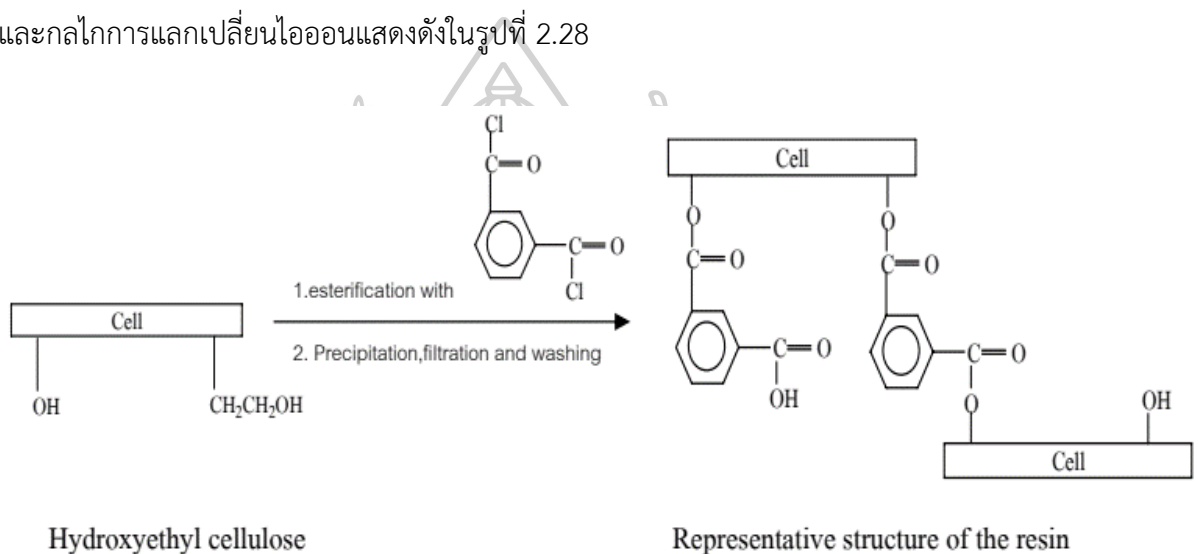
และกลไกการดูดซับไอออนโลหะ Pb(II) บน CMMB [8]



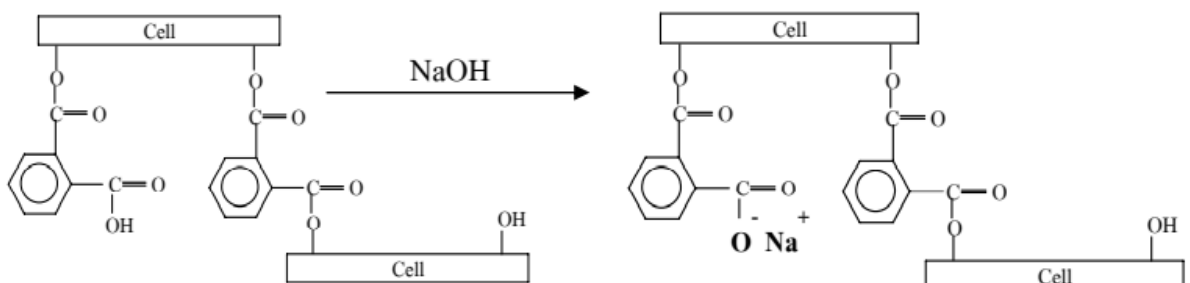
รูปที่ 2.25 ผลของระยะเวลา (contact time) ที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับไอออนโลหะ Pb(II) บน MMB, CMB, CMMB และ Activated carbon [8]

จากงานวิจัยของพอตาและคณะ [11] เรื่องการกำจัดโลหะหนักออกจากสารละลายโดยใช้สารแลกเปลี่ยนไอออนที่ผลิตจาก Hydroxyethyl cellulose ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์อนุพันธ์ของเซลลูโลสและพิสูจน์เอกลักษณ์ของอนุพันธ์เซลลูโลสที่มีสมบัติเป็นสารแลกเปลี่ยนไอออน และใช้สำหรับกำจัดไอออนของโลหะหนักบางชนิดออกจากสารละลายในน้ำ โดยสารแลกเปลี่ยนไอออนนี้จะเตรียมผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification) ของสารตั้งต้นคือ Hydroxyethyl cellulose กับ ตัวทำปฏิกิริยา ได้แก่ Phthaloyl chloride หรือ Isophthaloyl chloride (รูปที่ 2.26) หรือ Terephthaloyl chloride ซึ่งมีอัตราส่วนโดยน้ำหนักของสารตั้งต้นต่อตัวทำปฏิกิริยาเป็น 1:1, 1:2 และ 1:3 จากนั้นนำเรซินที่ได้ไปทำให้เป็นกลางด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.01 M แล้วทำให้แห้ง (ดังแสดงในรูปที่ 2.27) และนำไปทดลองจับไอออนของทองแดง (Cu^{2+}), ตะกั่ว (Pb^{2+}), โคบอลต์ (Co^{2+}), สังกะสี (Zn^{2+}), นิกเกิล (Ni^{2+}) และ แคดเมียม (Cd^{2+}) จากสารละลายในน้ำโดยใช้กระบวนการแบบกะ ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าเรซินสามารถดูดซับไอออนของทองแดง, ตะกั่ว และโคบอลต์ได้มากกว่าร้อยละ 90 ในการทดลองใช้เรซินที่สังเคราะห์ได้แต่ละชนิดหนัก 0.2 กรัม ไปใช้จับเกลือโลหะหนักแต่ละชนิดซึ่งมีความเข้มข้นเป็น 100 ส่วนในล้านส่วน ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยจากการศึกษาถึงอิทธิพลต่าง ๆ ที่มีผลต่อการแลกเปลี่ยนไอออน พบว่าอิทธิพลของเวลา, อุณหภูมิ, ปริมาณเรซิน, ปริมาณไอออนของโลหะหนัก และค่า pH มีอิทธิพลอย่างมากต่อการแลกเปลี่ยนไอออนของเรซิน ส่วนอิทธิพลของอัตราการกวน และช่วงเวลาในการรอให้เรซินบวมตัวนั้นไม่มีอิทธิพลมากนักต่อการแลกเปลี่ยนไอออนของเรซิน นอกจากนี้ยังได้ศึกษาการนำสารแลกเปลี่ยนไอออนที่ใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่โดยการล้างเรซินที่ใช้แล้วด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก

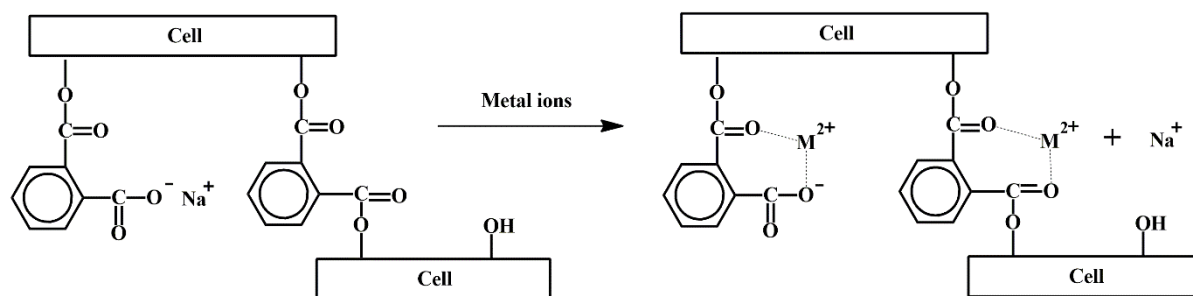
0.2 N และตามด้วยการทำให้เรซินเป็นกลางด้วยสารละลาย NaOH และนำเรซินมาทดสอบการดูดจับใหม่ พบว่าเรซินยังคงมีประสิทธิภาพในการดูดจับที่สูงอยู่ และมีปริมาณในการสูญเสียเรซินน้อยมากจากการล้างเรซินในแต่ละครั้ง นอกจากนี้จากการศึกษาเปรียบเทียบการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างแบบ Batch process กับ Column process พบว่าประสิทธิภาพการแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะหนักแบบ Column Process นั้นต่ำกว่าแบบ Batch Process แต่ก็ไม่แตกต่างกันมากนัก ดังนั้นจึงเป็นเหตุผลที่สนับสนุนการนำเรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออนจากอนุพันธ์ของ Hydroxyethyl cellulose ไปใช้ประโยชน์ในการกำจัดโลหะหนักบางชนิดออกจากน้ำเสียของโรงงานอุตสาหกรรมได้ และกลไกการแลกเปลี่ยนไอออนแสดงดังในรูปที่ 2.28



รูปที่ 2.26 ปฏิกิริยาการเกิด Ion exchange resin ระหว่าง Hydroxyethyl cellulose กับ Isophthaloyl chloride [11]



รูปที่ 2.27 การแทนที่โปรตอนที่ทำแทนที่ -OH ของหมู่ carboxylic acid อิสระด้วย Na⁺ ก่อนการทดสอบการดูดจับไอออนของโลหะหนัก [11]



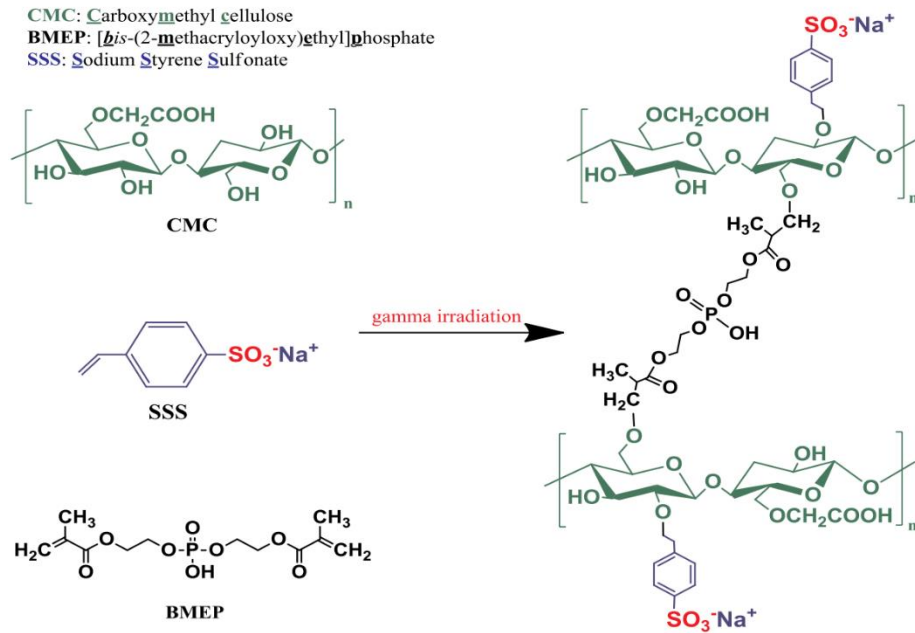
รูปที่ 2.28 การแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะหนักกับไอออน Na^+ ของ Ion exchange resin ที่ผลิตจาก Hydroxyethyl cellulose [11]

จากงานวิจัยของ Tran Thu Hong, Hirotaka Okabe, Yoshiki Hidaka, Brian A. Omondi, Kazuhiro Hara และคณะ [40] เรื่อง Radiation induced modified CMC-based hydrogel with enhanced reusability for heavy metal ions adsorption ซึ่งงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาเพื่อจะแก้ไขปัญหาโลหะหนักที่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมโดยการสร้างตัวดูดซับไฮโดรเจลชนิดใหม่ที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ด้วยการปรับปรุง Carboxymethyl cellulose (CMC) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพที่ประกอบด้วยหมู่ที่มีความชอบน้ำจำนวนมาก อีกทั้งยังมีความสามารถในการสลายตัวทางชีวภาพจึงทำให้เหมาะสำหรับการนำมาสังเคราะห์เป็นไฮโดรเจล แต่พบว่าปัจจุบันไฮโดรเจลที่ได้จาก CMC ยังคงมีคุณสมบัติด้านความยืดหยุ่นที่ไม่ดี ส่งผลให้ไม่เหมาะต่อการนำไปใช้งานในบางด้าน รวมถึงการนำไปใช้งานด้านการดูดซับโลหะหนักซึ่งไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้หลังจากการดูดซับ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงทำการปรับปรุงคุณสมบัติของไฮโดรเจลที่ได้จาก CMC โดยใช้กระบวนการฉายรังสีแกมมาเพื่อเหนี่ยวนำให้เกิดการ Grafting และ Co-polymerization (γ -irradiation induced grafting and co-polymerization) และใช้มอนอเมอร์สองชนิด ได้แก่ Sodium Styrene Sulfonate (SSS) และ Bis [2- (Methacryloyloxy) Ethyl] Phosphate (BMEP)] เพื่อทำให้ไฮโดรเจลมีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น และยังคงมีความสามารถในการดูดซับโลหะหนักที่ดี โดยเริ่มทำการทดลองจากการสังเคราะห์ไฮโดรเจลด้วยการผสม CMC, SSS และ BMEP เข้าด้วยกัน โดยปรับเปลี่ยนปริมาณความเข้มข้นของ BMEP ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารเชื่อมขวาง จาก 0.0 ถึง 12.9 mol/L ดังแสดงในตารางที่ 2.6 จากนั้นนำไปฉายรังสีเพื่อทำให้เกิด Polymerization จนได้เป็นไฮโดรเจล ที่เรียกว่า “CBS hydrogel” (รูปที่ 2.29) แล้วล้างด้วยน้ำกลั่น ก่อนนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR, SEM, EDS และทดสอบการบวมตัว รวมถึงการทดสอบสมบัติเชิงกลในด้านการรับแรงกดอัด (Young's modulus และ Poisson's ratio) และสุดท้ายคือการตรวจสอบความสามารถในการดูดซับไอออนโลหะในสารละลายผสมของไฮโดรเจล (CSB-hydrogel) ที่ได้จากการสังเคราะห์ พร้อมทั้งทดสอบการนำกลับมาใช้ใหม่ของไฮโดรเจลนี้ด้วย ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าไฮโดรเจลที่ดีที่สุดคือ

CMC, SSS และ BMEP เข้มข้น 2.6 mol/L (CSB2.6) โดยปริมาณแกมมาที่เหมาะสมที่สุดที่จะทำให้ได้ CSB hydrogel ซึ่งมีสัดส่วนเจล 40% และอัตราส่วนการบวมตัว 500 g/g และยังคงความสามารถดูดซับโลหะที่ดี คือ 40 kGy นอกจากนี้ไฮโดรเจลนี้ยังมีความแข็งแรงทางกลที่สูงขึ้นด้วย Compressive modulus 3.4 (kPa) และ Poisson's ratio 0.45 อีกทั้งจากศึกษาการดูดซับไอออนโลหะโดยใช้เทคนิค ICP-MS ยังพบว่า CSB-hydrogel ที่ได้นี้มีประสิทธิภาพสูงในการดูดซับไอออนโลหะในสารละลายได้หลายชนิด โดยเฉพาะนิกเกิล (Ni^{2+}) ที่ดูดซับได้มากกว่า 70% และแนวโน้มการดูดซับของ CSB 2.6 hydrogel สำหรับไอออนโลหะภายใต้สภาวะการแข่งขันสามารถเรียงตามลำดับได้ ดังนี้ $\text{Mo} < \text{V} < \text{Zn} < \text{Cr} < \text{Cu} < \text{Mn} < \text{Cd} < \text{Co} < \text{Ag} < \text{Ni}$ ดังแสดงในตารางที่ 2.7 และรูปที่ 2.30 โดยปัจจัยหลักที่ทำให้เกิดการดูดซับไอออนโลหะ คือ ส่วนที่มีความ Active อย่างเช่น หมู่ Sulfonate, หมู่ Phosphonate, หมู่ Carboxylate และ หมู่ Hydroxyl ซึ่งมีอยู่ในโครงสร้างของ CSB hydrogel และสามารถจับไอออนของโลหะที่ละลายในสารละลายได้ โดยหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้ได้รับการยืนยันจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR, SEM และ EDS ส่วนในการนำกลับมาใช้งานซ้ำ พบว่าไฮโดรเจลที่ถูกรับปรุงแล้วยังคงสามารถกำจัดโลหะได้สูง (~ 81%) หลังจากราดูดซับ-คายซับ 4 ครั้ง ดังนั้นตัวดูดซับ CSB อาจใช้เป็นวัสดุจับโลหะหนักที่น่าจะเป็นไปได้ในระบบบำบัดน้ำเสีย เนื่องจาก CSB-hydrogels มีประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนของโลหะสูงและยังเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมอีกด้วย

ตารางที่ 2.6 องค์ประกอบเริ่มต้นสำหรับการสังเคราะห์ CSB-hydrogels [40]

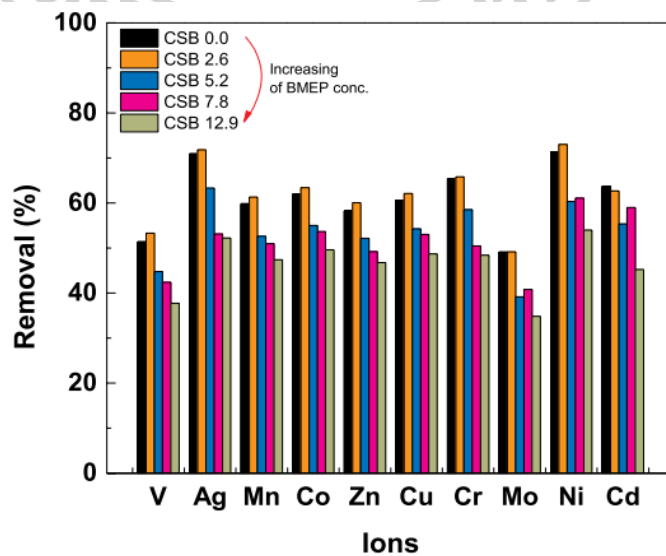
Recipe	CSB 0.0	CSB 2.6	CSB 5.2	CSB 7.8	CSB 12.9
CMC (g)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
SSS (g)	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
BMEP (g)	0.00	0.02	0.04	0.06	0.10
H ₂ O (ml)	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0



รูปที่ 2.29 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ CSB-hydrogels [40]

ตารางที่ 2.7 การเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับไอออนโลหะของ CSB-hydrogels [40]

Hydrogel code	Metal ion adsorption capacity (µg/g)									
	V (V)	Ag (I)	Mn (II)	Co (II)	Zn (II)	Cu (II)	Cr (III)	Mo (VI)	Ni (II)	Cd (II)
CSB 0.0	10.79	14.71	12.87	13.29	12.33	12.77	12.92	10.82	15.58	13.67
CSB 2.6	11.12	14.80	13.10	13.40	12.67	13.09	12.91	10.80	15.83	13.38
CSB 5.2	9.48	13.23	11.32	11.89	11.10	11.58	11.63	8.71	13.25	11.96
CSB 7.8	9.29	11.45	11.31	11.93	10.84	11.66	10.37	9.32	13.80	13.12
CSB 12.9	8.28	11.17	10.56	10.94	10.22	10.61	9.90	7.94	12.11	10.04



รูปที่ 2.30 ความสามารถในการกำจัดไอออนโลหะชนิดต่าง ๆ ของ CBS hydrogels [40]

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย (Research methodology)

3.1 วัสดุและวิธีการทดลอง

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- 3.1.1.1 ผักตบชวาจากบริเวณริมแม่น้ำท่าจีน ตลาดน้ำดอนหวาย ต.ท่าตลาด อ.สามพราน จ.นครปฐม
- 3.1.1.2 พทาโลอิลคลอไรด์ (Phthaloyl chloride, PTC) เกรดอุตสาหกรรม (Technical grade) มีความบริสุทธิ์ $\geq 98\%$ ซึ่งผลิตจากบริษัท Tokyo Chemical Industry (TCI) ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.1.3 ไพโรเมลลิติกไดแอนไฮไดรด์ (Pyromellitic dianhydride, PMDA) เกรดห้องปฏิบัติการ (Lab grade) มีความบริสุทธิ์ 97% ซึ่งผลิตจากบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศจีน
- 3.1.1.4 เบนโซฟีโนน-3,3',4,4'-เตตระคาร์บอกซิลิกไดแอนไฮไดรด์ (Benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic dianhydride, BPTCD) เกรดห้องปฏิบัติการ (Lab grade) มีความบริสุทธิ์ 98% ซึ่งผลิตจากบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.1.5 ไพริดีน (Pyridine) เกรด American Chemical Society (ACS grade) มีความบริสุทธิ์ 99% ซึ่งผลิตจากบริษัท CARLO ERBA Reagents ประเทศเยอรมัน
- 3.1.1.6 ไดเมทิลฟอร์มามาไมด์ (Dimethylformamide, DMF) เกรดงานวิเคราะห์ (AR grade) มีความบริสุทธิ์ 99.8 % ซึ่งผลิตจากบริษัท RCI Labscan ประเทศไทย
- 3.1.1.7 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide, NaOH) เกรดงานวิเคราะห์ (AR grade) มีความบริสุทธิ์ 99% ซึ่งผลิตจากบริษัท QREC Chemicals ประเทศไทย
- 3.1.1.8 น้ำกลั่น (Distilled Water) และน้ำบริสุทธิ์ปราศจากไอออน (DI Water)
- 3.1.1.9 เอทานอล (Ethanol) เกรดงานวิเคราะห์ (AR grade) มีความบริสุทธิ์ $\geq 99\%$ ซึ่งผลิตจากบริษัท RCI Labscan ประเทศไทย

- 3.1.1.10 กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) เกรดงานวิเคราะห์ (AR grade) มีความบริสุทธิ์ 37% ซึ่งผลิตจากบริษัท QREC Chemicals ประเทศไทย
- 3.1.1.11 เมทานอล (Methanol) เกรดงานวิเคราะห์ (AR grade) มีความบริสุทธิ์ $\geq 99.7\%$ ซึ่งผลิตจากบริษัท RCI Labscan ประเทศไทย
- 3.1.1.12 เลดไนเตรต (Lead(II) nitrate, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) เกรด American Chemical Society (ACS grade) มีความบริสุทธิ์ $\geq 99\%$ ซึ่งผลิตจากบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศอังกฤษ
- 3.1.1.13 แคดเมียมไนเตรตเตตระไฮเดรต (Cadmium(II) nitrate tetrahydrate, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) เกรดงานวิเคราะห์ (AR grade) มีความบริสุทธิ์ $\geq 98\%$ ซึ่งผลิตจากบริษัท HIMEDIA Leading BioSciences ประเทศอินเดีย
- 3.1.1.14 คอปเปอร์ซัลเฟตเพนทาไฮเดรต (Copper(II) sulfate pentahydrate, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) เกรดงานวิเคราะห์ (AR grade) มีความบริสุทธิ์ $\geq 98\%$ ซึ่งผลิตจากบริษัท KEMAUS ประเทศออสเตรเลีย
- 3.1.1.15 นิกเกิลอะซิเตตเตตระไฮเดรต (Nickel(II) acetate tetrahydrate, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) เกรดห้องปฏิบัติการ (Lab grade) มีความบริสุทธิ์ 98% ซึ่งผลิตจากบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.1.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- 3.1.2.1 Beaker ขนาด 50, 100, 250, 600, 1000 และ 2000 mL
- 3.1.2.2 Volumetric flask ขนาด 10, 50, 100 และ 1000 mL
- 3.1.2.3 Pipette ขนาด 1, 2, 5 และ 10 mL
- 3.1.2.4 Three-necked flask ขนาด 500 และ 1000 mL
- 3.1.2.5 Erlenmeyer flask ขนาด 50, 100 และ 250 mL
- 3.1.2.6 Graduated funnel
- 3.1.2.7 Suction flask
- 3.1.2.8 Glass funnel
- 3.1.2.9 Sintered glass funnel เบอร์ 1, 3 และ 4
- 3.1.2.10 Stirring rod

- 3.1.2.11 Dropper
- 3.1.2.12 Cylinder ขนาด 50, 100 และ 500 mL
- 3.1.2.13 Oil bath
- 3.1.2.14 Magnetic bar
- 3.1.2.15 ข้อนตักสาร
- 3.1.2.16 Thermometer
- 3.1.2.17 Hotplate
- 3.1.2.18 Hot air oven
- 3.1.2.19 เครื่องกรองแบบสุญญากาศ
- 3.1.2.20 เครื่อง cooling

3.1.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์และทดสอบ

- 3.1.3.1 Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) รุ่น VERTEX70
จากบริษัท Bruker ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.3.2 Field Emission - Scanning Electron Micro Scope (FE-SEM/EDS)
รุ่น Mira3 จากบริษัท Tescan สาธารณรัฐเช็ก
- 3.1.3.3 X-ray Diffractometer (XRD) รุ่น MAXima_X XRD-7000
จากบริษัท Shimadzu ประเทศญี่ปุ่น
- 3.1.3.4 Thermogravimetric analyzer (TGA) รุ่น TGA/DSC1
จากบริษัท Mettler Toledo ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.3.5 Inductively Coupled Plasma Spectrometer (ICP) รุ่น 7900
จากบริษัท Agilent ประเทศอังกฤษ

3.2 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

- 3.2.1 ศึกษางานวิจัยและเอกสารที่เกี่ยวข้อง
- 3.2.2 ออกแบบวิธีการทดลอง และวางแผนการทดลอง
- 3.2.3 เตรียมสารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย พร้อมทั้งคำนวณหาปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ในแต่ละการทดลอง
- 3.2.4 ดำเนินงานวิจัย
โดยแบ่งการดำเนินงานวิจัยเป็น 7 ตอน ดังนี้

ตอนที่ 1 การสังเคราะห์เรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวา (Cellulose based Ion exchange resins)

1. การเตรียมเซลลูโลสจากผักตบชวา

- หั่นผักตบชวาให้ได้ขนาด 0.3 x 2.5 cm. แล้วนำไปตากแดด เป็นเวลา 48 ชั่วโมง
- นำผักตบชวาที่แห้งแล้วไปทำการบดด้วยเครื่องบดความแรงสูงจนละเอียดเป็นผง แล้วนำไปทำการคัดแยกขนาดด้วยเครื่อง Sieve shaker เพื่อให้ได้ขนาดในช่วง 100-250 μm
- ชั่งผงผักตบชวาประมาณ 20 g แล้วนำไปใส่ลงในบีกเกอร์
- ทำการเติม 5% NaOH ปริมาตร 500 mL ลงในบีกเกอร์ แล้วทำการกวนด้วย magnetic bar อย่างต่อเนื่อง ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 48 ชั่วโมง
- กรองด้วย Vacuum filter และล้างด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่ง pH เป็นกลาง
- จากนั้นนำเซลลูโลสที่เตรียมได้ไปอบให้แห้งในตู้อบ ที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้เทคนิค FTIR, SEM, XRD และ TGA

2. การสังเคราะห์ Cellulose based ion exchange resin โดยใช้ปฏิกิริยา esterification

ตารางที่ 3.1 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างหน่วยกลูโคสในเซลลูโลสจากผักตบชวาและสารคีเลต

No.	Name of cellulose - based ion exchange resin	Chelating agent (mole)			
		β -D-glucose unit in cellulose ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) _n (mole)	Phthaloyl chloride (PTC)	Pyromellitic dianhydride (PMDA)	3,3',4,4' - Benzophenone tetracarboxylic (BPTCD)
1	Cell-PTC 11	1	1	-	-
2	Cell-PTC 13	1	3	-	-
3	Cell-PMDA 11	1	-	1	-
4	Cell-PMDA 13	1	-	3	-
5	Cell-BPTCD 11	1	-	-	1
6	Cell-BPTCD 13	1	-	-	3

การสังเคราะห์เรซิน Cell-PTC

- ทำการชั่ง cellulose ที่เตรียมได้จากผักตบชวาปริมาณ 5 g. นำไปใส่ในขวด 3 คอ จากนั้นเติม DMF 80 mL และ Pyridine 20 mL ตามลงไป
- ทำการกวนด้วย magnetic bar อย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที
- ทำให้ส่วนผสมเย็นโดยใช้ ice salt mixture
- จากนั้นค่อย ๆ เติมตัวทำปฏิกิริยา Phthaloyl chloride (PTC) ลงไปในขวด 3 คอ ขณะที่เย็น โดยใช้ graduated funnel ในปริมาณ 4.4523 ml และ 13.3569 ml ที่อัตราส่วนโดยโมลของ cellulose : PTC เป็น 1:1 และ 1: 3 ตามลำดับ
- นำ ice salt mixture ออก แล้วกวนต่อในอ่างน้ำร้อนที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 5 hr.
- เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาแล้วนำไปกรองด้วย Bucher funnel จากนั้นนำไปล้างด้วย ethanol, น้ำกลั่น และ methanol ตามลำดับ จะได้ออกมาเป็น Cell-PTC resin
- จากนั้นนำ Cell-PTC resin ที่สังเคราะห์ได้ ไปทำการอบในตู้อบเพื่อทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 24 hr.
- นำ Cell-PTC resin ที่สังเคราะห์ได้ไปชั่งน้ำหนัก แล้วคำนวณหาผลผลิตร้อยละ (%yield) ดังสมการที่ (21)

$$\%yield = \frac{m_{\text{modified}} - m_{\text{unmodified}}}{m_{\text{unmodified}}} \times 100 \quad (21)$$

โดย m_{modified} คือ น้ำหนักแห้งของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจาก เซลลูโลสในผักตบชวาที่สังเคราะห์ได้ (g)

$m_{\text{unmodified}}$ คือ น้ำหนักแห้งของเซลลูโลสจากผักตบชวา (g)

- นำ Cell-PTC resin ที่สังเคราะห์ได้ไปทดสอบสมบัติต่าง ๆ

การสังเคราะห์เรซิน Cell-PMDA และ Cell-BPTCD

- ทำการชั่ง cellulose ที่เตรียมได้จากผักตบชวาปริมาณ 5 g. และตัวทำปฏิกิริยาที่เป็นสารคีเลตจำพวก dianhydride ตามอัตราส่วนที่กำหนดไว้ดังตารางที่ 3.1 โดยถ้าสารคีเลตเป็น Pyromellitic dianhydride (PMDA) จะใช้ PMDA ปริมาณ 6.7399 g และ 20.2197 g ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง cellulose : PMDA เป็น

1:1 และ 1:3 ตามลำดับ แต่ถ้าเปลี่ยนสารคีเลตเป็น 3,3',4,4'-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BPTCD) จะใช้ BPTCD ปริมาณ 9.9569 g และ 29.8707 g ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง cellulose : BPTCD เป็น 1:1 และ 1:3 ตามลำดับ

- จากนั้นนำเซลลูโลสจากผักตบชวาและสารคีเลตที่ชั่งน้ำหนักเรียบร้อยแล้วไปใส่ในขวด 3 คอ ที่มี DMF 250 ml
- ทำการกวนด้วย magnetic bar อย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 20 hr.
- เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาแล้วนำไปกรองด้วย Bucher funnel จากนั้นนำไปล้างด้วย DMF, น้ำกลั่น, ethanol และ acetone ตามลำดับ จะได้ออกมาเป็น Cell-PMDA หรือ Cell-BPTCD resin
- จากนั้นนำ Cell-PMDA หรือ Cell-BPTCD resin ที่สังเคราะห์ได้ ไปทำการอบในตู้อบเพื่อให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 24 hr.
- นำ Cell-PMDA หรือ Cell-BPTCD resin ที่สังเคราะห์ได้ไปชั่งน้ำหนัก แล้วคำนวณหาผลผลิตร้อยละ (%yield) ดังสมการที่ (21)
- นำ Cell-PMDA หรือ Cell-BPTCD resin ที่สังเคราะห์ได้ไปทดสอบสมบัติต่าง ๆ

3. การพิสูจน์เอกลักษณ์และการทดสอบสมบัติต่าง ๆ ของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาที่สังเคราะห์ได้

3.1 โครงสร้างทางเคมีและหมู่ฟังก์ชัน

ในการศึกษาโครงสร้างทางเคมีและหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของผักตบชวา เซลลูโลส สารคีเลต และเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกที่สังเคราะห์ได้นั้นสามารถทำได้โดยใช้เครื่อง Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) รุ่น VERTEX70 ยี่ห้อ Bruker ประเทศสหรัฐอเมริกา (VERTEX70, Bruker, USA) ดังแสดงในรูปที่ 3.1a) โดยในการเตรียมชิ้นงานเพื่อทดสอบจะต้องนำเรซินมาบดให้ละเอียดแล้วนำไปผสมผงโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) จากนั้นจึงนำสารที่เตรียมได้ไปอัดเป็นแผ่นบางด้วยเครื่องอัดความดันระบบไฮดรอลิก ดังแสดงในรูปที่ 3.1b) เมื่อได้ชิ้นงานตัวอย่างแล้วจึงนำไปทดสอบด้วยเครื่อง FTIR โดยกราฟ FTIR spectra จะถูกบันทึกในช่วงเลขคลื่น 4000 - 400 cm^{-1} จำนวนสแกนทั้งหมด 32 ครั้ง และใช้ความละเอียด (resolution) เท่ากับ 4 cm^{-1}



รูปที่ 3.1 a) เครื่อง fourier transform infrared spectrometer รุ่น VERTEX70 ยี่ห้อ Bruker และ b) เครื่องวัดความดันระบบไฮดรอลิก

3.2 ลักษณะทางสัณฐานวิทยา

การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของสารตัวอย่างและเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกที่สังเคราะห์ได้ สามารถทำได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy; SEM) ที่กำลังขยายต่าง ๆ ซึ่งทำให้สามารถใช้วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของวัสดุ ขนาด และรูปร่างต่าง ๆ นอกจากนี้เมื่อเชื่อมต่อเข้ากับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-ray Spectrometer; EDS or EDX) จะช่วยในการวิเคราะห์หาชนิด ปริมาณ และการกระจายตัวขององค์ประกอบธาตุของวัสดุ โดยสามารถเตรียมชิ้นงานก่อนการทดสอบได้ด้วยการนำตัวอย่างไปติดลงบน carbon conductive tape แล้วนำไปติดบน aluminum stub หลังจากนั้นนำชิ้นงานไปเคลือบด้วยทองผ่านกระบวนการ sputtering และนำชิ้นงานที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและองค์ประกอบธาตุโดยใช้เครื่อง Field Emission - Scanning Electron Micro Scope (FE-SEM/EDS) ยี่ห้อ Tescan รุ่น Mira3 สาธารณรัฐเช็ก (Mira3, Tescan, Czech Republic) ดังแสดงในรูปที่ 3.2 และใช้ accelerating voltage เท่ากับ 5.0 kV



รูปที่ 3.2 เครื่อง Field Emission - Scanning Electron Micro Scope (FE-SEM/EDS) ยี่ห้อ Tescan รุ่น Mira3 จาก Czech Republic

3.3 ความเป็นผลึก

ในการศึกษาความเป็นผลึกของสารตัวอย่างและเรซินแล็กเปลี่ยนไอออนบวกที่สังเคราะห์ได้สามารถวัดได้โดยใช้เครื่อง X-ray diffractometer (XRD) รุ่น MAXima_X XRD7000 ยี่ห้อ Shimadzu จากประเทศญี่ปุ่น (MAXima_X XRD7000, Shimadzu, Japan) ดังแสดงในรูปที่ 3.3 และใช้ Cu K α radiation ที่ 30 kV และ 20 mA ซึ่ง XRD patterns จะถูกวัดโดยใช้โหมดที่สแกนแบบต่อเนื่อง (continuous scan mode) ที่อัตราเร็วของการสแกนเท่ากับ 5 degrees/min จาก 10° ถึง 80° โดยปริมาณความเป็นผลึกหรือดัชนีความเป็นผลึก (crystallinity index, %CrI) สามารถคำนวณได้จากความเข้มพีคของบริเวณที่เป็นอสัณฐาน (amorphous) และบริเวณที่มีความเป็นผลึก (crystalline) จาก diffraction pattern ซึ่งสามารถคำนวณได้ดังสมการที่ (22)

$$\text{crystallinity index (\%CrI)} = \frac{I_{002} - I_{18^\circ}}{I_{002}} \times 100 \quad (22)$$

เมื่อ I_{002} คือ ความเข้มพีคสูงสุดของระนาบ (002) ที่ 2θ ระหว่าง 22° ถึง 23°
ใน crystalline region

I_{18° คือ ความเข้มพีคของเส้น background scatter ที่ 2θ เท่ากับ 18°



รูปที่ 3.3 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น MAXima_X XRD7000
ยี่ห้อ Shimadzu จากประเทศญี่ปุ่น

3.4 เสถียรภาพทางความร้อน

ในการศึกษาขั้นตอนการสลายตัวของความร้อนและเสถียรภาพทางความร้อนของสารตัวอย่างและเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกที่สังเคราะห์ได้นั้น เริ่มจากทำการชั่งน้ำหนักของสารตัวอย่างให้ได้ประมาณ 3 - 7 mg จากนั้นนำไปทดสอบด้วยเครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA) รุ่น TGA/DSC1 บริษัท Mettler Toledo ประเทศสหรัฐอเมริกา (TGA/DSC1, Mettler Toledo, USA) ดังแสดงในรูปที่ 3.4 ในโหมด temperature scan ที่อุณหภูมิ 50 - 700 °C และใช้อัตราการให้ความร้อน (heating rate) เท่ากับ 10 °C/min ภายใต้สภาวะบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน



รูปที่ 3.4 เครื่อง Thermogravimetric analyzer รุ่น TGA/DSC1 จากบริษัท Mettler Toledo ประเทศสหรัฐอเมริกา (TGA/DSC1, Mettler Toledo, USA)

3.5 การบวมตัว (swelling)

การบวมตัวของเรซินสามารถหาได้จากการนำเรซิน 0.5 กรัม บรรจุลงในกระบอกตวงขนาด 10 ml จากนั้นเติมน้ำกลั่นลงไป 5 ml ดังแสดงในรูปที่ 3.5 แล้วตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นวัดปริมาตรที่เพิ่มขึ้นของเรซิน โดยค่าอัตราการบวมตัวของเรซินสามารถหาได้จากสมการที่ (23)

$$\text{อัตราการบวมตัว (swelling ratio)} = \frac{\text{ปริมาตรสุดท้าย}}{\text{ปริมาตรเริ่มต้น}} \quad (23)$$



รูปที่ 3.5 การทดสอบการบวมตัว (swelling) ของเรซินแต่ละชนิด

3.6 ปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิกอิสระ (-COOH)

ปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิกอิสระ (free carboxylic content) เป็นพารามิเตอร์หนึ่งที่ยังบ่งบอกถึงขีดความสามารถสูงสุดในการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange capacity) ของเรซิน โดยสามารถหาได้จากวิธีการไทเทรตแบบย้อนกลับ (back titration) ซึ่งเริ่มจากการชั่งเรซิน 0.2 g ใส่ในขวดชมพูขนาด 250 ml จากนั้นทำการเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 0.02 M ปริมาตร 100 ml แล้วทำการปิดฝาขวดเพื่อป้องกันแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ละลายลงไป หลังจากนั้นนำสารผสมไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อครบตามเวลาที่กำหนดแล้วทำการเปิดสารละลายลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 25 ml จำนวน 3 ขวด แล้วเติมสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl) ที่มีความเข้มข้น 0.02 M ปริมาตร 25 ml ลงในขวดรูปชมพู่แต่ละขวด จากนั้นทำการหยดอินดิเคเตอร์ฟีนอล์ฟทาลีน 2 - 3 หยด แล้วนำไปไทเทรตหาปริมาณกรดไฮโดรคลอริกที่เหลือด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 0.02 M โดยที่จุดยุติของสารละลายนั้นจะเปลี่ยนจากไม่มีสีเป็นสีชมพูจาง ดังแสดงในรูปที่ 3.6 ทั้งนี้ปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิกอิสระ (-COOH) ในเรซิน 1 กรัม ในหน่วยมิลลิอีควิวาเลนต์ต่อกรัมเรซิน (meq/g_{resin}) คือค่าความจุในการแลกเปลี่ยนไอออนของเรซิน ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ (24)

$$\text{ปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิกอิสระ} = \frac{C_{\text{NaOH}}V_{\text{NaOH}} - (C_{\text{HCl}}V_{\text{HCl}} - C_{\text{titrant}}V_{\text{titrant}})}{25 \times \text{น้ำหนักเรซินที่ใช้}} \times 100 \quad (24)$$

- เมื่อ
- C_{NaOH} คือ ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (mol/L)
 - V_{NaOH} คือ ปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (ml)
 - C_{HCl} คือ ความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (mol/L)
 - V_{HCl} คือ ปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (ml)
 - C_{NaOH} คือ ความเข้มข้นของสารละลาย NaOH ที่ใช้เป็น titrant (mol/L)
 - V_{NaOH} คือ ปริมาตรของสารละลาย NaOH ที่ใช้เป็น titrant (ml)



รูปที่ 3.6 สารละลายที่จุดยุติหลังผ่านการไทเทรตแบบย้อนกลับ (back titration) เพื่อหาปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิกอิสระ (-COOH) ของเรซิน

3.7 ความชื้น (% moisture content)

การหาปริมาณความชื้นในเรซินแต่ละชนิดสามารถทำได้โดยใช้เครื่อง Halogen moisture analyzer รุ่น HX204 จากบริษัท Mettler Toledo ประเทศสหรัฐอเมริกา (HX204, Mettler Toledo, USA) ดังแสดงในรูปที่ 3.7 โดยก่อนเริ่มทำการทดลองทำการชั่งเรซินที่สังเคราะห์ได้แต่ละชนิดให้ได้น้ำหนักประมาณ 3 g แล้วนำไปใส่ในถาดใส่ตัวอย่าง จากนั้นเลือกใช้โปรแกรมอบแห้งมาตรฐานที่อุณหภูมิ 105 °C (standard 105 °C) และรอจนเครื่องวัดน้ำหนักของตัวอย่างจนคงที่ สุดท้ายจะได้ค่าที่เครื่องวัดได้เป็น %MC หรือ % moisture content โดยอัตโนมัติ



รูปที่ 3.7 เครื่อง Halogen moisture analyzer รุ่น HX204

จากบริษัท Mettler Toledo ประเทศสหรัฐอเมริกา (HX204, Mettler Toledo, USA)

4. การเตรียม Cellulose based Ion exchange resin ก่อนนำไปดูดซับไอออนของโลหะ
 - ทำการล้างเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในฝักตบชวา (Cellulose based Ion exchange resin) ที่เตรียมได้ด้วยสารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้นประมาณ 0.01 M และทำการร่วนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยทำการล้างซ้ำประมาณ 3 ครั้ง
 - นำ Cellulose based Ion exchange resin ที่ผ่านการล้างด้วยสารละลาย NaOH แล้วมาล้างด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่งเรซินที่ได้มี pH ประมาณ 6.5 - 7.5
 - นำเรซินไปอบในตู้อบสูญญากาศที่อุณหภูมิ 40 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ตอนที่ 2 การศึกษาชนิดของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวา (Cellulose based Ion exchange resins) ที่เหมาะสมสำหรับใช้ในการดูดจับไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิด

1. เตรียมสารละลายไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิด (Stock solution) ที่มีความเข้มข้น 100 mg/L หรือ 100 ppm ซึ่งจะได้สารละลายไอออนโลหะหนักแต่ละชนิด (Single-metal aqueous solution) ดังนี้

- เตรียมสารละลายไอออนของ Pb^{2+} จาก $Pb(NO_3)_2$
- เตรียมสารละลายไอออนของ Cd^{2+} จาก $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$
- เตรียมสารละลายไอออนของ Cu^{2+} จาก $CuSO_4 \cdot 5H_2O$
- เตรียมสารละลายไอออนของ Ni^{2+} จาก $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$

ในการเตรียมสารละลายไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิด (stock solution) ทำได้โดยชั่งสารตามน้ำหนักที่คำนวณได้ 100 mg จากนั้นนำไปละลายในน้ำกลั่นแล้วปรับปริมาตรจนได้ 1 ลิตร จะทำให้ได้สารละลายไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิด (stock solution) ที่มีความเข้มข้น 100 mg/L หรือ 100 ppm

2. ทำการผสมสารละลายไอออนของโลหะหนักทั้ง 4 ชนิดเข้าด้วยกันจะได้สารละลายไอออนโลหะหนักผสม (Multi-metal aqueous solution)

3. ทำการทดลองการดูดจับไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิดทั้งในสารละลาย Single-metal aqueous solution และ Multi-metal aqueous solution แบบ บั๊ตช์ (Batch sorption experiments) ที่อุณหภูมิห้อง (ประมาณ 30 °C) ซึ่งทำได้โดยนำเรซินแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange resin) ที่แห้งปริมาณ 50 mg ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 100 mL

4. ใส่ magnetic bar ลงไปในขวดรูปชมพู่ แล้วนำขวดไปวางบน hot plate/stirrer

5. จากนั้นเติมสารละลายไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิดที่เตรียมไว้ซึ่งมีความเข้มข้น 100 mg/L ลงไปในขวดรูปชมพู่จนได้ปริมาตร 50 mL แล้วทำการปิดปากขวดรูปชมพู่ด้วยกระดาษฟอยล์

6. ทำการปรับอัตราการกวนของ stirrer เป็น 400 rpm แล้วทำการกวนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 180 นาที

7. เมื่อครบเวลาที่กำหนด ให้นำของผสมมากรองด้วยกระดาษกรอง แล้วนำสารละลายที่ได้ไปทดสอบโดยใช้เครื่อง Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) รุ่น 7900 จากบริษัท Agilent ประเทศอังกฤษ (7900 ICP-MS, Agilent, UK) ดังแสดงในรูปที่ 3.8 เพื่อหาปริมาณของไอออนโลหะหนักที่เหลืออยู่ในสารละลายนั้น

8. คำนวณหาปริมาณการดูดจับไอออนโลหะหนักของเรซิน (q) และประสิทธิภาพของการดูดจับไอออนโลหะหนัก (%R) จากสมการที่ (25) และ (26) ตามลำดับ

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{w} \quad (25)$$

$$\%R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (26)$$

เมื่อ	q_e	คือ ปริมาณการดูดจับไอออนโลหะหนักที่สภาวะสมดุล (mg/g)
	C_0	คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไอออนโลหะหนัก (mg/L)
	C_e	คือ ความเข้มข้นของสารละลายไอออนโลหะหนักที่สภาวะสมดุล (mg/L)
	v	คือ ปริมาตรของสารละลายไอออนโลหะหนัก (mL)
	w	คือ น้ำหนักของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนที่แห้ง (mg)

9. ทำการเลือกชนิดของ Cellulose based Ion exchange resins ที่เหมาะสมสำหรับใช้ในการดูดจับไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิดเพื่อนำไปใช้ในการศึกษาในตอนต่อไป โดยพิจารณาและเปรียบเทียบจากปริมาณการดูดจับไอออนโลหะหนักของเรซิน (q), ประสิทธิภาพในการดูดจับไอออน (%R), ผลผลิตร้อยละของการสังเคราะห์เรซิน (%yield) และราคาต้นทุนการผลิต



รูปที่ 3.8 เครื่อง Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) รุ่น 7900 จากบริษัท Agilent ประเทศสหรัฐอเมริกา (7900 ICP-MS, Agilent, USA)

ตอนที่ 3 การศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวา

1. การศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน (Contact time) ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวา

ตารางที่ 3.2 พารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่ใช้ในการศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนโลหะหนัก

พารามิเตอร์	ค่าที่ใช้งาน
เวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน (min)	1, 2, 3, 4, 5, 15, 30, 60, 90 และ 120
ปริมาณเรซิน (mg)	50
ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไอออนโลหะหนัก (mg/L)	100
อัตราการกวน (rpm)	400
อุณหภูมิ (°C)	อุณหภูมิห้อง ($\approx 30\text{ }^{\circ}\text{C}$)
pH	5

- ทำการเตรียมสารละลายไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิด (stock solution) ที่มีความเข้มข้น 100 mg/L เหมือนกับในการทดลองตอนที่ 2
- จากนั้นทำการทดลองการดูดซับไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิดแบบ Batch ซึ่งทำได้โดยเลือกใช้ Cellulose based Ion exchange resin ที่เหมาะสมในการดูดซับไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิดจากตอนที่ 2 โดยใช้ปริมาณเรซิน 50 mg (แห้ง) ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 100 mL
- ใส่ magnetic bar ลงไปในขวดรูปชมพู่ แล้วนำขวดไปวางบน hotplate/stirrer
- จากนั้นเติมสารละลายไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิดที่เตรียมไว้ ลงไปในขวดรูปชมพู่จนได้ปริมาตร 50 mL แล้วทำการปิดปากขวดรูปชมพู่ด้วยกระดาษพอยล์
- ทำการปรับอัตราการกวนของ stirrer เป็น 400 rpm แล้วทำการกวนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้อง (ประมาณ $30\text{ }^{\circ}\text{C}$) โดยใช้เวลาในการแลกเปลี่ยนไอออนตั้งแต่ 1 – 120 นาที

- เมื่อครบเวลาที่กำหนด ให้นำของผสมมากรองด้วยกระดาษกรอง แล้วนำสารละลายที่ได้ไปทดสอบด้วยเทคนิค ICP เพื่อหาปริมาณของไอออนโลหะหนักที่เหลืออยู่ในสารละลาย
- คำนวณหาปริมาณการดูดซับไอออนโลหะหนักของเรซิน (q_t) และประสิทธิภาพของการดูดซับไอออนโลหะหนัก (%R) ดังสมการที่ (25) และ (26) ตามลำดับ
- ทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนเวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน (Contact time) ดังแสดงในตารางที่ 3.2

2. การศึกษาอิทธิพลของปริมาณเรซิน (Resin dosage) ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวา

ตารางที่ 3.3 พารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่ใช้ในการศึกษาอิทธิพลของปริมาณเรซินที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนโลหะหนัก

พารามิเตอร์	ค่าที่ใช้งาน
ปริมาณเรซิน (mg)	2.5, 5, 12.5, 25, 35.5 และ 50
เวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน (min)	30
ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไอออนโลหะหนัก (mg/L)	100
อัตราการกวน (rpm)	400
อุณหภูมิ (°C)	อุณหภูมิห้อง (≈ 30 °C)
pH	5

- ทำการเตรียมสารละลายไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิด (stock solution) ที่มีความเข้มข้น 100 mg/L เหมือนกับในการทดลองตอนที่ 2
- จากนั้นทำการทดลองการดูดซับไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิดแบบ Batch ซึ่งทำได้โดยเลือกใช้ Cellulose based Ion exchange resin ที่เหมาะสมในการดูดซับไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิดจากตอนที่ 2 โดยใช้ปริมาณเรซิน (แห้ง) ตั้งแต่ 2.5 - 50 mg ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 100 mL
- ใส่ magnetic bar ลงไปในขวดรูปชมพู่ แล้วนำขวดไปวางบน hotplate/stirrer
- จากนั้นเติมสารละลายไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิดที่เตรียมไว้ ลงไปในขวดรูปชมพู่จนได้ปริมาตร 50 mL แล้วทำการปิดปากขวดรูปชมพู่ด้วยกระดาษฟอยล์

- ทำการปรับอัตราการกวนของ stirrer เป็น 400 rpm แล้วทำการกวนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้อง (ประมาณ 30 °C) โดยใช้เวลาในการแลกเปลี่ยนไอออนที่เหมาะสมจากการศึกษาอิทธิพลของ contact time คือ 30 นาที
- เมื่อครบเวลาที่กำหนด ให้นำของผสมมากรองด้วยกระดาษกรอง แล้วนำสารละลายที่ได้ไปทดสอบด้วยเทคนิค Inductive couple plasma spectrometry (ICP) เพื่อหาปริมาณของไอออนโลหะหนักที่เหลืออยู่ในสารละลาย
- คำนวณหาปริมาณการดูดซับไอออนโลหะหนักของเรซิน (q_e) และประสิทธิภาพของการดูดซับไอออนโลหะหนัก (%R) ดังสมการที่ (25) และ (26) ตามลำดับ
- ทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนปริมาณเรซิน (resin dosage) ดังแสดงในตารางที่ 3.3

3. การศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไอออนโลหะหนัก (Initial metal ion concentration) ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวา

ตารางที่ 3.4 พารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่ใช้ในการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไอออนโลหะหนักที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนโลหะหนัก

พารามิเตอร์	ค่าที่ใช้งาน
ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไอออนโลหะหนัก (mg/L)	20, 40, 60, 80 และ 100
เวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน (min)	30
ปริมาณเรซิน (mg)	5
อัตราการกวน (rpm)	400
อุณหภูมิ (°C)	อุณหภูมิห้อง ($\approx 30\text{ }^{\circ}\text{C}$)
pH	5

- ทำการเตรียมสารละลายไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิด (stock solution) ที่มีความเข้มข้น ตั้งแต่ 20 - 100 mg/L เหมือนกับในการทดลองตอนที่ 2
- จากนั้นทำการทดลองการดูดซับไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิดแบบ Batch ซึ่งทำได้โดยเลือกใช้ Cellulose based Ion exchange resin ที่เหมาะสมในการดูดซับไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิดจากตอนที่ 2 โดยใช้ปริมาณเรซิน (แห้ง) ที่เหมาะสม คือ 5 mg ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 100 mL

- ใส่ magnetic bar ลงไปในขวดรูปชมพู่ แล้วนำขวดไปวางบน hotplate/stirrer
- จากนั้นเติมสารละลายไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิดที่เตรียมไว้ ลงไปในขวดรูปชมพู่จนได้ปริมาตร 50 mL แล้วทำการปิดปากขวดรูปชมพู่ด้วยกระดาษฟอยล์
- ทำการปรับอัตราการกวนของ stirrer เป็น 400 rpm แล้วทำการกวนอย่างต่อเนื่อง ที่อุณหภูมิห้อง (ประมาณ 30 °C) โดยใช้เวลาในการแลกเปลี่ยนไอออนที่เหมาะสม จากการศึกษาอิทธิพลของ contact time คือ 30 นาที
- เมื่อครบเวลาที่กำหนด ให้นำของผสมมากรองด้วยกระดาษกรอง แล้วนำสารละลายที่ได้ไปทดสอบด้วยเทคนิค ICP เพื่อหาปริมาณของไอออนโลหะหนักที่เหลืออยู่ในสารละลาย
- คำนวณหาปริมาณการดูดซับไอออนโลหะหนักของเรซิน (q_e) และประสิทธิภาพของการดูดซับไอออนโลหะหนัก (%R) ดังสมการที่ (25) และ (26) ตามลำดับ
- ทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไอออนโลหะหนัก (Initial metal ion concentration) ดังแสดงในตารางที่ 3.4

4. การศึกษาอิทธิพลของอัตราการกวน (Stirring rate) ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวา

ตารางที่ 3.5 พารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่ใช้ในการศึกษาอิทธิพลของอัตราการกวนที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนโลหะหนัก

พารามิเตอร์	ค่าที่ใช้งาน
อัตราการกวน (rpm)	50, 100, 200, 300, 400, 500 และ 600
เวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน (min)	30
ปริมาณเรซิน (mg)	5
ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไอออนโลหะหนัก (mg/L)	100
อุณหภูมิ (°C)	อุณหภูมิห้อง ($\approx 30\text{ }^{\circ}\text{C}$)
pH	5

- ทำการเตรียมสารละลายไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิด (stock solution) ที่มีความเข้มข้น 100 mg/L เหมือนกับในการทดลองตอนที่ 2

- จากนั้นทำการทดลองการดูดซับไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิดแบบ Batch ซึ่งทำได้โดยเลือกใช้ Cellulose based Ion exchange resin ที่เหมาะสมในการดูดซับไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิดจากตอนที่ 2 โดยใช้ปริมาณเรซิน (แห้ง) 5 mg ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 100 mL
- ใส่ magnetic bar ลงไปในขวดรูปชมพู่ แล้วนำขวดไปวางบน hotplate/stirrer
- จากนั้นเติมสารละลายไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิดที่เตรียมไว้ ลงไปในขวดรูปชมพู่จนได้ปริมาตร 50 mL แล้วทำการปิดปากขวดรูปชมพู่ด้วยกระดาษพอยล์
- ทำการปรับอัตราการกวนของ stirrer ตั้งแต่ 50 - 600 rpm แล้วทำการกวนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้อง (ประมาณ 30 °C) โดยใช้เวลาในการแลกเปลี่ยนไอออนที่เหมาะสมจากการศึกษาอิทธิพลของ contact time คือ 30 นาที
- เมื่อครบเวลาที่กำหนด ให้นำของผสมมากรองด้วยกระดาษกรอง แล้วนำสารละลายที่ได้ไปทดสอบด้วยเทคนิค Inductive couple plasma spectrometry (ICP) เพื่อหาปริมาณของไอออนโลหะหนักที่เหลืออยู่ในสารละลาย
- คำนวณหาปริมาณการดูดซับไอออนโลหะหนักของเรซิน (q_e) และประสิทธิภาพของการดูดซับไอออนโลหะหนัก (%R) ดังสมการที่ (25) และ (26) ตามลำดับ
- ทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนอัตราการกวน (Stirring rate) ดังแสดงในตารางที่ 3.5

5. การศึกษาอิทธิพลของ pH ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวา

ตารางที่ 3.6 พารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่ใช้ในการศึกษาอิทธิพลของ pH ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวา

พารามิเตอร์	ค่าที่ใช้งาน
pH	1, 2, 3, 4, 5, 6 และ 7
เวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน (min)	30
ปริมาณเรซิน (mg)	5
ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไอออนโลหะหนัก (mg/L)	100
อัตราการกวน (rpm)	400
อุณหภูมิ (°C)	อุณหภูมิห้อง (≈ 30 °C)

- ทำการเตรียมสารละลายไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิด (stock solution) ที่มีความเข้มข้น 100 mg/L เหมือนกับในการทดลองตอนที่ 2
- นำสารละลายไอออนโลหะหนักแต่ละชนิดที่เตรียมได้มาทำการปรับให้มีค่า pH ที่แตกต่างกันตั้ง 1 – 7 โดยใช้สารละลาย HCl เข้มข้น 0.1 M หรือ NaOH เข้มข้น 0.1 M
- จากนั้นทำการทดลองการดูดซับไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิดแบบ Batch ซึ่งทำได้โดยเลือกใช้ Cellulose based Ion exchange resin ที่เหมาะสมในการดูดซับไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิดจากตอนที่ 2 โดยใช้ปริมาณเรซิน 50 mg ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 100 mL
- ใส่ magnetic bar ลงไปในขวดรูปชมพู่ แล้วนำขวดไปวางบน hotplate/stirrer
- จากนั้นเติมสารละลายไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิดที่ทำการปรับค่า pH แล้ว ใส่ลงไปในขวดรูปชมพู่จนได้ปริมาตร 50 mL แล้วทำการปิดปากขวดรูปชมพู่ด้วยกระดาษพอยล์
- ทำการปรับอัตราการกวนของ stirrer เป็น 400 rpm แล้วทำการกวนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้อง (ประมาณ 30 °C) โดยใช้เวลาในการแลกเปลี่ยนไอออนที่เหมาะสมจากการศึกษาอิทธิพลของ contact time คือ 30 นาที
- เมื่อครบเวลาที่กำหนด ให้นำของผสมมากรองด้วยกระดาษกรอง แล้วนำสารละลายที่ได้ไปทดสอบด้วยเทคนิค ICP เพื่อหาปริมาณของไอออนโลหะหนักที่เหลืออยู่ในสารละลาย
- คำนวณหาปริมาณการดูดซับไอออนโลหะหนักของเรซิน (q_e) และประสิทธิภาพของการดูดซับไอออนโลหะหนัก (%R) ดังสมการที่ (25) และ (26) ตามลำดับ
- ทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนค่า pH ของสารละลาย ดังแสดงในตารางที่ 3.6

ตอนที่ 4 การศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับไอออนของโลหะ (Adsorption kinetic) บนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวา

ในการศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิด (Adsorption kinetic) นั้นจะเป็นการศึกษากลไกและอัตราของการดูดซับไอออน ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน (t) กับปริมาณการดูดซับไอออนโลหะหนักที่เวลาใดๆ (q_t)

1. ในการศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับจะทำการปรับเปลี่ยนเวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน (Contact time) ตั้งแต่ 1 – 120 นาที เหมือนกับในการศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนโลหะหนักในตอนต้นที่ 3

2. จากนั้นนำผลการทดลองที่ได้ไปคำนวณโดยใช้ Pseudo-first-order models, Pseudo-second-order models และ Intra-particle diffusion model ดังสมการที่ (27) – (29) ตามลำดับ

$$\text{- Pseudo-first-order models} : \log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (27)$$

$$\text{- Pseudo-second-order models} : \frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (28)$$

$$\text{- Intra-particle diffusion model} : q_t = k_f t^{0.5} + c \quad (29)$$

3. ทำการ plot กราฟตามรูปแบบของแต่ละโมเดล ดังนี้

- Pseudo-first-order models จะ plot กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(q_e - q_t)$ กับ t

- Pseudo-second-order models จะ plot กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $1/q_t$ กับ t

- Intra-particle diffusion model จะ plot กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง q_t กับ $t^{0.5}$

4. พิจารณาโมเดลที่สอดคล้องกับผลการทดลองมากที่สุดหรือสามารถ fit curve กับผลการทดลองได้มากที่สุดโดยพิจารณาจากค่า correlation coefficient (R^2) ที่เข้าใกล้ 1 มากที่สุด

5. ทำการวิเคราะห์ผลการศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิด

ตอนที่ 5 การศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับไอออนของโลหะ (Adsorption Isotherm) บนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลล์โซลในผักตบชวา

สำหรับไอโซเทอร์มของการดูดซับไอออนโลหะหนักแต่ละชนิด (Adsorption Isotherm) จะถูกใช้ในการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายไอออนโลหะที่สภาวะสมดุล (c_e) กับปริมาณการดูดซับไอออนโลหะหนักที่สภาวะสมดุล (q_e) โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิคงที่

1. ในการศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับไอออนโลหะจะทำการปรับเปลี่ยนความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไอออนโลหะหนัก (initial metal ion concentration) ตั้งแต่ 20 - 100 mg/L โดยใช้อุณหภูมิคงที่เป็นอุณหภูมิห้อง (ประมาณ 30 °C) เหมือนกับในศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไอออนโลหะหนัก (initial metal ion concentration) ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนโลหะหนักในตอนต้นที่ 3

2. จากนั้นนำผลการทดลองที่ได้ไปคำนวณโดยใช้ Langmuir model, Freundlich model, Temkin isotherm model และ Dubinin–Radushkevich model ดังสมการที่ (30) – (33) ตามลำดับ

$$\text{- Langmuir model} \quad : \quad \frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{c_e}{q_m} \quad (30)$$

$$\text{- Freundlich isotherm model} \quad : \quad \log q_e = \frac{1}{n} \log c_e + \log K_F \quad (31)$$

$$\text{- Temkin isotherm model} \quad : \quad q_e = B \ln A + B \ln c_e \quad (32)$$

$$\text{- Dubinin–Radushkevich model} \quad : \quad \ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (33)$$

$$\text{เมื่อ} \quad \varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad (34)$$

3. ทำการ plot กราฟตามรูปแบบของแต่ละโมเดล ดังนี้

- Langmuir model จะ plot กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง c_e/q_e กับ c_e
- Freundlich isotherm จะ plot กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\log q_e$ กับ $\log c_e$
- Temkin isotherm model จะ plot กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง q_e กับ $\ln c_e$
- Dubinin–Radushkevich จะ plot กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln q_e$ กับ ε^2

4. พิจารณาโมเดลที่สอดคล้องกับผลการทดลองมากที่สุดหรือสามารถ fit curve กับผลการทดลองได้มากที่สุดโดยพิจารณาจากค่า correlation coefficient (R^2) ที่เข้าใกล้ 1 มากที่สุด

5. ทำการวิเคราะห์ผลการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิด

ตอนที่ 6 การล้างไอออนของโลหะหนักออกจากเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสใน ผักตบชวาที่ผ่านการใช้งานแล้ว และการนำเรซินกลับมาใช้ใหม่ (Regeneration and reusability of the prepared ion exchange resin)

1. นำ Cellulose based Ion exchange resin ที่ผ่านการดูดจับไอออนของโลหะแต่ละชนิด แล้ว มาล้างด้วยกรด HCl เข้มข้น 0.1 M ปริมาตร 20 mL โดยใช้ปริมาณเรซิน 1.0 g และทำการกวน อย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำของผสมมากรองเพื่อแยกสารละลายออก แล้วล้างด้วยกรด และน้ำกลั่นผ่านกรวยกรองอีกครั้ง ตามลำดับ

2. นำ Cellulose based Ion exchange resin ที่ได้จากการกรองมาล้างด้วย NaOH ที่มีความเข้มข้นประมาณ 0.01 M และทำการกวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 1 hr. โดยทำการล้างซ้ำ ประมาณ 1-2 ครั้ง

3. จากนั้นนำมากรองและล้างด้วยน้ำกลั่นผ่านกรวยกรองจนน้ำล้างมี pH เป็นกลางประมาณ 6.5 – 7.5 และสุดท้ายล้างตามด้วยเมทานอลอีกครั้ง

4. นำ Cellulose based Ion exchange resin ที่ได้ไปอบในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 24 hr. จากนั้นนำไปชั่งน้ำหนัก

5. นำ Cellulose based Ion exchange resin ที่ผ่านการ regenerate ครั้งที่ 1 โดยใช้ ปริมาณเรซินเท่ากับที่เหลือจากการ regenerate มาทดสอบการดูดจับไอออนของโลหะหนักแต่ละ ชนิดในสารละลายที่มีความเข้มข้น 100 mg/L และ pH เท่ากับ 5 โดยใช้อัตราการกวนของ stirrer 400 rpm ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที

6. เมื่อครบเวลาที่กำหนด ให้นำของผสมมากรองด้วยกระดาษกรอง แล้วนำสารละลายที่ได้ ไปทดสอบด้วยเทคนิค ICP เพื่อหาปริมาณของไอออนโลหะหนักที่เหลืออยู่ในสารละลาย

7. คำนวณหาประสิทธิภาพของการดูดจับไอออนโลหะหนัก (%R) ของ Ion exchange resin ที่ผ่านการ regenerate ครั้งที่ 1 ดังสมการที่ (26)

8. นำ Ion exchange resin มาทำการ regenerate แล้วทำการทดลองการดูดจับ-คายจับ (Adsorption-desorption) ซ้ำจนครบ 3 ครั้ง

ตอนที่ 7 การศึกษาการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียของโรงงานผลิตแบตเตอรี่โดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาชนิดที่ดีที่สุด

1. ทำการวัดปริมาณของไอออนโลหะหนักทั้ง 4 ชนิด ได้แก่ ตะกั่ว (Pb^{2+}), แคดเมียม (Cd^{2+}), ทองแดง (Cu^{2+}) และนิกเกิล (Ni^{2+}) ที่มีอยู่ในน้ำเสียจากโรงงานแบตเตอรี่

2. เลือก Cellulose based Ion exchange resin ชนิดที่มีประสิทธิภาพในการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดที่ดีที่สุดมาใช้ในการทดลอง

3. เลือกสภาวะที่ดีที่สุดสำหรับการทดลองการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนัก โดยพิจารณาจากตอนที่ 3 นั่นคือทำการทดลองโดยการใส่เรซิน Cell-BPTCD11 ปริมาณ 5 mg อัตราการกวนของ stirrer 400 rpm ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที และก่อนทำการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักต้องทำการปรับ pH ของน้ำเสียจากโรงงานแบตเตอรี่ให้ได้ประมาณ 5

4. เมื่อครบเวลาที่กำหนด ให้นำของผสมมากรองด้วยกระดาษกรอง แล้วนำสารละลายที่ได้ไปทดสอบด้วยเทคนิค ICP เพื่อหาปริมาณของไอออนโลหะหนักแต่ละชนิดที่เหลืออยู่ในสารละลาย

5. คำนวณหาประสิทธิภาพของการดูดจับไอออนโลหะหนัก (%R) ดังสมการที่ (26)

3.2.5 วิเคราะห์และสรุปผลการทดลอง

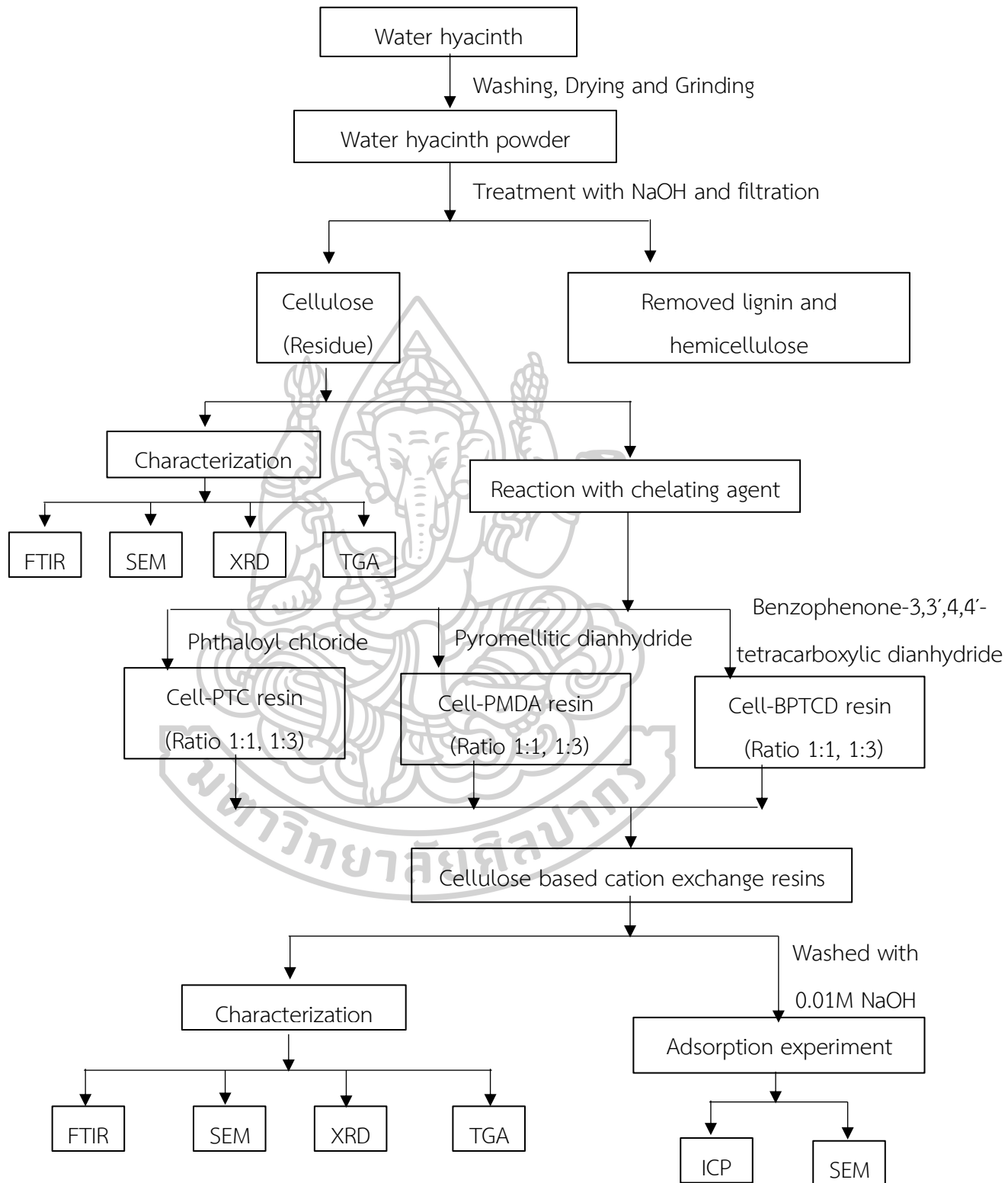
3.2.6 จัดทำเล่มรายงานวิทยานิพนธ์

3.2.7 นำเสนอผลงานวิจัย

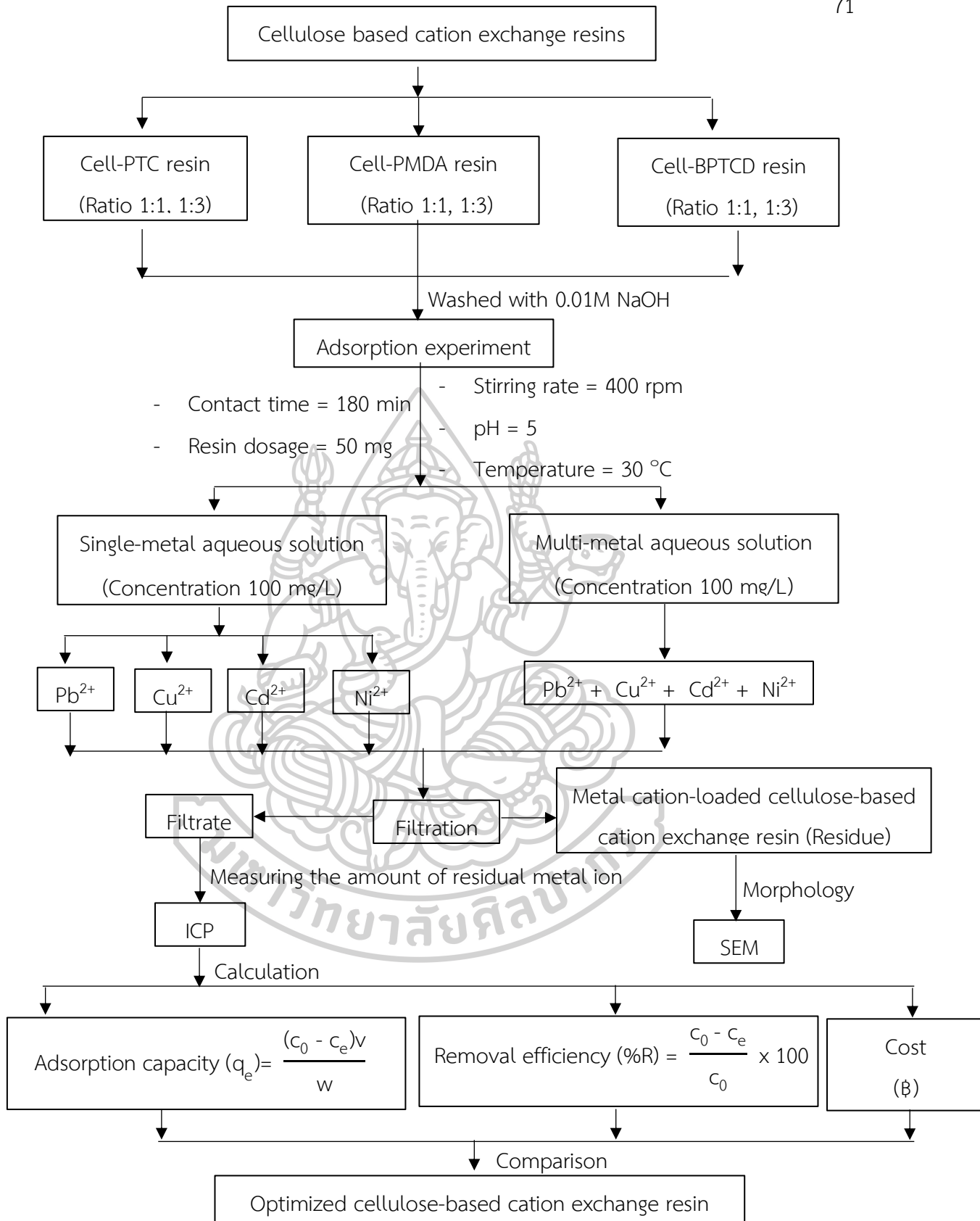
3.2.7.1 การสอบโครงงานวิจัย

3.2.7.2 นำเสนองานวิจัยในรูปแบบบทความวิจัยหรือนำเสนอผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการที่มีรายงานการประชุมฉบับเต็ม

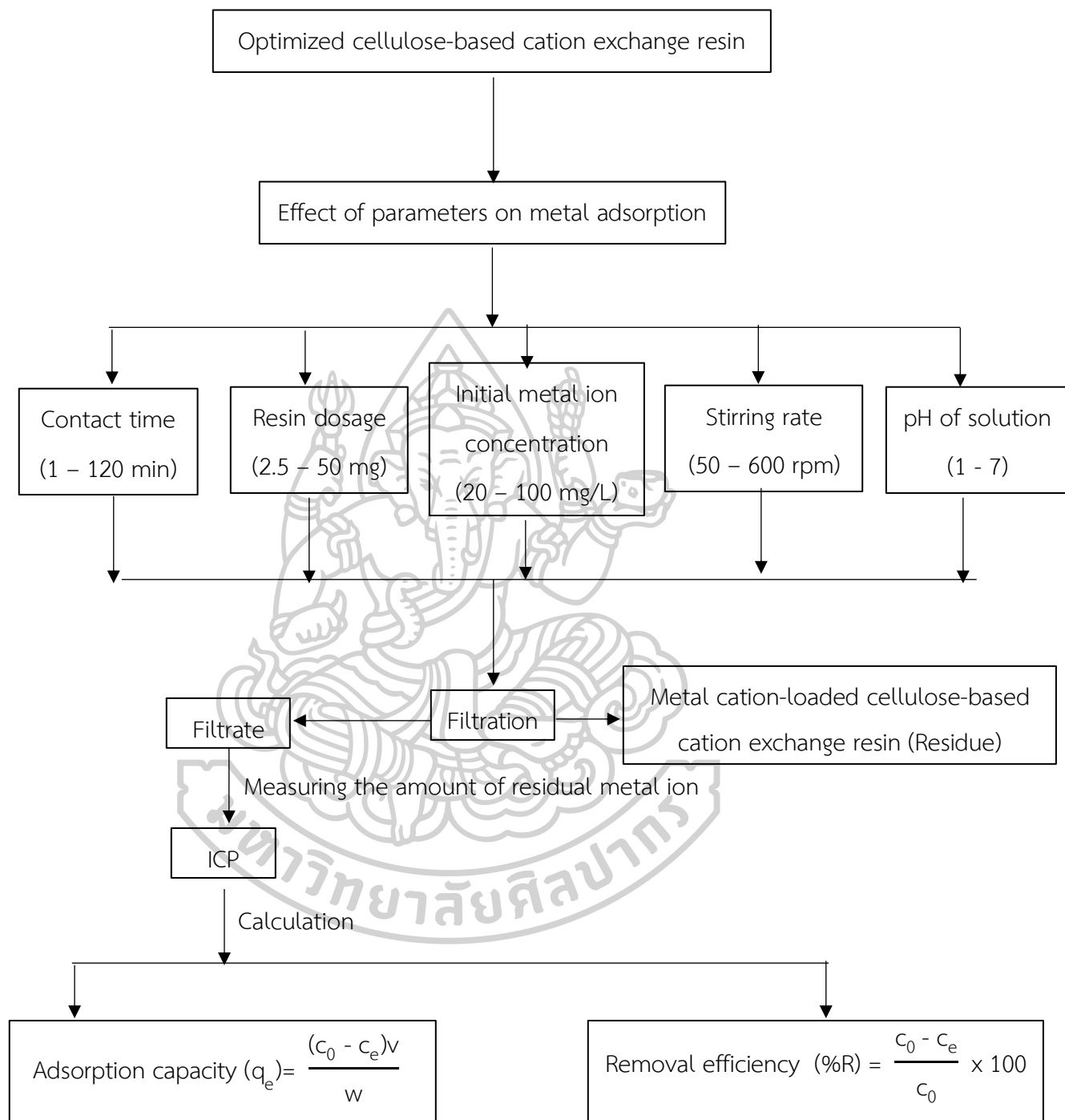
3.3 แผนผังแสดงการดำเนินงาน



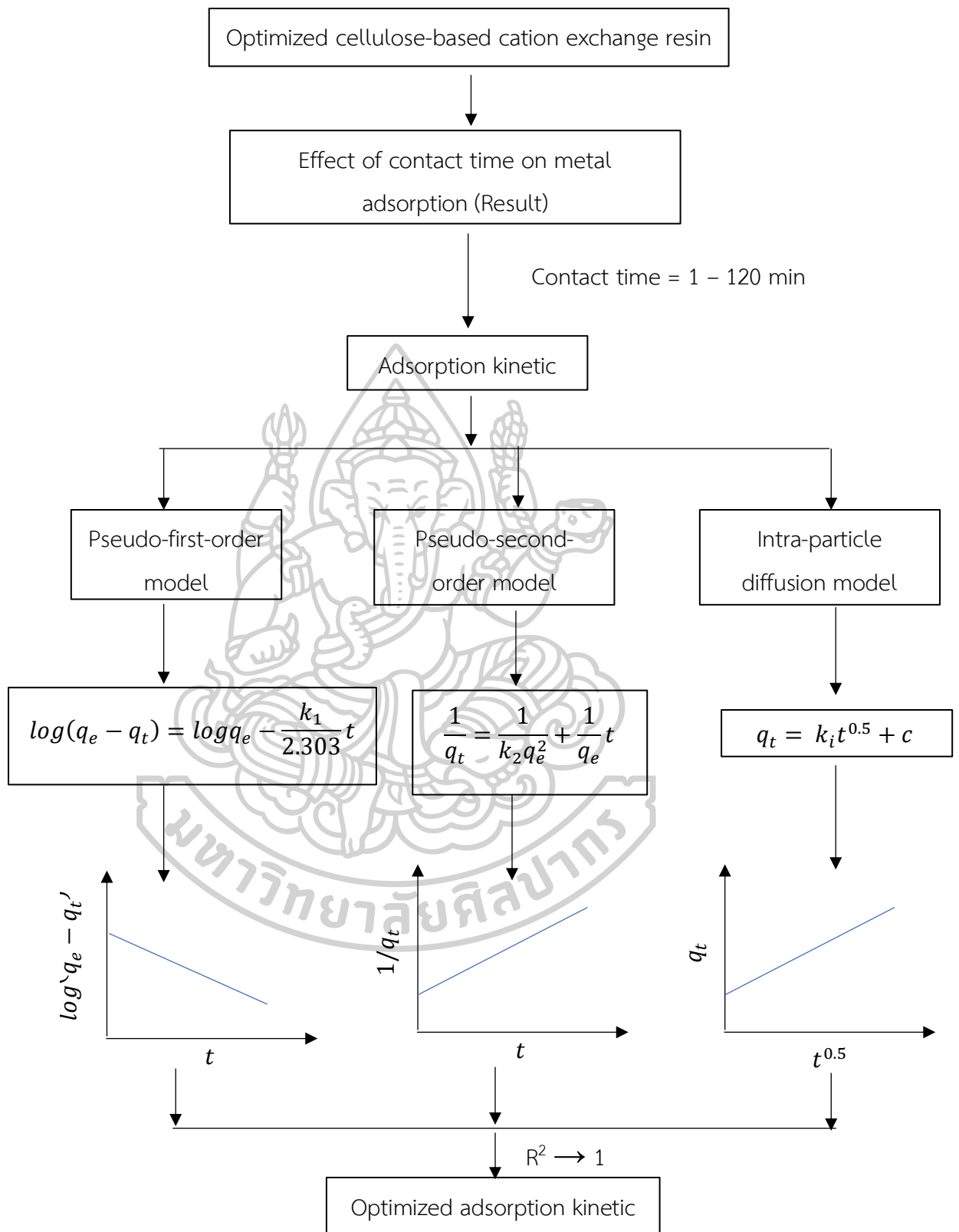
รูปที่ 3.9 แผนผังแสดงแนวทางและขั้นตอนการสังเคราะห์เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา (Cellulose based cation exchange resin)



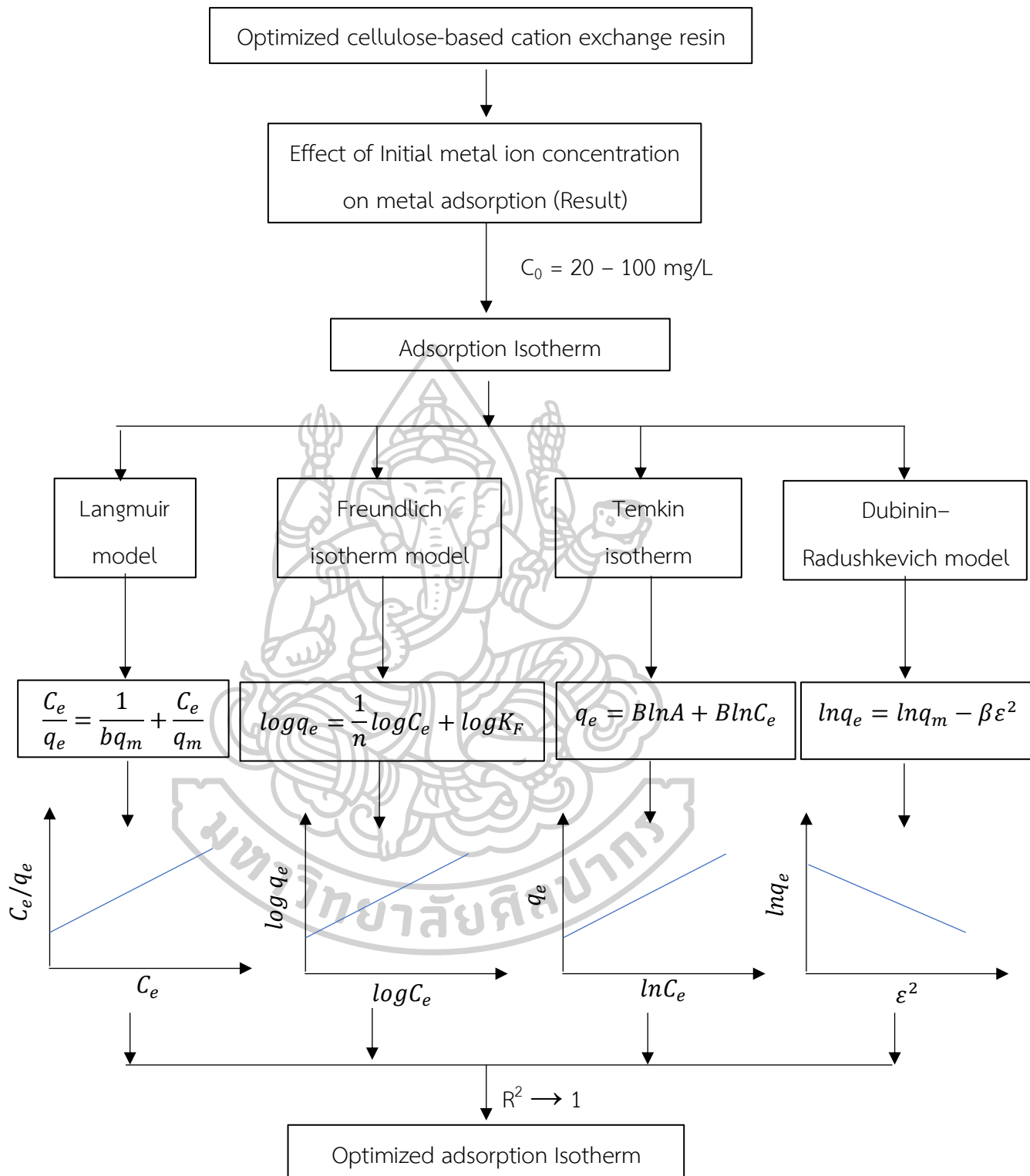
รูปที่ 3.10 แผนผังแสดงแนวทางและขั้นตอนการศึกษาชนิดของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาที่เหมาะสมสำหรับการดูดจับไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิด



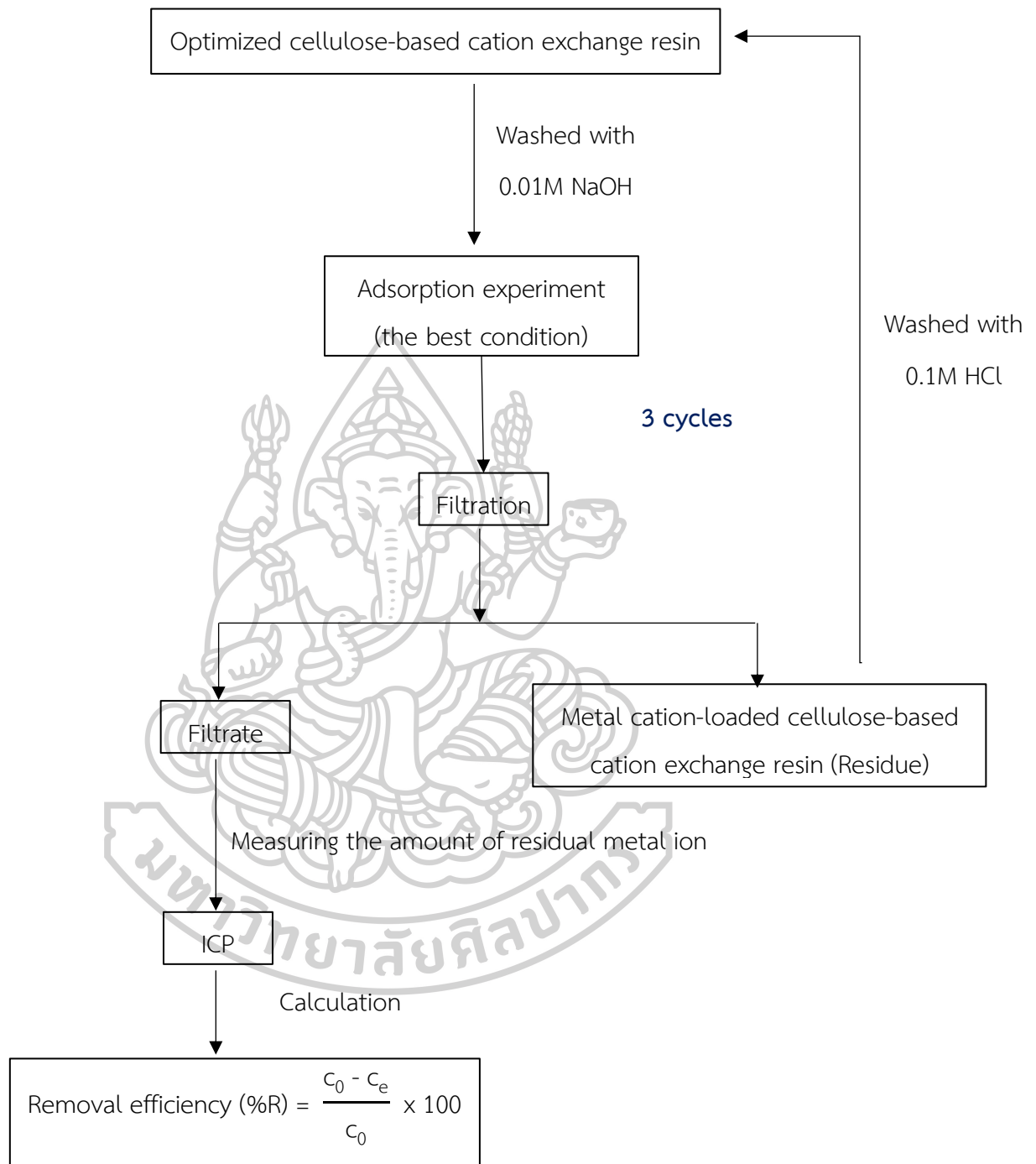
รูปที่ 3.11 แผนผังแสดงแนวทางและขั้นตอนการศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา



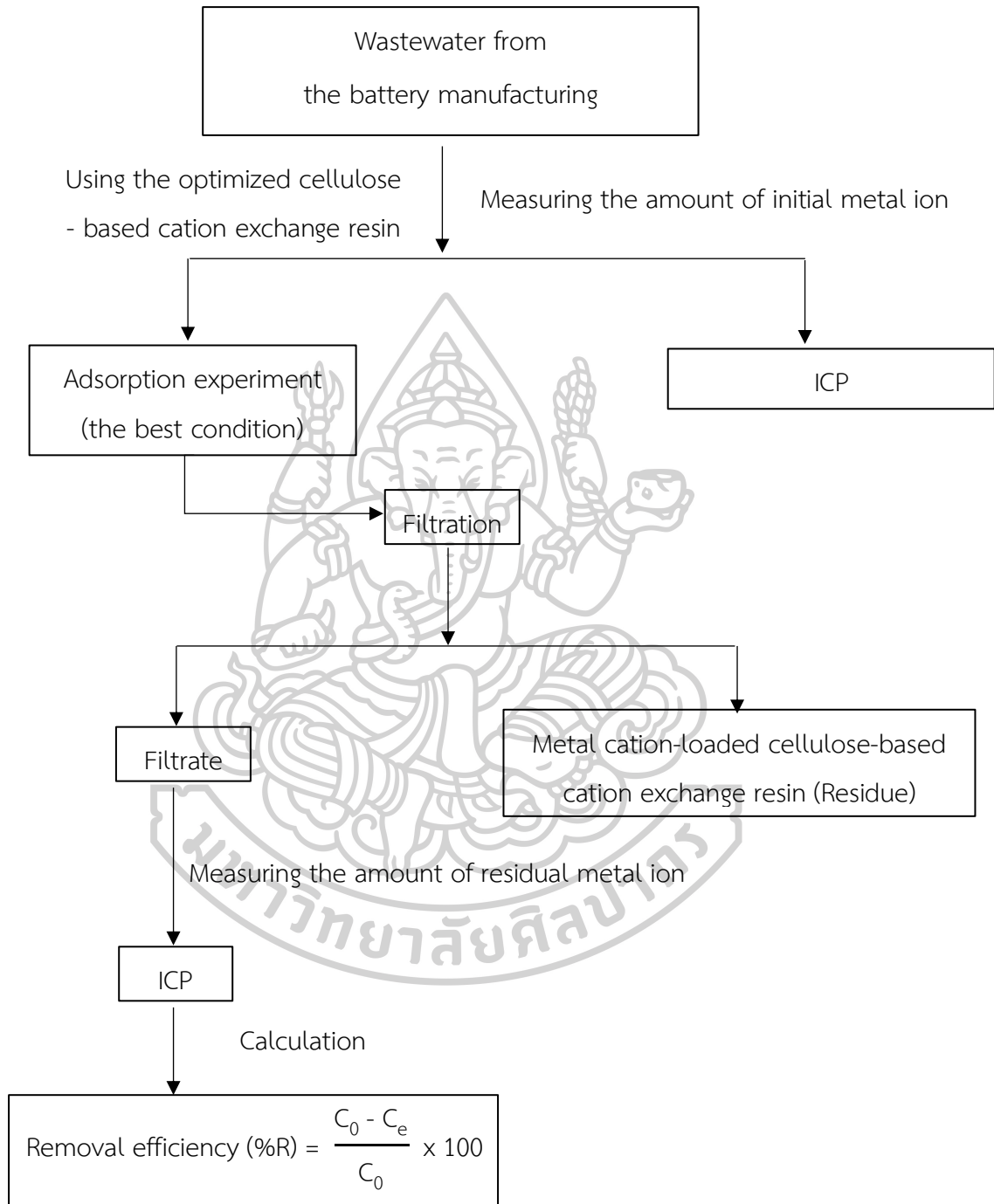
รูปที่ 3.12 แผนผังแสดงแนวทางและขั้นตอนการศึกษากลศาสตร์การดูดซับไอออนของโลหะ (Adsorption kinetic) บนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา



รูปที่ 3.13 แผนผังแสดงแนวทางและขั้นตอนการศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับไอออนของโลหะ (Adsorption Isotherm) บนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา



รูปที่ 3.14 แผนผังแสดงแนวทางและขั้นตอนการล้างไอออนของโลหะหนักออกจากเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาและการนำเรซินกลับมาใช้ใหม่ (Regeneration and Reusability of the prepared ion exchange resin)



รูปที่ 3.15 แผนผังแสดงแนวทางและขั้นตอนการศึกษาการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียของโรงงานผลิตแบตเตอรี่โดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ทำศึกษาการเตรียมและสังเคราะห์เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา (cellulose-based ion exchange resins) ผ่านปฏิกิริยา esterification โดยใช้สารตั้งต้น ได้แก่ เซลลูโลสจากผักตบชวาเป็นเมททริกซ์ และใช้ตัวทำปฏิกิริยาเป็นสารคีเลต (chelating agent) ที่มีโครงสร้างทางเคมีที่แตกต่างกัน 3 ชนิด ได้แก่ Phthaloyl chloride (PTC), Pyromellitic Dianhydride (PMDA) และ 3,3',4,4' - Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BPTCD) โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างหน่วยกลูโคสในเซลลูโลสจากผักตบชวาต่อสารคีเลตเป็น 1:1 และ 1:3 จากนั้นทำการพิสูจน์เอกลักษณ์และสมบัติทางกายภาพ-เคมีของเรซินที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคและวิธีการต่างๆ แล้วทำการศึกษาเพื่อหาชนิดของเรซินที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนัก 4 ชนิด ได้แก่ ตะกั่ว (Pb^{2+}), แคดเมียม (Cd^{2+}), ทองแดง (Cu^{2+}) และ นิกเกิล (Ni^{2+}) ออกจากน้ำเสียจำลองทั้งในระบบที่เป็น single-metal aqueous solution และ multi-metal aqueous solution จากนั้นทำการศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซิน และทำการศึกษากลไกการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักด้วยจลนพลศาสตร์การดูดซับ (Adsorption kinetic) และ ไอโซเทอร์มการดูดซับ (Adsorption isotherm) อีกทั้งยังทำการศึกษาความสามารถในการนำเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกที่สังเคราะห์ได้นี้กลับมาใช้งานซ้ำจำนวน 3 ครั้ง และประยุกต์ใช้เรซินนี้ในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียของโรงงานแบตเตอรี่แห่งหนึ่ง ซึ่งงานวิจัยนี้สามารถแบ่งการวิเคราะห์ผลการศึกษาได้ออกเป็น 7 ส่วน ดังต่อไปนี้

ส่วนที่ 1 การเตรียมและการพิสูจน์เอกลักษณ์ทางเคมีของเซลลูโลสจากผักตบชวาและเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา

ส่วนที่ 2 การศึกษาชนิดของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาที่เหมาะสมสำหรับใช้ในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิด

ส่วนที่ 3 การศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ได้แก่ เวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน (contact time), ปริมาณเรซิน (resin dosage), ความเข้มข้นของสารละลายไอออนโลหะหนัก (C_0), อัตราเร็วในการกวน (stirring rate) และ pH ของสารละลายที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา

ส่วนที่ 4 การศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับไอออนบวกของโลหะ (Adsorption kinetic) บนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา

ส่วนที่ 5 การศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับไอออนบวกของโลหะ (Adsorption Isotherm) บนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา

ส่วนที่ 6 ความสามารถในการนำเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวากลับมาใช้งานซ้ำผ่านกระบวนการ adsorption-desorption

ส่วนที่ 7 การศึกษาการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียของโรงงานผลิตแบตเตอรี่โดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาชนิดที่ดีที่สุด

4.1 การเตรียมและการพิสูจน์เอกลักษณ์ทางเคมีของเซลลูโลสจากผักตบชวาและเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา

ในงานวิจัยนี้เลือกใช้สารชีวมวลจากผักตบชวามาใช้ในการเตรียมเซลลูโลสซึ่งเป็นสารตั้งต้นที่จะนำไปใช้ในการสังเคราะห์เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก เนื่องจากผักตบชวานั้นสามารถพบได้ตามแหล่งน้ำธรรมชาติ อีกทั้งผักตบชวานั้นยังถือได้ว่าเป็นวัชพืชทางน้ำที่หากมีมากเกินไปในแหล่งน้ำจะทำให้เกิดน้ำเสียตามมาได้ นอกจากนี้ผักตบชวายังมีองค์ประกอบของลิกโนเซลลูโลส ซึ่งประกอบไปด้วยเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนิน ดังนั้นก่อนจะนำผักตบชวาไปใช้ในการสังเคราะห์เรซินจำเป็นจะต้องกำจัดองค์ประกอบอื่นๆ ออกเพื่อให้องค์ประกอบที่เหลืออยู่ส่วนใหญ่คือเซลลูโลส แล้วจึงนำไปทำปฏิกิริยากับตัวปฏิกิริยาที่เป็นสารคีเลตที่แตกต่างกัน 3 ชนิดผ่านปฏิกิริยา esterification

4.1.1 การเตรียมเซลลูโลสจากผักตบชวา

ในการเตรียมเซลลูโลสจากผักตบชวานั้นสามารถทำได้โดยการนำผงผักตบชวา 20 g ไปทำการแช่ในสารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 5 % w/v ปริมาตร 500 mL เพื่อกำจัดองค์ประกอบทางเคมีอื่น ๆ ของผักตบชวาออกไป ได้แก่ เฮมิเซลลูโลส, ลิกนิน และ wax เนื่องจากสารเหล่านี้สามารถละลายได้ในสารละลาย NaOH จนได้ออกมาเป็นเซลลูโลสจากผักตบชวา นอกจากนี้ยังพบว่า อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการแช่ผงผักตบชวาในสารละลาย NaOH มีผลต่อการกำจัดสารอื่น ๆ โดยอุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสมสำหรับการทดลองนี้คือทำการแช่ผงผักตบชวาในสารละลาย NaOH ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ซึ่งลักษณะทางกายภาพของผักตบชวาก่อนและหลังผ่านกระบวนการ alkaline treatment แสดงดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 ลักษณะทางกายภาพของผักตบชวา (a) ก่อนผ่านการบด (b) หลังผ่านการบด (c) ขณะแช่ในสารละลาย NaOH และ (d) หลังผ่านการแช่ในสารละลาย NaOH

4.1.2 การเตรียมและสังเคราะห์เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา

ก่อนทำการสังเคราะห์เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา ผงผักตบชวาถูกแช่ในสารละลาย NaOH 5 %w/v เพื่อกำจัดเฮมิเซลลูโลสและลิกนินออกจากผักตบชวา ซึ่งทำให้องค์ประกอบที่เหลืออยู่ส่วนใหญ่เป็นเซลลูโลส นอกจากนี้ยังพบว่ากระบวนการ alkaline treatment นั้นช่วยเพิ่มช่องว่างระหว่างเส้นใยของผักตบชวาให้มากขึ้นและช่วยเพิ่มโอกาสในการทำปฏิกิริยาเคมีเพื่อเพิ่มหมู่ฟังก์ชันเฉพาะที่มีความว่องไวในการแลกเปลี่ยนไอออนได้ง่ายขึ้น [8, 41] โดยหมู่ hydroxyl groups ($-OH$) ที่คาร์บอนอะตอมตำแหน่งที่ 2, 3 และ 6 ในโครงสร้างของเซลลูโลสนั้นถือว่าเป็น active sites ที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา [1] ทั้งนี้ในการสังเคราะห์เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวามีการใช้ตัวทำปฏิกิริยาที่เป็นสารคีเลต (chelating agent) ที่มีความแตกต่างกัน 3 ชนิด ได้แก่ Phthaloyl chloride (PTC), Pyromellitic Dianhydride (PMDA) และ 3,3',4,4' - Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BPTCD) ซึ่งทำปฏิกิริยากับหมู่ hydroxyl groups ($-OH$) ของเซลลูโลส โดยชื่อเรียกและสัดส่วนที่ใช้ในการสังเคราะห์เรซินแต่ละชนิดแสดงดังตารางที่ 4.1 และการสังเคราะห์เรซินเหล่านี้จะทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ $70^{\circ}C$ เป็นเวลา 5 ชั่วโมงสำหรับ PTC, 20 ชั่วโมงสำหรับ PMDA และ BPTCD ตามลำดับ ทั้งนี้สาเหตุที่ใช้เวลาในการ

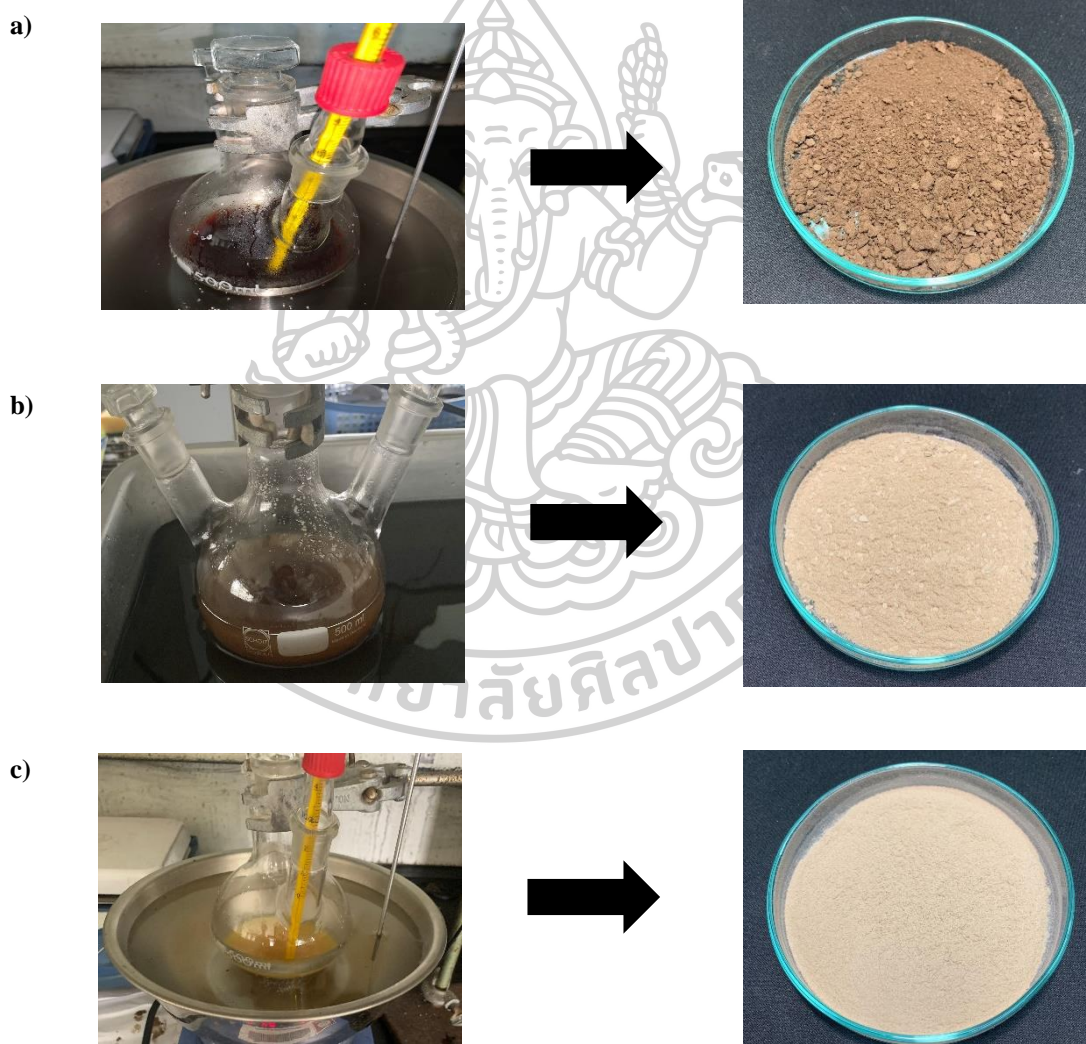
สังเคราะห์เรซิน Cell-PTC น้อยกว่าเรซิน Cell-PMDA และ Cell-BPTCD นั่นคือ PTC เป็นสารประเภท acid chloride ในขณะที่ PMDA และ BPTCD นั้นเป็นสารประเภท dianhydride ซึ่งปกติ นั้นสารประเภท acid chloride จะมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาที่มากกว่าสารประเภท anhydride ดังนั้นจึงใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาน้อยกว่านั่นเอง

ตารางที่ 4.1 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างหน่วยกลูโคสในเซลลูโลสจากผักตบชวาและสารคีเลต

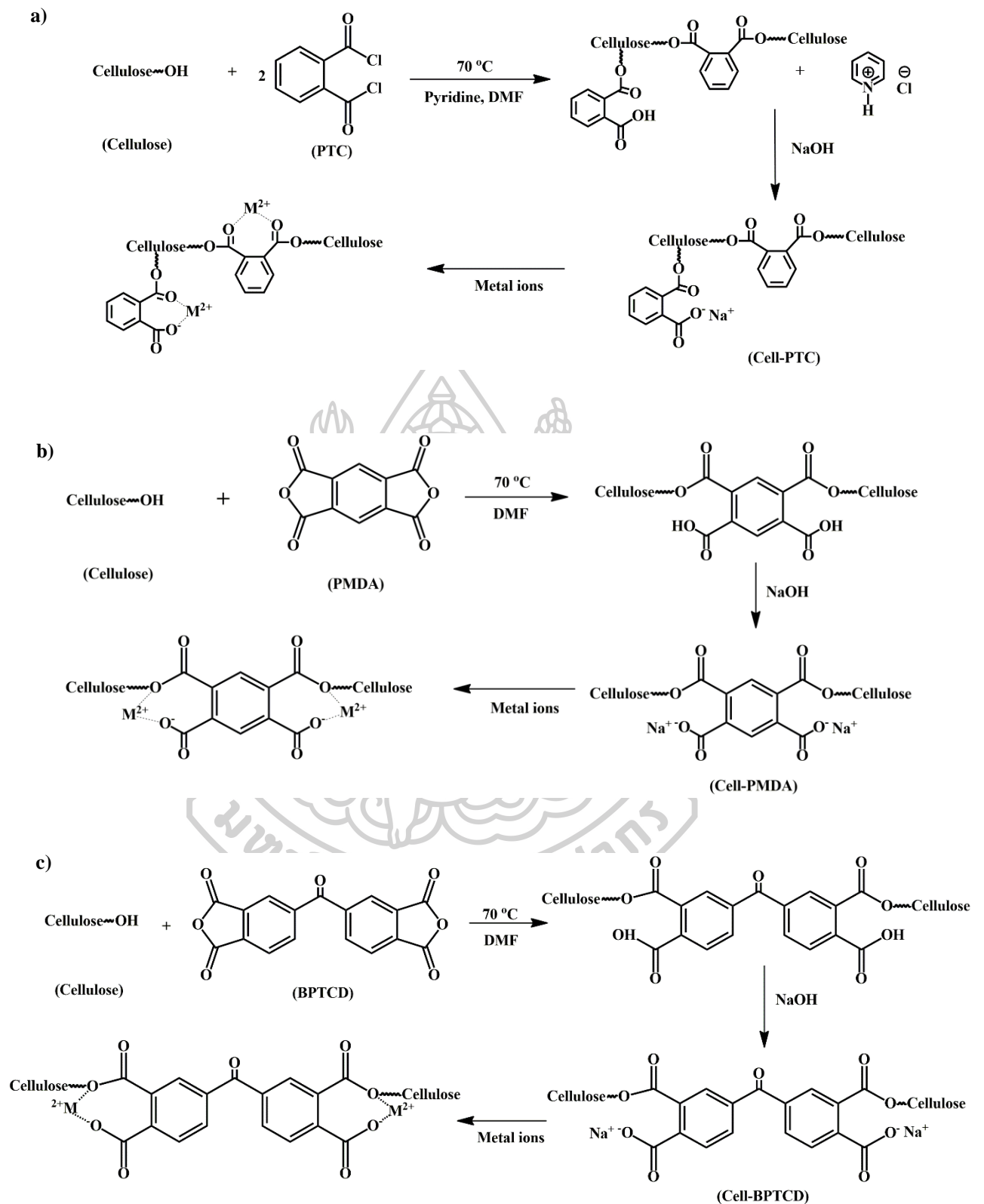
No.	Name of cellulose based ion exchange resin	β -D-glucose unit of cellulose (mole)	Chelating agent (mole)		
			Phthaloyl chloride (PTC)	Pyromellitic Dianhydride (PMDA)	3,3',4,4' - Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BPTCD)
1	Cell-PTC 11	1	1	-	-
2	Cell-PTC 13	1	3	-	-
3	Cell-PMDA 11	1	-	1	-
4	Cell-PMDA 13	1	-	3	-
5	Cell-BPTCD 11	1	-	-	1
6	Cell-BPTCD 13	1	-	-	3

ในการสังเคราะห์เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาเหล่านี้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้คือปฏิกิริยา esterification ระหว่างหมู่ acyl chloride (-COCl) ของ PTC กับหมู่ hydroxyl groups (-OH) ของเซลลูโลส ในขณะที่ถ้าเปลี่ยนตัวทำปฏิกิริยาเป็นสารคีเลตประเภท dianhydride อย่าง PMDA และ BPTCD นั้นเมื่อสารคีเลตได้รับความร้อนซึ่งเป็นตัวเร่งในปฏิกิริยานี้ จะทำให้ anhydride ring แต่ละวงในโครงสร้างเกิดการเปิดวงกับหมู่ hydroxyl groups (-OH) และกลายเป็นหมู่ carboxyl groups (-COOH) จำนวน 2 หมู่ ดังนั้นเมื่อสังเคราะห์เรซินจะทำให้เกิดปฏิกิริยา esterification ระหว่างหมู่ acid anhydride ของสารคีเลตกับหมู่ hydroxyl (-OH) ของเซลลูโลส และหลังสิ้นสุดปฏิกิริยาจะทำให้เกิดหมู่ ester groups ที่เป็นเหมือนทั้งตัวเชื่อมขวาง (cross-linking) และกิ่งก้าน (grafting) บนเซลลูโลสเมทริกซ์ นอกจากนี้โครงสร้างใหม่ของเรซินที่สังเคราะห์ได้เหล่านี้จะมีหมู่คาร์บอกซิลอิสระ (free carboxylic acid group) เหลืออยู่ ซึ่งถือเป็นหมู่ active site ที่ทำหน้าที่ในการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนบวกของโลหะหนักในน้ำเสีย แต่ก่อนทำ

การทดลองการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียนั้นเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวาที่เตรียมได้จะถูกล้างด้วยสารละลายอิมตัวของ NaOH เพื่อเปลี่ยนหมู่ carboxyl group (-COOH) ไปเป็น sodium carboxylate (-COO⁻Na⁺) ซึ่งช่วยทำให้เรซินเหล่านี้มีความเสถียร และช่วยเพิ่มความสามารถในการเกิดคีเลต (chelate) กับไอออนบวกของโลหะหนักในน้ำเสียได้ [11] โดยลักษณะทางกายภาพของสารละลายและเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาที่ได้จากการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.2 ในขณะที่ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เรซินแต่ละชนิดและกลไกการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาแสดงดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.2 ลักษณะทางกายภาพของสารละลายขณะสังเคราะห์และเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา a) Cell-PTC, (b) Cell-PMDA และ (c) Cell-BPTCD



รูปที่ 4.3 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เรซิน (a) Cell-PTC, (b) Cell-PMDA และ (c) Cell-BPTCD และกลไกการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกเซลลูโลสในผักตบชวา

4.1.3 ผลผลิตร้อยละของการสังเคราะห์เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกแต่ละชนิด

ผลผลิตร้อยละของการสังเคราะห์เรซินแต่ละชนิดนั้นถือเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญ เนื่องจากสามารถใช้พิจารณาความคุ้มค่าในการผลิตได้ และยังเป็นพารามิเตอร์ที่สามารถคาดการณ์ได้ว่าสารคีเลตนั้นเกิดปฏิกิริยา esterification กับเซลลูโลสจากผักตบชวาได้มากหรือน้อย เนื่องจากการทำการเปรียบเทียบน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของเรซินที่สังเคราะห์ได้กับน้ำหนักของเซลลูโลสจากผักตบชวา ซึ่งผลผลิตร้อยละ (%yield) ของการสังเคราะห์เรซินเหล่านี้สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 35 [1]

$$\%yield = [(m_{\text{modified}} - m_{\text{unmodified}}) / m_{\text{unmodified}}] \times 100 \quad (35)$$

เมื่อ m_{modified} คือ น้ำหนักแห้งของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาที่สังเคราะห์ได้ (g)
 $m_{\text{unmodified}}$ คือ น้ำหนักแห้งของเซลลูโลสจากผักตบชวา (g)

โดยพบว่าเมื่อมีการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของสารคีเลตจาก 1 เป็น 3 โมล จะทำให้ผลผลิตร้อยละของการสังเคราะห์เรซิน (%yield) ที่ได้มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมาก ดังแสดงในตารางที่ 4.2 ซึ่งอาจเป็นผลมาจากสารคีเลตเกิดการเชื่อมขวางและเกิดการกราฟต์ที่มากขึ้นบนเซลลูโลสเมทริกซ์ แต่ทั้งนี้ อีกสิ่งหนึ่งที่จะตามมาด้วยคือต้นทุนในการผลิตเนื่องจากการใช้ปริมาณของสารคีเลตที่มากขึ้นนั่นเอง นอกจากนี้ยังพบว่าผลผลิตร้อยละที่ได้จากการสังเคราะห์เรซิน Cell-BPTCD มีค่ามากที่สุด รองลงมาคือเรซิน Cell-PMDA และเรซิน Cell-PTC ตามลำดับ ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากโครงสร้างทางเคมีและน้ำหนักโมเลกุลของสารคีเลตแต่ละชนิดที่แตกต่างกัน ซึ่งพบว่าสารคีเลตที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่มากที่สุดคือ BPTCD รองลงมาคือ PMDA และ PTC ตามลำดับ

ตารางที่ 4.2 ผลผลิตร้อยละ (%yield) ของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา

Resins	Cellulose (mole)	Chelating agent (mole)			%yield
		PTC	PMDA	BPTCD	
Cell-PTC11	1	1	-	-	12.58
Cell-PTC13	1	3	-	-	25.93
Cell -PMDA11	1	-	1	-	19.18
Cell -PMDA13	1	-	3	-	30.66
Cell -BPTCD11	1	-	-	1	20.96
Cell -BPTCD13	1	-	-	3	32.25

ทั้งนี้เมื่อพิจารณาน้ำหนักของเรซินแต่ละชนิดที่สังเคราะห์ได้เปรียบเทียบกับน้ำหนักแห้งของเซลลูโลสจากผักตบชวา จะเห็นได้ว่าเรซินเหล่านี้มีน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นจาก 12.58% เป็น 32.25% ดังนั้นจึงสามารถสันนิษฐานได้ว่าสารคีเลตที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา esterification กับเซลลูโลสจากผักตบชวาไม่ได้เกิดปฏิกิริยาทั้งหมดกับหมู่ hydroxyl group (-OH) บนโครงสร้างของเซลลูโลส ซึ่งเป็นผลมาจากในการสังเคราะห์เรซินเหล่านี้ถึงแม้จะมีการบดเซลลูโลสที่เตรียมได้จากผักตบชวาผ่านกระบวนการ alkaline treatment ให้มีขนาดที่เล็กลงเพื่อเพิ่มช่องว่างระหว่างเส้นใยของผักตบชวา และพื้นที่ผิวสัมผัสให้มากขึ้น แล้วช่วยเพิ่มโอกาสในการทำปฏิกิริยาเคมีกับสารคีเลต แต่ในการสังเคราะห์เรซินเหล่านี้จะนำเซลลูโลสที่เตรียมได้ไปทำให้เกิดการกระจายตัวใน Dimethylformamide (DMF) เพื่อทำปฏิกิริยากับสารคีเลต นั้นหมายความว่าเซลลูโลสไม่สามารถเกิดการละลายออกมาเป็นโมเลกุลเดี่ยว ๆ ได้ จึงทำให้หมู่ hydroxyl group ที่เป็นเหมือน active site บนโครงสร้างของเซลลูโลสแตกตัวได้ไม่หมด ส่งผลทำให้สารคีเลตอาจเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ hydroxyl group ไม่ได้ทุกตำแหน่ง ดังนั้นจึงมีโอกาที่สารคีเลตจะทำปฏิกิริยากับ active site บนพื้นผิวของเซลลูโลสเท่านั้น แต่ทั้งนี้สารคีเลตก็มีโอกาสที่จะเข้าไปเกิดปฏิกิริยากับหมู่ hydroxyl ที่อยู่ภายในช่องว่างหรือ free volume ของเซลลูโลสได้แต่เกิดขึ้นได้ยากกว่าบริเวณพื้นผิว ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของเรซินที่สังเคราะห์ได้แต่ละชนิดด้วยเทคนิค SEM ดังแสดงในรูปที่ 4.10 โดยพบว่าพื้นผิวของเรซินที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะที่ขรุขระและมีสารเคลือบบนพื้นผิว นอกจากนี้ยังสอดคล้องกับงานวิจัยของ Haier Chen และคณะ [8] ที่ทำการศึกษการดัดแปลงโครงสร้างทางเคมีของไผ่โมโซด้วย PMDA จนได้เป็น chemically modified moso bamboo (CMMB) ซึ่งพบว่าการใช้อัตราส่วนโดยมวลของไผ่โมโซต่อ PMDA เป็น 1:1 ทำให้ CMMB ที่เตรียมได้มีน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นประมาณ 18.6% อีกทั้งยังพบว่าเกิดปฏิกิริยา esterification ขึ้นระหว่างหมู่ carboxylic dianhydride ของ PMDA กับหมู่ hydroxyl group บนพื้นผิวของไผ่โมโซที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกระบวนการ mercerization ซึ่งเป็นการปรับสภาพพื้นผิวของไผ่โมโซด้วยด่างเพื่อเพิ่มช่องว่างระหว่างเส้นใยนั่นเอง ทั้งนี้จะเห็นได้ว่าน้ำหนักของสารที่เพิ่มขึ้นและลักษณะการเกิดปฏิกิริยานั้นมีความใกล้เคียงกับการเตรียมเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาในงานวิจัยนี้

4.1.4 การวิเคราะห์โครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของสารตัวอย่าง

สำหรับการวิเคราะห์โครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของสารคิเลต ผงผักตบชวา เซลลูโลส จากผักตบชวา และเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวาที่สังเคราะห์ได้นั้นจะทำได้โดยใช้เทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) ซึ่งอาศัยหลักการที่หมู่ฟังก์ชันของสารแต่ละชนิดจะมีความสามารถในการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่ความยาวคลื่นแตกต่างกันและมีลักษณะเฉพาะตัว โดยอินฟราเรดสเปกตรัมของการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่ใช้ในงานวิจัยนี้จะอยู่ในช่วง $4000-400\text{ cm}^{-1}$

4.1.4.1 การวิเคราะห์โครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของสารคิเลต

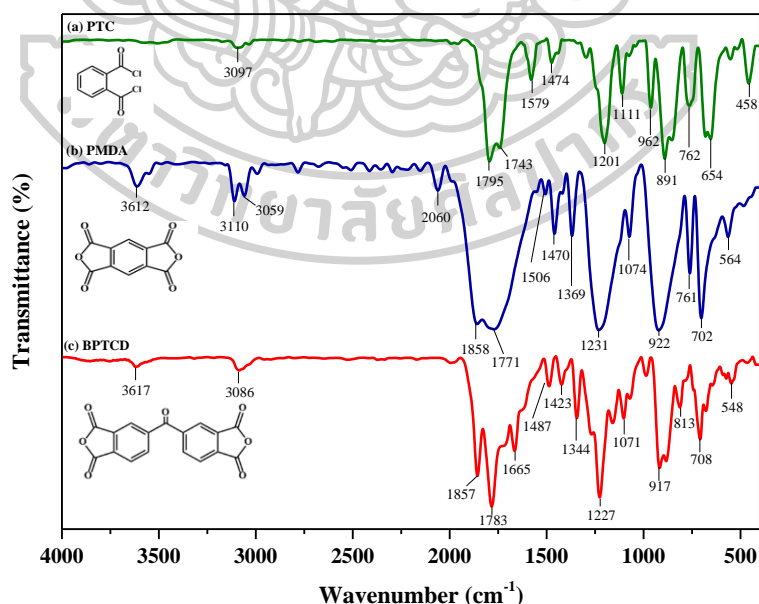
การสังเคราะห์เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวานี้มีการใช้ตัวทำปฏิกิริยากับเซลลูโลสเป็นสารคิเลต (chelating agent) ที่มีความแตกต่างกันของโครงสร้างทางเคมีจำนวน 3 ชนิด ซึ่งได้แก่ Phthaloyl chloride (PTC), Pyromellitic Dianhydride (PMDA) และ 3,3',4,4' - Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BPTCD) โดยสูตรโครงสร้างทางเคมีและผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของสารคิเลตทั้งสามชนิดด้วยเทคนิค FTIR แสดงดังในรูปที่ 4.4(a-c) ซึ่งเห็นได้อย่างชัดเจนว่าสารคิเลตทั้งสามชนิดนี้มีลักษณะของโครงสร้างทางเคมีที่แตกต่างกัน จึงย่อมส่งผลต่อการเกิดโครงสร้างทางเคมีที่แตกต่างกันของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกที่สังเคราะห์ได้ และส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียจำลองเช่นกัน

เมื่อพิจารณาโครงสร้างทางเคมีและหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของ Phthaloyl chloride (PTC) จาก FTIR spectrum ดังแสดงในรูปที่ 4.4(a) พบว่าปรากฏพันธะ $\text{=C-H stretching (aromatic)}$ ที่ตำแหน่ง 3097 cm^{-1} พันธะ C=O stretching ของ acid chloride ที่ตำแหน่ง 1795 และ 1743 cm^{-1} และพันธะ C=C stretching ในโครงสร้างของ aromatic ring ที่ตำแหน่ง 1579 และ 1474 cm^{-1} นอกจากนี้ยังปรากฏพันธะของ C-H bending ที่ตำแหน่ง 1111 และ 962 cm^{-1} พันธะของ Aromatic-C ที่ตำแหน่ง 891 cm^{-1} และพันธะ C-Cl stretching ที่ตำแหน่ง 654 cm^{-1} ซึ่งจะเห็นได้ว่าหมู่ฟังก์ชันที่ปรากฏใน FTIR spectrum นี้มีความสอดคล้องกับโครงสร้างทางเคมีของ PTC [42]

เมื่อพิจารณาโครงสร้างทางเคมีและหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของ Pyromellitic Dianhydride (PMDA) จาก FTIR spectrum ดังแสดงในรูปที่ 4.4(b) พบว่าปรากฏแถบความถี่เกิน (overtone band) ของหมู่ฟังก์ชัน C=O ที่มีความเข้มต่ำที่ตำแหน่ง 3612 cm^{-1} พันธะ $\text{=C-H stretching (aromatic)}$ ที่ตำแหน่ง 3110 และ 3059 cm^{-1} พันธะ C=O stretching ของ anhydride group ที่ตำแหน่ง 1858 และ 1771 cm^{-1} ในขณะที่พันธะที่ปรากฏที่ตำแหน่ง 1506 และ 1407

cm^{-1} บ่งบอกถึงการมีอยู่ของ C=C stretching ในวงแหวน aromatic และพีคที่ตำแหน่ง 1369 cm^{-1} แสดงถึง C-H bending นอกจากนี้ยังปรากฏพีคของ C-O-C asymmetric stretching ที่ตำแหน่ง 1231 cm^{-1} พีค C-O stretching ของ anhydride group ที่ตำแหน่ง 1074 cm^{-1} และพีคของ C-O-C symmetric stretching ที่ตำแหน่ง 922 cm^{-1} ซึ่งจะเห็นได้ว่าหมู่ฟังก์ชันที่ปรากฏใน FTIR spectrum นี้มีความสอดคล้องกับโครงสร้างทางเคมีของ PMDA [8, 43-46]

เมื่อพิจารณาโครงสร้างทางเคมีและหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของ 3,3',4,4' - Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BPTCD) จาก FTIR spectrum ดังแสดงในรูปที่ 4.4(c) พบว่าปรากฏแถบความถี่เกิน (overtone band) ของหมู่ฟังก์ชัน C=O ที่มีความเข้มต่ำที่ตำแหน่ง 3617 cm^{-1} พีค =C-H stretching (aromatic) ที่ตำแหน่ง 3086 cm^{-1} พีค C=O stretching ของ anhydride group ที่ตำแหน่ง 1858 และ 1783 cm^{-1} ในขณะที่พีคที่ปรากฏที่ตำแหน่ง $1665, 1487$ และ 1423 cm^{-1} บ่งบอกถึงการมีอยู่ของ C=C stretching ในวงแหวน aromatic และพีคที่ตำแหน่ง 1344 cm^{-1} แสดงถึง C-H bending นอกจากนี้ยังปรากฏพีคของ C-O-C asymmetric stretching ที่ตำแหน่ง 1227 cm^{-1} พีค C-O stretching ของ anhydride group ที่ตำแหน่ง 1071 cm^{-1} และพีค C-O-C symmetric stretching ที่ตำแหน่ง 922 และ 813 cm^{-1} ซึ่งจะเห็นได้ว่าหมู่ฟังก์ชันที่ปรากฏใน FTIR spectrum นี้มีความสอดคล้องกับโครงสร้างทางเคมีของ BPTCD [13, 14, 43]



รูปที่ 4.4 FTIR spectra ของสารคีเลตแต่ละชนิด (a) Phthaloyl chloride (PTC), (b) Pyromellitic Dianhydride (PMDA) และ (c) 3,3',4,4' - Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BPTCD)

4.1.4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของผักตบชวา เซลลูโลส และเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา

ในการเตรียมเซลลูโลสจากผักตบชวาผ่านกระบวนการ *alkaline treatment* นั้นทำเพื่อนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาผ่านการทำปฏิกิริยา *esterification* กับสารคีเลตทั้งสามชนิด โดยผลการวิเคราะห์โครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของผักตบชวาก่อนและหลังผ่านการปรับสภาพด้วยกระบวนการ *alkaline treatment* และเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาแต่ละชนิดที่สังเคราะห์ได้ แสดงดังในรูปที่ 4.5 ซึ่งเห็นได้อย่างชัดเจนว่าโครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของสารตัวอย่างแต่ละชนิดนั้นเกิดการเปลี่ยนแปลงไป

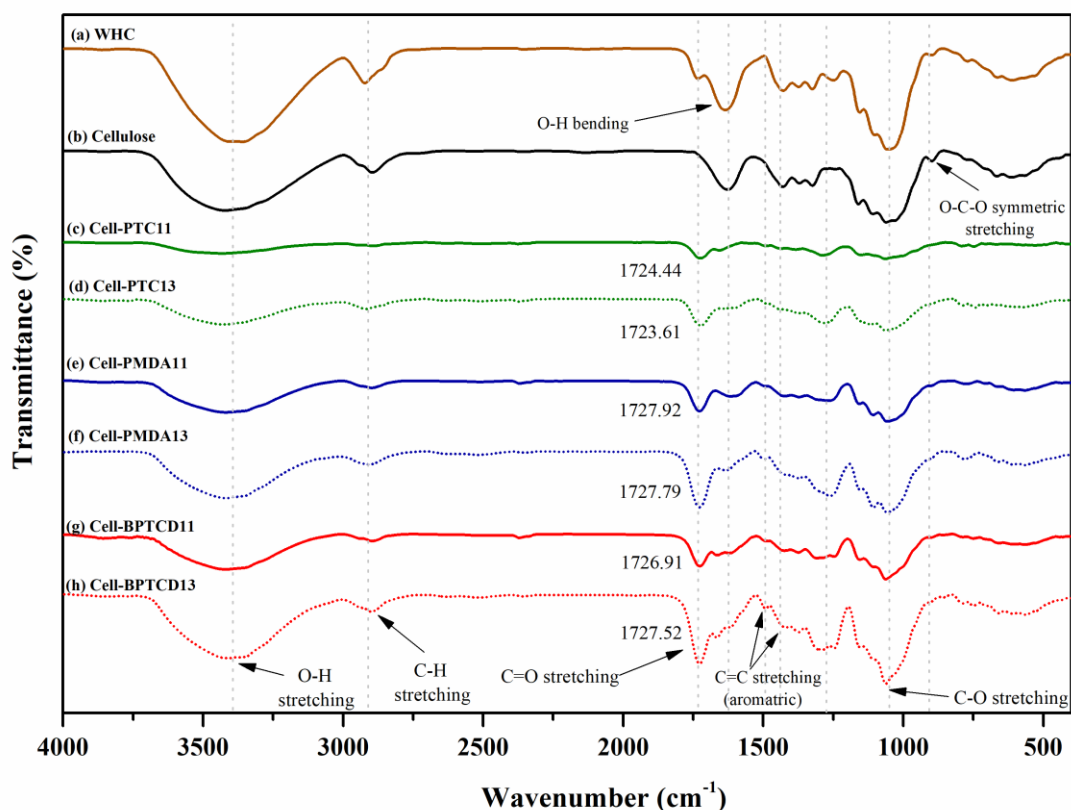
โดยเมื่อทำการเปรียบเทียบโครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของสารตัวอย่างทั้งหมดจาก FTIR spectra พบว่า FTIR spectrum ของผักตบชวา (WHC) ดังแสดงในรูปที่ 4.5(a) นั้นปรากฏพีก O-H stretching ของ Hydroxyl functional group ที่ตำแหน่ง 3401.42 cm^{-1} พีก C-H stretching ของ Alkanes ที่ตำแหน่ง 2922.76 cm^{-1} พีก C=O stretching ที่ตำแหน่ง 1733.14 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับการมีอยู่ของ ether acetyl และ uronic ether linkages ของ carboxylic group ในโครงสร้างของ Ferulic acid และ p-coumaric acids ที่เป็นองค์ประกอบสำคัญในลิกนิน (Lignin) ทั้งนี้ยังปรากฏพีกของ O-H bending ที่ตำแหน่ง 1634.22 cm^{-1} ซึ่งเป็นผลมาจากการดูดซับน้ำหรือความชื้นได้ง่ายของสารชีวมวลอย่างผักตบชวา ในขณะที่พีกที่ตำแหน่ง 1428.35 cm^{-1} บ่งบอกถึง -CH_3 asymmetric bending พีกที่ตำแหน่ง 1373.59 cm^{-1} แสดงถึงการมีอยู่ของ C=C linkages ของ guaiacyl ring ในโครงสร้างของลิกนิน พีกที่ตำแหน่ง 1324.82 cm^{-1} สอดคล้องกับ CH_2 wagging ในเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส สำหรับพีกที่ตำแหน่ง 1249.93 cm^{-1} นั้นสอดคล้องกับ C-O-C asymmetric stretching ของ aryl-alkyl ether ในโครงสร้างของลิกนิน ส่วนพีกที่ตำแหน่ง 1050.93 cm^{-1} นั้นบ่งบอกถึงการมีอยู่ของ C-O stretching ของ secondary alcohols และ ethers functional group ในเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส นอกจากนี้ยังมีการปรากฏของพีก C-O-C symmetric stretching ที่ตำแหน่ง 896 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับการมีอยู่ของ β -(1, 4)-glucosidic linkages ระหว่างเซลลูโลสและระหว่าง xylose unit ในเฮมิเซลลูโลส ทั้งนี้จะเห็นว่าหมู่ฟังก์ชันที่พบในผักตบชวานั้นส่วนใหญ่จะพบในโครงสร้างของสารชีวมวลจำพวกที่มีองค์ประกอบของลิกโนเซลลูโลส (lignocellulose) ที่ประกอบไปด้วยเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน [1, 47-52]

ในขณะที่เมื่อนำผักตบชวาไปทำการปรับสภาพด้วยสารละลาย 5 %w/v NaOH ผ่านกระบวนการ *alkaline treatment* พบว่าโครงสร้างทางเคมีและหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญเกิดการ

เปลี่ยนแปลง ซึ่งสามารถยืนยันได้จาก FTIR spectrum ดังแสดงในรูปที่ 4.5(b) ที่พบว่าผักตบชวาที่ผ่านการปรับสภาพ (cellulose) แล้วนั้นปรากฏพีคที่ตำแหน่งใกล้เคียงกับผักตบชวาที่ยังไม่ผ่านการปรับสภาพ (WHC) รวมทั้งยังเกิดการ shift ของพีคบางตำแหน่ง และไม่ปรากฏพีคของ C=O stretching ที่ตำแหน่ง 1733.14 cm^{-1} นั้นแสดงให้เห็นว่าหลังการปรับสภาพผักตบชวาแล้วองค์ประกอบที่เป็นลิกนินนั้นถูกกำจัดออกไป หรือเกิด de-lignification ที่มีประสิทธิภาพที่ตี้นั่นเอง นอกจากนี้ยังพบว่าความเข้มพีค (Intensity) ของ O-H bending, C=C stretching, C-O-C asymmetric stretching และ C-O stretching ที่ตำแหน่ง 1625.28 , 1370.64 , 1245.46 และ 1060.50 cm^{-1} ตามลำดับ มีความเข้มพีคที่ลดลง บ่งบอกถึงปริมาณที่ลดลงของพันธะ C=C ใน guaiacyl ring กับพันธะ C-O-C ของ aryl-alkyl ether ที่มีอยู่ในลิกนิน และปริมาณของพันธะ C-O ในโครงสร้างของ xylan ที่เป็นองค์ประกอบของเฮมิเซลลูโลสบางส่วนหายไป เนื่องจากเกิดการละลายในสารละลาย NaOH จึงทำให้องค์ประกอบส่วนใหญ่ที่เหลืออยู่หลังจากการทำ alkaline treatment แล้วนั้นเป็นเซลลูโลส [47, 50] ซึ่ง FTIR spectrum ของเซลลูโลสจากผักตบชวาที่เตรียมได้นี้มีความสอดคล้องกับเซลลูโลสที่มีขายในเชิงพาณิชย์ (Commercial cellulose) [2, 49, 52]

จากนั้นเมื่อทำการสังเคราะห์เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา (cellulose-based cation chelating resin) ผ่านปฏิกิริยา esterification โดยใช้ชนิดและปริมาณของสารคีเลตที่แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 4.1 แล้วทำการวิเคราะห์โครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของเรซินที่สังเคราะห์ได้เหล่านี้ด้วยเทคนิค FTIR พบว่า FTIR spectra ของเรซิน Cell-PTC11, Cell-PTC13, Cell-PMDA11, Cell-PMDA13, Cell-BPTCD11 และ Cell-BPTCD13 ดังแสดงในรูปที่ 4.5(c-h) ปรากฏพีคเพิ่มเติมของ C=C stretching (aromatic) ที่ตำแหน่งประมาณ 1500 cm^{-1} และพีค C=O stretching ของ ester group ที่ตำแหน่ง 1724.44 , 1723.61 , 1727.92 , 1727.79 , 1726.91 และ 1727.52 cm^{-1} ตามลำดับ [8, 43, 44, 46] รวมทั้งยังปรากฏพีค C=O stretching ของ carboxyl group ที่ตำแหน่งประมาณ $1600 - 1700\text{ cm}^{-1}$ เหลืออยู่หลังจากสิ้นสุดปฏิกิริยา ซึ่งสามารถยืนยันได้ว่าโครงสร้างของเรซินเหล่านี้มีหมู่ carboxyl group (-COOH) เป็น active site ที่ทำหน้าที่ในการแลกเปลี่ยนไอออนบวก ซึ่งสอดคล้องกับแผนภาพการจำลองการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์เรซินเหล่านี้ ดังแสดงในรูปที่ 4.3 นอกจากนี้ยังพบว่าพีค O-H stretching ที่ตำแหน่งประมาณ 3404 cm^{-1} มีลักษณะที่กว้าง (broad) มากขึ้น แต่มีความเข้มพีค (intensity) ที่ลดลงนั้นแสดงว่าหมู่ hydroxyl group (-OH) บนสายโซ่ของเซลลูโลสทำปฏิกิริยากับสารคีเลตแต่ละชนิด ซึ่งเป็นสารจำพวก acid chloride และ carboxylic anhydride จึงสามารถยืนยันได้ว่าเกิดปฏิกิริยา

esterification ขึ้นจริงดังแสดงในรูปที่ 4.3(a-c) ยิ่งไปกว่านั้นพีคของหมู่ฟังก์ชัน ester และ carboxylate ที่ปรากฏใน FTIR spectra ยังบ่งบอกได้ว่าสารซีเลตอย่าง PTC, PMDA และ BPTCD ถูกกราฟต์หรือเกิดการเชื่อมขวางไปบนเซลลูโลสผ่านการเกิดเป็นพันธะ ester และทำให้หมู่ carboxyl ลดลงไปด้วย [8, 44]



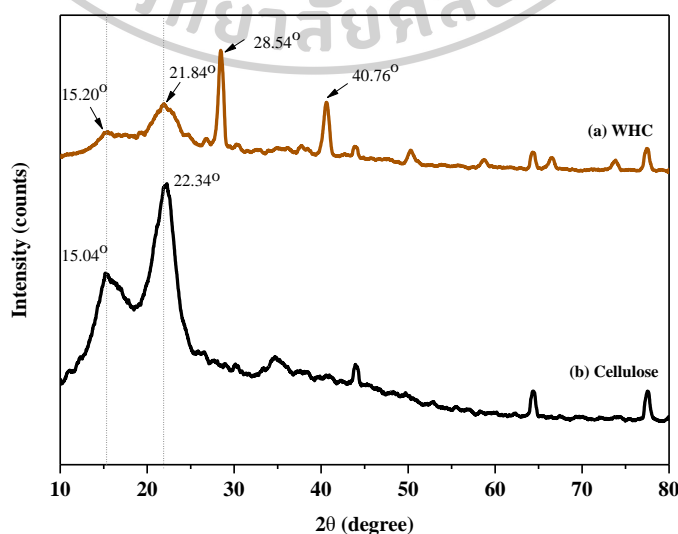
รูปที่ 4.5 FTIR spectra ของ (a) ผักตบชวา (WHC), (b) เซลลูโลสจากผักตบชวา (Cellulose), (c) Cell-PTC11, (d) Cell-PTC13, (e) Cell-PMDA11, (f) Cell-PMDA13, (g) Cell-BPTCD11 และ (h) Cell-BPTCD13

4.1.5 การศึกษาความเป็นผลึกของสารตัวอย่าง

สำหรับการศึกษาความเป็นผลึกของผงผักตบชวา เซลลูโลสจากผักตบชวา และเรซินแลก เปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาที่สังเคราะห์ได้นั้นทำโดยใช้เทคนิค X-ray diffraction (XRD) และใช้โหมดการสแกนแบบต่อเนื่อง (continuous scan mode) ที่อัตราเร็วของการสแกนเท่ากับ 5 degrees/min จาก 10° ถึง 80° ซึ่งได้ผลการทดลองเป็น XRD pattern ดังแสดงในรูปที่ 4.6 และรูปที่ 4.7 จากนั้นเมื่อทำการคำนวณหาปริมาณความเป็นผลึกตามสมการที่ 22 จะได้ค่าดัชนีความเป็นผลึก (crystallinity index, %CrI) ของสารตัวอย่าง ดังแสดงในตารางที่ 4.3

4.1.5.1 การศึกษาความเป็นผลึกของผงผักตบชวาและเซลลูโลสจากผักตบชวา

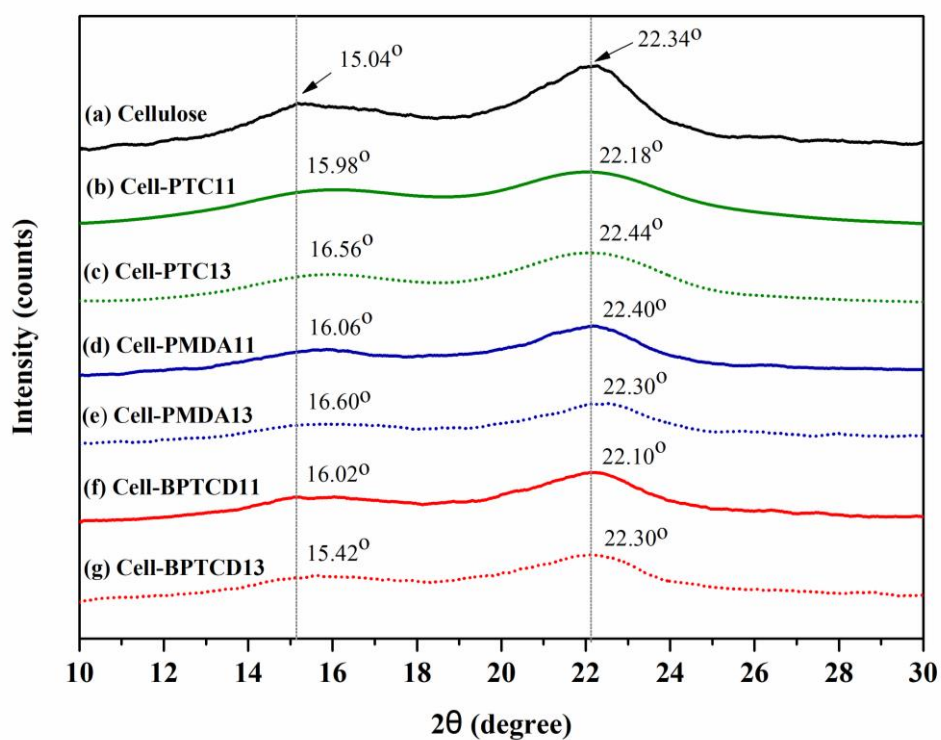
XRD pattern ของผักตบชวาที่ยังไม่ผ่านและผ่านการปรับสภาพด้วยกระบวนการ alkaline treatment แสดงดังในรูปที่ 4.6 ซึ่งเห็นได้อย่างชัดเจนว่าปรากฏลักษณะพีคเอกลักษณะที่มีความแตกต่างกัน โดยผักตบชวาที่ยังไม่ผ่านการปรับสภาพ (WHC) จะปรากฏพีคเอกลักษณะ 4 พีค ที่ 2θ ประมาณ 15.20° , 21.84° , 28.54° และ 40.76° ในขณะที่ diffraction peaks ของผักตบชวาที่ผ่านการปรับสภาพด้วยการแช่ในสารละลาย NaOH นั้นปรากฏพีคเอกลักษณะเพียง 2 พีค ที่ 2θ ประมาณ 15.04° และ 22.34° ซึ่งสอดคล้องกับระนาบผลึก (101) และ (002) ของเซลลูโลส ตามลำดับ [2] ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับผักตบชวาที่ยังไม่ผ่านการปรับสภาพ พบว่าพีคที่ 2θ ประมาณ 28.54° และ 40.76° หายไปหลังจากทำการแช่ผักตบชวาในสารละลาย NaOH รวมทั้งพีคที่ 2θ ประมาณ 15° และ 22° มีความเข้มพีคที่มากขึ้น นั้นแสดงให้เห็นว่ากระบวนการ alkaline treatment สามารถปรับปรุงการจัดเรียงตัว (rearrangement) ของสายโซ่เซลลูโลสได้ นอกจากนี้เมื่อทำการคำนวณหาดัชนีความเป็นผลึก (crystallinity index, %CrI) ตามสมการที่ 22 พบว่าดัชนีความเป็นผลึกของผักตบชวาและเซลลูโลสที่เตรียมได้จากผักตบชวามีค่าเท่ากับ 55.17% และ 64.47% ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.3 ซึ่งจากผลการทดลองนี้สามารถยืนยันได้ว่ากระบวนการ alkaline treatment สามารถเพิ่มความเข้มของผลึกของเซลลูโลสในผักตบชวาได้โดยการกำจัดโครงสร้างที่เป็นอสัณฐานของเฮมิเซลลูโลสและลิกนินออกจากสารชีวมวลของผักตบชวา ยิ่งไปกว่านั้นกระบวนการ alkaline treatment ยังช่วยเพิ่มช่องว่างระหว่างเส้นใยของผักตบชวาให้มากขึ้นและช่วยเพิ่มโอกาสในการทำปฏิกิริยาเคมี กับหมู่ hydroxyl groups (-OH) บนพื้นผิวของเซลลูโลสจากผักตบชวาเพื่อเพิ่มหมู่ฟังก์ชันเฉพาะที่มีความว่องไวในการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนบวกของโลหะหนักในน้ำเสียได้ง่ายขึ้น ซึ่งผลการทดลองเหล่านี้มีความสอดคล้องและคล้ายคลึงกับงานวิจัยอื่น ๆ ที่เคยมีการรายงานมาก่อนหน้านี้ [8, 47, 48]



รูปที่ 4.6 XRD pattern ของ (a) ผักตบชวา (WHC) และ (b) เซลลูโลสจากผักตบชวา (Cellulose)

4.1.5.2 การศึกษาความเป็นผลึกของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสใน ผักตบชวา

เมื่อทำการเปรียบเทียบ XRD pattern ของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกที่สังเคราะห์ได้ แต่ละชนิดกับเซลลูโลสจากผักตบชวา พบว่าเรซินที่สังเคราะห์ได้เหล่านี้มีลักษณะของ XRD pattern ที่ใกล้เคียงกัน และปรากฏพีคเอกลักษณ์ที่ 2θ ประมาณ 16° และ 22° ดังแสดงในรูปที่ 4.7 นอกจากนี้ยังพบว่าพีคทั้งสองนี้เกิดการ shift และมีความเข้มพีคที่ลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับเซลลูโลสที่เตรียมได้จากผักตบชวา ซึ่งแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของเซลลูโลสเกิดการเปลี่ยนแปลงหลังจากถูกดัดแปลงทางเคมีผ่านปฏิกิริยา esterification [8] อีกทั้งเมื่อทำการคำนวณหาค่าดัชนีความเป็นผลึก (crystallinity index, %CrI) ของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกเหล่านี้ด้วยสมการที่ 22 จะได้ผลการคำนวณดังตารางที่ 4.3 ซึ่งพบว่าดัชนีความเป็นผลึก (%CrI) ของเรซิน Cell-PTC11, Cell-PTC13, Cell-PMDA11, Cell-PMDA13, Cell-BPTCD11 และ Cell-BPTCD13 มีค่าเท่ากับ 57.28, 52.11, 56.41, 51.47, 49.38 และ 48.65% ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเรซินที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นผลึกลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับสารตั้งต้นอย่างเซลลูโลสที่มีดัชนีความเป็นผลึกสูงถึง 64.47% นอกจากนี้ยังพบว่าการเพิ่มสัดส่วนโดยโมลของสารคีเลตในการทำปฏิกิริยา esterification จาก 1 mole เป็น 3 mole ยังส่งผลทำให้เรซินที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นผลึกลดลง เนื่องจากการเพิ่มปริมาณหรือโมเลกุลของสารคีเลตซึ่งทำหน้าที่เป็นเหมือนตัวเชื่อมขวาง และเพิ่มความเกะกะที่สามารถขัดขวางการแพ็คตัวของโครงสร้างเซลลูโลสได้มากขึ้น [1, 2, 8] และเมื่อพิจารณาปริมาณผลึกของเรซิน Cell-BPTCD เปรียบเทียบกับเรซินชนิดอื่น พบว่าเรซิน Cell-BPTCD มีปริมาณผลึกที่ค่อนข้างน้อยกว่าเรซิน Cell-PMDA และ Cell-PTC ตามลำดับ ซึ่งเป็นผลมาจาก BPTCD นั้นมีโครงสร้างที่ค่อนข้างใหญ่และมีความเกะกะที่มากกว่า PMDA และ PTC ดังนั้นจึงเกิดการขัดขวางการแพ็คตัวของผลึกเซลลูโลสที่มากกว่าสารคีเลตอีกทั้งสองชนิด โดยจากผลการทดสอบ XRD เหล่านี้สามารถยืนยันได้ว่าเซลลูโลสจากผักตบชวาถูกกราฟต์และถูกเชื่อมขวางด้วยสารคีเลตที่นำมาทำปฏิกิริยา esterification ซึ่งผลการทดลองนี้มีความสอดคล้องกับการวิเคราะห์หาผลผลิตร้อยละ (%yield) ของการสังเคราะห์เรซินและผลการทดสอบ FTIR ที่เคยได้กล่าวถึงไปแล้วก่อนหน้านี้ในหัวข้อที่ 4.1.3 และ 4.1.4 ตามลำดับ



รูปที่ 4.7 XRD pattern ของ (a) เซลลูโลสที่เตรียมได้จากผักตบชวา (Cellulose), (b) Cell-PTC11, (c) Cell-PTC13, (d) Cell-PMDA11, (e) Cell-PMDA13, (f) Cell-BPTCD11 และ (g) Cell-BPTCD13

ตารางที่ 4.3 ความเป็นผลึกของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาที่เตรียมได้

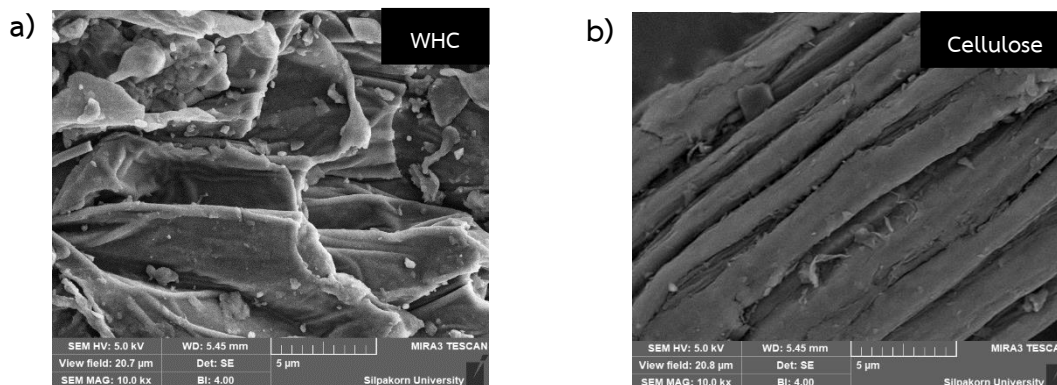
สาร	Crystallinity index (%CrI)
ผักตบชวา (WHC)	55.17
เซลลูโลสจากผักตบชวา (Cellulose)	64.47
Cell-PTC11	57.28
Cell-PTC13	52.11
Cell-PMDA11	56.41
Cell-PMDA13	51.47
Cell-BPTCD11	49.38
Cell-BPTCD13	48.65

4.1.6 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของสารตัวอย่าง

ในงานวิจัยนี้ทำการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงผักตบชวาที่ยังไม่ผ่านและผ่านการปรับสภาพด้วยกระบวนการ alkaline treatment แล้วทำการเปรียบเทียบกับลักษณะพื้นผิวของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาที่สังเคราะห์ได้แต่ละชนิดด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) ที่กำลังขยาย $\times 10000$ และเมื่อเชื่อมต่อเข้ากับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive Xray Spectrometer; EDS or EDX) จะช่วยในการวิเคราะห์หาชนิด ปริมาณ และการกระจายตัวขององค์ประกอบธาตุของวัสดุได้ดังต่อไปนี้

4.1.6.1 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงผักตบชวาและเซลลูโลสที่เตรียมได้จากผักตบชวาด้วยเทคนิค SEM-EDS

ในการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงผักตบชวา (WHC) ด้วยเทคนิค SEM พบว่าผักตบชวามีลักษณะพื้นผิวที่เรียบ มีลักษณะของผนังเซลล์พืช (cell wall) ที่มีรูปร่างเป็นทรงเหลี่ยมที่ชัดเจน และมีสิ่งเจือปนอื่นๆที่เป็นผงขนาดเล็กบนพื้นผิว ดังแสดงในรูปที่ 4.8(a) จากนั้นเมื่อนำผักตบชวาไปทำการปรับปรุงสภาพผิวผ่านกระบวนการ alkaline treatment ด้วยการแช่ในสารละลาย NaOH เพื่อกำจัดองค์ประกอบจำพวกลิกนิน (lignin), เฮมิเซลลูโลส (hemicellulose) และสิ่งปนเปื้อนอื่นๆจะได้เป็นเซลลูโลสจากผักตบชวา (Cellulose) ดังแสดงในรูปที่ 4.8(b) ซึ่งพบว่าเซลลูโลสจากผักตบชวานี้มีลักษณะพื้นผิวที่หยาบ มีรอยแตกบนพื้นผิวและโปร่งกว่าผักตบชวาที่ไม่ได้ผ่านการปรับสภาพผิว เนื่องจากสารละลาย NaOH ทำให้สารอินทรีย์จำพวกลิกนินและเฮมิเซลลูโลสที่ไม่ต้องการเหล่านี้เกิดการละลายและถูกกำจัดออกไปบางส่วน ทำให้โครงสร้างที่เหลืออยู่ส่วนใหญ่เป็นเซลลูโลสซึ่งเป็นส่วนที่แข็งแรงและมีความเป็นระเบียบ นอกจากนี้ยังส่งผลทำให้เกิดช่องว่างระหว่างเส้นใยของผักตบชวาที่มากขึ้นและช่วยเพิ่มโอกาสในการทำปฏิกิริยาเคมีระหว่างหมู่ hydroxyl group ของเซลลูโลสกับสารคีเลตเพื่อเพิ่มหมู่ฟังก์ชันเฉพาะที่มีความว่องไวในการแลกเปลี่ยนไอออนหรือเกิดคีเลต (Chelate) กับไอออนบวกของโลหะหนักได้ง่ายขึ้น [1, 8, 47, 50] โดยผลการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาจากภาพ SEM ของผงผักตบชวาที่ยังไม่ผ่านและผ่านการปรับสภาพด้วยกระบวนการ alkaline treatment นี้มีความสอดคล้องและสัมพันธ์กับผลการทดสอบ FTIR, XRD และ TGA จึงสามารถยืนยันได้ว่าการเตรียมเซลลูโลสจากผักตบชวาที่เกิดขึ้นอย่างมีประสิทธิภาพ

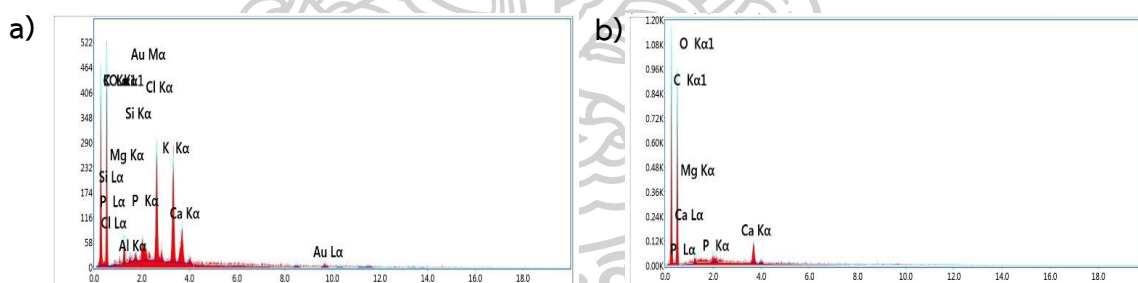


รูปที่ 4.8 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ a) ผักตบชวา (WHC) และ b) เซลลูโลสจากผักตบชวา (Cellulose)

จากนั้นเมื่อทำการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของผงผักตบชวาเปรียบเทียบกับเซลลูโลสที่เตรียมได้จากผักตบชวา โดยใช้โหมด SEM-EDS จะได้ EDS spectrum ดังแสดงในรูปที่ 4.9 และสามารถคำนวณปริมาณของธาตุโดยน้ำหนัก ได้ดังแสดงในตารางที่ 4.4 ซึ่งพบว่าผักตบชวานั้นมีองค์ประกอบธาตุของออกซิเจนมากที่สุดในปริมาณ 46.24% รองลงมาคือคาร์บอนในปริมาณ 37.93% ซึ่งทั้งออกซิเจนและคาร์บอนนั้นเป็นธาตุหลักที่พบได้ในสารอินทรีย์จำพวกกลีโคเซลลูโลสซึ่งประกอบไปด้วยเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนินที่เป็นองค์ประกอบหลักในสารชีวมวลอย่างผักตบชวา [53] นอกจากนี้ผักตบชวายังประกอบด้วยองค์ประกอบธาตุอื่น ๆ ได้แก่ โพแทสเซียม (K), คลอรีน (Cl), ทองคำ (Au), แคลเซียม (Ca), แมกนีเซียม (Mg), ฟอสฟอรัส (P), อะลูมิเนียม (Al) และซิลิคอน (Si) ในปริมาณ 4.42%, 4.18%, 2.36%, 1.71%, 1.65%, 0.78%, 0.40% และ 0.33% โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ทั้งนี้สารเคมีจำพวกธาตุโพแทสเซียม แคลเซียม แมกนีเซียม และฟอสฟอรัส นั้นเป็นธาตุที่ผักตบชวาสามารถดูดซับได้เนื่องจากเป็นธาตุอาหารที่มีความจำเป็นต่อการเจริญเติบโตของพืช นอกจากนี้สารเคมีจำพวกธาตุคลอรีน และอะลูมิเนียมที่พบในผักตบชวานี้อาจเป็นผลมาจากการปนเปื้อนของแร่ธาตุเหล่านี้อยู่มากในแหล่งน้ำต้นกำเนิดของผักตบชวาที่นำมาใช้ในการทดลองจึงทำให้เกิดการตกค้างของสารเคมีอยู่ภายในผงผักตบชวาได้ ซึ่งธาตุเหล่านี้ไม่สามารถสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิ 550 °C ได้ จึงเป็นธาตุหลักๆที่ก่อให้เกิดขี้เถ้าซึ่งสอดคล้องกับการที่มี residue หลงเหลืออยู่หลังจากทำการทดสอบทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA) ในขณะที่ธาตุซิลิคอนที่พบนี้อาจเป็นผลมาจากการปนเปื้อนของก้อนดิน และธาตุทองคำที่พบเกิดจาก

การใช้ทองคำในการเคลือบชิ้นงานตัวอย่างก่อนการทดสอบ SEM-EDS โดยผลการทดสอบ SEM-EDS ของผงผักตบชวาที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีความคล้ายคลึงกับผักตบชวาที่ใช้ในงานวิจัยอื่น ๆ [54, 55]

ในขณะที่เมื่อพิจารณาองค์ประกอบธาตุของผักตบชวาที่ผ่านการปรับสภาพผ่านกระบวนการ alkaline treatment ด้วยการแช่ในสารละลาย NaOH จนได้เป็นเซลลูโลสจากผักตบชวา พบว่ามีปริมาณของธาตุออกซิเจนมากที่สุดเป็น 53.01% รองลงมาคือคาร์บอน แคลเซียม แมกนีเซียม และฟอสฟอรัส ในปริมาณ 44.14%, 1.37%, 0.97% และ 0.51% โดยน้ำหนัก ซึ่งจะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าหลังจากแช่ผักตบชวาในสารละลาย NaOH ทำให้ธาตุบางชนิดอย่างโพแทสเซียม คลอรีน อะลูมิเนียม และซิลิคอนหายไป อีกทั้งยังพบว่าธาตุแคลเซียม แมกนีเซียม และฟอสฟอรัส ลดลง จึงสามารถยืนยันได้ว่ากระบวนการ alkaline treatment นั้นนอกจากจะกำจัดเฮมิเซลลูโลส และลิกนินออกไปแล้ว ยังสามารถกำจัดสิ่งปนเปื้อนอื่นๆที่อาจถูกดูดซับอยู่ในเฮมิเซลลูโลสหรือลิกนินออกจากผงผักตบชวาได้ด้วย ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลอง FTIR, XRD และ TGA นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าไม่พบองค์ประกอบธาตุของโซเดียมจึงสามารถยืนยันได้ว่าหลังจากทำการแช่ผักตบชวาในสารละลาย NaOH แล้วทำการล้างด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่ง pH เป็นกลางนั้นเกิดขึ้นอย่างมีประสิทธิภาพ



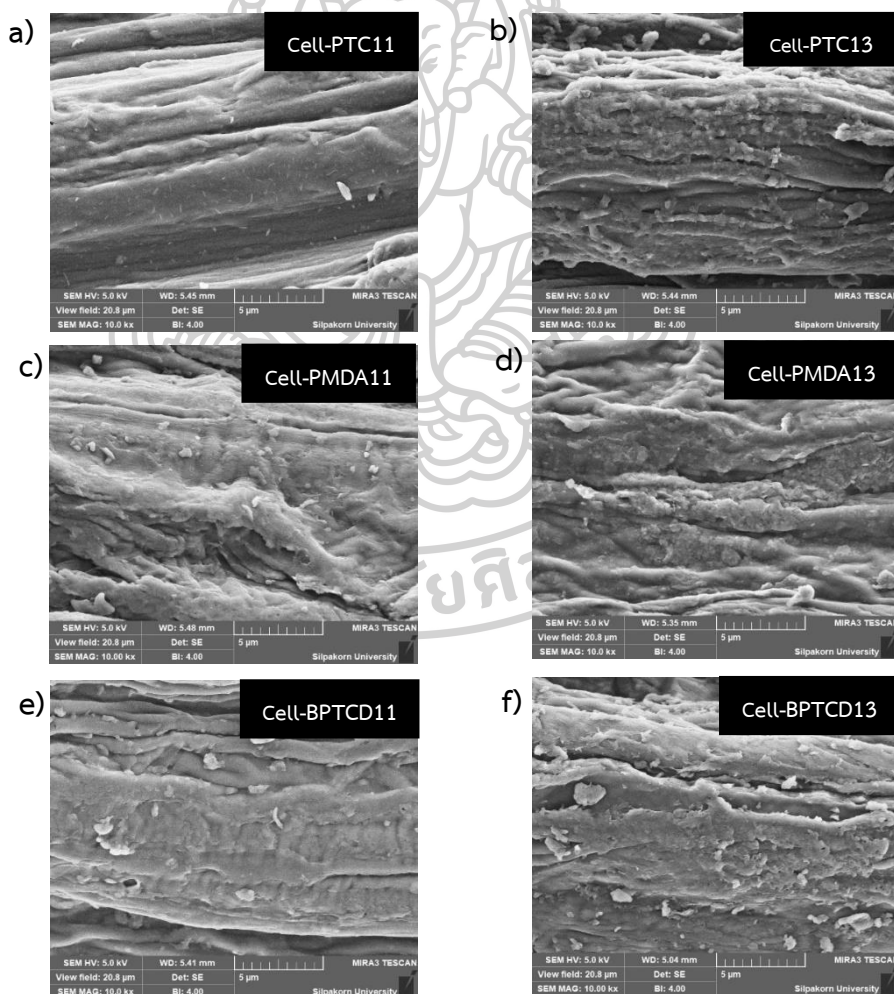
รูปที่ 4.9 EDS spectrum ของ a) ผักตบชวา และ b) เซลลูโลสที่เตรียมได้จากผักตบชวา

ตารางที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค EDS ของผงผักตบชวาและเซลลูโลสที่เตรียมได้จากผักตบชวา

Sample	ธาตุ (weight%)									
	C	O	K	Cl	Au	Ca	Mg	P	Al	Si
ผักตบชวา (WHC)	37.93	46.24	4.42	4.18	2.36	1.71	1.65	0.78	0.40	0.33
เซลลูโลสจากผักตบชวา	44.14	53.01	-	-	-	1.37	0.97	0.51	-	-

4.1.6.2 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาด้วยเทคนิค SEM

ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา esterification โดยใช้ชนิดและปริมาณของสารคีเลตที่แตกต่างกัน แสดงดังในรูปที่ 4.10(a-f) ได้แก่ เรซิน Cell-PTC11, Cell-PTC13, Cell-PMDA11, Cell-PMDA13, Cell-BPTCD11 และ Cell-BPTCD13 ตามลำดับ ซึ่งพบว่าเรซินเหล่านี้มีลักษณะพื้นผิวที่ขรุขระมากขึ้นและมีสารเคลือบบนพื้นผิวเมื่อเปรียบเทียบกับเซลลูโลสจากผักตบชวา โดยเมื่อสัดส่วนของสารคีเลต (Chelating agent) มากขึ้นจะทำให้พื้นผิวของเรซินที่สังเคราะห์ได้มีความขรุขระมากขึ้น จึงสามารถยืนยันได้ว่าการกราฟต์และการเชื่อมขวางของสารคีเลตขึ้นบนโครงสร้างของเซลลูโลสเมทริกซ์ ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบ FTIR และ XRD



รูปที่ 4.10 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของเรซิน (a) Cell-PTC11, (b) Cell-PTC13, (c) Cell-PMDA11, (d) Cell-PMDA13, (e) Cell-BPTCD11 และ (f) Cell-BPTCD13

4.1.7 การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของสารตัวอย่าง

ในการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของวัสดุ นอกจากจะสามารถศึกษาได้ถึงเสถียรภาพทางความร้อนของสารตัวอย่างแล้ว ยังสามารถใช้วิเคราะห์องค์ประกอบในสารตัวอย่างได้โดยพิจารณาจากพฤติกรรมของการสลายตัวทางความร้อน ได้แก่ จำนวนขั้นของการสลายตัวทางความร้อน อุณหภูมิที่เริ่มเกิดการสลายตัวทางความร้อน (onset degradation temperature, T_{onset}), อุณหภูมิที่ทำให้เกิดการสลายตัวทางความร้อนมากที่สุด (temperature of maximum degradation rate, T_d), อุณหภูมิที่สิ้นสุดการสลายตัวทางความร้อน (endset degradation temperature, T_{end}) และ ปริมาณเถ้าที่เหลือ (%residue) ทั้งนี้การวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของวัสดุในงานวิจัยนี้ทำโดยใช้เทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA) ซึ่งศึกษาโดยการวัดการสูญเสียน้ำหนักของตัวอย่างเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นในช่วง 50 - 700 °C ที่อัตราการให้ความร้อน 10 °C/min ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน ซึ่งจะได้ผลการทดสอบเป็นกราฟ TGA ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิ และกราฟ DTG ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิ

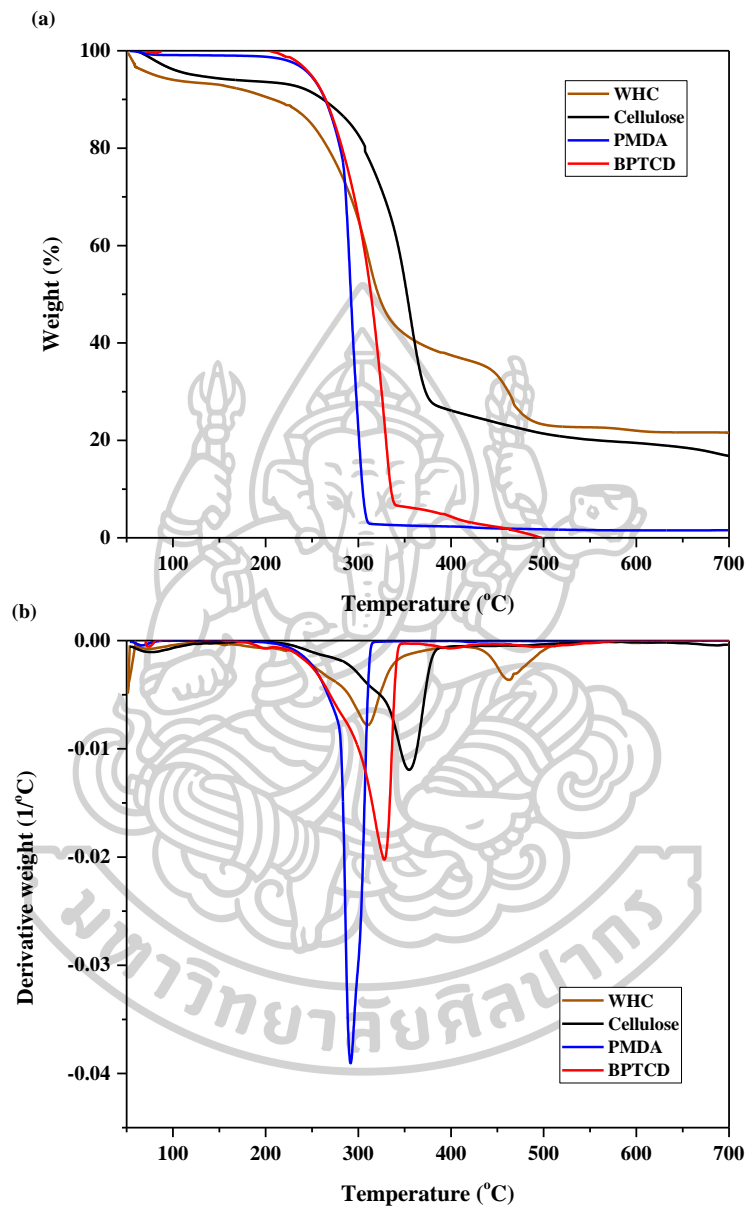
4.1.7.1 การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของสารตั้งต้น

ในการพิจารณาการเตรียมเซลลูโลสจากผักตบชวาผ่านกระบวนการ alkaline treatment นั้นสามารถใช้พฤติกรรมของการสลายตัวทางความร้อนในการวิเคราะห์ถึงการมีอยู่ขององค์ประกอบที่สำคัญของสารชีวมวลอย่างลิกโนเซลลูโลสได้ ซึ่งประกอบไปด้วยเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนิน นอกจากนี้การพิจารณาพฤติกรรมของการสลายตัวทางความร้อนของสารคีเลตที่นำมาใช้ในการสังเคราะห์เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาก็มีความสำคัญเนื่องจากทำให้สามารถทราบถึงการมีอยู่ของสารคีเลตหลังการสังเคราะห์เรซินได้ โดยผลการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์เรซิน ได้แก่ ผักตบชวา เซลลูโลสจากผักตบชวา และสารคีเลต แสดงดังในรูปที่ 4.11 และตารางที่ 4.5 ซึ่งพบว่าเมื่อให้ความร้อนกับผักตบชวาที่ยังไม่ผ่านการปรับสภาพ (WHC) โดยใช้อุณหภูมิที่สูงขึ้น ส่งผลทำให้ผักตบชวานั้นมีการสูญเสียน้ำหนักที่เพิ่มขึ้น โดยจะเกิดสลายตัวทางความร้อนอย่างรวดเร็วในช่วงแรก ๆ และสลายตัวช้าลงในช่วงหลัง ซึ่งผักตบชวานั้นเกิดการสลายตัวทางความร้อน 3 ขั้น ดังแสดงในรูปที่ 4.11 โดยน้ำหนักที่หายไปขั้นที่ 1 ในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่า 130 °C เกิดจากการระเหยของความชื้นและสารระเหย (volatile) ในขณะที่ขั้นที่ 2 ในช่วงอุณหภูมิ 135 - 400 °C เป็นการสลายตัวทางความร้อนที่ซ้อนทับกันของเฮมิเซลลูโลส (hemicellulose) และเซลลูโลส (cellulose) ซึ่งเห็นได้อย่างชัดเจนว่า

ขั้นนี้เป็นช่วงที่เกิดการสลายตัวทางความร้อนมากที่สุด โดยที่เฮมิเซลลูโลสจะเกิดการสลายตัวทางความร้อนก่อนในช่วงอุณหภูมิ 135 – 220 °C และตามมาด้วยการสลายตัวทางความร้อนของเซลลูโลสในช่วงอุณหภูมิ 220 – 400 °C และขั้นสุดท้ายในช่วงอุณหภูมิ 415 – 550 °C นั้นเป็นการสลายตัวทางความร้อนของลิกนิน (lignin) เนื่องจากลิกนินมีความเสถียรที่สูงจึงทำให้เกิดการสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิสูงเท่านั้น [1, 53] และเมื่อสิ้นสุดการสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิ 700 °C มีปริมาณเถ้าที่เหลือสูงถึง 21.60 % นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าจำนวนชิ้นในการสลายตัวทางความร้อนของผงผักตบชวาที่สัมพันธ์กับการมีอยู่ขององค์ประกอบที่เป็นลิกโนเซลลูโลสซึ่งเป็นส่วนประกอบที่สำคัญของสารชีวมวลทุกชนิด

ในขณะที่เมื่อนำผักตบชวาไปทำการปรับสภาพด้วยต่างผ่านกระบวนการ alkaline treatment เพื่อเตรียมเป็นเซลลูโลสจากผักตบชวา (cellulose) แล้วทดสอบเสถียรภาพทางความร้อน พบว่าเกิดการสลายตัวทางความร้อนหลัก ๆ เพียง 2 ขั้นเท่านั้น ดังแสดงในรูปที่ 4.11 โดยน้ำหนักที่หายไปขั้นที่ 1 ในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่า 130 °C เกิดจากการระเหยของความชื้นและสารระเหย (volatile) และอีกขั้นที่ในช่วงอุณหภูมิ 228 – 390 °C นั้นเป็นการสลายตัวทางความร้อนของเซลลูโลส [2] ทั้งนี้สามารถเห็นได้อย่างชัดเจนว่าไม่ปรากฏขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนของลิกนินอย่างในกราฟ TGA ของผงผักตบชวาบริสุทธิ์ แต่ทั้งนี้เมื่อให้ความร้อนเพิ่มขึ้นโดยใช้อุณหภูมิที่มากกว่า 390 °C จนถึง 700 °C พบว่ายังคงมีการสูญเสียน้ำหนักของสารอย่างช้า ๆ โดยลักษณะของกราฟ TGA ในช่วงนี้จะมีความลาดชันเพียงเล็กน้อย ซึ่งเป็นผลมาจากเมื่อสารประกอบอินทรีย์เหล่านี้เกิดสลายตัวไปเป็นสารระเหย เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน ไฮโดรคาร์บอน และแก๊สอื่นๆ จะทำให้โครงสร้างของสารชีวมวลมีองค์ประกอบของคาร์บอนมากขึ้น แล้วทำให้หลังจากนั้นเกิดการสลายตัวอย่างช้า ๆ ผ่านปฏิกิริยาการสลายตัวของของแข็ง (solid residue decomposition) เนื่องจากองค์ประกอบที่เหลือจะเป็นคาร์บอนคงตัวและซีเถ้าที่เกิดจากในการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนนี้ทำภายใต้สภาวะบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน จึงทำให้ออกซิเจนไม่สามารถรวมตัวกับคาร์บอนแล้วกลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ได้ จึงไม่สามารถกำจัดคาร์บอนและสารอินทรีย์ได้หมด แต่คาร์บอนและสารอินทรีย์จะแตกตัวเป็นอนุภาคเล็ก ๆ แล้วเกิดการก่อตัวเป็นคาร์บอนคงตัวและซีเถ้า ซึ่งสังเกตได้จากเถ้าที่พบจะเป็นสีเทา และเมื่อสิ้นสุดการสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิ 700 °C มีปริมาณเถ้าที่เหลืออยู่ 16.81 % ซึ่งน้อยกว่าผงผักตบชวาบริสุทธิ์ นอกจากนี้ยังพบว่าผักตบชวาที่ผ่านการปรับสภาพแล้วนี้มีเสถียรภาพทางความร้อนที่สูงกว่าผักตบชวาที่ยังไม่ผ่านการปรับสภาพ เนื่องจากส่วนที่เป็นอสัณฐานอย่างเฮมิเซลลูโลสและลิกนินนั้นเกิดละลายในสารละลาย NaOH ดังนั้น

ผลการทดลองนี้จึงสามารถยืนยันได้ว่าองค์ประกอบส่วนใหญ่ที่เหลืออยู่ในผักตบชวาหลังจากผ่านกระบวนการ alkaline treatment คือเซลลูโลสซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลอง FTIR, XRD และ SEM



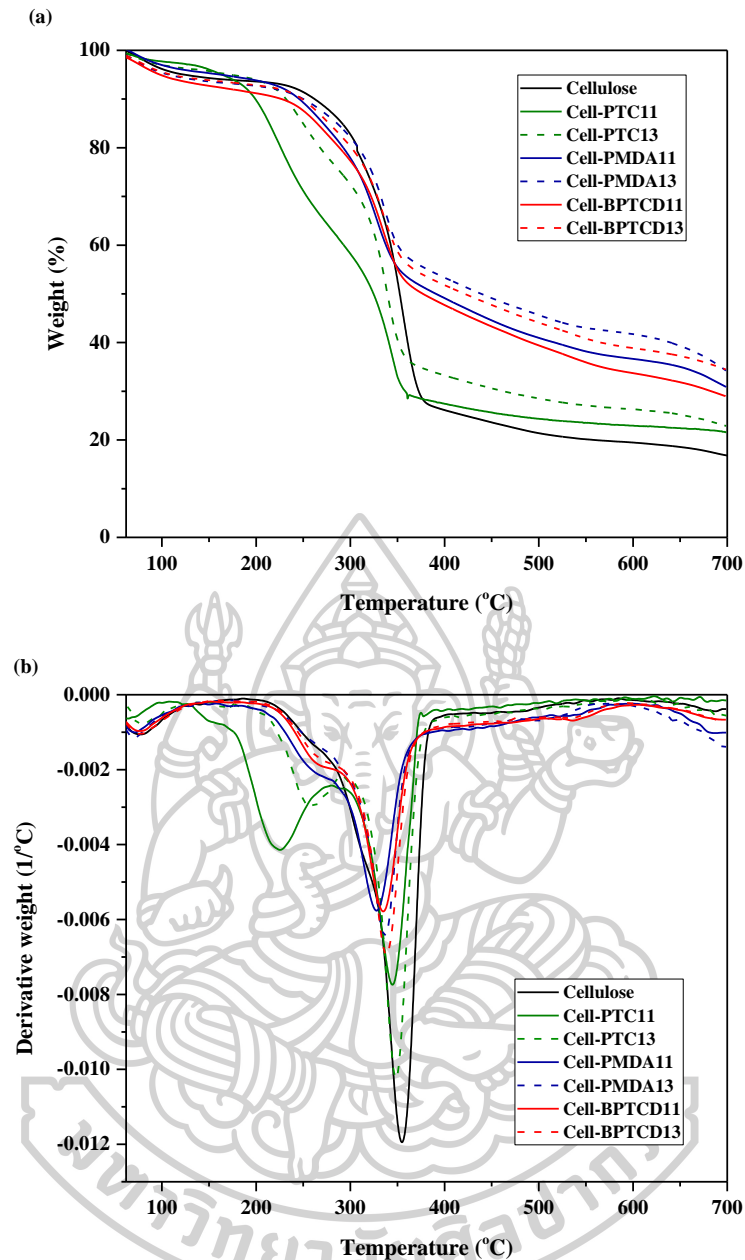
รูปที่ 4.11 พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของผักตบชวา (WHC), เซลลูโลสจากผักตบชวา (Cellulose) และสารคีเลตแต่ละชนิด (a) TGA curve และ (b) DTG curve

นอกจากนี้เมื่อทำการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของสารคีเลต ได้แก่ 3,3',4,4'-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BPTCD) และ Pyromellitic dianhydride (PMDA) พบว่า BPTCD และ PMDA มีเสถียรภาพทางความร้อนที่น้อยกว่าเซลลูโลสที่เตรียมได้จากผักตบชวาและมีการสลายตัวทางความร้อนเพียง 1 ชั้นเท่านั้น ดังแสดงในรูปที่ 4.11 โดย BPTCD เกิด

การสลายตัวทางความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 184 – 364 °C [56] ในขณะที่ PMDA เกิดการสลายตัวทางความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 198 – 311 °C [45, 46] และเมื่อสิ้นสุดการสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิ 700 °C พบว่าสารคีเลต BPTCD ไม่มีซี้เถ้าเหลืออยู่ในขณะที่ PMDA เหลือซี้เถ้าอยู่น้อยมากในปริมาณ 1.54 % ทั้งนี้ในการศึกษานี้ไม่ได้ทำการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของสารคีเลตอย่าง Phthaloyl chloride (PTC) เนื่องจากมีลักษณะทางกายภาพที่เป็นของเหลว ซึ่งเมื่อสารได้รับความร้อนอาจเกิดการฟูและเกิดสารระเหยที่เป็นอันตรายต่อ sensor ที่วัดค่าของเครื่องทดสอบ TGA

4.1.7.2 การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา

การพิจารณาพฤติกรรมของการสลายตัวทางความร้อนของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาที่สังเคราะห์ได้จากการใช้ชนิดและปริมาณของสารคีเลตที่แตกต่างกันนั้นสามารถใช้ในการวิเคราะห์ถึงการมีอยู่ของเซลลูโลสเมทริกซ์และสารคีเลตได้ โดยผลการทดสอบ TGA แสดงดังในรูปที่ 4.12 และตารางที่ 4.5 ซึ่งพบว่าเซลลูโลสจากผักตบชวามีอุณหภูมิที่เริ่มเกิดการสลายตัวทางความร้อน (T_{onset}) และอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนสูงสุด (T_d) ที่มีค่ามากที่สุดและเหลือปริมาณเถ้าเล็กน้อย ในขณะที่เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาแต่ละชนิดแสดงพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนที่คล้ายกันโดยเกิดการสลายตัวทางความร้อน 3 ชั้น โดยน้ำหนักที่หายไปชั้นที่ 1 ในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่า 130 °C เกิดจากการระเหยของความชื้นและสารระเหย (volatile) ในขณะที่ชั้นที่ 2 ที่ช่วงอุณหภูมิ 180 – 290 °C เป็นการสลายตัวทางความร้อนของ ester crosslinker ที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยา esterification ระหว่างสารคีเลตกับหมู่ hydroxyl บนโครงสร้างของเซลลูโลส และขั้นสุดท้ายในช่วงอุณหภูมิ 290 – 400 °C เป็นการสลายตัวทางความร้อนของสายโซ่เซลลูโลส โดยที่อุณหภูมิสูงมาก ๆ นั้นจะพบการสลายตัวของแข็ง (solid residue decomposition) อย่างช้า ๆ ซึ่งเป็นผลมาจากองค์ประกอบที่เหลือเป็นคาร์บอนคงตัวและซี้เถ้า ทั้งนี้เห็นได้อย่างชัดเจนว่าเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาที่สังเคราะห์ได้เหล่านี้มีอัตราการสลายตัวทางความร้อนที่เร็วในช่วงแรกที่อุณหภูมิประมาณ 180 – 400 °C และช้าลงในช่วงหลังที่อุณหภูมิมากกว่า 400 °C อีกทั้งยังพบว่าเรซินเหล่านี้มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ต่ำกว่าสารตั้งต้นอย่างเซลลูโลสที่เตรียมได้จากผักตบชวา ซึ่งเป็นผลมาจากการก่อตัวของ ester linkage ที่ไม่เสถียรในระหว่างที่เกิดการเชื่อมขวางหรือเกิดปฏิกิริยา esterification ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยอื่นๆ ที่ทำการศึกษาเกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ต่างๆ ผ่านปฏิกิริยา esterification [13, 14, 46]



รูปที่ 4.12 พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของเซลลูโลสและเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาที่เตรียมได้ (a) TGA curve และ (b) DTG curve

นอกจากนี้เมื่อพิจารณาปริมาณเถ้าที่เหลือหลังจากสิ้นสุดการสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิ 700 °C พบว่าเรซินทั้งสามชนิดมีปริมาณเถ้าที่เหลืออยู่เพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับเซลลูโลสจากผักตบชวา รวมทั้งยังพบว่าเมื่อใช้สัดส่วนของสารคีเลตอย่าง PTC, PMDA หรือ BPTCD เพิ่มขึ้นจาก 1 โมล เป็น 3 โมล ส่งผลทำให้อุณหภูมิเริ่มต้นของการสลายตัวทางความร้อน (T_{onset}), อุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนสูงสุด (T_d) และปริมาณของเถ้าที่เหลือหลังจากสิ้นสุดการสลายตัวทางความร้อน (%residue) เพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งเป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของโครงสร้างที่เป็น carbon-

carbon network, ความเสถียรต่อการเกิด thermo-oxidative และสมบัติการทนความร้อนของ ตัวเชื่อมขวาง นอกจากนี้การมี PTC, PMDA และ BPTCD ที่เป็นทั้ง chelating agents, grafting และ crosslinking groups บนสายโซ่เซลลูโลส ยังเป็นการเพิ่มอัตราการเกิด carbonization ของ เซลลูโลสในระหว่างที่เกิดการสลายทางความร้อนซึ่งนำไปสู่การเกิดปริมาณเถ้าที่เหลืออยู่มากขึ้นด้วย [2, 14] และเมื่อพิจารณาอุณหภูมิเริ่มต้นของการสลายตัวทางความร้อนขั้นที่ 2 ($T_{onset,2}$) และปริมาณ ี่เถ้าที่เหลือที่อุณหภูมิ 700 °C เพื่อเปรียบเทียบเสถียรภาพทางความร้อนของเรซินแต่ละชนิดที่ อัตราส่วนโดยโมลเดียวกัน พบว่าเรซิน Cell-PMDA มีเสถียรภาพทางความร้อนมากที่สุด รองลงมา คือเรซิน Cell-BPTCD และเรซิน Cell-PTC ตามลำดับ เนื่องจากเรซินที่มี $T_{onset,2}$ และปริมาณเถ้าที่เหลือมากที่สุดคือเรซิน Cell-PMDA รองลงมาคือเรซิน Cell-BPTCD และเรซิน Cell-PTC ตามลำดับ นั้นแสดงให้เห็นว่า PMDA อาจเกิดอันตรกิริยากับเซลลูโลสได้ดีกว่า BPTCD และ PTC อย่างไรก็ตาม ถึงแม้ว่าเสถียรภาพทางความร้อนของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาจะลดลง เมื่อเปรียบเทียบกับเซลลูโลสที่เป็นสารตั้งต้น แต่จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าเรซินเหล่านี้ยังคงมี เสถียรภาพทางความร้อนที่ดีและไม่ส่งผลต่ออุณหภูมิที่มีการนำเรซินไปใช้งานจริง

ตารางที่ 4.5 สรุปผลของพฤติกรรมสลายทางความร้อนของสารตัวอย่าง

Sample	Thermal decomposition									Residue (%)
	1 st step			2 nd step			3 rd Step			
	T_{onset1}	T_{d1}	$T_{endset1}$	T_{onset2}	T_{d2}	$T_{endset2}$	T_{onset3}	T_{d3}	$T_{endset3}$	
WHC	50	60	125	135	310	400	415	463	550	21.60
Cellulose	50	77	101	228	355	390	-	-	-	16.81
PMDA	198	292	311	-	-	-	-	-	-	1.54
BPTCD	184	328	364	-	-	-	-	-	-	0.00
Cell-PTC11	50	63	103	184	222	283	283	345	368	21.59
Cell-PTC13	50	68	113	212	254	287	287	349	378	22.87
Cell-PMDA11	50	69	124	213	251	286	286	327	379	30.88
Cell-PMDA13	50	70	126	216	254	294	294	337	390	34.49
Cell-BPTCD11	50	76	106	207	256	285	285	335	392	28.92
Cell-BPTCD13	50	78	103	215	263	291	291	338	399	34.21

4.1.8 การศึกษาสมบัติทางเคมี-กายภาพของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก

สมบัติทางเคมี-กายภาพที่สำคัญของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสีย ได้แก่ การบวมตัว (swelling), ปริมาณความชื้น (%moisture content) และปริมาณหมู่คาร์บอกซิลอิสระ (free carboxyl group) ซึ่งผลการทดลองเหล่านี้ แสดงดังในตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 การบวมตัว ความชื้น และปริมาณหมู่คาร์บอกซิลอิสระของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา

Cellulose - based cation exchange resin	swelling ratio (เท่า)	moisture content (%)	ปริมาณ -COOH (mEq/g)
Cell-PTC11	1.09 ± 0.01	4.83	1.72 ± 0.00
Cell-PTC13	1.08 ± 0.01	3.89	1.97 ± 0.08
Cell-PMDA11	1.37 ± 0.10	5.74	2.19 ± 0.23
Cell-PMDA13	1.14 ± 0.06	6.04	2.71 ± 0.10
Cell-BPTCD11	1.40 ± 0.25	5.44	2.29 ± 0.31
Cell-BPTCD13	1.15 ± 0.08	5.98	2.97 ± 0.05

4.1.8.1 การศึกษาความสามารถในการบวมตัวของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก

โดยปกติเรซินจะมีความสามารถในการดูดน้ำหรือของเหลวรอบตัวได้จึงทำให้เกิดการบวมตัวของเรซินที่มีผลต่อการแลกเปลี่ยนไอออนบวก เนื่องจากการบวมตัวนั้นเป็นปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อความสามารถในการเปียกน้ำของพื้นผิวเรซิน (surface wettability) และการแพร่หรือการเคลื่อนของไอออนบวกของโลหะหนักภายในโครงสร้างของเรซิน โดยความสามารถในการบวมตัวของเรซินขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายๆอย่าง เช่น อุณหภูมิ pH ระดับการเชื่อมขวาง และ ionic group เป็นต้น [40] ดังนั้นเมื่อนำเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาที่สังเคราะห์ได้ผ่านปฏิกิริยา esterification ไปทดสอบการบวมตัว (swelling) โดยทำการแช่ในน้ำเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 4.13 พบว่าเรซินเหล่านี้มีอัตราการบวมตัวที่ค่อนข้างสูงอยู่ในช่วง 1.09 – 1.40 ดังแสดงในตารางที่ 4.6 นั้นแสดงว่าน้ำสามารถแทรกตัวเข้าไปในโครงสร้างของเรซินได้พอสมควร นอกจากนี้ยังพบว่าเรซิน Cell-BPTCD เกิดการบวมตัวได้มากที่สุดรองลงมาคือเรซิน Cell-PMDA และเรซิน Cell-PTC ตามลำดับ ซึ่งเป็นผลมาจากโครงสร้างที่แตกต่างกันของสารคีเลตที่นำมาใช้ในการทำ

ปฏิกิริยา esterification กับเซลลูโลส โดยสารคีเลตอย่าง BPTCD นั้นมีโครงสร้างที่ค่อนข้างใหญ่และมีความแคะกะมากกว่า PTC และ PMDA ดังนั้นเมื่อเกิดการเชื่อมขวางขึ้นจึงทำให้เรซิน Cell-BPTCD เกิดการแพ็คตัวที่หลวมกว่า จึงส่งผลทำให้เกิดการบวมของเรซินได้มากกว่า นอกจากนี้เมื่อพิจารณาโครงสร้างทางเคมีร่วมกับปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิกอิสระของเรซินที่สังเคราะห์ได้แต่ละชนิด พบว่าเรซิน Cell-BPTCD มีสมบัติชอบน้ำ (hydrophilicity) มากที่สุด เพราะมีปริมาณของหมู่ carboxyl group (-COOH) มากที่สุด รองลงมาคือเรซิน Cell-PMDA และ Cell-PTC ตามลำดับ ดังนั้นจึงทำให้เรซิน Cell-BPTCD สามารถดูดซับน้ำไว้ในโครงสร้างได้มากยิ่งขึ้น แล้วส่งผลให้เรซินเกิดการบวมตัวได้ดี ซึ่งผลการทดลองนี้สอดคล้องกับงานวิจัยอื่นๆ ที่กล่าวว่าสารที่มีสมบัติชอบน้ำ (hydrophilicity) มากกว่าจะมีความสามารถในการบวมตัวที่สูงตามไปด้วย [57, 58] ดังนั้นจากผลการทดลองนี้สามารถกล่าวได้ว่าชนิดของสารคีเลตที่ทำหน้าที่เป็นเหมือนตัวเชื่อมขวางในเรซินมีผลต่อพฤติกรรมการบวมตัวของเรซินอย่างมีนัยสำคัญ

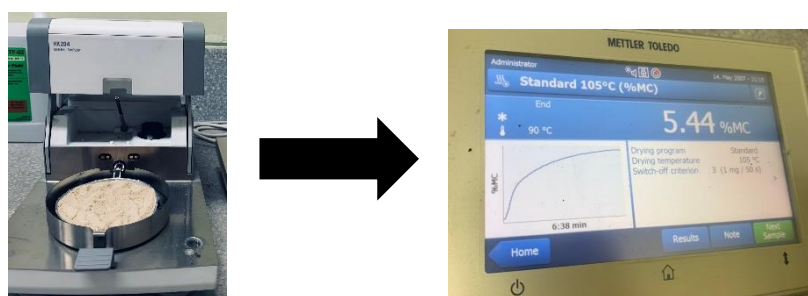
ในขณะที่เมื่อเพิ่มสัดส่วนโดยโมลของสารคีเลตที่ใช้ในการสังเคราะห์จาก 1 mole เป็น 3 mole ส่งผลทำให้การบวมตัวของเรซินลดลง ซึ่งเป็นผลมาจากการเกิดการเชื่อมขวางที่มากขึ้นแล้วทำให้โครงสร้างของเรซินมีความหนาแน่นและแข็งแรงมากขึ้น จึงส่งผลทำให้จำกัดการบวมตัวของเรซินหรือเรซินสามารถบวมตัวได้น้อยลงนั่นเอง [40, 46] ซึ่งผลการทดลองนี้มีความสอดคล้องกับผลการทดสอบ XRD ทั้งนี้หากเรซินบวมตัวได้น้อยจะทำให้สารละลายแทรกผ่านเข้าไปในเรซินได้ยาก นั่นคือจะส่งผลทำให้การแลกเปลี่ยนไอออนเกิดขึ้นได้น้อยตามไปด้วย ในทางกลับกันหากเรซินเกิดการบวมตัวมากเกินไปจะทำให้สารละลายสามารถเคลื่อนที่ผ่านรูพรุนของเรซินได้เร็วส่งผลให้เวลาในการสัมผัสกันระหว่างไอออนในสารละลายกับไอออนแลกเปลี่ยนบนเรซินน้อยลง ซึ่งจะทำให้ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนลดลงเช่นกัน [9]



รูปที่ 4.13 การทดสอบการบวมตัวของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก จากเซลลูโลสในผักตบชวาที่สังเคราะห์ได้

4.1.8.2 การหาปริมาณความชื้นภายในเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก

นอกจากการบวมตัวแล้ว ความชื้นก็ยังเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน เนื่องจากมีความสัมพันธ์กับช่องว่างภายในเรซิน โดยเมื่อนำเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกที่สังเคราะห์ได้แต่ละชนิดไปทดสอบหาร้อยละของปริมาณความชื้นภายในเรซิน (moisture content, %MC) ด้วยเครื่อง Halogen moisture analyzer แล้วบันทึกข้อมูลจากจอแสดงผลดังแสดงในรูปที่ 4.14 และผลการทดลองแสดงในตารางที่ 4.6 ซึ่งพบว่าเรซินเหล่านี้มีปริมาณความชื้น (%MC) ภายในเรซินอยู่ในช่วง 3.89 - 6.04% นอกจากนี้ยังเห็นได้อย่างชัดเจนว่าเรซิน Cell-PMDA และ Cell-BPTCD นั้นมีปริมาณความชื้นภายในเรซินที่ใกล้เคียงกัน ในขณะที่เรซิน Cell-PTC มีปริมาณความชื้นภายในเรซินน้อยที่สุด ซึ่งผลการทดลองนี้สอดคล้องกับปริมาณหมู่ carboxyl group (-COOH) อิสระของเรซินแต่ละชนิดที่ได้จากวิธีการไทเทรตแบบย้อนกลับ นั่นคือเรซิน Cell-PMDA และ Cell-BPTCD มีปริมาณหมู่ -COOH ที่มีสภาพความเป็นขั้วสูงและมีสมบัติชอบน้ำ (hydrophilicity) ในปริมาณที่สูงและใกล้เคียงกันซึ่งมากกว่าเรซิน Cell-PTC ดังนั้นจึงทำให้เรซิน Cell-PMDA และ Cell-BPTCD สามารถกักเก็บความชื้นจากสภาพแวดล้อมรอบๆได้มากกว่าเรซิน Cell-PTC ทั้งนี้โดยปกติแล้วเรซินที่หมู่ไฮโดรคาร์บอนยึดเหนี่ยวกันไม่แน่น จะทำให้มีช่องว่างภายในที่มากและสามารถกักเก็บน้ำได้มาก ดังนั้นความชื้นภายในเรซินจึงสูงและส่งผลทำให้เรซินสามารถดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักได้มาก เนื่องจากไอออนบวกของโลหะหนักในสารละลายจะสามารถเกิดการแพร่ไปยังเรซินได้ง่าย แต่ถ้าความชื้นภายในเรซินมีมากเกินไปนั้นคือมีช่องภายในเรซินมีมากเกินไปจะทำให้ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนต่ำลง เนื่องจากสารละลายสามารถเคลื่อนที่ผ่านเรซินได้เร็วเกินไป แต่ในทางกลับกันถ้าเรซินมีช่องว่างภายในเรซินน้อยเกินไป กล่าวคือเรซินมีความชื้นภายในต่ำมากจะทำให้การแลกเปลี่ยนไอออนเกิดขึ้นได้ไม่ดี เนื่องจากสารละลายเคลื่อนที่เข้าออกได้ไม่สะดวก นอกจากนี้ยังอาจทำให้เรซินแตกได้ง่ายอีกด้วย [9]



รูปที่ 4.14 ตัวอย่างจอแสดงผลข้อมูล moisture content (%MC) จากเครื่อง Halogen moisture analyzer

4.1.8.3 การหาปริมาณหมู่คาร์บอกซิลอิสระของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก

นอกจากการบวมตัวของเรซินและความชื้นภายในเรซินที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซินแล้ว อีกปัจจัยหนึ่งที่สามารถบ่งบอกหรือคาดการณ์ได้ว่าเรซินนั้นสามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้มากหรือน้อยคือปริมาณหมู่คาร์บอกซิลอิสระ (free carboxyl content) เนื่องจากในการเตรียมเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา นั้นจะทำการสังเคราะห์เรซินผ่านการทำปฏิกิริยา esterification ระหว่างหมู่ hydroxyl (-OH group) ของเซลลูโลสในผักตบชวา กับหมู่ acyl chlorides (-COCl group) ของ Phthaloyl chloride (PTC) ซึ่งจะทำให้เกิดการฟอร์มตัวเป็น ester crosslinker และอาจเกิดหมู่คาร์บอกซิลอิสระที่ปลายสายโซ่ร่วมด้วย เนื่องจากความชื้นในเซลลูโลสจากผักตบชวาอาจทำปฏิกิริยากับหมู่ acyl chlorides ดังแสดงในรูปที่ 4.3a ดังนั้นเรซินที่สังเคราะห์ได้นี้จะมีตัวเชื่อมขวางเป็น ester crosslinker และมีหมู่ฟังก์ชันเป็นกรดอ่อนคือหมู่คาร์บอกซิล (-COOH) ซึ่งก่อนทำการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักในสารละลายจะนำเรซินไปล้างด้วยสารละลาย NaOH เพื่อทำให้เกิดการแทนที่ของโปรตอนที่ตำแหน่ง -OH ของหมู่คาร์บอกซิลอิสระด้วย Na^+ นั่นคือจะทำให้เกิดการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันจากหมู่คาร์บอกซิล (-COOH) ไปเป็นเกลือโซเดียมของคาร์บอกซิเลต ($-\text{COO}^-\text{Na}^+$) โดยมี Na^+ จะทำหน้าที่ในการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนบวกของโลหะหนักในสารละลาย ทั้งนี้ Na^+ จะมีความว่องไวและมีประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนได้มากกว่าโปรตอน (H^+) ของหมู่คาร์บอกซิลิก [11] ในขณะที่ถ้าเปลี่ยนตัวทำปฏิกิริยาหรือสารตั้งต้นจาก PTC ที่เป็นสารประเภท acid chloride ไปเป็นสารจำพวก carboxylic dianhydride อย่าง Pyromellitic dianhydride (PMDA) และ 3,3',4,4'-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BPTCD) จะทำให้วงแหวนแต่ละวงที่เป็น anhydride group เกิดการเปิดวงด้วยหมู่ hydroxyl group (-OH) ของเซลลูโลส แล้วเกิดการฟอร์มตัวเป็น ester crosslinker และเหลือหมู่ carboxyl group (-COOH) 1 หมู่ ที่ไม่ได้เกิดปฏิกิริยาร่วมด้วย ดังแสดงในรูปที่ 4.3(b-c) ดังนั้นการวิเคราะห์หาปริมาณหมู่คาร์บอกซิลอิสระ (-COOH) ของเรซินที่สังเคราะห์ได้นี้จะทำให้สามารถคาดการณ์ถึงระดับการเชื่อมขวางและความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนได้ กล่าวคือปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิกอิสระเป็นพารามิเตอร์ที่บ่งบอกถึงขีดความสามารถสูงสุดในการแลกเปลี่ยนไอออนหรือค่าความจุในการแลกเปลี่ยนไอออนของเรซิน (total ion exchange capacity) นั่นคือหากเรซินมีปริมาณของหมู่คาร์บอกซิลอิสระที่มาก อาจคาดการณ์ได้เบื้องต้นว่าเรซินนั้นสามารถเกิดการแลกเปลี่ยนหรือดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักในสารละลายได้ในปริมาณที่มากเช่นกัน แต่ทั้งนี้ยังต้องพิจารณาปัจจัยในด้านอื่นๆร่วมด้วย

โดยในการวิเคราะห์หาปริมาณหมู่คาร์บอกซิลอิสระของเรซินที่สังเคราะห์ได้จะทำด้วยวิธีการไทเทรตแบบย้อนกลับ (back titration) ซึ่งทำได้โดยการนำเรซินมาเขย่ากับสารละลาย NaOH ที่มากเกินไปพอเพื่อให้ทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอกซิลในเรซิน ดังแสดงในสมการที่ (36) – (38)



โดยในการทดลองนี้สามารถคำนวณหาปริมาณหมู่คาร์บอกซิลอิสระของเรซินแต่ละชนิดได้ด้วยสมการที่ (24) และค่าที่คำนวณได้แสดงตารางที่ 4.6 ซึ่งพบว่าเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาที่สังเคราะห์ได้เหล่านี้มีปริมาณหมู่คาร์บอกซิลอิสระในหน่วยมิลลิอควิวาเลนต์ต่อกรัมเรซินในช่วง 1.72 – 2.97 mEq/g_{resin} นั้นแสดงว่าเรซินเหล่านี้จะสามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้ดีพอสมควร นอกจากนี้ยังพบว่าเรซิน Cell-BPTCD มีปริมาณหมู่คาร์บอกซิลอิสระที่ใกล้เคียงกับเรซิน Cell-PMDA และมากกว่าเรซิน Cell-PTC อย่างชัดเจน ซึ่งเป็นผลมาจากในโครงสร้างของ BPTCD และ PMDA 1 โมเลกุลนั้นเมื่อเกิดการเปิดวงของ anhydride ring จะทำให้มีหมู่คาร์บอกซิลที่สามารถทำปฏิกิริยา esterification ได้ทั้งหมด 2 หมู่ ในขณะที่ PTC 1 โมเลกุลนั้นมีหมู่คาร์บอกซิลที่สามารถทำปฏิกิริยา esterification กับหมู่ hydroxyl ของเซลลูโลสในผักตบชวาได้เพียง 1 หมู่เท่านั้น ในขณะที่เมื่อเพิ่มสัดส่วนโดยโมลของสารคีเลตที่ใช้ในการสังเคราะห์เรซินจาก 1 mole เป็น 3 mole ส่งผลทำให้เกิด ester crosslinker และปริมาณหมู่คาร์บอกซิลอิสระเพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งเป็นผลมาจากเมื่อให้ความร้อนซึ่งเป็นตัวเร่งในการทำปฏิกิริยา esterification และใช้ปริมาณของสารคีเลตมากขึ้น จะส่งผลทำให้หมู่คาร์บอกซิลอิสระในเรซินมีโอกาสในการทำปฏิกิริยากับหมู่ hydroxyl ที่มีอยู่อย่างมากมายในเซลลูโลสจากผักตบชวาได้ดี นั่นคือโอกาสในการเกิดการเชื่อมขวาง (crosslink) และปริมาณหมู่คาร์บอกซิลอิสระที่เหลือจะมากขึ้นเมื่อใช้ปริมาณของสารคีเลตที่เป็นตัวทำปฏิกิริยามากขึ้นนั่นเอง [9, 46] ซึ่งผลการทดลองนี้สอดคล้องกับผลการทดสอบ FTIR ดังแสดงในรูปที่ 4.5 ที่พบว่าเมื่อเพิ่มสัดส่วนโดยโมลของสารคีเลตที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ส่งผลให้ความเข้มพิค (intensity) ของ C=O stretching ใน ester group และ carboxyl group เพิ่มขึ้นด้วย จึงสามารถยืนยันได้ถึงเกิดการเกิดการเชื่อมขวางและปริมาณหมู่คาร์บอกซิลอิสระของเรซินที่มากขึ้นนั่นเอง

4.2 การศึกษาผลของชนิดเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาต่อความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียจำลอง

สำหรับการศึกษาในตอนี่ 2 นี้เป็นการศึกษาการหาชนิดของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดรวมทั้งยังเป็นการศึกษาผลของชนิดของสารคีเลตที่แตกต่างกัน 3 ชนิด ได้แก่ Phthaloyl chloride (PTC), Pyromellitic dianhydride (PMDA) และ 3,3',4,4'-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BPTCD) และศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างสารตั้งต้นอย่างเซลลูโลสที่เตรียมได้จากผักตบชวากับตัวทำปฏิกิริยาอย่างสารคีเลตที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 1:1 และ 1:3 ที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียจำลองทั้งในสารละลายที่เป็น single-metal aqueous solution และ multi-metal aqueous solution ซึ่งได้ทำการทดลองดูดซับไอออนบวกของโลหะหนัก 4 ชนิด ได้แก่ ตะกั่ว (Pb^{2+}), แคดเมียม (Cd^{2+}), ทองแดง (Cu^{2+}) และ นิกเกิล (Ni^{2+}) โดยมีความเข้มข้นของสารละลายก่อนการดูดซับเท่ากับ 100 ppm และ pH เท่ากับ 5 ใช้ปริมาณเรซินที่สังเคราะห์ได้ 1 g/L อัตราเร็วในการกวน 400 rpm และใช้เวลาในการแลกเปลี่ยนไอออน (contact time) เท่ากับ 180 นาที เพื่อให้แน่ใจว่าเรซินเกิดการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักจนอิ่มตัว และทำการทดลองภายใต้อุณหภูมิห้อง ซึ่งจะทำให้การวัดปริมาณของโลหะหนักที่เหลือในสารละลายโดยใช้เทคนิค Inductively coupled plasma spectrometry (ICP) โดยผลการทดลองที่ได้แสดงดังต่อไปนี้

4.2.1 การศึกษาผลของชนิดเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาต่อความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียจำลองที่เป็น single-metal aqueous solution

สำหรับการทดลองการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักจำพวกตะกั่ว (Pb^{2+}), แคดเมียม (Cd^{2+}), ทองแดง (Cu^{2+}) และ นิกเกิล (Ni^{2+}) ออกจากน้ำเสียจำลองที่เป็น single-metal aqueous solution นั้น สามารถคำนวณหาปริมาณการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักที่สภาวะสมดุล (q_e) ได้ดังสมการที่ 25 ซึ่งค่านี้เป็นค่าที่บ่งบอกถึงความสามารถหรือประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิด โดยค่าที่คำนวณได้นี้แสดงดังตารางที่ 4.7 และเมื่อนำไปพล็อตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างชนิดของโลหะหนักกับความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซินแต่ละชนิดจะได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.15 ซึ่งพบว่าเรซินเหล่านี้มีความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักทั้ง 4 ชนิด ออกจากน้ำเสียจำลองที่เป็น single-metal aqueous

solution ที่สูงมากกว่า 80 mg/g และเมื่อทำการเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซินที่สังเคราะห์ได้แต่ละชนิด พบว่าเรซินที่สังเคราะห์ได้จากการใช้อัตราส่วนโดยโมลของหน่วยกลูโคสในเซลลูโลสจากผักตบชวาต่อสารคีเลต 3,3',4,4'-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BPTCD) เท่ากับ 1:1 (Cell-BPTCD11) มีความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของตะกั่ว (Pb^{2+}), แคดเมียม (Cd^{2+}), ทองแดง (Cu^{2+}) และนิกเกิล (Ni^{2+}) มากที่สุด เท่ากับ 99.91, 99.83, 99.79 และ 99.88 mg/g ตามลำดับ

นอกจากนี้เมื่อพิจารณาผลของชนิดของสารคีเลตที่นำมาใช้ในการสังเคราะห์เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก พบว่าเรซิน Cell-BPTCD มีความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดที่ใกล้เคียงกับเรซิน Cell-PMDA และมากกว่าเรซิน Cell-PTC อย่างชัดเจน ทั้งนี้เป็นผลมาจากโครงสร้างทางเคมีที่แตกต่างกันของสารคีเลตแต่ละชนิด โดยสารคีเลตจำพวก BPTCD และ PMDA นั้นเป็นสารประเภท carboxylic dianhydride ดังนั้นเมื่อมีการให้ความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้สาร dianhydride แต่ละโมเลกุลนั้นเกิดการเปิดวงของ anhydride ring ด้วยหมู่ hydroxyl group (-OH) ของเซลลูโลส แล้วเกิดเป็นหมู่ ester group จำนวน 2 หมู่ และเหลือหมู่ carboxyl group (-COOH) ที่ไม่ได้เกิดปฏิกิริยาร่วมด้วยจำนวน 2 หมู่ นั่นคือเมื่อปฏิกิริยา esterification ขึ้นระหว่างหมู่ acid anhydride ของสารคีเลตกับหมู่ hydroxyl group (-OH) บนโครงสร้างของเซลลูโลส จะทำให้เกิดการฟอร์มตัวเป็น ester crosslinker อีกทั้งโครงสร้างของเรซิน Cell-BPTCD และ Cell-PMDA ที่สังเคราะห์ได้ใหม่นี้จะมีหมู่คาร์บอกซิลอิสระ (free carboxyl group) เหลืออยู่เท่ากันจำนวน 2 หมู่ ดังแสดงในแผนภาพจำลองการเกิดปฏิกิริยา esterification ในการสังเคราะห์เรซินเหล่านี้ดังรูปที่ 4.3 ทั้งนี้เมื่อนำเรซินที่สังเคราะห์ได้ไปแช่ในสารละลาย NaOH ก่อนนำไปทดลองดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักจะทำให้เกิดเป็นหมู่คาร์บอกซิเลต ($-COO^-Na^+$) ที่สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนหรือเกิดการคีเลตกับไอออนบวกของโลหะหนักในน้ำเสียจำลองได้ นอกจากนี้เมื่อพิจารณาปริมาณหมู่คาร์บอกซิลอิสระ (free carboxyl group) ของเรซินทั้งสองชนิดนี้ที่หาได้จากวิธีการไทเทรตแบบย้อนกลับ ดังแสดงในตารางที่ 4.6 พบว่าเรซิน Cell-BPTCD และ Cell-PMDA มีปริมาณหมู่คาร์บอกซิลอิสระอยู่ในช่วง 2.29 - 2.97 และ 2.19 - 2.71 mEq/g_{resin} ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่าเรซินทั้งสองชนิดนี้มีปริมาณหมู่คาร์บอกซิลอิสระที่ทำหน้าที่เป็นหมู่ฟังก์ชันที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนในจำนวนที่ใกล้เคียงกัน ดังนั้นจึงทำให้เรซินทั้งสองชนิดนี้มีความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดที่ใกล้เคียงกัน แต่ทั้งนี้จากผลการทดลองจะเห็นว่าเรซิน Cell-BPTCD จะมีความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดที่มากกว่าเรซิน

Cell-PMDA เล็กน้อย ซึ่งอาจเป็นผลมาจากสารคีเลตอย่าง BPTCD นั้นมีโครงสร้างทางเคมีที่ค่อนข้างใหญ่และมีความเกะกะ (steric effect) ที่มากกว่า PMDA ดังนั้นเมื่อเกิดการเชื่อมขวางขึ้นจึงทำให้เกิดการขัดขวางการแพ็คตัวของโครงสร้างเซลลูโลส แล้วเกิดการแพ็คตัวที่หลวม มีช่องว่างภายในเรซินที่มาก และมีความเป็นผลึกที่ลดลง อีกทั้งยังทำให้ความสามารถในการบวมตัวของเรซินในน้ำมากด้วย ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบ XRD ดังแสดงในตารางที่ 4.3 ที่พบว่าเรซิน Cell-BPTCD และ Cell-PMDA มีดัชนีความเป็นผลึก (crystallinity index, %Crl) อยู่ในช่วง 48.65 – 49.38% และ 51.47 – 56.41% ตามลำดับ อีกทั้งยังสอดคล้องกับผลการทดสอบการบวมตัวของเรซิน ดังแสดงในตารางที่ 4.6 ที่พบว่าเรซิน Cell-BPTCD และ Cell-PMDA มีอัตราการบวมตัว (swell ratio) ในช่วง 1.15 - 1.40 และ 1.14 – 1.37 ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้ว่าเรซิน Cell-BPTCD มีดัชนีความเป็นผลึกที่น้อยกว่าเรซิน Cell-PMDA แต่มีความสามารถในการบวมตัวที่ใกล้เคียงกับเรซิน Cell-PMDA ดังนั้นความเป็นผลึกจึงส่งผลทำให้ไอออนบวกของโลหะหนักที่อยู่ในน้ำเสียจำลองสามารถเกิดการแพร่หรือเคลื่อนที่เข้าไปภายในโครงสร้างของเรซิน Cell-BPTCD ได้ง่ายกว่าเรซิน Cell-PMDA แล้วเป็นผลทำให้เกิดการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซิน Cell-BPTCD ได้เร็วกว่าและมีประสิทธิภาพที่มากกว่านั่นเอง ในขณะที่สารคีเลตอย่าง PTC นั้นเป็นสารจำพวก acid chloride ที่มีหมู่ acyl chloride (-COCl) จำนวน 2 หมู่อยู่ในโครงสร้าง 1 โมเลกุล ดังนั้นเมื่อทำปฏิกิริยา esterification กับหมู่ hydroxyl group (-OH) บนโครงสร้างของเซลลูโลสจากผักตบชวาจะได้เป็นเรซิน Cell-PTC ที่มีตัวเชื่อมขวางเป็นหมู่ ester group จำนวน 2 หมู่ หรือในกรณีที่ถ้าเซลลูโลสจากผักตบชวามีความชื้นอาจส่งผลทำให้เกิดการฟอร์มตัวเป็นหมู่ ester group เพียงหมู่เดียว แล้วเกิดการฟอร์มตัวเป็นหมู่ carboxyl group อิสระอีก 1 หมู่ที่ปลายสายโซ่ร่วมด้วย เนื่องจากความชื้นในเซลลูโลสจากผักตบชวาอาจทำปฏิกิริยากับหมู่ acyl chlorides ดังแสดงในแผนภาพจำลองการเกิดปฏิกิริยาในรูปที่ 4.3 นอกจากนี้เมื่อพิจารณาสมบัติทางกายภาพ-เคมีของเรซิน Cell-PTC ที่สังเคราะห์ได้ พบว่ามีดัชนีความเป็นผลึก (%Crl), ปริมาณหมู่คาร์บอกซิลอิสระ (free carboxyl group) และอัตราการบวมตัว (swell ratio) อยู่ในช่วง 52.11 – 57.28%, 1.72 – 1.97 mEq/g_{resin} และ 1.08 – 1.09 ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้ว่าเรซิน Cell-PTC มีดัชนีความเป็นผลึกที่มากกว่าเรซิน Cell-BPTCD และ Cell-PMDA แต่มีปริมาณหมู่คาร์บอกซิลอิสระและอัตราการบวมตัวที่น้อยกว่าเรซินทั้งสองชนิดนี้ ดังนั้นจึงทำให้เรซิน Cell-PTC นั้นมีความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียจำลองที่น้อยกว่าเรซิน Cell-BPTCD และ เรซิน Cell-PMDA อย่างชัดเจน [11]

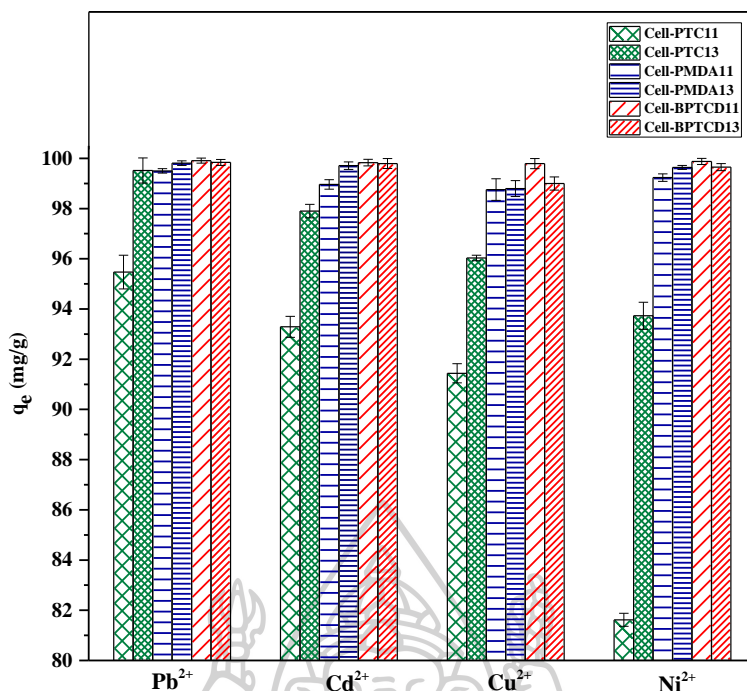
เมื่อพิจารณาผลของปริมาณสารคีเลตที่นำมาใช้ในการสังเคราะห์เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก พบว่าสำหรับเรซิน Cell-PTC และ Cell-PMDA นั้น เมื่อเพิ่มสัดส่วนโดยโมลของสารคีเลตจาก 1 mole เป็น 3 mole ส่งผลทำให้ความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซินทั้งสองนี้มากขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากเมื่อใช้สัดส่วนของสารคีเลตในการสังเคราะห์มากขึ้นจะทำให้มีปริมาณของ หมู่ฟังก์ชันที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน (chelating functional group) หรือตำแหน่งที่ใช้ในการ เกิดคีเลตกับไอออนบวกของโลหะหนักมากขึ้น โดยผลการทดลองนี้สามารถยืนยันและมีความ สอดคล้องกับผลการทดสอบ FTIR ดังแสดงในรูปที่ 4.5 ที่ FTIR spectra ของเรซิน Cell-PTC13 และ Cell-PMDA13 ปรากฏพีค C=O stretching และ C-O stretching ของหมู่คาร์บอกซิลอิสรที่ ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนมีความเข้มพีค (intensity) ที่มากกว่าเรซิน Cell-PTC11 และ Cell-PMDA11 นอกจากนี้จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าเมื่อปริมาณของตัวทำปฏิกิริยาอย่างสาร คีเลตเพิ่มขึ้นจะทำให้มีปริมาณของการเชื่อมขวางที่เป็น ester crosslinker และปริมาณของหมู่ คาร์บอกซิลอิสรที่เพิ่มขึ้นด้วย ดังแสดงในตารางที่ 4.6 ซึ่งพบว่าเมื่อเพิ่มสัดส่วนโดยโมลของสารคีเลต PTC จาก 1 โมล เป็น 3 โมล จะทำให้เรซิน Cell-PTC ที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณหมู่คาร์บอกซิลอิสร เพิ่มขึ้นจาก 1.72 เป็น 1.97 mEq/g_{resin} ในขณะที่เมื่อเพิ่มสัดส่วนโดยโมลของสารคีเลต PMDA จาก 1 โมล เป็น 3 โมลจะทำให้เรซิน Cell-PMDA ที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณหมู่คาร์บอกซิลอิสรเพิ่มขึ้น จาก 2.19 เป็น 2.71 mEq/g_{resin} ดังนั้นจึงทำให้เรซิน Cell-PTC และ Cell-PMDA มีความสามารถในการ ดูดซับไอออนบวกของโลหะหนัก (q_e) เพิ่มขึ้นเมื่อใช้สัดส่วนโดยโมลของสารคีเลตในการ สังเคราะห์เรซินเพิ่มขึ้น แต่ทั้งนี้ประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิดนั้น อาจจะไม่เพิ่มขึ้นตามปริมาณหมู่คาร์บอกซิลอิสรที่เพิ่มขึ้นของเรซิน เนื่องจากยังมีปัจจัยอื่น ๆ ที่ ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซิน เช่น ชนิดไอออนบวกของโลหะ หนัก ชนิดของเรซิน pH ของสารละลาย และอัตราการบวมตัวของเรซิน เป็นต้น [9] ซึ่งเห็นได้อย่าง ชัดเจนจากผลการทดลองของเรซิน Cell-BPTCD ที่พบว่าเมื่อเพิ่มสัดส่วนโดยโมลของสารคีเลตจาก 1 โมล เป็น 3 โมล ส่งผลทำให้ความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซินลดลง ทั้ง ๆ ที่ปริมาณหมู่คาร์บอกซิลอิสรของเรซิน Cell-BPTCD ที่สังเคราะห์ได้นั้นเพิ่มขึ้นจาก 2.29 เป็น 2.97 mEq/g_{resin} ซึ่งอาจเป็นผลมาจากเมื่อเพิ่มสัดส่วนของสารคีเลตอย่าง BPTCD ในการสังเคราะห์เรซิน จะทำให้มีปริมาณของ grafting และการเชื่อมขวาง (crosslinking) ที่มากเกินไป ส่งผลทำให้ ความสามารถในการบวมตัวของเรซิน (swell ratio) นั้นลดลงจาก 1.40 เป็น 1.15 นั้นหมายความว่า เมทริกซ์ของเรซินจะแน่น จึงทำให้ขัดขวางการเคลื่อนที่ของไอออนบวกของโลหะหนักและทำให้

ไอออนบวกของโลหะหนักในน้ำเสียจำลองสามารถเกิดการแพร่ไปในเรซินได้น้อยลง นั่นคืออัตราการแพร่ของไอออนบวกของโลหะหนักจะเกิดได้ช้าลงและเกิดได้ยากขึ้นนั่นเอง ดังนั้นจึงเป็นผลทำให้ความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซิน Cell-BPTCD ลดลงเมื่อเพิ่มสัดส่วนของสารคีเลตที่ใช้ในการสังเคราะห์เรซิน [11, 40] ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองการบวมตัวของเรซิน (swelling) และผลการทดสอบ XRD นอกจากนี้ยังพบว่าการที่เรซินเหล่านี้มีความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดที่ไม่เท่ากันนั้นเป็นผลมาจากปัจจัยหลายๆ อย่าง เช่น ขนาดของไอออนบวกของโลหะหนักทั้ง ionic radius และ hydrated radius ความหนาแน่นของประจุ (charge density) ตลอดจนลักษณะโครงสร้างของ complex ระหว่างไอออนบวกของโลหะหนักกับหมู่คาร์บอกซิเลตบนโครงสร้างของเรซินแต่ละชนิด เป็นต้น [4, 59]

ตารางที่ 4.7 ความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลล์โลสในผักตบชวาออกจากน้ำเสียจำลองที่เป็น single-metal aqueous solution

Resin	q_e (mg/g)			
	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}
Cell-PTC11	95.47 ± 0.67	93.29 ± 0.42	91.44 ± 0.38	81.62 ± 0.26
Cell-PTC13	99.52 ± 0.50	97.90 ± 0.27	96.03 ± 0.11	93.73 ± 0.54
Cell-PMDA11	99.50 ± 0.09	98.96 ± 0.19	98.76 ± 0.43	99.24 ± 0.14
Cell-PMDA13	99.81 ± 0.09	99.71 ± 0.15	98.80 ± 0.32	99.64 ± 0.08
Cell-BPTCD11	<u>99.91 ± 0.10</u>	<u>99.83 ± 0.13</u>	<u>99.79 ± 0.20</u>	<u>99.88 ± 0.12</u>
Cell-BPTCD13	99.84 ± 0.12	99.79 ± 0.20	99.00 ± 0.26	99.65 ± 0.14

หมายเหตุ c_0 100 mg/L; resin dosage 1.0 g/L; contact time 180 min; stirring rate 400 rpm; pH 5; room temperature



รูปที่ 4.15 ความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูลอสในผักตบชวาออกจากน้ำเสียจำลองที่เป็น single-metal aqueous solution (c_0 100 mg/L; resin dosage 1.0 g/L; contact time 180 min; stirring rate 400 rpm; pH 5; room temperature)

4.2.2 การศึกษาผลของชนิดเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูลอสในผักตบชวาต่อความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียจำลองที่เป็น multi-metal aqueous solution

โดยปกติที่น้ำเสียจริงที่เกิดขึ้นตามโรงงานต่าง ๆ หรือตามแหล่งน้ำธรรมชาตินั้นจะมีการปนเปื้อนของไอออนบวกของโลหะหนักหลายชนิดอยู่ด้วยกัน ซึ่งการศึกษากำจัดไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดออกจากน้ำเสียสังเคราะห์ที่เป็น single-metal aqueous solution โดยใช้เรซินที่สังเคราะห์ได้เพียงอย่างเดียวอาจไม่เพียงพอ เนื่องจากในความเป็นจริงนั้นความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดบนเรซินนั้นอาจจะมีปัจจัยของความสามารถในการเลือกสรร (selectivity) และเกิดการแข่งขัน (competitive) ของการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดกันเองเข้ามาเกี่ยวข้องด้วย ดังนั้นในการศึกษานี้จึงทำการจำลองน้ำเสียที่มีการผสมกันของไอออนบวกของโลหะหนัก 4 ชนิด ได้แก่ ตะกั่ว (Pb^{2+}), แคดเมียม (Cd^{2+}), ทองแดง (Cu^{2+}) และ นิกเกิล (Ni^{2+}) โดยมีความเข้มข้นของสารละลายก่อนการดูดซับเท่ากับ 100 ppm ซึ่งสามารถคำนวณหาปริมาณการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักที่สภาวะสมดุล (q_e) ได้ดังสมการที่ 25 และ

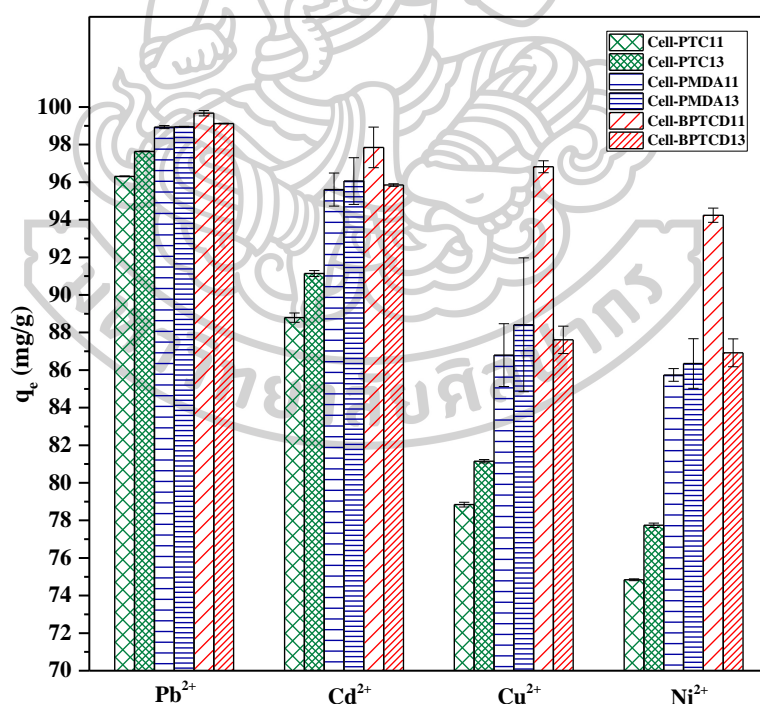
ค่าที่คำนวณได้นี้แสดงดังตารางที่ 4.8 และเมื่อนำไปพล็อตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างชนิดของโลหะหนักกับความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซินแต่ละชนิดจะได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.16 ซึ่งพบว่าเรซินเหล่านี้มีความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักทั้ง 4 ชนิดออกจากน้ำเสียจำลองที่เป็น multi-metal aqueous solution ที่สูงมากกว่า 70 mg/g และเมื่อทำการเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซินที่สังเคราะห์ได้แต่ละชนิด พบว่าเรซินที่สังเคราะห์ได้จากการใช้อัตราส่วนโดยโมลของหน่วยกลูโคสในเซลลูโลสจากผักตบชวาต่อสารคีเลต 3,3',4,4'-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BPTCD) เท่ากับ 1:1 (Cell-BPTCD11) มีความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของตะกั่ว (Pb^{2+}), แคดเมียม (Cd^{2+}), ทองแดง (Cu^{2+}) และนิกเกิล (Ni^{2+}) มากที่สุด เท่ากับ 99.67, 97.85, 96.82 และ 94.24 mg/g ตามลำดับ

โดยผลของชนิดและอัตราส่วนของสารคีเลตที่ใช้ในการสังเคราะห์เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียจำลองที่เป็น multi-metal aqueous solution นั้นมีแนวโน้มเช่นเดียวกันกับการศึกษาการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดออกจากน้ำเสียจำลองที่เป็น single-metal aqueous solution นั่นคือเรซิน Cell-BPTCD มีความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะแต่ละชนิดมากที่สุด รองลงมาคือเรซิน Cell-PMDA และเรซิน Cell-PTC ตามลำดับ ซึ่งเป็นผลมาจากโครงสร้างทางเคมีที่แตกต่างกันของสารคีเลตแต่ละชนิด [11] ในขณะที่เรซิน Cell-PTC และ เรซิน Cell-PMDA นั้นเมื่อทำการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของสารคีเลตจาก 1 mole เป็น 3 mole จะส่งผลทำให้ความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักเพิ่มขึ้นด้วยเนื่องจากมีปริมาณของ chelating functional group ที่มากขึ้นนั่นเอง ในทางกลับกันสำหรับเรซิน Cell-BPTCD ถึงแม้ว่าเมื่อทำการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของสารคีเลตจาก 1 mole เป็น 3 mole จะทำให้มีปริมาณของหมู่ที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนมากขึ้น แต่กลับทำให้ความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซินนี้ลดลง ซึ่งเป็นผลมาจากการเกิดการเชื่อมขวางที่มากเกินไป จึงทำให้เรซินเกิดการบวมตัวได้น้อยลง อีกทั้งอัตราการแพร่ของไอออนบวกของโลหะหนักเกิดได้ช้าลงและเกิดได้ยากขึ้นนั่นเอง [11, 40]

ตารางที่ 4.8 ความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจาก เซลลูโลสในผักตบชวาออกจากน้ำเสียจำลองที่เป็น multi-metal aqueous solution

Resin	q_e (mg/g)			
	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}
Cell-PTC11	96.31 ± 0.02	88.79 ± 0.25	78.84 ± 0.13	74.84 ± 0.05
Cell-PTC13	97.64 ± 0.02	91.14 ± 0.16	81.15 ± 0.09	77.74 ± 0.12
Cell-PMDA11	98.93 ± 0.08	95.61 ± 0.88	86.80 ± 1.67	85.74 ± 0.34
Cell-PMDA13	98.95 ± 0.02	96.06 ± 1.24	88.41 ± 3.56	86.35 ± 1.32
Cell-BPTCD11	<u>99.67 ± 0.14</u>	<u>97.85 ± 1.08</u>	<u>96.82 ± 0.32</u>	<u>94.24 ± 0.38</u>
Cell-BPTCD13	99.12 ± 0.02	95.85 ± 0.07	87.61 ± 0.73	86.92 ± 0.74

หมายเหตุ C_0 100 mg/L; resin dosage 1.0 g/L; contact time 180 min; stirring rate 400 rpm; pH 5; room temperature



รูปที่ 4.16 ความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจาก เซลลูโลสในผักตบชวาแต่ละชนิดออกจากน้ำเสียจำลองที่เป็น multi-metal aqueous solution

(c_0 100 mg/L; resin dosage 1.0 g/L; contact time 180 min; stirring rate 400 rpm; pH 5; room temperature)

เมื่อพิจารณาความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาที่สังเคราะห์ได้ พบว่าเรซินเหล่านี้สามารถเกิดการดูดซับหรือเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนบวกของตะกั่ว (Pb^{2+}) ได้มากที่สุด รองลงมา คือ แคดเมียม (Cd^{2+}), ทองแดง (Cu^{2+}) และนิกเกิล (Ni^{2+}) ตามลำดับ นั่นคือเรซินเหล่านี้มีความสามารถในการเลือกสรร (selectivity) สำหรับการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดเรียงลำดับจากมากไปน้อยได้ดังนี้ $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$ ทั้งนี้ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างหมู่คาร์บอกซิเลต ($-COO^-Na^+$) บนเรซินกับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดนั้นขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายๆ อย่าง เช่น pH ของสารละลาย ความแข็งแรงของไอออน (ionic strength), ลักษณะโครงสร้างของการเกิดคีเลตจนเป็น complex ระหว่างไอออนบวกของโลหะหนักกับหมู่คาร์บอกซิเลตบนโครงสร้างของเรซินรวมไปถึงปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับสมบัติทางเคมี-กายภาพของไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิด ได้แก่ วาเลนซ์อิเล็กตรอน (valance e), ประจุของไอออน (ion charge), น้ำหนักอะตอม (atomic molar mass), ความหนาแน่นของประจุ (charge density) และขนาดของไอออน (ion size) ซึ่งสามารถพิจารณาได้จากทั้ง ionic radius และ hydrated radius ทั้งนี้โดยทั่วไปนั้นความสามารถในการเลือกสรรจะเพิ่มขึ้นตามค่าวาเลนซ์หรือประจุของไอออน แต่ในกรณีที่ไอออนบวกมีวาเลนซ์หรือประจุที่เท่ากัน ความสามารถในการเลือกสรรจะเพิ่มขึ้นตามน้ำหนักอะตอมของโลหะหนัก [4] ซึ่งในการทดลองนี้พบว่าน้ำหนักอะตอมของโลหะหนักทั้ง 4 ชนิดสามารถเรียงลำดับจากมากไปน้อยได้ดังนี้ $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$ ดังแสดงในตารางที่ 4.9 จึงสามารถยืนยันได้ว่าไอออนที่มีน้ำหนักอะตอมสูงกว่าจะสามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับเรซินได้ดีกว่าไอออนที่มีน้ำหนักอะตอมต่ำ ทั้งนี้โดยปกติเมื่อไอออนของโลหะหนักถูกละลายในน้ำจะเกิดเป็นสารละลายเจือจาง และมีโมเลกุลของน้ำล้อมรอบไอออนจนเกิดเป็น hydrated metal ion ดังสมการที่ (39)



เมื่อ	$M^{i+} (aq)$	คือ	hydrated metal ion
	i	คือ	ประจุของไอออนบวก

เมื่อพิจารณาปัจจัยของความหนาแน่นของประจุ (charge density) ของไอออนแต่ละชนิดที่ส่งผลต่อความสามารถในการเลือกสรร (selectivity) พบว่าโลหะหนักที่มีความหนาแน่นของประจุน้อยจะมีความสามารถในการเลือกสรรที่มาก โดยสามารถเรียงลำดับความหนาแน่นของประจุของโลหะหนักแต่ละชนิดจากน้อยไปมากได้ดังนี้ $Pb^{2+} < Cd^{2+} < Cu^{2+} < Ni^{2+}$ ทั้งนี้ค่าความหนาแน่นของ

ประจุนั้นคือประจุรอบๆไอออนซึ่งสามารถคำนวณหาได้จากอัตราส่วนระหว่างประจุของไอออนและปริมาตรหรือรัศมีของไอออน ดังสมการที่ (40)

$$\text{charge density} = \frac{\text{charge of the cation}}{\text{ionic radius}} \quad (40)$$

โดยค่าที่คำนวณได้แสดงดังตารางที่ 4.9 และจากสมการที่ได้กล่าวไปข้างต้นนี้ จะเห็นได้ว่าปัจจัยที่ส่งผลต่อความหนาแน่นของประจุคือประจุของไอออนและปริมาตรซึ่งในที่นี้หมายถึงขนาดของไอออน (ionic radius) ทั้งนี้ความหนาแน่นของประจุนั้นบ่งบอกถึงความแข็งแรงของแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของน้ำกับไอออนบวกของโลหะหนัก นั่นคือยิ่งค่าความหนาแน่นของประจุน้อยแสดงว่าความแข็งแรงของแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของน้ำกับไอออนบวกของโลหะหนักจะมีน้อย ดังนั้นเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกเหล่านี้จะเลือกจับไอออนบวกของโลหะหนักที่มีค่าความหนาแน่นของประจุน้อยได้ง่ายกว่านั่นเอง ซึ่งผลการทดลองนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Erol Pehlivan [4] และ Amine Es-Said [59] ที่ทำการศึกษาการใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกชนิดอื่นในการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักออกจากระบบน้ำเสียที่มีการผสมกันของโลหะหนักหลายชนิด ทั้งนี้ในการทดลองนี้จะเห็นได้ว่าไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดนั้นมีประจุที่เท่ากันทั้งหมดคือ +2 ดังนั้นปัจจัยที่จะส่งผลต่อค่าความหนาแน่นของประจุจะเหลือเพียงรัศมีไอออน (ionic radius) โดยจากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าไอออนขนาดใหญ่ที่มี ionic radius มาก จะมีความสามารถในการเลือกสรรที่สูง ซึ่งเป็นผลมาจากไอออนขนาดใหญ่จะมีความหนาแน่นของประจุ (charge density) ที่น้อย จึงทำให้ถูกจับโดยโมเลกุลของน้ำได้ไม่แน่นมาก ดังนั้นไอออนจึงถูกดูดจับโดยเรซินได้มากกว่าหรือการเลือกสรรการดูดจับจะมากกว่าไอออนขนาดเล็กที่มี ionic radius ต่ำกว่าซึ่งถูกดูดจับโดยโมเลกุลของน้ำได้แน่นกว่านั่นเอง [11, 32] ซึ่งความสัมพันธ์นี้สอดคล้องกับสมการที่ (40) และสามารถเรียงลำดับขนาดของ ionic radius จากมากไปน้อยได้ดังนี้ $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$ นอกจากนี้อีกปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อความสามารถในการเลือกสรรคือขนาดของไอออนขณะมีโมเลกุลของน้ำล้อมรอบ (hydrated radius) ซึ่งโดยปกติแล้วความสามารถในการเลือกสรรควรจะเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดของ hydrated radius ลดลง เนื่องจากเมื่อไอออนที่ถูกล้อมรอบด้วยน้ำมีขนาดเล็กจะทำให้ไอออนบวกของโลหะหนักสามารถเกิดการแพร่ไปยังเรซินและเกิดการคีเลตกับเรซินได้ง่ายขึ้นนั่นเอง [4, 40, 60] โดยสามารถเรียงลำดับขนาดของ hydrated radius ของโลหะหนักจากน้อยไปมากได้ดังนี้ $Pb^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} < Cd^{2+}$ ซึ่งจากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าไอออนบวกของตะกั่ว (Pb^{2+}) ที่ถูกละลายอยู่ในน้ำมีขนาดของ hydrated radius เล็กที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับไอออนบวกของโลหะหนักอีก 3 ชนิด นั่นหมายความว่า

ว่าไอออนบวกของตะกั่ว (Pb^{2+}) จะสามารถเกิดการแพร่หรือเคลื่อนที่ไปยังเรซินแล้วเกิดการคีเลตกับ หมู่คาร์บอกซิเลตอิสระซึ่งเป็น chelating functional group บนเรซินได้ง่ายกว่า ส่งผลทำให้ เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาเหล่านี้มีความสามารถในการดูดจับไอออนบวก ของตะกั่ว (Pb^{2+}) ได้มากที่สุดหรือมีการเลือกสรรในการดูดจับไอออนบวกของตะกั่ว (Pb^{2+}) ได้ดีที่ สุดนั่นเอง แต่สำหรับโลหะหนักอีกสามชนิดนั้นไม่อาจใช้ปัจจัยของขนาด hydrated radius ในการ อธิบายผลการทดลองนี้ได้ เนื่องจากขนาด hydrated radius ของโลหะหนักอีก 3 ชนิดนี้มีขนาดที่ ใกล้เคียงกัน และปัจจัยนี้อาจส่งต่อความสามารถในการเลือกสรรน้อยกว่าปัจจัยอื่น ๆ ซึ่งผลการ ทดลองนี้สอดคล้องกับการศึกษากลไกการดูดจับไอออนบวกโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออน บวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาด้วยจลนพลศาสตร์การดูดจับ (adsorption kinetic) ที่พบว่ากลไกการ ดูดจับหลักที่เกิดขึ้นหรือมีอิทธิพลมากที่สุดต่อกระบวนการดูดจับนี้คือการดูดจับที่เกิดจากแรงทางเคมี (chemisorption) อีกทั้งยังพบว่า การแพร่ผ่านรูพรุนหรือช่องว่างของเรซินไม่ใช่กลไกหลักที่กำหนด อัตราการดูดจับ นั้นแสดงให้เห็นว่าขนาดของ hydrated radius ที่มีผลต่ออัตราการแพร่ของไอออน โลหะหนักผ่านช่องว่างของเรซินก็ไม่ใช่ปัจจัยหลักที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดจับไอออนบวก ของโลหะแต่ละชนิด ซึ่งผลการทดลองเหล่านี้จะกล่าวถึงเพิ่มเติมในหัวข้อที่ 4.4 นอกจากนี้จากผลการ ทดลองดังแสดงในตารางที่ 4.9 จะเห็นได้ว่าน้ำหนักอะตอม (atomic molar mass), รัศมีไอออน (ionic radius) และความหนาแน่นของประจุ (charge density) เป็นปัจจัยหลัก (dominate factor) ที่ส่งผลต่อความสามารถในการเลือกสรร (selectivity) และความสามารถในการดูดจับไอออนบวก ของโลหะหนัก (adsorption capacity) แต่ละชนิดออกจากระบบน้ำเสียจำลองที่มีการผสมกันของ ไอออนโลหะหนักหลายชนิด

ตารางที่ 4.9 สมบัติทางกายภาพ-เคมีของไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิด [59, 61, 62] และ ความสามารถในการดูดจับไอออนบวกของโลหะแต่ละชนิดหนักบนเรซิน Cell-BPTCD11

Physical-chemical parameter	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}
Atomic molar mass (g/mol)	207.20	112.40	63.50	58.69
Ionic radius (A°)	1.32	0.97	0.72	0.70
Hydrated radius (A°)	4.01	4.26	4.19	4.04
Charge	2	2	2	2
Charge density (ion/ A°)	1.52	2.06	2.78	2.86
Adsorption capacity (mg/g)	99.67 ± 0.14	97.85 ± 1.08	96.82 ± 0.32	94.24 ± 0.38

สำหรับการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักที่ปนเปื้อนในน้ำเสียนั้น นอกจากความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซินที่มีความสำคัญแล้ว อีกสิ่งหนึ่งที่ควรคำนึงถึงคือราคาของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก เนื่องจากจะเกี่ยวข้องกับมูลค่าทางเศรษฐกิจและต้นทุนในการผลิต โดยเมื่อทำการเปรียบเทียบราคาต้นทุนของการสังเคราะห์เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาทั้งสามชนิดนี้กับราคาของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกชนิดอื่น ๆ ที่มีการขายในเชิงพาณิชย์ ดังแสดงในตารางที่ 4.10 พบว่าเรซิน Cell-PTC, Cell-PMDA และ Cell-BPTCD มีราคาที่ถูกกว่าเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกในเชิงพาณิชย์หลาย ๆ ชนิด เช่น Dowex50WX8, Amberchrom 50WX8 และ Chelex100 เป็นต้น ซึ่งเพื่อทำให้มองเห็นภาพรวมมากขึ้น ยกตัวอย่างเช่น เรซิน Cell-PTC, Cell-PMDA และ Cell-BPTCD นั้นมีราคาที่ถูกกว่าเรซิน Dowex50WX8 ประมาณ 2.2, 3.0 และ 3.1 เท่า ตามลำดับ [63] ในทางกลับกันเรซิน Cell-PTC, Cell-PMDA และ Cell-BPTCD นั้นยังคงถือว่ามีความสูงเมื่อเปรียบเทียบกับเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกในเชิงพาณิชย์บางชนิด เช่น AmberliteR120, DiaionCR11 และ Purolite C160 resins เป็นต้น ซึ่งเพื่อให้เห็นภาพรวมมากขึ้น ยกตัวอย่างเช่น เรซิน Cell-PTC, Cell-PMDA และ Cell-BPTCD นั้นมีราคาที่แพงกว่าเรซิน AmberliteR120 ประมาณ 7.1, 5.3 และ 5.1 เท่า ตามลำดับ [63] อย่างไรก็ตามการที่ต้นทุนในการผลิตเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาเหล่านี้ยังคงมีราคาที่ค่อนข้างสูงก็มีความเป็นไปได้ เนื่องจากเรซินที่สังเคราะห์ได้เหล่านี้มีผลผลิตร้อยละที่ค่อนข้างน้อย แต่เป็นเรซินที่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติและมีความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักที่สูง ในขณะที่เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกในเชิงพาณิชย์โดยส่วนใหญ่จะเป็นเรซินที่ไม่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เนื่องจากเรซินเหล่านี้มักจะมีโครงสร้างของเมทริกซ์ที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ ซึ่งส่วนใหญ่จะมี polymeric backbone หรือ matrix เป็น styrene cross-linked with divinylbenzene และมี chelating functional group ที่เป็น active group ซึ่งทำหน้าที่แลกเปลี่ยนไอออนกับโลหะหนักในน้ำเสียที่มีความแตกต่างกัน [4, 39, 63] นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้เรซิน Cell-PTC, Cell-PMDA และ Cell-BPTCD ในการกำจัดโลหะหนักออกจากน้ำเสียนั้นมีราคาหรือต้นทุนการผลิตที่ต่ำกว่าการใช้เทคโนโลยีหรือผลิตภัณฑ์ในการบำบัดน้ำเสียแบบอื่น ยกตัวอย่างเช่น เรซิน Cell-PTC, Cell-PMDA และ Cell-BPTCD นั้นมีราคาที่ถูกกว่าการใช้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นเมมเบรนสำหรับใช้ในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักอย่าง Empore™ SPE Disks ประมาณ 3.6, 4.7 และ 4.9 เท่า ตามลำดับ [63] ดังนั้นจะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาที่สังเคราะห์ได้เหล่านี้มีความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมและมีราคาที่ค่อนข้างถูก

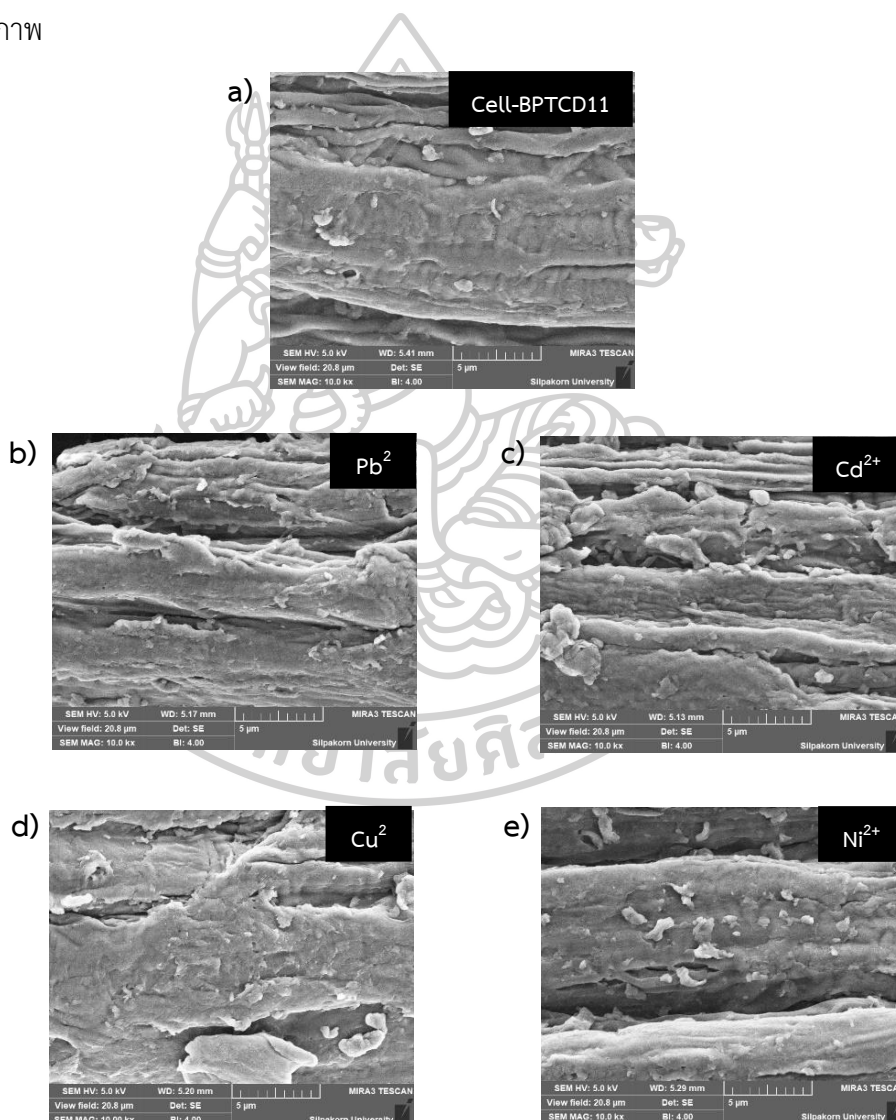
ตารางที่ 4.10 เปรียบเทียบลักษณะโครงสร้างและราคาของสารคีเลต/เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกที่มีขายเชิงพาณิชย์กับเรซินที่สังเคราะห์ได้ [63]

Tradename, manufacture	Matrix	Functional groups	form	Cost (฿/kg)
Cell-PTC	cellulose crosslinked with PTC	carboxylic acid	Na ⁺	44,873
Cell-PMDA	cellulose crosslinked with PMDA	carboxylic acid	Na ⁺	33,831
Cell-BPTCD	cellulose crosslinked with BPTCD	carboxylic acid	Na ⁺	32,890
Dowex50WX8	styrene - divinylbenzene	sulfonic acid functional group	Na ⁺	100,457
Amberchrom 50WX8	styrene - divinylbenzene (gel)	sulfonic acid functional group	H ⁺	49,038
Chelex100	polystyrene/DVB	paired iminodiacetate groups	Na ⁺	348,472
AmberliteIR120	styrene - divinylbenzene (gel)	quaternary ammonium	Na ⁺	6,373
DiaionCR11	crosslinked polystyrene (highly porous)	iminodiacetic acid functional group	Na ⁺	6,874
Purolite C160	Polystyrene	sulfonate	Na ⁺	9,335
Empore™ SPE Disks (membrane separation method)	-	iminodiacetic acid bonding	Na ⁺	160,154

ในการศึกษาต่อมา ๆ ไปนั้นจะใช้เรซินที่สังเคราะห์ได้จากการใช้อัตราส่วนโดยโมลของหน่วยกลูโคสในเซลลูโลสจากผักตบชวาต่อสารคีเลต 3,3',4,4'-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BPTCD) เท่ากับ 1:1 (Cell-BPTCD11) ในการศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซิน เนื่องจากเรซิน Cell-BPTCD11 มีประสิทธิภาพหรือความสามารถในการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักทั้ง 4 ชนิด ได้แก่ ตะกั่ว (Pb^{2+}), แคดเมียม (Cd^{2+}), ทองแดง (Cu^{2+}) และนิกเกิล (Ni^{2+}) ได้มากที่สุดทั้งในน้ำเสียจำลองที่เป็นระบบ single-metal aqueous solution และ multi-metal aqueous solution นอกจากนี้เมื่อพิจารณาราคาต้นทุนในการสังเคราะห์เรซินทั้งสามชนิดนี้เปรียบเทียบกันพบว่าเรซิน Cell-BPTCD มีราคาที่ถูกที่สุด รองลงมาคือเรซิน Cell-PMDA และ Cell-PTC ตามลำดับ ดังนั้นจึงทำให้เรซิน Cell-BPTCD11 เป็นเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกที่เหมาะสมหรือดีที่สุดสำหรับการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักทั้ง 4 ชนิดออกจากรน้ำเสีย

เมื่อทราบอัตราส่วนและชนิดของเรซินที่เหมาะสมในการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดแล้วก็คือเรซิน Cell-BPTCD11 จึงได้ทำการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวทางกายภาพ องค์ประกอบธาตุ และปริมาณของธาตุแต่ละชนิดของเรซิน Cell-BPTCD11 ทั้งก่อนและหลังผ่านการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักออกน้ำเสียจำลองที่มีความเข้มข้นของสารละลายก่อนการดูดจับ เท่ากับ 100 ppm และ pH เท่ากับ 5 ใช้ปริมาณเรซินที่สังเคราะห์ได้ 1 g/L อัตราเร็วในการกวน 400 rpm และใช้เวลาในการแลกเปลี่ยนไอออน (contact time) เท่ากับ 180 นาที ซึ่งการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาและวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุทำโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy; SEM) ที่กำลังขยาย x10000 จึงทำให้สามารถวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว ขนาด และรูปร่างของเรซินได้ นอกจากนี้เมื่อเชื่อมต่อเข้ากับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive Xray Spectrometer; EDS or EDX) จะช่วยในการวิเคราะห์หาชนิด ปริมาณ และการกระจายตัวของธาตุที่เป็นองค์ประกอบของเรซิน รวมไปถึงทำให้สามารถยืนยันได้ว่าเรซินนี้เกิดการดูดจับไอออนบวกโลหะหนักได้จริง

โดยเมื่อทำการเปรียบเทียบลักษณะพื้นผิวของเรซิน Cell-BPTCD11 ก่อนและหลังการดูดซับ ไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียจำลองที่เป็น single-metal aqueous solution พบว่า เรซิน Cell-BPTCD11 หลังจากผ่านการทดสอบดูดซับไอออนบวกของ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Ni^{2+} มี ลักษณะพื้นผิวที่ขรุขระมากขึ้น และมีการจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อนบนพื้นผิว ดังแสดงในรูปที่ 4.17 ซึ่ง อาจเป็นผลมาจากการเกิดคีเลชัน (Chelation) ขึ้นระหว่างหมู่ฟังก์ชันของ Chelating agent กับ ไอออนบวกของโลหะหนัก [1, 2] ดังนั้นจึงสามารถยืนยันได้ว่าเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจาก เซลลูโลสในผักตบชวาชนิดนี้สามารถดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักในน้ำเสียจำลองได้อย่างมีประสิทธิภาพ

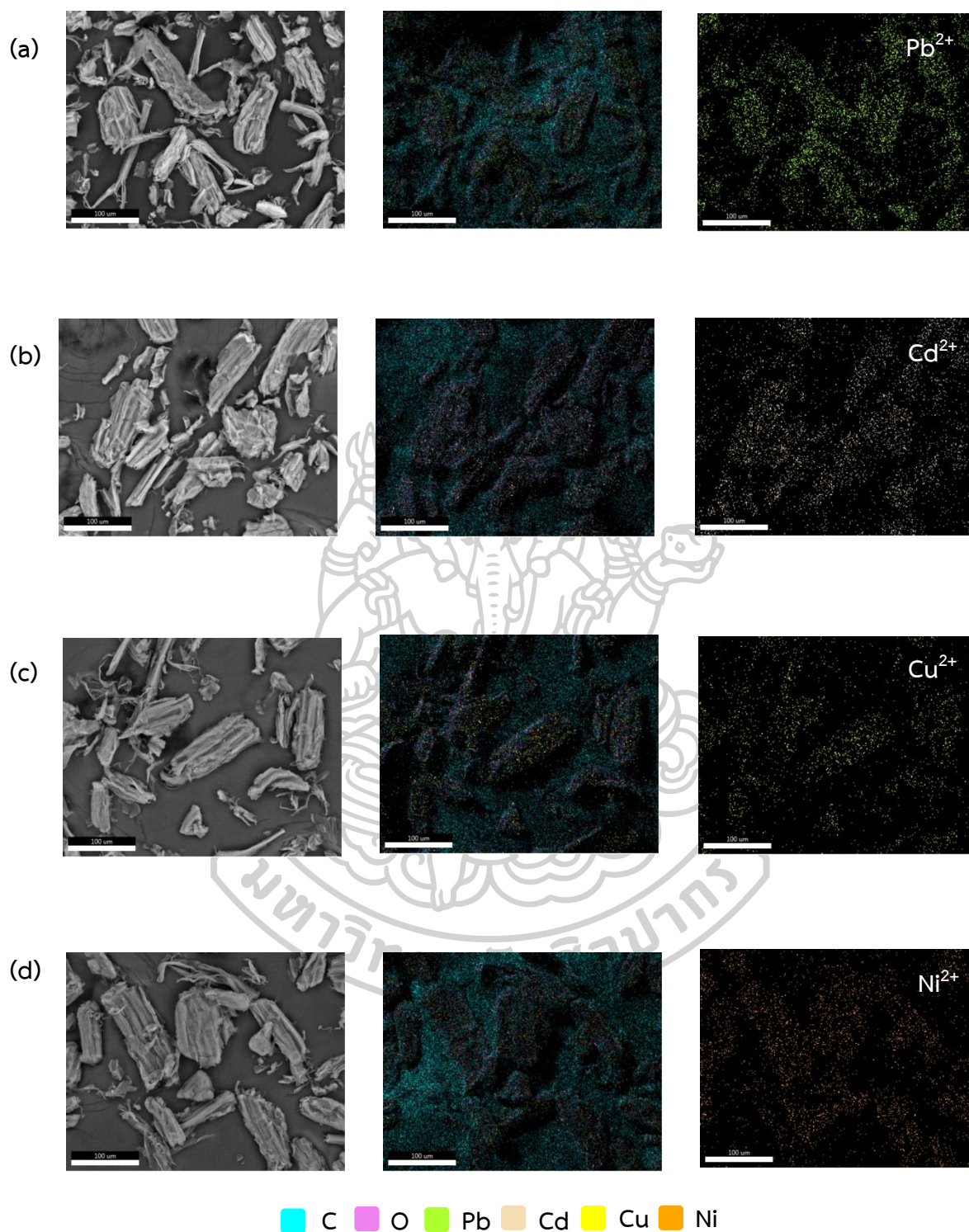


รูปที่ 4.17 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของเรซิน Cell-BPTCD11 (a) ก่อนการดูดซับไอออนบวก และ (b-e) หลังจากผ่านการดูดซับไอออนบวกของ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Ni^{2+} ในน้ำเสียจำลอง

จากนั้นเมื่อทำการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของเรซิน Cell-BPTCD11 ก่อนทำการทดลอง การดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียจำลอง โดยใช้โหมด SEM-EDS จะได้ EDS spectrum ดังแสดงในภาคผนวก ก. และสามารถคำนวณปริมาณของธาตุโดยน้ำหนัก ได้ดังแสดงใน ตารางที่ 4.12 ซึ่งพบว่าเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาที่สังเคราะห์ได้อย่าง เรซิน Cell-BPTCD11 นั้นมีองค์ประกอบธาตุที่เป็นออกซิเจนมากที่สุดในปริมาณ 53.27% รองลงมา คือคาร์บอนในปริมาณ 41.76% โดยน้ำหนัก ซึ่งทั้งออกซิเจนและคาร์บอนนั้นเป็นธาตุที่เป็น องค์ประกอบหลักในเซลลูโลสและสารคีเลตอย่าง BPTCD นอกจากนี้ยังพบธาตุอื่นเป็นองค์ประกอบ ในเรซิน ได้แก่ แคลเซียม และทองคำในปริมาณ 0.84% และ 0.51% โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ซึ่ง แคลเซียมอาจเป็นธาตุที่ตกค้างอยู่ในผักตบชวา ในขณะที่ธาตุทองคำที่เจอเกิดมาจากในระหว่างการ เตรียมชิ้นงานก่อนทดสอบ SEM-EDS นั้นจะทำการเคลือบตัวอย่างด้วยทองคำเป็นชั้นบาง ๆ ผ่าน กระบวนการ sputtering นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบองค์ประกอบธาตุในเรซิน Cell-BPTCD11 กับ เซลลูโลสจากผักตบชวา พบว่าธาตุบางชนิดนั้นหายไป เช่น แมกนีเซียม และฟอสฟอรัส เป็นต้น อีกทั้ง ยังพบว่าปรากฏธาตุเพิ่มเติมของโซเดียม (Na) ซึ่งเป็นผลมาจากการเตรียมเรซินให้พร้อมสำหรับการใช้ ในการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนบวกของโลหะหนักในน้ำเสียจำลอง โดยการแช่เรซินในสารละลาย อิมตัวของ NaOH เพื่อเปลี่ยนหมู่ carboxyl group (-COOH) ไปเป็น carboxylate salt (-COO⁻ Na⁺) ซึ่งช่วยให้เรซินมีความเสถียร และช่วยเพิ่มความสามารถหรือความว่องไวในการเกิดคีเลต (chelate) กับไอออนบวกของโลหะหนักในน้ำเสียได้ [11]

ตารางที่ 4.11 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค EDS ของเซลลูโลสจากผักตบชวาและ เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา

Sample	ธาตุ (weight%)						
	C	O	Ca	Mg	P	Au	Na
เซลลูโลสจากผักตบชวา	44.14	53.01	1.37	0.97	0.51	-	-
Cell-BPTCD11	41.76	53.27	0.84	-	-	0.51	3.62



รูปที่ 4.18 ผล mapping ของเรซิน Cell-BPTCD11 หลังผ่านการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียตัวอย่าง (a) Pb²⁺, (b) Cd²⁺, (c) Cu²⁺ และ (d) Ni²⁺

ตารางที่ 4.12 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค EDS ของเรซิน Cell-BPTCD11 ก่อนและหลังผ่านการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักจากน้ำเสียจำลอง

Resin	ธาตุ (weight%)								
	C	O	Ca	Au	Na	Pb	Cd	Cu	Ni
Cell-BPTCD11	41.76	53.27	0.84	0.51	3.62	-	-	-	-
Cell-BPTCD11-Pb ²⁺	52.59	44.82	-	-	-	2.59	-	-	-
Cell-BPTCD11-Cd ²⁺	53.69	44.95	-	-	-	-	1.46	-	-
Cell-BPTCD11-Cu ²⁺	53.46	45.56	-	-	-	-	-	0.98	-
Cell-BPTCD11-Ni ²⁺	53.50	45.65	-	-	-	-	-	-	0.85

นอกจากนี้ในการศึกษานี้ยังได้ทำการทดสอบ SEM-EDS ในโหมด mapping เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุและการกระจายตัวของแต่ละธาตุบนพื้นผิวของเรซิน Cell-BPTCD11 หลังผ่านการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักอย่าง Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺ และ Ni²⁺ ออกจากน้ำเสียจำลอง ดังแสดงในรูปที่ 4.18 และสามารถคำนวณหาปริมาณของธาตุแต่ละชนิดได้ดังแสดงในตารางที่ 4.12 โดยธาตุที่พบมากที่สุดบนเรซิน คือคาร์บอน รองลงมาคือออกซิเจน ซึ่งมีกระจายตัวอยู่ทั่วบนพื้นผิวของเรซิน เนื่องจากธาตุทั้งสองนี้เป็นองค์ประกอบหลักของเซลลูโลสและสารคีเลต อีกทั้งยังพบธาตุเพิ่มเติมของโลหะหนักบนเรซินหลังจากทำการทดลองดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักในน้ำเสียจำลอง ซึ่งสามารถเห็นได้อย่างชัดเจนว่าธาตุที่เป็นโลหะหนักถูกดูดซับและเกิดการกระจายตัวอย่างทั่วถึงและสม่ำเสมอบนพื้นผิวของเรซิน โดยพบปริมาณของธาตุตะกั่ว (Pb), แคดเมียม (Cd), ทองแดง (Cu) และนิกเกิล (Ni) เท่ากับ 2.59%, 1.46%, 0.98% และ 0.85% โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ซึ่งปริมาณของธาตุโลหะหนักที่พบบนพื้นผิวของเรซิน Cell-BPTCD11 สัมพันธ์กับความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดออกจากน้ำเสียจำลอง คือเรซินชนิดนี้สามารถดูดซับไอออนบวกของตะกั่ว (Pb²⁺) ได้มากที่สุด รองลงมาคือแคดเมียม (Cd²⁺), ทองแดง (Cu²⁺) และนิกเกิล (Ni²⁺) เท่ากับ 99.67, 97.85, 96.82 และ 94.24 mg/g ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าธาตุบางชนิดอย่างโซเดียมนั้นหายไป นั้นแสดงให้เห็นว่าเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างไอออนบวกของ Na⁺ ที่เกาะอยู่ที่หมู่ carboxylate กับไอออนบวกของโลหะหนักในน้ำเสียขึ้นจริง [2] ซึ่งสอดคล้องกับกลไกการแลกเปลี่ยนไอออนดังแสดงในรูปที่ 4.3(c) ดังนั้นจากผลการทดลองนี้จึงสามารถยืนยันได้ว่าเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนและเกิดคีเลตระหว่างหมู่ฟังก์ชันที่เป็น active site บนเรซินกับไอออนบวกของโลหะหนักในน้ำเสียจำลองขึ้นอย่างมีประสิทธิภาพและเกิดการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนพื้นผิวของเรซิน

4.3 การศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา

โดยทั่วไปการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักที่ปนเปื้อนในน้ำเสียตามอุตสาหกรรมต่างๆ นั้น แต่ละโรงงานจะใช้สภาวะในการกำจัดที่แตกต่างกัน ดังนั้นการทดลองในหัวข้อที่ 4.3 นี้จะทำการศึกษาผลของปัจจัย 5 ตัวแปร ได้แก่ เวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน (contact time), ปริมาณเรซิน (resin dosage), ความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนัก (C_0), อัตราเร็วในการกวน (stirring rate) และ pH ของสารละลาย ที่มีต่อความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิด โดยใช้เรซินที่สังเคราะห์ได้จากการใช้อัตราส่วนโดยโมลของหน่วยกลูโคสในเซลลูโลสจากผักตบชวาต่อสารเคเลต 3,3',4,4'-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BPTCD) เท่ากับ 1:1 (Cell-BPTCD11) เนื่องจากเรซิน Cell-BPTCD11 มีประสิทธิภาพหรือความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักทั้ง 4 ชนิด ได้แก่ ตะกั่ว (Pb^{2+}), แคดเมียม (Cd^{2+}), ทองแดง (Cu^{2+}) และนิกเกิล (Ni^{2+}) ได้มากที่สุดทั้งในน้ำเสียจำลองที่เป็นระบบ single-metal aqueous solution และ multi-metal aqueous solution ดังที่ได้กล่าวไปแล้วในหัวข้อที่ 4.2 ซึ่งผลการทดลองแสดงดังต่อไปนี้

4.3.1 การศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน (contact time) ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวา

เวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน (contact time) เป็นปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะหนักที่อยู่ในสารละลายกับไอออนของโซเดียม (Na^+) ที่ยึดเกาะกับหมู่ carboxylate salt ($-COO^-Na^+$) ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันหรือเป็นตำแหน่ง active sites ที่ทำหน้าที่ในการแลกเปลี่ยนไอออนและทำให้เกิดการคีเลตบนเรซิน โดยในการศึกษานี้จะทำการทดลองดูดซับไอออนบวกของโลหะหนัก 4 ชนิด ได้แก่ ตะกั่ว (Pb^{2+}), แคดเมียม (Cd^{2+}), ทองแดง (Cu^{2+}) และนิกเกิล (Ni^{2+}) ออกจากระบบน้ำเสียจำลองที่เป็น single-metal aqueous solution โดยทำการปรับเปลี่ยนเวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน (contact time) ในช่วง 1 – 120 นาที เพื่อให้แน่ใจว่าเรซินเกิดการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักจนอิ่มตัว รวมทั้งกำหนดให้ตัวแปรอื่น ๆ มีค่าคงที่ ได้แก่ ใช้เรซิน Cell-BPTCD11 ในปริมาณ 50 mg หรือ 1 g/L, ความเข้มข้นของสารละลายไอออนบวกของโลหะหนัก (C_0) 100 ppm, อัตราเร็วในการกวน 400 rpm, pH ของสารละลายเท่ากับ 5 และทำการ

ทดลองที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นทำการวัดปริมาณของโลหะหนักที่เหลือในสารละลายที่เวลาต่าง ๆ โดยใช้เทคนิค Inductively coupled plasma spectrometry (ICP)

เมื่อนำค่าปริมาณของโลหะหนักที่เหลือในสารละลายที่เวลาต่าง ๆ ไปคำนวณหาร้อยละของประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนัก (% removal efficiency) และค่าขีดความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนัก (adsorption capacity) บนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกชนิด Cell-BPTCD11 ที่เวลาต่าง ๆ ตามสมการที่ (25) และ (26) จะได้ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 4.13 และรูปที่ 4.19 ตามลำดับ โดยค่า %removal efficiency บ่งบอกถึงความสามารถหรือประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักออกจากสารละลาย ในขณะที่ค่า adsorption capacity เป็นค่าที่บ่งบอกถึงขีดความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซิน หรือกล่าวอีกนัยว่าเป็นค่าที่บ่งบอกถึงปริมาณของสารถูกดูดซับบนพื้นผิวของสารดูดซับ (ไอออนบวกของโลหะหนัก) ต่อมวลของสารดูดซับ (เรซิน Cell-BPTCD11) ซึ่งมีหน่วยเป็นมิลลิกรัมของสารถูกดูดซับต่อกรัมของสารดูดซับ (mg/g) ซึ่งจากผลการทดลองนี้พบว่าเมื่อใช้เวลาในการแลกเปลี่ยนไอออนมากขึ้น ส่งผลทำให้ทั้งประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนัก (%removal efficiency) และค่าขีดความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนัก (adsorption capacity) เพิ่มขึ้นด้วย โดยจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง 5 นาทีแรก และค่อย ๆ เพิ่มขึ้นเมื่อใช้เวลามากขึ้นในช่วง 5 - 30 นาที จากนั้นจะเริ่มคงที่เมื่อใช้เวลามากกว่า 30 นาที จนถึง 120 นาที นั่นคือเรซิน Cell-BPTCD11 จะเข้าสู่สมดุลของการดูดซับภายใน 30 นาที ทั้งนี้เนื่องจากในช่วงเวลาแรก ๆ นั้นเรซินยังคงมีหมู่ฟังก์ชันที่เป็น adsorption site เหลืออยู่จำนวนมาก ดังนั้นเมื่อใช้เวลาในการแลกเปลี่ยนไอออนที่มากขึ้นจึงทำให้ไอออนบวกของโลหะหนักที่อยู่ในสารละลายมีโอกาสเกิดการแพร่เข้าไปภายในโครงสร้างของเรซินได้มากขึ้น แล้วสามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนและเกิดการเคลื่อนที่ขึ้นระหว่างไอออนบวกของโลหะหนักในสารละลายกับไอออนบวกของโซเดียม (Na^+) ที่หมู่ carboxylate บนโครงสร้างของเรซินได้อย่างง่ายและรวดเร็ว ดังนั้นเรซินจึงมีความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงแรก จากนั้นเมื่อเวลาผ่านไปประมาณ 30 นาที หมู่ฟังก์ชันที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนนั้นจะลดลงหรือปริมาณไอออนบวกของโลหะหนักที่มีอยู่ในสารละลายเหลือน้อยมาก จึงทำให้เรซินไม่สามารถดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักได้อีกถึงแม้เวลาจะมากขึ้นก็ตาม หรือกล่าวอีกนัยว่าเรซินเข้าสู่ภาวะอิ่มตัว ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Binchan Zhao, Porta และคณะ [2, 11] ดังนั้นในการศึกษาต่อไปนี้ไปจึงเลือกใช้เวลาในการแลกเปลี่ยนไอออน (contact time) เท่ากับ 30 นาที นอกจากนี้ยังมีอีกปัจจัยหนึ่งที่สัมพันธ์กับเวลา

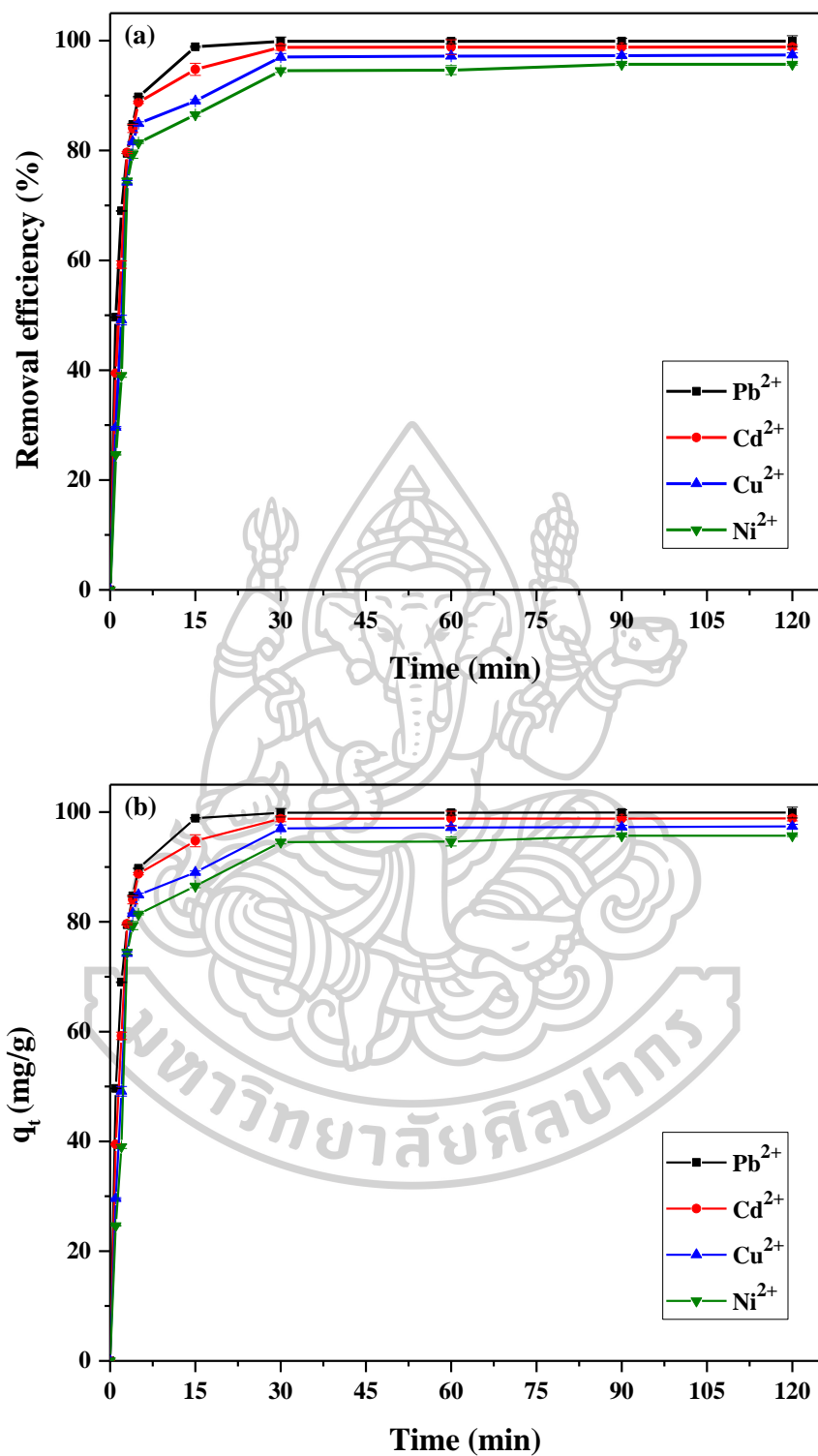
ในการแลกเปลี่ยนไอออน ได้แก่ อัตราการแพร่ของไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดเข้าไปในโครงสร้างของเรซินแล้วเกิดการแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งขึ้นจะอยู่กับความแตกต่างของขนาด hydrated ion และความหนาแน่นของประจุ (charge density) ที่ไม่เท่ากันของไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิด ดังนั้นจึงส่งผลทำให้เรซินมีความสามารถในการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดไม่เท่ากันถึงแม้จะใช้เวลาในการแลกเปลี่ยนไอออนที่เท่ากัน [11, 32]

ตารางที่ 4.13 %R และ adsorption capacity (q_t) ของเรซิน Cell-BPTCD11 ที่เวลาต่าง ๆ

Time (min)	removal efficiency (%R)				adsorption capacity (q_t , mg/g)			
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺
1	49.65 ± 0.02	39.47 ± 0.12	29.59 ± 0.16	24.63 ± 0.09	49.65 ± 0.02	39.47 ± 0.12	29.59 ± 0.16	24.63 ± 0.09
2	69.01 ± 0.08	59.22 ± 0.67	49.13 ± 0.88	39.05 ± 0.34	69.01 ± 0.08	59.22 ± 0.67	49.13 ± 0.88	39.05 ± 0.34
3	79.47 ± 0.02	79.66 ± 0.18	74.24 ± 0.32	74.46 ± 0.38	79.47 ± 0.02	79.66 ± 0.18	74.24 ± 0.32	74.46 ± 0.38
4	84.74 ± 0.14	84.02 ± 0.73	81.55 ± 0.07	79.32 ± 0.74	84.74 ± 0.14	84.02 ± 0.73	81.55 ± 0.07	79.32 ± 0.74
5	89.76 ± 0.13	88.76 ± 0.20	84.92 ± 0.31	81.41 ± 0.13	89.76 ± 0.13	88.76 ± 0.20	84.92 ± 0.31	81.41 ± 0.13
15	98.88 ± 0.12	94.78 ± 0.54	89.01 ± 0.26	86.52 ± 0.31	98.88 ± 0.12	94.78 ± 0.54	89.01 ± 0.26	86.52 ± 0.31
30	99.89 ± 0.78	98.78 ± 0.54	97.05 ± 0.61	94.54 ± 0.33	99.89 ± 0.78	98.78 ± 0.54	97.05 ± 0.61	94.54 ± 0.33
60	99.90 ± 0.45	98.81 ± 1.34	97.18 ± 0.40	94.64 ± 0.81	99.90 ± 0.45	98.81 ± 1.34	97.18 ± 0.40	94.64 ± 0.81
90	99.91 ± 0.51	98.83 ± 0.22	97.29 ± 0.32	95.69 ± 0.20	99.91 ± 0.51	98.83 ± 0.22	97.29 ± 0.32	95.69 ± 0.20
120	99.92 ± 0.98	98.85 ± 0.45	97.41 ± 0.37	95.71 ± 0.15	99.92 ± 0.98	98.85 ± 0.45	97.41 ± 0.37	95.71 ± 0.15

หมายเหตุ

C₀ 100 mg/L; resin dosage 1.0 g/L; stirring rate 400 rpm; pH 5; room temperature



รูปที่ 4.19 อิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนที่ส่งผลต่อ

(a) %removal efficiency และ (b) adsorption capacity ของเรซิน Cell-BPTCD11

(C₀ 100 mg/L; resin dosage 1 g/L; stirring rate 400 rpm; pH 5; room temperature)

นอกจากนี้เวลาที่เรซินเข้าสู่สมดุลของการดูดซับ (equilibrium time) ยังถือได้ว่าเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญกับระบบการบำบัดน้ำเสีย เนื่องจากทำให้ประหยัดทั้งเวลา พลังไฟฟ้า และค่าใช้จ่ายที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งจากผลการทดลองนี้พบว่าเรซิน Cell-BPTCD11 นั้นมีระยะเวลาที่เข้าสู่สมดุลของการดูดซับที่ค่อนข้างน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับเรซินหรือตัวดูดซับที่มีการขายในเชิงพาณิชย์ [4, 5, 8, 39] และตัวดูดซับที่สังเคราะห์จากวัสดุจำพวกลิแกนด์เซลลูโลสและไคโตซาน [1, 2, 6, 8, 43] ดังแสดงในตารางที่ 4.14

ตารางที่ 4.14 เปรียบเทียบเวลาที่เข้าสู่สมดุลของการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิด โดยใช้ชนิดของตัวดูดซับที่แตกต่างกัน

Adsorbent	t _e , (min)				C ₀ (ppm)	Condition				Ref.
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺		Resin (g/L)	stirring (rpm)	pH	T (C°)	
Cell-BPTCD11	30	30	30	30	100	1.0	400	5	25	exp.
Dowex 50W	70	60	70	60	100	5.0	180	8	25	[4]
Amberlite IR-120	90	75	90	90	-	5.0	180	-	20	[39]
Purolite C160	-	-	80	-	200	1.0	-	5	25	[5]
Diaion CR11	-	-	80	-	200	1.0	-	5	25	[5]
Activated carbon	360	-	-	-	200	1.0	-	5	25	[8]
CMMB	360	-	-	-	200	1.0	-	5	25	[8]
MCC-g-(AA-co-Am)	120	90	70	-	200	1.0	150	-	25	[1]
acrylamide/acrylic acid cellulose hydrogels	15	15	15	-	400	1.0	200	5	27	[2]
Sulfonated cotton linter (SCL)	8	-	-	-	100	2.0	-	6	20	[6]
Modified chitosan	-	-	1140	840	10	0.2	100	6	25	[43]

4.3.2 การศึกษาอิทธิพลของปริมาณเรซิน (Resin dosage) ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวา

ปริมาณของเรซินที่ใช้ในกระบวนการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียนั้นถือได้ว่าเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ต้องคำนึงถึง เนื่องจากปริมาณของเรซินนั้นส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนัก ต้นทุนการผลิต และความคุ้มค่าของการนำเรซินมาใช้งาน [4] ดังนั้นในการทดลองนี้จึงได้ทำการทดลองดูดซับไอออนบวกของโลหะหนัก 4 ชนิด ได้แก่ ตะกั่ว (Pb^{2+}), แคดเมียม (Cd^{2+}), ทองแดง (Cu^{2+}) และนิกเกิล (Ni^{2+}) ออกจากระบบน้ำเสียจำลองที่เป็น single-metal aqueous solution โดยใช้ปริมาณของเรซิน Cell-BPTCD11 ที่แตกต่างกันในช่วง 2.5 – 50 mg และใช้สารละลายโลหะหนักในปริมาตรคงที่เท่ากับ 50 mL หรือกล่าวได้ว่าใช้ปริมาณของเรซินต่อปริมาตรของสารละลายที่แตกต่างกันในช่วง 0.05 – 1.0 g/L แล้วกำหนดให้ตัวแปรอื่น ๆ มีค่าคงที่ได้แก่ ใช้เวลาในการแลกเปลี่ยนไอออน (contact time) เท่ากับ 30 นาที, ความเข้มข้นของสารละลายไอออนโลหะหนัก (C_0) 100 ppm, อัตราเร็วในการกวน 400 rpm, pH ของสารละลายเท่ากับ 5 และทำการทดลองที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นทำการวัดปริมาณของโลหะหนักที่เหลือในสารละลายโดยใช้เทคนิค Inductively coupled plasma spectrometry (ICP)

เมื่อนำค่าปริมาณของโลหะหนักที่เหลือในสารละลายเมื่อใช้ปริมาณของเรซินที่แตกต่างกันนี้ไปคำนวณหาร้อยละของประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนัก (% removal efficiency) และค่าขีดความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนัก (adsorption capacity) บนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกชนิด Cell-BPTCD11 ตามสมการที่ (25) และ (26) จะได้ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 4.15 และรูปที่ 4.20 ตามลำดับ ซึ่งเห็นได้อย่างชัดเจนว่าเมื่อใช้ปริมาณเรซินเพิ่มขึ้นตั้ง 0.05 - 0.10 g/L ส่งผลทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนัก (% removal efficiency) เพิ่มขึ้นอย่างมากประมาณ 40% อีกทั้งปริมาณของโลหะหนักที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักของเรซิน (adsorption capacity) ก็มีค่าที่เพิ่มขึ้นเช่นกัน ซึ่งเป็นผลมาจากเมื่อเพิ่มปริมาณของเรซินจะทำให้มีปริมาณของหมู่ carboxylate ($-COO^-Na^+$) ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ว่องไวต่อการดูดซับ (active adsorption site) และเป็นหมู่ฟังก์ชันที่ทำหน้าที่ในการแลกเปลี่ยนไอออนเพิ่มขึ้นด้วยนั่นเอง นอกจากนี้การใช้ปริมาณของเรซินที่มากขึ้นยังทำให้เรซินมีพื้นที่ผิวสัมผัสที่มากขึ้นตามไปด้วย ดังนั้นจึงส่งผลทำให้เรซินมีโอกาสเจอกับไอออนบวกของโลหะหนักในสารละลายได้มากขึ้น และสามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนหรือเกิดการคีเลตกับไอออนบวกของโลหะหนักได้มากขึ้นนั่นเอง [4, 5, 8, 11, 39, 64-66]

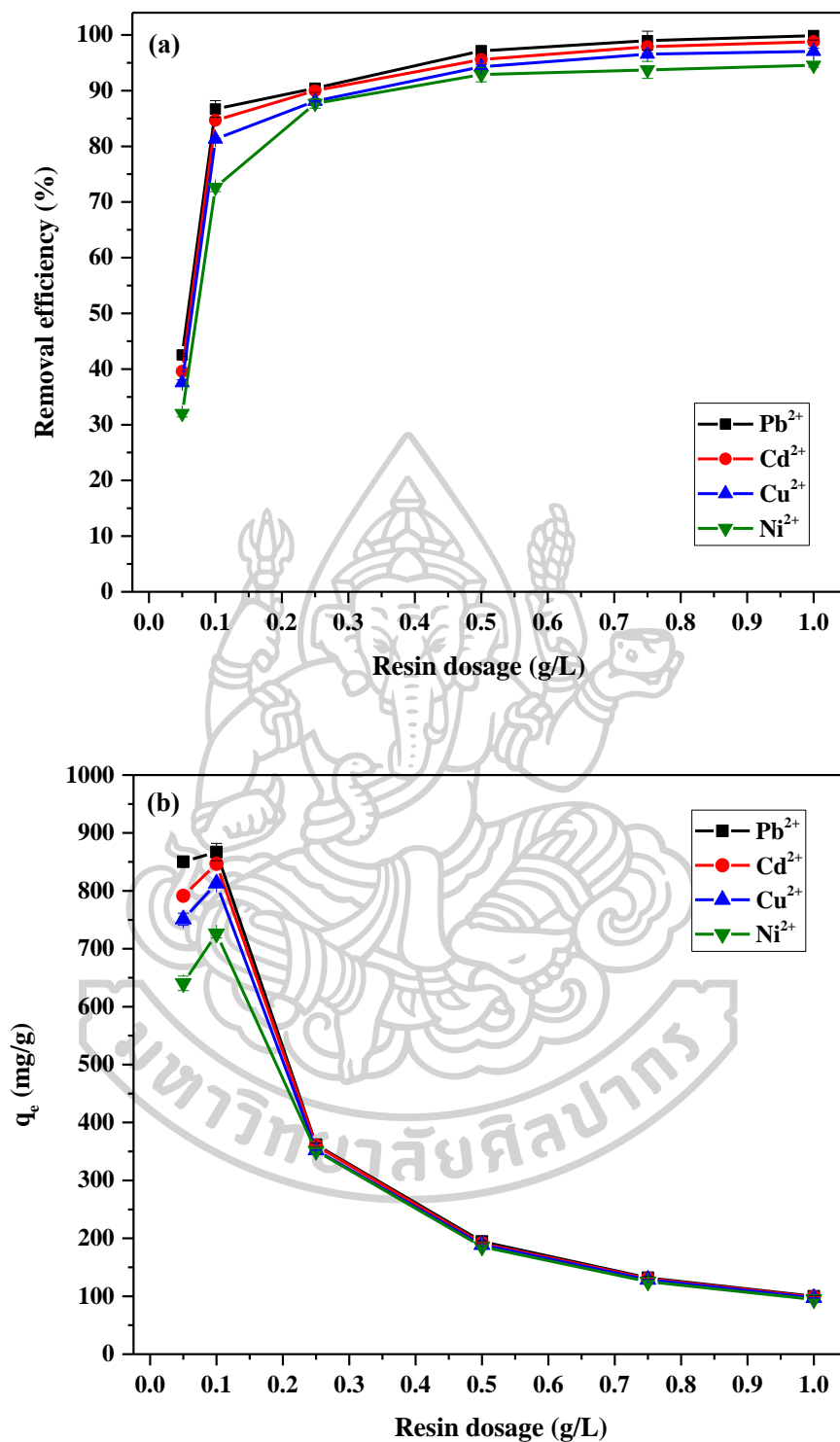
ในขณะที่เมื่อใช้ปริมาณของเรซินที่เพิ่มขึ้นตั้งแต่ 0.10 – 1.0 g/L ส่งผลทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนัก (%removal efficiency) เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยประมาณ 5% แต่ส่งผลทำให้ปริมาณของโลหะหนักที่ถูกดูดจับต่อน้ำหนักของเรซิน (adsorption capacity) มีค่าที่ลดลง นั่นหมายความว่าภายในระยะเวลา 30 นาที การใช้เรซินในปริมาณ 0.1 g/L นั้นเพียงพอต่อการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียจำลองที่มีปริมาณของโลหะหนักอยู่ 100 ppm ดังนั้นถึงแม้จะมีการใช้ปริมาณของเรซินที่มากกว่า 0.1 g/L ก็ไม่ส่งผลทำให้ประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนเพิ่มขึ้นมากนัก นอกจากนี้จากผลการทดลองยังพบว่าถึงแม้จะมีการเพิ่มปริมาณเรซินให้มากขึ้นเพื่อเพิ่มโอกาสในการแลกเปลี่ยนไอออน แต่เมื่อทำการเปรียบเทียบที่ปริมาณเรซินเท่ากันจะเห็นได้ว่าประสิทธิภาพในการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดนั้นไม่เท่ากัน ซึ่งเป็นผลมาจากปัจจัยหลายๆ อย่าง เช่น ขนาดของไอออน ความหนาแน่นของประจุ ความเสถียรและความสามารถในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับหมู่ฟังก์ชันที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนของเรซิน เป็นต้น [11] ซึ่งได้กล่าวมาข้างต้นในหัวข้อที่ 4.2.2

ทั้งนี้เมื่อพิจารณาความคุ้มค่าของการนำเรซินมาใช้งานในแต่ละครั้งเพื่อลดต้นทุนของการผลิต นั่นคือควรเลือกใช้ปริมาณของเรซินให้น้อยที่สุดแต่ยังคงมีประสิทธิภาพในการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักที่สูง ดังนั้นในการทดลองตอนถัด ๆ ไปจึงเลือกใช้ปริมาณเรซินเท่ากับ 5 mg หรือปริมาณของเรซินต่อปริมาตรของสารละลายเท่ากับ 0.1 g/L เนื่องจากเป็นการใช้ปริมาณของเรซินที่น้อยแต่ยังคงทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักทั้ง 4 ชนิดยังคงสูงอยู่ อีกทั้งที่ปริมาณเรซินเท่ากับ 0.1 g/L ยังทำให้ค่าปริมาณไอออนบวกของโลหะหนักที่ถูกดูดจับต่อน้ำหนักของเรซิน (adsorption capacity) นั้นมีค่ามากที่สุด และทำให้เห็นความแตกต่างของความสามารถในการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดบนเรซิน Cell-BPTCD11 อย่างชัดเจน ซึ่งทำให้ง่ายต่อการวิเคราะห์ผลการทดลองอีกด้วย

ตารางที่ 4.15 ร้อยละของประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนัก (%removal efficiency) และค่าขีดความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนัก (adsorption capacity) บนเรซิน Cell-BPTCD11 เมื่อใช้ปริมาณของเรซินต่อปริมาตรของสารละลาย (g/L) ที่แตกต่างกัน

Resin dosage (g/L)	removal efficiency (%R)				adsorption capacity (q_e , mg/g)			
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺
0.05	42.52 ± 0.23	39.57 ± 0.31	37.55 ± 0.53	32.02 ± 0.62	850.40 ± 4.60	791.40 ± 6.20	751.00 ± 10.60	640.40 ± 12.40
0.10	86.70 ± 1.50	84.66 ± 0.14	81.30 ± 0.15	72.60 ± 0.73	867.00 ± 15.00	846.60 ± 1.40	813.00 ± 1.50	726.00 ± 7.30
0.25	90.44 ± 0.70	90.00 ± 0.15	88.10 ± 0.11	87.70 ± 0.87	361.76 ± 2.80	360.00 ± 0.60	352.40 ± 0.44	350.80 ± 3.48
0.50	97.15 ± 0.90	95.59 ± 0.70	94.30 ± 0.37	92.87 ± 1.29	194.30 ± 1.80	191.18 ± 1.40	188.60 ± 0.74	185.74 ± 2.58
0.75	98.98 ± 1.70	97.88 ± 0.10	96.54 ± 0.18	93.73 ± 1.53	131.97 ± 2.27	130.51 ± 0.13	128.72 ± 0.24	124.97 ± 2.04
1.00	99.89 ± 0.78	98.78 ± 0.54	97.05 ± 0.61	94.54 ± 0.33	99.89 ± 0.78	98.78 ± 0.54	97.05 ± 0.61	94.54 ± 0.33

หมายเหตุ C₀ 100 mg/L; metal solution 50 mL; contact time 30 min; stirring rate 400 rpm; pH 5; room temperature



รูปที่ 4.20 อิทธิพลของปริมาณเรซินที่ส่งผลต่อ (a) %removal efficiency และ (b) adsorption capacity ของเรซิน Cell-BPTCD11

(C₀ 100 mg/L; contact time 30 min; stirring rate 400 rpm; pH 5; room temperature)

4.3.3 การศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไอออนโลหะหนัก (Initial metal ion concentration) ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวา

สำหรับกระบวนการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียนั้น อีกสิ่งหนึ่งที่ต้องคำนึงถึงคือปริมาณไอออนบวกของโลหะหนักในน้ำเสียนั้นควรสัมพันธ์กับปริมาณหมู่ฟังก์ชันที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน ทั้งนี้ในการศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนและปริมาณของเรซินที่ได้กล่าวถึงไปแล้วในหัวข้อที่ 4.3.1 และ 4.3.2 นั้นจะใช้น้ำเสียจำลองที่มีความเข้มข้น 100 ppm แต่ในความเป็นจริงแล้วปริมาณไอออนบวกของโลหะหนักที่พบในน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมโดยส่วนใหญ่จะมีค่านี้น้อยมาก ๆ ยกตัวอย่างเช่น น้ำเสียจากโรงงานผลิตแบตเตอรี่แห่งหนึ่งมีการปนเปื้อนของโลหะหนักจำพวกตะกั่ว (Pb^{2+}), แคดเมียม (Cd^{2+}), ทองแดง (Cu^{2+}) และ นิกเกิล (Ni^{2+}) ในปริมาณ 4.370, 0.910, 0.283 และ 0.110 ppm ตามลำดับ ในขณะที่ปริมาณของโลหะหนักจำพวก Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Ni^{2+} ตามมาตรฐานที่สามารถปล่อยลงสู่สิ่งแวดล้อมได้นั้น กำหนดให้มีปริมาณที่ไม่ควรเกิน 0.20, 0.03, 2.00 และ 1.00 ppm ตามลำดับ ดังนั้นในการทดลองนี้ จึงได้ทำการศึกษาอิทธิพลของปริมาณไอออนบวกของโลหะหนักในน้ำเสียจำลองที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซิน Cell-BPTCD11 โดยใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไอออนโลหะหนักที่น้อยกว่า 100 ppm ในช่วงตั้งแต่ 20 – 100 ppm เพื่อจำลองว่าถ้ามีปริมาณไอออนบวกของโลหะหนักในน้ำเสียในปริมาณที่น้อยๆ นั้น เรซินจะยังสามารถดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักได้หรือไม่ จากนั้นกำหนดให้สภาวะอื่น ๆ มีค่าคงที่ นั่นคือใช้เวลาในการแลกเปลี่ยนไอออน (contact time) เท่ากับ 30 นาที, ปริมาณเรซินต่อปริมาตรของสารละลาย เท่ากับ 0.1 g/L, อัตราเร็วในการกวน 400 rpm, pH ของสารละลายเท่ากับ 5 และทำการทดลองที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นทำการวัดปริมาณของโลหะหนักที่เหลือในสารละลายโดยใช้เทคนิค Inductively coupled plasma spectrometry (ICP)

เมื่อนำน้ำเสียจำลองหลังผ่านการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นที่แตกต่างกันนี้ไปคำนวณหาร้อยละของประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนัก (% removal efficiency) และค่าขีดความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนัก (adsorption capacity) บนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกชนิด Cell-BPTCD11 ตามสมการที่ (25) และ (26) จะได้ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 4.16 และรูปที่ 4.21 ตามลำดับ ซึ่งเห็นได้อย่างชัดเจนว่าเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไอออนโลหะหนัก (C_0) เพิ่มขึ้น นั่นคือมีปริมาณไอออนบวกของ

โลหะหนักในสารละลายเพิ่มขึ้น ส่งผลทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนัก (%removal efficiency) ลดลง ซึ่งเป็นผลมาจากในการทดลองนี้ใช้ปริมาณเรซินที่เท่าเดิมคือ 0.1 g/L จึงทำให้หมู่ฟังก์ชันที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของโลหะหนักมีอยู่อย่างจำกัด ดังนั้นเมื่อสารละลายมีปริมาณไอออนบวกของโลหะหนักที่มากขึ้นแต่เรซินยังคงสามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้เท่าเดิม นั่นคือจำนวน adsorption site ของเรซินที่มีอยู่อย่างจำกัดจะถูกใช้ไปเกือบหมดหรือเรซินเริ่มเกิดการอิ่มตัวแล้ว จึงส่งผลทำให้เหลือปริมาณไอออนบวกของโลหะหนักในสารละลายที่สูงขึ้นตามมา [1, 11, 32, 67] ในทางกลับกันเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายโลหะหนัก (C_0) เพิ่มขึ้น จะทำให้มีปริมาณไอออนบวกของโลหะหนักที่ถูกดูดจับต่อน้ำหนักของเรซิน (adsorption capacity) ที่สภาวะสมดุลเพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจากเมื่อน้ำเสียจำลองมีความเข้มข้นของโลหะหนักที่มากขึ้นจะทำให้ น้ำเสียจำลองมีปริมาณของตัวถูกดูดจับอย่างไอออนบวกของโลหะหนักเพิ่มขึ้นอย่างมาก และเกิดการขัดขวางการก่อตัวของชั้นฟิล์ม (liquid film) บนพื้นผิวของตัวดูดจับอย่างเรซิน จึงทำให้ไอออนบวกของโลหะหนักที่อยู่ในน้ำเสียจำลองสามารถเกิดการแพร่ไปยังพื้นผิวของเรซินได้ง่าย อีกทั้งการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนักยังเป็นผลทำให้เกิดความแตกต่างระหว่างความเข้มข้นของไอออนโลหะหนักในสารละลายกับบริเวณผิวของเรซินเพิ่มสูงขึ้น จึงทำให้เกิดแรงขับเคลื่อนไอออน (driving force) ที่มากและส่งผลทำให้มีอัตราการถ่ายเทมวลที่มากขึ้นนั่นเอง ดังนั้นจึงเป็นสาเหตุที่ทำให้ค่าขีดความสามารถในการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดบนเรซิน Cell-BPTCD11 นั้นสูงขึ้นตามไปด้วย [2, 6, 66]

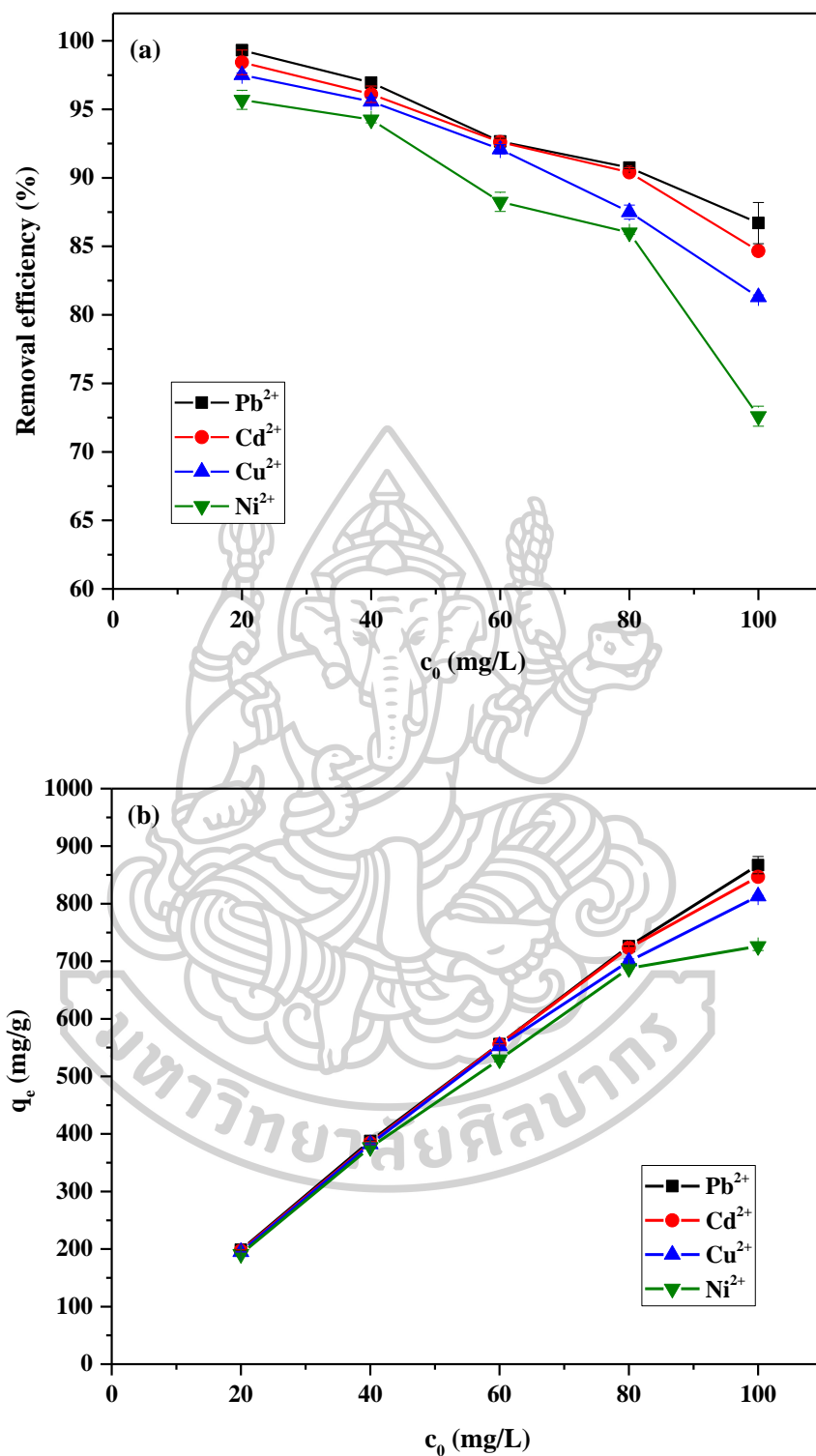
ทั้งนี้จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าเมื่อใช้ปริมาณเรซินเท่ากับ 0.1 g/L จะสามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนบวกของโลหะหนักในสารละลายที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 20 mg/L ได้เกือบ 100% เนื่องจากเรซิน 0.1 g/L มีหมู่ฟังก์ชันที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนที่จำกัดและเพียงพอต่อการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักในสารละลายที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 20 mg/L ซึ่งจะทำให้เรซินเริ่มเกิดการอิ่มตัว ดังนั้นถึงแม้ว่าจะมีปริมาณไอออนบวกของโลหะหนักในน้ำเสียจำลองที่มากขึ้นก็จะไม่สามารถทำให้เรซินเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนในปริมาณที่มากขึ้นได้มากนัก แต่เมื่อพิจารณาค่าขีดความสามารถในการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนัก (adsorption capacity) พบว่าเมื่อสารละลายโลหะหนักมีความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 100 mg/L จะทำให้เรซิน Cell-BPTCD11 มีความสามารถในการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดมากที่สุด ดังนั้นในการทดลองตอนถัดๆ ไปจึงเลือกใช้ความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนักเท่ากับ 100 mg/L

ตารางที่ 4.16 ร้อยละของประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนัก (%removal efficiency) และค่าขีดความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนัก (adsorption capacity) บนเรซิน Cell-BPTCD11 เมื่อใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายโลหะหนักที่แตกต่างกัน

C ₀ (ppm)	removal efficiency (%)				adsorption capacity (q _e , mg/g)			
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺
20	99.32 ± 0.33	98.43 ± 0.90	97.51 ± 0.15	95.70 ± 0.70	198.63 ± 0.66	196.86 ± 1.80	195.02 ± 0.30	191.39 ± 1.40
40	96.95 ± 0.13	96.10 ± 0.60	95.58 ± 0.30	94.25 ± 0.24	387.80 ± 0.52	384.40 ± 2.40	382.30 ± 1.20	377.00 ± 0.96
60	92.65 ± 0.23	92.62 ± 0.13	92.09 ± 0.34	88.25 ± 0.70	555.93 ± 1.38	555.70 ± 0.78	552.56 ± 2.04	529.50 ± 4.20
80	90.75 ± 0.08	90.40 ± 0.10	87.50 ± 0.51	86.00 ± 0.13	726.00 ± 0.64	723.20 ± 0.80	700.00 ± 4.08	688.00 ± 1.04
100	86.70 ± 1.50	84.66 ± 0.14	81.30 ± 0.15	72.60 ± 0.73	867.00 ± 15.00	846.60 ± 1.40	813.00 ± 1.50	726.00 ± 7.30

หมายเหตุ

resin dosage 0.1 g/L; contact time 30 min; stirring rate 400 rpm; pH 5; room temperature



รูปที่ 4.21 อิทธิพลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายโลหะหนักที่ส่งผลต่อ

(a) %removal efficiency และ (b) adsorption capacity ของเรซิน Cell-BPTCD11

(resin dosage 0.1 g/L; time 30 min; stirring rate 400 rpm; pH 5; room temperature)

4.3.4 การศึกษาอิทธิพลของอัตราการกวน (Stirring rate) ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวา

อัตราเร็วในการกวนนั้นถือได้ว่าเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออน เนื่องจากอัตราการกวนที่แตกต่างกันมีผลต่อการสัมผัสกันระหว่างเรซินกับสารละลายโลหะหนัก [11] ดังนั้นในการทดลองนี้จึงได้ทำการทดลองดูดซับไอออนบวกของโลหะหนัก 4 ชนิด ได้แก่ ตะกั่ว (Pb^{2+}), แคดเมียม (Cd^{2+}), ทองแดง (Cu^{2+}) และนิกเกิล (Ni^{2+}) ออกจากระบบน้ำเสียจำลองที่เป็น single-metal aqueous solution โดยใช้อัตราเร็วในการกวน (stirring rate) ที่แตกต่างกันในช่วง 50 – 600 rpm แล้วกำหนดให้สภาวะอื่น ๆ มีค่าคงที่ ได้แก่ ใช้เรซิน Cell-BPTCD11 ในปริมาณ 0.1 g/L, เวลาในการแลกเปลี่ยนไอออน (contact time) เท่ากับ 30 นาที, ความเข้มข้นของสารละลายไอออนโลหะหนัก (C_0) 100 ppm, pH ของสารละลายเท่ากับ 5 และทำการทดลองที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นทำการวัดปริมาณของโลหะหนักที่เหลือในสารละลายโดยใช้เทคนิค Inductively coupled plasma spectrometry (ICP)

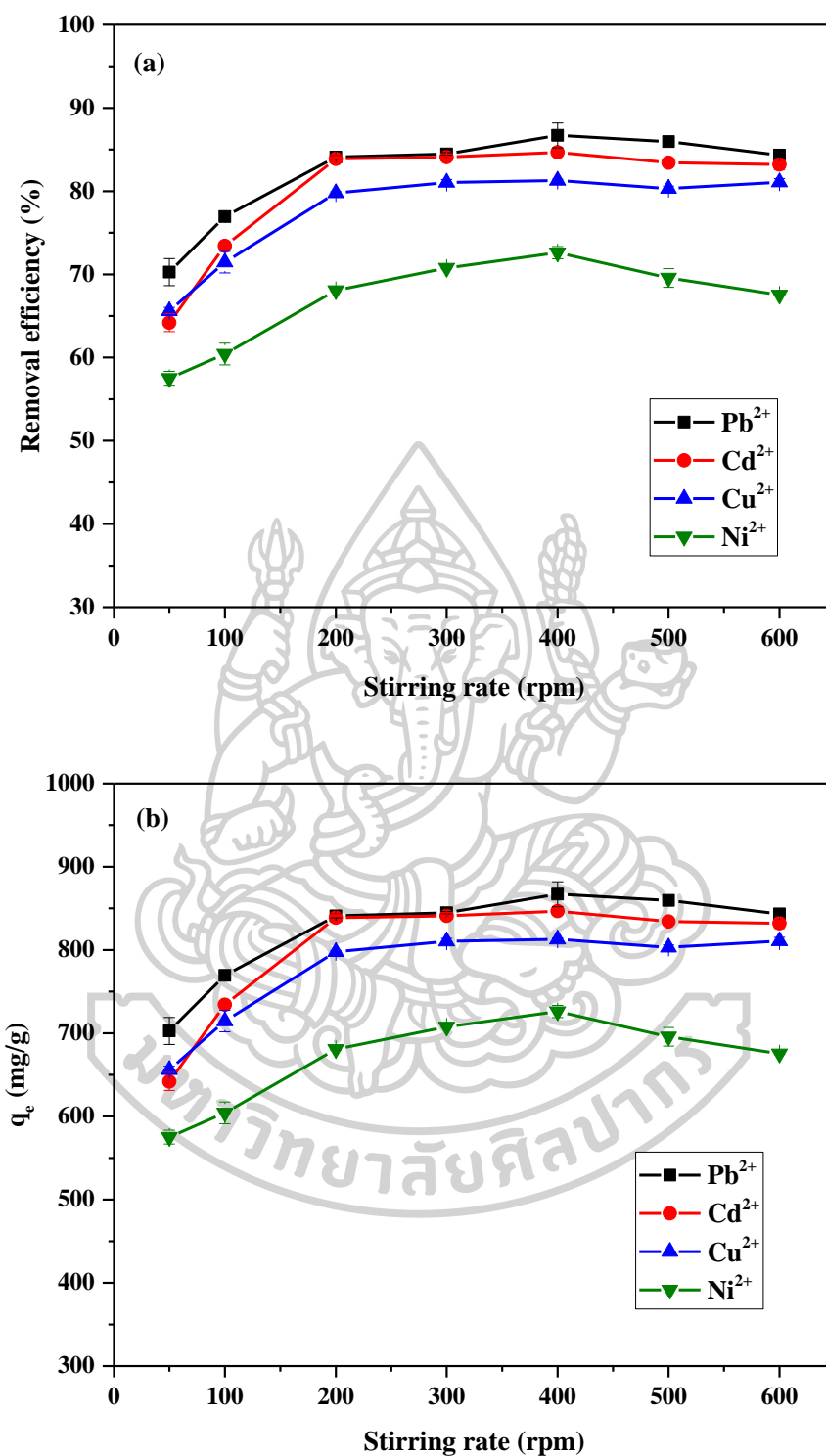
เมื่อนำค่าปริมาณของโลหะหนักที่เหลือในสารละลายเมื่อใช้อัตราเร็วในการกวนที่แตกต่างกันนี้ไปคำนวณหาร้อยละของประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนัก (% removal efficiency) และค่าขีดความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนัก (adsorption capacity) บนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกชนิด Cell-BPTCD11 ตามสมการที่ (25) และ (26) จะได้ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 4.17 และรูปที่ 4.22 ตามลำดับ ซึ่งเห็นได้อย่างชัดเจนว่าเมื่อใช้อัตราเร็วในการกวนที่มากขึ้น ส่งผลทำให้ทั้งประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนัก (% removal efficiency) และค่าขีดความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนัก (adsorption capacity) มีค่าที่เพิ่มขึ้น โดยค่าเหล่านี้จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อเพิ่มอัตราเร็วในการกวนเป็น 50 – 200 rpm จากนั้นเมื่อเพิ่มอัตราเร็วในการกวนไปจนถึง 400 rpm จะพบว่าค่าเหล่านี้จะเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยหรือคงที่ จนกระทั่งเมื่อเพิ่มอัตราเร็วในการกวนมากกว่า 400 rpm พบว่าค่าเหล่านี้จะลดลง ซึ่งเป็นผลมาจากอัตราเร็วในการกวนที่ต่างกันนั้นส่งผลต่อลักษณะการไหล ความปั่นป่วนของสารละลาย และอัตราการแพร่ของไอออนโลหะหนักไปยังพื้นผิวของเรซิน ดังนั้นจากที่ได้กล่าวมาข้างต้นจึงเลือกใช้อัตราการกวน เท่ากับ 400 rpm ในการศึกษาอื่น ๆ ของงานวิจัยนี้เพื่อให้เรซินแลกเปลี่ยนบวกไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวาสามารถเกิดการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียจำลองได้อย่างมีประสิทธิภาพมากที่สุด

ตารางที่ 4.17 ร้อยละของประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนัก (%removal efficiency) และค่าขีดความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนัก (adsorption capacity) บนเรซิน Cell-BPTCD11 เมื่อใช้อัตราการกวนที่แตกต่างกัน

stirring rate (ppm)	removal efficiency (%)				adsorption capacity (q_e , mg/g)			
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺
50	70.27 ± 1.62	64.19 ± 1.08	65.59 ± 0.44	57.51 ± 0.83	702.7 ± 16.2	641.9 ± 10.8	655.9 ± 4.4	575.1 ± 8.3
100	76.95 ± 0.32	73.41 ± 0.25	71.46 ± 1.30	60.43 ± 1.31	769.5 ± 3.2	734.1 ± 2.5	714.6 ± 13.0	604.3 ± 13.1
200	84.09 ± 0.23	83.87 ± 0.42	79.78 ± 0.16	68.08 ± 0.15	840.9 ± 2.3	838.7 ± 4.2	797.8 ± 1.6	680.8 ± 1.5
300	84.48 ± 0.14	84.09 ± 0.11	81.05 ± 0.35	70.76 ± 0.11	844.8 ± 1.4	840.9 ± 1.1	810.5 ± 3.5	707.6 ± 1.1
400	86.70 ± 1.50	84.66 ± 0.14	81.29 ± 0.15	72.60 ± 0.73	867.0 ± 15.0	846.6 ± 1.4	812.9 ± 1.5	726.0 ± 7.3
500	85.96 ± 0.19	83.42 ± 0.31	80.32 ± 0.29	69.57 ± 1.12	859.6 ± 1.9	834.2 ± 3.1	803.2 ± 2.9	695.7 ± 11.2
600	84.34 ± 0.12	83.20 ± 0.61	81.09 ± 0.42	67.53 ± 0.09	843.4 ± 1.2	832.0 ± 6.1	810.9 ± 4.2	675.3 ± 0.9

หมายเหตุ

contact time 30 min; resin dosage 0.1 g/L; C_0 100 ppm; pH 5;
room temperature



รูปที่ 4.22 อิทธิพลของอัตราการกวนที่ส่งผลต่อ (a) %removal efficiency

และ (b) adsorption capacity ของเรซิน Cell-BPTCD11

(contact time 30 min; resin dosage 0.1 g/L; C₀ 100 ppm; pH 5; room temperature)

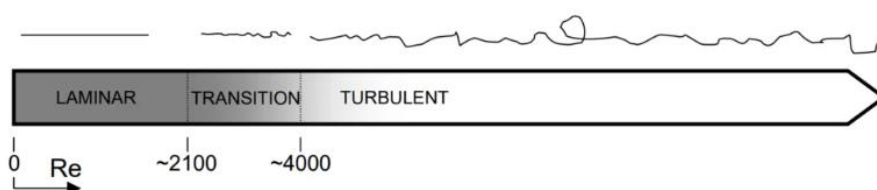
โดยลักษณะการไหลของสารละลายในถังกวนนั้นสามารถพิจารณาได้จากตัวเลขเรย์โนลด์ (Reynolds Number, Re) ซึ่งถ้า $Re < 2100$ หมายความว่าเกิดลักษณะการไหลแบบราบเรียบ (laminar) ในขณะที่ถ้า $2100 < Re < 4000$ หมายถึงการไหลเริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลงจากการไหลแบบราบเรียบไปเป็นแบบปั่นป่วน (transition) และถ้า $Re > 4000$ หมายถึงเกิดลักษณะการไหลแบบปั่นป่วน (turbulent) ดังแสดงในรูปที่ 4.23 ซึ่งสามารถคำนวณหาค่า Re ได้โดยใช้สมการที่ (41) ดังต่อไปนี้ [68]

$$Re = \frac{Nd^2}{\nu} \quad (41)$$

เมื่อ	N	คือ	อัตราเร็วในการกวน (rps)
	d	คือ	เส้นผ่านศูนย์กลางใบกวน (m)
	ν	คือ	ค่าความหนืดจลน์ของของไหล (kinematic viscosity, m^2/s)

โดยในการทดลองนี้ใช้แท่งแม่เหล็ก (magnetic bar) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 0.04 m ในการกวน และใช้น้ำเป็นตัวทำละลายซึ่งน้ำมีค่าความหนืดจลน์ของของไหลเท่ากับ $10^{-6} m^2/s$ จากนั้นเมื่อคำนวณหาค่า Reynolds Number (Re) ที่อัตราเร็วในการกวนต่าง ๆ จะได้ค่าดังแสดงในตารางที่ 4.18 ซึ่งพบว่าเมื่ออัตราการกวนเท่ากับ 50 rpm จะทำให้เกิดลักษณะการไหลแบบราบเรียบ (laminar) จากนั้นเมื่อเพิ่มอัตราการกวนเป็น 100 rpm จะทำให้ลักษณะการไหลเริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลงไปเป็นแบบปั่นป่วน (transition) และเมื่อเพิ่มอัตราการกวนให้มากขึ้นเป็น 200 – 600 rpm พบว่าลักษณะการไหลจะเกิดแบบปั่นป่วนมากขึ้น (turbulent) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ El-Khamssa Guechia, Azry Borhan, Francisco Jose Alguacil และคณะ ที่กล่าวว่าการใช้อัตราการกวนที่เร็วมากขึ้นจะทำให้สารละลายเกิดการไหลแบบปั่นป่วนมากขึ้นแล้วทำให้ความหนาของชั้นฟิล์มของเหลว (liquid film boundary layer) ที่อยู่ล้อมรอบเรซินนั้นบางลง ส่งผลทำให้ไอออนบวกของโลหะหนักที่อยู่ในสารละลายสามารถเกิดการแพร่ไปยังเรซินได้ง่าย นอกจากนี้การใช้อัตราเร็วในการกวนที่มากขึ้นยังทำให้อุณหภูมิของเรซินสามารถเกิดการกระจายตัวได้อย่างทั่วถึง นั่นคือโอกาสที่เรซินกับไอออนบวกของโลหะหนักในสารละลายจะเจอหรือสัมผัสกันจะมีมากขึ้น [64, 67, 69] ยิ่งไปกว่านั้นการใช้อัตราการกวนที่เร็วขึ้นยังทำให้เกิดแรงเฉือนจากการกวนของ stirrer มากขึ้น ส่งผลให้สามารถทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของน้ำกับไอออนบวกของโลหะหนักได้ง่ายขึ้น ดังนั้นจึงเป็นผลทำให้เรซินสามารถดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักได้มากขึ้นนั่นเอง [11] นอกจากนี้ในขณะที่

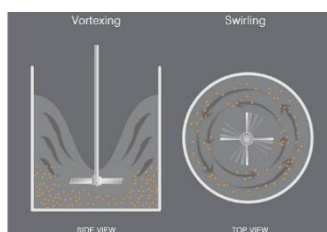
ทำการทดลองยังพบว่าเมื่อใช้อัตราเร็วในการกวนที่มากขึ้นไปตั้งแต่ 500 rpm จะทำให้สารละลายเริ่มเกิดการไหลเป็นวงกลมตามรูปร่างของภาชนะ โดยลักษณะการไหลแบบนี้จะไม่ช่วยทำให้เกิดการกวนผสมที่ดี เนื่องจากการไหลที่ทำให้เกิดการไหลวนหรือน้ำวนที่เรียกว่า vortex ขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.24 ซึ่งส่วนใหญ่มักจะเป็นสิ่งที่ไม่ต้องการให้เกิดขึ้นในถังกวน อีกทั้งหากใช้อัตราเร็วในการกวนที่มากขึ้นไปยังอาจทำให้อุณหภูมิของเรซินที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนเกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนซึ่งจะทำให้พื้นที่ผิวสัมผัสของเรซินนั้นลดลงแล้วส่งผลทำให้เรซินสามารถดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักได้น้อยลงนั่นเอง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Francisco Jose Alguacil และคณะ [69]



รูปที่ 4.23 แบบจำลองลักษณะการไหลที่มีความสัมพันธ์กับค่า Reynolds number (Re)

ตารางที่ 4.18 Reynolds number (Re) และลักษณะการไหลที่เกิดขึ้นเมื่อใช้อัตราเร็วในการกวนที่แตกต่างกันในช่วง 50 – 600 rpm

stirring rate (rpm)	Reynolds number (Re)	Flow regime
50	1333	laminar
100	2667	transition
200	5333	turbulent
300	8000	turbulent
400	10667	turbulent
500	13333	turbulent
600	16000	turbulent



รูปที่ 4.24 ลักษณะการไหลวนแบบ vortex ที่เกิดจากการใช้อัตราเร็วในการกวนมากขึ้นไป

4.3.5 การศึกษาอิทธิพลของ pH ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวา

ค่า pH หรือความเป็นกรด-ด่างของสารละลายโลหะหนักนั้นถือได้ว่าเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญและส่งผลต่อประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออน เนื่องจากเป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อประจุที่พื้นผิว (surface charge) และระดับการเกิดไอออนไนเซชัน (degree of ionization) ของไอออนโลหะหนักกับเรซิน อีกทั้งเรซินแต่ละชนิดนั้นจะมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนที่ดีก็ต่อเมื่อน้ำเสียมี pH ที่เหมาะสม [1, 4, 5, 8, 11] ดังนั้นในการทดลองนี้จึงได้ทำการทดลองดูดซับไอออนบวกของโลหะหนัก 4 ชนิด ได้แก่ ตะกั่ว (Pb^{2+}), แคดเมียม (Cd^{2+}), ทองแดง (Cu^{2+}) และนิกเกิล (Ni^{2+}) ออกจากระบบน้ำเสียจำลองที่เป็น single-metal aqueous solution โดยทำการปรับเปลี่ยน pH ของสารละลายให้มีความแตกต่างกันในช่วง 1 - 7 ด้วยสารละลาย NaOH และ HCl แล้วกำหนดให้สถานะอื่น ๆ มีค่าคงที่ ได้แก่ ใช้เรซิน Cell-BPTCD11 ในปริมาณ 0.1 g/L, เวลาในการแลกเปลี่ยนไอออน (contact time) เท่ากับ 30 นาที, ความเข้มข้นของสารละลายไอออนโลหะหนัก (C_0) 100 ppm, อัตราการกวน 400 rpm และทำการทดลองที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นทำการวัดปริมาณของโลหะหนักที่เหลือในสารละลายโดยใช้เทคนิค Inductively coupled plasma spectrometry (ICP)

เมื่อนำค่าปริมาณของโลหะหนักที่เหลือในสารละลายที่มี pH แตกต่างกันไปคำนวณหาร้อยละของประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนัก (%removal efficiency) และค่าขีดความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนัก (adsorption capacity) บนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกชนิด Cell-BPTCD11 ตามสมการที่ (25) และ (26) จะได้ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 4.19 และรูปที่ 4.25 ตามลำดับ ซึ่งเห็นได้อย่างชัดเจนว่าเมื่อ pH ของสารละลายโลหะหนักมากขึ้นส่งผลทำให้ทั้งประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนัก (%removal efficiency) และค่าขีดความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนัก (adsorption capacity) แต่ละชนิดนั้นมีค่าที่เพิ่มขึ้นอย่างมาก ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยอื่น ๆ ของ H. Chen, A. Demirbas, I. Kavianiya, S. Edebali, E. Pehlivan, B. Zhao, A. Guleria, C. Dong และคณะ [1, 2, 4-6, 8, 39, 43] โดยการที่เมื่อสารละลายมี pH ที่ต่ำแล้วส่งผลทำให้เรซินดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักได้น้อยลงนั้นเป็นผลมาจากที่ pH ต่ำ ๆ หรือสารละลายมีความเป็นกรดสูงนั้นจะมีปริมาณของ hydrogen ions (H^+) ที่ค่อนข้างสูงเนื่องจากใช้กรด HCl เติมลงในสารละลายโลหะหนักเพื่อปรับ pH ดังนั้นจึงส่งผลทำให้เกิดคิเลตระหว่างเรซินกับไอออนบวกของโลหะหนักนั้นเกิดการแข่งขันกับการดูดซับ hydrogen ions [2, 5, 6, 43] นอกจากนี้ค่า pH ของสารละลายที่แตกต่างกันยังส่งผลต่อการเกิดกระบวนการ

protonation ของหมู่ฟังก์ชันที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งสำหรับเรซิน Cell-BPTCD11 นั้นเมื่ออยู่ในสารละลายที่มี pH ต่ำ ๆ จะทำให้หมู่ carboxylate ($-\text{COO}^-$) ที่เป็นเหมือนตำแหน่งที่รองรับไอออนการดูดซับ (adsorption sites) บนเรซินถูก protonated ด้วย H^+ แล้วเปลี่ยนเป็นหมู่ carboxyl ($-\text{COOH}$) ซึ่งมีความว่องไวหรือมีประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนบวกของโลหะหนักได้ต่ำกว่าหมู่ carboxylate ($-\text{COO}^-$) อิสระที่จับอยู่กับ Na^+ ทั้งนี้การที่มีโปรตอน (H^+) อยู่จำนวนมากในสารละลายยังอาจทำให้พื้นผิวของตัวดูดซับหรือเรซินมีประจุบวกล้อมรอบ จึงทำให้ลดความเสถียรและจำนวนการเกิดแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต (electrostatic interactions) ระหว่างเรซินกับไอออนบวกของโลหะหนัก นั่นคือเกิดแรงผลักรันระหว่างพื้นผิวของเรซินที่แสดงประจุบวกกับไอออนบวกของโลหะหนักที่อยู่ในสารละลายจึงทำให้เรซินดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักได้น้อยลง [1, 2, 6, 65] ยิ่งไปกว่านั้นเมื่อสารละลายมี pH ที่ต่ำยิ่งส่งผลทำให้ความสามารถในการบวมตัวของเรซินนั้นลดลงด้วย จึงทำให้ไอออนบวกของโลหะหนักเคลื่อนที่ไปภายในเรซินได้น้อย ดังนั้นความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักจึงต่ำเมื่อสารละลายมี pH ที่ต่ำนั่นเอง [2] แต่ในทางกลับกันถ้าเรซิน Cell-BPTCD11 อยู่ในสารละลายที่มีความเป็นกรดต่ำหรือมี pH สูง ๆ จะทำให้หมู่ฟังก์ชันที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนถูก deprotonated ให้อยู่ในรูปของหมู่ carboxylate ($-\text{COO}^-$) อิสระ ตามสมการสมดุลการเกิดไอออนเซชันดังแสดงในสมการที่ (42) ซึ่งทำให้เกิดแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตกับไอออนบวกของโลหะหนักในสารละลายได้ดีมากขึ้นนั่นเอง [6, 65]



ทั้งนี้จากผลการทดลองจะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าเรซิน Cell-BPTCD11 นั้นมีความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักทั้ง 4 ชนิดนี้เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อสารละลายมี pH ที่เพิ่มขึ้นจาก 1 ถึง 2 และค่อยๆ เพิ่มขึ้นเมื่อสารละลายมี pH ที่เพิ่มขึ้นจาก 3 ถึง 5 ในขณะที่เมื่อสารละลายมี pH ที่สูงมากกว่า 5 จะทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนัก (%removal efficiency) และค่าขีดความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนัก (adsorption capacity) แต่ละชนิดค่อนข้างสูงและเริ่มคงที่หรือเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยจนไม่เห็นความแตกต่างกัน เนื่องจากเรซินถูก deprotonate [1] นอกจากนี้ที่ pH มากกว่า 5 ยังทำให้เกิดการตกตะกอนของของแข็งในรูป metal hydroxide ขึ้นพร้อมกับการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซิน ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ B. Zhao, P. Prasannam, I. Kavianiinia และคณะ [2, 6, 11, 43] ดังนั้นเพื่อหลีกเลี่ยงโอกาสที่จะเกิดการก่อตัวของ metal hydroxides ที่ตกตะกอนจากสารละลายและส่งผลต่อความ

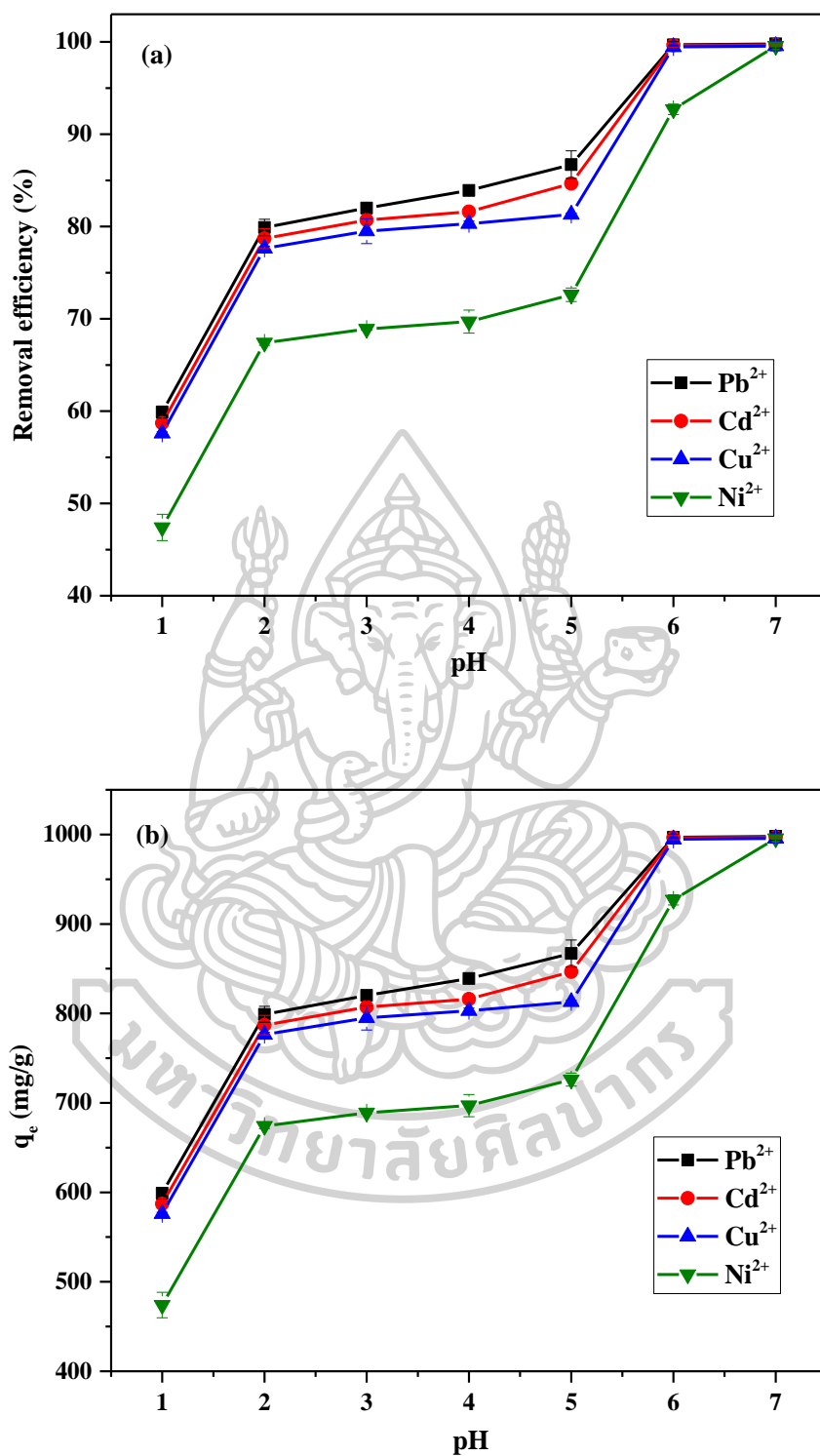
แม่นยำของผลการทดลอง ในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้สภาวะที่สารละลายโลหะหนักมี pH เท่ากับ 5 ในการศึกษาการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียจำลอง

ตารางที่ 4.19 ร้อยละของประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนัก (%removal efficiency) และค่าขีดความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนัก (adsorption capacity) บนเรซิน Cell-BPTCD11 เมื่อสารละลายโลหะหนักมี pH ที่แตกต่างกัน

pH	removal efficiency (%)				adsorption capacity (q_e , mg/g)			
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺
1	59.90 ± 0.65	58.70 ± 0.13	57.60 ± 0.16	47.40 ± 1.42	599.0 ± 6.5	587.0 ± 1.3	576.0 ± 1.6	474.0 ± 14.2
2	79.90 ± 0.89	78.70 ± 1.08	77.63 ± 0.25	67.40 ± 0.27	799.0 ± 8.9	787.0 ± 10.8	776.3 ± 2.5	674.0 ± 2.7
3	82.00 ± 0.45	80.70 ± 0.32	79.50 ± 1.35	68.90 ± 0.13	820.0 ± 4.5	807.0 ± 3.2	795.0 ± 13.5	689.0 ± 1.3
4	83.91 ± 0.13	81.60 ± 0.18	80.30 ± 0.29	69.70 ± 1.24	839.1 ± 1.3	816.0 ± 1.8	803.0 ± 2.9	697.0 ± 12.4
5	86.70 ± 1.50	84.66 ± 0.14	81.30 ± 0.15	72.60 ± 0.73	867.0 ± 15.0	846.6 ± 1.4	813.0 ± 1.5	726.0 ± 7.3
6	99.68 ± 0.35	99.64 ± 0.24	99.46 ± 0.18	92.70 ± 0.57	996.8 ± 3.5	996.4 ± 2.4	994.6 ± 1.8	927.0 ± 5.7
7	99.79 ± 0.44	99.68 ± 0.08	99.57 ± 0.53	99.55 ± 0.05	997.9 ± 4.4	996.8 ± 0.8	995.7 ± 5.3	995.5 ± 0.5

หมายเหตุ

contact time 30 min; resin dosage 0.1 g/L; C_0 100 ppm;
stirring rate 400 rpm; room temperature



รูปที่ 4.25 อิทธิพลของ pH ที่ส่งผลต่อ (a) %removal efficiency และ (b) adsorption capacity ของเรซิน Cell-BPTCD11 (contact time 30 min; resin dosage 0.1 g/L; C₀ 100 ppm; stirring rate 400 rpm; room temperature)

4.4 การศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวา

สำหรับการศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับของงานวิจัยนี้จะเป็นการศึกษากลไกและอัตราเร็วปฏิกิริยาของการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักจำพวกตะกั่ว (Pb^{2+}), แคดเมียม (Cd^{2+}), ทองแดง (Cu^{2+}) และนิกเกิล (Ni^{2+}) ด้วยเรซิน Cell-BPTCD11 ซึ่งเป็นการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการดูดซับ (t) กับค่าขีดความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักที่เวลาใด ๆ (q_t) [43] โดยในการศึกษานี้จะทำการปรับเปลี่ยนเวลาที่ใช้ในการดูดซับ (Contact time) ตั้งแต่ 1 – 120 นาที เหมือนกับในการศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักดังที่ได้กล่าวไปแล้วในหัวข้อที่ 4.3.1 จากนั้นนำผลการทดลองที่ได้ไปคำนวณตามแบบจำลองทางจลนศาสตร์การดูดซับ แล้วใช้วิธีการเลือกเส้นกราฟที่เหมาะสมกับข้อมูลที่ได้จากการทดลอง (curve fitting) ซึ่งในงานวิจัยนี้เลือกใช้แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ 3 โมเดล ได้แก่ สมการอัตราเร็วปฏิกิริยาเทียมอันดับที่หนึ่ง (pseudo-first-order model), สมการอัตราเร็วปฏิกิริยาเทียมอันดับที่สอง (pseudo-second-order model), การแพร่ภายในรูพรุน (intra-particle diffusion model) ดังแสดงในสมการที่ (43) - (45) ตามลำดับ ทั้งนี้แบบจำลองทั้งสามนี้ที่ยังเป็นแบบจำลองที่ถูกนำมาใช้มากที่สุดสำหรับการศึกษากิจกรรมระหว่างของแข็งกับของเหลว (solid-liquid interaction)

$$\text{- Pseudo-first-order models} \quad : \quad \log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (43)$$

$$\text{- Pseudo-second-order models} \quad : \quad \frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (44)$$

$$\text{- Intra-particle diffusion model} \quad : \quad q_t = k_i t^{0.5} + c \quad (45)$$

เมื่อ q_e คือ ปริมาณของไอออนโลหะหนักที่ถูกดูดซับต่อมวลของเรซินที่สภาวะสมดุล (mg/g)

q_t คือ ปริมาณของไอออนโลหะหนักที่ถูกดูดซับต่อมวลของเรซินที่เวลาใด ๆ (mg/g)

t คือ เวลาที่ใช้ในการดูดซับ (min)

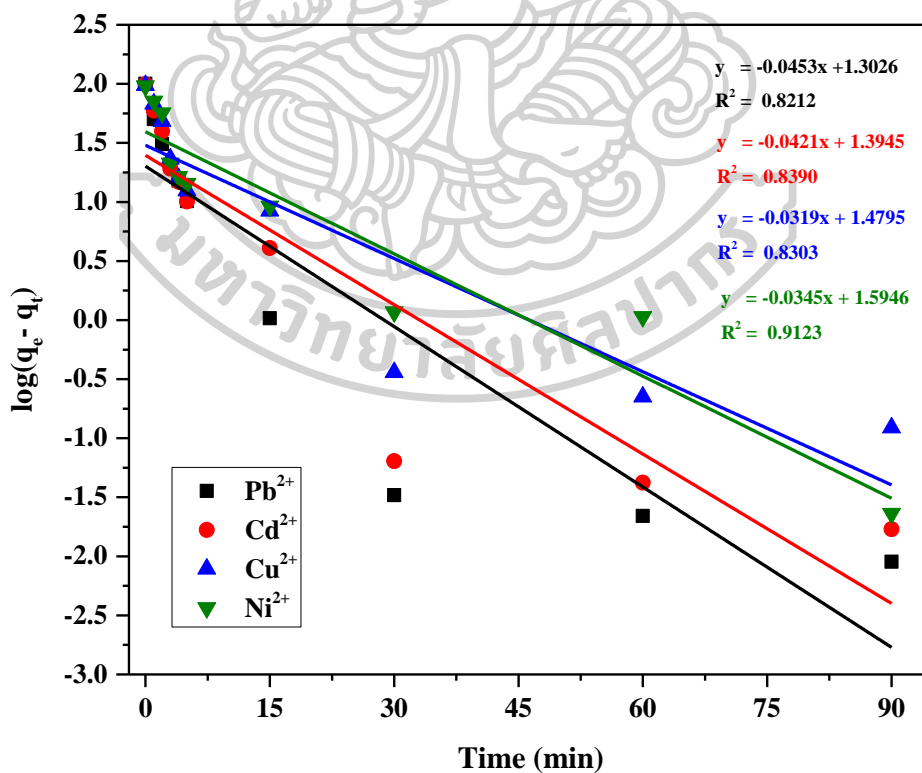
k_1 คือ pseudo-first-order rate constants (min^{-1})

k_2 คือ pseudo-second-order rate constant (g/mg.min)

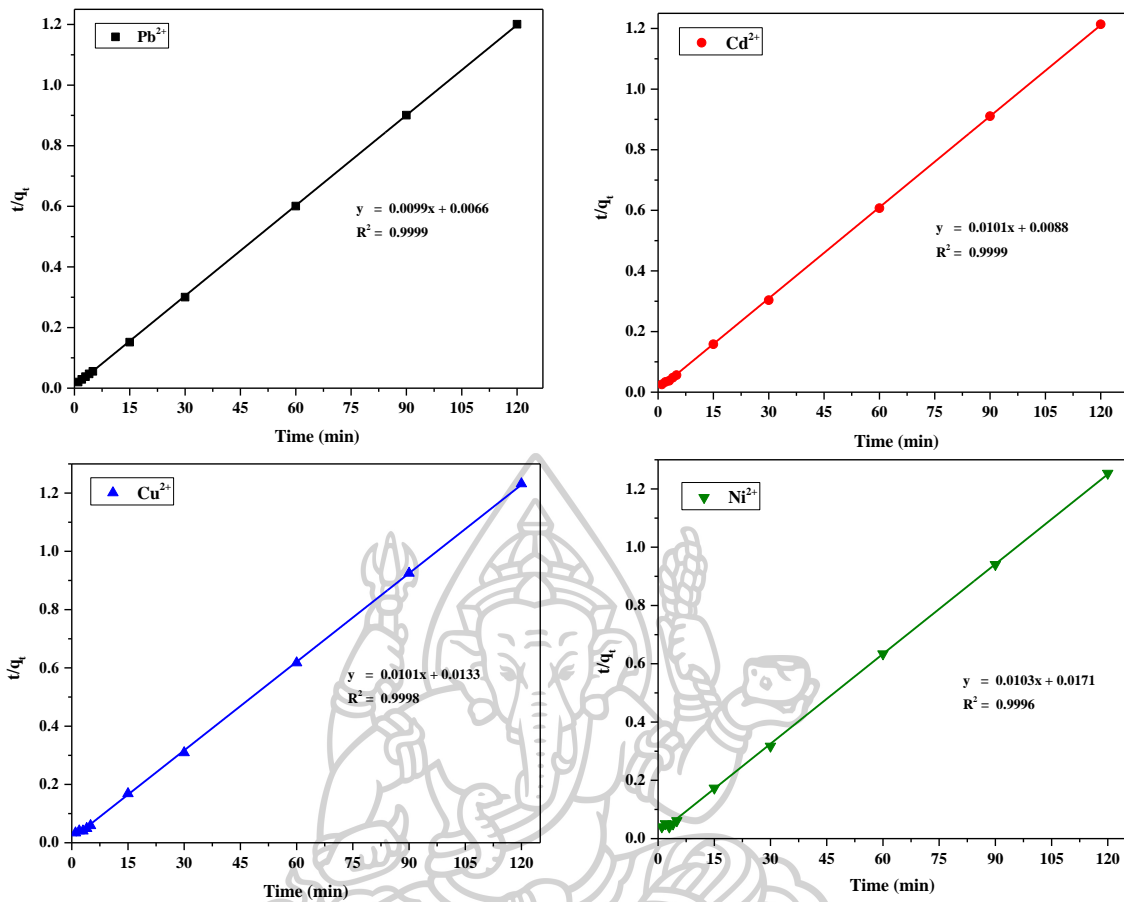
k_i คือ intraparticle diffusion constant ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{0.5}$)

c คือ ความหนาของชั้นฟิล์มหรือชั้นขอบเขต (boundary layer thickness)

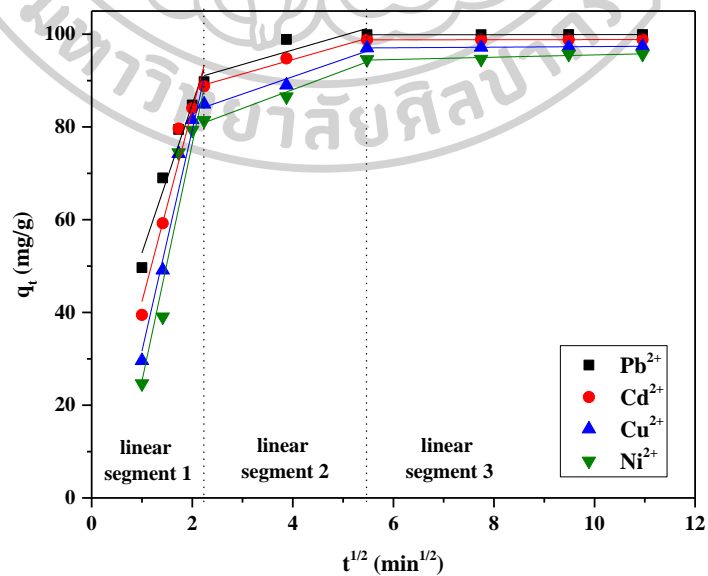
จากนั้นทำการพล็อตกราฟแสดงความสัมพันธ์ตามรูปแบบของแต่ละแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ โดยแบบจำลอง pseudo-first-order model นั้นจะพล็อตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(q_e - q_t)$ กับ t ในขณะที่แบบจำลอง pseudo-second-order models จะพล็อตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $1/q_t$ กับ t และแบบจำลอง intra-particle diffusion model จะพล็อตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง q_t กับ $t^{0.5}$ ซึ่งจะได้กราฟและสมการเชิงเส้นตรงดังแสดงในรูปที่ 4.26 – 4.28 ตามลำดับ แล้วสามารถคำนวณหา kinetic parameter และข้อมูลเชิงสถิติของแต่ละแบบจำลองได้ค่าดังแสดงในตารางที่ 4.20 ทั้งนี้เมื่อพิจารณานิยามของแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ทั้งสามนี้ พบว่าแบบจำลอง pseudo-first-order model นั้นมีการนิยามว่าอัตราการดูดซับจะถูกควบคุมด้วยการแพร่ (diffusion) และการถ่ายเทมวล (mass transfer) อีกทั้งการดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นการดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption) ในขณะที่ pseudo-second-order model นั้นนิยามว่าการดูดซับทางเคมี (chemisorption) เป็นขั้นตอนที่ควบคุมอัตราการดูดซับ และแบบจำลอง intraparticle diffusion model นั้นมีการนิยามว่ากรรมมีอยู่ของ adsorption sites และกระบวนการถ่ายเทมวลเป็นปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อจลนพลศาสตร์การดูดซับ [1, 2]



รูปที่ 4.26 แบบจำลอง Pseudo-first-order kinetic model ของการดูดซับ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Ni^{2+} บนเรซิน Cell-BPTCD11



รูปที่ 4.27 แบบจำลอง Pseudo-second-order kinetic model ของการดูดซับ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Ni^{2+} บนเรซิน Cell-BPTCD11



รูปที่ 4.28 แบบจำลอง Intraparticle diffusion model ของการดูดซับ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Ni^{2+} บนเรซิน Cell-BPTCD11

ตารางที่ 4.20 Kinetic parameters ของการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดหนักบนเรซิน Cell-BPTCD11 โดยใช้แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ของการดูดซับที่แตกต่างกัน

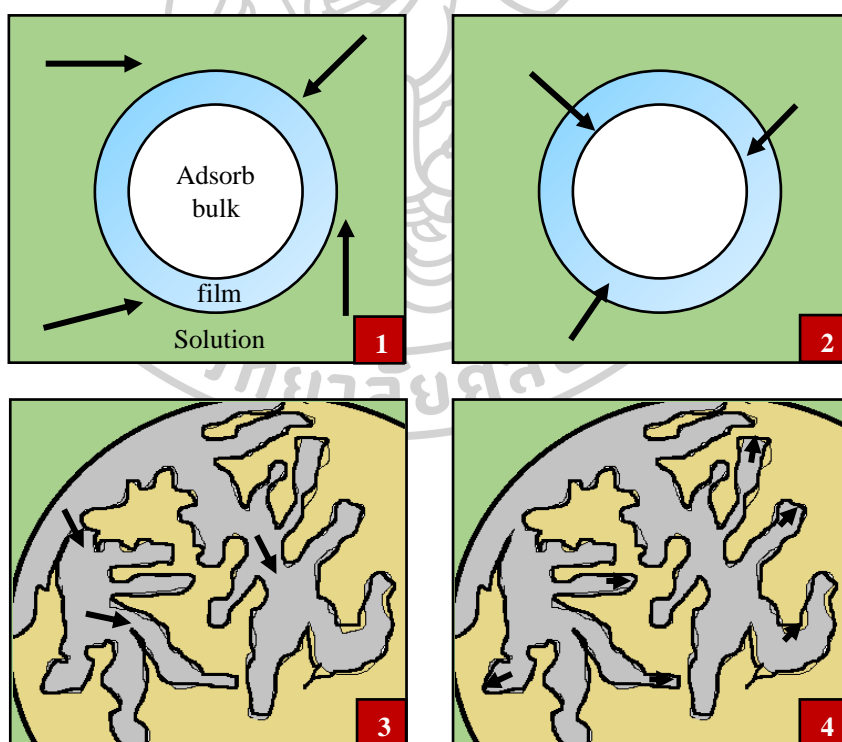
Kinetic model	Parameter	Metal cations			
		Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺
Experiment	q _{e,exp} (mg/g)	99.92	98.85	97.41	95.71
Pseudo first order model	q _{e,1} (mg/g)	20.07	24.80	30.16	39.32
	k ₁ (min ⁻¹)	0.1043	0.0970	0.0735	0.0795
	R ²	0.8212	0.8390	0.8303	0.9123
Pseudo second order model	q _{e,2} (mg/g)	100.70	99.80	98.72	97.28
	k ₂ (g/mg.min)	0.0149	0.0114	0.0077	0.0062
	R ²	<u>0.9999</u>	<u>0.9999</u>	<u>0.9998</u>	<u>0.9996</u>
	k _{i,1} (mg/g.min ^{0.5})	32.07	41.22	47.64	51.15
	C ₁	20.77	1.12	-15.98	-25.98
	R ²	0.9821	0.9760	0.9763	0.9527
Intraparticle diffusion model	k _{i,2} (mg/g.min ^{0.5})	3.13	3.09	3.74	4.05
	C ₂	84.07	82.16	75.89	71.86
	R ²	0.9099	0.9940	0.9818	0.9912
	k _{i,3} (mg/g.min ^{0.5})	0.01	0.01	0.06	0.25
	C ₃	99.85	98.72	96.67	93.06
	R ²	0.9960	0.9968	0.9968	0.9109

จากนั้นทำการวิเคราะห์ผลการศึกษาด้านจลนศาสตร์การดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดด้วยเรซิน Cell-BPTCD11 เพื่อพิจารณาว่าแบบจำลองใดมีความสอดคล้องกับผลการทดลองมากที่สุดหรือสามารถ fit curve กับผลการทดลองได้มากที่สุด ซึ่งสามารถทำได้โดยเปรียบเทียบจากค่า correlation coefficient (R^2) ที่เป็นข้อมูลทางสถิติที่สามารถบ่งบอกถึงความคลาดเคลื่อนระหว่างข้อมูลที่ได้จากการทดลองกับข้อมูลที่ได้จากการคำนวณในแต่ละแบบจำลอง ดังแสดงในรูปที่ 4.26 – 4.28 และตารางที่ 4.20 ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าแบบจำลอง pseudo-second-order model มีค่า R^2 ที่เข้าใกล้ 1 มากที่สุด ($R^2 > 0.99$) เมื่อเปรียบเทียบกับแบบจำลอง pseudo-first-order model และ intraparticle diffusion model นอกจากนี้เมื่อพิจารณาค่าความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักที่ได้จากการคำนวณ ($q_{e,cal}$) พบว่าค่าที่ได้จากการคำนวณตามแบบจำลอง pseudo-first-order model ($q_{e,1}$) ไม่ตรงหรือไม่สอดคล้องกับค่าที่ได้จากการทดลอง ($q_{e,exp}$) แต่ค่าที่ได้จากการคำนวณตามแบบจำลอง pseudo-second-order model ($q_{e,2}$) นั้นมีค่าที่ใกล้เคียงและสอดคล้องกับค่าที่ได้จากการทดลอง นั้นแสดงให้เห็นว่าแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ที่มีความสอดคล้องมากที่สุดกับการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซิน Cell-BPTCD11 คือแบบจำลองสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาเทียมอันดับที่สอง (pseudo-second-order model) ดังนั้นจึงสันนิษฐานได้ว่ากลไกการดูดซับหลักที่เกิดขึ้นหรือมีอิทธิพลมากที่สุดต่อกระบวนการดูดซับไอออนบวกของตะกั่ว (Pb^{2+}), แคดเมียม (Cd^{2+}), ทองแดง (Cu^{2+}) และนิกเกิล (Ni^{2+}) บนเรซิน Cell-BPTCD11 คือการดูดซับที่เกิดจากแรงทางเคมี (chemisorption) โดยมีค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเทียมอันดับที่สอง (k_2) เท่ากับ 0.0152, 0.0116, 0.0078 และ 0.0062 g/mg.min ตามลำดับ นั้นหมายความว่าพฤติกรรมดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซินนั้นอาจจะเกี่ยวข้องกับแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต (electrostatic attraction), การแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) และการเกิดคีเลต (chelation) ดังแสดงในรูปที่ 4.3 ยิ่งไปกว่านั้นในแบบจำลอง pseudo-second-order model ยังบ่งชี้ว่าอัตราการดูดซับทางเคมีของปฏิกิริยาจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับจำนวนของตำแหน่ง adsorption site ที่ยังว่างอยู่ (unoccupied adsorption site) [1, 2, 6, 8, 43, 66]

นอกจากนี้แล้วสมการตามแบบจำลอง intraparticle diffusion model ยังสามารถใช้ในการศึกษาจำนวนชั้นของกลไกการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักโดยใช้เรซิน Cell-BPTCD11 ได้อีกด้วย เนื่องจากโดยปกติแล้วจลนพลศาสตร์การดูดซับนอกจากจะสอดคล้องกับสมการจลนพลศาสตร์การดูดซับที่ผิวตัวดูดซับแล้ว จลนพลศาสตร์การดูดซับอาจจะสอดคล้องกับการแพร่ภายในรูพรุนด้วย ดังนั้นเพื่อทำความเข้าใจเกี่ยวกับกลไกการแพร่ภายในระหว่างที่เกิดกระบวนการดูดซับจึง

ทำการศึกษาโดยใช้แบบจำลอง intraparticle diffusion model เพิ่มเติมด้วย โดยเมื่อพิจารณา กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง q_t กับ $t^{0.5}$ ตามแบบจำลองของ intraparticle diffusion model ดังแสดงในรูปที่ 4.28 จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าเกิดเป็นกราฟที่มีลักษณะเป็นเส้นตรงซึ่งมีความชัน ทั้งหมด 3 ช่วง นั้นแสดงว่าการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดบนเรซิน Cell-BPTCD11 ถูกควบคุมด้วยกลไกที่มากกว่าหนึ่งกลไก [1] โดยเมื่อพิจารณาค่า intraparticle diffusion constant (k_i) ซึ่งเป็นค่าคงที่อัตราเร็วของการแพร่ของไอออนโลหะหนักเข้าไปภายในรูพรุนของเรซิน จะเห็นได้ อย่างชัดเจนว่าการดูดซับเกิดขึ้นใน 3 ขั้นตอน ซึ่งในขั้นแรกเกิดขึ้นได้มากกว่าในขั้นที่สองและสาม เนื่องจากในขั้นแรกนั้นมีค่า intraparticle diffusion constant (k_i) มากที่สุด รองลงมาคือในขั้นที่ สองและสาม ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.20 นั้นแสดงว่าในขั้นแรกนั้นการดูดซับไอออนบวกของ โลหะหนักเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วและเกิดขึ้นอย่างทันทีทันใด เนื่องจากมีปริมาณของไอออนโลหะอยู่ จำนวนมากในสารละลาย ซึ่งในขั้นนี้ เป็นผลของ boundary layer และ liquid film diffusion เพราะเป็นขั้นตอนที่โมเลกุลของไอออนโลหะหนัก (ตัวถูกดูดซับ) ในสารละลายจะเกิดการเคลื่อนที่ ด้วยกระบวนการแพร่เข้าสู่บริเวณที่เป็นตัวดูดซับอย่างเรซิน (boundary layer) ซึ่งโดยปกติจะเกิดขึ้น อย่างรวดเร็ว และการเคลื่อนที่ของตัวถูกดูดซับแบบนี้จะเรียกว่า bulk solution transport จากนั้น โมเลกุลของไอออนโลหะหนักจะเกิดการเคลื่อนที่หรือเกิดการแพร่ผ่านชั้นฟิล์มบางๆ ที่ล้อมรอบตัวดูด ซับอย่างเรซินอยู่ ซึ่งอัตราเร็วในการแพร่ เวลา และระยะทางสำหรับการเคลื่อนที่ขึ้นอยู่กับชนิดของ ไอออนโลหะหนัก การปั่นป่วน และความหนาของชั้นฟิล์ม โดยหากทำการทดลองโดยใช้อัตราการ การปั่นมากขึ้นเพื่อเพิ่มความปั่นป่วนให้กับระบบจะส่งผลทำให้ชั้นฟิล์มมีความหนาที่ลดลง และส่งผล ทำให้ไอออนบวกของโลหะหนักสามารถแพร่ผ่านชั้นฟิล์มได้ง่ายขึ้นนั่นเอง ซึ่งสอดคล้องกับผลการ ทดลองดังที่ได้กล่าวไปในหัวข้อ 4.3.4 ในขณะที่ขั้นที่สองนั้นการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักจะ ค่อยๆเพิ่มขึ้น เนื่องจากความเข้มข้นของไอออนโลหะหนักมีปริมาณที่ลดต่ำลง ซึ่งในขั้นนี้เป็นผลของ intraparticle/pore diffusion เพราะหลังจากไอออนของโลหะหนักเกิดการแพร่ผ่านชั้นฟิล์มบาง แล้ว ตัวถูกดูดซับอย่างไอออนของโลหะหนักจะเกิดการแพร่ผ่านรูพรุนหรือช่องว่างเข้าไปภายในเรซิน ซึ่งถือเป็น intraparticle transport ที่อาจเกิดจากการแพร่ผ่านภายในรูพรุนหรือผ่านพื้นผิวตัวดูดซับ และในขั้นสุดท้ายนั้นการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักจะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นจนกระทั่งเข้าสู่ภาวะ สมดุลของการดูดซับ ซึ่งในขั้นนี้เป็นผลของกระบวนการดูดซับ (adsorption) เพราะจะเกิดการสร้าง พันธะหรือแรงยึดเหนี่ยวขึ้นระหว่างไอออนบวกของโลหะหนักกับเรซิน โดยหากเป็นการดูดซับทาง กายภาพ (physical adsorption) นั้นขั้นตอนนี้จะเกิดอย่างรวดเร็ว แต่ถ้าเป็นกระบวนการดูดซับทาง

เคมี (chemical adsorption) กระบวนการนี้จะเกิดขึ้นช้ากว่า [2, 66] ซึ่งจากผลการทดลองจะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าในขั้นที่สามนี้การดูดซับจะเกิดขึ้นอย่างช้า ๆ แสดงว่าเป็นการดูดซับทางเคมีและเกิดการก่อตัวเป็น chelate compound ดังแสดงในรูปที่ 4.3 ดังนั้นขั้นตอนนี้จึงเป็นขั้นตอนที่กำหนดอัตราการดูดซับ อีกทั้งผลการทดลองนี้ยังมีความสอดคล้องกับผลการทดลองการศึกษาด้านวิทยาศาสตร์การดูดซับที่พบว่ากลไกการดูดซับหลักที่มีอิทธิพลมากที่สุดต่อกระบวนการดูดซับไอออนบวกของตะกั่ว (Pb^{2+}), แคดเมียม (Cd^{2+}), ทองแดง (Cu^{2+}) และนิกเกิล (Ni^{2+}) บนเรซิน Cell-BPTCD11 คือการดูดซับทางเคมี ซึ่งแบบจำลองกลไกและขั้นตอนการดูดซับที่ได้กล่าวไปข้างต้นแสดงดังรูปที่ 4.29 นอกจากนี้จากผลการทดลองยังพบว่ากราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง q_t กับ $t^{0.5}$ ไม่มีกราฟที่ไผ่ผ่านจุดเริ่มต้น หรือจุด (0, 0) ซึ่งเป็นการบ่งชี้ว่าการถ่ายเทมวลที่พื้นผิวของเรซินค่อนข้างถูกต้านและการแพร่ภายในรูพรุนไม่ใช่กลไกหลักหรือไม่ใช่ขั้นตอนที่กำหนดอัตราการดูดซับ แต่ปรากฏการณ์ทางกายภาพและเคมีอื่น ๆ อาจทำให้อัตราการดูดซับเกิดการเปลี่ยนแปลง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Ashish Guleria, Binchan Zhao และคณะ [1, 2]



รูปที่ 4.29 แบบจำลองกลไกและขั้นตอนการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซิน Cell-BPTCD11

4.5 การศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับไอออนบวกของโลหะบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจาก เซลลูโลสในผักตบชวา

สำหรับไอโซเทอร์มการดูดซับไอออนบวกของโลหะจำพวกตะกั่ว (Pb^{2+}), แคดเมียม (Cd^{2+}), ทองแดง (Cu^{2+}) และนิกเกิล (Ni^{2+}) ด้วยเรซิน Cell-BPTCD11 นั้นเป็นการศึกษาหาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณไอออนบวกของโลหะหนักที่ถูกดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักของเรซิน (q_e) กับความเข้มข้นของโลหะหนักที่เหลืออยู่ที่สภาวะสมดุล (c_e) ณ อุณหภูมิคงที่ที่อุณหภูมิห้อง เพื่อหาไอโซเทอร์มที่มีความเหมาะสมและสามารถใช้อธิบายถึงลักษณะหรือกลไกการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดด้วยเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกชนิด Cell-BPTCD11 ซึ่งในการศึกษานี้จะทำการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไอออนโลหะหนัก (c_0) ตั้งแต่ 20 – 100 mg/L เหมือนกับในการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายโลหะหนักที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนโลหะหนักดังที่ได้กล่าวไปแล้วในหัวข้อที่ 4.3.3 จากนั้นนำผลการทดลองที่ได้ไปคำนวณตามแบบจำลองไอโซเทอร์มของการดูดซับ แล้วใช้วิธีการเลือกเส้นกราฟที่เหมาะสมกับข้อมูลที่ได้จากการทดลอง (curve fitting) ด้วยการพิจารณาความถูกต้องของไอโซเทอร์มการดูดซับจากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ที่มีค่าเข้าใกล้หนึ่งมากที่สุด (correlation coefficients, R^2) ซึ่งในงานวิจัยนี้เลือกใช้แบบจำลองไอโซเทอร์มของการดูดซับทั้งหมด 4 แบบ ได้แก่ แบบจำลองไอโซเทอร์มของการดูดซับแบบแลงเมียร์ (Langmuir model), ฟรอนด์ลิช (Freundlich model), เทมกิน (Temkin isotherm model) และดูบินิน-ราดชเควิช (Dubinin–Radushkevich model) ซึ่งรูปแบบสมการเชิงเส้นตรงของแบบจำลองทั้งสี่นี้แสดงดังในสมการที่ (46) - (49) ตามลำดับ

$$\text{- Langmuir model} : \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (46)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

$$\text{- Freundlich isotherm model} : \ln q_e = \frac{1}{n} \ln c_e + \ln K_F \quad (47)$$

$$\text{- Temkin isotherm model} : q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln c_e \quad (48)$$

$$\text{- Dubinin–Radushkevich model} : \ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (49)$$

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

เมื่อ	q_e	คือ ปริมาณของโลหะหนักที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักของเรซินที่สภาวะสมดุล (mg/g)
	C_e	คือ ความเข้มข้นหรือปริมาณโลหะหนักที่เหลืออยู่ ณ สภาวะสมดุล (mg/L)
	K_L	คือ ค่าคงที่แลงเมียร์ (Langmuir constant, L/mg)
	q_m	คือ ปริมาณสูงสุดของโลหะหนักที่สามารถดูดซับได้ต่อน้ำหนักของเรซิน (mg/g)
	R_L	คือ separation factor or equilibrium parameter
	C_0	คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายโลหะหนัก (mg/L)
	K_F	คือ ค่าคงที่ฟรุนดลิช (Freundlich constant, L/g)
	n	คือ ปัจจัยที่แสดงความไม่เป็นเนื้อเดียวกัน
	K_T	คือ ค่าคงที่เทมคิน (Temkin constant, L/g)
	R	คือ universal gas constant (8.314×10^3 kJ/(mol. k))
	T	คือ thermodynamic temperature (K)
	b	คือ ค่าคงที่ซึ่งขึ้นอยู่กับพลังงานการดูดซับ
	β	คือ ค่าคงที่ของการดูดซับใน D-R isothermal
	ϵ	คือ Polanyi potential
	E	คือ พารามิเตอร์ที่กำหนดกลไกการดูดซับ (kJ/mol)

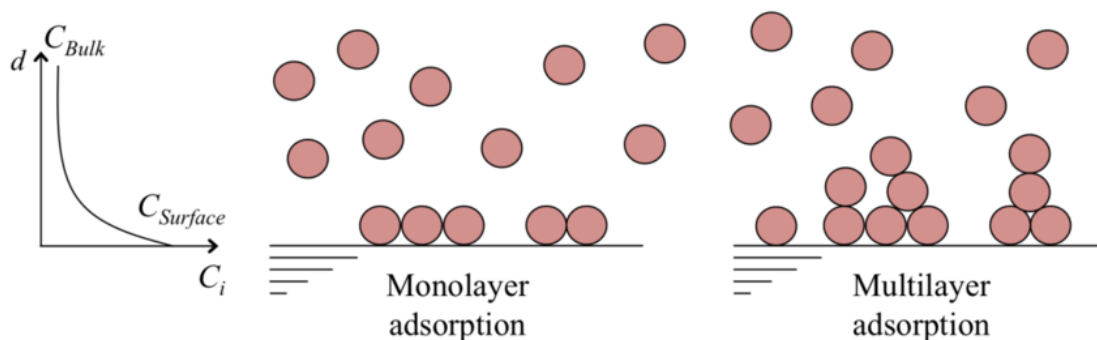
ทั้งนี้เมื่อพิจารณานิยามของแบบจำลองไอโซเทอร์มของการดูดซับทั้งสี่แบบนี้ พบว่าแบบจำลองไอโซเทอร์มการดูดซับแบบแลงเมียร์ (Langmuir model) ดังสมการที่ 46 นั้นนิยามว่า สารที่ถูกดูดซับ (adsorbed species) จะถูกยึดไว้ที่ตำแหน่งใดตำแหน่งหนึ่งบนพื้นผิวเท่านั้น นั่นหมายความว่า การดูดซับสามารถเกิดได้มากที่สุดบนพื้นผิวที่เป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous adsorbent surface) และมีความหนาเพียงชั้นเดียว (monolayer layer) ดังแสดงในรูปที่ 4.30 โดยที่แต่ละตำแหน่งจะสามารถดูดจับสารที่เป็นตัวถูกดูดซับไว้ได้เพียงตัวเดียวเท่านั้น และแรงที่ใช้ในการดึงดูตจะเป็นแรงอ่อนๆ ที่สามารถเกิดการผันกลับได้ ทั้งนี้ความแตกต่างระหว่างพลังงานของการดูดซับจะไม่ขึ้นกับปริมาณของสารที่ถูกดูดซับลงไปบนพื้นผิวก่อน ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการมีอยู่อย่างจำกัดของตำแหน่งที่ว่างไว้ต่อการดูดซับ (adsorption sites) ที่ถูกแยกออกจากกันและมีพลังงานการดูดซับที่เทียบเท่ากัน นอกจากนี้ค่า R_L ในสมการแลงเมียร์นั้นถือได้ว่าเป็น separation factor ที่สามารถบ่งบอกได้ว่ารูปแบบของไอโซเทอร์มนี้อสอดคล้องกับการดูดซับหรือไม่ ซึ่งแบ่งได้เป็น 4 กรณี ได้แก่ ถ้า R_L

>1 แสดงถึงการดูดซับที่ไม่ดี (unfavorable) แต่ถ้า $R_L = 1$ แสดงถึงการดูดซับมีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรง (linear) ในขณะที่ถ้า $0 < R_L < 1$ แสดงถึงการดูดซับเกิดขึ้นได้ดี (favorable) และถ้าค่า $R_L = 0$ แสดงว่าการดูดซับนั้นสามารถเกิดการผันกลับได้ (irreversible) [1, 2, 4-6, 8, 39, 64, 65, 69]

ในขณะที่แบบจำลองไอโซเทอร์มการดูดซับแบบฟรุนดิช (Freundlich model) ดังสมการที่ 47 นั้นนิยามว่าการดูดซับเกิดขึ้นบนพื้นผิวแบบวิวิธพันธุ์หรือพื้นผิวที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (heterogeneous surface) และเป็นการดูดซับแบบหลายชั้น (multi-layer adsorption) ดังแสดงในรูปที่ 4.30 ซึ่งเหมาะสำหรับใช้ในการอธิบายกลไกการดูดซับของระบบที่มีความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับที่สูง อีกทั้งยังสามารถสันนิษฐานได้ว่าการดูดซับที่เกิดขึ้นนั้นเป็นผลมาจากทั้งการดูดซับทางกายภาพและแรงดึงดูดทางเคมีที่ไม่สามารถผันกลับได้ นอกจากนี้ค่าคงที่ n ในสมการฟรุนดิชนั้นยังสามารถใช้ในการอธิบายลักษณะของการดูดซับที่เกิดขึ้นได้ 3 กรณี คือ เมื่อ $n = 1$ แสดงให้เห็นถึงมีสิ่งขวางกั้นระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับโดยที่จะไม่ขึ้นกับความเข้มข้น รวมทั้งไอโซเทอร์มของการดูดซับจะเป็นแบบเส้นตรง แต่ถ้า $n > 1$ แสดงว่าการดูดซับเป็นแบบไอโซเทอร์มของแลงเมียร์ นั่นคือปริมาณพื้นผิวบนตัวดูดซับมีอยู่อย่างจำกัดสำหรับการดูดซับ และถ้า $n < 1$ แสดงว่าการดูดซับเกิดขึ้นแบบร่วมกันและบริเวณพื้นผิวของตัวดูดซับมีปริมาณมากที่จะใช้ในการดูดซับ [1, 2, 4, 6, 8, 39, 43, 64, 66]

สำหรับแบบจำลองไอโซเทอร์มการดูดซับแบบเทมคิน (Temkin isotherm model) ดังสมการที่ 48 นั้นนิยามว่าการเปลี่ยนแปลงของพลังงานการดูดซับ (adsorption energy) จะเป็นเชิงเส้นตรง โดยที่พลังงานการดูดซับจะลดลงเป็นเส้นตรงเมื่อปริมาณผิวหน้าของตัวดูดซับถูกปกคลุมด้วยตัวถูกดูดซับ เนื่องจากเกิดอันตรกิริยาหรือแรงดึงดูดระหว่างไอออนบวกของโลหะหนักกับตัวดูดซับ นอกจากนี้ยังสามารถสันนิษฐานได้ว่ากลไกการดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นการดูดซับทางเคมีเท่านั้น เนื่องจากในสมการจะพิจารณาถึงพลังงานกระตุ้นของตัวดูดซับนั่นเอง [2, 6, 43, 64]

ในขณะที่แบบจำลองไอโซเทอร์มการดูดซับแบบดูบินิน-ราดัสเควิช (Dubinin-Radushkevich isothermal) ดังสมการที่ 49 นั้นถูกใช้เพื่อประเมินกลไกการดูดซับของตัวดูดซับว่าเป็นการดูดซับทางเคมีหรือการดูดซับทางกายภาพ ซึ่งสามารถพิจารณาได้จากค่าพลังงานดูดซับอิสระ (E) ของการดูดซับต่อโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับเมื่อเกิดการเคลื่อนที่จากสารละลายไปยังพื้นผิวของตัวดูดซับ โดยที่สมมติฐานเกี่ยวกับค่าพลังงานดูดซับอิสระ (E) นั้นสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 กรณี คือ ถ้า $E < 8 \text{ kJ/mol}$ แสดงว่ากลไกการดูดซับจะเป็นแบบกายภาพ แต่ถ้า $E > 8 \text{ kJ/mol}$ แสดงว่ากลไกการดูดซับจะเป็นแบบเคมี [2]

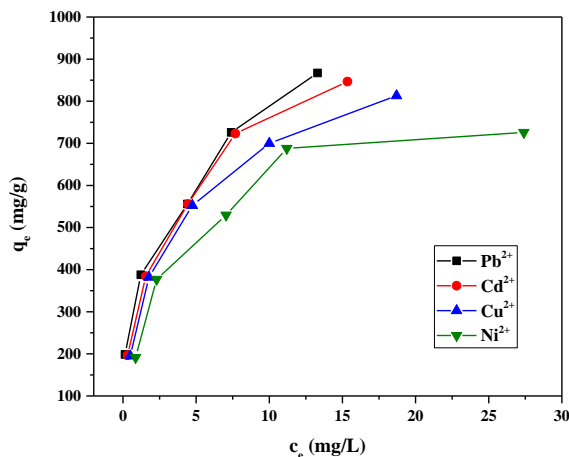


รูปที่ 4.30 การดูดซับแบบชั้นเดียวและการดูดซับแบบหลายชั้น [70]

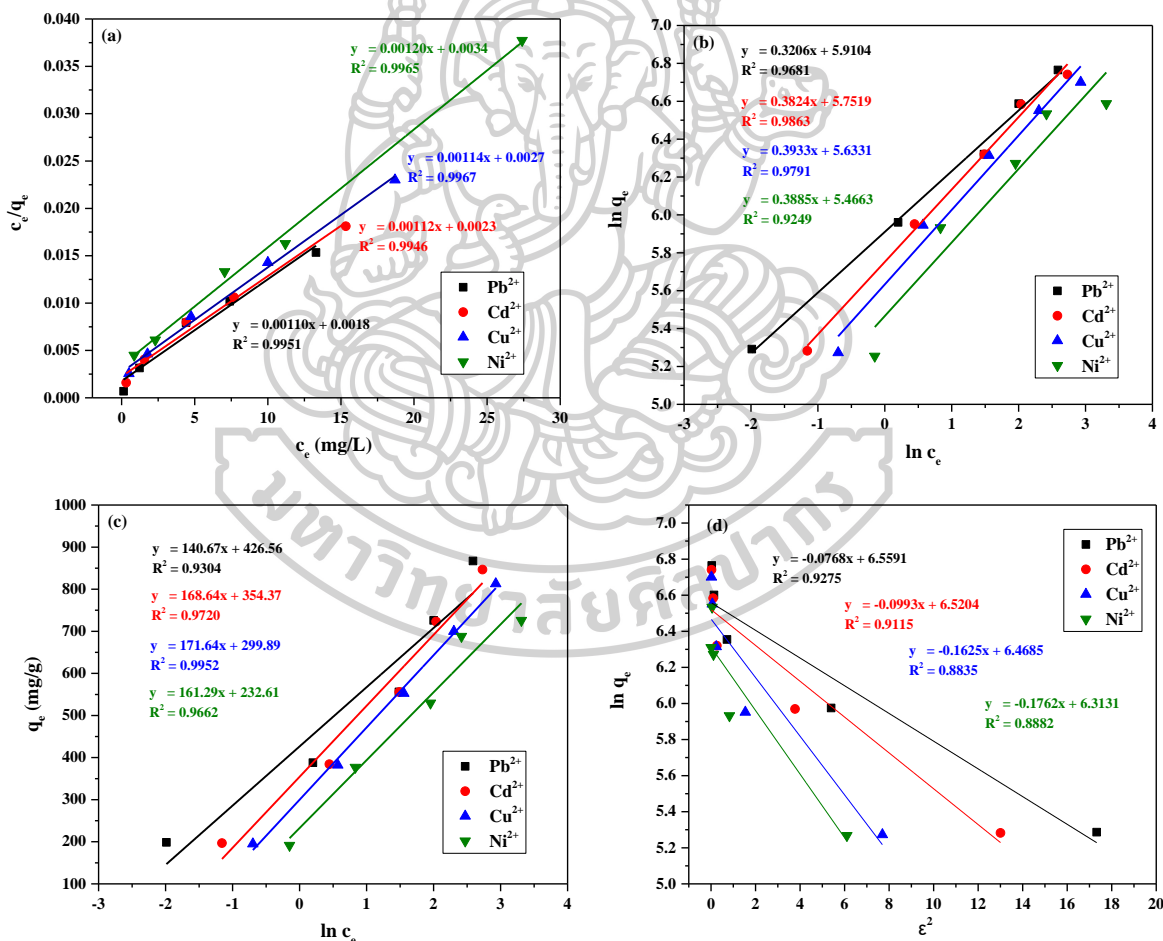
ทั้งนี้เมื่อนำค่าความเข้มข้นของโลหะหนักที่เหลืออยู่ที่สภาวะสมดุล (c_e) กับปริมาณไอออนบวกของโลหะหนักที่ถูกดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักของเรซิน (q_e) ที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิห้อง หลังจากทำการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไอออนโลหะหนัก (c_0) ตั้งแต่ 20 – 100 mg/L ไปทำการพล็อตกราฟจะได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.31 ซึ่งเห็นได้อย่างชัดเจนว่าเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายโลหะหนักเพิ่มขึ้น ส่งผลทำให้ทั้งปริมาณของโลหะหนักที่เหลืออยู่ที่สภาวะสมดุลกับค่าขีดความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักที่สภาวะสมดุลนั้นมากขึ้นตามไปด้วย ทั้งนี้เป็นผลมาจากการมีปริมาณของไอออนโลหะหนักที่มากขึ้นในสารละลายนั่นเอง จากนั้นเมื่อนำค่าเหล่านี้ไปทำการคำนวณและพล็อตกราฟแสดงความสัมพันธ์ตามรูปแบบจำลองไอโซเทอร์มของการดูดซับทั้งสี่แบบจะได้กราฟและสมการเชิงเส้นตรงดังแสดงในรูปที่ 4.32 แล้วสามารถคำนวณหาค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ และข้อมูลเชิงสถิติของแต่ละแบบจำลองได้ค่าดังแสดงในตารางที่ 4.21 โดยที่แบบจำลองไอโซเทอร์มการดูดซับแบบแลงก์เมียร์ (Langmuir model) นั้นจะพล็อตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง c_e/q_e กับ c_e ในขณะที่แบบจำลองไอโซเทอร์มการดูดซับแบบฟรุนดิช (Freundlich model) จะพล็อตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $1/q_e$ กับ t สำหรับแบบจำลองไอโซเทอร์มการดูดซับแบบเทมกิน (Temkin isotherm model) จะพล็อตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง q_e กับ $\ln c_e$ และสุดท้ายแบบจำลองไอโซเทอร์มการดูดซับแบบดubinin-ราดัสเควิช (Dubinin-Radushkevich isotherm) จะพล็อตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln q_e$ กับ ϵ^2 ซึ่งจากผลการทดลองเมื่อพิจารณา ค่า correlation coefficients (R^2) ซึ่งเป็นข้อมูลทางสถิติที่สามารถบ่งบอกถึงความคลาดเคลื่อนระหว่างข้อมูลที่ได้จากการทดลองกับข้อมูลที่ได้จากการคำนวณในแต่ละแบบจำลอง พบว่าค่า R^2 ของแบบจำลองไอโซเทอร์มการดูดซับแบบแลงก์เมียร์ (Langmuir model) นั้นมีค่าที่เข้าใกล้ 1 มากที่สุด ($R^2 > 0.99$) เมื่อเปรียบเทียบกับแบบจำลองไอโซเทอร์มของการดูดซับทั้งหมด อีกทั้งยังพบว่าเรซิน Cell-BPTCD11 มีความสามารถสูงที่สุดในการดูดซับไอออน

บวกของโลหะหนักจำพวกตะกั่ว (Pb^{2+}), แคดเมียม (Cd^{2+}), ทองแดง (Cu^{2+}) และนิกเกิล (Ni^{2+}) ที่ได้จากการคำนวณตามรูปแบบสมการของแลงก์เมียร์ ($q_{m,cal}$) เท่ากับ 909.09, 892.86, 877.19 และ 833.33 mg/g ตามลำดับ ในขณะที่ค่าขีดความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดที่ได้จากการทดลอง ($q_{m,exp}$) มีค่าเท่ากับ 867.00, 846.60, 813.00 และ 726.00 mg/g ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าค่าที่ได้จากการคำนวณตามสมการของแลงก์เมียร์นี้มีค่าที่ใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากผลการทดลองมากกว่าแบบจำลองไอโซเทอร์มอื่น ๆ

ดังนั้นแบบจำลองไอโซเทอร์มการดูดซับแบบแลงก์เมียร์ (Langmuir model) จึงเหมาะสมที่สุดสำหรับนำมาใช้ในการอธิบายกระบวนการและกลไกการดูดซับของการทดลองนี้ นั้นแสดงว่าการใช้เรซิน Cell-BPTCD11 ในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักทั้งสี่ชนิดนี้ออกจากน้ำเสียจำลองเป็นการดูดซับที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวที่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous surface) และเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer layer) โดยที่พื้นที่ผิวของตัวดูดซับจะเป็นปัจจัยการดูดซับที่สำคัญซึ่งบ่งบอกถึงการมีอยู่อย่างจำกัดของตำแหน่งหรือหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวต่อการดูดซับและแต่ละตำแหน่งนั้นจะสามารถเกิดการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักได้เพียงหนึ่งโมเลกุลเท่านั้น รวมทั้งยังใช้พลังงานในการดูดซับที่เท่า ๆ กันอีกด้วย นอกจากนี้ยังพบว่าค่า R_L ที่เป็น separation factor ตามสมการของแลงก์เมียร์ที่คำนวณได้จากการทดลองนี้มีค่าอยู่ระหว่าง 0.0756 - 0.1241 ซึ่งมีค่าน้อยกว่า 1 แต่มากกว่า 0 ($0 < R_L < 1$) นั้นแสดงว่าตัวดูดซับหรือเรซินนี้มีความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักทั้งสี่ชนิดนี้ได้ดี [2, 5, 8, 64-66, 69] อีกทั้งค่า n ที่คำนวณได้จากแบบจำลองไอโซเทอร์มการดูดซับแบบฟรุนดิช (Freundlich model) นั้นมีค่าอยู่ระหว่าง 2.57 - 3.12 ซึ่งมีค่ามากกว่า 1 นั้นแสดงว่าการดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นแบบไอโซเทอร์มของแลงก์เมียร์มากกว่า กล่าวคือปริมาณพื้นผิวบนตัวดูดซับมีอยู่อย่างจำกัดสำหรับใช้ในการดูดซับ นอกจากนี้เมื่อพิจารณาค่าพลังงานการดูดซับอิสระ (E) ที่คำนวณได้จากแบบจำลองไอโซเทอร์มการดูดซับแบบดูบินิน-ราตส์เควิช (Dubinin-Radushkevich isothermal) พบว่ามีค่าอยู่ระหว่าง 8.05 - 42.39 kJ/mol ซึ่งมีค่าที่มากกว่า 8 kJ/mol นั้นแสดงว่ากลไกการดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นผลมาจากแรงทางเคมีและกลไกการแลกเปลี่ยนไอออน (ion-exchange mechanism) นั้นควบคุมการดูดซับนี้ [2] ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษากลศาสตร์การดูดซับดังที่ได้กล่าวไปแล้วในหัวข้อที่ 4.4 และยังสอดคล้องกับแผนภาพจำลองกลไกการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างไอออนบวกของโลหะหนักในสารละลายกับ Na^+ ที่จับอยู่กับหมู่ carboxylate บนโครงสร้างของเซลลูโลสเมทริกซ์ แล้วเกิดแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตและเกิดการฟอร์มตัวเป็น chelate compound ดังแสดงในรูปที่ 4.33



รูปที่ 4.31 ความสัมพันธ์ระหว่าง c_e และ q_e ของการดูดซับไอออนบวกของ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Ni^{2+} บนเรซิน Cell-BPTCD11



รูปที่ 4.32 Adsorption isotherms ของการดูดซับไอออนบวกของ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Ni^{2+} บนเรซิน Cell-BPTCD11 (a) Langmuir model, (b) Freundlich isotherm model, (c) Temkin isotherm model and (d) Dubinin-Radushkevich model

ตารางที่ 4.21 พารามิเตอร์ของแต่ละแบบจำลอง adsorption isotherms สำหรับการดูดซับไอออนบวกของ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Ni^{2+} บนเรซิน Cell-BPTCD11

Model	Parameter	Metal ions			
		Pb^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}
Experiment	$q_{m, exp}$ (mg/g)	867.00	846.60	813.00	726.00
Langmuir	$q_{m, cal}$ (mg/g)	909.09	892.86	877.19	833.33
	K_L (L/mg)	0.6111	0.4870	0.4222	0.3529
	R_L	0.0756	0.0931	0.1059	0.1241
	R^2	<u>0.9951</u>	<u>0.9946</u>	<u>0.9967</u>	<u>0.9965</u>
Freundlich	n	3.12	2.62	2.54	2.57
	K_F	368.87	314.80	279.54	236.59
	R^2	0.9681	0.9863	0.9791	0.9249
Temkin	K_T	20.75	8.18	5.74	4.23
	b/RT	0.0071	0.0059	0.0058	0.0062
	R^2	0.9304	0.9720	0.9952	0.9662
Dubinin-Radushkevich	$q_{m, cal}$ (mg/g)	705.67	678.88	644.54	551.78
	β	0.0768	0.0993	0.1625	0.1762
	E (kJ/mol)	42.39	25.35	9.47	8.05
	R^2	0.9275	0.9115	0.8835	0.8882

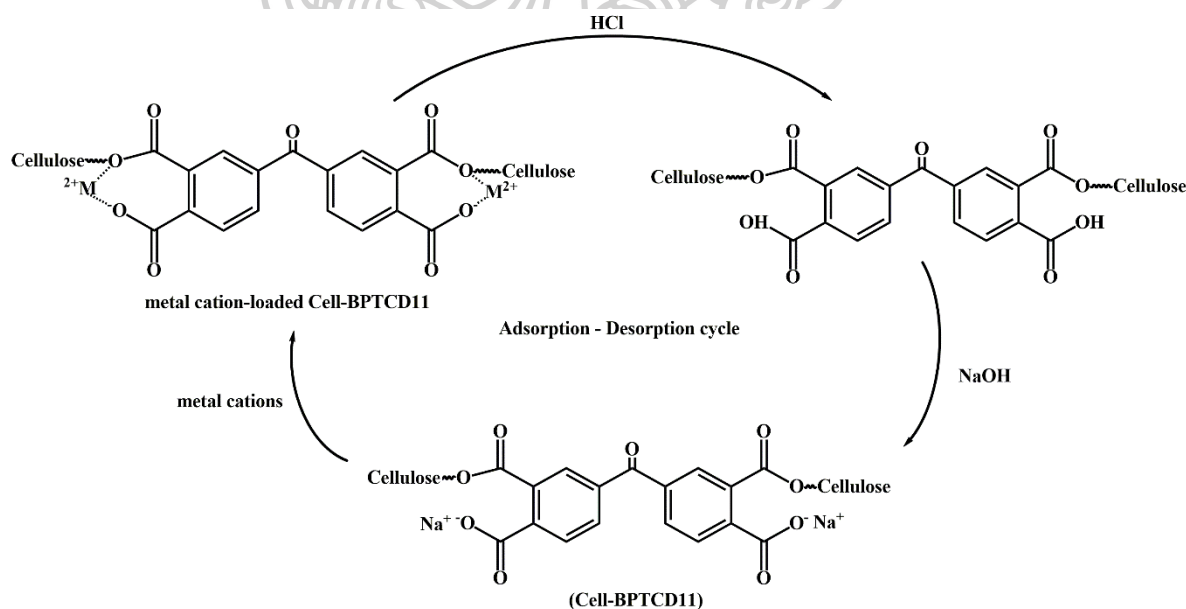
นอกจากนี้ยังพบว่าเรซิน Cell-BPTCD11 มีค่าขีดความสามารถสูงสุดในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนัก (q_m) จำพวกตะกั่ว (Pb^{2+}), แคดเมียม (Cd^{2+}), ทองแดง (Cu^{2+}) และนิกเกิล (Ni^{2+}) ที่ค่อนข้างสูงกว่าเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกชนิดอื่นๆ ที่มีขายในเชิงพาณิชย์และเรซินที่เตรียมได้จากงานวิจัยอื่น ๆ ดังแสดงในตารางที่ 4.22 ซึ่งถือได้ว่าเป็นข้อได้เปรียบและเป็นความคุ้มค่าของการนำเรซินไปใช้งานในแต่ละครั้ง

ตารางที่ 4.22 เปรียบเทียบความสามารถสูงสุดในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิด (q_m) โดยใช้ชนิดของตัวดูดซับที่แตกต่างกัน

Adsorbent	q_m (mg/g)				C_0 (ppm)	Condition				Ref.
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺		Resin (g/L)	stirring (rpm)	pH	T (C°)	
Cell-BPTCD11	909.09	892.86	877.19	833.33	100	0.1	400	5	25	exp.
Dowex 50W	47.24	27.65	22.24	7.52	100	5.0	180	8	25	[4]
Amberlite IR-120	19.60	201.10	50.90	235.30	-	5.0	180	-	20	[39]
Purolite C160	-	-	423.88	-	200	1.0	-	5	25	[5]
Diaion CR11	-	-	460.74	-	200	1.0	-	5	25	[5]
Activated carbon	72.99	-	-	-	200	1.0	-	5	25	[8]
CMMB	166.70	-	-	-	200	1.0	-	5	25	[8]
MCC-g-(AA-co-Am)	393.28	289.97	157.51	-	200	1.0	150	-	25	[1]
acrylamide/acrylic acid cellulose hydrogels	226.6	104.4	61.06	-	400	1.0	200	5	27	[2]
Sulfonated cotton linter (SCL)	13.51	-	-	-	100	2.0	-	6	20	[6]
Modified chitosan	-	-	49.4	50.8	10	0.2	100	6	25	[43]

4.6 การล้างไอออนของโลหะหนักออกจากเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวาที่ผ่านการใช้งานแล้ว และการนำเรซินกลับมาใช้ใหม่ (regeneration and reusability of the prepared ion exchange resin)

การฟื้นฟูสภาพ (regenerate) ของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาที่ผ่านการใช้งานแล้วนั้น เป็นกระบวนการที่ทำให้เรซินเหล่านี้กลับมาอยู่ในสภาพที่พร้อมใช้งานและสามารถนำไปใช้งานได้หลายครั้ง โดยที่ประสิทธิภาพในการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักหรือประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนยังคงมีประสิทธิภาพที่สูง นอกจากนี้ความสามารถในการนำเรซินกลับมาใช้ซ้ำ (reusability) นั้นยังถือได้ว่าเป็นคุณสมบัติหนึ่งที่มีความสำคัญสำหรับกระบวนการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสีย เนื่องจากเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกที่มีความสามารถในการนำกลับมาใช้ซ้ำที่ดีสามารถช่วยลดต้นทุนและค่าใช้จ่ายในการจัดซื้อเรซินใหม่ได้อีกด้วย ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการนำเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาชนิด Cell-BPTCD11 ที่ผ่านการใช้งานแล้วมาทำการฟื้นฟูสภาพของเรซินด้วยกรด HCl และตามด้วยสารละลาย NaOH จากนั้นจึงนำเรซินที่มีสภาพที่พร้อมใช้งานแล้วกลับมาใช้งานซ้ำสำหรับดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักจำพวกตะกั่ว (Pb^{2+}), แคดเมียม (Cd^{2+}), ทองแดง (Cu^{2+}) และนิกเกิล (Ni^{2+}) ออกจากน้ำเสียจำลองที่เป็นระบบ single-metal aqueous solution จำนวน 3 ครั้ง ดังแสดงในรูปที่ 4.33



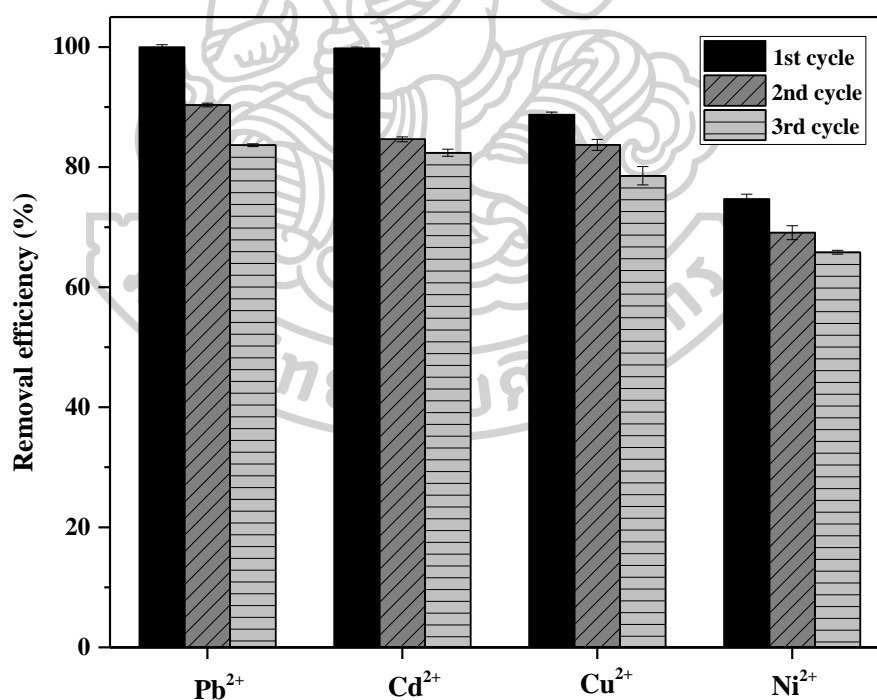
รูปที่ 4.33 กลไกการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซิน Cell-BPTCD11 และกลไกการล้างเรซินด้วยกรด HCl และตามด้วยสารละลาย NaOH เพื่อนำกลับมาใช้งานซ้ำ

โดยในการศึกษานี้เลือกใช้สภาวะในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักที่ดีที่สุดจากการศึกษาในหัวข้อที่ 4.3 นั่นคือ ใช้เรซิน Cell-BPTCD11 ในปริมาณ 0.1 g/L, เวลาในการแลกเปลี่ยนไอออน (contact time) เท่ากับ 30 นาที, ความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนัก (C_0) 100 ppm, pH เท่ากับ 5, อัตราการกวน 400 rpm และทำการทดลองที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นทำการวัดปริมาณของโลหะหนักที่เหลือในสารละลายโดยใช้เทคนิค Inductively coupled plasma spectrometry (ICP) ซึ่งเมื่อนำค่าปริมาณของโลหะหนักที่เหลือในสารละลายนี้ไปคำนวณหาร้อยละของประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของโลหะแต่ละชนิด (%removal efficiency) เมื่อล้างเรซิน Cell-BPTCD11 ด้วยกรด HCl แล้วนำเรซินกลับมาใช้งานซ้ำจำนวน 3 ครั้ง จะได้ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 4.23 และรูปที่ 4.34 ตามลำดับ ซึ่งพบว่าเมื่อนำเรซินกลับมาใช้งานซ้ำในจำนวนครั้งที่มากขึ้นส่งผลทำให้ร้อยละของประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักทั้ง 4 ชนิดนี้ลดลงแต่ยังคงมีค่าที่สูงอยู่ โดยร้อยละในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักจำพวก Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Ni^{2+} ยังคงสูงมากกว่า 65% ซึ่งสามารถบ่งชี้ได้ว่าเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกชนิด Cell-BPTCD11 นี้มีความสามารถในการนำกลับมาใช้ซ้ำ (reusability) ที่ดี ทั้งนี้การที่ประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดลดลงเป็นผลมาจากเมื่อนำเรซินที่ผ่านการใช้งานแล้วมาล้างด้วยกรด HCl เพื่อทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของโลหะหนักบนพื้นผิวของเรซินกับโปรตอน (H^+) ของกรด HCl ดังแสดงในรูปที่ 4.33 นั้นอาจมีหมู่ฟังก์ชันที่เป็น active site บางหมู่ที่ยังคงดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักอยู่ จึงส่งผลทำให้มีหมู่ฟังก์ชันที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนกับโลหะหนักในตัวอย่างน้ำเสียลดลง ดังนั้นเมื่อนำเรซินกลับมาใช้งานซ้ำจึงส่งผลทำให้ร้อยละของประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักนั้นลดลง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยอื่นๆ ที่ศึกษาเกี่ยวกับการใช้เรซินสังเคราะห์จากเซลลูโลสและอนุพันธ์ของเซลลูโลสในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักออกจากรน้ำเสีย [2, 8, 11, 32] นอกจากนี้ยังพบว่า การนำเรซิน Cell-BPTCD11 กลับมาใช้งานใหม่นั้น น้ำหนักของเรซินที่เหลือหลังจากทำการฟื้นฟูสภาพ (regeneration) ของเรซินในแต่ละครั้งจะลดลงเพียงเล็กน้อย นั่นคือสามารถนำเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกนี้กลับมาใช้งานใหม่ได้หลายครั้ง โดยที่ประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดและน้ำหนักของเรซินไม่ได้แตกต่างไปจากเดิมหรือครั้งก่อน ๆ มากนัก ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสามารถนำเรซิน Cell-BPTCD11 ไปประยุกต์ใช้ในการบำบัดน้ำเสียหรือน้ำทิ้งของโรงงานอุตสาหกรรมที่มีการปนเปื้อนของโลหะหนักได้ และยังเป็นการประหยัดต้นทุนอีกด้วย

ตารางที่ 4.23 ร้อยละของประสิทธิภาพการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดเมื่อล้างเรซิน Cell-BPTCD11 ด้วยกรด HCl และตามด้วยสารละลาย NaOH แล้วนำกลับมาใช้ซ้ำ 3 ครั้ง

Metal cation	Removal efficiency (%)		
	1 st cycle	2 nd cycle	3 rd cycle
Pb ²⁺	99.99 ± 0.40	90.35 ± 0.31	83.65 ± 0.24
Cd ²⁺	99.80 ± 0.20	84.64 ± 0.41	82.41 ± 0.59
Cu ²⁺	88.75 ± 0.40	83.71 ± 0.92	78.56 ± 1.53
Ni ²⁺	74.72 ± 0.78	69.08 ± 1.16	65.82 ± 0.34

หมายเหตุ contact time 30 min; resin dosage 0.1 g/L; C₀ 100 ppm;
stirring rate 400 rpm; pH 5; room temperature



รูปที่ 4.34 ร้อยละของประสิทธิภาพการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดเมื่อล้างเรซิน Cell-BPTCD11 ด้วยกรด HCl และตามด้วยสารละลาย NaOH แล้วนำกลับมาใช้ซ้ำ 3 ครั้ง

(contact time 30 min; resin dosage 0.1 g/L; C₀ 100 ppm;
stirring rate 400 rpm; pH 5; room temperature)

ตารางที่ 4.24 เปรียบเทียบความสามารถในการนำเรซินชนิดต่างๆ มาใช้งานซ้ำสำหรับดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักเป็นจำนวน 3 ครั้ง

Adsorbent	Metal cations	%R (%) or q_e (mg/g)			The lost adsorption (%)	Ref.
		1 st cycle	2 nd cycle	3 rd cycle		
Cell-BPTCD11	Pb ²⁺	99.99 %	90.35 %	83.65 %	16.34	In this study
	Cd ²⁺	99.80 %	84.64 %	82.41 %	17.42	
	Cu ²⁺	88.75 %	83.71 %	78.56 %	11.48	
	Ni ²⁺	74.72 %	69.08 %	65.82 %	11.91	
Hydroxyethyl cellulose -based cation exchange resin	Pb ²⁺	98.85 %	92.45 %	90.53 %	7.49	[11]
	Cd ²⁺	95.55 %	92.48 %	88.45 %	7.43	
	Cu ²⁺	95.75 %	90.62 %	84.51 %	11.73	
	Ni ²⁺	83.67 %	75.25 %	69.26 %	17.22	
Cell-PTC13	Pb ²⁺	98.31 %	86.08 %	83.44 %	15.12	[32]
	Cu ²⁺	70.40 %	71.05 %	48.31 %	31.38	
CMMB	Pb ²⁺	94.00 %	90.00 %	82.00 %	12.77	[8]
	Pb ²⁺	312.50 mg/g	300.00 mg/g	300.00 mg/g	4.17	
MCC-g-(AA-co-Am) hydrogel	Cd ²⁺	325.00 mg/g	250.00 mg/g	200.00 mg/g	38.46	[2]
	Cu ²⁺	175.00 mg/g	148.00 mg/g	125.00 mg/g	28.57	

นอกจากนี้เมื่อพิจารณาความสามารถในการนำกลับมาใช้งานซ้ำ (reusability) ของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกชนิด Cell-BPTCD11 ในงานวิจัยนี้เปรียบเทียบกับเรซินสังเคราะห์จากเซลลูโลสและอนุพันธ์ของเซลลูโลสในงานวิจัยอื่น ๆ ที่ได้มีการนำเรซินเหล่านี้ไปใช้ในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียจำนวน 3 ครั้ง ดังแสดงในตารางที่ 4.24 พบว่าเมื่อนำเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกชนิด Cell-BPTCD11 กลับมาใช้งานใหม่จนครบ 3 ครั้งทำให้เรซินมีประสิทธิภาพในการดูดจับไอออนบวกของตะกั่ว (Pb^{2+}) ลดลงจาก 99.99% เป็น 83.65%, ประสิทธิภาพในการดูดจับไอออนบวกของแคดเมียม (Cd^{2+}) ลดลงจาก 99.80% เป็น 82.41%, ประสิทธิภาพในการดูดจับไอออนบวกของทองแดง (Cu^{2+}) ลดลงจาก 88.75% เป็น 78.56% และประสิทธิภาพในการดูดจับไอออนบวกของนิกเกิล (Ni^{2+}) ลดลงจาก 74.72% เป็น 65.82% นั่นคือเรซิน Cell-BPTCD11 มีประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของตะกั่ว (Pb^{2+}), แคดเมียม (Cd^{2+}), ทองแดง (Cu^{2+}) และนิกเกิล (Ni^{2+}) ออกจากน้ำเสียจำลองที่ลดลงประมาณ 16.34, 17.42, 11.48 และ 11.91% ตามลำดับ ซึ่งประสิทธิภาพในการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดที่ลดลงเหล่านี้ใกล้เคียงกับการใช้กับเรซินสังเคราะห์จากเซลลูโลสและอนุพันธ์ของเซลลูโลสอื่น ๆ กลับมาใช้งานซ้ำสำหรับดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักจำนวน 3 ครั้ง เช่น การใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกที่สังเคราะห์จากอนุพันธ์ของเซลลูโลสอย่าง Hydroxyethyl cellulose - based cation exchange resin ที่พบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของตะกั่ว (Pb^{2+}), แคดเมียม (Cd^{2+}), ทองแดง (Cu^{2+}) และนิกเกิล (Ni^{2+}) ออกจากน้ำเสียจำลองลดลงประมาณ 7.49, 7.43, 11.73 และ 17.22% ตามลำดับ [11] หรือเรซิน Cell-PTC13 มีประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของตะกั่ว (Pb^{2+}) และทองแดง (Cu^{2+}) ลดลงประมาณ 15.12 และ 31.38% ในขณะที่เรซินที่สังเคราะห์จากการดัดแปรทางเคมีของไผ่โมโซ (CMMB) มีประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของตะกั่ว (Pb^{2+}) ลดลงประมาณ 12.77% หรือแม้แต่กระทั่งไฮโดรเจลที่สังเคราะห์จากเซลลูโลสอย่าง MCC-g(AA-co-Am) hydrogel นั้นมีประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของตะกั่ว (Pb^{2+}), แคดเมียม (Cd^{2+}) และทองแดง (Cu^{2+}) ออกจากน้ำเสียจำลองที่ลดลงประมาณ 4.17, 38.46 และ 28.57% ตามลำดับ อย่างไรก็ตามจากผลการเปรียบเทียบเหล่านี้จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าเรซิน Cell-BPTCD11 มีความสามารถในการนำเรซินกลับมาใช้งานซ้ำ (reusability) สำหรับดูดจับไอออนบวกของตะกั่ว (Pb^{2+}) ที่ดีกว่าเรซินที่สังเคราะห์จากเซลลูโลสและอนุพันธ์ของเซลลูโลสอื่น ๆ แต่ก็ยังถือว่าเรซิน Cell-BPTCD11 ยังคงมีประสิทธิภาพในการดูดจับไอออนบวกของตะกั่วที่สูงมากกว่า 80% ในขณะที่เรซิน Cell-BPTCD11 มีความสามารถในการนำเรซินกลับมาใช้งานซ้ำ (reusability) สำหรับดูดจับไอออนบวกของแคดเมียม (Cd^{2+}) ที่

ดีกว่าเรซิน MCC-g-(AA-co-Am) hydrogel แต่ด้อยกว่าเรซินที่สังเคราะห์จากอนุพันธ์ของเซลลูโลสอย่าง Hydroxyethyl cellulose -based cation exchange resin ในขณะที่เรซิน Cell-BPTCD11 มีความสามารถในการนำเรซินกลับมาใช้งานซ้ำ (reusability) สำหรับดูดจับไอออนบวกของทองแดง (Cu^{2+}) และนิกเกิล (Ni^{2+}) ที่ดีกว่าเรซิน Hydroxyethyl cellulose -based cation exchange resin, Cell-PTC13 และ MCC-g-(AA-co-Am) hydrogel ทั้งนี้เรซินแต่ละชนิดจะมีประสิทธิภาพหรือความสามารถในการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิด และความสามารถในการนำเรซินกลับมาใช้งานซ้ำ (reusability) ที่แตกต่างกันออกไปซึ่งขึ้นอยู่กับหลายๆ ปัจจัย เช่น ขนาดของไอออนบวกของโลหะหนักทั้ง ionic radius และ hydrated radius ความหนาแน่นของประจุ (charge density) ตลอดจนลักษณะโครงสร้างของ complex ระหว่างไอออนบวกของโลหะหนักกับหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวต่อการดูดจับ (active site) บนโครงสร้างของเรซินแต่ละชนิด เป็นต้น [4, 59]

ตารางที่ 4.25 ความสามารถในการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิด (q_e) บนผักตบชวา และเรซิน Cell-BPTCD11 เปรียบเทียบกับปริมาณของหมู่คาร์บอกซิลอิสระ ($-\text{COOH}$)

Metal cation	Mw (g/mol)	$q_m, -\text{COOH}$ (mg/g)	$q_{e, \text{WHC}}$ (mg/g)	$q_{e, \text{Cell-BPTCD11}}$ (mg/g)			Δq_e (mg/g)	The increased adsorption (%)
				1 st	2 nd	3 rd		
Pb^{2+}	207.20	474.5	816.0	999.9	903.5	836.5	183.9	22.5
Cd^{2+}	112.40	257.4	807.7	998.0	846.4	824.1	190.3	23.6
Cu^{2+}	63.50	145.4	714.6	887.5	837.1	785.6	172.9	24.2
Ni^{2+}	58.69	134.4	568.4	747.2	690.8	658.2	178.8	31.5

หมายเหตุ contact time 30 min; resin dosage 0.1 g/L; C_0 100 ppm; stirring rate 400 rpm; pH 5; room temperature และ $\Delta q_e = q_{e, \text{Cell-BPTCD11-1}^{\text{st}}} - q_{e, \text{WHC}}$

จากที่ได้กล่าวไปในหัวข้อที่ 4.1.8.3 ว่าปัจจัยหนึ่งที่สามารถบ่งบอกหรือคาดการณ์ได้ว่าเรซินนั้นสามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้มากหรือน้อยคือปริมาณหมู่คาร์บอกซิลอิสระ (free carboxyl content) ดังนั้นการวิเคราะห์หาปริมาณหมู่คาร์บอกซิลอิสระ ($-\text{COOH}$) ของเรซินที่สังเคราะห์ได้นี้ด้วยวิธีการไทเทรตแบบย้อนกลับจะทำให้สามารถคาดการณ์ได้ถึงขีดความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน นั่นคือหากเรซินมีปริมาณของหมู่คาร์บอกซิลอิสระมากอาจคาดการณ์ได้เบื้องต้นว่าเรซินนั้นสามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนหรือดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักในสารละลายได้ในปริมาณมากเช่นกัน เนื่องจากหมู่ $-\text{COOH}$ ถือได้ว่าเป็นตำแหน่ง active site หนึ่งที่สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนและเกิดการฟอร์มคีเลตกับไอออนบวกของโลหะแต่ละชนิดที่อยู่ใน

น้ำเสียจำลองได้ แต่ทั้งนี้ก็ยังต้องพิจารณาปัจจัยในด้านอื่นๆร่วมด้วย โดยจากผลการทดลองพบว่า เรซิน Cell-BPTCD11 มีปริมาณหมู่คาร์บอกซิลอิสระอยู่ประมาณ 2.29 mEq/g ซึ่งเมื่อนำค่านี้ไปคูณกับมวลโมเลกุลของโลหะหนักแต่ละชนิดจะทำให้คาดการณ์ได้ว่าเรซินจะสามารถดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดได้ในปริมาณเท่าไรดังแสดงในตารางที่ 4.25 ซึ่งพบว่าเรซิน Cell-BPTCD11 ควรมีค่าขีดความสามารถในการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักจำพวกตะกั่ว (Pb^{2+}), แคดเมียม (Cd^{2+}), ทองแดง (Cu^{2+}) และนิกเกิล (Ni^{2+}) ในปริมาณ 474.5, 257.4, 145.4 และ 134.4 mg/g ตามลำดับ แต่ทั้งนี้จากผลการทดลองการนำเรซิน Cell-BPTCD11 มาใช้งานซ้ำในการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักทั้งสี่ชนิดนี้เป็นจำนวน 3 ครั้ง กลับพบว่าเรซินมีความสามารถในการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักทั้งสี่ชนิดนี้มากกว่าค่าขีดความสามารถที่คำนวณได้จากปริมาณของหมู่คาร์บอกซิลอิสระ นั่นหมายความว่าหมู่คาร์บอกซิลอิสระ ($-COOH$) ที่เป็นตำแหน่ง active site ถูกใช้ไปทั้งหมด 100% อีกทั้งยังคาดการณ์ได้ว่าบริเวณหรือตำแหน่งที่ว่องไวต่อการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนัก (active site) นั้นไม่ได้มีเพียงตำแหน่งที่เป็นหมู่คาร์บอกซิลอิสระ ($-COOH$) ซึ่งเมื่อพิจารณาโครงสร้างทางเคมีของเรซิน Cell-BPTCD11 ที่สังเคราะห์ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.33 จะเห็นได้ว่าบริเวณที่เป็นหมู่ ester group และ carbonyl group ก็สามารถใช้อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (lone paired electron) ของอะตอมออกซิเจนในการฟอร์มคีเลตกับไอออนบวกของโลหะหนักได้เช่นกัน รวมไปถึงหมู่ hydroxyl group ($-OH$) ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาบนโครงสร้างของเซลลูโลสจากผักตบชวาเองก็สามารถเกิดการฟอร์มคีเลตกับโลหะหนักได้ [11, 32] นอกจากนี้ตัววัสดุชีวมวลอย่างผักตบชวาเองก็มีความสามารถในการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักในระดับหนึ่ง (q_e, WHC) ดังแสดงในตารางที่ 4.25 ซึ่งพบว่าผงผักตบชวาบริสุทธิ์มีความสามารถในการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักจำพวกตะกั่ว (Pb^{2+}), แคดเมียม (Cd^{2+}), ทองแดง (Cu^{2+}) และนิกเกิล (Ni^{2+}) ในปริมาณ 816.0, 807.7, 714.6 และ 568.4 mg/g ตามลำดับ ทั้งนี้เป็นผลมาจากผักตบชวามีน้ำหนักเบา และมีช่องว่างระหว่างเส้นใย ซึ่งช่วยทำให้เกิดการกระจายตัวได้ดีในน้ำเสียจำลองและทำให้โมเลกุลของโลหะหนักเกิดการแพร่ไปในโครงสร้างได้ง่ายขึ้นแล้วเกิดการดูดซับโลหะหนักบนพื้นผิวของผักตบชวา ซึ่งสอดคล้องกับในงานวิจัยอื่น ๆ ที่ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการนำส่วนต่าง ๆ ของผักตบชวา เช่น ราก ใบ และลำต้น มาใช้ในการทดลองดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักออกน้ำเสียจำลองและน้ำเสียจากอุตสาหกรรม ทั้งนี้ค่าความสามารถในการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดบนผงผักตบชวายังขึ้นอยู่กับปัจจัยอื่น เช่น สภาพที่ทำการดูดจับโลหะหนักอีกด้วย [71, 72] แต่อย่างไรก็ตามเมื่อมีการตัดแปลงโครงสร้างทางเคมีของผักตบชวาก็ย่อมทำให้ความสามารถในการดูดจับไอออนบวกของ

โลหะหนักแต่ละชนิดแตกต่างกันไปจากเดิม เนื่องจากหมู่ฟังก์ชันและโครงสร้างทางเคมีเกิดการเปลี่ยนแปลง รวมไปถึงความเป็นผลึก และลักษณะพื้นผิวก็เกิดการเปลี่ยนแปลงเช่นกันซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลอง FTIR, XRD และ SEM ที่ได้กล่าวถึงไปแล้วก่อนหน้านี้ โดยเมื่อพิจารณาความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดบนเรซิน Cell-BPTCD11 เปรียบเทียบกับผักตบชวาบริสุทธิ์ ดังแสดงในตารางที่ 4.25 พบว่าเรซิน Cell-BPTCD11 มีความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักจำพวกตะกั่ว (Pb^{2+}), แคดเมียม (Cd^{2+}), ทองแดง (Cu^{2+}) และนิกเกิล (Ni^{2+}) ที่มากกว่าผักตบชวาบริสุทธิ์ประมาณ 183.9, 190.3, 172.9 และ 178.8 mg/g ตามลำดับ ดังนั้นจึงสามารถยืนยันได้ว่าเมื่อทำการดัดแปลงโครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลสจากผักตบชวาศิลิเกต BPTCD ทำให้เพิ่ม chelating function group ที่สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนและเกิดการพอร์มคีเลตกับไอออนบวกของโลหะหนักในน้ำเสียได้มากขึ้น ส่งผลทำให้เรซิน Cell-BPTCD11 มีความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดเพิ่มขึ้นประมาณ 22 - 32% เมื่อทำการเปรียบเทียบกับการใช้ผักตบชวาในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักของจากน้ำเสีย

ตารางที่ 4.26 เปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดออกจากน้ำเสียจำลองโดยใช้เรซิน Cell-BPTCD11 และส่วนต่าง ๆ ของผักตบชวา

Adsorbent	Removal efficiency (%R)				C_0 (ppm)	Condition				Ref.
	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}		Resin (g/L)	stirring (rpm)	pH	time (min)	
Cell-BPTCD11	99.99	99.80	88.75	74.72	100	0.1	400	5	30	Exp.
Dried powdered stem (WHC)	81.60	80.77	71.46	56.84	100	0.1	400	5	30	Exp.
Dried water hyacinth – shoot	92.80	79.22	-	-	50	5.0	-	5	60	[71]
Dried water hyacinth –root	94.02	79.65	-	-	50	5.0	-	5	60	[71]
Water hyacinth plant	98	98	-	-	10	-	-	-	1,440	[71]

นอกจากนี้เมื่อทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดโดยใช้เรซิน Cell-BPTCD11 กับส่วนต่าง ๆ ของผักตบชวา ดังแสดงในตารางที่ 4.26 พบว่าเรซินที่สังเคราะห์ได้จากเซลลูโลสในผักตบชวากับสารคีเลต BPTCD นี้มีประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของตะกั่ว (Pb^{2+}) ที่มากกว่าการใช้ส่วนที่เป็นลำต้น (stem), ระบบยอดหรือส่วนที่อยู่พื้นผิวดินขึ้นมาทั้งหมด (shoot), ระบบราก (root) และทุกส่วนของผักตบชวา (plant) ประมาณ 2 - 23 % ในขณะที่เรซิน Cell-BPTCD11 มีประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของแคดเมียม (Cd^{2+}) ที่มากกว่าการใช้ส่วนต่าง ๆ ของผักตบชวาประมาณ 2 - 26% อีกทั้งเรซิน Cell-BPTCD11 ยังมีประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของทองแดง (Cu^{2+}) และนิกเกิล (Ni^{2+}) ที่มากกว่าการใช้ส่วนที่เป็นลำต้นของผักตบชวาประมาณ 24.2% และ 31.5% ตามลำดับ [71, 72]

ตารางที่ 4.27 เปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซิน Cell-BPTCD11 ที่เพิ่มขึ้นจากผักตบชวา กับเรซินอื่น ๆ ที่มีพื้นฐานมาจากเซลลูโลส

Adsorbent	q_e (mg/g)				Condition					Ref.
	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	C_0 (ppm)	Resin (g/L)	stirring (rpm)	pH	time (min)	
Cell-BPTCD11	183.86	190.26	172.95	178.84	100	0.1	400	5	30	Exp.
CMMB	138.89	-	-	-	200	1.0	-	5	360	[8]
Sulfonated cotton linter	75.51	-	-	-	100	2.0	-	6	30	[6]
Activated carbon	51.81	-	-	-	200	1.0	-	5	360	[8]
MCC-g-(AA-co-Am)	393.28	289.97	157.51	-	200	1.0	150	-	40	[1]
acrylamide/acrylic acid cellulose hydrogels	226.6	104.4	61.06	-	400	1.0	200	5	90	[2]

นอกจากนี้เมื่อทำการเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดบนเรซิน Cell-BPTCD11 ที่เพิ่มขึ้นจากผักตบชวา กับเรซินอื่น ๆ ที่มีพื้นฐานมาจากเซลลูโลส ดังแสดงในตารางที่ 4.27 พบว่าเรซิน Cell-BPTCD11 มีความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของตะกั่ว (Pb^{2+}) ที่มากกว่าเรซิน CMMB ซึ่งเป็นเรซินที่ดัดแปลงโครงสร้างทางเคมีของไฟโม่ไซท์ด้วย PMDA อยู่ประมาณ 44.97 mg/g เนื่องจากสารคีเลต BPTCD มีโครงสร้างที่ใหญ่และเกาะก่กว่าสารคีเลต PMDA อีกทั้งวัสดุชีวมวลอย่างผักตบชวายังมีช่องว่างระหว่างเส้นใยที่มากกว่าไฟโม่ไซท์อีกด้วย ดังนั้นจึงทำให้เรซินที่สังเคราะห์ได้มีช่องว่างที่ใหญ่กว่า ส่งผลทำให้ไอออนบวกของโลหะหนักสามารถเกิดการแพร่ไปยังเรซินได้ง่ายกว่านั่นเอง [8] ในขณะที่เรซิน Cell-BPTCD11 มีความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของตะกั่ว (Pb^{2+}) ที่มากกว่าเรซิน Sulfonated cotton linter (SCL) อยู่ประมาณ 108.35 mg/g ซึ่งเรซิน SCL นั้นเป็นเรซินที่ได้จากการดัดแปลงโครงสร้างทางเคมีของฝ้ายใยสั้นด้วย sulfur trioxide pyridine complex (SO_3-Py) เพื่อเพิ่มหมู่ sulfonic group ที่สามารถฟอร์มคีเลตกับโลหะหนักในน้ำเสียได้ [6] ยิ่งไปกว่านั้นเมื่อเปรียบเทียบกับ activated carbon ที่มีเพียงรูพรุนและดูดซับโลหะหนักไว้บนพื้นผิวได้เท่านั้น พบว่าเรซิน Cell-BPTCD11 มีความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของตะกั่ว (Pb^{2+}) ที่มากกว่าประมาณ 132.05 mg/g ซึ่งเป็นผลมาจากเรซิน Cell-BPTCD11 นั้นนอกจากจะมีช่องว่างภายในเรซินแล้วยังมีหมู่ฟังก์ชันที่เป็นเหมือน chelating functional group จำนวนมากที่สามารถฟอร์มคีเลตกับโลหะหนักในน้ำเสียได้ [8] ในทางกลับกันเรซิน Cell-BPTCD11 ก็ยังถือว่ามีความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักที่ต่ำกว่าวัสดุไฮโดรเจลที่สังเคราะห์จากเซลลูโลสอย่าง MCC-g-(AA-co-Am) และ acrylamide/acrylic acid cellulose hydrogels เนื่องจากวัสดุจำพวกไฮโดรเจลเหล่านี้มีหมู่ amide และ carboxylic acid groups ที่สามารถเกิดการจับกับไอออนบวกของโลหะแล้วเกิดการก่อตัวเป็น chelate compounds ได้ อีกทั้งไฮโดรเจลยังเป็นวัสดุที่มีความสามารถในการบวมตัวที่สูงและสามารถดูดซึมน้ำได้ง่าย ดังนั้นจึงส่งผลทำให้ไอออนบวกของโลหะหนักสามารถเกิดการแพร่เข้าไปภายในโครงสร้างได้ง่ายขึ้นนั่นเอง [1, 2] แต่อย่างไรก็ตามความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดนั้นก็ขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายๆ อย่าง เช่น สภาวะที่ทำการทดลอง ขนาดไอออนบวกของโลหะหนักทั้ง ionic radius และ hydrated radius ความหนาแน่นของประจุ (charge density) ตลอดจนลักษณะโครงสร้างของ complex ระหว่างไอออนบวกของโลหะหนักกับหมู่ฟังก์ชันที่เป็นเหมือน active site บนโครงสร้างของเรซินแต่ละชนิด เป็นต้น [4, 59]

อีกปัจจัยหนึ่งที่อาจส่งผลกระทบต่อค่าความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักคือวิธีการเก็บตัวอย่างน้ำเสียหลังจากผ่านการทดลองดูดซับไอออนบวกของโลหะหนัก ซึ่งในความเป็นจริงนั้นควรทำการแยกตะกอนและของแข็ง (เรซินหรือตัวดูดซับ) ออกจากน้ำเสียโดยใช้วิธีการปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่อง centrifuge มากกว่าใช้วิธีการกรองผ่านกระดาษกรองเพื่อหลีกเลี่ยงโอกาสที่อาจเกิดการดูดซับของโลหะหนักไว้บนกระดาษกรองแล้วส่งผลกระทบต่อความแม่นยำของผลการทดลอง โดยจากผลการทดลองเก็บตัวอย่างน้ำเสียด้วยวิธีการที่แตกต่างกันดังแสดงในตารางที่ 4.28 พบว่าการแยกตะกอนของแข็งออกจากน้ำเสียโดยใช้วิธีการปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่อง centrifuge ทำให้มีปริมาณของโลหะหนักเหลืออยู่ในน้ำเสียมากกว่าการแยกผ่านกระดาษกรองหรือทำให้ความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักจำพวกตะกั่ว (Pb^{2+}), แคดเมียม (Cd^{2+}), ทองแดง (Cu^{2+}) และนิกเกิล (Ni^{2+}) บนเรซิน Cell-BPTCD11 มีค่าน้อยกว่าประมาณ 149.5, 171.0, 129.4 และ 110.4 mg/g ตามลำดับนั้นแสดงว่าการใช้วิธีการแยกตะกอนของแข็งออกจากน้ำเสียผ่านกระดาษกรองทำให้มีโลหะหนักถูกดูดซับไว้บนกระดาษกรองประมาณ 17 - 21% ดังนั้นจากผลการทดลองเหล่านี้จึงแสดงให้เห็นว่าวิธีการแยกตะกอนของแข็งออกจากน้ำเสียด้วยวิธีการที่แตกต่างกันนั้นส่งผลกระทบต่อค่าความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักอย่างมีนัยสำคัญ แต่อย่างไรก็ตามถ้ามองในแง่ของการนำไปใช้งานจริงการใช้กระดาษกรองอาจช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียได้มากขึ้น

ตารางที่ 4.28 ความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิด (q_e) บนเรซิน Cell-BPTCD11 เมื่อใช้วิธีการแยกตะกอนของแข็งออกจากน้ำเสียด้วยวิธีการที่แตกต่างกัน

metal cation	q_e (mg/g)		Δq_e (mg/g)	metal adsorption on filter paper (%)
	centrifugation	filtration		
Pb^{2+}	850.4	999.9	149.5	17.6
Cd^{2+}	827.0	998.0	171.0	20.7
Cu^{2+}	758.1	887.5	129.4	17.1
Ni^{2+}	636.8	747.2	110.4	17.3

หมายเหตุ contact time 30 min; resin dosage 0.1 g/L; C_0 100 ppm;
stirring rate 400 rpm; pH 5; room temperature

$$\Delta q_e = q_{e, \text{filtration}} - q_{e, \text{centrifugation}}$$

4.7 การศึกษาการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียของโรงงานผลิตแบตเตอรี่โดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาชนิดที่ดีที่สุด

จากการศึกษาการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักในหัวข้อที่ 4.2 – 4.6 นั้นเป็นการศึกษาโดยใช้ตัวอย่างของน้ำเสียจำลองเป็นสารละลายไอออนโลหะหนักที่เตรียมขึ้น ซึ่งอาจมีความแตกต่างกับน้ำเสียจริงๆ ที่มีการปนเปื้อนของโลหะหนักที่เกิดขึ้นตามโรงงานอุตสาหกรรมต่าง ๆ ดังนั้นในการทดลองหัวข้อที่ 4.7 นี้จึงได้ทำการศึกษาการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียของโรงงานผลิตแบตเตอรี่แห่งหนึ่ง โดยข้อมูลพื้นฐานของน้ำเสียจากโรงงานแบตเตอรี่นี้แสดงดังในตารางที่ 4.29 ซึ่งพบว่าน้ำทิ้งจากการผลิตแบตเตอรี่นี้มีการปนเปื้อนของโลหะหนักจำพวกตะกั่ว (Pb^{2+}) มากที่สุดในปริมาณ 4.370 ppm รองลงมาคือแคดเมียม (Cd^{2+}), ทองแดง (Cu^{2+}) และนิกเกิล (Ni^{2+}) ในปริมาณ 0.910, 0.283 และ 0.110 ppm ตามลำดับ อีกทั้งยังเป็นน้ำเสียที่มี pH ประมาณ 1 ซึ่งถือว่ามีความเป็นกรดแก่อย่างมาก และค่าปริมาณของของแข็งทั้งหมดที่มีอยู่ในน้ำเสียมีสูงถึง 3620 ppm นอกจากนี้ยังพบว่าปริมาณของโลหะหนักจำพวกตะกั่วในน้ำทิ้งของโรงงานผลิตแบตเตอรี่นี้มีค่าที่ใกล้เคียงกับในงานวิจัยอื่นๆ ที่ทำการศึกษเกี่ยวกับการบำบัดตะกั่วออกจากน้ำเสียของอุตสาหกรรมการผลิตแบตเตอรี่ ซึ่งพบว่าโดยทั่วไปนั้นน้ำเสียที่เกิดจากการผลิตแบตเตอรี่จะมีปริมาณของโลหะหนักจำพวกตะกั่วมากสุดในช่วง 2 – 15 ppm และเป็นน้ำเสียที่มีความเป็นกรดแก่ซึ่งมี pH อยู่ในช่วง 1- 3 [73-76] ทั้งนี้โดยปกติแล้วหากน้ำเสียมี pH ต่ำ ๆ หรือมีความเป็นกรดแก่มาก วิธีการหนึ่งที่ทางโรงงานอุตสาหกรรมต่าง ๆ นิยมใช้ในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำทิ้งเหล่านี้คือใช้ปูนขาว ($CaCO_3$) ในการสะเทินให้เป็นด่างแล้วรอให้เกิดการตกตะกอนของโลหะหนักในรูปของแข็งที่เป็น metal carbonate ซึ่งมีข้อดีคือปูนขาวนั้นมีราคาที่ถูก แต่อย่างไรก็ตามก็ยังคงมีไอออนบวกของโลหะหนักหลงเหลืออยู่และไม่สามารถนำปูนขาวที่ผ่านการใช้งานแล้วกลับมาใช้งานซ้ำได้ นั่นหมายความว่าโรงงานอุตสาหกรรมต่าง ๆ มักจะใช้ปูนขาวในการปรับ pH ของน้ำเสียและทำให้โลหะหนักเกิดการตกตะกอนบางส่วนในการบำบัดน้ำเสียขั้นที่ 1 จากนั้นจึงจะใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกมาใช้ในการบำบัดน้ำเสียในขั้นถัดไป ดังนั้นจะเห็นได้ว่าการใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาเข้ามาช่วยในการกำจัดโลหะหนักที่ปนเปื้อนอยู่ในน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมเหล่านี้จึงเป็นการช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสีย เนื่องจากสามารถนำเรซินกลับมาใช้งานซ้ำได้หลายครั้ง มีต้นทุนการผลิตที่ค่อนข้างต่ำและยังเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมอีกด้วย

ตารางที่ 4.29 ข้อมูลพื้นฐานของน้ำเสียจากโรงงานแบตเตอรี่

ข้อมูลพื้นฐาน	ค่า
pH	1
Total dissolved solids, TDS (ppm)	3620
ปริมาณของ Pb^{2+} (ppm)	4.370 ± 0.007
ปริมาณของ Cd^{2+} (ppm)	0.910 ± 0.006
ปริมาณของ Cu^{2+} (ppm)	0.283 ± 0.001
ปริมาณของ Ni^{2+} (ppm)	0.110 ± 0.002

ในการทดลองนี้จึงเลือกใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาชนิดที่ดีที่สุดและสภาวะในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักที่ดีที่สุดที่ทราบจากการทดลองในหัวข้อที่ 4.2 และ 4.3 มาใช้ในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียของโรงงานผลิตแบตเตอรี่แห่งนี้ นั่นคือใช้เรซิน Cell-BPTCD11 ในปริมาณ 0.1 g/L, เวลาในการแลกเปลี่ยนไอออน (contact time) เท่ากับ 30 นาที, pH เท่ากับ 5, อัตราการกวน 400 rpm และทำการทดลองที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นทำการวัดปริมาณของโลหะหนักที่เหลือในน้ำเสียโดยใช้เทคนิค Inductively coupled plasma spectrometry (ICP) แล้วเปรียบเทียบกับค่าการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักทั้งสี่ชนิดนี้ในน้ำเสียที่ไม่ได้มีการปรับ pH ก่อนทำการทดลอง ซึ่งเมื่อนำค่าปริมาณของโลหะหนักที่เหลือในน้ำเสียจากโรงงานแบตเตอรี่นี้ไปคำนวณหาร้อยละของประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของโลหะแต่ละชนิด (%removal efficiency) จะได้ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 4.30 และรูปที่ 4.35 ตามลำดับ ซึ่งเห็นได้อย่างชัดเจนว่าเมื่อน้ำเสียจากโรงงานแบตเตอรี่มี pH เท่ากับ 1 ส่งผลทำให้เรซิน Cell-BPTCD11 มีประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักทั้งสี่ชนิดนี้ที่ไม่สูงมากนัก โดยสามารถดูดซับไอออนบวกของแคดเมียม (Cd^{2+}) ได้มากที่สุดประมาณ 89.89 % รองลงมาคือทองแดง (Cu^{2+}), นิกเกิล (Ni^{2+}) และตะกั่ว (Pb^{2+}) ในปริมาณ 45.76, 29.19 และ 13.73 % ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าหลังทำการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดออกจากน้ำเสียแล้วทำให้เหลือไอออนบวกของ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Ni^{2+} ในปริมาณ 3.770, 0.092, 0.154 และ 0.078 ppm ตามลำดับ ในขณะที่ปริมาณของโลหะหนักจำพวก Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Ni^{2+} ตามมาตรฐานที่สามารถปล่อยสู่สิ่งแวดล้อมได้นั้นกำหนดให้มีปริมาณที่ไม่เกิน 0.20, 0.03, 2.00 และ 1.00 ppm ตามลำดับ ซึ่งจากผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าปริมาณของโลหะหนักจำพวก Pb^{2+} และ Cd^{2+} ที่เหลืออยู่ในน้ำเสียนั้นมีค่ามากกว่าปริมาณของโลหะหนักตามมาตรฐานที่สามารถปล่อยสู่

สิ่งแวดล้อมได้ เท่ากับ 3.57 และ 0.062 ppm ตามลำดับ ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากที่ pH ต่ำ ๆ หรือเมื่อน้ำเสียมีความเป็นกรดสูงนั้นจะมีปริมาณของ hydrogen ions (H^+) ที่ค่อนข้างสูง ดังนั้นจึงส่งผลทำให้การเกิดคีเลตระหว่างเรซินกับไอออนบวกของโลหะหนักนั้นเกิดการแข่งขันกับการดูดซับ hydrogen ions [2, 5, 6, 43] นอกจากนี้ค่า pH ของน้ำเสียที่แตกต่างกันยังส่งผลต่อการเกิดกระบวนการ protonation ของหมู่ฟังก์ชันที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งสำหรับเรซิน Cell-BPTCD11 นั้นเมื่ออยู่ในน้ำเสียที่มี pH ต่ำ ๆ จะทำให้หมู่ carboxylate ($-COO^-$) ที่เป็นเหมือนตำแหน่งที่ว่องไวต่อการดูดซับ (adsorption sites) บนเรซินถูก protonated ด้วย H^+ แล้วเปลี่ยนเป็นหมู่ carboxyl ($-COOH$) ซึ่งมีความว่องไวหรือมีประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนบวกของโลหะหนักได้ต่ำกว่าหมู่ carboxylate ($-COO^-$) อิสระที่จับอยู่กับ Na^+ ทั้งนี้การที่มีโปรตอน (H^+) อยู่จำนวนมากในน้ำเสียยังอาจทำให้พื้นผิวของตัวดูดซับหรือเรซินมีประจุบวกล้อมรอบ จึงทำให้ลดความเสถียรและจำนวนการเกิดแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต (electrostatic interactions) ระหว่างเรซินกับไอออนบวกของโลหะหนัก นั่นคือเกิดแรงผลักกันระหว่างพื้นผิวของเรซินที่แสดงประจุบวกกับไอออนบวกของโลหะหนักที่อยู่ในน้ำเสียจึงทำให้เรซินดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักได้น้อยลง [1, 2, 6, 65] ยิ่งไปกว่านั้นเมื่อน้ำเสียมี pH ที่ต่ำยังส่งผลทำให้ความสามารถในการบวมตัวของเรซินนั้นลดลงด้วย จึงทำให้ไอออนบวกของโลหะหนักเคลื่อนที่ไปภายในเรซินได้น้อย ดังนั้นความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักจึงต่ำเมื่อน้ำเสียมี pH ที่ต่ำนั่นเอง [2] ซึ่งผลการทดลองนี้มีความสอดคล้องกับการใช้เรซิน Cell-BPTCD11 ในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียจำลองที่เตรียมขึ้นดังที่ได้กล่าวถึงไปแล้วในหัวข้อที่ 4.3.5

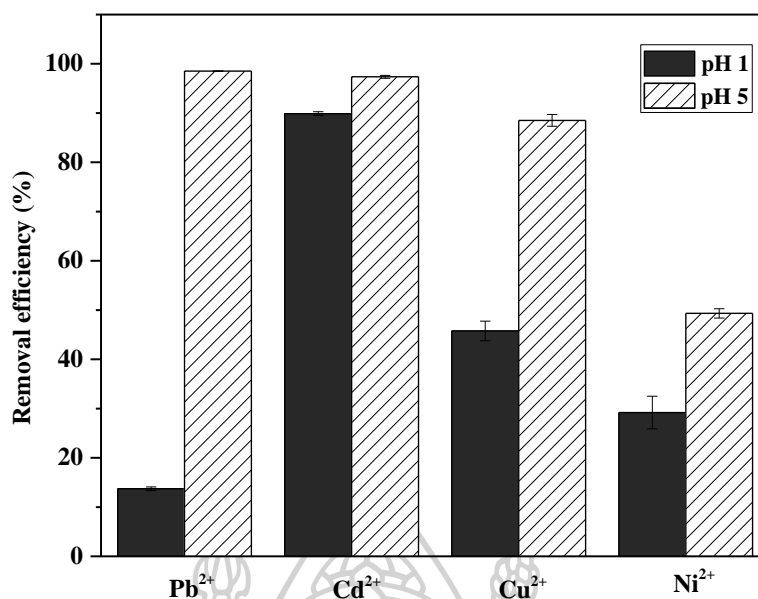
ในขณะที่หากทำการทดลองโดยการปรับ pH ของน้ำเสียจากโรงงานแบตเตอรี่ให้อยู่ที่ประมาณ 5 พบว่าเรซิน Cell-BPTCD11 มีประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักทั้งสิ้นชนิดนี้ได้ดีมากขึ้น โดยที่สามารถดูดซับไอออนบวกของตะกั่ว (Pb^{2+}) ได้มากที่สุดประมาณ 98.52% รองลงมาคือแคดเมียม (Cd^{2+}), ทองแดง (Cu^{2+}) และนิกเกิล (Ni^{2+}) ในปริมาณ 97.36, 88.52 และ 49.32 % ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าปริมาณของโลหะหนักทั้งสิ้นชนิดนี้ที่เหลืออยู่ในน้ำเสียมีค่าเท่ากับ 0.065, 0.024, 0.033 และ 0.056 ppm ตามลำดับ ซึ่งเห็นได้อย่างชัดเจนว่ามีค่าน้อยกว่าปริมาณของโลหะหนักตามมาตรฐานที่สามารถปล่อยสู่สิ่งแวดล้อมได้ อีกทั้ง pH ของน้ำเสียนี้อยู่เท่ากับ 5 ซึ่งอยู่ในช่วง pH ของน้ำเสียที่สามารถปล่อยสู่สิ่งแวดล้อมได้ในช่วง 5 -9 [73] นั้นแสดงให้เห็นว่าที่สภาวะการดูดซับนี้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลล์ลอสในผักตบชวาชนิด Cell-BPTCD11 สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการกำจัดโลหะหนักที่มีการปนเปื้อนอยู่ในน้ำเสียหรือน้ำทิ้ง

จากโรงงานอุตสาหกรรมได้จริง นอกจากนี้เมื่อพิจารณาความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดในหน่วยมิลลิโมลต่อกรัมเรซิน (mmol/g) พบว่าเรซิน Cell-BPTCD11 สามารถดูดซับไอออนบวกของตะกั่ว (Pb^{2+}), แคดเมียม (Cd^{2+}), ทองแดง (Cu^{2+}) และนิกเกิล (Ni^{2+}) ได้เท่ากับ 0.2078, 0.0788, 0.0393 และ 0.0092 mmol/g นั้นหมายความว่าเรซิน Cell-BPTCD11 สามารถดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักทั้งสี่ชนิดนี้ออกจากน้ำเสียของโรงงานแบตเตอรี่ได้ทั้งหมด 0.3351 mmol/g ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณของหมู่คาร์บอกซิลอิสระ ($-COOH$) ที่คำนวณได้จากการไทเทรตแบบย้อนกลับที่พบว่าเรซิน Cell-BPTCD11 มีปริมาณหมู่ $-COOH$ อิสระเท่ากับ 2.29 mmol/g ซึ่งบริเวณนี้ถือได้ว่าเป็นตำแหน่ง active site ของการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนัก นั้นแสดงให้เห็นว่าตำแหน่งที่เป็น active site นี้ถูกใช้ไปเพียงประมาณ 14.63% และยังมีตำแหน่ง active site ที่เหลืออยู่อีกประมาณ 85.37% ซึ่งการที่มีตำแหน่งของ active site เหล่านี้เหลืออยู่เป็นผลมาจากในน้ำเสียของโรงงานผลิตแบตเตอรี่นี้มีปริมาณของโลหะหนักอยู่น้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณของหมู่ active site ที่ทำหน้าที่ในการแลกเปลี่ยนไอออนและฟอร์มคีเลตกับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิด

ตารางที่ 4.30 ปริมาณของโลหะหนักที่เหลือในน้ำเสียและร้อยละของประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียของโรงงานแบตเตอรี่โดยใช้เรซิน Cell-BPTCD11

Metal ions	ปริมาณของโลหะหนักตามมาตรฐานที่สามารถปล่อยสู่สิ่งแวดล้อมได้ (ppm)	ปริมาณของโลหะหนักที่เหลือในน้ำเสีย (ppm)		Removal efficiency (%)	
		pH 1	pH 5	pH 1	pH 5
Pb^{2+}	≤ 0.20	3.770 ± 0.010	0.065 ± 0.002	13.73 ± 0.37	98.52 ± 0.05
		0.092 ± 0.004	0.024 ± 0.003	89.89 ± 0.40	97.36 ± 0.29
Cd^{2+}	≤ 0.03	0.154 ± 0.006	0.033 ± 0.004	45.76 ± 1.98	88.52 ± 1.19
		0.078 ± 0.002	0.056 ± 0.002	29.19 ± 3.31	49.32 ± 0.96
Ni^{2+}	≤ 1.00	0.078 ± 0.002	0.056 ± 0.002	29.19 ± 3.31	49.32 ± 0.96

หมายเหตุ contact time 30 min; resin dosage 0.1 g/L; stirring rate 400 rpm; pH 5; room temperature



รูปที่ 4.35 ร้อยละของประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนัก
ออกจากน้ำเสียของโรงงานแบตเตอรี่ (contact time 30 min; resin dosage 0.1 g/L;
stirring rate 400 rpm; pH 5; room temperature)

สิ่งหนึ่งที่เป็นความแตกต่างระหว่างน้ำเสียที่จำลองขึ้นให้อยู่ในรูปของสารละลายโลหะหนักกับน้ำเสียจริงๆ คือในน้ำเสียจริงนั้นมักจะมีการปนเปื้อนของโลหะหนักหลายชนิดอยู่ด้วยกัน ดังนั้นปัจจัยหนึ่งที่จะส่งผลกระทบต่อความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักคือความสามารถในการเลือกสรร (selectivity) ของเรซิน ซึ่งในที่นี้จะเห็นได้ว่าเรซิน Cell-BPTCD11 มีความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียของโรงงานแบตเตอรี่เรียงลำดับจากมากไปน้อย ได้ดังต่อไปนี้ ตะกั่ว (Pb²⁺) > แคดเมียม (Cd²⁺) > ทองแดง (Cu²⁺) > นิกเกิล (Ni²⁺) ซึ่งจากผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นได้ว่าน้ำหนักอะตอม (atomic molar mass), รัศมีไอออน (ionic radius) และความหนาแน่นของประจุ (charge density) ที่แตกต่างกันโลหะหนักแต่ละชนิดนั้นเป็นปัจจัยหลัก (dominate factor) ที่ส่งผลกระทบต่อความสามารถในการเลือกสรร (selectivity) และความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดออกจากน้ำเสียที่มีการผสมกันของไอออนโลหะหนักหลายชนิด ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาในหัวข้อที่ 4.2.2 นอกจากนี้ความสามารถในการเลือกสรรนั้นยังอาจขึ้นอยู่กับปัจจัยอื่น ๆ ร่วมด้วย เช่น pH ของน้ำเสีย และลักษณะโครงสร้างของ complex ระหว่างไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดกับหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวต่อการดูดซับ (active site) บนโครงสร้างของเรซิน เป็นต้น

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ได้ทำศึกษาการเตรียมเซลลูโลสจากผักตบชวาแล้วนำไปสังเคราะห์เป็นเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก (cellulose-based cation exchange resins) ผ่านปฏิกิริยา esterification โดยใช้สารตั้งต้นเซลลูโลสจากผักตบชวาเป็นเมททริกซ์ และใช้ตัวทำปฏิกิริยาเป็นสารคีเลตที่มีโครงสร้างทางเคมีที่แตกต่างกัน 3 ชนิด ได้แก่ Phthaloyl chloride (PTC), Pyromellitic Dianhydride (PMDA) และ 3,3',4,4' - Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BPTCD) โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างหน่วยกลูโคสในเซลลูโลสจากผักตบชวาต่อสารคีเลตเป็น 1:1 และ 1:3 จากนั้นนำเรซินที่สังเคราะห์ได้เหล่านี้ไปทำการพิสูจน์เอกลักษณ์และศึกษาสมบัติทางกายภาพ-เคมีก่อนที่จะนำไปใช้ในการทดลองการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียจำลอง โดยจากผลการวิจัยสามารถยืนยันได้ว่าเซลลูโลสจากผักตบชวาเกิดปฏิกิริยา esterification กับสารคีเลตอย่าง PTC, PMDA และ BPTCD ขึ้นจริง

จากการศึกษาผลของชนิดเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาต่อความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักจำพวกตะกั่ว (Pb^{2+}), แคดเมียม (Cd^{2+}), ทองแดง (Cu^{2+}) และ นิกเกิล (Ni^{2+}) ออกจากน้ำเสียจำลองที่เป็นระบบ single-metal aqueous solution และ multi-metal aqueous solution พบว่า เรซิน Cell-BPTCD มีความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะทั้งสี่ชนิดนี้มากที่สุด รองลงมาคือเรซิน Cell-PMDA และเรซิน Cell-PTC ตามลำดับ โดยเรซิน Cell-PTC และ Cell-PMDA นั้นเมื่อปริมาณของสารคีเลตเพิ่มขึ้นจาก 1 โมลเป็น 3 โมลส่งผลทำให้ความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดเพิ่มขึ้น ในขณะที่เรซิน Cell-BPTCD นั้น เมื่อปริมาณของสารคีเลตเพิ่มขึ้นจาก 1 โมล (Cell-BPTCD11) เป็น 3 โมล ส่งผลทำให้ความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดนั้นลดลง ดังนั้น Cell-BPTCD11 เป็นเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกที่เหมาะสม หรือ ดีที่สุดสำหรับนำมาใช้ในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักทั้ง 4 ชนิดนี้ออกจากน้ำเสีย เนื่องจาก เรซิน Cell-BPTCD11 มีความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดได้มากที่สุด ในปริมาณที่มากกว่า 90 mg/g อีกทั้ง สารคีเลต BPTCD นั้นมีราคาที่ถูกที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับสารคีเลตอีกสองชนิด

จากการศึกษาอิทธิพลของปัจจัยต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียจำลองโดยใช้เรซิน Cell-BPTCD11 สามารถพิสูจน์ได้ว่าเวลาที่ใช้ในการ

แลกเปลี่ยนไอออน ปริมาณเรซิน ความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนัก อัตราเร็วในการกวน และ pH ของสารละลายเป็นปัจจัยที่ส่งผลอย่างมากต่อการแลกเปลี่ยนไอออน โดยพบว่า สภาวะในการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักที่ดีที่สุด คือ ใช้เวลาในการแลกเปลี่ยนไอออนเท่ากับ 30 นาที ปริมาณเรซินเท่ากับ 0.1 g/L ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายโลหะหนัก เท่ากับ 100 ppm อัตราเร็วในการกวน 400 rpm, pH ของสารละลายเท่ากับ 5 และ ทำการทดลองการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดที่อุณหภูมิห้อง

จากการศึกษากลไกการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักทั้งสี่ชนิดนั้นบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาชนิด Cell-BPTCD11 ด้วยจลนพลศาสตร์การดูดจับ (Adsorption kinetic) และ ไอโซเทอร์มการดูดจับ (Adsorption isotherm) พบว่า กระบวนการดูดจับนี้มีความสอดคล้องกับแบบจำลองสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาเทียมอันดับที่สอง (pseudo-second-order model) และแบบจำลองไอโซเทอร์มของแลงก์เมียร์ (Langmuir isotherm model) มากที่สุด ดังนั้น จึงสันนิษฐานได้ว่ากลไกการดูดจับหลักที่เกิดขึ้นเป็นการดูดจับที่เกิดจากแรงทางเคมี (chemisorption) และเป็นการดูดจับแบบชั้นเดียว (monolayer adsorption)

จากการนำเรซิน Cell-BPTCD11 ที่ผ่านการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักแล้วมาทำการฟื้นฟูสภาพด้วยกรด HCl แล้วนำเรซินกลับมาใช้งานซ้ำจำนวน 3 ครั้ง พบว่าเมื่อนำเรซินกลับมาใช้งานซ้ำในจำนวนครั้งที่มากขึ้นส่งผลทำให้ร้อยละของประสิทธิภาพในการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักทั้งสี่ชนิดนี้ลดลงแต่ยังคงมีค่าที่สูงมากกว่า 65% นั้นแสดงให้เห็นว่าเรซิน Cell-BPTCD11 มีความสามารถในการนำกลับมาใช้ซ้ำ (reusability) ที่ดี

จากการใช้เรซิน Cell-BPTCD11 ในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียของโรงงานผลิตแบตเตอรี่แห่งหนึ่งที่สภาวะการดูดจับไอออนบวกของโลหะหนักที่ดีที่สุด พบว่าเรซิน Cell-BPTCD11 สามารถกำจัดไอออนบวกของตะกั่ว (Pb^{2+}) แคดเมียม (Cd^{2+}), ทองแดง (Cu^{2+}) และ นิกเกิล (Ni^{2+}) ออกจากน้ำเสียของโรงงานแบตเตอรี่ได้สูงถึง 98.52, 97.36, 88.52 และ 49.32 % ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าปริมาณของโลหะหนักทั้งสี่ชนิดนี้ที่เหลืออยู่ในน้ำเสียนั้นน้อยกว่าปริมาณของโลหะหนักตามมาตรฐานที่สามารถปล่อยลงสู่สิ่งแวดล้อมได้ นั้นแสดงให้เห็นว่าที่สภาวะการดูดจับนี้สามารถนำเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาชนิด Cell-BPTCD11 มาประยุกต์ใช้ในการกำจัดโลหะหนักที่มีการปนเปื้อนอยู่ในน้ำเสียหรือน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมได้จริง อีกทั้งเรซินนี้ยังมีข้อดีคือมีความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมและมีต้นทุนในการผลิตที่ค่อนข้างต่ำ

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1. ในการสังเคราะห์เรซินแลกเปลี่ยนไอออนที่มีพื้นฐานมาจากเซลลูโลสนั้นอาจเลือกใช้วัสดุชีวมวลหรือวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรอื่น ๆ ที่มีน้ำหนักแห้งและองค์ประกอบที่เป็นเซลลูโลสที่มากกว่าผักตบชวามาใช้เป็นสารตั้งต้นเพื่อทำให้เกิดความคุ้มค่าในการนำมาใช้งานมากขึ้น เนื่องจากโดยปกติผักตบชวาสด 100 kg หลังจากทำการตากให้แห้งจะมีน้ำหนักเหลือประมาณ 5 kg ซึ่งคิดเป็น 5% ของน้ำหนักทั้งหมด นอกจากนี้ยังพบว่าผักตบชวาแห้งมีองค์ประกอบที่เป็นเซลลูโลสเพียงประมาณ 30%

5.2.2 หลังจากทำการเตรียมเซลลูโลสจากวัสดุชีวมวลผ่านกระบวนการ alkaline treatment ควรทำการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีที่เหลือด้วยเทคนิคที่วัดในเชิงปริมาณเพื่อพิสูจน์ว่าสารที่เตรียมได้เป็นเซลลูโลสทั้งหมดหรือไม่

5.2.3 เรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวาที่สังเคราะห์ขึ้นนี้เป็นเรซินที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนประจุบวก (cation exchange resin) ซึ่งสามารถดูดซับได้เฉพาะไอออนบวกเท่านั้น แต่ในความเป็นจริงแล้วน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมส่วนใหญ่จะมีการปนเปื้อนของทั้งไอออนบวกและไอออนลบปะปนกันอยู่ ดังนั้นจึงควรพัฒนาเรซินสังเคราะห์ที่สามารถแลกเปลี่ยนได้ทั้งไอออนบวกและไอออนลบภายในตัวเดียวกัน เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดสิ่งที่เป็นพิษปนเปื้อนในน้ำเสียให้ได้ดียิ่งขึ้น

5.2.4 ในการศึกษาเกี่ยวกับการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของโลหะหนักนั้นควรนำโลหะหนักหลายๆชนิดมาผสมกันให้มากกว่านี้เพื่อจำลองให้มีความคล้ายคลึงกับน้ำเสียจริงหรือน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมต่าง ๆ มากที่สุด ซึ่งจะทำให้ทราบถึงความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของเรซินที่มีต่อไอออนบวกของโลหะหนักชนิดต่าง ๆ และยังเป็นประโยชน์ต่อการบำบัดน้ำเสียที่มีการปนเปื้อนของโลหะหนักหลายชนิดได้

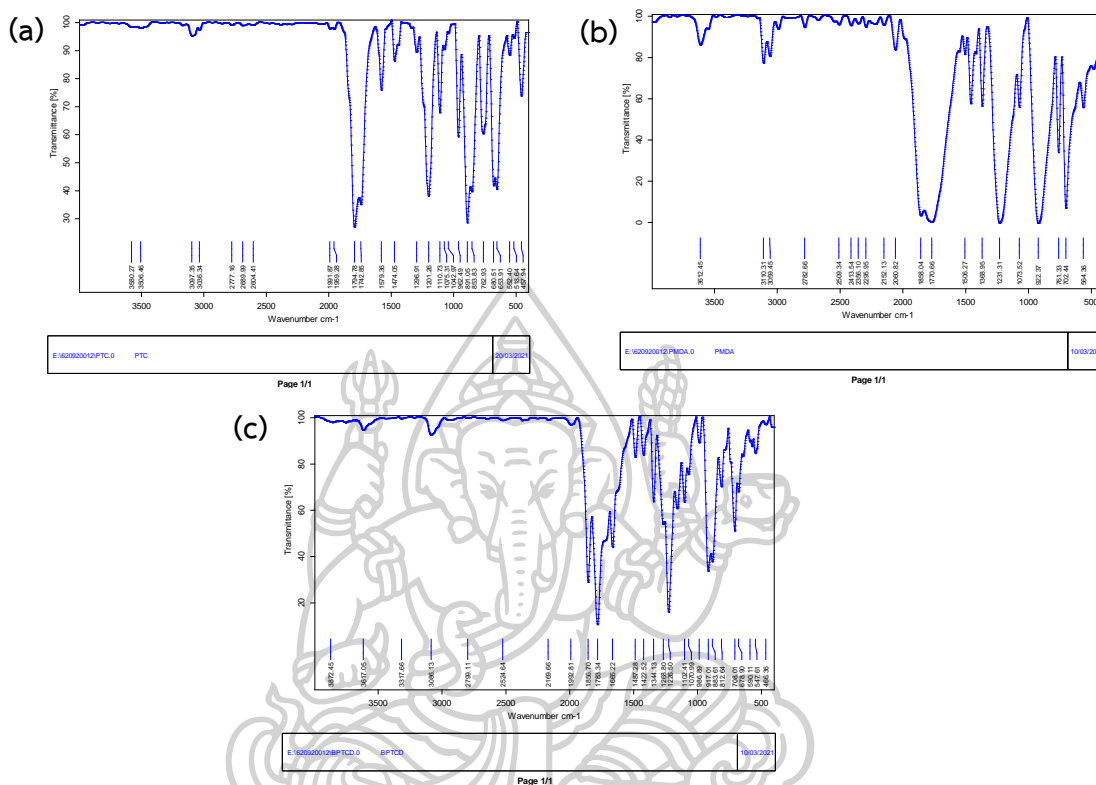
5.2.5 สำหรับวิธีการเก็บตัวอย่างน้ำเสียหลังจากผ่านการทดลองดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแล้วควรทำการแยกตะกอนและของแข็ง (เรซินหรือตัวดูดซับ) ออกจากน้ำเสียโดยใช้วิธีการปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่อง centrifuge มากกว่าใช้วิธีการกรองผ่านกระดาษกรองเพื่อหลีกเลี่ยงโอกาสที่อาจเกิดการดูดซับของโลหะหนักไว้บนกระดาษกรอง

5.2.6 ควรทำการศึกษาแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์และไอโซเทอร์มของการดูดซับอื่น ๆ เพิ่มเติม แล้วนำมาเปรียบเทียบกับงานวิจัยนี้เพื่อเป็นแนวทางเลือกของการศึกษาวิจัยต่อไป

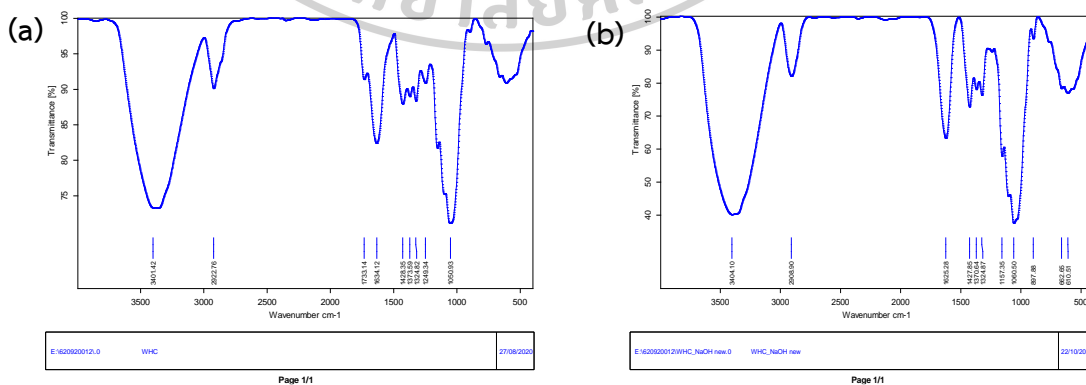


ภาคผนวก ก. ข้อมูลที่ได้จากการทดลอง

1. การวิเคราะห์โครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันของสารตัวอย่างด้วยเทคนิค FTIR

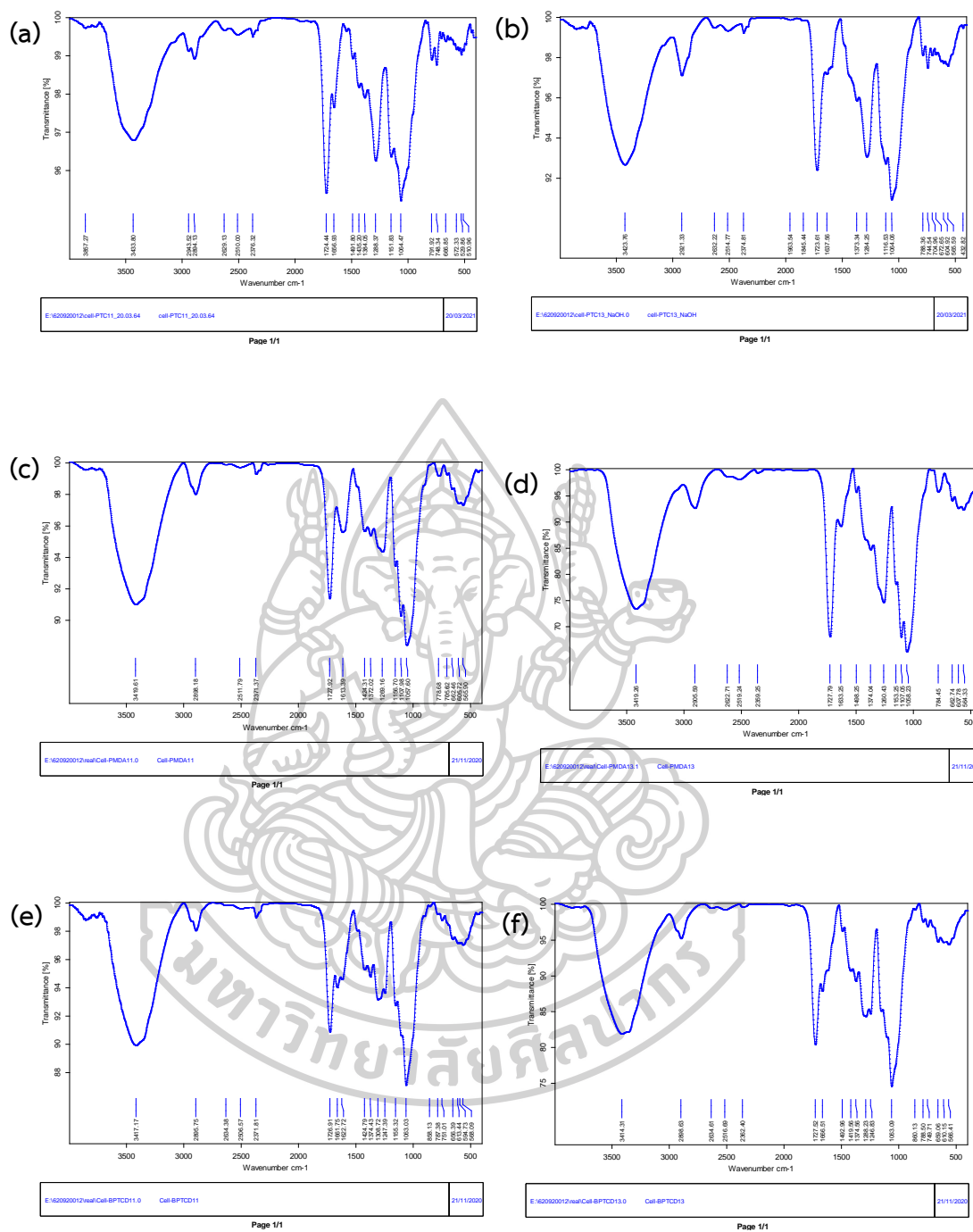


รูปที่ ก.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของสารคีเลต (chelating agent) แต่ละชนิด (a) Phthaloyl chloride (PTC), (b) Pyromellitic dianhydride (PMDA) และ (c) 3,3',4,4'-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BPTCD)



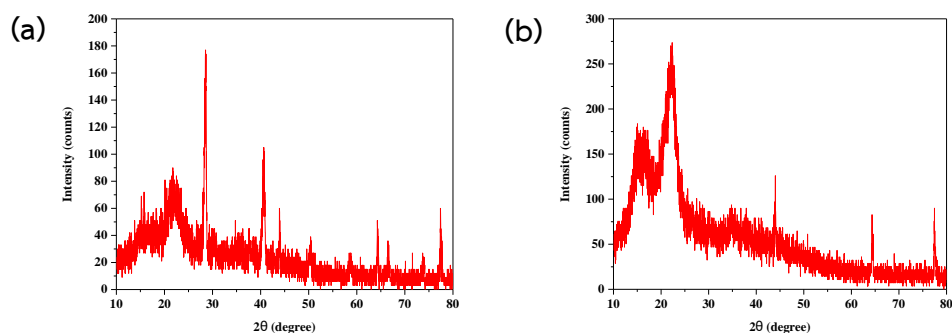
รูปที่ ก.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของผักตบชวา

(a) ก่อนแช่ในสารละลาย NaOH และ (b) หลังแช่ในสารละลาย NaOH

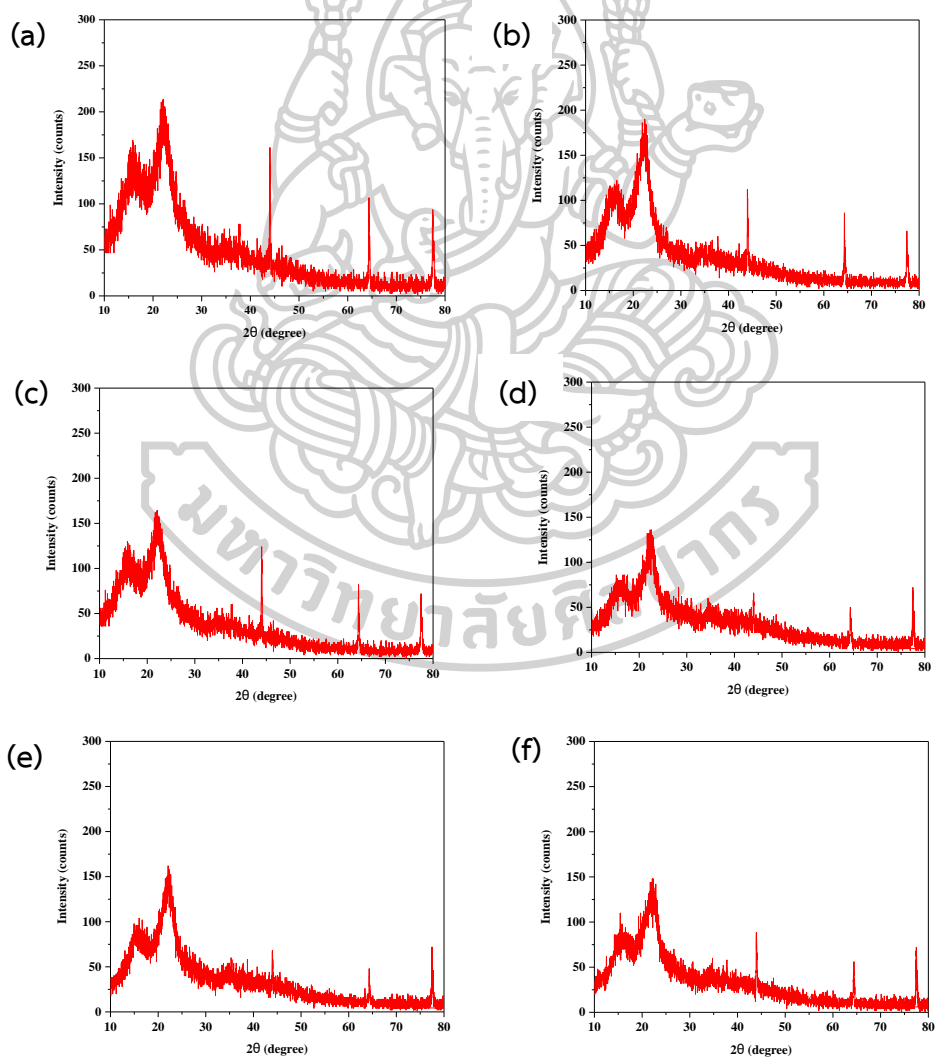


รูปที่ ก.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก จากเซลลูโลสในผักตบชวาแต่ละชนิด (a) Cell-PTC11, (b) Cell-PTC13, (c) Cell-PMDA11, (d) Cell-PMDA13, (e) Cell-BPTCD11 และ (f) Cell-BPTCD13

2. การศึกษาความเป็นผลึกของของสารตัวอย่างด้วยเทคนิค XRD



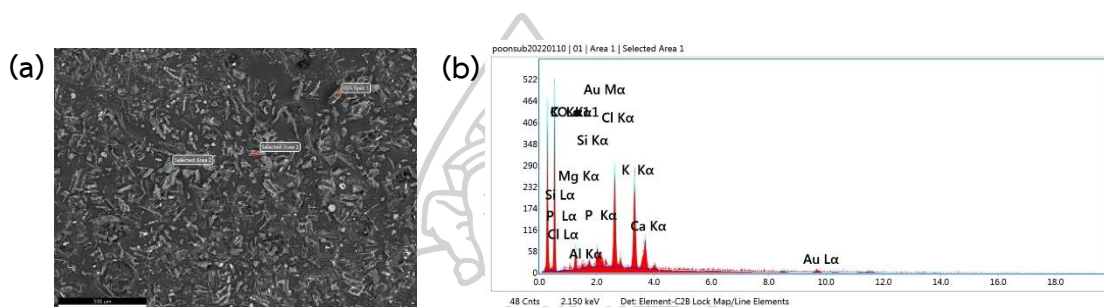
รูปที่ 4.4 XRD pattern ของผักตบชวา (a) ก่อนแช่ในสารละลาย NaOH และ (b) หลังแช่ในสารละลาย NaOH



รูปที่ 5.5 XRD pattern ของของเรซินแลกเปลี่ยนไออนบวกแต่ละชนิด (a) Cell-PTC11, (b) Cell-PTC13, (c) Cell-PMDA11, (d) Cell-PMDA13, (e) Cell-BPTCD11 และ (f) Cell-BPTCD13

3. การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาและการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของสารตัวอย่างด้วยเทคนิค SEM-EDS

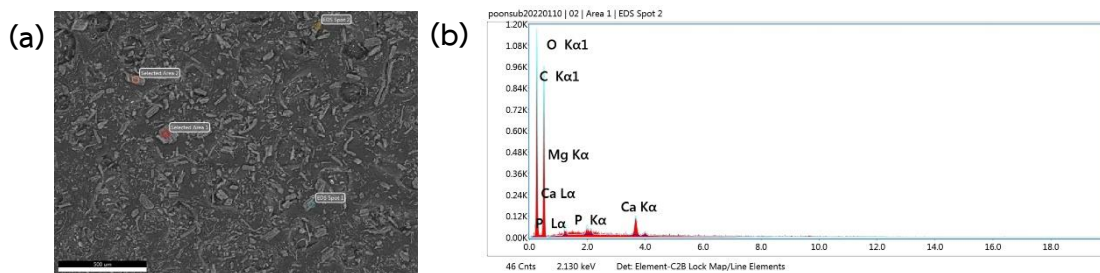
การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของสารตัวอย่าง ทำได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy; SEM) ที่กำลังขยายต่าง ๆ ซึ่งทำให้สามารถใช้วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของวัสดุ ขนาด และรูปร่างต่าง ๆ นอกจากนี้เมื่อเชื่อมต่อเข้ากับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-ray Spectrometer; EDS or EDX) จะช่วยในการวิเคราะห์หาชนิด ปริมาณ และการกระจายตัวขององค์ประกอบธาตุของวัสดุ



รูปที่ ก.6 (a) ลักษณะทางสัณฐานวิทยา และ (b) EDS spectrum ของผงผักตบชวา

ตารางที่ ก.1 ธาตุองค์ประกอบของผงผักตบชวา

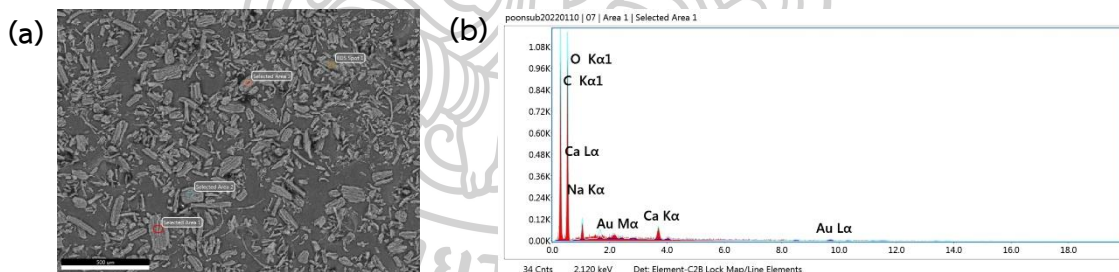
ธาตุ (element)	Weight%	Atomic%	Net Int.	Error%
C	37.93	48.93	136.96	9.99
O	46.24	44.79	171.33	11.27
Mg	1.65	1.05	25.80	14.92
Al	0.40	0.23	8.96	29.05
Si	0.33	0.18	10.46	25.52
P	0.78	0.39	24.70	15.24
Cl	4.18	1.83	145.19	5.19
K	4.42	1.75	141.48	5.01
Ca	1.71	0.66	48.17	9.34
Au	2.36	0.19	11.39	30.65



รูปที่ ก.7 (a) ลักษณะทางสัณฐานวิทยา และ (b) EDS spectrum ของเซลลูโลส
ที่เตรียมได้จากผักตบชวา ผ่านกระบวนการ alkaline treatment

ตารางที่ ก.2 ธาตุองค์ประกอบของเซลลูโลสที่เตรียมได้จากผักตบชวา

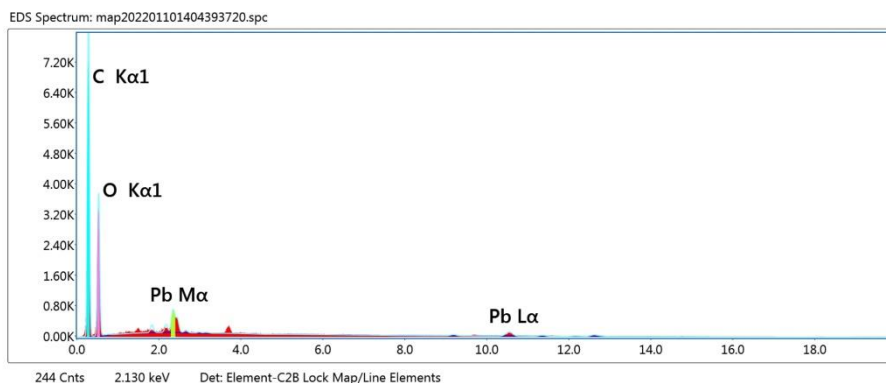
ธาตุ (element)	Weight%	Atomic%	Net Int.	Error%
C	44.14	51.91	354.66	6.90
O	53.01	46.81	317.97	10.43
Mg	0.97	0.56	21.19	15.83
P	0.51	0.23	23.68	9.78
Ca	1.37	0.48	62.98	7.35



รูปที่ ก.8 (a) ลักษณะทางสัณฐานวิทยา และ (b) EDS spectrum ของเรซิน Cell-BPTCD11

ตารางที่ ก.3 ธาตุองค์ประกอบของเรซิน Cell-BPTCD11

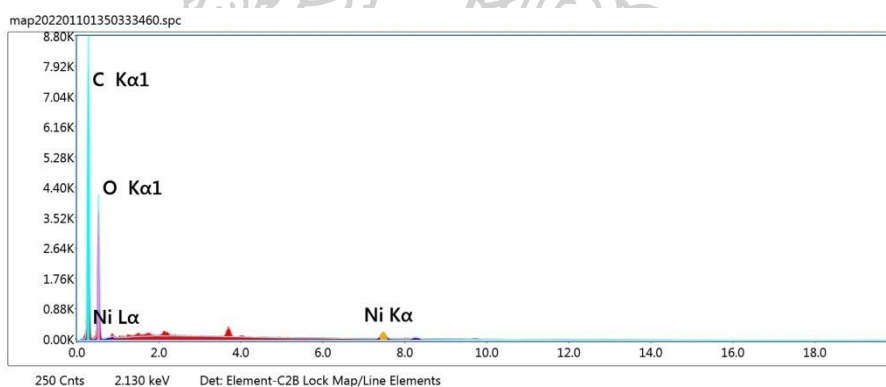
ธาตุ (element)	Weight%	Atomic%	Net Int.	Error%
C	41.76	49.76	375.13	7.03
O	53.27	47.65	387.99	10.21
Na	3.62	2.26	42.38	13.89
Au	0.51	0.04	12.42	29.61
Ca	0.84	0.30	41.78	9.33



รูปที่ ก.9 EDS spectrum ของเรซิน Cell-BPTCD11
 หลังผ่านการดูดซับไอออนบวกของ Pb^{2+} จากน้ำเสียตัวอย่าง

ตารางที่ ก.4 ธาตุองค์ประกอบของเรซิน Cell-BPTCD11 หลังผ่านการดูดซับไอออนบวกของ Pb^{2+} จากน้ำเสียตัวอย่าง

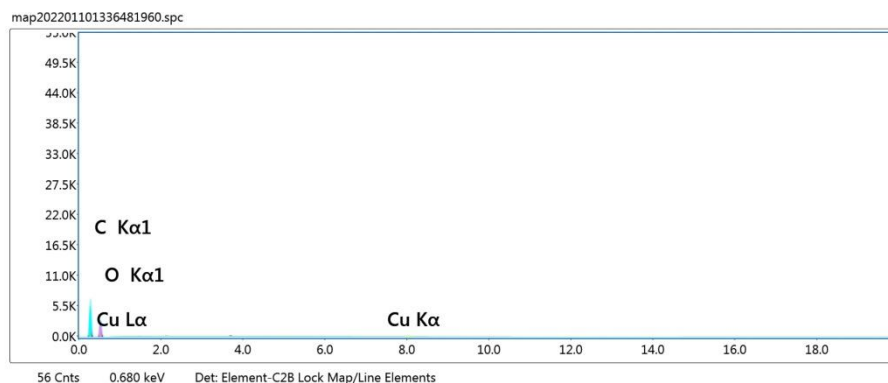
ธาตุ (element)	Weight%	Atomic%	Net Int.	Error%
C	52.59	60.87	309.27	5.31
O	44.82	38.95	150.47	9.98
Pb	2.59	0.17	35.36	12.15



รูปที่ ก.10 EDS spectrum ของเรซิน Cell-BPTCD11
 หลังผ่านการดูดซับไอออนบวกของ Ni^{2+} จากน้ำเสียตัวอย่าง

ตารางที่ ก.5 ธาตุองค์ประกอบของเรซิน Cell-BPTCD11 หลังผ่านการดูดซับไอออนบวกของ Ni^{2+} จากน้ำเสียตัวอย่าง

ธาตุ (element)	Weight%	Atomic%	Net Int.	Error%
C	53.50	60.84	343.32	5.34
O	45.65	38.97	169.42	9.95
Ni	0.85	0.20	19.22	7.53

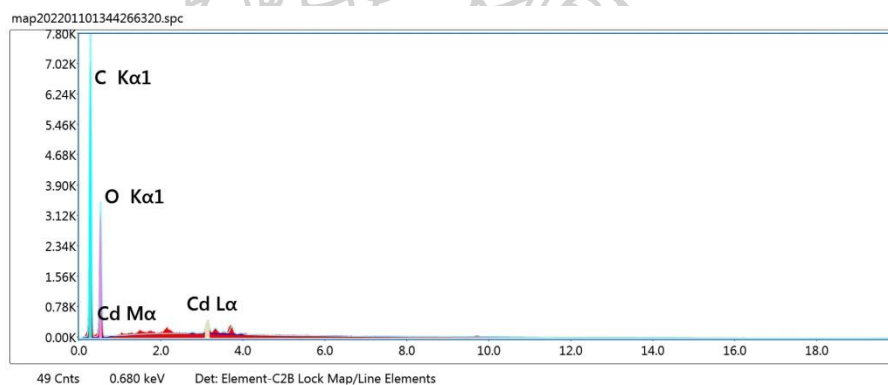


รูปที่ ก.11 EDS spectrum ของเรซิน Cell-BPTCD11

หลังผ่านการดูดซับไอออนบวกของ Cu^{2+} จากน้ำเสียตัวอย่าง

ตารางที่ ก.6 ธาตุองค์ประกอบของเรซิน Cell-BPTCD11 หลังผ่านการดูดซับไอออนบวกของ Cu^{2+} จากน้ำเสียตัวอย่าง

ธาตุ (element)	Weight%	Atomic%	Net Int.	Error%
C	53.46	60.86	241.31	5.44
O	45.56	38.93	119.22	10.08
Cu	0.98	0.21	13.90	9.09

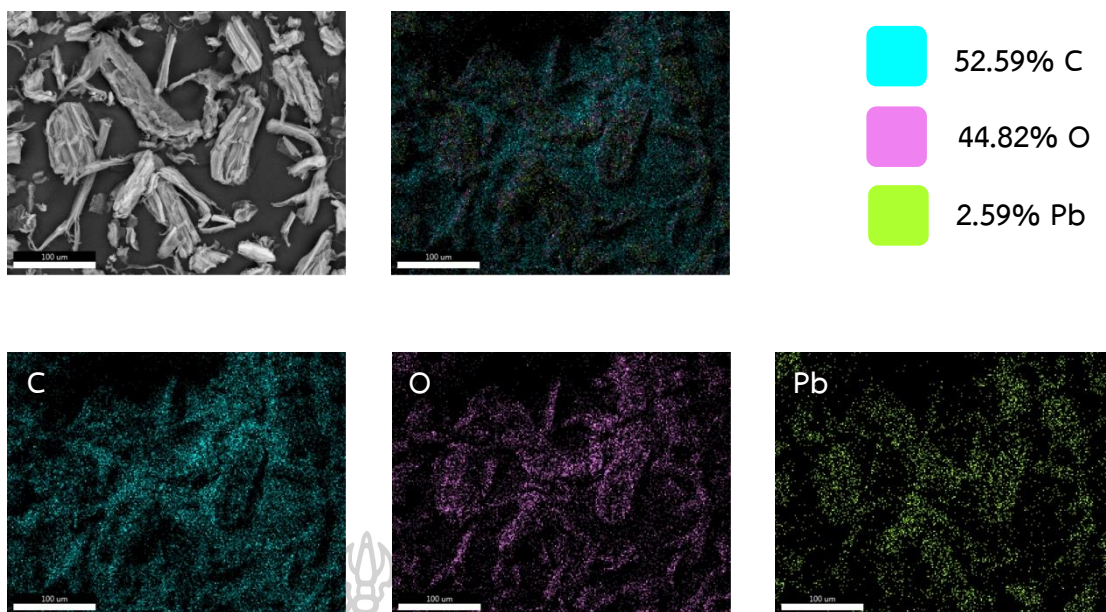


รูปที่ ก.12 EDS spectrum ของเรซิน Cell-BPTCD11

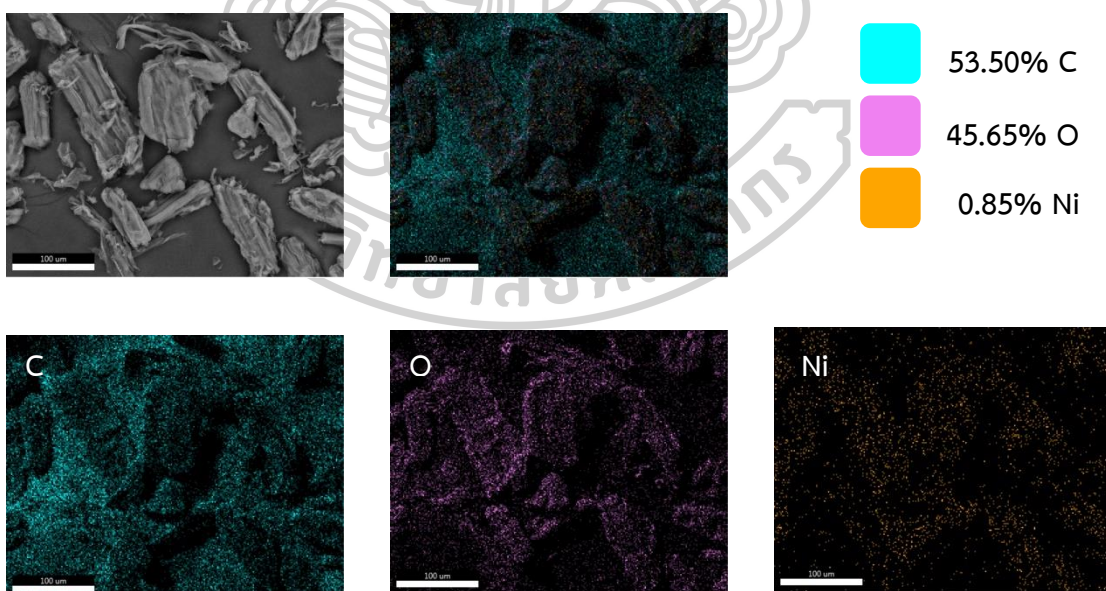
หลังผ่านการดูดซับไอออนบวกของ Cd^{2+} จากน้ำเสียตัวอย่าง

ตารางที่ ก.7 ธาตุองค์ประกอบของเรซิน Cell-BPTCD11 หลังผ่านการดูดซับไอออนบวกของ Cd^{2+} จากน้ำเสียตัวอย่าง

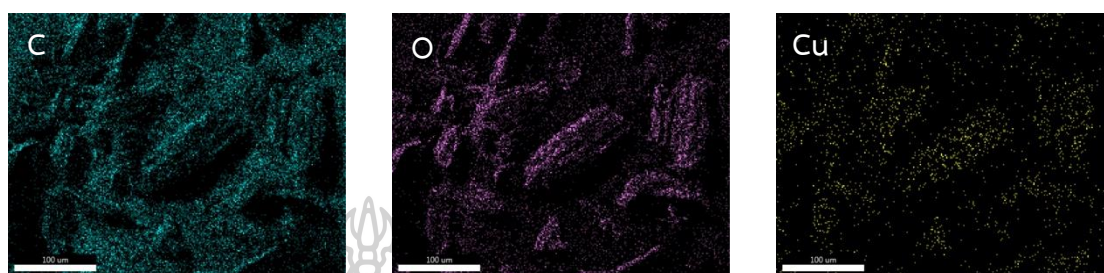
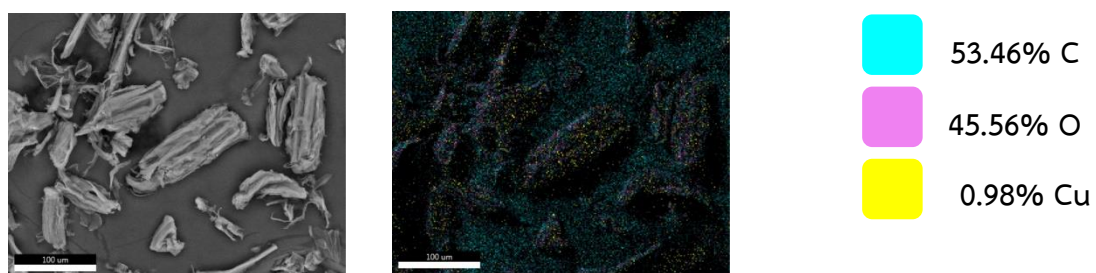
ธาตุ (element)	Weight%	Atomic%	Net Int.	Error%
C	53.60	61.26	308.02	5.16
O	44.95	38.57	140.35	10.05
Cd	1.46	0.18	22.34	9.42



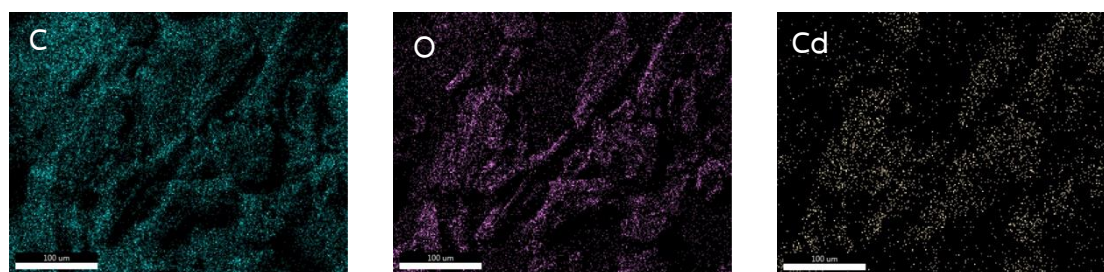
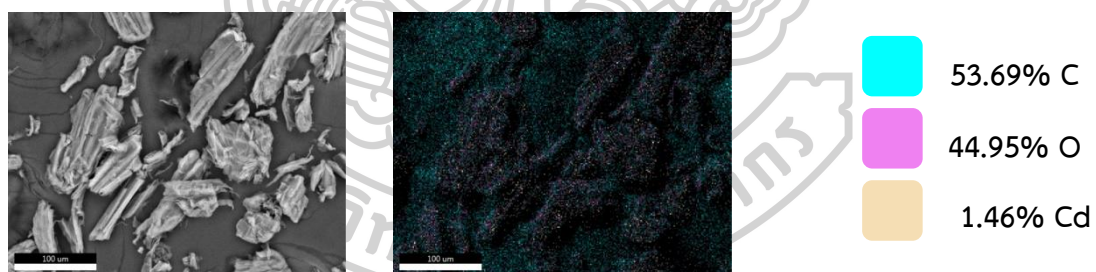
รูปที่ ก.13 ผล mapping ของเรซิน Cell-BPTCD11 หลังผ่าน
การดูดซับไอออนบวกของ Pb^{2+} จากน้ำเสียตัวอย่าง



รูปที่ ก.14 ผล mapping ของเรซิน Cell-BPTCD11 หลังผ่าน
การดูดซับไอออนบวกของ Ni^{2+} จากน้ำเสียตัวอย่าง

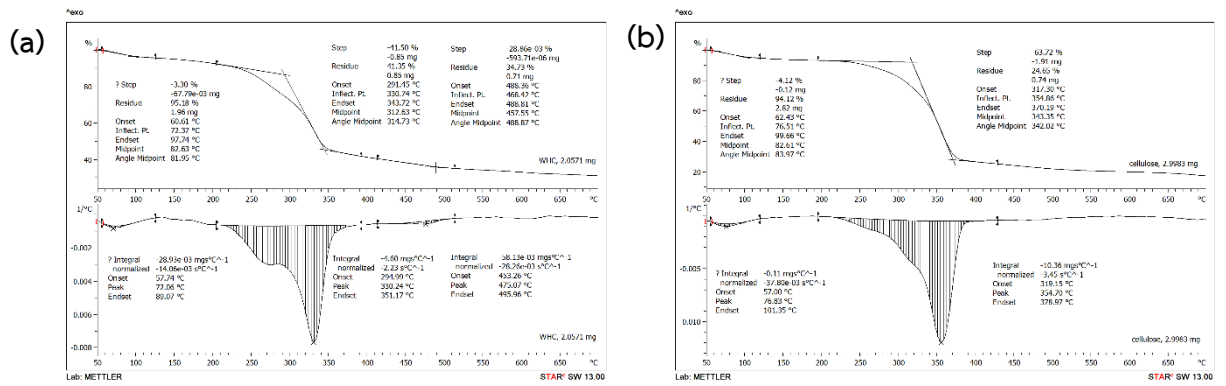


รูปที่ ก.15 ผล mapping ของเรซิน Cell-BPTCD11 หลังผ่าน
การดูดซับไอออนบวกของ Cu^{2+} จากน้ำเสียตัวอย่าง

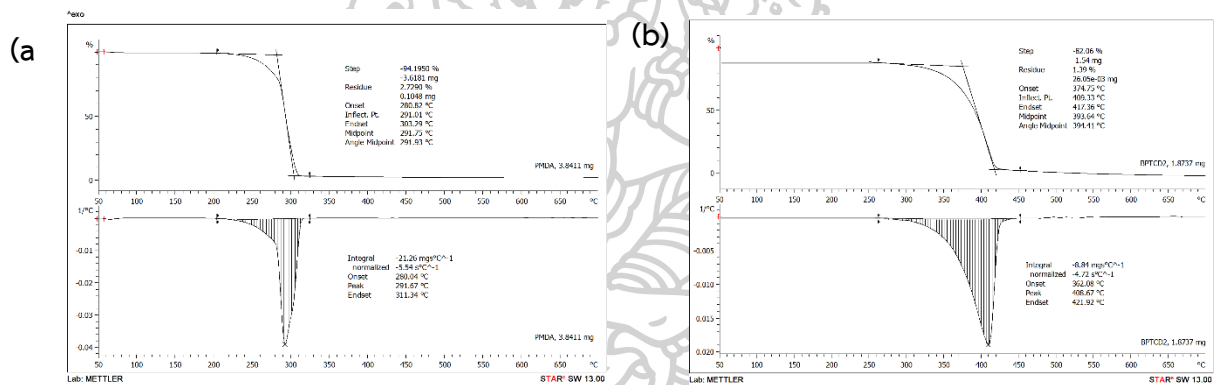


รูปที่ ก.16 ผล mapping ของเรซิน Cell-BPTCD11 หลังผ่าน
การดูดซับไอออนบวกของ Cd^{2+} จากน้ำเสียตัวอย่าง

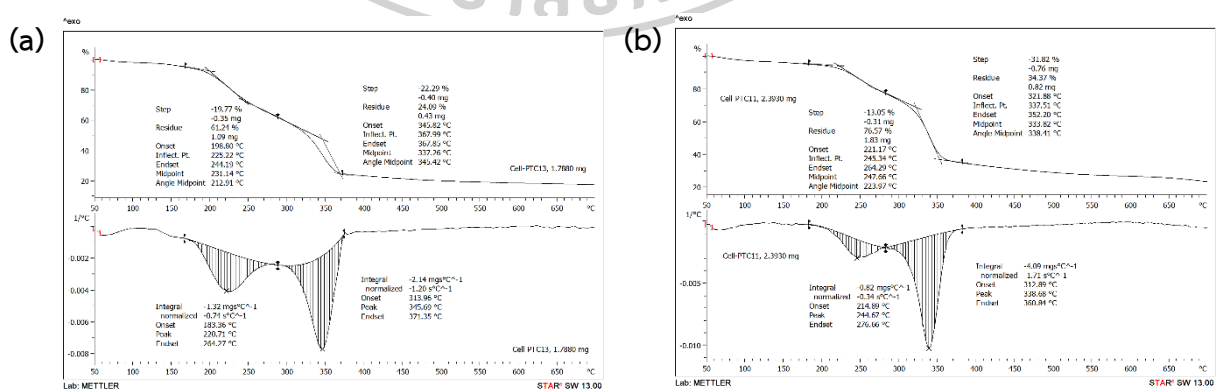
4. การศึกษาสมบัติทางความร้อนของสารตัวอย่างโดยใช้เทคนิค TGA



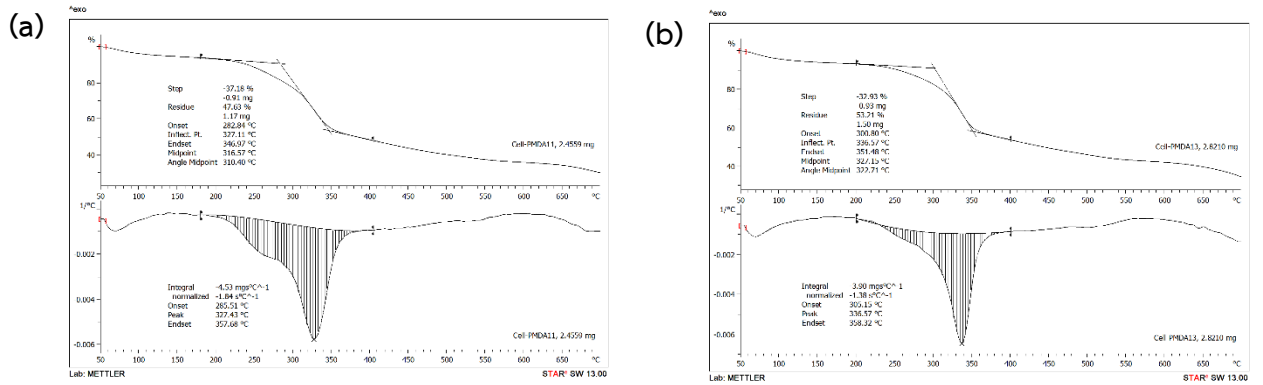
รูปที่ ก.17 TGA curve และ DTG curve ของพังกาบขาว (a) ก่อนทำการปรับสภาพ และ (b) หลังการปรับสภาพผ่านกระบวนการ alkaline treatment



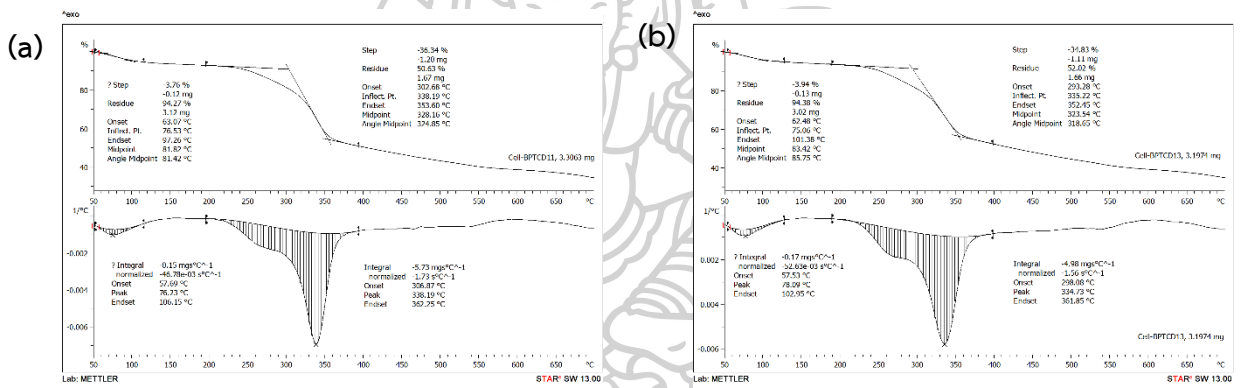
รูปที่ ก.18 TGA curve และ DTG curve ของสารคีเลตแต่ละชนิด (a) PMDA และ (b) BPTCD



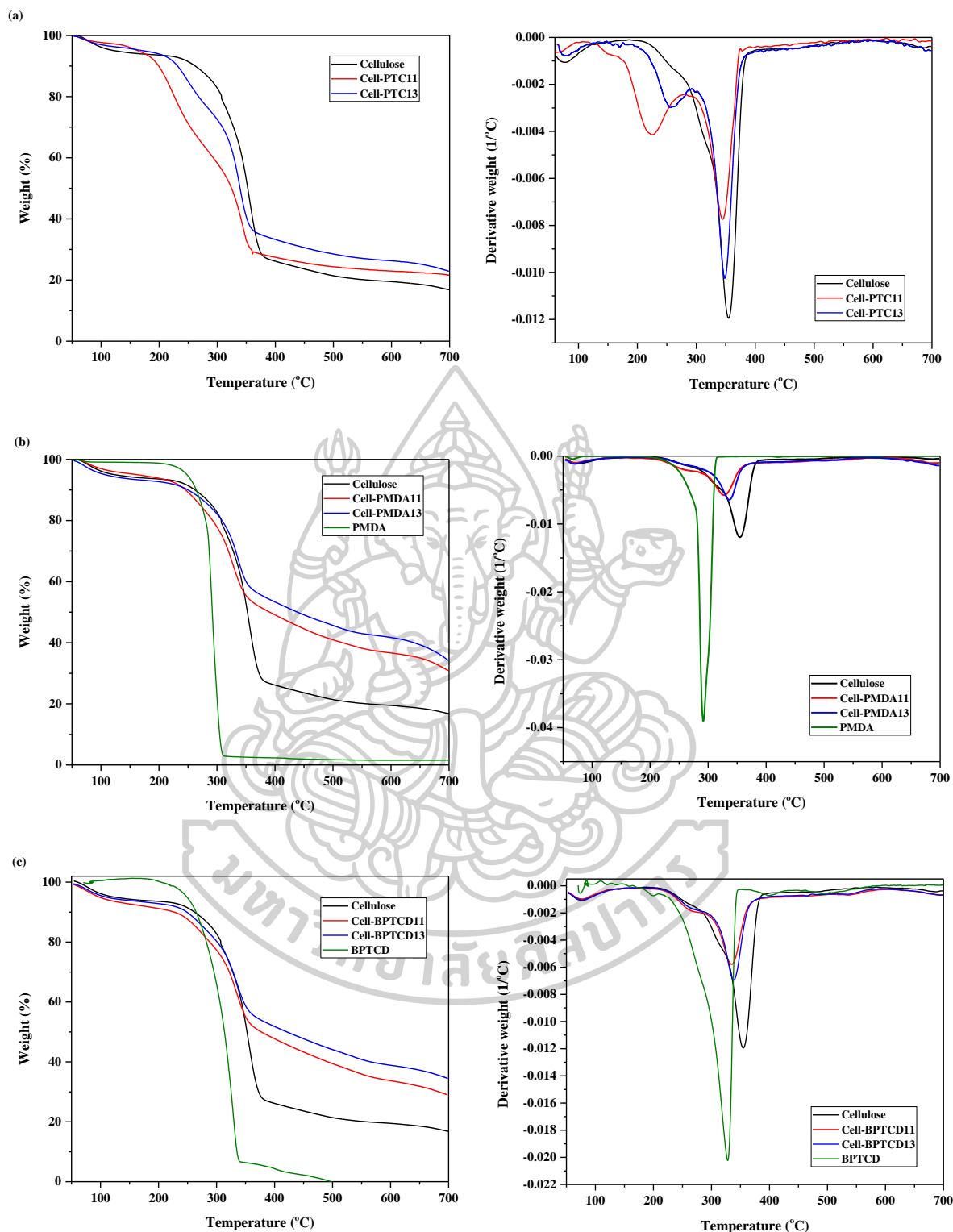
รูปที่ ก.19 TGA curve และ DTG curve ของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก จากเซลลูโลสในพังกาบขาว (a) Cell-PTC11 และ (b) Cell-PTC13



รูปที่ ก.20 TGA curve และ DTG curve ของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก จากเซลลูโลสในผักตบชวา(a) Cell-PMDA11 และ (b) Cell-PMDA13



รูปที่ ก.21 TGA curve และ DTG curve ของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก จากเซลลูโลสในผักตบชวา(a) Cell-BPTCD11 และ (b) Cell-BPTCD13



รูปที่ ๓.๒๒ TGA curve (ขวา) และ DTG curve (ซ้าย) ของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลส ในผ้าคอปขาวแต่ละชนิดเปรียบเทียบกับสารตั้งต้น (a) Cell-PTC, (b) Cell-PMDA และ (c) Cell-BPTCD

5. การศึกษาชนิดของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวาที่เหมาะสมสำหรับใช้ในการดูดซับไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิด

ตารางที่ ก.8 ความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนักหลังใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวาในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักออกจาก single - metal aquation solution

Resin	C_e (mg/L)			
	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}
Cell-PTC11	4.530 ± 0.067	6.710 ± 0.042	8.560 ± 0.038	18.380 ± 0.260
Cell-PTC13	0.480 ± 0.005	2.100 ± 0.265	3.970 ± 0.106	6.270 ± 0.054
Cell-PMDA11	0.499 ± 0.009	1.037 ± 0.019	1.244 ± 0.043	0.764 ± 0.154
Cell-PMDA13	0.191 ± 0.006	0.289 ± 0.005	1.203 ± 0.032	0.359 ± 0.058
Cell-BPTCD11	0.089 ± 0.026	0.169 ± 0.003	0.208 ± 0.003	0.123 ± 0.012
Cell-BPTCD13	0.162 ± 0.002	0.206 ± 0.002	1.001 ± 0.026	0.347 ± 0.041

ตารางที่ ก.9 ความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนักหลังใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวาในการกำจัดไอออนบวกของโลหะหนักออกจาก multi - metal aquation solution

Resin	C_e (mg/L)			
	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}
Cell-PTC11	3.69 ± 0.02	11.21 ± 0.25	21.16 ± 0.13	25.16 ± 0.05
Cell-PTC13	2.36 ± 0.02	8.86 ± 0.16	18.85 ± 0.09	22.26 ± 0.12
Cell-PMDA11	1.07 ± 0.08	4.39 ± 0.88	13.20 ± 1.67	14.26 ± 0.34
Cell-PMDA13	1.05 ± 0.02	3.94 ± 1.24	11.59 ± 3.56	13.65 ± 1.32
Cell-BPTCD11	0.33 ± 0.14	2.15 ± 1.08	3.18 ± 0.32	5.76 ± 0.38
Cell-BPTCD13	0.88 ± 0.02	4.15 ± 0.07	12.39 ± 0.73	13.08 ± 0.74

6. การศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน (Contact time) ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวา

ตารางที่ ก.10 ความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนักหลังใช้เรซิน Cell-BPTCD11 ในดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักที่เวลาต่าง ๆ ในช่วง 1 – 120 นาที

Time (min)	C _e (mg/L)			
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺
1	50.35 ± 0.02	60.53 ± 0.12	70.41 ± 0.16	75.37 ± 0.09
2	30.99 ± 0.08	40.78 ± 0.67	50.87 ± 0.88	60.95 ± 0.34
3	20.53 ± 0.02	20.34 ± 0.18	25.76 ± 0.32	25.54 ± 0.38
4	15.26 ± 0.14	15.98 ± 0.73	18.45 ± 0.07	20.68 ± 0.74
5	10.24 ± 0.13	11.23 ± 0.20	15.08 ± 0.31	18.58 ± 0.13
15	1.118 ± 0.12	5.220 ± 1.11	10.989 ± 0.26	13.477 ± 0.31
30	0.113 ± 0.78	1.216 ± 0.54	2.953 ± 0.61	5.459 ± 0.33
60	0.102 ± 0.45	1.194 ± 1.34	2.816 ± 0.40	5.358 ± 0.81
90	0.089 ± 0.51	1.169 ± 0.22	2.715 ± 0.32	4.313 ± 0.20
120	0.080 ± 0.98	1.152 ± 0.45	2.592 ± 0.37	4.290 ± 0.15

7. การศึกษาอิทธิพลของปริมาณเรซิน (Resin dosage) ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวา

ตารางที่ ก.11 ความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนักหลังใช้ปริมาณของเรซิน Cell-BPTCD11 ที่แตกต่างกันในช่วง 0.05 – 1.0 g/L ในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนัก

Resin dosage (g/L)	C _e (mg/L)			
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺
0.05	57.48 ± 0.23	60.43 ± 0.31	62.45 ± 0.53	67.98 ± 0.62
0.10	13.30 ± 1.50	15.34 ± 0.14	18.70 ± 0.15	27.40 ± 0.73
0.25	9.56 ± 0.70	10.00 ± 0.15	11.90 ± 0.11	12.30 ± 0.87
0.50	2.85 ± 0.90	4.41 ± 0.70	5.70 ± 0.37	7.13 ± 1.29
0.75	1.02 ± 1.70	2.12 ± 0.10	3.46 ± 0.18	6.27 ± 1.53
1.00	0.11 ± 0.78	1.22 ± 0.54	2.95 ± 0.61	5.46 ± 0.33

8. การศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายโลหะหนัก (Initial metal ion concentration) ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวา

ตารางที่ ก.12 ความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนักหลังใช้เรซิน Cell-BPTCD11 ในดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียจำลองที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นที่แตกต่างกันตั้งแต่ 20 - 100 mg/L

C ₀ (mg/L)	C _e (mg/L)			
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺
20	0.137 ± 0.33	0.314 ± 0.90	0.498 ± 0.15	0.861 ± 0.70
40	1.22 ± 0.13	1.56 ± 0.60	1.77 ± 0.30	2.30 ± 0.24
60	4.41 ± 0.23	4.43 ± 0.13	4.74 ± 0.34	7.05 ± 0.70
80	7.40 ± 0.08	7.68 ± 0.10	10.00 ± 0.51	11.20 ± 0.13
100	13.30 ± 1.50	15.34 ± 0.14	18.7 ± 0.15	27.4 ± 0.73

9. การศึกษาอิทธิพลของอัตราการกวน (Stirring rate) ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวา

ตารางที่ ก.13 ความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนักหลังใช้เรซิน Cell-BPTCD11 ในดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียจำลอง โดยใช้อัตราการกวนที่แตกต่างกันตั้งแต่ 50 - 600 rpm

Stirring rate (rpm)	C _e (mg/L)			
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺
50	29.73 ± 1.62	35.81 ± 1.08	34.41 ± 0.44	42.49 ± 0.83
100	23.05 ± 0.32	26.59 ± 0.25	28.54 ± 1.30	39.57 ± 1.31
200	15.91 ± 0.23	16.13 ± 0.42	20.22 ± 0.16	31.92 ± 0.15
300	15.52 ± 0.14	15.91 ± 0.11	18.95 ± 0.35	29.24 ± 0.11
400	13.30 ± 1.50	15.34 ± 0.14	18.71 ± 0.15	27.40 ± 0.73
500	14.04 ± 0.19	16.58 ± 0.31	19.68 ± 0.29	30.43 ± 1.12
600	15.66 ± 0.12	16.80 ± 0.61	18.91 ± 0.42	32.47 ± 0.09

10. การศึกษาอิทธิพลของ pH ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนโลหะหนักบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวา

ตารางที่ ก.14 ความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนักหลังใช้เรซิน Cell-BPTCD11 ในดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักออกจากน้ำเสียจำลองที่มี pH แตกต่างกันตั้งแต่ 1-7

pH	C _e (mg/L)			
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺
1	40.1 ± 0.65	41.3 ± 0.13	42.4 ± 0.16	52.6 ± 1.42
2	20.1 ± 0.89	21.3 ± 1.08	22.4 ± 0.25	32.6 ± 0.27
3	18.0 ± 0.45	19.3 ± 0.32	20.5 ± 1.35	31.1 ± 0.13
4	16.09 ± 0.13	18.4 ± 0.18	19.7 ± 0.29	30.3 ± 1.24
5	13.30 ± 1.50	15.34 ± 0.14	18.7 ± 0.15	27.4 ± 0.73
6	0.316 ± 0.35	0.36 ± 0.24	0.543 ± 0.18	7.30 ± 0.57
7	0.214 ± 0.44	0.32 ± 0.08	0.435 ± 0.53	0.448 ± 0.05

11. การล้างไอออนของโลหะหนักออกจากเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวาที่ผ่านการใช้งานแล้ว และการนำเรซินกลับมาใช้ใหม่ (Regeneration and reusability of the prepared ion exchange resin)

ตารางที่ ก.15 ความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนักหลังใช้เรซิน Cell-BPTCD11 ที่ผ่านการใช้งานและผ่านการ regenerate แล้วในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักซ้ำจำนวน 3 ครั้ง

Metal cation	C _e (mg/L)		
	1 st cycle	2 nd cycle	3 rd cycle
Pb ²⁺	0.01 ± 0.40	9.65 ± 0.31	16.35 ± 0.24
Cd ²⁺	0.20 ± 0.20	15.36 ± 0.41	17.59 ± 0.59
Cu ²⁺	11.25 ± 0.40	16.29 ± 0.92	21.44 ± 1.53
Ni ²⁺	25.28 ± 0.78	30.92 ± 1.16	34.18 ± 0.34

ภาคผนวก ข. ตัวอย่างการคำนวณ

1. การคำนวณหาผลผลิตร้อยละ (%yield) ในการสังเคราะห์เรซินแต่ละชนิด

ตารางที่ ข.1 ผลผลิตร้อยละ (%yield) ในการสังเคราะห์เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก

Resins	Cellulose (mole)	Chelating agent (mole)			$m_{\text{unmodified}}$ (g)	m_{modified} (g)	%yield
		PTC	PMDA	BPTCD			
Cell-PTC11	1	1	-	-	5.0184	5.6498	12.58
Cell-PTC13	1	3	-	-	5.0112	6.3104	25.93
Cell -PMDA11	1	-	1	-	5.0148	5.9766	19.18
Cell -PMDA13	1	-	3	-	5.0150	6.5526	30.66
Cell -BPTCD11	1	-	-	1	5.0053	6.0544	20.96
Cell -BPTCD13	1	-	-	3	5.0043	6.6182	32.25

ตัวอย่างการคำนวณหาผลผลิตร้อยละ (%yield) ในการสังเคราะห์เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก Cell-PTC11 โดยสามารถคำนวณหาได้ดังนี้

$$\text{จาก } \% \text{yield} = \frac{m_{\text{modified}} - m_{\text{unmodified}}}{m_{\text{unmodified}}} \times 100 \quad (50)$$

เมื่อ $m_{\text{unmodified}}$ คือ น้ำหนักของเซลลูโลสจากผักตบชวา ก่อนทำการสังเคราะห์

m_{modified} คือ น้ำหนักของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากเซลลูโลสในผักตบชวาที่ได้จาก

จากการสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยา esterification

$$\text{จะได้ } \% \text{yield} = \frac{5.6498 - 5.0184 \text{ g}}{5.0184 \text{ g}} \times 100$$

$$\% \text{yield} = 12.58\%$$

ดังนั้น ผลผลิตร้อยละในการสังเคราะห์เรซิน Cell-PTC11 เท่ากับ 12.58%

2. การคำนวณหาความเป็นผลึกของเรซิน (crystallinity index)

ตารางที่ ข.2 ดัชนีความเป็นผลึกของเรซินที่สังเคราะห์ได้

สาร	I_{002}	I_{18°	crystallinity index (%CrI)
ผักตบชวา (WHC)	26	58	55.17
เซลลูโลสจากผักตบชวา (Cellulose)	54	152	64.47
Cell-PTC11	91	213	57.28
Cell-PTC13	91	164	52.11
Cell-PMDA11	68	156	56.41
Cell-PMDA13	66	136	51.47
Cell-BPTCD11	82	162	49.38
Cell-BPTCD13	76	148	48.65

ตัวอย่างการคำนวณหาดัชนีความเป็นผลึก (crystallinity index, %CrI) ของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก Cell-PTC11 ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งสามารถคำนวณได้ดังนี้

จาก
$$\text{crystallinity index (\%CrI)} = \frac{I_{002} - I_{18^\circ}}{I_{002}} \times 100 \quad (51)$$

เมื่อ I_{002} คือ ความเข้มพีคสูงสุดของระนาบ (002) ที่ 2θ ระหว่าง 22° ถึง 23° ใน crystalline region

I_{18° คือ ความเข้มพีคของเส้น background scatter ที่ 2θ เท่ากับ 18°

จะได้
$$\text{crystallinity index (\%CrI)} = \frac{213 - 91}{213} \times 100$$

$$\text{crystallinity index (\%CrI)} = 57.28\%$$

ดังนั้น ดัชนีความเป็นผลึก (crystallinity index, %CrI) ของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก Cell-PTC11 ที่สังเคราะห์ได้ เท่ากับ 57.28%

3. การคำนวณหาอัตราการบวมตัวของเรซิน (swell ratio)

ตารางที่ ข.3 ข้อมูลสำหรับคำนวณอัตราการบวมตัวของเรซินที่สังเคราะห์ได้

สารตัวอย่าง	ครั้งที่ 1			ครั้งที่ 2			swelling ratio (เท่า)
	v_i	v_f	swell	v_i	v_f	swell	
ผักตบชวา (WHC)	7.0	8.2	1.17	5.4	10.0	1.85	1.51 ± 0.48
เซลลูโลสจากผักตบชวา	4.0	5.4	1.35	3.6	5.6	1.55	1.45 ± 0.14
Cell-PTC11	2.4	2.6	1.08	2.2	2.4	1.09	1.09 ± 0.01
Cell-PTC13	2.6	2.8	1.08	2.8	3.0	1.07	1.08 ± 0.01
Cell-PMDA11	2.0	2.6	1.30	1.8	2.6	1.44	1.37 ± 0.10
Cell-PMDA13	2.0	2.2	1.10	2.2	2.6	1.18	1.14 ± 0.06
Cell-BPTCD11	1.8	2.2	1.22	1.4	2.2	1.57	1.40 ± 0.25
Cell-BPTCD13	2.0	2.4	1.20	2.0	2.4	1.09	1.15 ± 0.08

ตัวอย่างการคำนวณหาอัตราการบวมตัวของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก Cell-BPTCD11 ที่สังเคราะห์ได้ในครั้งที่ 1 ซึ่งสามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\text{จาก} \quad \text{อัตราการบวมตัว (swelling ratio)} = \frac{v_f}{v_i} \quad (52)$$

เมื่อ v_i คือ ปริมาตรเริ่มต้น (ml)

v_f คือ ปริมาตรสุดท้าย (ml)

$$\begin{aligned} \text{จะได้} \quad \text{swelling ratio} &= \frac{2.2}{1.8} \\ \text{swelling ratio} &= 1.22 \end{aligned}$$

ดังนั้น อัตราการบวมตัวของเรซิน Cell-BPTCD11 เท่ากับ 1.22 เท่า

4. การคำนวณหาปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิกอิสระของเรซิน

ตารางที่ ข.4 ข้อมูลสำหรับคำนวณปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิกอิสระของเรซินที่สังเคราะห์ได้

เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก จากเซลล์ลูโลสในผักตบชวา	V_{titrant}			ปริมาณหมู่ -COOH (mEq/g _{resin})			
	1	2	3	1	2	3	avg. \pm SD.
	Cell-PTC11	4.3	4.3	4.3	1.72	1.72	1.72
Cell-PTC13	4.7	5.1	5.0	1.88	2.04	2.00	1.97 \pm 0.08
Cell-PMDA11	4.8	5.7	5.9	1.92	2.28	2.36	2.19 \pm 0.23
Cell-PMDA13	6.8	6.5	7.0	2.72	2.60	2.80	2.71 \pm 0.10
Cell-BPTCD11	5.1	6.6	5.5	2.04	2.64	2.20	2.29 \pm 0.31
Cell-BPTCD13	7.5	7.5	7.3	3.00	3.00	2.92	2.97 \pm 0.05

ตัวอย่างการคำนวณหาปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิกอิสระของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก Cell-BPTCD11 ที่สังเคราะห์ได้ผ่านวิธีการไทเทรตแบบย้อนกลับ (back titration) ในครั้งที่ 1 ซึ่งสามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\text{จาก ปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิกอิสระ} = \frac{C_{\text{NaOH}}V_{\text{NaOH}} - (C_{\text{HCl}}V_{\text{HCl}} - C_{\text{titrant}}V_{\text{titrant}})}{25 \times \text{น้ำหนักเรซินที่ใช้}} \times 100 \quad (53)$$

เมื่อ C_{NaOH} คือ ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (mol/L)

V_{NaOH} คือ ปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (ml)

C_{HCl} คือ ความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (mol/L)

V_{HCl} คือ ปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (ml)

C_{NaOH} คือ ความเข้มข้นของสารละลาย NaOH ที่ใช้เป็น titrant (mol/L)

V_{NaOH} คือ ปริมาตรของสารละลาย NaOH ที่ใช้เป็น titrant (ml)

$$\begin{aligned} \text{จะได้ ปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิกอิสระ} &= \frac{(0.02 \times 25) - [(0.02 \times 25) - (0.02 \times 5.1)]}{25 \times 0.2} \times 100 \\ &= 2.04 \text{ mEq/g}_{\text{resin}} \end{aligned}$$

ดังนั้น ปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิกอิสระของเรซิน Cell-BPTCD11 เท่ากับ 2.04 mEq/g_{resin}

5. การคำนวณเกี่ยวกับการศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับไอออนของโลหะ (Adsorption kinetic) บนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวา

ในการศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิด (Adsorption kinetic) นั้นจะเป็นการศึกษากลไกและอัตราของการดูดซับไอออน ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน (t) กับปริมาณการดูดซับไอออนโลหะหนักที่เวลาต่างๆ (q_t) โดยในการศึกษานี้ จะทำการปรับเปลี่ยนเวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน (Contact time) ตั้งแต่ 1 – 120 นาที เหมือนกับในการศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักดังในการทดลองตอนที่ 3.1 ซึ่งผลการทดลองแสดงตารางที่ ข.5

ตารางที่ ข.5 ความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดบนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกชนิด Cell-BPTCD11 ที่เวลา 1 – 120 นาที

Time (min)	adsorption capacity (q_t , mg/g)			
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺
1	49.65 ± 0.02	39.47 ± 0.12	29.59 ± 0.16	24.63 ± 0.09
2	69.01 ± 0.08	59.22 ± 0.67	49.13 ± 0.88	39.05 ± 0.34
3	79.47 ± 0.02	79.66 ± 0.18	74.24 ± 0.32	74.46 ± 0.38
4	84.74 ± 0.14	84.02 ± 0.73	81.55 ± 0.07	79.32 ± 0.74
5	89.76 ± 0.13	88.76 ± 0.20	84.92 ± 0.31	81.41 ± 0.13
15	98.88 ± 0.12	94.78 ± 0.54	89.01 ± 0.26	86.52 ± 0.31
30	99.89 ± 0.78	98.78 ± 0.54	97.05 ± 0.61	94.54 ± 0.33
60	99.90 ± 0.45	98.81 ± 1.34	97.18 ± 0.40	94.64 ± 0.81
90	99.91 ± 0.51	98.83 ± 0.22	97.29 ± 0.32	95.69 ± 0.20
120	99.92 ± 0.98	98.85 ± 0.45	97.41 ± 0.37	95.71 ± 0.15

จากนั้นนำผลการทดลองที่ได้ไปคำนวณและ plot กราฟตามรูปแบบของแต่ละโมเดล โดยใช้แบบจำลองทั้งหมด 3 แบบ ได้แก่ Pseudo-first-order models, Pseudo-second-order models และ Intra-particle diffusion model ดังแสดงต่อไปนี้

5.1 สมการอัตราเร็วปฏิกิริยาเทียมอันดับที่หนึ่ง (Pseudo-first-order model)

สมการของ Pseudo-first-order model คือ

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (54)$$

- เมื่อ q_e คือ ปริมาณการดูดซับที่สภาวะสมดุล (mg/g)
 q_t คือ ปริมาณการดูดซับที่เวลาหนึ่ง ๆ (mg/g)
 t คือ เวลาที่ใช้ในการดูดซับ (min)
 k_1 คือ pseudo-first-order rate constants (L/min)

สำหรับการศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับไอออนของโลหะหนักตามรูปแบบสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาเทียมอันดับที่หนึ่ง (Pseudo-first-order model) ดังสมการที่ 54 จะทำการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(q_e - q_t)$ และ t ซึ่งค่าพารามิเตอร์ต่างๆที่คำนวณได้แสดงตารางที่ ข.6

ตารางที่ ข.6 kinetic parameter ที่คำนวณได้จาก Pseudo-first-order model

t (min)	log (q _e - q _t)			
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺
1	1.9997	1.9950	1.9886	1.9810
2	1.7013	1.7736	1.8313	1.8517
3	1.4901	1.5980	1.6837	1.7533
4	1.3107	1.2830	1.3649	1.3274
5	1.1813	1.1711	1.2002	1.2146
15	1.0071	1.0037	1.0966	1.1552
30	0.0162	0.6094	0.9241	0.9632
60	-1.4815	-1.1938	-0.4425	0.0678
90	-1.6576	-1.3768	-0.6498	0.0286

ยกตัวอย่างการคำนวณค่า $\log(q_e - q_t)$ ของการใช้เรซิน Cell-BPTCD11 ในการดูดซับไอออนบวกของ Cu²⁺ จากน้ำเสียจำลองที่มีความเข้มข้น 100 ppm และ pH เท่ากับ 5 โดยใช้ปริมาณเรซิน 1 g/L เวลาในการแลกเปลี่ยนไอออน (t) 30 นาที อัตราเร็วในการกวน 400 rpm และทำการทดลองที่อุณหภูมิห้อง โดยจากผลการทดลองพบว่า

$$\begin{aligned} \text{เมื่อ } t &= 30 \text{ นาที จะได้ } q_t &= 97.05 \text{ mg/g} \\ t_e &= 120 \text{ นาที จะได้ } q_e &= 97.41 \text{ mg/g} \end{aligned}$$

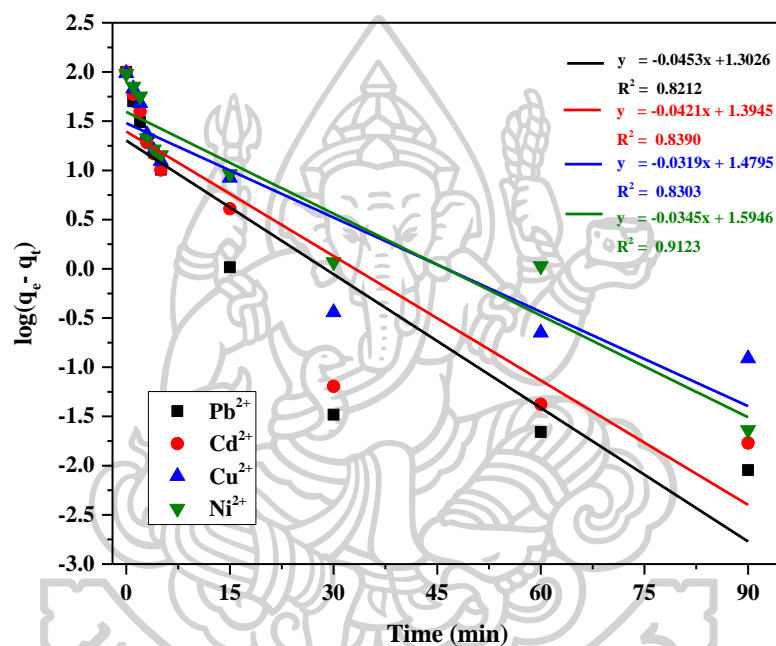
จากนั้นเมื่อทำการคำนวณหาค่า $\log(q_e - q_t)$ ที่เวลา 30 นาที

$$\text{จะได้ว่า} \quad \log(q_e - q_t) = \log(97.41 - 97.41)$$

$$\log(q_e - q_t) = -0.4425$$

ดังนั้น เมื่อ $t = 30$ นาที จะได้ $\log(q_e - q_t) = -0.4425$

จากนั้นนำค่าที่คำนวณได้ที่เวลาต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ ข.6 ไปทำการ plot กราฟตาม ทฤษฎีของ Pseudo-first-order model โดยให้แกน X เป็นเวลา (time, t) และแกน Y เป็นค่า $\log(q_e - q_t)$ ซึ่งจะได้กราฟและสมการเชิงเส้นตรงดังแสดงในรูปที่ ข.1 และตารางที่ ข.7 ตามลำดับ



รูปที่ ข.1 แบบจำลอง Pseudo-first-order kinetic ของการดูดซับ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Ni^{2+} บนเรซิน Cell-BPTCD11

ตารางที่ ข.7 สมการเชิงเส้นตรงและ kinetic parameters ของการดูดซับ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} และ Cu^{2+} บนเรซิน Cell-BPTCD11 ตามรูปแบบของ Pseudo first order model

Metal cation	Pseudo first order model					
	equation	R ²	slope	intercept	q _{e,cal} (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)
Pb ²⁺	$y = 0.0453x + 1.3026$	0.8212	-0.0453	1.3026	20.07	0.1043
Cd ²⁺	$y = -0.0421x + 1.3945$	0.8390	-0.0421	1.3945	24.80	0.0970
Cu ²⁺	$y = -0.0319x + 1.4795$	0.8303	-0.0319	1.4795	30.16	0.0735
Ni ²⁺	$y = -0.0345x + 1.5946$	0.9123	-0.0345	1.5946	39.32	0.0795

จากสมการที่ 54 จะเห็นว่าความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(q_e - q_t)$ และ t มีความสัมพันธ์แบบสมการเส้นตรง จึงทำให้สามารถคำนวณหาค่า pseudo-first-order rate constants (k_1) และปริมาณการดูดซับที่สภาวะสมดุลตามทฤษฎี ($q_{e,cal}$) ได้ดังนี้

ค่า pseudo-first-order rate constants (k_1) สามารถคำนวณได้จากความชันของเส้นกราฟที่พล็อตระหว่างค่า $\log(q_e - q_t)$ และ t

$$\text{จะได้} \quad \text{ความชัน (slope)} = -\frac{k_1}{2.303}$$

$$\text{ดังนั้น} \quad k_1 = -2.303 \text{slope}$$

ในขณะที่ปริมาณการดูดซับที่สภาวะสมดุลตามทฤษฎี ($q_{e,cal}$) สามารถคำนวณหาได้จากจุดตัดแกน Y ของเส้นกราฟที่พล็อตระหว่างค่า $\log(q_e - q_t)$ และ t

$$\text{จะได้} \quad \text{จุดตัดแกน Y (intercept)} = \log q_{e,cal}$$

$$\text{ดังนั้น} \quad q_{e,cal} = 10^{\text{intercep}}$$

ยกตัวอย่างการคำนวณค่า pseudo-first-order rate constants (k_1) และปริมาณการดูดซับที่สภาวะสมดุลตามทฤษฎี ($q_{e,cal}$) ของการใช้เรซิน Cell-BPTCD11 ในการดูดซับไอออนบวกของ Cu^{2+} จากน้ำเสียจำลอง โดยเมื่อพิจารณาจากรูปที่ ข.1 จะได้ว่า $\log(q_e - q_t)$ และ t มีความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงตามสมการ $y = -0.0319x + 1.4795$

$$\text{นั่นคือ} \quad \text{ความชันของกราฟ} = -0.0319$$

$$\text{และ} \quad \text{จุดตัดแกน Y} = 1.4795$$

จากนั้นนำค่าความชันของกราฟนำไปแทนค่าในสมการของ Pseudo-first-order model

$$\begin{aligned} \text{จะได้} \quad k_1 &= -2.303 \text{slope} \\ &= (-2.303) \times (-0.0319) \\ &= 0.0735 \end{aligned}$$

ดังนั้น pseudo-first-order rate constants (k_1) เท่ากับ 0.0735 min^{-1}

จากนั้นนำค่าจุดตัดแกน Y (Intercept) ไปแทนค่าในสมการของ Pseudo-first-order model

$$\begin{aligned} \text{จะได้} \quad q_{e,cal} &= 10^{\text{intercep}} \\ &= 10^{1.4795} \\ &= 30.16 \end{aligned}$$

ดังนั้น ปริมาณการดูดซับที่สภาวะสมดุลตามทฤษฎี ($q_{e,cal}$) เท่ากับ 30.16 mg/g

5.2 สมการอัตราเร็วปฏิกิริยาเทียมอันดับที่สอง (Pseudo-second-order model)

สมการของ Pseudo-second-order model คือ

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (55)$$

- เมื่อ q_e คือ ปริมาณการดูดซับที่สภาวะสมดุล (mg/g)
 q_t คือ ปริมาณการดูดซับที่เวลาหนึ่ง ๆ (mg/g)
 t คือ เวลาที่ใช้ในการดูดซับ (min)
 k_2 คือ pseudo-second-order rate constant (g/mg.min)

สำหรับการศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับไอออนของโลหะหนักตามรูปแบบสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาเทียมอันดับที่สอง (Pseudo-second-order model) ดังสมการที่ 55 จะทำการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่าง t/q_t และ t ซึ่งค่าพารามิเตอร์ต่างๆที่คำนวณได้แสดงตารางที่ ข.8

ตารางที่ ข.8 kinetic parameter ที่คำนวณได้จาก Pseudo-second-order model

t (min)	t/q _t (min.g/mg)			
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺
1	0.0201	0.0253	0.0338	0.0406
2	0.0290	0.0338	0.0407	0.0512
3	0.0378	0.0377	0.0404	0.0403
4	0.0472	0.0476	0.0490	0.0504
5	0.0557	0.0563	0.0589	0.0614
15	0.1517	0.1583	0.1685	0.1734
30	0.3003	0.3037	0.3091	0.3173
60	0.6006	0.6073	0.6174	0.6340
90	0.9008	0.9106	0.9251	0.9406
120	1.2010	1.2140	1.2319	1.2538

ยกตัวอย่างการคำนวณค่า t/q_t ของการใช้เรซิน Cell-BPTCD11 ในการดูดซับไอออนบวกของ Cu²⁺ จากน้ำเสียจำลองที่มีความเข้มข้น 100 ppm และ pH เท่ากับ 5 โดยใช้ปริมาณเรซิน 1 g/L เวลาในการแลกเปลี่ยนไอออน (t) 30 นาที อัตราเร็วในการกวน 400 rpm และทำการทดลองที่อุณหภูมิห้อง โดยจากผลการทดลองพบว่า

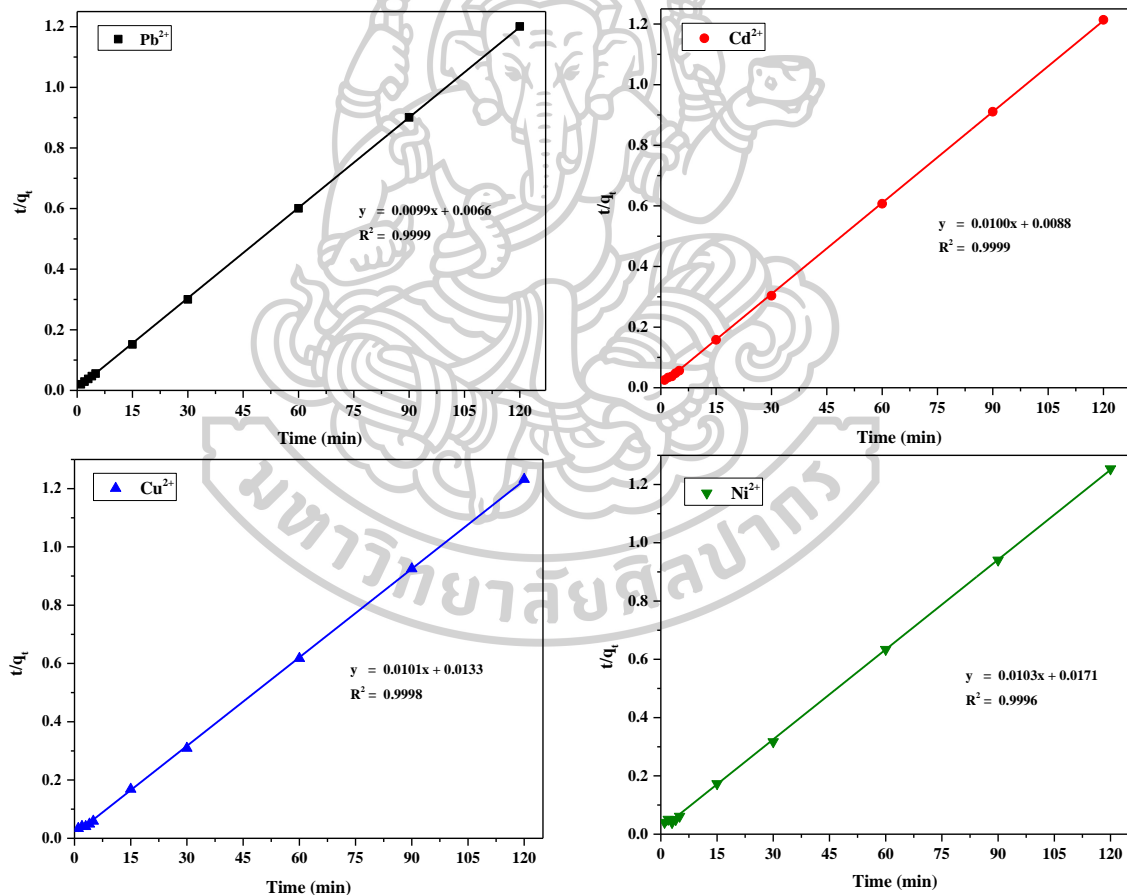
เมื่อ $t = 30$ นาที จะได้ $q_t = 97.05$ mg/g

จากนั้นเมื่อทำการคำนวณหาค่า t/q_t ที่เวลา 30 นาที

$$\begin{aligned} \text{จะได้ว่า} \quad t/q_t &= \frac{30}{97.05} \\ &= 0.3091 \end{aligned}$$

ดังนั้น เมื่อ $t = 30$ นาที จะได้ $t/q_t = 0.3091$ min.g/mg

จากนั้นนำค่าที่คำนวณได้ที่เวลาต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ ข.8 ไปทำการ plot กราฟตามทฤษฎีของ Pseudo-second-order model โดยให้แกน X เป็นเวลา (time, t) และแกน Y เป็นค่า t/q_t ซึ่งจะได้กราฟและสมการเชิงเส้นตรงดังแสดงในรูปที่ ข.2 และตารางที่ ข.9 ตามลำดับ



รูปที่ ข.2 แบบจำลอง Pseudo-second-order kinetic model ของการดูดซับ

Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Ni^{2+} บนเรซิน Cell-BPTCD11

ตารางที่ ข.9 สมการเชิงเส้นตรงและ kinetic parameters ของการดูดซับ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Ni^{2+} บนเรซิน Cell-BPTCD11 ตามรูปแบบของ Pseudo second order model

Metal cation	Pseudo second order model					
	equation	R^2	slope	intercept	$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_2 (g/mg.min)
Pb^{2+}	$y = 0.0099x + 0.0066$	0.9999	0.0099	0.0066	100.70	0.0149
Cd^{2+}	$y = 0.0100x + 0.0088$	0.9999	0.0100	0.0088	99.80	0.0114
Cu^{2+}	$y = 0.0101x + 0.0133$	0.9998	0.0101	0.0133	98.72	0.0077
Ni^{2+}	$y = 0.0103x + 0.0171$	0.9996	0.0103	0.0171	97.28	0.0062

จากสมการที่ 55 จะเห็นว่าความสัมพันธ์ระหว่าง t/q_t และ t มีความสัมพันธ์แบบสมการเส้นตรง จึงทำให้สามารถคำนวณหาค่าปริมาณการดูดซับที่สภาวะสมดุลตามทฤษฎี ($q_{e,cal}$) และ pseudo-second-order rate constants (k_2) ได้ดังนี้

ปริมาณการดูดซับที่สภาวะสมดุลตามทฤษฎี ($q_{e,cal}$) สามารถคำนวณได้จากความชันของเส้นกราฟที่พล็อตระหว่างค่า t/q_t และ t

$$\text{จะได้} \quad \text{ความชัน (slope)} = \frac{1}{q_e}$$

$$\text{ดังนั้น} \quad q_{e,cal} = \frac{1}{\text{slope}}$$

ในขณะที่ค่า pseudo-second-order rate constants (k_2) สามารถคำนวณหาได้จากจุดตัดแกน Y ของเส้นกราฟที่พล็อตระหว่างค่า t/q_t และ t

$$\text{จะได้} \quad \text{จุดตัดแกน Y (intercept)} = \frac{1}{k_2 q_e^2}$$

$$\text{ดังนั้น} \quad k_2 = \frac{1}{\text{intercept} \times q_e^2}$$

ยกตัวอย่างการคำนวณปริมาณการดูดซับที่สภาวะสมดุลตามทฤษฎี ($q_{e,cal}$) และค่า pseudo-second-order rate constants (k_2) ของการใช้เรซิน Cell-BPTCD11 ในการดูดซับไอออนบวกของ Cu^{2+} จากน้ำเสียจำลอง โดยเมื่อพิจารณาจากรูปที่ ข.2 จะได้ว่า t/q_t และ t มีความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงตามสมการ $y = 0.0101x + 0.0133$

$$\text{นั่นคือ} \quad \text{ความชันของกราฟ} = 0.0101$$

$$\text{และ} \quad \text{จุดตัดแกน Y} = 0.0133$$

จากนั้นค่าความชันของกราฟนำไปแทนค่าในสมการของ Pseudo-second-order model

$$\begin{aligned} \text{จะได้} \quad q_{e,cal} &= \frac{1}{\text{slope}} \\ &= \frac{1}{0.0101} \\ &= 98.72 \end{aligned}$$

ดังนั้น ปริมาณการดูดซับที่สภาวะสมดุลตามทฤษฎี ($q_{e,cal}$) เท่ากับ 98.72 mg/g

จากนั้นนำค่าจุดตัดแกน Y (Intercept) ไปแทนค่าในสมการของ Pseudo- second-order model

$$\begin{aligned} \text{จะได้} \quad k_2 &= \frac{1}{\text{intercept} \times q_e^2} \\ &= \frac{1}{0.0133 \times 98.72^2} \\ &= 0.0077 \end{aligned}$$

ดังนั้น ค่า pseudo-second-order rate constants (k_2) เท่ากับ 0.0077 g/mg.min

5.3 สมการการแพร่ภายในรูพรุน (Intraparticle diffusion model)

สมการของ Intraparticle diffusion model คือ

$$q_t = k_f t^{0.5} + c \quad (56)$$

เมื่อ	q_t	คือ ปริมาณการดูดซับที่เวลาหนึ่ง ๆ (mg/g)
	k_f	คือ ค่าคงที่อัตราเร็วในการดูดซับของการแพร่ภายในรูพรุน (intraparticle diffusion constant, mg/g.min ^{0.5})
	c	คือ ความหนาของชั้นฟิล์มหรือความหนาของชั้นขอบเขต (boundary layer thickness)

สำหรับการศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับไอออนของโลหะหนักตามรูปแบบสมการการแพร่ภายในรูพรุน (Intraparticle diffusion model) ดังสมการที่ 56 จะทำการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่าง q_t และ $t^{0.5}$ ซึ่งค่าพารามิเตอร์ต่างๆที่คำนวณได้แสดงตารางที่ ข.10

ตารางที่ ข.10 kinetic parameter ที่คำนวณได้จาก Intraparticle diffusion model

t (min)	t ^{1/2} (min ^{1/2})	q _t (mg/g)			
		Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺
1	1.00	49.65	39.47	29.59	24.63
2	1.41	69.01	59.22	49.13	39.05
3	1.73	79.47	79.66	74.24	74.46
4	2.00	84.74	84.02	81.55	79.32
5	2.24	89.76	88.76	84.92	81.41
15	3.87	98.88	94.78	89.01	86.52
30	5.48	99.89	98.78	97.05	94.54
60	7.75	99.90	98.81	97.18	94.64
90	9.49	99.91	98.83	97.29	95.69
120	10.95	99.92	98.85	97.41	95.71

ยกตัวอย่างการคำนวณค่า $t^{0.5}$ ของการใช้เรซิน Cell-BPTCD11 ในการดูดซับไอออนบวกของ Cu²⁺ จากน้ำเสียจำลองที่มีความเข้มข้น 100 ppm และ pH เท่ากับ 5 โดยใช้ปริมาณเรซิน 1 g/L เวลาในการแลกเปลี่ยนไอออน (t) 30 นาที อัตราเร็วในการกวน 400 rpm และทำการทดลองที่อุณหภูมิห้อง โดยจากผลการทดลองพบว่า

เมื่อ $t = 30$ นาที จะได้ $q_t = 97.05$ mg/g

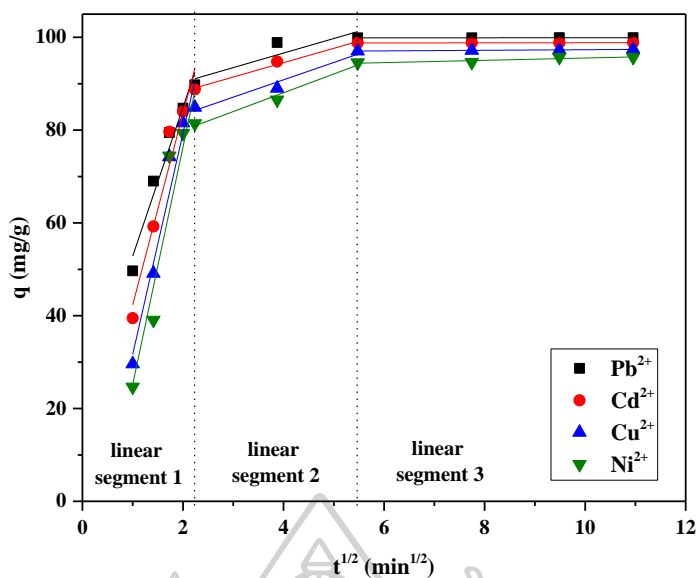
จากนั้นเมื่อทำการคำนวณหาค่า $t^{0.5}$ ที่เวลา 30 นาที

จะได้ว่า $t^{0.5} = 30^{0.5}$

$$= 5.4772$$

ดังนั้น เมื่อ $t = 30$ นาที จะได้ $t^{0.5} = 5.4772$ min^{0.5}

จากนั้นนำค่าที่คำนวณได้ที่เวลาต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ ข.10 ไปทำการ plot กราฟตามทฤษฎีของ Intraparticle diffusion model โดยให้แกน X เป็น $t^{0.5}$ และแกน Y เป็นค่า q_t ซึ่งจะได้กราฟและสมการเชิงเส้นตรงแบ่งเป็น 3 ช่วง ดังแสดงในรูปที่ ข.3 และตารางที่ ข.11 ตามลำดับ



รูปที่ ข.3 แบบจำลอง Intraparticle diffusion model ของการดูดซับ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Ni^{2+} บนเรซิน Cell-BPTCD11

ตารางที่ ข.11 สมการเชิงเส้นตรงและ kinetic parameters ของการดูดซับ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Ni^{2+} บนเรซิน Cell-BPTCD11 ตามรูปแบบของ Intraparticle diffusion model

Parameter	Metal cations			
	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}
equation ₁	$y = 32.07x + 20.77$	$y = 41.22x + 1.12$	$y = 47.64x - 15.98$	$y = 51.15x - 25.98$
R ²	0.9821	0.9760	0.9763	0.9527
slope ($k_{i,1}$)	32.07	41.22	47.64	51.15
intercept (C_1)	20.77	1.12	-15.98	-25.98
equation ₂	$y = 3.13x + 84.07$	$y = 3.09x + 82.16$	$y = 3.74x + 75.89$	$y = 4.05x + 71.86$
R ²	0.9099	0.9940	0.9818	0.9912
slope ($k_{i,2}$)	3.13	3.09	3.74	4.05
intercept (C_2)	84.07	82.16	75.89	71.86
equation ₃	$y = 0.01x + 99.85$	$y = 0.01x + 98.72$	$y = 0.06x + 96.67$	$y = 0.25x + 93.06$
R ²	0.9960	0.9968	0.9968	0.9109
slope ($k_{i,3}$)	0.01	0.01	0.06	0.25
intercept (C_3)	99.85	98.72	96.67	93.06

จากสมการที่ 56 จะเห็นว่าความสัมพันธ์ระหว่าง q_t และ $t^{1/2}$ มีความสัมพันธ์แบบสมการเส้นตรง จึงทำให้สามารถคำนวณหาค่าคงที่อัตราเร็วในการดูดซับของการแพร่ภายในรูพรุน (k_i) และความหนาของชั้นฟิล์มหรือความหนาของชั้นขอบเขต (boundary layer thickness, C) ได้ดังนี้

ค่าคงที่อัตราเร็วในการดูดซับของการแพร่ภายในรูพรุน (k_i) สามารถคำนวณได้จากความชันของเส้นกราฟที่พล็อตระหว่างค่า q_t และ $t^{1/2}$

$$\text{จะได้} \quad \text{ความชัน (slope)} = k_i$$

$$\text{ดังนั้น} \quad k_i = \text{slope}$$

ในขณะที่ค่าความหนาของชั้นฟิล์มหรือความหนาของชั้นขอบเขต (boundary layer thickness, C) สามารถคำนวณได้จากจุดตัดแกน Y ของเส้นกราฟที่พล็อตระหว่างค่า t/q_t และ t

$$\text{จะได้} \quad \text{จุดตัดแกน Y (intercept)} = c$$

$$\text{ดังนั้น} \quad c = \text{intercept}$$

ยกตัวอย่างการคำนวณค่าคงที่อัตราเร็วในการดูดซับของการแพร่ภายในรูพรุน (k_i) และความหนาของชั้นฟิล์มหรือความหนาของชั้นขอบเขต (C) ของการใช้เรซิน Cell-BPTCD11 ในการดูดซับไอออนบวกของ Cu^{2+} จากน้ำเสียจำลอง โดยเมื่อพิจารณาจากรูปที่ ข.3 ในส่วนของ linear segment 2 จะได้ว่า q_t และ $t^{1/2}$ มีความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงตามสมการ $y = 3.74x + 75.89$

$$\text{นั่นคือ} \quad \text{ความชันของกราฟ} = 3.74$$

$$\text{และ} \quad \text{จุดตัดแกน Y} = 75.89$$

จากนั้นค่าความชันของกราฟนำไปแทนค่าในสมการของ Intraparticle diffusion model

$$\text{จะได้} \quad k_i = \text{slope}$$

$$= 3.74$$

ดังนั้น ค่าคงที่อัตราเร็วในการดูดซับของการแพร่ภายในรูพรุน (k_i) เท่ากับ 3.74

จากนั้นนำค่าจุดตัดแกน Y (Intercept) ไปแทนค่าในสมการของ Intraparticle diffusion model

$$\text{จะได้} \quad c = \text{intercept}$$

$$= 75.89$$

ดังนั้น ความหนาของชั้นขอบเขต (boundary layer thickness, c) เท่ากับ 75.89

6. การคำนวณเกี่ยวกับการศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับไอออนของโลหะ (Adsorption Isotherm) บนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากเซลลูโลสในผักตบชวา

ในการศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับถูกใช้ในการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นที่สถานะสมดุลของการดูดซับ (c_e) กับปริมาณของตัวถูกดูดซับที่ถูกเก็บไว้ที่พื้นผิวของตัวดูดซับ (q_e) ณ อุณหภูมิคงที่ โดยในการศึกษานี้จะทำการปรับเปลี่ยนความเข้มข้นของสารละลายไอออนโลหะหนัก (initial metal concentration) ตั้งแต่ 20 – 100 ppm เหมือนกับในการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนักที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักดังที่ได้กล่าวถึงไปแล้วในการทดลองตอนที่ 3.3 ซึ่งผลการทดลองแสดงดังตารางที่ ข.12

ตารางที่ ข.12 ความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิดบนเรซิน Cell-BPTCD11 โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนัก 20 – 100 ppm

c_0 (mg/L)	c_e (mg/L)				q_e (mg/g)			
	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}
20	0.14	0.31	0.50	0.86	198.63	196.86	195.02	191.39
40	1.22	1.56	1.77	2.30	387.80	384.40	382.30	377.00
60	4.41	4.43	4.74	7.05	555.93	555.70	552.56	529.50
80	7.4	7.68	10.00	11.20	726.00	723.20	700.00	688.00
100	13.30	15.34	18.7	27.4	867.00	846.60	813.00	726.00

จากนั้นนำผลการทดลองที่ได้ไปคำนวณและ plot กราฟตามรูปแบบของแต่ละโมเดล โดยใช้แบบจำลองทั้งหมด 4 แบบ ได้แก่ แลงเมียร์ (Langmuir), ฟรุนดิช (Freundlich), เทมคิน (Temkin) และ ดุบินิน-ราดัสเควิช (Dubinin–Radushkevich) ดังแสดงต่อไปนี้

6.1 ไอโซเทอร์มแบบแลงเมียร์ (Langmuir isotherm model)

สมการของ Langmuir isotherm model คือ

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (57)$$

โดยที่

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

เมื่อ	q_e	คือ ปริมาณการดูดซับที่สภาวะสมดุล (mg/g)
	C_0	คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนโลหะหนัก (mg/L)
	C_e	คือ ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (mg/L)
	K_L	คือ Langmuir constant
	q_m	คือ ปริมาณการดูดซับสูงสุดของพื้นผิวทั้งหมด (mg/g)
	R_L	คือ separation factor or equilibrium parameter

สำหรับการศึกษาไอโซเทอร์มแบบแลงเมียร์ (Langmuir isotherm) ดังสมการที่ 57 จะทำการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่าง C_e และ C_e/q_e ซึ่งค่าพารามิเตอร์ต่างๆที่คำนวณได้แสดงดังในตารางที่ ข.13

ตารางที่ ข.13 ค่า C_e และ C_e/q_e ที่คำนวณได้จากผลของทดลองตามรูปแบบสมการของ Langmuir isotherm model

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)				C_e/q_e (g/L)			
	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}
20	0.14	0.31	0.50	0.86	0.0007	0.0016	0.0026	0.0045
40	1.22	1.56	1.77	2.30	0.0031	0.0041	0.0046	0.0061
60	4.41	4.43	4.74	7.05	0.0079	0.0080	0.0086	0.0133
80	7.4	7.68	10.00	11.20	0.0102	0.0106	0.0143	0.0163
100	13.30	15.34	18.7	27.4	0.0153	0.0181	0.0230	0.0377

ยกตัวอย่างการคำนวณค่า C_e/q_e ของการใช้เรซิน Cell-BPTCD11 ในการดูดซับไอออนบวกของ Cu^{2+} จากน้ำเสียจำลองที่มีความเข้มข้น 20 ppm และ pH เท่ากับ 5 โดยใช้ปริมาณเรซิน 0.1 g/L เวลาในการแลกเปลี่ยนไอออน 30 นาที อัตราเร็วในการกวน 400 rpm และทำการทดลองที่อุณหภูมิห้อง โดยจากผลการทดลองพบว่า

เมื่อใช้ $C_0 = 20$ mg/L จะได้ $C_e = 0.50$ mg/L

จากนั้นคำนวณหาค่า q_e

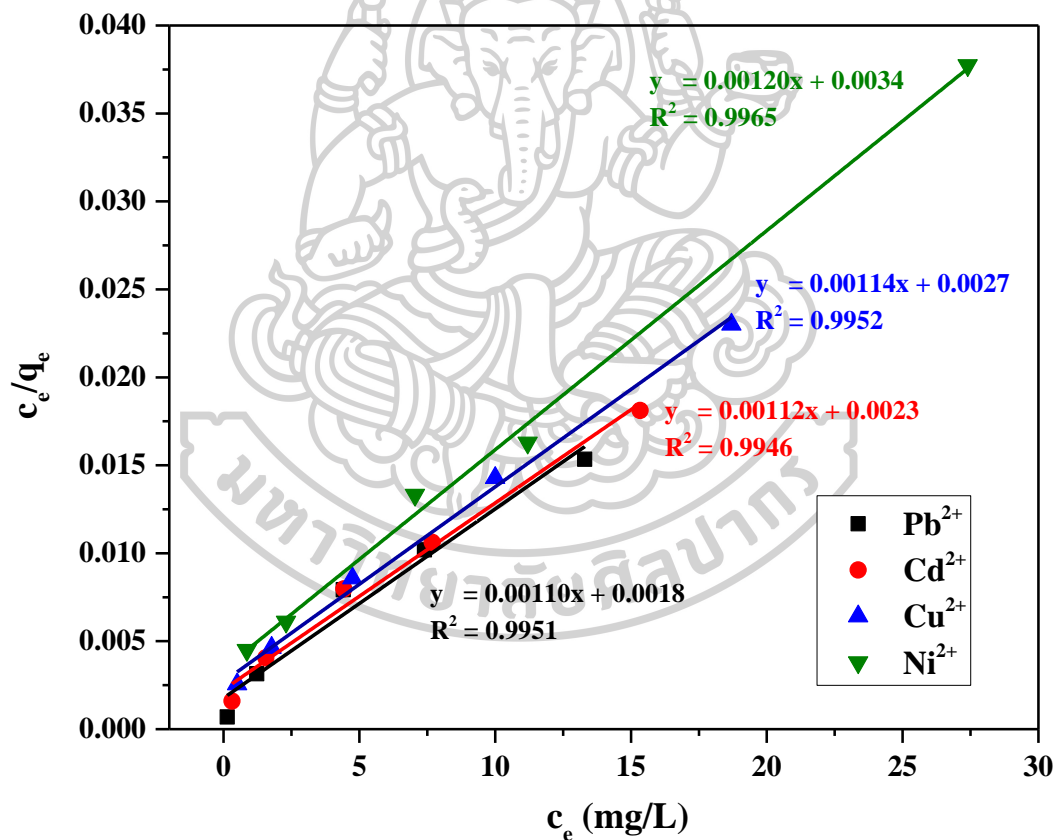
$$\begin{aligned} \text{จาก} \quad q_e &= \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{w} \\ \text{จะได้} \quad q_e &= \frac{(20 - 0.50 \text{ mg/L}) \times 0.05 \text{ L}}{0.005 \text{ g}} \\ q_e &= 195.02 \text{ mg/g} \end{aligned}$$

จากนั้นคำนวณหาค่า c_e/q_e

$$\begin{aligned} \text{จะได้} \quad c_e/q_e &= \frac{0.50 \text{ mg/L}}{195.02 \text{ mg/g}} \\ &= 0.0026 \text{ g/L} \end{aligned}$$

ดังนั้น เมื่อใช้ $c_0 = 20 \text{ mg/L}$ จะได้ $c_e = 0.50 \text{ mg/L}$ และ $c_e/q_e = 0.0026 \text{ g/L}$

จากนั้นนำค่าที่คำนวณได้ที่ความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนักต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ ข.13 ค่า c_e และ c_e/q_e ที่คำนวณได้จากผลของทดลองตามรูปแบบสมการของ Langmuir isotherm model ไปทำการ plot กราฟตามทฤษฎีของ Langmuir isotherm model โดยให้แกน X เป็นค่า c_e และแกน Y เป็นค่า c_e/q_e ซึ่งจะได้กราฟและสมการเชิงเส้นตรงดังแสดงในรูปที่ ข.4 และ ตารางที่ ข.14 ตามลำดับ



รูปที่ ข.4 Langmuir isotherm model ของการดูดซับไอออนบวกของ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Ni^{2+} บนเรซิน Cell-BPTCD11

ตารางที่ ข.14 พารามิเตอร์ที่คำนวณได้จากแบบจำลอง Langmuir isotherm model สำหรับการดูดซับไอออนบวกของ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Ni^{2+} บนเรซิน Cell-BPTCD11

Metal cation	Langmuir isotherm model						
	equation	R^2	slope	intercept	q_m	K_L	R_L
Pb^{2+}	$y = 0.00110x + 0.0018$	0.9951	0.00110	0.0018	909.09	0.6111	0.0756
Cd^{2+}	$y = 0.00112x + 0.0023$	0.9946	0.00112	0.0023	892.86	0.4870	0.0931
Cu^{2+}	$y = 0.00114x + 0.0027$	0.9967	0.00114	0.0027	877.19	0.4222	0.1059
Ni^{2+}	$y = 0.00120x + 0.0034$	0.9965	0.00120	0.0034	833.33	0.3529	0.1241

จากสมการที่ 57 จะเห็นว่าความสัมพันธ์ระหว่าง c_e และ c_e/q_e มีความสัมพันธ์แบบสมการเส้นตรง จึงทำให้สามารถคำนวณหาค่าปริมาณการดูดซับสูงสุดของพื้นผิวทั้งหมด (q_m) และ Langmuir constant (K_L) ได้ดังนี้

ปริมาณการดูดซับสูงสุดของพื้นผิวทั้งหมด (q_m) สามารถคำนวณได้จากความชันของเส้นกราฟที่พล็อตระหว่างค่า c_e และ c_e/q_e

จะได้ ความชัน (slope) = $\frac{1}{q_m}$

ดังนั้น $q_m = \frac{1}{\text{slope}}$

ในขณะที่ค่า Langmuir constant (K_L) สามารถคำนวณได้จากจุดตัดแกน Y ของเส้นกราฟที่พล็อตระหว่างค่า c_e และ c_e/q_e

จะได้ จุดตัดแกน Y (intercept) = $\frac{1}{K_L q_m}$

ดังนั้น $K_L = \frac{1}{\text{intercept} \times q_m}$

ยกตัวอย่างการคำนวณค่าปริมาณการดูดซับสูงสุดของพื้นผิวทั้งหมด (q_m), Langmuir constant (K_L) และ separation factor or equilibrium parameter (R_L) ของการใช้เรซิน Cell-BPTCD11 ในการดูดซับไอออนบวกของ Cu^{2+} จากน้ำเสียจำลอง โดยเมื่อพิจารณาจากรูปที่ ข.4 จะได้ว่ากราฟ c_e และ c_e/q_e มีความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงตามสมการ $y = 0.00114x + 0.0027$

นั่นคือ ความชันของกราฟ = 0.00114

และ จุดตัดแกน Y = 0.0027

จากนั้นค่าความชันของกราฟนำไปแทนค่าในสมการของ Langmuir isotherm model

$$\begin{aligned} \text{จะได้} \quad q_m &= \frac{1}{\text{slope}} \\ &= \frac{1}{0.00114} \\ &= 877.19 \end{aligned}$$

ดังนั้น ปริมาณการดูดซับสูงสุดของพื้นผิวทั้งหมด (q_m) เท่ากับ 877.19 mg/g

จากนั้นนำค่าจุดตัดแกน Y (Intercept) และ q_m ไปแทนค่าในสมการของ Langmuir isotherm model

$$\begin{aligned} \text{จะได้} \quad K_L &= \frac{1}{\text{intercept} \times q_m} \\ &= \frac{1}{0.0027 \times 1000} \\ &= 0.4222 \end{aligned}$$

ดังนั้น ค่า Langmuir constant (K_L) เท่ากับ 0.4222

จากนั้นนำค่า K_L ไปแทนค่าในสมการของ separation factor หรือ equilibrium parameter (R_L)

$$\begin{aligned} \text{โดย} \quad R_L &= \frac{1}{1 + K_L C_0} \\ \text{จะได้} \quad R_L &= \frac{1}{1 + (0.4222 \times 20)} \\ &= 0.1059 \end{aligned}$$

ดังนั้น ค่า separation factor หรือ equilibrium parameter (R_L) เท่ากับ 0.1059

6.2 ไอโซเทอร์มแบบฟรุนดิช (Freundlich isotherm model)

สมการของ Freundlich isotherm model คือ

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln c_e + \ln K_F \quad (58)$$

เมื่อ	q_e	คือ ปริมาณการดูดซับที่สภาวะสมดุล (mg/g)
	c_e	คือ ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (mg/L)
	K_F และ n	คือ Freundlich constant

สำหรับการศึกษาไอโซเทอร์มแบบฟรุนดิช (Freundlich isotherm model) ดังสมการที่ 58 จะทำการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln c_e$ และ $\ln q_e$ ซึ่งค่าพารามิเตอร์ต่างๆที่คำนวณได้แสดงดังตารางที่ ข.15

ตารางที่ ข.15 ค่า $\ln c_e$ และ $\ln q_e$ ที่คำนวณได้จากผลการทดลองตามรูปแบบสมการของ Freundlich isotherm model

c_0 (mg/L)	$\ln c_e$				$\ln q_e$			
	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}
20	-1.9878	-1.1584	-0.6972	-0.1497	5.2914	5.2825	5.2731	5.2543
40	0.1989	0.4447	0.5710	0.8329	5.9605	5.9517	5.9462	5.9322
60	1.4833	1.4884	1.5568	1.9530	6.3206	6.3202	6.3146	6.2719
80	2.0015	2.0386	2.3026	2.4159	6.5876	6.5837	6.5511	6.5338
100	2.5878	2.7305	2.9285	3.3105	6.7650	6.7412	6.7007	6.5876

ยกตัวอย่างการคำนวณค่า $\ln c_e$ และ $\ln q_e$ ของการใช้เรซิน Cell-BPTCD11 ในการดูดจับไอออนบวกของ Cu^{2+} จากน้ำเสียจำลองที่มีความเข้มข้น 20 ppm และ pH เท่ากับ 5 โดยใช้ปริมาณเรซิน 0.1 g/L เวลาในการแลกเปลี่ยนไอออน 30 นาที อัตราเร็วในการกวน 400 rpm และทำการทดลองที่อุณหภูมิห้อง โดยจากผลการทดลองพบว่า

เมื่อใช้ $c_0 = 20$ mg/L

จะได้ $c_e = 0.50$ mg/L และ $q_e = 195.02$ mg/g

จากนั้นคำนวณหาค่า $\ln c_e$

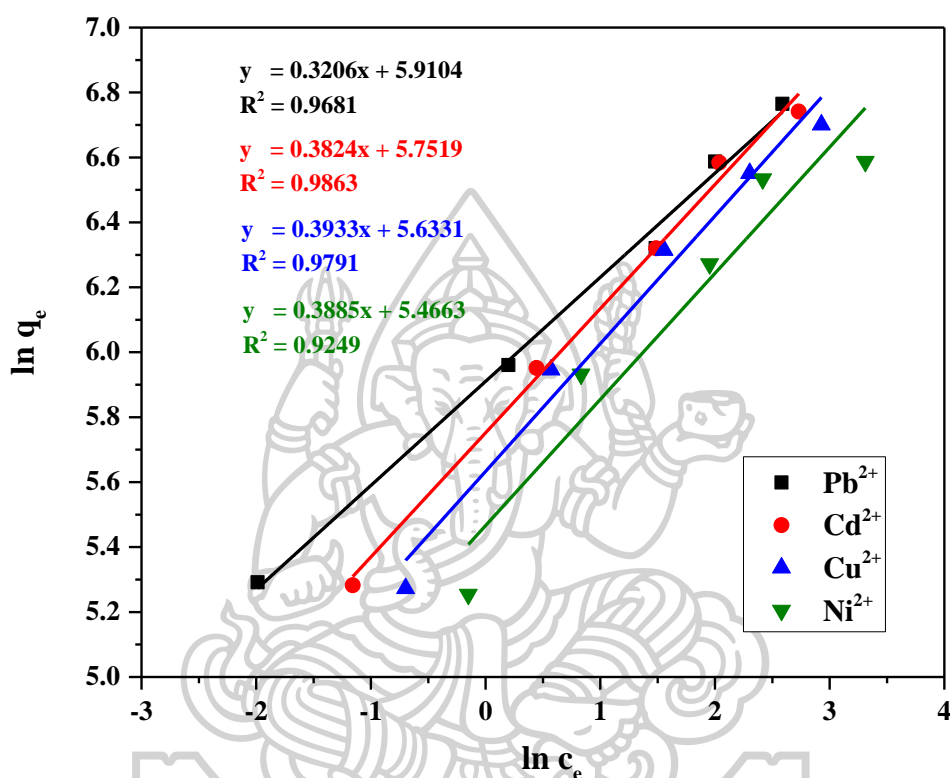
จะได้ $\ln c_e = \ln 0.50$
 $= -0.6972$

จากนั้นคำนวณหาค่า $\ln q_e$

จะได้ $\ln q_e = \ln 195.02$
 $= 5.2731$

ดังนั้น เมื่อใช้ $c_0 = 20$ mg/L จะได้ $\ln c_e = -0.6972$ และ $\ln q_e = 5.2731$

จากนั้นนำค่าที่คำนวณได้ที่ความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนักต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ ข.15 ไปทำการ plot กราฟตามทฤษฎีของ Freundlich isotherm model โดยให้แกน X เป็นค่า $\ln c_e$ และแกน Y เป็นค่า $\ln q_e$ ซึ่งจะได้กราฟและสมการเชิงเส้นตรงดังแสดงในรูปที่ ข.5 และตารางที่ ข.16 ตามลำดับ



รูปที่ ข.5 Freundlich isotherm model ของการดูดซับไอออนบวกของ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Ni^{2+} บนเรซิน Cell-BPTCD11

ตารางที่ ข.16 พารามิเตอร์ที่คำนวณได้จากแบบจำลอง Freundlich isotherm model สำหรับการดูดซับไอออนบวกของ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Ni^{2+} บนเรซิน Cell-BPTCD11

Metal cation	Freundlich isotherm model					
	equation	R^2	slope	intercept	n	K_F
Pb^{2+}	$y = 0.3206x + 5.9104$	0.9681	0.3206	5.9104	3.12	368.87
Cd^{2+}	$y = 0.3824x + 5.7519$	0.9863	0.3824	5.7519	2.62	314.80
Cu^{2+}	$y = 0.3933x + 5.6331$	0.9791	0.3933	5.6331	2.54	279.54
Ni^{2+}	$y = 0.3885x + 5.4663$	0.9249	0.3885	5.4663	2.57	236.59

จากสมการที่ 58 จะเห็นว่าความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln c_e$ และ $\ln q_e$ มีความสัมพันธ์แบบสมการเส้นตรง จึงทำให้สามารถคำนวณหาค่า Freundlich constant ได้ดังนี้

ค่า n สามารถคำนวณได้จากความชันของเส้นกราฟที่พล็อตระหว่างค่า $\ln c_e$ และ $\ln q_e$

$$\text{จะได้} \quad \text{ความชัน (slope)} = \frac{1}{n}$$

$$\text{ดังนั้น} \quad n = \frac{1}{\text{slope}}$$

ในขณะที่ค่า K_F สามารถคำนวณได้จากจุดตัดแกน Y ของเส้นกราฟที่พล็อตระหว่างค่า $\ln c_e$ และ $\ln q_e$

$$\text{จะได้} \quad \text{จุดตัดแกน Y (intercept)} = \ln K_F$$

$$\text{ดังนั้น} \quad K_F = e^{\text{intercept}}$$

ยกตัวอย่างการคำนวณค่า Freundlich constant ของการใช้เรซิน Cell-BPTCD11 ในการดูดซับไอออนบวกของ Cu^{2+} จากน้ำเสียจำลอง โดยเมื่อพิจารณาจากรูปที่ ข.5 จะได้ว่ากราฟ $\ln c_e$ และ $\ln q_e$ มีความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงตามสมการ $y = 0.3933x + 5.6331$

$$\text{นั่นคือ} \quad \text{ความชันของกราฟ} = 0.3933$$

$$\text{และ} \quad \text{จุดตัดแกน Y} = 5.6331$$

จากนั้นค่าความชันของกราฟนำไปแทนค่าในสมการของ Freundlich isotherm model

$$\begin{aligned} \text{จะได้} \quad n &= \frac{1}{\text{slope}} \\ &= \frac{1}{0.3933} \\ &= 2.54 \end{aligned}$$

ดังนั้น n มีค่าเท่ากับ 2.54

จากนั้นนำค่าจุดตัดแกน Y (Intercept) ไปแทนค่าในสมการของ Freundlich isotherm model

$$\begin{aligned} \text{จะได้} \quad K_F &= e^{\text{intercept}} \\ &= 2.7183^{5.6331} \\ &= 279.54 \end{aligned}$$

ดังนั้น K_F มีค่าเท่ากับ 279.54

6.3 ไอโซเทอร์มแบบเทมคิน (Temkin isotherm model)

สมการของ Temkin isotherm model คือ

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln c_e \quad (59)$$

เมื่อ	q_e	คือ ปริมาณการดูดซับที่สภาวะสมดุล (mg/g)
	c_e	คือ ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (mg/L)
	K_T	คือ Temkin constant
	R	คือ universal gas constant (J/ (mol. k))
	T	คือ thermodynamic temperature (K)
	b	คือ ค่าคงที่ซึ่งขึ้นอยู่กับพลังงานการดูดซับ

สำหรับการศึกษาไอโซเทอร์มแบบเทมคิน (Temkin isotherm model) ดังสมการที่ 59 จะทำการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln c_e$ และ q_e ซึ่งค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่คำนวณได้แสดงดังตารางที่ ข.17

ตารางที่ ข.17 ค่า $\ln c_e$ และ q_e ที่คำนวณได้จากผลการทดลองตามรูปแบบสมการของ Temkin isotherm model

c_0 (mg/L)	$\ln c_e$ (mg/L)				q_e (mg/g)			
	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}
20	-1.9878	-1.1584	-0.6972	-0.1497	198.63	196.86	195.02	191.39
40	0.1989	0.4447	0.5710	0.8329	387.80	384.40	382.30	377.00
60	1.4833	1.4884	1.5568	1.9530	555.93	555.70	552.56	529.50
80	2.0015	2.0386	2.3026	2.4159	726.00	723.20	700.00	688.00
100	2.5878	2.7305	2.9285	3.3105	867.00	846.60	813.00	726.00

ยกตัวอย่างการคำนวณค่า $\ln c_e$ และ q_e ของการใช้เรซิน Cell-BPTCD11 ในการดูดซับไอออนบวกของ Cu^{2+} จากน้ำเสียจำลองที่มีความเข้มข้น 20 ppm และ pH เท่ากับ 5 โดยใช้ปริมาณเรซิน 0.1 g/L เวลาในการแลกเปลี่ยนไอออน 30 นาที อัตราเร็วในการกวน 400 rpm และทำการทดลองที่อุณหภูมิห้อง โดยจากผลการทดลองพบว่า

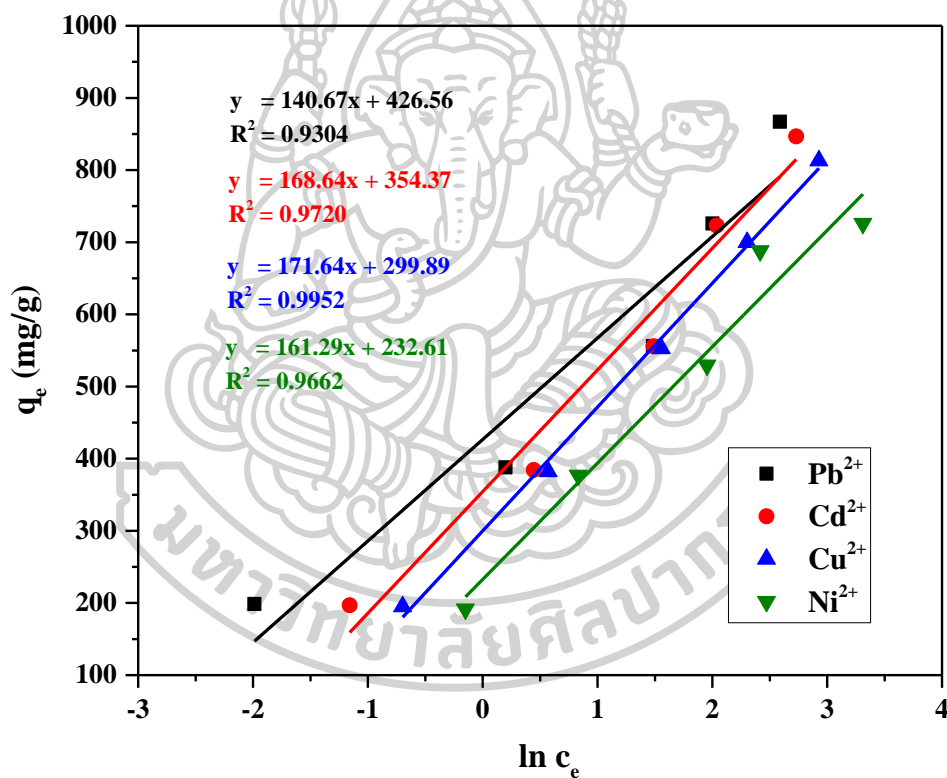
เมื่อใช้	c_0	=	20	mg/L				
จะได้	c_e	=	0.50	mg/L	และ	q_e	=	195.02 mg/g

จากนั้นคำนวณหาค่า $\ln c_e$

$$\begin{aligned} \text{จะได้} \quad \ln c_e &= \ln 0.50 \\ &= -0.6972 \end{aligned}$$

ดังนั้น เมื่อใช้ $c_0 = 20 \text{ mg/L}$ จะได้ $\ln c_e = -0.6972$ และ $q_e = 195.02 \text{ mg/g}$

จากนั้นนำค่าที่คำนวณได้ที่ความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนักต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ ข.17 ไปทำการ plot กราฟตามทฤษฎีของ Temkin isotherm model โดยให้แกน X เป็นค่า $\ln c_e$ และแกน Y เป็นค่า q_e ซึ่งจะได้กราฟและสมการเชิงเส้นตรงดังแสดงในรูปที่ ข.6 และตารางที่ ข.18 ตามลำดับ



รูปที่ ข.6 Temkin isotherm model ของการดูดซับไอออนบวกของ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Ni^{2+} บนเรซิน Cell-BPTCD11

ตารางที่ ข.18 พารามิเตอร์ที่คำนวณได้จากแบบจำลอง Temkin isotherm model สำหรับการดูดจับไอออนบวกของ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Ni^{2+} บนเรซิน Cell-BPTCD11

Metal cation	Temkin isotherm model					
	equation	R^2	slope	intercept	b/RT	K_T
Pb^{2+}	$y = 140.67x + 426.56$	0.9304	140.67	426.56	0.0071	20.75
Cd^{2+}	$y = 168.64x + 354.37$	0.9720	168.64	354.37	0.0059	8.18
Cu^{2+}	$y = 171.64x + 299.89$	0.9952	171.64	299.89	0.0058	5.74
Ni^{2+}	$y = 161.29x + 232.61$	0.9662	161.29	232.61	0.0062	4.23

จากสมการที่ 59 จะเห็นว่าความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln c_e$ และ q_e มีความสัมพันธ์แบบสมการเส้นตรง จึงทำให้สามารถคำนวณหาค่า b/RT และ Temkin constant (K_T) ได้ดังนี้

ค่า b/RT สามารถคำนวณได้จากความชันของเส้นกราฟที่พล็อตระหว่างค่า $\ln c_e$ และ q_e

จะได้ ความชัน (slope) = $\frac{RT}{b}$

ดังนั้น $b/RT = \frac{1}{\text{slope}}$

ในขณะที่ค่า Temkin constant (K_T) สามารถคำนวณได้จากจุดตัดแกน Y ของเส้นกราฟที่พล็อตระหว่างค่า $\ln c_e$ และ q_e

จะได้ จุดตัดแกน Y (intercept) = $\frac{RT}{b} \ln K_T$

ดังนั้น $K_T = e^{\frac{\text{intercept} \times b}{RT}}$

ยกตัวอย่างการคำนวณค่า b/RT และ Temkin constant (K_T) ของการใช้เรซิน Cell-BPTCD11 ในการดูดจับไอออนบวกของ Cu^{2+} จากน้ำเสียจำลอง โดยเมื่อพิจารณาจากรูปที่ ข.6 จะได้ว่ากราฟ $\ln c_e$ และ q_e มีความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงตามสมการ $y = 171.64x + 299.89$

นั่นคือ ความชันของกราฟ = 171.64

และ จุดตัดแกน Y = 299.89

จากนั้นค่าความชันของกราฟนำไปแทนค่าในสมการของ Temkin isotherm model

$$\begin{aligned} \text{จะได้} \quad b/RT &= \frac{1}{\text{slope}} \\ &= \frac{1}{171.64} \\ &= 0.0058 \end{aligned}$$

ดังนั้น b/RT มีค่าเท่ากับ 0.0058

จากนั้นนำค่าจุดตัดแกน Y (Intercept) และ b/RT ไปแทนค่าในสมการของ Temkin isotherm model

$$\begin{aligned} \text{จะได้} \quad K_T &= e^{\frac{\text{intercept} \times b}{RT}} \\ &= 2.7183^{(299.89 \times 0.0058)} \\ &= 5.74 \end{aligned}$$

ดังนั้น Temkin constant (K_T) มีค่าเท่ากับ 5.74

4.4 ไอโซเทอร์มแบบดูบิโน-ราตัสเควิช (Dubinin–Radushkevich isotherm model)

สมการของ Dubinin–Radushkevich isotherm model คือ

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \epsilon^2 \quad (60)$$

โดยที่

$$\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$$

และ

$$E = \frac{1}{(2\beta)^2}$$

เมื่อ	q_e	คือ ปริมาณการดูดซับที่สภาวะสมดุล (mg/g)
	C_e	คือ ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (mg/L)
	q_m	คือ ปริมาณการดูดซับสูงสุดของพื้นผิวทั้งหมด (mg/g)
	R	คือ universal gas constant (J/ (mol. k))
	T	คือ thermodynamic temperature (K)
	β	คือ ค่าคงที่ของการดูดซับใน D-R isothermal
	ϵ	คือ Polanyi potential
	E	คือ พารามิเตอร์ที่กำหนดกลไกการดูดซับ (kJ/mol)

สำหรับการศึกษาไอโซเทอร์มแบบดูบินิน-ราตัสเควิช (Dubinin–Radushkevich isotherm model) ดังสมการที่ 60 จะทำการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่าง ϵ^2 และ $\ln q_e$ ซึ่งค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ที่คำนวณได้แสดงดังตารางที่ ข.19

ตารางที่ ข.19 ค่า ϵ^2 และ $\ln q_e$ ที่คำนวณได้จากผลการทดลองตามรูปแบบสมการของ Dubinin–Radushkevich isotherm model

C_0 (mg/L)	ϵ^2				$\ln q_e$			
	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}
20	17.327	13.003	7.6967	6.1051	5.2914	5.2825	5.2731	5.2543
40	5.3986	3.7763	1.5413	0.8271	5.9605	5.9517	5.9462	5.9322
60	0.7185	0.2629	0.2322	0.1117	6.3206	6.3202	6.3146	6.2719
80	0.1338	0.0951	0.0576	0.0464	6.5876	6.5837	6.5511	6.5338
100	0.0334	0.0253	0.0172	0.0031	6.7650	6.7412	6.7007	6.5876

ยกตัวอย่างการคำนวณค่า ϵ^2 และ $\ln q_e$ ของการใช้เรซิน Cell-BPTCD11 ในการดูดซับไอออนบวกของ Cu^{2+} จากน้ำเสียจำลองที่มีความเข้มข้น 20 ppm และ pH เท่ากับ 5 โดยใช้ปริมาณเรซิน 0.1 g/L เวลาในการแลกเปลี่ยนไอออน 30 นาที อัตราเร็วในการกวน 400 rpm และทำการทดลองที่อุณหภูมิห้อง โดยจากผลการทดลองพบว่า

เมื่อใช้ $C_0 = 20$ mg/L

จะได้ $C_e = 0.50$ mg/L และ $q_e = 195.02$ mg/g

จากนั้นคำนวณหาค่า ϵ^2

โดย $\epsilon^2 = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$

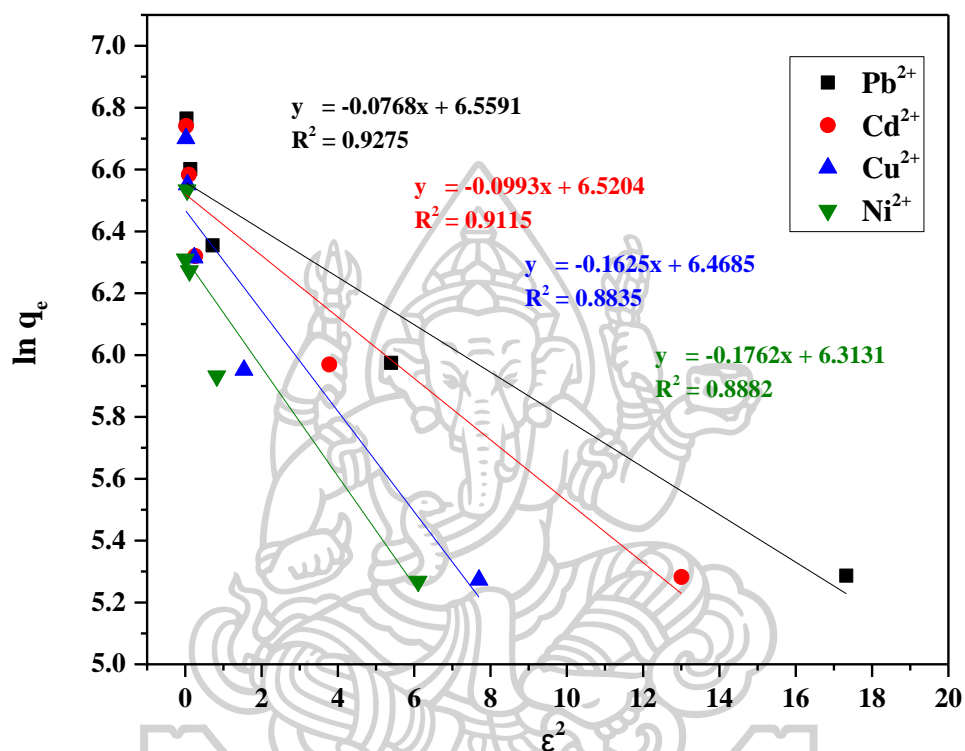
จะได้ $\epsilon^2 = \left[\frac{8.314 \times 303 \times \ln \left(1 + \frac{1}{0.50} \right)}{1000} \right]^2$
 $= 7.6967$

จากนั้นคำนวณหาค่า $\ln q_e$

จะได้ $\ln q_e = \ln 195.02$
 $= 5.2731$

ดังนั้น เมื่อใช้ $C_0 = 20$ mg/L จะได้ $\epsilon^2 = 7.6967$ และ $\ln q_e = 5.2731$

จากนั้นนำค่าที่คำนวณได้ที่ความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนักต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ ข.19 ไปทำการ plot กราฟตามทฤษฎีของ Dubinin–Radushkevich isotherm model โดยให้ แกน X เป็นค่า ϵ^2 และแกน Y เป็นค่า $\ln q_e$ ซึ่งจะได้กราฟและสมการเชิงเส้นตรงดังแสดงในรูปที่ ข.7 และตารางที่ ข.20 ตามลำดับ



รูปที่ ข.7 Dubinin–Radushkevich isotherm model ของการดูดซับไอออนบวกของ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Ni^{2+} บนเรซิน Cell-BPTCD11

ตารางที่ ข.20 พารามิเตอร์ที่คำนวณได้จากแบบจำลอง Dubinin–Radushkevich isotherm model สำหรับการดูดซับไอออนบวกของ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Ni^{2+} บนเรซิน Cell-BPTCD11

Metal cation	Dubinin–Radushkevich isotherm model						
	equation	R^2	slope	intercept	β	q_m	E
Pb^{2+}	$y = -0.0768x + 6.5591$	0.9275	-0.0768	6.5591	0.0768	705.67	42.39
Cd^{2+}	$y = -0.0993x + 6.5204$	0.9115	-0.0993	6.5204	0.0993	678.88	25.35
Cu^{2+}	$y = -0.1625x + 6.4685$	0.8835	-0.1625	6.4685	0.1625	644.54	9.47
Ni^{2+}	$y = -0.1762x + 6.3131$	0.8882	-0.1762	6.3131	0.1762	551.78	8.05

จากสมการที่ 60 จะเห็นว่าความสัมพันธ์ระหว่าง ϵ^2 และ $\ln q_e$ มีความสัมพันธ์แบบสมการเส้นตรง จึงทำให้สามารถคำนวณหาค่าคงที่ของการดูดซับใน D-R isothermal (β) และปริมาณการดูดซับสูงสุดของพื้นผิวทั้งหมด (q_m) ได้ดังนี้

ค่าคงที่ของการดูดซับใน D-R isothermal (β) สามารถคำนวณได้จากความชันของเส้นกราฟที่พล็อตระหว่างค่า ϵ^2 และ $\ln q_e$

$$\text{จะได้} \quad \text{ความชัน (slope)} = -\beta$$

$$\text{ดังนั้น} \quad \beta = -\text{slope}$$

ในขณะที่ปริมาณการดูดซับสูงสุดของพื้นผิวทั้งหมด (q_m) สามารถคำนวณได้จากจุดตัดแกน Y ของเส้นกราฟที่พล็อตระหว่างค่า ϵ^2 และ $\ln q_e$

$$\text{จะได้} \quad \text{จุดตัดแกน Y (intercept)} = \ln q_m$$

$$\text{ดังนั้น} \quad q_m = e^{\text{intercept}}$$

ยกตัวอย่างการคำนวณค่าคงที่ของการดูดซับใน D-R isothermal (β) และปริมาณการดูดซับสูงสุดของพื้นผิวทั้งหมด (q_m) ของการใช้เรซิน Cell-BPTCD11 ในการดูดซับไอออนบวกของ Cu^{2+} จากน้ำเสียจำลอง โดยเมื่อพิจารณาจากรูปที่ ข.7 จะได้ว่า ϵ^2 และ $\ln q_e$ มีความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงตามสมการ $y = -0.1625x + 6.4685$

$$\text{นั่นคือ} \quad \text{ความชันของกราฟ} = -0.1625$$

$$\text{และ} \quad \text{จุดตัดแกน Y} = 6.4685$$

จากนั้นนำค่าความชันของกราฟนำไปแทนค่าในสมการของ Dubinin-Radushkevich model

$$\begin{aligned} \text{จะได้} \quad \beta &= -\text{slope} \\ &= -(-0.1625) \\ &= 0.1625 \end{aligned}$$

ดังนั้น ค่าคงที่ของการดูดซับใน D-R isothermal (β) เท่ากับ 0.1625

จากนั้นนำค่าจุดตัดแกน Y (Intercept) ไปแทนค่าในสมการของ Dubinin-Radushkevich model

$$\begin{aligned} \text{จะได้} \quad q_m &= e^{\text{intercept}} \\ &= 2.7183^{6.4685} \\ &= 644.54 \end{aligned}$$

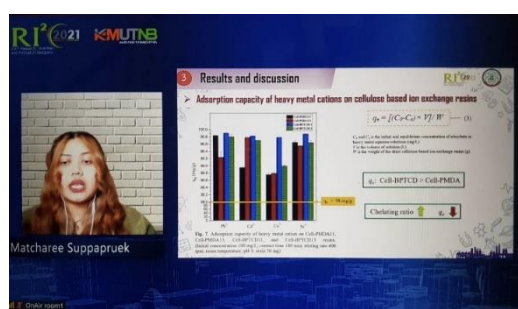
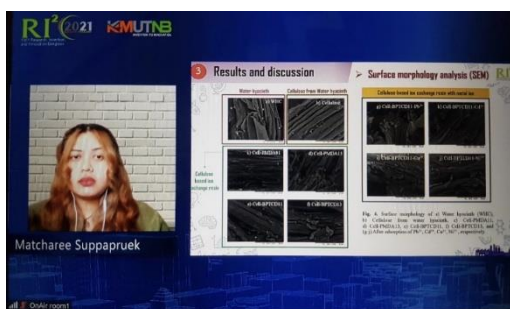
ดังนั้น ปริมาณการดูดซับสูงสุดของพื้นผิวทั้งหมด (q_m) เท่ากับ 644.54 mg/g

จากนั้นนำค่าคงที่ของการดูดซับใน D-R isothermal (β) ไปแทนค่าในสมการของ Dubinin-Radushkevich model

$$\begin{aligned}
 \text{จะได้} \quad E &= \frac{1}{(2\beta)^2} \\
 &= \frac{1}{(2 \times 0.1625)^2} \\
 &= 9.47
 \end{aligned}$$

ดังนั้น พารามิเตอร์ที่กำหนดกลไกการดูดซับ (E) เท่ากับ 9.47 kJ/mol







License Agreement

In submitting an article to *Web of Conferences*, I grant EDP Sciences a license to publish the article, and identify EDP Sciences as the original publisher. I certify to the Publisher that:

1. I am authorized by my co-authors to enter into these arrangements.
2. I warrant, on behalf of myself and my co-authors, that:
 - the document is original, has not been formally published in any other journal, is not under consideration by any other journal and does not infringe any existing copyright or any other third party rights;
 - I am/we are the sole author(s) of the article and have full authority to enter into this agreement and in granting rights to the Publisher that are not in breach of any other obligation.
 - the document contains nothing that is unlawful, libelous, or which would, if published, constitute a breach of contract or of confidence or of commitment given to secrecy;
 - I/we have taken due care to ensure the integrity of the article. To my/our – and currently accepted scientific – knowledge all statements contained in it purporting to be facts are true and any formula or instruction contained in the article will not, if followed accurately, cause any injury, illness or damage to the user.
3. I agree to the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Title of the conference

..... 2021 Research, Invention, and Innovation Congress (RI2C 2021)-Innovative Sustainable Science (iSS)

Title of the article

..... Effect of Chelating Agents on Removal of Heavy Metal Cations of Cellulose-based Ion Exchange Resins from Water Hyacinth

Author(s)

..... Matcharee Suppapruak, Poonsub Threepopnatkul*, Amnard Sittattrakul, and Wanchai Lerdwijitjarud

Author's signature

Date

21 Jul 2021

Effect of Chelating Agents on Removal of Heavy Metal Cations of Cellulose-based Ion Exchange Resins from Water Hyacinth

Matcharee Supparuek¹, Poonsub Threepopnatkul^{1,*}, Amnard Sittattrakul¹, and Wanchai Lerdwijitjarud¹

¹Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, Nakhon Pathom, 73000, Thailand

Abstract. Presently, heavy metal pollution in natural water resources is considered very hazardous. The purpose of this research is to develop the novel cellulose-based ion exchange resins from water hyacinth and the effect of chelating agents on the removal of heavy metal cations from single-metal aqueous solutions has been investigated. Cellulose was prepared from the stem of water hyacinth by alkaline treatment process then cellulose-based ion exchange resins were prepared via esterification reaction between cellulose with two different chelating agents such as pyromellitic dianhydride and 3,3',4,4'- benzophenone tetracarboxylic dianhydride. The chemical structure, crystallinity index, surface morphology, and thermal stability of resins were characterized and analyzed with FTIR, XRD, SEM, and TGA, respectively. The results confirmed the esterification reaction between anhydride groups of chelating agents with hydroxyl groups of celluloses due to the apparent peak of the ester group. Heavy metal cations adsorptions were studied in optimum conditions and the residual concentration of heavy metal cations was measured by ICP. These resins showed high adsorption capacities of more than 98 mg/g for Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, and Ni²⁺. Moreover, the adsorption process was controlled by the ion exchange mechanism. Therefore, the novel cellulose-based ion exchange resins could be suitable for the removal of pollutants from wastewater.

Keyword. Water hyacinth, Ion exchange resins, Heavy metal cations adsorption, Chelating agent, Dianhydride

1 Introduction

Heavy metal has been continuously polluted the natural water resources from various sources: agriculture and the rapid development of industrialization and urbanization. To make the pictures clear, for example, here are those industries that may have caused the pollution: electroplating, steel production, metal foundry, battery and leather manufacturing, and nuclear power operation. However, these issues have become so critical due to the impact on the ecosystem, environment, living well-beings, living organisms, and health hazards. These hazardous and adverse effects led to the necessity for the development of wastewater treatment methods for the removal of heavy metal cations from contaminated water to prevent these harmful consequences [1, 2].

Presently, there are numerous ways of water treatment for metal ion removal from wastewater such as adsorption, chelation ion exchange, chemical precipitation, coagulation, flocculation, activated carbon, electrolytic methods, reverse osmosis, and membrane separation [3]. Chelation ion exchange is one of the superior physicochemical methods for heavy metal ion disposal in comparison with other methods because it has several advantages of high removal

efficiency, low costs, no chemical sludge and easy accessibility. In addition, this method filtrates those harmless ions and releases them into the environment, while removes the toxic metal ions out. More importantly, chelation ion exchange means that chelating polymers and heavy metal ions are bonding with coordination bonds.

Ion exchange has been widely practiced in wastewater treatment industry. Despite some commercial ion exchange resin cost relatively lower than other wastewater treatment methods. It is still considered a hefty price tag when it comes to the actual bill. Most of these resins are not eco-friendly because of the non-biodegradable matrix of the resins. Dowex50W and Amberlite IR-120 synthetic resins are commercial ion exchange resins. The structural polymeric backbone of the resins is styrene cross-linked with divinylbenzene functionalized with sulfonic acid, a functional group acted as ion exchange site [4, 5]. Furthermore, there are other commercial ion exchange resins such as Dow XUS 43578, Diaion CR11, Dowex HCR W2, and Purolite C160 [6]. Each resin has different matrix and its own active group acting as the ion exchange site. Therefore, the task of developing an eco-friendly bio-based ion exchange resin yet efficient enough to eliminate the

* Corresponding author: threepopnatkul_p@su.ac.th

heavy metals from wastewater has always been in the public interests and necessities.

One of the most interesting bio-based ion exchange resins is cellulose-based ion exchange resin due to its low cost, non-toxicity, high sorption capacity, biodegradation, and regenerating capability. Cellulose is a natural macromolecular compound and one of the most abundant renewable resources in nature. More importantly, it is a biopolymer, an eco-friendly material for environment. Moreover, cellulose possesses the hydroxyl groups (-OH) at the carbon atom positioned at 2nd, 3rd and 6th which are possibly active central sites for chemical modification and incorporation of effective chelating functional groups such as -SO₃H, -NH₂OH, and -COOH. These increase the adsorption capacity several times in the removal of heavy metal pollutants from the wastewater.

A variety of cellulosic biomass such as banana stem, sugarcane bagasse, moso bamboo, wood, cotton, reed, straw and other plants fibers has been modified. However, the interesting cellulose that is suitable for synthetic cellulose-based ion exchange resin is water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). The water hyacinth is an aquatic weed that can be found in natural water resources. If they are so abundant in water resources, it will cause troubles and lead to hazard and wastewater.

During this time, chemical modification of cellulose mainly includes cellulose-based composites with organic polymers or hybrid materials, grafting copolymerization [1, 2] and the direct chemical functionalization of the hydroxyl groups on the cellulose such as esterification, etherification, and sulfonation [7-9]. The esterification is one of the most popular chemical modifications due to its easy accessibility and not complicated processes. It may choose chemicals that are cheaper and less toxic for production process.

Moreover, the cellulose derivatives were modified via esterification reaction. For example, hydroxyethyl cellulose was functionalized with phthaloyl chloride, isophthaloyl chloride and terephthaloyl chloride [10]. However, the only disadvantage of cellulose derivatives is higher cost of the substrates because some cellulose derivatives are relatively expensive.

In addition, the cellulose is functionalized with commercial chelating agents such as D-penicillamine, meso-2,3-dimercaptosuccinic acid (DMSA), EDTA, and deferasirox [11]. There is also cellulose modification via esterification with carboxylic acid anhydride as a modifying agent or chelating agent. They are used in many fields of applications to deal with numerous issues of pollution.

Haier Chen et al. investigated the adsorption of Pb(II) from aqueous solution by mercerization of moso bamboo with chemically modified pyromellitic dianhydride (CMMB). The results clearly showed that the equilibrium adsorption capacity of CMMB adsorbent was about 2.7 times higher than activated carbon. This indicates that the CMMB adsorbent has good adsorption effect on Pb(II). After three adsorption-desorption cycles, the adsorption efficiency was decreased by maintaining the efficiency of above 80% [9]. However, the disadvantage is the fact that CMMB was synthesized

from moso bamboo, a kind of winter bamboo and also a rare wood yet commercial one. Undoubtedly, moso bamboo and its derivatives like CMMB are extremely pricey. Simply because moso bamboo is not suitable for planting in tropical climate like Thailand. Moreover, 3,3',4,4' - benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BPTCD) has been used to modify cellulose structure via esterification for multifunctional finishing or photoactive antibacterial cotton fabrics [12, 13]. Therefore, PMDA and BPTCD are our main focus of the chelating agents, the modified agents for esterification reaction with cellulose because the structure contains two carboxylic acid anhydride groups that could be efficient chelating functional groups for removing those heavy metal cations. These two compounds are relatively cheap and low toxicity. Thus, these synthetic ion exchange resins are eco-friendly and low cost.

The purpose of this work is to develop the novel cellulose-based ion exchange resins from water hyacinth by modifying with pyromellitic dianhydride (PMDA) and 3,3',4,4' - benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BPTCD) as chelating agents. These resins were characterized by FTIR, XRD, SEM, and TGA analysis. Furthermore, the effect of chelating agents i.e., type and ratio on the removal of heavy metal cations such as Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, and Ni²⁺ from single-metal aqueous solutions had been investigated in optimum adsorption conditions.

2 Experimental

2.1 Materials

Cellulose biomass was prepared from the stem of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*, Thailand) by alkaline treatment process. Pyromellitic dianhydride (PMDA), 3,3',4,4' - benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BPTCD), lead nitrate (Pb(NO₃)₂), and nickel acetate tetrahydrate (Ni(CH₃COO)₂·4H₂O) were purchased from Sigma Aldrich, Singapore. Cadmium nitrate tetrahydrate (Cd(NO₃)₂·4H₂O) was obtained from KEMAUS, Australia. Copper sulfate pentahydrate (CuSO₄·5H₂O) was purchased from HIMEDIA, India. Sodium hydroxide (NaOH) was purchased from QREC CHEMICAL, Thailand. Hydrochloric acid (HCl), acetone, ethanol and N,N-dimethylformamide (DMF) were obtained from RCI Labscan, Thailand. All other chemical reagents were analytical grade and they were used directly without further purification.

2.2 Preparation of cellulose from water hyacinth

Cellulose biomass was prepared from the stem of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) by the alkaline treatment process. Firstly, stems of water hyacinth were cut to small pieces and washed with ultrapure water several times then sun-dried outdoor for 48 hr. Afterward, the dried water hyacinth was ground until it became powder and was sieved through 140-mesh sieve. The dried powder of 20 g was soaked in 500 ml of 5%w/v NaOH solution at room temperature for 24 hr in order to remove hemicellulose, lignin, wax, and other impurities

from biomass. After alkaline treatment, these powders were filtered and washed with ultrapure water until the pH was neutral at about 7-8. Finally, cellulose powder from water hyacinth was dried in a hot air oven at 70 °C for 24 hr [9].

2.3 Preparation of cellulose-based ion exchange resins

Cellulose-based ion exchange resins were prepared via esterification reaction between cellulose from water hyacinth with two different chelating agents (PMDA and BPTCD), as shown in Fig.1. Firstly, 5 g of cellulose and each chelating agent (1:1 and 1:3 mole fraction of repeating unit of cellulose per chelating agents) were dispersed in 250 ml DMF. Then, the reaction mixture was stirred at 70 °C for 20 hr. After esterification reaction, the materials were washed with DMF, ultrapure water, 0.1M NaOH, ethanol and acetone, respectively. These cellulose-based ion exchange resins (Cell-PMDA and Cell-BPTCD) were dried in a hot air oven at 60 °C

for 24 hr. Finally, the dried resins were kept in desiccator and the percentage graft yield (P_g) was calculated by the following equation (1).

$$P_g = [(w_1 - w_2) / w_1] \times 100 \quad (1)$$

Where w_1 is the weight of cellulose-based ion exchange resins (g) and w_2 is the weight of cellulose from water hyacinth (g).

2.4 Characterizations

2.4.1 FTIR analysis

The chemical structure and functional groups of raw biomasses, cellulose from water hyacinth, and cellulose-based ion exchange resins were characterized with fourier transform infrared spectrometer; FTIR (VERTEX70, Bruker, USA). The FTIR spectra were recorded in the range of 4000-400 cm^{-1} and used a resolution of 4 cm^{-1} .

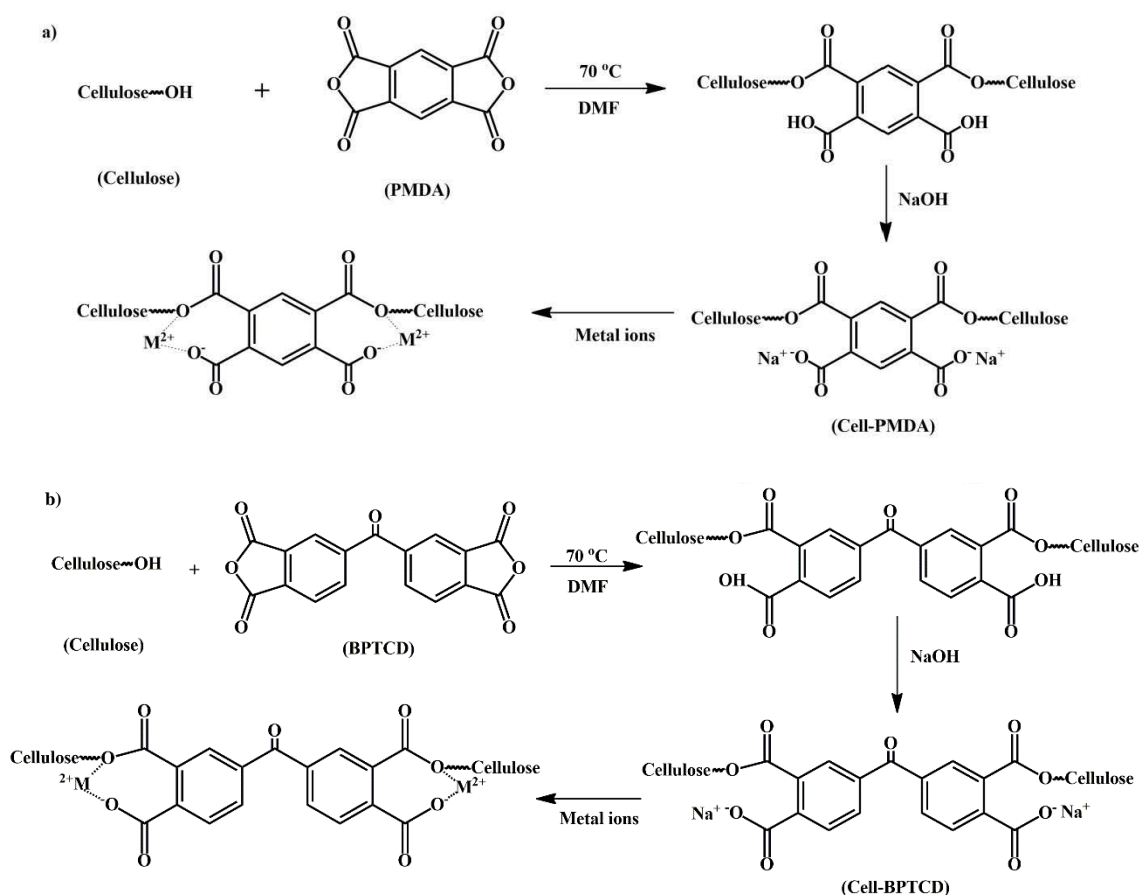


Fig. 1. Synthesis scheme and the adsorption mechanism of heavy metal cations on cellulose-based ion exchange resins for a) Cell-PMDA, and b) Cell-BPTCD resin.

2.4.2 XRD

The crystallinity index of samples was measured with X-ray diffractometer; XRD (MAXima_X XRD7000, Shimadzu, Japan). Cu K α radiation was generated at 30 kV and 20 mA. XRD patterns were obtained with continuous scan mode at a scan speed of 5 degrees/min from 10° to 80°. The crystallinity index (*CrI*) was obtained by crystalline and amorphous intensity values obtained from the diffraction pattern. The *CrI* was calculated by the following equation (2) [1, 9, 14, 15].

$$\%CrI = [(I_{002} - I_{18^\circ}) / I_{002}] \times 100 \quad (2)$$

Where I_{002} is the maximum intensity at the (002) lattice diffraction at 2θ between 22° and 23° in the crystalline region. I_{18° is the intensity of the background scatter at $2\theta = 18^\circ$.

2.4.3 SEM

The surface morphology and structure of samples were observed by using scanning electron microscope; SEM (TM3030, Hitachi, Japan) with an accelerating voltage of 15 kV. The cellulose powder before and after modification with esterification reaction were put on an aluminium stub and coated with a thin gold layer through sputtering process.

2.4.4 TGA

The thermal stability of cellulose and cellulose-based ion exchange resins from water hyacinth were investigated by thermogravimetric analyzer; TGA (Perkin Elmer TGA7, USA). The powdered samples about 3-7 mg were heated from 50 °C to 700 °C at a heating rate of 10 °C/min under N₂ atmosphere.

2.5 Adsorption experiments

The stock solution of 100 mg/L of Cu(II), Pb(II), Cd(II), and Ni(II) metal cations were prepared in distilled water by taking a definite amount of CuSO₄·5H₂O, Pb(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂·4H₂O, and Ni(CH₃COO)₂·4H₂O. Cellulose-based ion exchange resins were used as an adsorbent for the removal of each heavy metal cation from a single-metal aqueous solution.

Each heavy metal cation adsorption was studied under the optimal conditions by using initial metal concentration of 100 mg/L, solution pH \approx 5, room temperature, stirring at 400 rpm and contact time of 180 min. Firstly, 50 mg of dried cellulose-based ion exchange resin was added to a 100 ml erlenmeyer flask containing 50 ml of a heavy metal aqueous solution. Then, the erlenmeyer flask was sealed and stirred at the room temperature. After adsorption, the residual concentration of heavy metal cation in the solution was measured by inductively coupled plasma spectrometer (ICP).

The adsorption experiment was repeated three times and the results have been given in terms of average values. The adsorption capacity of cellulose-based ion exchange resins at equilibrium (q_e , mg/g) was determined by the following equation (3).

$$q_e = [(C_0 - C_e) \times V] / W \quad (3)$$

Where C_0 and C_e is the initial and equilibrium concentration of adsorbate in heavy metal aqueous solutions (mg/L), V is the volume of solution (L) and W is the weight of the dried cellulose-based ion exchange resins (g).

3 Results and Discussion

3.1 Synthesis of cellulose-based ion exchange resins from water hyacinth

Before modification, the water hyacinth powder was immersed in 5 %w/v of NaOH to remove hemicellulose and lignin from biomass. Moreover, the alkaline treatment process also increased the specific surface area of fiber. As a consequence, hydroxyl groups of cellulose would be easily accessible [9, 16]. The hydroxyl groups (-OH) positioned at 2nd, 3rd, and 6th carbon atoms of cellulose ring structure were susceptible to be the active sites for chemical reaction [1]. PMDA and BPTCD were used as chelating agent to react with the hydroxyl groups of cellulose from water hyacinth at 70 °C for 20 hr in DMF. This reaction was the esterification between anhydride groups of chelating agents with hydroxyl groups of cellulose by obtaining the ester groups, cross-linking, and grafting on the cellulose materials. Then, cellulose-based ion exchange resins would be washed with saturated solution of NaOH to change the carboxylic group into carboxylate and enable them to increase their chelating ability as shown in Fig. 1.

Percentage graft yield (P_g) of cellulose-based ion exchange resins were compared in Table 1. These results showed that the percentage graft yield was increased dramatically with the raise of chelating ratio from 1 to 3 moles with the sacrifice of the cost because of the need for more chelating agents amount used.

Table 1. Percentage graft yield (P_g) of cellulose-based ion exchange resins.

Resins	Cellulose (mole)	Chelating agent (mole)		P_g (%)
		PMDA	BPTCD	
Cell-PMDA11	1	1	-	19.18
Cell-PMDA13	1	3	-	30.66
Cell-BPTCD11	1	-	1	20.96
Cell-BPTCD13	1	-	3	32.25

The presence of ester group and cross-linking including grafted chains on the cellulose from water hyacinth has been confirmed by the FTIR, XRD, SEM, and TGA techniques.

3.2 FTIR analysis

Different functional groups of untreated water hyacinth (WHC) were identified with FTIR as shown in Fig. 2(a). The FTIR spectra of WHC showed the typical characteristic peaks of lignocellulose that included cellulose, hemicellulose, and lignin. The broad band at 3401.42 cm^{-1} would be O-H stretching in hydroxyl group of biomasses. The peak at 2922.76 cm^{-1} corresponded to C-H stretching of the alkane. The peak at 1733.14 cm^{-1} was attributed to C=O stretching due to either acetyl or uronic ether linkages of carboxylic group in the ferulic and p-coumaric acids, two major phenolic acids in lignin biopolymer. The peak at 1637 cm^{-1} was associated with O-H bending due to water or humidity adsorption in the biomass sample. Additionally, the peak at 1428.35 cm^{-1} represented the $-\text{CH}_3$ asymmetric bending. The characteristic band at 1373.59 cm^{-1} corresponded to the C=C linkages which was presented in the guaiacyl ring of the lignin. The peaks at 1324.82 cm^{-1} normally indicated $-\text{CH}_2$ wagging which was typically presented in the hemicellulose and cellulose. The peak at 1249.93 cm^{-1} represented the C-O-C asymmetric stretching of aryl-alkyl ether in the lignin structure. The peak at 1050.93 cm^{-1} exhibited the C-O stretching of secondary alcohols and ethers functional group in hemicellulose and cellulose. Furthermore, the peak at 897 cm^{-1} explained the C-O-C symmetric stretching of the β -(1, 4)-glycosidic linkage in cellulose and xylose unit in hemicellulose [1, 14, 15, 17-20].

Fig. 2(b) showed the FTIR spectrum of cellulose from water hyacinth after alkaline treatment process. This FTIR spectrum was similar to untreated WHC. Only some major peaks were changed and shifted in the terms of shape, location, and transmittance of the FTIR spectral bands. The disappearance of C=O stretching at 1733.14 cm^{-1} peak from the alkali pretreated WHC sample indicated that lignin was removed from water hyacinth and obtained the effective delignification. Moreover, the reduction of peak intensity for O-H bending, C=C stretching, C-O-C asymmetric stretching, and C-O stretching exhibited at 1625.28 , 1370.64 , 1245.46 , and 1060.50 cm^{-1} , respectively. It related to decreasing C=C bond of guaiacyl ring, C-O-C bond of aryl-alkyl ether in lignin and C-O bond of xylan in hemicellulose due to the dissolution of hemicellulose and lignin in NaOH solution. Therefore, the remaining was mostly cellulose [14, 18]. Furthermore, the FTIR spectrum obtained was somewhat similar to commercial cellulose [2, 17, 20].

Fig. 2(c-f) illustrated the FTIR spectrum of cellulose-based ion exchange resins that were synthesized via esterification by using different types and ratio of chelating agents (PMDA and BPTCD). After modification of cellulose from water hyacinth, the FTIR spectra of Cell-PMDA11, Cell-PMDA13, Cell-BPTCD11, and Cell-BPTCD13 resins showed additional peaks of C=C stretching (aromatic) about 1500 cm^{-1} and C=O stretching of ester group at 1727.92 , 1727.79 , 1726.91 , and 1727.52 cm^{-1} , respectively [9, 21-23]. The ratio of chelating agent was increased from 1 to 3 moles that affected on the increment of C=O stretching.

Moreover, the bands of O-H stretching and O-H bending at 3404 and 1625 cm^{-1} showed relatively broader peak with lesser intensity. These results confirmed the esterification reaction between anhydride groups of chelating agents with hydroxyl groups of cellulose due to the apparent peak of the ester group [22]. Furthermore, the ester and carboxylate bands in FTIR spectra indicated that the PMDA and BPTCD was introduced into cellulose via the formation of the ester bond with the consequent release of a carboxyl group [9].

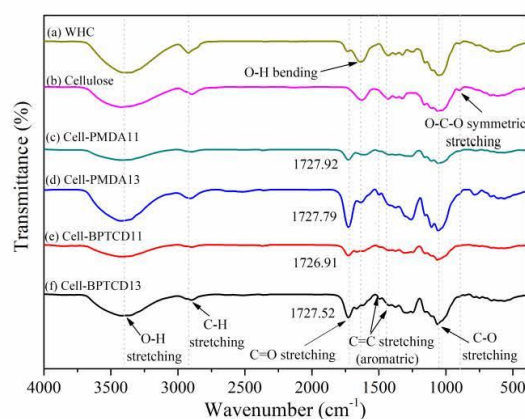


Fig. 2. FTIR spectra of (a) Water hyacinth (WHC), (b) Cellulose from water hyacinth, (c) Cell-PMDA11, (d) Cell-PMDA13, (e) Cell-BPTCD11, and (f) Cell-BPTCD13.

3.3 X-ray diffraction analysis

X-ray diffraction patterns of untreated and treated water hyacinth and cellulose-based ion exchange resins were shown in Fig. 3. The crystallinity indexes (CrI) were represented in Table 2. The XRD pattern of WHC in Fig. 3(a) exhibited the diffraction peaks at 15.20° , 21.84° , 28.54° , and 40.76° , while the diffraction peaks of alkali pre-treated WHC in Fig. 3(b) appeared at 15.04° and 22.34° which corresponded with (101) and (002) crystal planes of cellulose, respectively [2]. However, the disappearance of two diffraction peaks at 28.54° and 40.76° had proved that the alkali-treating process could improve the rearrangement of cellulose chain. Moreover, the crystallinity indexes (CrI) of untreated and alkali-treated WHC were 55.17% and 64.47% , respectively. The results indicated that the alkaline treatment could increase the crystallinity index of cellulose by removing the amorphous hemicellulose and lignin from biomass. Furthermore, alkali treatment would more likely expose hydroxyl group of the water hyacinth-cellulose on surface. This led to more attachments of functional group and subsequently the higher selectivity for metal ion adsorption. Previous studies had shown results similarly and reported [9, 14, 15].

Fig. 3(c-f) showed the XRD patterns of cellulose-based ion exchange resins. These resins had shown similar diffraction patterns and characteristic peak at 2θ about 16° and 22° . These two diffraction peaks shifted and the intensity decreased when compared with

cellulose from water hyacinth. This result indicated that the substrate had been changed after esterification and chemical modification [9]. Moreover, the crystallinity index (*CrI*) of Cell-PMDA11, Cell-PMDA13, Cell-BPTCD11, and Cell-BPTCD13 were 56.41%, 51.47%, 49.38%, and 48.65%, respectively. These results showed that the crystallinity index decreased and the amorphous region increased with esterification and higher chelating agent ratio. Because it raised the amount of grafting and crosslinking that broke the crystallinity formation of cellulose [1, 2, 9]. Furthermore, Cell-BPTCD possesses the crystallinity index less than Cell-PMDA because BPTCD structure is relatively larger and more steric effect than PMDA structure, which inhibited the crystalline packing of cellulose. These results confirmed that cellulose from water hyacinth was grafted and crosslinked with PMDA or BPTCD, which were associated with the percentage graft yield and FTIR result described earlier.

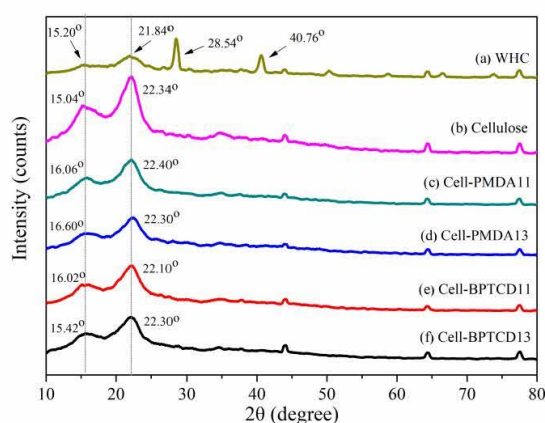


Fig. 3. XRD pattern of (a) Water hyacinth (WHC), (b) Cellulose from water hyacinth, (c) Cell-PMDA11, (d) Cell-PMDA13, (e) Cell-BPTCD11, and (f) Cell-BPTCD13.

Table 2. The Crystallinity index (*CrI*) of untreated and treated water hyacinth and cellulose-based ion exchange resins.

Resins	<i>CrI</i> (%)
Water hyacinth (WHC)	55.17
Cellulose from water hyacinth	64.47
Cell -PMDA11	56.41
Cell -PMDA13	51.47
Cell -BPTCD11	49.38
Cell -BPTCD13	48.65

3.4 Surface morphology analysis

The surface morphology of untreated water hyacinth (WHC) was shown in Fig. 4(a). The untreated WHC showed a firm, smooth surface and there were plenty of minute impurities on the surface. On the other hand, alkali pretreated WHC sample exhibited highly ordered structure, clearly surface, and rougher than untreated WHC because some hemicellulose and lignin dissolved in 5%w/v of NaOH solution until most of the structure

remains were cellulose from water hyacinths, as shown in Fig. 4(b). Moreover, there were spaces between fibers that might facilitate the chances of a chemical reaction between hydroxyl functional groups on cellulose with the chelating agent. As a result, there were multiple active sites of functional groups, which could chelate with metal ions immensely [1, 9, 14, 18].

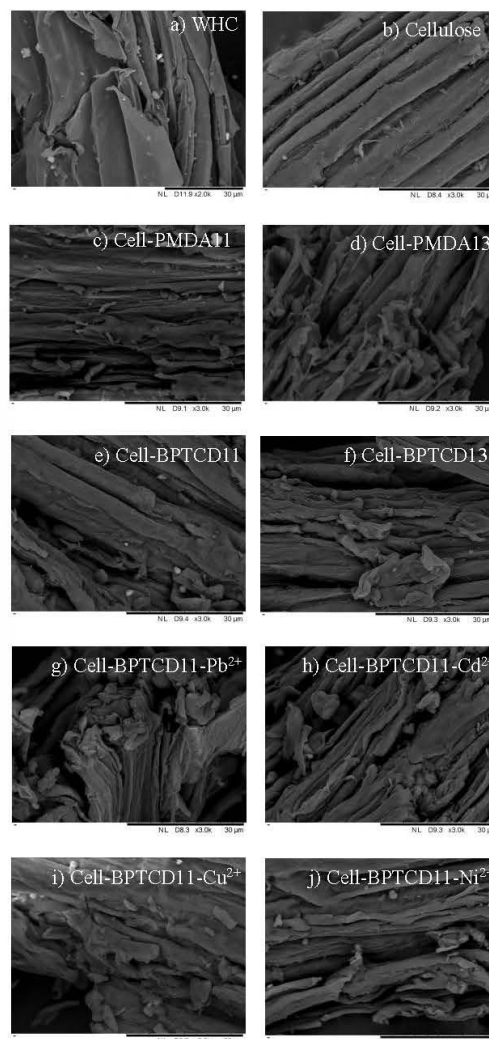


Fig. 4. Surface morphology of a) Water hyacinth (WHC), b) Cellulose from water hyacinth, c) Cell-PMDA11, d) Cell-PMDA13, e) Cell-BPTCD11, f) Cell-BPTCD13, and (g-j) After adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , respectively.

Fig. 4(c-f) showed surfaces of cellulose-based ion exchange resin such as Cell-PMDA11, Cell-PMDA13, Cell-BPTCD11, and Cell-BPTCD13, respectively. The results shown were cluster structure, irregular and rougher surface than cellulose from water hyacinth. The rough surface was increased with the increase of chelating agent ratio. These results confirmed grafting or crosslinking on cellulose surface, which correlated with the FTIR analysis. The surface morphologies of

cellulose-based ion exchange resin with heavy metal ions adsorption were represented in Fig. 4(g-j). It was clear from the SEM images that surfaces of cellulose-based ion exchange resin became rougher and more agglomerated due to adsorption or ion exchange mechanism of heavy metal cations [1, 2]. Therefore, it could be confirmed that cellulose-based ion exchange resins adsorbing heavy metal cations in the contaminated wastewater effectively.

3.5 Thermogravimetric analysis

The TGA curves of untreated water hyacinth (WHC) were shown in Fig. 5(a), which illustrated the thermal degradation of untreated WHC in four stages. The first stage of weight loss occurred below 100 °C because of water elimination and volatile evaporation from the sample. The second stage of weight loss between the range of 130 - 220 °C was attributed to hemicellulose decomposition, followed by thermal degradation of cellulose at temperature range of 220 - 385 °C in the third stage. Finally, it was the lignin decomposition at the range of 415 - 525 °C since lignin was more stable and only decomposed at higher temperatures [1, 24].

On the other hand, The TGA curve of alkali-treated WHC in Fig. 5(b) represented being after alkaline treatment with only the two stage of thermal degradation. The first stage at lower than 100 °C which caused by water evaporation and the latter stage of decomposition was cellulose decomposition at temperature range of 230 - 390 °C [2]. These results indicated that the alkali-treated WHC had higher thermal stability when compared with untreated WHC due to the disposal of amorphous hemicellulose and lignin via dissolution in NaOH solution. Moreover, this result confirmed that the major remaining after alkaline treatment was cellulose from water hyacinth and it was consistent with the FTIR, XRD and SEM results.

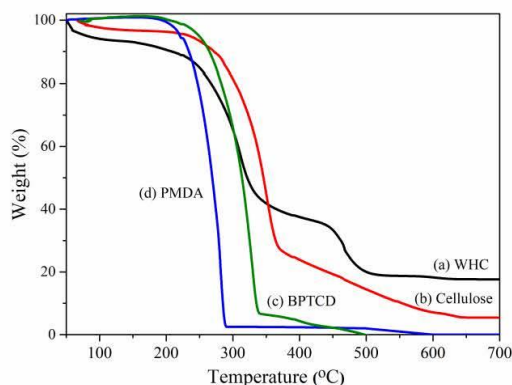


Fig. 5. TGA curve of raw materials (a) untreated WHC, (b) Cellulose, (c) BPTCD, and (d) PMDA.

Fig. 5(c-d) displayed the TGA curves of BPTCD and PMDA as chelating agent. The result showed that BPTCD and PMDA had lower thermal stability than WHC-cellulose and they showed only one stage of

thermal decomposition. The thermal degradation of BPTCD occurred at temperature range of 187 - 344 °C [25], while PMDA had the thermal degradation at 180 - 290 °C [23, 26].

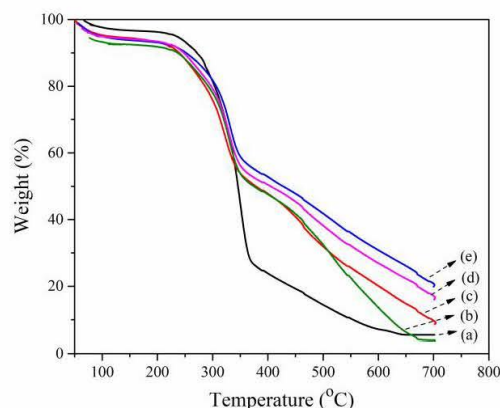


Fig. 6. TGA curve of (a) WHC-cellulose, (b) Cell-BPTCD11, (c) Cell-PMDA11, (d) Cell-BPTCD13, and (e) Cell-PMDA13

TGA analysis was employed to compare thermal stability of WHC-cellulose and cellulose-based ion exchange resins as shown in Fig. 6. The WHC-cellulose illustrated the highest decomposition onset temperature and small amount of degraded residues as shown in Fig. 6(a), while TGA curves of the cellulose-based ion exchange resin showed that all resins had similar thermal degradation behavior with three stages of weight loss, which it contradicted to WHC-cellulose. The first stage was due to the loss of water and volatile contents in the resins, followed by the degradation of ester crosslinks and the third stage was mainly contributed to the degradation of the cellulose chains as shown in Fig. 6(b-d). The main decomposition stage of resins was evidently extended and the rate was reduced. In addition, residual increased as compared with WHC-cellulose. These TGA results exhibited that the cellulose-based ion exchange resins had lower thermal stability than WHC-cellulose since the formation of unstable ester linkage formed during crosslinking or esterification reaction, as previously noted in the literature for the related ester products [12, 13, 23]. Moreover, the thermal degradation residue of the cellulose-based ion exchange resins was increased with the increment of PMDA or BPTCD ratio. Whereas the decomposition temperature decreased slightly due to the raising of carbon-carbon network, thermo-oxidative stability, and heat resistant properties of the crosslinker. In addition, the PMDA and BPTCD acted as chelating agents, grafting and crosslinking groups on the cellulose that increased carbonization rate of the cellulose during thermal degradation and led to high degradation residues [2, 12]. Despite the thermal stability of cellulose-based ion exchange resins decreased when compared to WHC-cellulose. However, it was clear that these resins were heat stable, having good thermal stability, not being affected at the applicable temperatures.

3.6 Adsorption capacity of heavy metal cations on cellulose based ion exchange resins

The adsorption capacity of heavy metal cations on cellulose-based ion exchange resins as shown in Fig.7 indicated the influences of type and ratio of chelating agents affected on metal ion adsorption in single-metal aqueous solution. Nevertheless, these resins illustrated the high adsorption capacities of more than 98 mg/g for heavy metal cation. While the Cell-BPTCD11 resin showed the highest adsorption capacity for Pb^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+} , Cu^{2+} of 99.91, 99.88, 99.83, and 99.79 mg/g, respectively.

However, the Cell-BPTCD possessed slightly higher adsorption capacity than the Cell-PMDA because the BPTCD chelating agent on the cellulose had equivalent carboxylic acid group with the PMDA, which could form the chelate compounds, ion exchange, or electrostatic interaction with a heavy metal cation. Another reason is the BPTCD structure has relatively larger and more steric effect than the PMDA structure. This led to larger porous and more free volume inside the resin. Thus, heavy metal cations had higher diffusion rate and ion mobility [10]. It meant that heavy metal cations could easily diffuse into the structure of resin. As a result, this adsorption took place faster and more efficient. These results indicated that the adsorption process was controlled by the ion exchange mechanism as shown in Fig. 1.

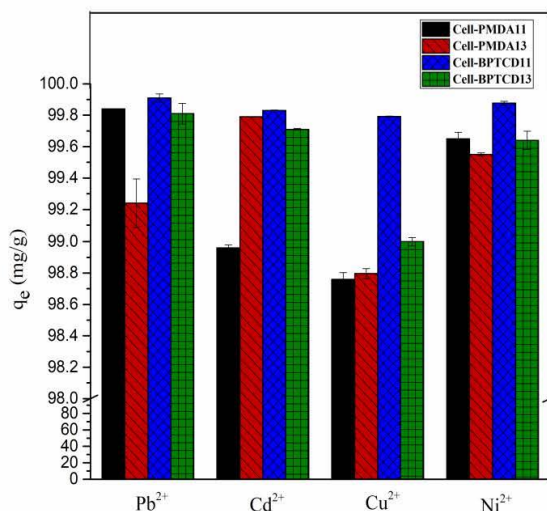


Fig. 7. Adsorption capacity of heavy metal cation on Cell-PMDA11, Cell-PMDA13, Cell-BPTCD11, and Cell-BPTCD13 resins. (Initial concentration 100 mg/L; contact time 180 min; stirring rate 400 rpm; room temperature; pH 5; resin 50 mg)

Moreover, the adsorption capacity of heavy metal cation on Cell-BPTCD resin decreased with the amplification of BPTCD ratio from 1 to 3 moles. The reason was the number of grafting or ester crosslinking was so excessive with the increase of BPTCD ratio. This led to the decrease of swelling ability that including matrixes of resins becoming narrow and tight. Therefore, it could intercept the movement and then heavy metal

cation in aqueous solution could not diffuse into the resin. As a result, the adsorption capacity was declined [10, 27].

The adsorption capacity of Pb^{2+} and Ni^{2+} on Cell-PMDA resin decreased with the increment of PMDA ratio due to excessive grafting and crosslinking. While the adsorption capacity of Cd^{2+} and Cu^{2+} on Cell-PMDA resin increased with the rise of PMDA ratio due to the augmentation of chelating functional group. Also, it was found that each metal ion adsorption capacity on these resins was unequal which depended on the size and charge density of each metal ion [4].

The Cell-BPTCD11 resin was the focus of this study because it illustrated the highest adsorption capacity of heavy metal cation. The adsorption capacity for each cation increased in the following sequences: $Pb^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+}$. Among those ions with the same charge, the tendency of adsorption capacity increased with the radius reduction of heavy metal cations in water (hydrated radius) in the order: $Pb^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} < Cd^{2+}$ as shown in Table 3. Due to electrostatic effect and the metal binding strength increases with the decrement of the hydrated metal cation radius [4, 27, 28]. However, the actual ion exchange of $-COO^-Na^+$ group with metal cations also depend on the other factor such as pH, charge density and ionic strength that had influenced on adoption capacity. Moreover, Pb^{2+} in the aqueous solution possessed the smallest hydrated radius when compared with other cations as seen in Table 3. It meant that Pb^{2+} ions could easily diffuse into the resin and could chelate with chelating functional group in the resin with superiority [27].

Table 3. Ionic radius [29, 30], charge density [29], hydrated radius [30] and the adsorption capacity of heavy metal cations on Cell-BPTCD11 resin.

Metal cations	Ionic radius (Å)	Charge density	Hydrated radius (Å)	q_e (mg/g)
Pb^{2+}	1.32	0.21	4.01	99.91
Ni^{2+}	0.70	1.45	4.04	99.88
Cd^{2+}	0.97	0.52	4.26	99.83
Cu^{2+}	0.72	1.28	4.19	99.79

Furthermore, the costs of chelating agents for esterification reaction with cellulose from water hyacinth were compared with commercial cation exchange resin. PMDA and BPTCD are undoubtedly cheaper than many commercial cation exchange resins i.e., Dowex50WX8, Amberchrom 50WX8 and Chelex100 resins. PMDA and BPTCD are cheaper than Dowex50WX8 about 3.3 times and 5 times, respectively [31]. On the other hand, the PMDA and BPTCD are still considered pricey when compared to some commercial resins such as AmberliteIR120, DiaionCR11 and Purolite C160 resins. For example, the cost of PMDA and BPTCD are more expensive than AmberliteIR120 about 3.8 times and 2.8 times, respectively [31]. However, the relatively high cost is feasible because these cellulose-based ion exchange resins are biodegradable and high adsorption capacity while most of these commercial resins are not eco-friendly because of the non-biodegradable matrix of

the resins. The structural polymeric backbone of these commercial resins is styrene cross-linked with divinylbenzene functionalized with sulfonic acid [4, 5, 31]. Moreover, the removal of heavy metals from aqueous solution by using Cell-PMDA and Cell-BPTCD resins was found to be cheaper than using the membrane separation method such as Empore™ SPE Disks about 5.7 times and 7.7 times, respectively [31]. Therefore, the results clearly showed that these cellulose-based ion exchange resins are also eco-friendly and relatively low cost.

The reuse of the adsorbents is very important for keeping the adsorption cost-effective process. There is also the possibility to reuse these cellulose-based ion exchange resins. It is consistent with other researches that investigated other cellulose-based ion exchange resins [2, 9, 10]. After three adsorption-desorption cycles, the adsorption efficiency of chemically modified moso bamboo (CMMB) was decreased to approximately 80% and above [9]. While after five cycles, the acrylamide/acrylic acid cellulose hydrogel still retained the relatively high adsorption capacity, which indicated the good reusability of the modified cellulose hydrogels [2]. The desorption and reusability of cellulose-based ion exchange resins from water hyacinth would be further studied.

4 Conclusions

These novel cellulose-based ion exchange resins from water hyacinth were successfully prepared via esterification with either PMDA or BPTCD. The ester crosslinking or grafting increased with the rise of chelating agent ratio from 1 to 3 moles which correlated to the percentage graft yield results. The FTIR, XRD, SEM, and TGA analysis confirmed that cellulose was functionalized with PMDA or BPTCD. The peak of the ester group had appeared on FTIR spectra of cellulose-based ion exchange resins. SEM images indicated the newly synthetic resins were cluster structure, irregular and rougher surface. Moreover, XRD results showed the decrease of crystallinity index after cellulose modification because the ester crosslinking and grafting broke the crystallinity of the cellulose. The thermal stability of cellulose-based ion exchange resins decreased, but they were still good thermal stability. Furthermore, the Cell-BPTCD possessed higher adsorption capacity than the Cell-PMDA. If the chelating ratio was to be increased, it could possibly decrease the adsorption capacity. However, these resins displayed high adsorption capacities of more than 98 mg/g for heavy metal cation, at which the Cell-BPTCD11 resin showed the highest adsorption capacity for Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , and Ni^{2+} . The adsorption process was governed by the ion-exchange mechanism and electrostatic interactions. Therefore, these novel cellulose-based ion exchange resins could potentially be employed for the removal of heavy metal cations from contaminated wastewaters. Furthermore, these resins are also eco-friendly and relatively low cost.

Acknowledgement

This research was financially supported by the Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakom University, Thailand.

References

1. A. Guleria, G. Kumari, E. Limac, Cellulose-g-poly-(acrylamide-co-acrylic acid) polymeric bioadsorbent for the removal of toxic inorganic pollutants from wastewaters, *Carbohydrate Polymers*, **228**, (2020): 115396
2. B. Zhao, H. Jiang, Z. Lin, S. Xu, J. Xie, A. Zhang, Preparation of acrylamide/acrylic acid cellulose hydrogels for the adsorption of heavy metal ions, *Carbohydrate Polymers*, **224**, (2019): 115022
3. Y. Li, Y. Wen, L. Wang, J. He, S. Al-Dey, M. El-Newehy, J. Yue, B. Ding, Simultaneous visual detection and removal of lead(II) ions with pyromellitic dianhydride-grafted cellulose nanofibrous membranes, *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 35(2015): 18180-18189
4. E. Pehlivan, T. Altun, The study of various parameters affecting the ion exchange of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} from aqueous solution on Dowex 50W synthetic resin, *Journal of Hazardous Materials*, **134**, 1(2006): 149-156
5. A. Demirbas, E. Pehlivan, F. Gode, T. Altun, G. Arslan, Adsorption of Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II), and Cd(II) from aqueous solution on Amberlite IR-120 synthetic resin, *Journal of Colloid and Interface Science*, **282**, 1(2005): 20-25
6. S. Edebali, E. Pehlivan, Evaluation of chelate and cation exchange resins to remove copper ions, *Powder Technology*, **301**, (2016): 520-525
7. C. Dong, H. Zhang, Z. Pang, Y. Liu, F. Zhang, Sulfonated modification of cotton linter and its application as adsorbent for high-efficiency removal of lead(II) in effluent, *Bioresource Technology*, **146**, (2013): 512-518
8. C. Dong, F. Zhang, Z. Pang, G. Yang, Efficient and selective adsorption of multi-metal ions using sulfonated cellulose as adsorbent, *Carbohydrate Polymers*, **151**, (2016): 230-236
9. H. Chen, Y. Cheng, Z. Zhu, H. He, L. Zhang, N. Li, Y. Zhu, Adsorption of Pb(II) from Aqueous Solution by Mercerized Moso Bamboo Chemically Modified with Pyromellitic Dianhydride, *Journal of Environmental Engineering*, **146**, (2020): 04019127
10. P. Prasannam, Removal of heavy metals from solution using ion exchangers based on hydroxyl cellulose, *Materials Science and Engineering*, **1**, (2004): 30-43
11. V. Kumar, A. Kumar, S.K. Singh, M. Kumar, S. Kumar, D. Kumar, R. Singh, Chelating Drug Therapy, *Austin Journal of Genetics and Genomic Research*, **2**, 1(2015): 1-3
12. K.H. Hong and G. Sun, Photoactive antibacterial cotton fabrics treated by 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride, *Carbohydrate Polymers*, **84**, 3(2011): 1027-1032

13. A. Hou, G. Sun, Multifunctional finishing of cotton fabrics with 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride: Reaction mechanism, *Carbohydrate Polymers*, **95**, 2(2013): 768-772
14. S. Das, A. Bhattachary, S. Halder, A. Ganguly, S. Gud, Y.P. Tinga, P.K. Chatterjee, Optimization of enzymatic saccharification of water hyacinth biomass for bio-ethanol: Comparison between artificial neural network and response surface methodology, *Sustainable Materials and Technologies*, **3**, (2015): 17-28
15. A. Ganguly, S. Das, A. Bhattacharya, A. Dey, P. K. Chatterjee, Enzymatic hydrolysis of water hyacinth biomass for the production of ethanol: optimization of driving parameters, *Indian journal of experimental biology*, **51**, (2013): 556-566
16. T. Pusic, A.M. Grancaric, I. Soljagic, V. Ribitsch, The effect of mercerisation on the electrokinetic potential of cotton, *Coloration Technology*, **115**, 4(1999): 121-124
17. B. Abderrahim, E. Abderrahman, A. Mohamed, T. Fatima, T. Abdessalam, O. Krim, Kinetic thermal degradation of cellulose, polybutylene succinate and a green composite: Comparative Study, *World Journal of Environmental Engineering*, **3**, 4(2015): 95-110
18. K. Das, P. Ghosh, A. Dey, A. Ganguly, S. Das, P. K. Chatterjee, Studies on the Optimization of Phenolics during Production of Xylitol from Water Hyacinth, *European Journal of Biotechnology and Bioscience*, **3**, 4(2015): 25-33
19. N. Atikah, M. Nor, W. Aida, W. Mustapha, O. Hassan, Deep Eutectic Solvent (DES) as a Pretreatment for Oil Palm Empty Fruit Bunch (OPEFB) in Sugar Production, *Procedia Chemistry*, **18**, (2016): 147-154
20. D. Gaspar, S.N. Fernandes, A.G. de Oliveira, J. G. Fernandes, P. Grey, R.V. Pontes, L. Pereira, R. Martins, M.H. Godinho, E. Fortunato, Nanocrystalline cellulose applied simultaneously as the gate dielectric and the substrate in flexible field effect transistors, *Nanotechnology*, **25**, (2014): 094008
21. I. Kavianinia, P.G. Plieger, N.G. Kandile, D.R.K. Hardinga, New hydrogels based on symmetrical aromatic anhydrides: Synthesis, characterization and metal ion adsorption evaluation, *Carbohydrate Polymers*, **87**, 1(2012): 881-893
22. A. Tripathi, G.N. Parsons, O.J. Rojas, S.A. Khan, Featherlight, Mechanically Robust Cellulose Ester Aerogels for Environmental Remediation, *ACS Omega*, **2**, 8(2017): 4297-4305
23. F. Afinjuomo, T.G. Barclay, Y. Songa, A. Parikh, N. Petrovsky, S. Garg, Synthesis and characterization of a novel inulin hydrogel crosslinked with pyromellitic dianhydride, *Reactive and Functional Polymers*, **134**, (2019): 104-111
24. G. Luo, P.J. Strong, H. Wang, W. Ni, W. Shi, Kinetics of the pyrolytic and hydrothermal decomposition of water hyacinth, *Bioresource Technology*, **102**, 13(2011): 6990-6994
25. M.G. Junior, K.M. Novack, V.R. Botaro, Bamboo pulp treated with NaOH and benzophenone tetracarboxylic dianhydride as reinforcement of new polymeric materials, *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, **34**, 2(2013): 196-208
26. Y. Zhang, M. Zhang, Y. Zhang, X.W. Chen and J. H. Wang, Green and catalyst-free preparation of triazinyl polyimide for the efficient adsorption of glycoproteins, *RSC Advances*, **6**, 51(2016): 46002-46007
27. T.T. Hong, H. Okabe, Y. Hidaka, B.A. Omondi, K. Hara, Radiation induced modified CMC-based hydrogel with enhanced reusability for heavy metal ions adsorption, *Polymer*, **181**, (2019): 121772
28. M. Maslova, V. Ivanenko, N. Yanicheva, L. Gerasimova, The effect of heavy metal ions hydration on their sorption by a mesoporous titanium phosphate ion-exchanger, *Journal of Water Process Engineering*, **35**, (2020): 101233
29. S. Huang, C. Min, Y. Liao, H. Sun, Y. Jiang, Poly(1-amino-5-chloroanthraquinone): Highly selective and ultrasensitive fluorescent chemosensor for ferric ion, *Journal of Fluorescence*, **23**, (2013): 621-627
30. E. R. Nightingale, Phenomenological Theory of Ion Solvation: Effective Radii of Hydrated Ions, *The Journal of Physical Chemistry*, **63**, 9(1959): 1381-1387
31. Sigma Aldrich Co.,Ltd, Cation exchange resin, June 25, (2021), Available from <https://www.sigmaaldrich.com/TH/en/search/cation-exchange-resin>

รายการอ้างอิง

1. A. Guleria, G. Kumari, and E.C. Lima, Cellulose-g-poly-(acrylamide-co-acrylic acid) polymeric bioadsorbent for the removal of toxic inorganic pollutants from wastewaters, *Carbohydrate Polymers*, 228, (2020): 115396
2. B. Zhao, H. Jiang, Z. Lin, S. Xu, J. Xie, and A. Zhang, Preparation of acrylamide/acrylic acid cellulose hydrogels for the adsorption of heavy metal ions, *Carbohydrate Polymers*, 224, (2019): 115022
3. Y. Li, Y. Wen, L. Wang, J. He, S.A. Deyab, M.E. Newehy, J. Yu, and B. Ding, Simultaneous visual detection and removal of lead(II) ions with pyromellitic dianhydride-grafted cellulose nanofibrous membranes, *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 35(2015): 18180-18189.
4. E. Pehlivan and T. Altun, The study of various parameters affecting the ion exchange of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} from aqueous solution on Dowex 50W synthetic resin, *Journal of Hazardous Materials*, 134, 1(2006): 149-156.
5. S. Edebali and E. Pehlivan, Evaluation of chelate and cation exchange resins to remove copper ions, *Powder Technology*, 301, (2016): 520-525.
6. C. Dong, H. Zhang, Z. Pang, Y. Liu, and F. Zhang, Sulfonated modification of cotton linter and its application as adsorbent for high-efficiency removal of lead(II) in effluent, *Bioresource Technology*, 146, (2013): 512-518.
7. C. Dong, F. Zhang, Z. Pang, and G. Yang, Efficient and selective adsorption of multi-metal ions using sulfonated cellulose as adsorbent, *Carbohydrate Polymers*, 151, (2016): 230-236.
8. H. Chen, Y. Cheng, Z. Zhu, H. He, L. Zhang, N. Li, and Y. Zhu, Adsorption of Pb(II) from Aqueous Solution by Mercerized Moso Bamboo Chemically Modified with Pyromellitic Dianhydride, *Journal of Environmental Engineering*, 146, (2020): 04019127.
9. พรรณิพา พวันนา, วัชรี บานแบ่ง และ พิพัฒน์ แหลมเฉียบ, การสังเคราะห์เรซินแลกเปลี่ยนไอออนชนิดบวกจากผักตบชวาที่ปรับสภาพด้วยกรดซิตริก, วารสารวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครสวรรค์, 9, (2560): 17-30.

10. V. Kumar, A. Kumar, S.K. Singh, M. Kumar, S. Kumar, D. Kumar, and R. Singh, Chelating Drug Therapy, *Austin Journal of Genetics and Genomic Research*, 2, 1(2015): 1-3.
11. พอดตา ประสานนาม, การกำจัดโลหะหนักออกจากสารละลายโดยใช้สารแลกเปลี่ยนไอออนที่ผลิตจาก Hydroxyethyl cellulose, *วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร*, 1, (2547): 1-117.
12. ไผ่โมโซ (Moso bamboo / *Phyllostachys edulis*). [cited 2020, June 16]; Available from: <http://www.premiumseedshop.com/category/276/moso-bamboo>.
13. A. Hou and G. Sun, Multifunctional finishing of cotton fabrics with 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride: Reaction mechanism, *Carbohydrate Polymers*, 95, 2(2013): 768-772.
14. K.H. Hong and G. Sun, Photoactive antibacterial cotton fabrics treated by 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride, *Carbohydrate Polymers*, 84, 3(2011): 1027-1032.
15. ธนพร เหล่าไพโรจน์, การกำจัดไซยาไนด์และโลหะหนักจากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ โดยกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน : กรณีของคอลัมน์แบบเรซินรวม, *วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย*, 1, (2548): 1-180.
16. Ion exchanger. [cited 2020, May 24]; Available from: <https://slideplayer.com/slide/10309896/>.
17. M. Schonbachler, Ion exchange chromatography, *Encyclopedia of Engineering Geology*, 1, (2016): 1-6.
18. D. Harvey, Ion-Exchange Chromatography. [cited 2020, May 15]; Available from: <https://community.asdlib.org/imageandvideoexchangeforum/2013/08/02/ion-exchange-chromatography>.
19. กิตติพัฒน์ เล่งเจริญ, การกำจัดโลหะหนักจากสารละลายโดยใช้ PAMAM dendrimer-like ที่ตั้งอยู่บนผิว silica, *วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร*, 1, (2550): 1-118.
20. Resins. [cited 2020, May 19]; Available from: <http://www.mattenplant.com/ion-exchange-ix/overview/types-of-resins>.
21. พิมพ์เพ็ญ พรเฉลิมพงศ์, Chelating agent. [cited 2020, May 23]; Available from: <http://www.foodnetworksolution.com/wiki/word/0233/chelating-agent>.

22. คีเลชัน. [cited 2020, May 23]; Available from: <https://th.wikipedia.org/wiki>
23. หน้าที่ของสารคีเลต (chelate agent). [cited 2020, May 23]; Available from: <https://www.kasetkawna.com/article>.
24. การกำจัดน้ำทิ้ง. [cited 2020, May 22]; Available from: [http://old-book.ru.ac.th/e-book/c/CM482\(47\)/CM482-7.pdf](http://old-book.ru.ac.th/e-book/c/CM482(47)/CM482-7.pdf).
25. S.A. Sinex, EDTA - A Molecule with a Complex Story. [cited 2020, May 23]; Available from: <http://www.chm.bris.ac.uk/motm/edta/edtah.htm>.
26. R. Bull, a chelating member in metal and EDTA. [cited 2020, May 23]; Available from: <https://www.quora.com/What-is-a-chelating-member-in-metal-and-EDTA>.
27. Phthaloyl chloride. [cited 2020, June 9]; Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/79830?lang=en®ionTH>
28. Phthaloyl dichloride. [cited 2020, June 9]; Available from: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Phthaloyl-dichloride>
29. benzene-1,2-dicarbonyl chloride. [cited 2020, June 9]; Available from: <https://www.fishersci.com/shop/products/phthaloyl-chloride-94/AAL0875322>.
30. Pyromellitic Dianhydride. [cited 2020, June 8]; Available from: <https://www.chemicalbook.com/Article/What-is-Pyromellitic-Dianhydride-.htm>.
31. Benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic dianhydride. [cited 2020, June 20]; Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/9750>.
32. กลยุทธ์ พัฒนธรรม, พัทธนันท์ ไล่สวัสดิ์ และ วรพจน์ ดาวช่วย, การกำจัดโลหะหนักออกจากสารละลาย โดยใช้สารแลกเปลี่ยนไอออนบวกที่ผลิตจากเซลลูโลสในผักตบชวา, ปริญญาณิพนธ์หลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต, ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ, มหาวิทยาลัยศิลปากร, 1, (2559): 1-46.
33. ผักตบชวา. [cited 2020, May 28]; Available from: <https://th.wikipedia.org/wiki>.
34. เกศสุชา พูลคำ, การกำจัดโลหะหนักโดยการใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนที่ทำจากชานอ้อยและผักตบชวา, วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 1, (2537): 4-53.
35. B. Girisuta, Levulinic acid from lignocellulosic biomass, 1, (2007): 1-161.
36. รายละเอียดข้อมูลสารเคมีชีวภาพประเภทเซลลูโลส (Cellulose). [cited 2020, May 28]; Available from: http://asp.plastics.or.th:8001/files/article_file/2018101608.pdf.
37. วรวิทย์ จันทร์สุวรรณ, ประสิทธิภาพการดูดซับไอออนตะกั่วจากสารละลายโดยใช้ธัญมุลเบา

- เป็นตัวดูดซับ, รายงานการวิจัยมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนคร, (2558): 1-129.
38. ศุภกิจ แซ่เจียม, การดูดซับสี Malachite Green และ Reactive Red จากน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยเปลือกกล้วย, วิทยานิพนธ์หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, บัณฑิตวิทยาลัยมหาวิทยาลัยศิลปากร, 1, (2560): 1-103.
 39. A. Demirbas, E. Pehlivan, F. Gode, T. Altun, and G. Arslan, Adsorption of Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II), and Cd(II) from aqueous solution on Amberlite IR-120 synthetic resin, *Journal of Colloid and Interface Science*, 282, 1(2005): 20-25.
 40. T.T. Hong, H. Okabe, Y. Hidaka, B.A. Omondi, and K. Hara, Radiation induced modified CMC-based hydrogel with enhanced reusability for heavy metal ions adsorption, *Polymer*, 181, (2019): 121772.
 41. T. Pusic, A.M. Grancaric, I. Soljagic, and V. Ribitsch, The effect of mercerisation on the electrokinetic potential of cotton, *Coloration Technology*, 115, 4(1999): 121-124.
 42. Joe, Infrared spectra of acid chlorides. [cited 2022, February 16]; Available from: <http://openchemistryhelp.blogspot.com/2012/12/infrared-spectra-of-acid-chlorides.html>.
 43. I. Kaviani, P.G. Plioger, N.G. Kandile, D.R.K. Harding, New hydrogels based on symmetrical aromatic anhydrides: Synthesis, characterization and metal ion adsorption evaluation, *Carbohydrate Polymers*, 87, 1(2012): 881-893.
 44. A. Tripathi, G.N. Parsons, O.J. Rojas, and S.A. Khan, Featherlight, Mechanically Robust Cellulose Ester Aerogels for Environmental Remediation, *ACS Omega*, 2, 8(2017): 4297-4305.
 45. Y. Zhang, M.S. Zhang, Y. Zhang, X.W. Chen, and J.H. Wang, Green and catalyst-free preparation of triazinyl polyimide for the efficient adsorption of glycoproteins, *RSC Advances*, 6, 51(2016): 46002-46007.
 46. F. Afinjuomo, T.G. Barclay, Y. Song, A. Parikh, N. Petrovsky, and S. Garg, Synthesis and characterization of a novel inulin hydrogel crosslinked with pyromellitic dianhydride, *Reactive and Functional Polymers*, 134, (2019): 104-111.
 47. S. Das, A. Bhattacharya, S. Halder, A. Ganguly, S. Gu, Y.P. Ting, and P.K. Chatterjee, Optimization of enzymatic saccharification of water hyacinth biomass for bio-ethanol: Comparison between artificial neural network and

- response surface methodology, *Sustainable Materials and Technologies*, 3, (2015): 17-28.
48. A. Ganguly, S. Das, A. Bhattacharya, A. Dey, P. K. Chatterjee, Enzymatic hydrolysis of water hyacinth biomass for the production of ethanol: optimization of driving parameters, *Indian journal of experimental biology*, 51, 7(2013): 556-566.
 49. B. Abderrahim, E. Abderrahman, A. Mohamed, T. Fatima, T. Abdesselam, and O. Krim, Kinetic Thermal Degradation of Cellulose, Polybutylene Succinate and a Green Composite: Comparative Study, *World Journal of Environmental Engineering*, 3, 4(2015) : 95-110.
 50. K. Das, P. Ghosh, A. Dey, A. Ganguly, S. Das, and P.K. Chatterjee, Studies on the Optimization of Phenolics during Production of Xylitol from Water Hyacinth, *European Journal of Biotechnology and Bioscience*, 3, 4(2015): 25-33.
 51. N. Atikah, M. Nor, W. Aida, W. Mustapha, and O. Hassan, Deep Eutectic Solvent (DES) as a Pretreatment for Oil Palm Empty Fruit Bunch (OPEFB) in Sugar Production, *Procedia Chemistry*, 18, (2016): 147-154.
 52. D. Gaspar, S.N. Fernandes, A. G. de Oliveira, J. G. Fernandes, P. Grey, R.V. Pontes, L. Pereira, R. Martins, M.H. Godinho, and E. Fortunato, Nanocrystalline cellulose applied simultaneously as the gate dielectric and the substrate in flexible field effect transistors, *Nanotechnology*, 25, 9(2014): 094008.
 53. G. Luo, P.J. Strong, H. Wang, W. Ni, and W. Shi, Kinetics of the pyrolytic and hydrothermal decomposition of water hyacinth, *Bioresource Technology*, 102, 13(2011): 6990-6994.
 54. R.E. Mastro, S. Kumar, T.K. Rout, P. Sarkar, J. George, and L.C. Ram, Biochar from water hyacinth (*Eichornia crassipes*) and its impact on soil biological activity, *CATENA*, 111, (2013): 64-71.
 55. S. Sukarni, Y. Zakaria, S. Sumarli, R. Wulandari, A.A. Permanasari, and M. Suhermanto, Physical and Chemical Properties of Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*) as a Sustainable Biofuel Feedstock, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 515, (2019): 012070.
 56. M.G. Junior, K.M. Novack, and V.R. Botaro, Bamboo pulp treated with NaOH and benzophenone tetracarboxylic dianhydride as reinforcement of new polymeric

- materials, *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 34, 2(2013): 196-208.
57. M. Lim, H. Kwon, D. Kim, J. Seo, H. Han, and S.B. Khanc, Highly-enhanced water resistant and oxygen barrier properties of cross-linked poly(vinyl alcohol) hybrid films for packaging applications, *Progress in Organic Coatings*, 85, (2015): 68-75.
58. A. Wattanakornsiri and T. Jamnongkan, Influence of Crosslinking Agent on the Kinetics and Mechanisms of Swelling Behavior of Poly(vinyl alcohol) Hydrogel, *The 39th National Graduate Research Conference, Assumption University of Thailand*, 1, (2016): 367-375.
59. A.E. Said, H. Nafai, L.E. Hamdaoui, A. Bouhaouss, and R. Bchitou, Adsorptivity and selectivity of heavy metals Cd(II), Cu(II), and Zn(II) toward phosphogypsum, *Desalination and water treatment*, 197, (2020): 291-299.
60. M. Maslova, V. Ivanenko, N. Yanicheva, and L. Gerasimova, The effect of heavy metal ions hydration on their sorption by a mesoporous titanium phosphate ion-exchanger, *Journal of Water Process Engineering*, 35, (2020): 101233.
61. S. Huang, P. Du, C. Min, Y. Liao, H. Sun, and Y. Jiang, Poly(1-amino-5-chloroanthraquinone) : Highly Selective and Ultrasensitive Fluorescent Chemosensor for Ferric Ion, *Journal of fluorescence*, 23, (2013): 621-627.
62. E. R. Nightingale, Phenomenological Theory of Ion Solvation : Effective Radii of Hydrated Ions, *The Journal of Physical Chemistry*, 63, 9(1959): 1381-1387.
63. Sigma Aldrich Co.,Ltd, Cation exchange resin. [cited 2022, March 14]; Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/TH/en/search/cation-exchange-resin>.
64. E.K. Guechi and O. Hamdaoui, Evaluation of potato peel as a novel adsorbent for the removal of Cu(II) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Desalination and water treatment*, 57, 23(2015): 1-12.
65. สุदारัตน์ สมบัติศรี, ชัยยศ จันท์แก้ว, ปกิต กาญญมา และ วิณา ร่องจะโปะ, การดูดซับทางชีวภาพทองแดง (II) ด้วยไฟโบรอินจากรังไหมเหลือทิ้ง, *วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี*, 17, 1(2558): 51-59.
66. R. Suttanan and K. Piyamongkala, Kinetic and Thermodynamic Adsorption of Methylene Blue by Modified Rice Husk, *The Journal of KMUTNB*, 21, 2(2011): 337-348.

67. A. Borhan, N.A. Abdullah, N.A. Rashidi, and M.F. Tahab, Removal of Cu^{2+} and Zn^{2+} from Single Metal Aqueous Solution Using Rubber-Seed Shell Based Activated Carbon, *Procedia Engineering*, 148, (2016): 694-701.
68. P. Phermkorn, Y. Khunatorn, and L. Attanatho, Analysis of Mixing Capability in Stirred Tank Reactor Using Computational Fluid Dynamics, *Engineering Journal Chiang Mai University*, 28, 1(2021): 30-44.
69. F.J. Alguacil, L. Alcaraz, I.G. Diaz, and F.A. Lopez, Removal of Pb^{2+} in Wastewater via Adsorption onto an Activated Carbon Produced from Winemaking Waste, *Metals*, 697, 8(2018): 1-15.
70. P.J. Quinlan, The design and optimization of sustainable biopolymer-based adsorbents for the removal of a model aromatic naphthenic acid from aqueous solution, Thesis for Master of Applied Science, Chemical Engineering (Nanotechnology), 1, (2015): 22-25.
71. E.S. Priya, and P.S. Selvan, Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*) - an efficient and economic adsorbent for textile effluent treatment - A review, *Arabian Journal of Chemistry*, 10, (2017): 3548-3558.
72. S.H. Hasan, D. Ranjan, and M. Talat, Water hyacinth biomass (WHB) for the biosorption of hexavalent chromium: Optimization of process parameters, *BioResources*, 5, 2(2010): 563-575.
73. C. Arunlertaree, W. Kaewsomboon, A. Kumsopa, P. Pokethitiyook, and P. Panyawathanakit, Removal of lead from battery manufacturing wastewater by egg shell, *Songklanakarinn Journal of Science and Technology*, 29, 3(2007): 857-868.
74. L. Gurel, L. Altas, and H. Buyukgungor, Removal of Lead from Wastewater Using Emulsion Liquid Membrane Technique, *Environmental Engineering Science*, 22, 4(2005): 411-420.
75. S. Khaoya, and U. Pancharoen, Removal of Lead (II) from Battery Industry Wastewater by HFSLM, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 3, 2(2012): 98-103.
76. H.T. Vu, S. Gu, T. Thriveni, M.D. Khan, L.Q. Tuan, and J.W. Ahn, Sustainable Treatment for Sulfate and Lead Removal from Battery Wastewater,

Sustainability, 11, 13(2019): 1-12.



ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	นางสาวมััจฉรี ศุภพฤกษ์
วัน เดือน ปี เกิด	11 พฤศจิกายน 2540
สถานที่เกิด	พังงา
วุฒิการศึกษา	พ.ศ 2552 – 2557 โรงเรียนทับปุดวิทยา พ.ศ 2558 – 2561 วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วศ.บ.) สาขาปิโตรเคมีและวัสดุ พอลิเมอร์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และ เทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร
ที่อยู่ปัจจุบัน	3 หมู่ 6 ต.มะรุ่ย อ.ทับปุด จ.พังงา 82180
ผลงานตีพิมพ์	M. Suppruek, P. Threepopnatkul, A. Sittattrakul, and W. Lerdwjitjarud, Effect of Chelating Agents on Removal of Heavy Metal Cations of Cellulose-based Ion Exchange Resins from Water Hyacinth, E3S Web of Conferences in 2021 Research Invention and Innovation Congress, 302, 02020(2021): 1-10.
รางวัลที่ได้รับ	พ.ศ 2562 - 2563 (4 ภาคการศึกษา) ได้รับทุนการศึกษาและทุนนักศึกษา ผู้ช่วยสอน จากภาควิชาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และ เทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร

