

การดูดซับสารพาราควอตโดยใบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็กซึ่งได้จากเปลือกข้าวโพด



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

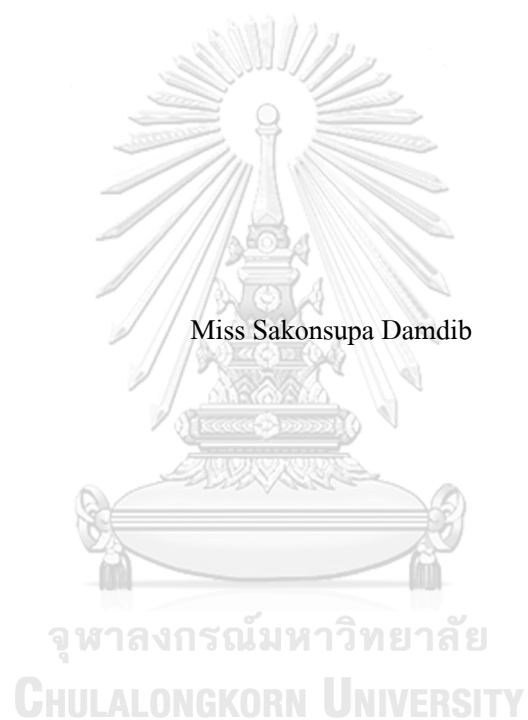
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2561

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PARAQUAT ADSORPTION BY MAGNETIC BIOCHAR DERIVED FROM CORN HUSK



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2018

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การดูดซับสารพาราควอตโดยไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็ก ซึ่งได้จากเปลือกข้าวโพด
โดย	น.ส.สกลสุภา คำดิบ
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณัฐพร โทณานนท์

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

.....	คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ เตชวรสินสกุล)	
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	ประธานกรรมการ
.....	
(ศาสตราจารย์ ดร.บรรเจิด จงสมจิตร)	
.....	อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณัฐพร โทณานนท์)	
.....	กรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.ไพศาล กิตติสุขกร)	
.....	กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ปฎิภาณ ปัญญาพลกุล)	
.....	กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.ชญชญา ธนชยานนท์)	

สกลสุภา คำดิบ : การดูดซับสารพาราควอตโดยไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็กซึ่งได้จากเปลือกข้าวโพด . (PARAQUAT ADSORPTION BY MAGNETIC BIOCHAR DERIVED FROM CORN HUSK) อ.ที่ปรึกษาหลัก : ผศ. ดร.ณัฐพร โทณานนท์

ในงานวิจัยนี้ศึกษาการนำเปลือกข้าวโพดมาใช้เป็นวัสดุคาร์บอนตั้งต้นในการสังเคราะห์เป็นตัวดูดซับไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็กเพื่อใช้ในการกำจัดสารละลายพาราควอตออกจากน้ำปนเปื้อน ไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็กถูกสังเคราะห์โดยนำสารละลายเฟอร์ริก (III) ในเตรตความเข้มข้น 0.10 M มาตรึงรูปบนเปลือกข้าวโพด และนำมาผ่านกระบวนการคาร์บอนในเซชัน โดยวัสดุดูดซับที่สังเคราะห์ได้จะถูกทดสอบคุณลักษณะด้วยวิธีต่างๆ เช่น การดูดซับและการคายซับ ไนโตรเจน ก๊าซจูลทรศน์อิเล็กทรอนิกส์แบบส่องกราด การวิเคราะห์ทางความร้อน เอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน และไวเบรตติ้งแซมเปิลแมกนีโตมิเตอร์ เปลือกข้าวโพดที่ถูกตรึงรูปด้วยสารละลายเฟอร์ริก (III) ในเตรตแสดงคุณสมบัติทางแม่เหล็กที่ดีเยี่ยมทำให้สามารถแยกออกจากสารละลายตัวกลางได้ง่าย การมีอยู่ของสารละลายเฟอร์ริก (III) ในเตรตสนับสนุนการเกิดรูพรุน ไมโครพอร์ ($V_{\text{meso}} = 0.30 \text{ cm}^3/\text{g}$) มีพื้นที่ผิวจำเพาะที่มีค่าสูง ($275 \text{ m}^2/\text{g}$) ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการดูดซับมีค่าสูงสุดเท่ากับ 34.22 mg/g และมีร้อยละการกำจัดมากกว่า 90% (ในช่วงความเข้มข้นเท่ากับ 5-20 ppm) ที่ปริมาณคาร์บอนเท่ากับ 2.0 g/L ภายใต้อัตรา pH ที่เป็นกลาง เมื่อทำการศึกษาแบบจำลองการดูดซับพบว่าไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็กสอดคล้องกับแบบจำลองไอโซเทอมของ Langmuir และ Temkin และแบบจำลองทางจลน์พลศาสตร์แบบ PSO นอกจากนี้การศึกษาแบบจำลองทางเทอร์โมไดนามิกส์พบว่ากระบวนการเป็นแบบดูดความร้อน สามารถเกิดขึ้นได้เอง และกลไกการดูดซับเป็นแบบเคมี

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา 2561

ลายมือชื่อนิติดี

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

6070331921 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORD: Magnetic biochar; Paraquat removal; Adsorption process

Sakonsupa Damdib : PARAQUAT ADSORPTION BY MAGNETIC BIOCHAR
DERIVED FROM CORN HUSK. Advisor: Asst. Prof. NATTAPORN TONANON,
D.Eng.

In this research, corn husks were used as a carbon precursor to produce magnetic biochar materials. The prepared adsorbents were used for removal of paraquat from aqueous solutions. The magnetic biochar materials were prepared by impregnation of 0.10 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ onto corn husks and followed by carbonization under nitrogen atmosphere. The adsorbents were characterized by nitrogen adsorption-desorption, scanning electron microscope, thermogravimetric analysis, x-ray diffraction, vibrating sample magnetometer, and other techniques. The prepared biochar showed good magnetic properties and the presence of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ highly enhanced its mesoporous carbon framework with a large specific surface area and mesopore volume of $275 \text{ m}^2/\text{g}$ and $0.30 \text{ cm}^3/\text{g}$, resulting in a high adsorption capacity compared to an adsorbent without such a mesoporous structure. The maximum adsorption capacity and %removal of paraquat were 34.43 mg/g and reached 90 % approximately in the range of concentration 5-20 ppm respectively, at a carbon dosage of 2.0 g/L under neutral pH. Adsorption equilibrium data correlated with Langmuir and Temkin isotherm and Pseudo-second-order kinetic model. The study of thermodynamics model of adsorption found the process to be spontaneous, endothermic, and chemical.

Field of Study: Chemical Engineering

Student's Signature

Academic Year: 2018

Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้ในหัวข้อ “การดูดซับพาราควอตโดยไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็กที่สังเคราะห์จากเปลือกข้าวโพด” สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยความช่วยเหลือและคำปรึกษาจากผู้ช่วยศาสตราจารย์. ดร. ณัฐพร โทณานนท์ ผู้ให้คำปรึกษา ชี้แนะแนวทางและให้ความช่วยเหลือในทุกๆ ด้าน

นอกจากนี้ผู้วิจัยขอขอบคุณ PTEM LAB, ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ และศูนย์ความเป็นเลิศด้านวัสดุศาสตร์และเทคโนโลยี (Center of Excellence in Materials Science and Technology) มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ที่เอื้อเฟื้อสถานที่และเครื่องมือในการทำวิจัยจนสำเร็จลุล่วง อีกทั้งยังขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์. ดร. อติศักดิ์ ไสยสุข และ ดร. โยธิน นิมอุปละ ผู้ควบคุมและดูแลห้องปฏิบัติ PTEM ที่ให้ความช่วยเหลือและให้คำแนะนำตลอดจนชี้แนะแนวทางในการปฏิบัติงาน

ผู้วิจัยขอขอบคุณทุนวิจัยจากโครงการ TGIST 2561 จากสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช) ที่ช่วยสนับสนุนเงินทุนวิจัยในการทำวิจัยนี้ตั้งแต่เริ่มต้นจนถึงสิ้นสุด, ทุนนวัตกรรมภายใต้โครงการ Idea Driven Society (IDS) ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณศาสตราจารย์. ดร. บรรเจิด จงสมจิตรที่ให้เกียรติเป็นประธานในการคุมสอบวิทยานิพนธ์รวมถึงศาสตราจารย์. ดร. ไพศาล กิตติศุภกรรศ. รองศาสตราจารย์. ดร. ปฎิภาณ ปัญญาพลกุล และ ดร. ชัญชนา ธนชยานนท์ คณะกรรมการในการคุมสอบวิทยานิพนธ์ที่มีส่วนให้คำแนะนำเพื่อให้วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี

CHULALONGKORN UNIVERSITY

สกลสุภา คำดิบ

สารบัญ

	หน้า
.....	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง	ญ
สารบัญรูปภาพ	ฐ
อักษรย่อและสัญลักษณ์	ฒ
บทที่ 1	1
บทนำ.....	1
1.1 แรงจูงใจ เหตุผลและที่มา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
1.5 แผนดำเนินงาน	4
บทที่ 2	5
ทฤษฎีและเอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 ข้าวโพด (corn).....	5
2.2 ไบโอชาร์ (biochar).....	5
2.3 กระบวนการคาร์บอนไนเซชัน (carbonization process).....	5

2.4 พาราควอต (paraquat).....	6
2.5 แบบจำลองไอโซเทอมที่สภาวะสมดุล (equilibrium isotherm models).....	6
2.6 แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์การดูดซับ.....	8
2.7 แบบจำลองการดูดซับทางอุณหพลศาสตร์.....	10
2.8 การดูดซับสารละลายพาราควอต.....	11
บทที่ 3	14
การทดลอง.....	14
3.1 วัสดุ.....	14
3.1.1 เปลือกข้าวโพด	14
3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	14
3.1.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	14
3.2 การสังเคราะห์ไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็กจากเปลือกข้าวโพด	15
3.2.1 การเตรียมเปลือกข้าวโพด.....	15
3.2.2. การสังเคราะห์วัสดุดูดซับไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็ก.....	15
3.2.3. การทดสอบคุณลักษณะของไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็ก.....	16
3.3 ศึกษาการดูดซับพาราควอต.....	19
3.3.1 ผลของปริมาณคาร์บอน.....	19
3.3.2 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้น	19
3.3.3 สมดุลการดูดซับ	19
3.3.4 จลนพลศาสตร์การดูดซับ	19
3.3.5 เทอร์โมไดนามิกส์ของการดูดซับ	19
3.3.6 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ความเข้มข้นของพาราควอต	20
บทที่ 4	21
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	21

4.1 การสังเคราะห์ไบโอซาร์และไบโอซาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็กจากเปลือกข้าวโพด	21
4.1.1 ผลการศึกษาคุณลักษณะสมบัติเชิงรูพรุนของวัสดุดูดซับ	21
4.1.2 การศึกษาสมบัติเชิงความร้อนของเปลือกข้าวโพด	25
4.1.3 วิเคราะห์โครงสร้างของผลึกและการจัดเรียงตัวของผลึก	27
4.1.4 การศึกษาคุณลักษณะความเป็นแกรไฟต์ของวัสดุดูดซับ	28
4.1.5 การศึกษาสมบัติเชิงแม่เหล็กของวัสดุดูดซับที่มีสมบัติความเป็นแม่เหล็ก	29
4.1.6 การศึกษาสัณฐานวิทยาและลักษณะพื้นผิวของวัสดุดูดซับ	31
4.2 การดูดซับสารกำจัดศัตรูพืชพาราควอต	33
4.2.1 ผลของปริมาณคาร์บอนที่เหมาะสม (carbon dosage).....	33
4.2.2 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้น	34
4.2.3 สมดุลการดูดซับ	34
4.2.4 จลน์พลศาสตร์การดูดซับ	38
4.2.5 เทอร์โมไดนามิกส์การดูดซับ.....	40
4.2.6 การดูดซับในแหล่งน้ำธรรมชาติ.....	41
4.2.7 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการกำจัดสารละลายพาราควอต.....	42
บทที่ 5	44
สรุปผลการทดลอง	44
5.1 การสังเคราะห์วัสดุดูดซับ	44
5.2 การดูดซับสารละลายพาราควอต.....	44
5.3 ข้อเสนอแนะ	45
ภาคผนวก ก การสังเคราะห์วัสดุดูดซับไบโอซาร์และไบโอซาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็ก.....	47
ภาคผนวก ข ข้อมูลการศึกษาการดูดซับสารละลายพาราควอต	48
1. การเตรียมกราฟมาตรฐาน.....	48
1.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐาน	48

1.2 ค่าการดูดกลืนแสงและกราฟมาตรฐาน	48
1.3 การคำนวณความเข้มข้นจากกราฟมาตรฐาน	49
2. การดูดซับสารละลายพาราควอต	50
2.1 ผลของปริมาณคาร์บอนที่เหมาะสม	50
2.2 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้น	51
2.3 จลน์พลศาสตร์การดูดซับ	55
2.4 เทอร์โมไดนามิกส์การดูดซับ.....	57
ภาคผนวก 3 การทดสอบการแยกวัสดุดูดซับออกจากสารละลายโดยใช้แม่เหล็กภายนอก..	58
บรรณานุกรม	59
ประวัติผู้เขียน	65



สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1 แสดงแผนดำเนินงาน	4
ตารางที่ 2 แสดงสมการและตัวแปรของแบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับที่สภาวะสมดุล	8
ตารางที่ 3 แสดงสมการและตัวแปรของแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์	10
ตารางที่ 4 แสดงสมการและตัวแปรของแบบจำลองการดูดซับทางอุณหพลศาสตร์	10
ตารางที่ 5 แสดงงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับสารละลายพาราควอต	13
ตารางที่ 6 แสดงรายละเอียดของสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย	14
ตารางที่ 7 สภาวะการเตรียมวัสดุดูดซับ	21
ตารางที่ 8 ชนิดของไอโซเทอม พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนไมโครพอร์และปริมาตรรูพรุนมีโซพอร์ของไบโอชาร์และไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็กที่สังเคราะห์จากเปลือกข้าวโพด	24
ตารางที่ 9 แสดงความเข้มข้นของเฟอร์ริก (III) ในเตรด residual mass และ %burn off ของเปลือกข้าวโพดที่ทดสอบทางความร้อน โดยใช้เครื่อง STA	25
ตารางที่ 10 คุณสมบัติเชิงแม่เหล็กของวัสดุดูดซับที่สังเคราะห์ได้	30
ตารางที่ 11 องค์ประกอบทางเคมีของไบโอชาร์และไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็ก	32
ตารางที่ 12 ค่าคงที่แบบจำลองไอโซเทอมของ Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich model และ Temkin ของน้ำสังเคราะห์	37
ตารางที่ 13 แสดงพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์การดูดซับของสารละลายพาราควอตบนวัสดุดูดซับ B-00-850 และ MB-01-850	38
ตารางที่ 14 แสดงพารามิเตอร์ที่คำนวณได้จากการศึกษาแบบจำลองการแพร่ภายในรูพรุน	40
ตารางที่ 15 ตัวแปรทางเทอร์โมไดนามิกส์ของ B-00-850 และ MB-01-850	40
ตารางที่ 16 แสดงการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับสารละลายพาราควอตบนวัสดุดูดซับชนิดต่าง ๆ	42
ตารางที่ 17 แสดงสรุปส่วนการสังเคราะห์วัสดุดูดซับ	44

ตารางที่ 18 แสดง %burn off ของวัสดุดูดซับ ไบโอชาร์และไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็ก	47
ตารางที่ 19 ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายพาราควอตมาตรฐานที่ความยาวคลื่น 258 nm.....	48
ตารางที่ 20 แสดงผลของปริมาณคาร์บอนที่เหมาะสมที่มีต่อ %removal ของสารละลายพาราควอต โดยวัสดุดูดซับชนิด MB-01-850 ปริมาณคาร์บอนในช่วง 25-300 mg ความเข้มข้น 5 ppm สภาวะ pH เท่ากับ 7 และความยาวคลื่นเท่ากับ 258 nm	50
ตารางที่ 21 แสดงผลของปริมาณคาร์บอนที่เหมาะสมที่มีต่อ %removal ของสารละลายพาราควอต โดยวัสดุดูดซับชนิด B-00-850 ปริมาณคาร์บอนในช่วง 25-300 mg ความเข้มข้น 5 ppm สภาวะ pH เท่ากับ 7 และความยาวคลื่นเท่ากับ 258 nm	50
ตารางที่ 22 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายพาราควอต (ในน้ำสังเคราะห์) ที่มีต่อ ประสิทธิภาพการดูดซับของ B-00-850 ช่วงความเข้มข้น 5-200 ppm ที่ปริมาณคาร์บอน 2.0 g/L ที่ ความยาวคลื่นเท่ากับ 258 nm.....	51
ตารางที่ 23 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายพาราควอต (ในน้ำสังเคราะห์) ที่มีต่อ ประสิทธิภาพการดูดซับของ MB-01-850 ช่วงความเข้มข้น 5-200 ppm ที่ปริมาณคาร์บอน 2.0 g/L ที่ ความยาวคลื่นเท่ากับ 258 nm.....	52
ตารางที่ 24 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายพาราควอต (ในน้ำผิวดิน) ที่มีต่อ ประสิทธิภาพการดูดซับของ B-00-850 ช่วงความเข้มข้น 5-200 ppm ที่ปริมาณคาร์บอน 2.0 g/L ที่ ความยาวคลื่นเท่ากับ 258 nm.....	52
ตารางที่ 25 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายพาราควอต (ในน้ำผิวดิน) ที่มีต่อ ประสิทธิภาพการดูดซับของ MB-01-850 ช่วงความเข้มข้น 5-200 ppm ที่ปริมาณคาร์บอน 2.0 g/L ที่ ความยาวคลื่นเท่ากับ 258 nm.....	53
ตารางที่ 26 แสดงพารามิเตอร์ R_L ที่คำนวณได้จากแบบจำลอง Langmuir ของวัสดุดูดซับ B-00-850 ในช่วงความเข้มข้นพาราควอตเท่ากับ 5-80 ppm ที่ปริมาณคาร์บอน 2.0 g/L ที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 258 nm	54
ตารางที่ 27 แสดงพารามิเตอร์ R_L ที่คำนวณได้จากแบบจำลอง Langmuir ของวัสดุดูดซับ MB-01-850 ในช่วงความเข้มข้นพาราควอตเท่ากับ 5-125 ppm ที่ปริมาณคาร์บอน 2.0 g/L ที่ความยาว คลื่นเท่ากับ 258 nm	54

ตารางที่ 28 แสดงข้อมูลการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับของสารละลายพาราควอต โดยใช้ B-00-850 ที่ความเข้มข้น 20 ppm ในช่วงเวลา 0-24 hr. ที่ความยาวคลื่น 258 nm55

ตารางที่ 29 แสดงข้อมูลการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับของสารละลายพาราควอต โดยใช้ MB-01-850 ที่ความเข้มข้น 20 ppm ในช่วงเวลา 0-24 hr. ที่ความยาวคลื่น 258 nm.....56

ตารางที่ 30 แสดงข้อมูลการศึกษาเทอร์โมไดนามิกส์การดูดซับสารละลายพาราควอต โดย B-00-850 ที่อุณหภูมิ 293-323 K ความเข้มข้นสารละลายพาราควอต 20 ppm เวลา 20 hr. ที่ความยาวคลื่น 258 nm57

ตารางที่ 31 แสดงข้อมูลการศึกษาเทอร์โมไดนามิกส์การดูดซับสารละลายพาราควอต โดย MB-01-850 ที่อุณหภูมิ 293-323 K ความเข้มข้นสารละลายพาราควอต 20 ppm เวลา 20 hr. ที่ความยาวคลื่น 258 nm57



สารบัญรูปภาพ

หน้า

รูปที่ 1	สูตร โครงสร้างและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของพาราควอต	6
รูปที่ 2	แสดงแผนผังการเตรียมไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็กจากเปลือกข้าวโพด	15
รูปที่ 3	แสดงแผนผังการทดสอบการดูดซับของสารละลายพาราควอต	20
รูปที่ 4	ไอโซเทอมการดูดซับและคายการดูดซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K ของ B-00-850, MB-001-850, MB-005-850 และ MB-01-850.....	21
รูปที่ 5	การกระจายตัวของความกว้างของรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ของ MB-001-850, MB-005-850 และ MB-01-850.....	23
รูปที่ 6	ไอโซเทอมการดูดซับและคายการดูดซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K ของ MB-01-550, MB-01-650, MB-01-750 และ MB-01-850.....	23
รูปที่ 7	การกระจายตัวของความกว้างของรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ของ MB-01-650, MB-01-750 และ MB-01-850.....	24
รูปที่ 8	TGA curve แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง %weight loss กับอุณหภูมิและ DTA กับอุณหภูมิของเปลือกข้าวโพดและเปลือกข้าวโพดที่แช่สารละลายเฟอริก (III) ในเตรด	25
รูปที่ 9	X-ray diffraction pattern ของ B-00-850, MB-01-550, MB-01-650, MB-01-750 และ MB-01-850	27
รูปที่ 10	Raman spectra ของ B-00-850, MB-01-550, MB-01-650, MB-01-750 และ MB-01-850.....	28
รูปที่ 11	Magnetization curve ของ B-00-850, MB-001-850, MB-005-850 และ MB-01-850.....	29
รูปที่ 12	Magnetization curve ของ MB-01-550, MB-01-650, MB-01-750 และ MB-01-850.....	30
รูปที่ 13	แสดงลักษณะพื้นฐานวิทยาและลักษณะพื้นผิวของ B-00-850 และ MB-01-850.....	31
รูปที่ 14	SEM-mapping ของ B-00-850 (a) และ MB-01-850 (b).....	32
รูปที่ 15	ผลของปริมาณคาร์บอนที่มีต่อ %removal ของสารละลายพาราควอต	33

รูปที่ 16 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของการกำจัดสารละลายพาราควอตบนวัสดุดูดซับ B-00-850 และ MB-01-850 ในน้ำสังเคราะห์.....	34
รูปที่ 17 แสดงแบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับในน้ำสังเคราะห์ของ B-00-850 (a) และ MB-01-850 (b).....	37
รูปที่ 18 จลนพลศาสตร์การดูดซับของ B-00-850 (a) และ MB-01-850 (b).....	38
รูปที่ 19 Intraparticle diffusion ของ B-00-850 (a) และ MB-01-850 (b).....	39
รูปที่ 20 แสดง %removal ของสารละลายพาราควอตในน้ำสังเคราะห์และแหล่งน้ำผิวดินบนวัสดุดูดซับ MB-01-850 ที่ความเข้มข้นในช่วง 5-200 ppm.....	41
รูปที่ 21 กราฟความเข้มข้นมาตรฐานของสารละลายพาราควอต ที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 258 nm...49	
รูปที่ 22 การแยกวัสดุดูดซับ MB-01-850 ออกจากสารละลายพาราควอต โดยใช้แม่เหล็กจากภายนอก.....	58

อักษรย่อและสัญลักษณ์

B-00-850	=	ไบโอชาร์ที่ผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 850 °C
MB-001-850	=	ไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็กที่แ่สารละลายเฟอร์ริก (III) ในเตรต 0.01 M ที่ผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 850 °C
MB-005-850	=	ไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็กที่แ่สารละลายเฟอร์ริก (III) ในเตรต 0.05 M ที่ผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 850 °C
MB-01-850	=	ไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็กที่แ่สารละลายเฟอร์ริก (III) ในเตรต 0.1 M ที่ผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 850 °C
MB-01-750	=	ไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็กที่แ่สารละลายเฟอร์ริก (III) ในเตรต 0.1 M ที่ผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 750 °C
MB-01-650	=	ไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็กที่แ่สารละลายเฟอร์ริก (III) ในเตรต 0.1 M ที่ผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 650 °C
MB-01-550	=	ไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็กที่แ่สารละลายเฟอร์ริก (III) ในเตรต 0.1 M ที่ผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 550 °C
b_T	=	ค่าคงที่เทมคิน (kJ/mol)
C_e	=	ความเข้มข้นของสารละลาย ณ สภาวะสมดุล (ppm)
cm^3	=	ลูกบาศก์เซนติเมตร
E	=	ค่าพลังงานอิสระ (kJ/mol)
EDTA	=	ethylene diamine tetra-acetic acid
$Fe(NO_3)_3$	=	สารละลายเหล็กไนเตรต
$Fe(OH)_3$	=	เหล็กไฮดรอกไซด์
Fe_2O_3	=	ฮีมาไทต์
Fe_3O_4	=	แมกนีไทต์ (magnetite)
Fe_3C	=	เหล็กคาร์ไบด์

Fe ⁰	=	โลหะเหล็ก
g	=	กรัม
h ₂	=	ค่าคงที่อัตราเร็วเริ่มต้น (mg g ⁻¹ min ⁻¹)
hr.	=	ชั่วโมง
K	=	องศาเคลวิน
k ₁	=	ค่าคงที่ PFO (min ⁻¹)
k ₂	=	ค่าคงที่ PSO (g mg ⁻¹ min ⁻¹)
K _f	=	ค่าคงที่ของฟรุนดลิช (mg/g)(l/mg) ^{1/n}
K _{id}	=	ค่าคงที่อัตราเร็วการแพร่ภายในอนุภาค (mg g ⁻¹ min ^{1/2})
K _L	=	ค่าคงที่แลงเมียร์ (L/mg)
kJ	=	กิโลจูล
K _T	=	ค่าคงที่แบบจำลองของเทมคิน (g/L)
L	=	ลิตร
M	=	โมลาร์หรือโมลต่อลิตร
mg	=	มิลลิกรัม
min	=	นาที
mol	=	โมล
n	=	ความเข้มของกระบวนการดูดซับ
n _s	=	เลขชี้กำลัง
PAN	=	polyacrylonitrile
pH	=	potential of hydrogen ion (เป็นค่าที่แสดงความเป็นกรดเป็นเบส)
ppm	=	มิลลิกรัมต่อลิตรหรือตัวถูกละลายหนึ่งส่วนต่อสารละลายล้านส่วน

ppb	=	ไมโครกรัมต่อลิตรหรือตัวถูกละลายหนึ่งส่วนต่อสารละลายพันล้านส่วน
Q_0	=	ประสิทธิภาพการดูดซับแบบชั้นเดียว (mg/g)
Q_s	=	ประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุด (mg/g)
q_e	=	ปริมาณสารดูดซับบนตัวดูดซับ ณ สภาวะสมดุล (mg/g)
q_{DR}	=	ประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุด (mg/g)
R	=	ค่าคงที่ของแก๊ส (J/mol.K)
R_L	=	dimensionless equilibrium parameter
SiCRG	=	ซิลิกาที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วย k-carrageenan
SiStarch	=	ซิลิกาที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยแป้ง
S_{BET}	=	พื้นที่ผิวจำเพาะที่คำนวณได้จากแบบจำลอง BET
rpm	=	รอบต่อนาที
T	=	อุณหภูมิ (K)
V_{micro}	=	ปริมาตรรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ที่คำนวณได้จากแบบจำลอง D-R
V_{meso}	=	ปริมาตรรูพรุนในช่วงไมโครพอร์ที่คำนวณได้จากแบบจำลอง D-R
$^{\circ}C$	=	องศาเซลเซียส
ΔH	=	ค่าเอนทัลปีมาตรฐาน ($kJ mol^{-1}$)
ΔS	=	ค่าเอนโทรปีมาตรฐาน ($J mol^{-1}K^{-1}$)
ΔG	=	ค่าพลังงานอิสระ ($kJ mol^{-1}$)
μm	=	ไมโครเมตร
θ	=	ความหนาของชั้นขอบเขต

บทที่ 1

บทนำ

1.1 แรงจูงใจ เหตุผลและที่มา

ที่ผ่านมาพื้นที่ป่าในพื้นที่ภาคเหนือของประเทศไทยถูกใช้ปลูกข้าวโพดสำหรับนำไปใช้เป็นอาหารสัตว์ นอกจากนั้นเกษตรกรมักจะเผาตอซังและเปลือกข้าวโพดเพื่อเตรียมพื้นที่เพาะปลูกสำหรับในฤดูกาลเพาะปลูกถัดไป สาเหตุดังกล่าวส่งผลให้เกิดปัญหาหมอกควันจากฝุ่นละอองขนาดเล็กที่เกิดจากการเผาไหม้ปกคลุมทั่วพื้นที่ภาคเหนือเป็นบริเวณกว้าง โดยเฉพาะในช่วงเดือนกุมภาพันธ์ถึงเดือนเมษายนของทุก ๆ ปี ปัญหาดังกล่าวได้ส่งผลกระทบต่อสุขภาพของคนในพื้นที่ทั้งในและนอกเขตตัวเมือง นอกจากนี้การปลูกข้าวโพดยังมีการใช้สารกำจัดศัตรูพืชจำพวกพาราควอตในปริมาณมาก ซึ่งเป็นสารที่มีความอันตรายร้ายแรง [1, 2] เพื่อป้องกันและกำจัดวัชพืช ด้วยคุณสมบัติที่สามารถละลายน้ำได้ดีมากของสารพาราควอตทำให้สารกำจัดศัตรูพืชนี้ถูกชะล้างและปนเปื้อนไปยังแหล่งน้ำธรรมชาติ ทั้งแหล่งน้ำใต้ดินและผิวดิน เนื่องจากการฉีดพ่นสารกำจัดศัตรูพืชมีเพียง 0.1 % เท่านั้นที่พืชสามารถนำไปใช้งานได้ส่วนที่เหลือ 99.9% จะหลุดออกไปปนเปื้อนแหล่งน้ำธรรมชาติ [3] ผลกระทบดังกล่าวส่งผลต่อสิ่งแวดล้อมและคุณภาพของน้ำดื่มของผู้คนที่ต้องใช้แหล่งน้ำธรรมชาติเหล่านี้ในการอุปโภคและบริโภค โดยเฉพาะในพื้นที่ชนบทซึ่งเข้าถึงแหล่งน้ำสะอาดจากระบบผลิตน้ำประปาได้ยาก

จากที่กล่าวมาในข้างต้นจะเห็นได้ว่าผลกระทบด้านลบของการปลูกข้าวโพดในปริมาณมากนั้นส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและสุขภาพของผู้คน ทั้งปัญหาหมอกควันจากการเผาไหม้เศษวัสดุเหลือทิ้งจากการเพาะปลูกและปัญหาการปนเปื้อนของสารกำจัดศัตรูพืชในแหล่งน้ำ ดังนั้นแนวคิดที่จะนำเปลือกข้าวโพดที่เหลือทิ้งจากการเก็บเกี่ยวข้าวโพดมาใช้ประโยชน์จะเป็นการช่วยเพิ่มมูลค่าให้กับวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรและยังช่วยลดการเผาทำลายเปลือกข้าวโพดซึ่งเป็นสาเหตุหลักของปัญหาหมอกควัน โดยเปลือกข้าวโพดประกอบด้วยเซลลูโลส (cellulose) เฮมิเซลลูโลส (hemi-cellulose) และลิกนิน (lignin) ที่เป็นแหล่งคาร์บอนที่สำคัญสำหรับใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุน เมื่อไม่นานมานี้มีหลายงานวิจัยที่นำสารประกอบเหล็กออกไซด์ตรงไว้ในวัสดุรูพรุนจะทำให้วัสดุรูพรุนดังกล่าวมีคุณสมบัติแม่เหล็กและมีปริมาตรรูพรุนเพิ่มสูงขึ้นเมื่อนำวัสดุรูพรุนดังกล่าวไปใช้งานในกระบวนการดูดซับจะให้ประสิทธิภาพในการดูดซับที่ดีและเนื่องจากมีคุณสมบัติแม่เหล็กจึงสามารถแยกออกจากสารตัวกลางได้โดยง่ายเพียงใช้แรงจากแม่เหล็กภายนอก จึงทำให้ไม่มีการหลุดออกไปปนเปื้อนกับ

สิ่งแฉะลื้อม [4, 5] และยังสามารถฟื้นฟูสภาพ (recovery) และนำกลับมาใช้ใหม่ได้โดยที่สมบัติแม่เหล็กยังไม่สูญหาย นอกจากนี้สารประกอบเหล็กออกไซด์มีราคาไม่สูงมากนักและชีวมวลที่เป็นวัตถุดิบในการผลิตวัสดุดูดซับคาร์บอนก็เป็นวัสดุเหลือทิ้งซึ่งมีราคาถูกและปริมาณมาก ทำให้ได้วัสดุดูดซับที่ต้นทุนต่ำและมีประสิทธิภาพในการใช้งานที่สูง

ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาถึงวิธีการสังเคราะห์ไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็ก (magnetic biochar) จากเปลือกข้าวโพดที่เหลือทิ้ง ซึ่งไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็กที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำไปใช้เป็นวัสดุดูดซับที่มีสมบัติตอบสนองต่อแรงแม่เหล็กสำหรับนำไปกำจัดสารปนเปื้อนที่เป็นอันตรายในแหล่งน้ำโดยกระบวนการดูดซับ (adsorption process) ซึ่งเป็นวิธีที่ดำเนินการง่าย มีราคาถูก และมีประสิทธิภาพซึ่งจะเป็นการช่วยลดปัญหามลพิษที่ปนเปื้อนในแหล่งน้ำธรรมชาติ โดยศึกษาทั้งในแหล่งน้ำสังเคราะห์และแหล่งน้ำผิวดินที่มีสารปนเปื้อน

1.2 วัตถุประสงค์

1. สังเคราะห์และศึกษาคุณลักษณะของไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็กจากเปลือกข้าวโพด
2. บำบัดน้ำปนเปื้อนสารกำจัดศัตรูพืชพาราควอตในน้ำสังเคราะห์และแหล่งน้ำผิวดินด้วยกระบวนการดูดซับ

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

ส่วนที่ 1: การสังเคราะห์ไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็กจากเปลือกข้าวโพด

สังเคราะห์ไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็กจากเปลือกข้าวโพดโดยนำสารละลายเฟอร์ริก (III) ในเตรตมาตรึงรูปบนเปลือกข้าวโพด จากนั้นนำไปผ่านกระบวนการคาร์บอนในเซชัน (carbonization) ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 2 hr. โดยควบคุมอัตราการให้ความร้อนและอัตราการไหลของแก๊สที่ $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ และ $100\text{ cm}^3/\text{min}$ ตามลำดับ ในการทดลองส่วนนี้จะทำการศึกษาถึงผลตัวแปรที่มีต่อคุณลักษณะของไบโอชาร์ ดังต่อไปนี้

- อุณหภูมิการคาร์บอนในเซชัน โดยศึกษาในช่วง $500\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$
- ความเข้มข้นของสารละลายเฟอร์ริก (III) ในเตรต โดยศึกษาในช่วง $0\text{--}0.1\text{ M}$

ส่วนที่ 2: ศึกษาการดูดซับสารพาราควอต

ศึกษาการดูดซับพาราควอตจากทดลองแบบกะ (batch condition) โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

- ผลของปริมาณคาร์บอน (carbon dosage) โดยศึกษาอยู่ในช่วงปริมาณคาร์บอนเริ่มต้น 25-300 mg โดยควบคุมอุณหภูมิที่ 30 °C
- ผลของความเข้มข้นเริ่มต้น โดยศึกษาความเข้มข้นเริ่มต้นในช่วง 5-200 ppm โดยควบคุมอุณหภูมิที่ 30 °C
- สมดุลการดูดซับ โดยศึกษาอยู่ในช่วงความเข้มข้นเริ่มต้น 5-200 ppm โดยควบคุมอุณหภูมิที่ 30 °C
- จลนพลศาสตร์การดูดซับ โดยศึกษาการดูดซับอยู่ในช่วง 0-48 hr. ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 20-80 ppm
- เทอร์โมไดนามิกส์ของการดูดซับ โดยศึกษาในช่วงอุณหภูมิ 20-50 °C ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 20-80 ppm

ทั้งนี้จะศึกษาการดูดซับสารพาราควอตในสารละลายตัวกลางสองชนิด ที่ความเข้มข้นพาราควอตเท่ากัน โดยสารละลายตัวกลางที่ทำการทดลองได้แก่ น้ำเสียสังเคราะห์ (พาราควอตละลายในน้ำ DI) และน้ำจากแม่น้ำปิง (พาราควอตละลายในน้ำจากแม่น้ำปิง) โดยน้ำจากแม่น้ำปิง จ.เชียงใหม่ ถูกเก็บที่บริเวณเชิงสะพานนครพิงค์ น้ำจากแม่น้ำปิงที่ได้จะถูกเก็บไว้ในห้องที่มีการควบคุมอุณหภูมิอยู่ที่ 4 °C

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

แนวทางในการบำบัดน้ำที่ปนเปื้อนสารกำจัดศัตรูพืชโดยวิธีดูดซับด้วยไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็กที่สังเคราะห์จากเปลือกข้าวโพดซึ่งเป็นวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรและช่วยเพิ่มมูลค่าให้กับเศษวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร อีกทั้งยังช่วยลดผลกระทบจากการเผาทำลายที่เป็นสาเหตุของปัญหาหมอกควัน

บทที่ 2

ทฤษฎีและเอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ข้าวโพด (corn)

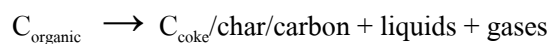
ข้าวโพดเป็นหนึ่งในพืชที่ปลูกกันมากที่สุดในโลก ถูกนำไปผลิตเป็นอาหารในชีวิตประจำวัน อาหารสัตว์ และการผลิตแป้ง โดยที่เปลือกข้าวโพดเป็นผลพลอยได้ที่สำคัญจากข้าวโพดซึ่งจะถูกใช้ป็นอาหารสัตว์และเชื้อเพลิงจากพืช [6] องค์ประกอบหลักคือ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ซึ่งเป็นแหล่งคาร์บอนที่สำคัญ

2.2 ไบโอชาร์ (biochar)

ไบโอชาร์เป็นวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุน (porous carbonaceous material) ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสชีวมวลภายใต้ออกซิเจนที่มีจำกัด สมบัติที่โดดเด่น เช่น ราคาถูก เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และมีช่วงการใช้งานที่กว้างขวางในการเป็นวัสดุตั้งต้น (feed stock) รวมทั้งมีเสถียรภาพทางกลและทางความร้อนที่ดี ซึ่งนิยมนำไปประยุกต์ใช้ด้านสิ่งแวดล้อม ยกตัวอย่างเช่น ใช้บำบัดน้ำเสียและฟื้นฟูดินที่ปนเปื้อน เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง มีรูพรุนสูง ประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนดี และมีความสามารถในการเป็น pH บัฟเฟอร์ [7, 8]

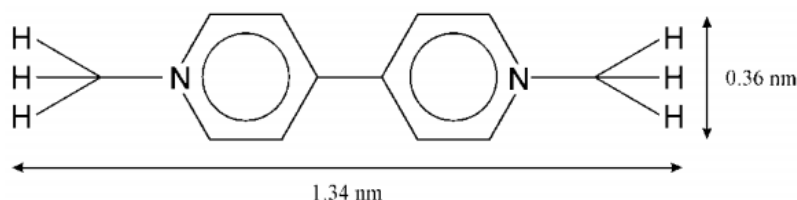
2.3 กระบวนการคาร์บอนไนเซชัน (carbonization process)

คาร์บอนไนเซชันเป็นวิธีการที่เก่าแก่ที่สุดในการผลิตของเหลวจากถ่านที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการให้ความร้อนกับถ่านและความแน่นของเหลวที่ระเหยง่ายที่ถูกรีดิวซ์ไปในบรรยากาศไฮโดรเจน ปริมาณของเหลวที่เกิดขึ้นมีน้อยกว่า 20% และเป็นส่วนที่มีคุณภาพต่ำเนื่องจากเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีน้ำปน แต่อย่างไรก็ตามมันก็เป็นกระบวนการที่สำคัญในการผลิตถ่านคาร์บอน (carbonaceous residue: coke) โดยการย่อยสลายด้วยความร้อนของสารประกอบอินทรีย์ [9]



2.4 พาราควอต (paraquat)

พาราควอต (1,1'-dimethyl-4,4'-dipyridinium dichloride) หรือ methyl viologent เป็นสารกำจัดศัตรูพืชซึ่งควบคุมวัชพืชใบกว้างและหญ้า ใช้งานอย่างกว้างขวางในการปลูกมันสำปะหลังในประเทศไทย พาราควอตเป็นอันตรายต่อมนุษย์และสัตว์ [10] สารประกอบนี้เป็น (non-selective contact) สารกำจัดศัตรูพืชที่ไม่เลือกสัมผัสสามารถทำลายพืชโดยการยับยั้งการสังเคราะห์แสง [11] สำหรับมาตรฐานยุโรปความเข้มข้นสูงสุดที่อนุญาตสำหรับสารกำจัดศัตรูพืชแต่ละชนิด (รวมไปถึงพาราควอต) ในน้ำดื่มเท่ากับ 0.1 ppb และ 1-3 ppb สำหรับน้ำผิวดิน (surface water) [12, 13]



รูปที่ 1 สูตร โครงสร้างและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของพาราควอต

2.5 แบบจำลองไอโซเทอมที่สถานะสมดุล (equilibrium isotherm models)

แบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับเป็นการอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้น ณ สถานะสมดุลและปริมาณการดูดซับสูงสุดในสถานะที่อุณหภูมิคงที่ ถูกอธิบายโดยสมการสองตัวแปร ได้แก่ แบบจำลอง Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich และ Temkin

แบบจำลองของ Langmuir ถูกพัฒนาเพื่อใช้สำหรับอธิบายการดูดซับของแก๊สบนตัวดูดซับของแข็ง โดยมีสมมุติฐานคือเป็นการดูดซับที่เกิดขึ้นแบบชั้นเดียว แต่ละตำแหน่งที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวเหมือนกัน อีกทั้งพลังงานในการดูดซับบนพื้นผิวมีความสม่ำเสมอ และไม่มีปฏิสัมพันธ์ระหว่างโมเลกุลตัวดูดซับ [14-17] ซึ่งแบบจำลองนี้ถูกอธิบายโดยสมการ (1)

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

เมื่อ C_e คือความเข้มข้น ณ สถานะสมดุล (ppm) และ q_e คือปริมาณสารถูกดูดซับบนตัวดูดซับ ณ สถานะสมดุล (mg/g), Q_o คือ ประสิทธิภาพการดูดซับแบบชั้นเดียว (mg/g) และ K_L คือค่าคงที่ของ Langmuir ซึ่งเกี่ยวข้องกับพลังงานของการดูดซับ (L/mg)

นอกจากนี้ค่า K_L ที่คำนวณได้ถูกนำไปใช้คำนวณหาค่า R_L (dimensionless equilibrium parameter) โดยสามารถคำนวณได้ตามสมการที่ (2) ซึ่งค่า R_L นิยมใช้เป็นตัวบ่งชี้ลักษณะของกระบวนการดูดซับ ถ้าค่า R_L อยู่ในช่วงระหว่าง 0-1 บ่งบอกว่ากระบวนการดูดซับนี้สามารถเกิดได้ดี

(มีแนวโน้มสูงที่จะเกิดการดูดซับ) สำหรับ $R_L > 1$ แสดงถึงการดูดซับเกิดขึ้นได้น้อย (มีแนวโน้มสูงที่จะไม่เกิดการดูดซับ) [18]

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (2)$$

เมื่อ K_L คือ ค่าคงที่ Langmuir (L/g), C_0 คือ ค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของตัวถูกละลาย (ppm)

แบบจำลองของ Freundlich เป็นแบบจำลองการดูดซับแบบเอมพิริคัลซึ่งมีสมมุติฐานว่าพื้นผิวไม่เป็นเนื้อเดียวกันและเป็นแบบหลายชั้น ซึ่งจะมีปฏิสัมพันธ์กันระหว่างโมเลกุล รวมทั้งการกระจายของความร้อนที่ใช้ในการดูดซับมีความไม่สม่ำเสมอ โดยจะมีการกระจายตัวแบบแบบเอ็กซ์โปเนนเชียลของตำแหน่งที่ว่างไว้และพลังงานในการดูดซับ [17, 19, 20] ซึ่งแบบจำลองนี้ถูกอธิบายดังสมการ (3)

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (3)$$

เมื่อ K_F คือค่าคงที่ของ Freundlich ซึ่งเกี่ยวข้องกับประสิทธิภาพการดูดซับ (mg/g)(l/mg)^{1/n} และ n_F คือความเข้มของการดูดซับ

แบบจำลอง Dubinin-Radushkevich เป็นแบบจำลองการดูดซับแบบเอมพิริคัลซึ่งโดยทั่วไปใช้อธิบายกลไกการดูดซับกับการกระจายพลังงานแบบเกาส์เซียน (gaussian energy distribution) อยู่ภายใต้สมมุติฐานพื้นผิวมีความไม่สม่ำเสมอหรือศักยภาพในการดูดซับคงที่ มักถูกนำไปประยุกต์ใช้สำหรับแยกความแตกต่างระหว่างการดูดซับแบบกายภาพและเคมีของไอออนโลหะ [17, 21] โดยถูกอธิบายดังสมการ (4)

$$q_e = q_{DR} \exp \left[\frac{(RT \ln(1+1/C_e))^2}{-2E^2} \right] \quad (4)$$

เมื่อ q_{DR} คือประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุด (mg/g), E คือพลังงานการดูดซับเฉลี่ย (kJ/mol)

แบบจำลอง Temkin เป็นแบบจำลองที่อยู่ภายใต้สมมุติฐานที่ว่าความร้อนของการดูดซับของทุกโมเลกุลตัวถูกละลายที่ปกคลุมพื้นผิวจะลดลงเป็นเส้นตรง เนื่องจากปฏิสัมพันธ์ระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกละลาย [22, 23] โดยแบบจำลองนี้ถูกอธิบายดังสมการที่ (5)

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T C_e \quad (5)$$

เมื่อ K_T คือ equilibrium binding constant (L/g) เกี่ยวข้องกับ maximum binding energy, C_e คือ ความเข้มข้นที่สถานะสมดุล (ppm), R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 J/mol K), T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)

ตารางที่ 2 แสดงสมการและตัวแปรของแบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับที่สถานะสมดุล

แบบจำลองไอโซเทอม	สมการ	ตัวแปร	อ้างอิง
Langmuir	$q_e = \frac{Q_o b C_e}{1 + b C_e}$ $R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$	q_e = ปริมาณสารถูกดูดซับบนตัวดูดซับ ณ สถานะสมดุล (mg/g), C_e = ความเข้มข้นของสารละลาย ณ สถานะสมดุล (ppm), Q_o = ประสิทธิภาพการดูดซับแบบขั้นเดียว (mg/g), K_L = ค่าคงที่ Langmuir (L/mg), R_L = dimensionless equilibrium parameter	[14]
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	q_e = ปริมาณสารถูกดูดซับบนตัวดูดซับ ณ สถานะสมดุล (mg/g), C_e = ความเข้มข้นของสารละลาย ณ สถานะสมดุล (ppm), K_F = ค่าคงที่ของ Freundlich (mg/g)(l/mg) ^{1/n} , n = ความเข้มของกระบวนการดูดซับ	[19]
Dubinin-Radushkevich	$q_e = q_{DR} \exp \left[\frac{(RT \ln(1 + 1/C_e))^2}{-2E^2} \right]$	q_{DR} = ประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุด (mg/g), R = ค่าคงที่ของแก๊ส (J/mol·K), T = อุณหภูมิ (K), E คือ พลังงานการดูดซับเฉลี่ย (kJ/mol)	[21]
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T C_e$	K_T = equilibrium binding constant (L/g), R = ค่าคงที่ของแก๊ส (J/mol·K), T = อุณหภูมิ (K)	[23]

2.6 แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์การดูดซับ

เป็นการศึกษาอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาและค่าคงที่อัตราเร็วในกระบวนการดูดซับ พาราควอตบนวัสดุดูดซับที่สังเคราะห์ได้ โดยแบบจำลองที่ใช้ในการศึกษาจลนพลศาสตร์

การดูดซับ ได้แก่ แบบจำลอง Pseudo-first order (PFO), Pseudo-second order (PSO) และมีการศึกษากลไกการดูดซับโดยใช้แบบจำลอง Intraparticle diffusion ซึ่งอธิบายดังสมการที่ (6-9)

แบบจำลอง Pseudo-first order เป็นหนึ่งในแบบจำลองทางจลนศาสตร์ที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย ซึ่งเกี่ยวข้องกับกระบวนการดูดซับบนพื้นผิวที่เป็นของแข็ง [24] แบบจำลองนี้ถูกอธิบายดังสมการที่ (6)

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (6)$$

เมื่อค่า k_1 คือค่าคงที่ของสมการ PFO (min^{-1})

แบบจำลอง Pseudo-second order เป็นอีกหนึ่งสมการที่นิยมใช้ [25] เนื่องจากมันสามารถหาคนที่สมการปฏิกิริยาอันดับสองเทียม (PSO rate constant; k_2) และยังสามารถหาอัตราเร็วของการดูดซับเริ่มต้น (initial rate constant; h_2) ของปฏิกิริยาได้ สามารถอธิบายได้ดังสมการที่ (7-8)

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{(1 + k_2 q_e t)} \quad (7)$$

$$h_2 = k_2 q_e^2 \quad (8)$$

เมื่อค่า k_2 คือค่าคงที่ของสมการ PSO ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) เมื่อ h_2 คือค่าคงที่อัตราเร็วการดูดซับเริ่มต้น ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)

แบบจำลอง Intraparticle diffusion ถูกใช้เพื่ออธิบายกลไกของกระบวนการแพร่และทำนายขั้นตอนกำหนดปฏิกิริยาโดยจะเกี่ยวข้องกับกระบวนการดูดซับที่มีหลายขั้นตอน ได้แก่ 1. การแพร่ผ่านสารละลายเข้าไปยังผิวภายนอกตัวดูดซับ (film diffusion) 2. การแพร่จากผิวเข้าไปสู่ภายในตัวดูดซับ (intraparticle diffusion) 3. การดูดซับบนส่วนว่องไวของผิวภายในตัวดูดซับ [16, 26, 27] สามารถคำนวณหาค่าปริมาณตัวดูดซับสูงสุดที่เวลาใดๆ (q_t) ได้จากสมการที่ (9)

$$q_t = K_{id} t^{0.5} + \theta \quad (9)$$

เมื่อ K_{id} คือค่าคงที่อัตราเร็วการแพร่ภายในอนุภาค ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{1/2}$), θ คือความหนาของชั้นขอบเขต

ตารางที่ 3 แสดงสมการและตัวแปรของแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์

แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์	สมการ	ตัวแปร	อ้างอิง
Pseudo-first order	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	k_1 = ค่าคงที่ของสมการ PFO (min^{-1})	[24]
Pseudo-second order	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{(1 + k_2 q_e t)}$ $h_2 = k_2 q_e^2$	k_2 = ค่าคงที่ของ PSO ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), h_2 = ค่าคงที่อัตราเร็วเริ่มต้น ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	[25]
Intramolecular diffusion	$q_t = K_{id} t^{0.5} + \theta$	K_{id} = ค่าคงที่อัตราเร็วการแพร่ภายในอนุภาค ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{1/2}$) θ = ความหนาของชั้นขอบเขต	[26]

2.7 แบบจำลองการดูดซับทางอุณหพลศาสตร์

เป็นการศึกษาอุณหภูมิจึงมีผลต่อกระบวนการดูดซับเพื่อใช้ในการหาค่าพารามิเตอร์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ ได้แก่ การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีมาตรฐาน (ΔH^0), เอนโทรปีมาตรฐาน (ΔS^0) และการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ (ΔG^0) ถูกคำนวณโดยสมการที่แสดงในตารางที่ 4 โดยค่าที่ได้สามารถนำไปใช้อธิบายกระบวนการดูดซับที่เกิดขึ้นได้ ค่า ΔG^0 จะใช้ทำนายว่ากระบวนการดูดซับนี้สามารถเกิดขึ้นได้ตามธรรมชาติ ส่วนค่า ΔH^0 จะบ่งบอกว่ากระบวนการดูดซับนี้เป็นแบบคายความร้อนหรือดูดความร้อน อีกทั้งยังสามารถใช้วิเคราะห์กลไกการดูดซับได้ว่าเป็นการดูดซับเชิงกายภาพ การดูดซับเชิงเคมี หรือเป็นการแลกเปลี่ยนไอออน สุดท้ายค่า ΔS^0 จะใช้ทำนายการจัดเรียงตัวของตัวถูกดูดซับบนตัวดูดซับว่ามีความเป็นระเบียบเพิ่มมากขึ้นหรือลดน้อยลง [27]

ตารางที่ 4 แสดงสมการและตัวแปรของแบบจำลองการดูดซับทางอุณหพลศาสตร์

แบบจำลอง	สมการ	ตัวแปร	อ้างอิง
การดูดซับทางอุณหพลศาสตร์	$\log\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \frac{\Delta S^0}{2.303R} - \left(\frac{\Delta H^0}{2.303R}\right)\frac{1}{T}$ $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$	H = ค่าเอนทัลปีมาตรฐาน (kJ mol^{-1}), S = ค่าเอนโทรปีมาตรฐาน ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) G = ค่าพลังงานอิสระ (kJ mol^{-1})	[4]

2.8 การดูดซับสารละลายพาราควอต

จากการศึกษาวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับพาราควอต พบว่าได้มีการใช้วัสดุคืบตั้งต้นในการผลิตวัสดุดูดซับที่มีความหลากหลายจึงได้มีการจำแนกออกเป็น 3 กลุ่ม ดังแสดงไว้ในตารางที่ 5 โดยมีรายละเอียดดังนี้

กลุ่มที่ 1 กลุ่มวัสดุคาร์บอนรูพรุน ได้มีนักวิจัย Hamadi, Sri, และ Chen [28] ทำการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์จากยางที่ใช้แล้วโดยนำไปผ่านกระบวนการไพโรไลซิสและแอคติเวชันภายใต้บรรยากาศแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จากนั้นทำการเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ทางการค้าพบว่าถ่านกัมมันต์ทางการค้าจะให้ประสิทธิภาพการดูดซับพาราควอตได้ดีกว่าโดยมีค่าเท่ากับ 75.8 mg/g ต่อมา Zhao และคณะ [29] ได้ทำการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ที่ถูกเคลือบด้วยเส้นพอลิอะคลิโรไนไตรล์โดยสังเคราะห์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนในเซชันและกระตุ้นด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์จะได้เป็นตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพสูงโดยมีค่าประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุดเท่ากับ 437.64 mg/g นอกจากนี้ในปี 2019 กลุ่มนักวิจัย Huang และคณะ [30] ได้ทำการศึกษา TEMPO-oxidized cellulose nanofibers โดยมีประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุดเท่ากับ 108.00 mg

ในส่วนของกลุ่มที่ 2 วัสดุที่ไม่ใช่คาร์บอนรูพรุน โดย Tsai, Lai และ Hsien [31, 32] ได้มีการศึกษาตัวแปรที่สำคัญในกระบวนการดูดซับพาราควอตโดยใช้ดินที่ถูกกระตุ้น (activated clay) เป็นตัวดูดซับและในปีต่อมาได้มีศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับในเครื่องปฏิกรณ์แบบกวนผสมโดยใช้ activated bleaching earth ซึ่งพบว่าประสิทธิภาพการดูดซับเท่ากับ 58.48 และ 34.965 mg/g ตามลำดับ ต่อมา Hsu และ Pan [33] ได้มีการนำแกลบมาปรับปรุงพื้นผิวโดยวิธีการฟิสิกส์เคมีโดยใช้กรด 2-เมทิล โพรพีโนอิกพบว่า การปรับปรุงพื้นผิวส่งผลให้ประสิทธิภาพการดูดซับเพิ่มสูงขึ้นโดยประสิทธิภาพการดูดซับเท่ากับ 23.3 mg/g เมื่อไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวและมีค่าเท่ากับ 192.7 mg/g เมื่อปรับปรุงพื้นผิว (ค่าการดูดซับ ณ สภาวะสมดุล) ส่วนต่อมามีนักวิจัย Nanseu-Njiki, Dedzo, และ Ngameni [11] ได้นำขี้เถ้าจาก Ayous ซึ่งเป็นไม้ที่พบมากในแอฟริกา โดย 98% ประกอบไปด้วยเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนินมาใช้เป็นตัวดูดซับ ต่อมา Iglesias และคณะ [34] ใช้ goethite และ goethite ที่ถูกปรับปรุงคุณสมบัติโดยทำการเคลือบกรดฮิวมิกเพื่อนำมาใช้เป็นตัวดูดซับ ส่วน Brigante และ Schulz [35] ก็ได้มีการศึกษาการปรับปรุงซิลิกาด้วยไททานเนียมไดออกไซด์ Ait Sidhoum และคณะ [12] ได้มีการศึกษาผลของความร้อนโดยมีการนำ algerian bentonite ไปผ่านกระบวนการคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 400 และ 600 °C และ Etcheverry, Cappa,

Trelles, และ Zanini [36] ได้มีการนำแร่ธรรมชาติและไบโอพอลิเมอร์มาใช้เป็นตัวดูดซับ (montmorillonite-alginate beads) นอกจากนี้ นักวิจัย Dina Alexandra Martins และคณะ [37] ได้นำ Kaolin มาใช้เป็นวัสดุดูดซับ โดยมีค่าประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุดเท่ากับ 5.45 mg/g (โดยประสิทธิภาพการดูดซับแสดงดังตาราง 5)

กลุ่มที่ 3 วัสดุคิบสังเคราะห์ กลุ่มนักวิจัย Huang, Li, และ Lin [38] ได้ทำการสังเคราะห์ 3D graphene โดยมี EDTA เป็นตัวช่วยทำให้เกิดการจัดเรียงตัวเอง (self assemble) ซึ่งให้ประสิทธิภาพการดูดซับที่สูงมากเท่ากับ 604.6 mg/g ที่ pH เท่ากับ 12 ต่อมา Fernandes, Soares, Trindade, และ Daniel-Da-silva [39] มีการสังเคราะห์ตัวดูดซับที่มีคุณสมบัติแม่เหล็กโดยสังเคราะห์อนุภาคเหล็กนาโนที่หุ้มด้วยซิลิกาโดยมีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารที่แตกต่างกันสองชนิด ได้แก่ k-carrageenan และแป้ง พบว่าที่ปรับปรุงผิวโดยใช้ k-carrageenan ให้ประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุดมีค่าเท่ากับ 257 mg/g นอกจากนี้ Osakoo และคณะ [10] ได้มีการศึกษาการปรับปรุงคุณสมบัติของวัสดุดูดซับโดยการนำ NaY มาทำวัสดุผสมกับ SBA พบว่าให้ประสิทธิภาพในการดูดซับพาราควอตสูงมากกว่าการใช้ NaY เพียงอย่างเดียวโดยประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุดของวัสดุผสมเท่ากับ 241.5 mg/g และ NaY เท่ากับ 185.2 mg/g และต่อมามีกลุ่มนักวิจัย Lan, Zhan, Ding, Ma, และ Ma [40] ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุพูนจากพอลิเมอร์โดยใช้ PA[5] และ PA[6] โดยให้ค่าการดูดซับสูงสุดเท่ากับ 209 mg/g

สำหรับงานวิจัยนี้อยู่ในกลุ่มวัสดุคิบทางธรรมชาติที่มีต้นทุนต่ำ เป็นการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนที่มีสมบัติแม่เหล็กจากเปลือกข้าวโพดโดยผ่านกระบวนการคาร์บอนในเซชันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ซึ่งจะแสดงการเปรียบเทียบวัสดุที่ใช้ในการดูดซับพาราควอตในกลุ่มต่าง ๆ และค่าประสิทธิภาพการดูดซับพาราควอตที่สูงสุดแสดงดังตารางที่ 5

ตารางที่ 5 แสดงงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับสารละลายพาราควอต

วัสดุตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์เป็นตัวดูดซับ	การตอบสนองต่อแม่เหล็ก	Q ₀ (mg g ⁻¹)	pH	ปีที่ดำเนินการ	อ้างอิง
กลุ่มที่ 1: วัสดุคาร์บอนรูพรุน					
Activated carbon derived from used tires	No	33.70	7	2004	[28]
Commercial activated carbon	No	75.80	7	2004	[28]
Activated hydrothermal carbon coated PAN fiber	No	437.64	7	2016	[29]
TEMPO-oxidized cellulose nanofibers	No	108.00	NR	2019	[30]
กลุ่มที่ 2: วัสดุที่ไม่ใช่คาร์บอนรูพรุน					
Activated clay	No	58.48	11	2003	[31]
Activated bleaching earth	No	34.96	NR	2004	[32]
Methacrylic acid-modified rice husk	No	317.70	NR	2007	[33]
Ayous sawdust	No	9.47	NR	2010	[11]
Humic acid coated goethite	No	4.4	4	2010	[34]
Mesoporous silica modified with titania	No	13.68	9.5	2011	[35]
Algerian bentonite	No	100.00	NR	2013	[12]
Montmorillonite-alginate beads	No	71.49	5.5	2017	[36]
Kaolin	No	5.45	NR	2015	[37]
กลุ่มที่ 3: วัสดุดูดซับสังเคราะห์					
EDTA-induced self-assembly of 3D graphene	No	119.00 (pH6) 604.60 (pH12)	6,12	2014	[38]
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiCRG และ Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiStarch	Yes	257.00	7.3	2014	[39]
Zeolite NaY/mesoporous SBA-15 composite	No	204.10	NR	2017	[10]
Pillar[n]arene-based porous polymer	No	209.00	NR	2017	[40]
Zeolite LTL	No	161.71	NR	2017	[41]
Calixarene modified magnetite nanoparticles	Yes	59.07	NR	2019	[42]

**NR = no report

บทที่ 3

การทดลอง

3.1 วัสดุ

3.1.1 เปลือกข้าวโพด

เปลือกข้าวโพดทั้งหมดที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรที่สุ่มเก็บมาจากไร่ของเกษตรกร ในอำเภอ ป่าซาง จังหวัด ลำพูน เมื่อวันที่ 5 พฤษภาคม 2562 เป็นน้ำหนัก 3 kg เพื่อใช้เป็นตัวแทนของเปลือกข้าวโพดทั้งหมดสำหรับการทำงานวิจัย

3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมีที่ใช้ในการทดลองทั้งหมด มีรายละเอียดดังแสดงในตารางที่ 6

ตารางที่ 6 แสดงรายละเอียดของสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

สารเคมี	สถานะ	สูตรเคมี	มวลโมเลกุล (g/mol)	เกรด	เครื่องหมายการค้า
Nitrogen gas	แก๊ส	N ₂	28.01	-	Thai industrial gas (TIG)
Ferric nitrate monohydrate	ของแข็ง	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	241.90	analytical reagent	Ajax Finechem
Paraquat	ของเหลว	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ N ₂	257.16	analytical standard	PESTANAL®
Gramoxone	ของเหลว	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ N ₂	257.16	commercial grade	Syngenta

3.1.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. Field-emission electron microscope, FE-SEM: JSM-6335 F, JEOL
2. Nitrogen adsorption-desorption apparatus: Autosorb-1-MP, QuantaChrome
3. X-ray Diffractometer: D8 Advance, Bruker
4. Raman spectrometer: Jobin-Yvon T64000, HORIBA
5. Vibrating sample magnetometer: Model-73098, Lake Shore
6. Simultaneous Thermal Analyzer (STA): 449 F3
7. UV-vis spectrophotometer

3.2 การสังเคราะห์ไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็กจากเปลือกข้าวโพด

3.2.1 การเตรียมเปลือกข้าวโพด

นำเปลือกข้าวโพดมาตัดให้มีขนาดเล็ก นำไปล้างด้วยน้ำสะอาดเพื่อกำจัดสิ่งสกปรก หลังจากนั้นนำเปลือกข้าวโพดไปอบเพื่อไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 24 hr.

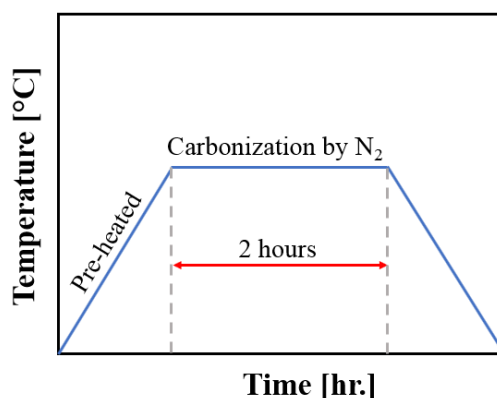
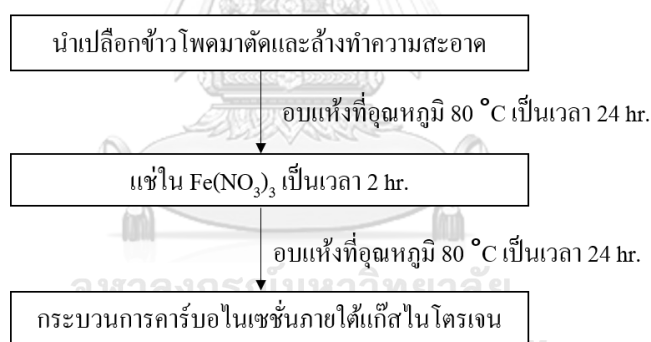
3.2.2. การสังเคราะห์วัสดุคูดซับไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็ก

เปลือกข้าวโพดที่ผ่านการทำความสะอาดจะถูกนำไปแช่ด้วยสารละลายเฟอร์ริก (III) ไนเตรต $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$ เป็นเวลา 2 hr. หลังจากนั้นนำไปอบเพื่อไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 24 hr. จากนั้นทำการเผาโดยใช้กระบวนการคาร์บอนในเซชันภายใต้แก๊สไนโตรเจน โดยใช้อัตราการไหลของแก๊ส 100 cm^3/min

ในการสังเคราะห์วัสดุคูดซับไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็กได้มีการศึกษาตัวแปรดังต่อไปนี้

3.2.2.1 อุณหภูมิในกระบวนการคาร์บอนในเซชัน: ศึกษาในช่วง 500-900 °C

3.2.2.2 ความเข้มข้นสารละลายเฟอร์ริก (III) ไนเตรต: ศึกษาในช่วง 0-0.10 M



รูปที่ 2 แสดงแผนผังการเตรียมไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็กจากเปลือกข้าวโพด

3.2.3. การทดสอบคุณลักษณะของไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็ก

3.2.3.1 Field-emission electron microscope (FE-SEM: JSM-6335 F, JEOL)

ศึกษาสมบัติพื้นผิวและศึกษาสัณฐานวิทยาของวัสดุดูดซับไบโอชาร์โดยใช้ scanning electron microscope. หลักการคือแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนปล่อยอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) ออกมา อิเล็กตรอนเหล่านี้ถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (100 ถึง 30,000 อิเล็กตรอนโวลต์ หรือมากกว่า) จากนั้นจะถูกดูดลงสู่ด้านล่างโดยแผ่นแอโนด ภายใต้สภาวะความดันสุญญากาศ อิเล็กตรอนจะวิ่งลงด้านล่างผ่านเลนส์วัตถุที่ทำหน้าที่ปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิววัตถุ โดยมีชุดขดลวดควบคุมการกราดทำหน้าที่ควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนพื้นผิวตัวอย่าง ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมของธาตุในวัตถุและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ขึ้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่าง ๆ ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่าง ๆ ออกมา [43]

3.2.3.2 Nitrogen adsorption-desorption apparatus (Autosorb-1-MP, QuantaChrome)

ศึกษาลักษณะทางกายภาพของพื้นผิวและคุณลักษณะเชิงรูพรุนของวัสดุดูดซับ ทำได้โดยการนำข้อมูลที่ได้จากการทดลองไอโซเทอมการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K มาคำนวณผ่านแบบจำลองต่าง ๆ ได้แก่ วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ คำนวณ โดยใช้แบบจำลอง Brunauer-Emmett-Teller (BET), ปริมาตรรูพรุนไมโครพอร์คำนวณโดยใช้แบบจำลอง Dubinin-Radushkevich (D-R) และปริมาตรรูพรุนมีโซพอร์คำนวณโดยใช้แบบจำลอง Barrett-Joyner-Halenda (BJH)

โดยพื้นที่ผิวจำเพาะถูกคำนวณผ่านสมการ [10-14] ตามลำดับ [44, 45]

$$\frac{1}{v\left(\frac{P}{P_0}\right)-1} = \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{1}{V_m C} \quad (10)$$

เมื่อ P และ P_0 ความดันสมดุล (equilibrium) และความดันอิ่มตัว (saturation pressure) ของตัวดูดซับที่อุณหภูมิที่เกิดการดูดซับ (atm), V คือ ปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับ (cm^3) V_m คือ ปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับแบบชั้นเดียว (cm^3) และ C คือค่าคงที่ BET

สมการไอโซเทอมการดูดซับและการคายซับแก๊สไนโตรเจน สามารถพลอตความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ (แกน y) และความดันสัมพัทธ์ (แกน x) กราฟความสัมพันธ์ที่ได้จะเรียกว่า กราฟ BET ความสัมพันธ์แบบเส้นตรงของสมการนี้จะอยู่ที่ $0.05 < P/P_0 < 0.35$ โดยค่าของความชัน (A) และจุดตัดแกน y (I) ของเส้นตรงสามารถใช้คำนวณปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับแบบชั้นเดียว (V_m) และค่าคงที่ BET ดังสมการ 11-12

$$V_m = \frac{1}{A+I} \quad (11)$$

$$C = 1 + \frac{A}{I} \quad (12)$$

สำหรับแบบจำลอง BET นิยมใช้อย่างกว้างขวางในวัสดุทางด้านวิทยาศาสตร์สำหรับใช้คำนวณพื้นที่ผิวของของแข็งโดยการดูดซับทางกายภาพของโมเลกุลแก๊ส โดยพื้นที่ผิวรวม (S_{total}) และพื้นที่ผิวจำเพาะ (S_{BET}) ถูกคำนวณโดยใช้สมการที่ 13-14 [44, 45]

$$S_{total} = \frac{V_m N_s}{V} \quad (13)$$

$$S_{BET} = \frac{S_{total}}{a} \quad (14)$$

เมื่อ V_m คือ ปริมาตรของตัวดูดซับ (cm^3), N_s คือเลขอาโวกาโดร, S คือ พื้นที่หน้าตัดการดูดซับของตัวดูดซับ (cm^2), V คือ ปริมาตรต่อโมลของแก๊สที่ถูกดูดซับ (cm^3/mol) และ a คือน้ำหนักของตัวอย่างของแข็งหรือวัสดุดูดซับ (mg)

3.2.3.3 X-ray diffractometer (D8 Advance, Bruker)

ศึกษาโครงสร้างของผลึกและการจัดเรียงตัวของผลึกโดยอาศัยหลักการทำงานของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์เมื่อผ่านชั้นต่าง ๆ ของอะตอมหรือโมเลกุลภายในวัสดุหรือสารตัวอย่างนั้น แล้วทำการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่มุมต่าง ๆ ข้อมูลที่ตรวจวัดได้เมื่อผ่านการแปรผลแล้วสามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ (identification) โครงสร้างผลึกของวัสดุดังกล่าวได้

3.2.3.4 Raman spectrometer (Jobin-Yvon T64000, HORIBA)

ศึกษาองค์ประกอบโครงสร้างของวัสดุโดยอาศัยการสั่นของโมเลกุลและการสั่นของพันธะ โดยหลักการคือ ยิงแสงเลเซอร์ความเข้มสูงเข้าสู่วัสดุ โมเลกุลในวัสดุจะถูกกระตุ้นแล้วทำให้เกิดการกระเจิงของแสงออกมา โดยที่แสงที่กระเจิงออกมานี้จะมีค่าความยาวคลื่นเดียวกันกับลำแสงของเลเซอร์ที่มากระตุ้น เรียกแสงนี้ว่า แสงเรย์ไ (Rayleigh scatter) ส่วนลำแสงอีกส่วนที่มีปริมาณน้อยมาก มีการกระเจิงที่ความยาวคลื่นต่างออกไป เรียกแสงส่วนนี้ว่า รามาน (Raman scatter) ซึ่งถ้านำพลังงานของเลเซอร์เริ่มต้นลบด้วยพลังงานของแสงรามานที่ปล่อยออกมา ก็จะเท่ากับพลังงานที่ใช้ในการสั่นของพันธะภายในโมเลกุล [46]

3.2.3.5 Vibrating sample magnetometer (Model-73098, Lake Shore)

ศึกษาความเป็นแม่เหล็กของวัสดุโดยปกติทั่วไปจะใช้แมกนีโตมิเตอร์แบบตัวอย่างสั้น โดยส่วนประกอบต่างๆ ถูกติดตั้งขึ้นเพื่อใช้งานร่วมกับเครื่องกำเนิดแม่เหล็กไฟฟ้าขนาด 1.2 T ซึ่งมีความสามารถในการสร้างสนามแม่เหล็กเกรเดียนท์สร้างโดยขดลวด 2 ขด พันสวนทิศทางโดยใช้ลวดทองแดงจำนวน 644 รอบต่อขด เพื่อสร้างสนามแม่เหล็กเกรเดียนท์แล้วใช้เครื่องขยายสัญญาณแบบ ล็อก-อิน จ่ายกระแสไฟฟ้าที่ความถี่เรโซแนนซ์ให้กับเครื่องขยายสัญญาณและส่งต่อให้กับขดลวดเกรเดียนท์อีกต่อหนึ่ง ระบบตรวจวัดการสั่นประกอบด้วยแท่งแก้วพริกติดด้วยกาวกับแผ่นวัสดุสังเคราะห์เลดเซอร์โคเนียมไททานเตต (Lead zirconia titanate; PZT) โดยแผ่น PZT ถูกยึดติดกับแท่งอลูมิเนียม ซึ่งยึดติดกับแขนกลโดยใช้สกรู ระบบตรวจวัดการสั่นสามารถขยับได้ในทิศทางแกน xyz เมื่อใช้งาน ตัวอย่างจะถูกยึดติดกับปลายแท่งแก้ว และจัดตำแหน่งให้อยู่กึ่งกลางของขดลวดเกรเดียนท์ด้วยแขนกล การทำงานของเครื่องที่สร้างขึ้นจะถูกควบคุมโดยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ [47]

3.2.3.6 Simultaneous Thermal Analyzer (STA)

ศึกษาการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวอย่าง พร้อมกับวัดการดูดหรือคายความร้อน เมื่อให้ความร้อนแก่ตัวอย่าง โดยใช้เครื่องชั่งวัดน้ำหนักและใช้เทอร์โมคัพเปิดวัดอุณหภูมิของตัวอย่างเทียบกับอุณหภูมิของสาร เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ความเสถียรของวัสดุโดยเฉพาะพอลิเมอร์เมื่อได้รับความร้อน โดยการวัดน้ำหนักของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง เทคนิคนี้เหมาะสำหรับการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสภาพของวัสดุที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับแก๊สหรือระเหยของน้ำ การตกผลึก (crystallization) อันเนื่องมาจากการเปลี่ยนเฟส การแตกตัวของวัสดุ (decomposition) ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน หรือปริมาณสารสัมพันธ์ (stoichiometry)

ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง ตัวอย่างจะถูกวางบนจานขนาดเล็ก ซึ่งเชื่อมต่อกับเครื่องชั่งละเอียดที่มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงสูง โดยที่ทั้งหมดจะอยู่ในเตาที่สามารถควบคุมอุณหภูมิและบรรยากาศได้ บรรยากาศภายในอาจจะเป็นแก๊สเฉื่อย เช่น ไนโตรเจนหรือแก๊สที่มีความว่องไว เช่น อากาศหรือออกซิเจน โดยน้ำหนักของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเฉพาะของสารแต่ละชนิด โดยน้ำหนักที่หายไปนั้นเกิดมาจากการระเหย การย่อยสลาย หรือการเกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ [48]

3.3 ศึกษาการดูดซับพาราควอต

การศึกษาการดูดซับพาราควอตทำได้โดยการนำวัสดุดูดซับที่สังเคราะห์ได้ผสมกับสารละลายพาราควอตที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน นำไปเขย่าจนกระทั่งเข้าสู่สมดุล จากนั้นกรองเอาส่วนของสารละลายไปวัดหาปริมาณความเข้มข้นสารละลายพาราควอตที่เหลืออยู่โดยใช้เครื่อง UV-Visible spectroscopy

โดยในการศึกษาการดูดซับสารละลายพาราควอต ได้มีการศึกษาผลของตัวแปรดังต่อไปนี้

3.3.1 ผลของปริมาณคาร์บอน

โดยในการศึกษาการดูดซับพาราควอต เริ่มต้นจะทำการศึกษาน้ำหนักของไบโอชาร์เริ่มต้น โดยศึกษาในช่วง 25-300 mg ต่อปริมาตรสารละลายพาราควอต 100 mL โดยควบคุมอุณหภูมิที่ 30 °C

3.3.2 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้น

ทำการศึกษาความเข้มข้นเริ่มต้นของพาราควอตที่ใช้ในกระบวนการดูดซับ โดยจะศึกษาความเข้มข้นในช่วง 5-200 ppm ควบคุมอุณหภูมิอยู่ที่ 30 °C

3.3.3 สมดุลการดูดซับ

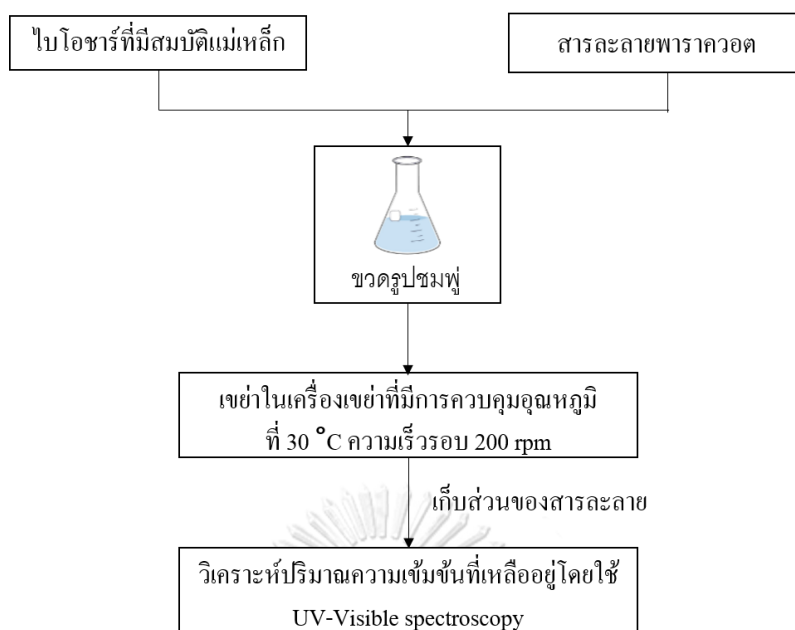
ทำการศึกษาที่ความเข้มข้นเริ่มต้นอยู่ในช่วง 5-200 ppm อุณหภูมิ 30 °C

3.3.4 จลน์พลศาสตร์การดูดซับ

โดยผลของเวลาที่ใช้ในกระบวนการดูดซับพาราควอตจะถูกศึกษา ซึ่งอยู่ในช่วง 0-48 hr. โดยมีการกำหนดค่าความเข้มข้นเริ่มต้นอยู่ในช่วง 20-80 ppm และอุณหภูมิ 30 °C

3.3.5 เทอร์โมไดนามิกส์ของการดูดซับ

ในกระบวนการดูดซับพาราควอตได้ทำการศึกษาอุณหภูมิที่มีผลต่อกระบวนการดูดซับ โดยศึกษาอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 20-50 °C โดยความเข้มข้นที่ศึกษาอยู่ในช่วง 20-80 ppm



รูปที่ 3 แสดงแผนผังการทดสอบการดูดซับของสารละลายพาราควอต

3.3.6 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ความเข้มข้นของพาราควอต

3.3.6.1 UV-Visible spectroscopy

เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดปริมาณแสงและค่า intensity ในช่วงรังสียูวีและช่วงแสงขาวที่ทะลุผ่านหรือถูกดูดกลืน โดยตัวอย่างที่วางอยู่ในเครื่องมือ โดยที่ความยาวคลื่นแสงจะมีความสัมพันธ์กับปริมาณและชนิดของสารที่อยู่ในตัวอย่าง ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อน และสารอนินทรีย์ที่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นเหล่านี้ได้

ซึ่งค่าที่ได้จากเครื่อง UV-Visible spectroscopy สามารถหาปริมาณของตัวดูดซับ ณ สภาวะสมดุล [4] ได้ดังสมการที่ (15)

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (15)$$

เมื่อ C_0 คือความเข้มข้นเริ่มต้น (ppm) , C_e คือความเข้มข้น ณ สภาวะสมดุล(ppm), V คือ ปริมาตรของสารละลาย (mL) และ W คือน้ำหนักของวัสดุที่ใช้เป็นตัวดูดซับ (mg)

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

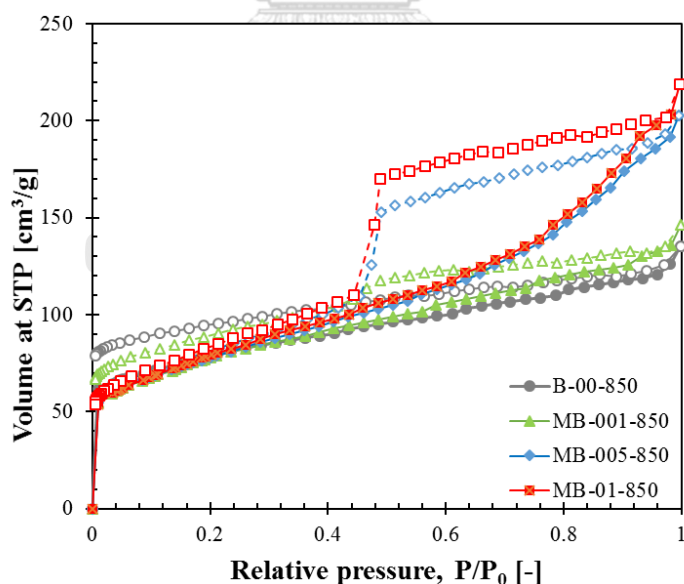
4.1 การสังเคราะห์ไบโอชาร์และไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็กจากเปลือกข้าวโพด

ตารางที่ 7 สภาวะการเตรียมวัสดุดูดซับ

ตัวอย่าง	สภาวะการเตรียม	อุณหภูมิคาร์บอนไนเซชัน [°C]
B-00-850	เปลือกข้าวโพดที่ไม่ผ่านการละลายเฟอร์ริก (III) ในกรด	850
MB-001-850	เปลือกข้าวโพดแช่ 0.01 M สารละลายเฟอร์ริก (III) ในกรด	850
MB-005-850	เปลือกข้าวโพดแช่ 0.05 M สารละลายเฟอร์ริก (III) ในกรด	850
MB-01-850	เปลือกข้าวโพดแช่ 0.10 M สารละลายเฟอร์ริก (III) ในกรด	850
MB-01-750	เปลือกข้าวโพดแช่ 0.10 M สารละลายเฟอร์ริก (III) ในกรด	750
MB-01-650	เปลือกข้าวโพดแช่ 0.10 M สารละลายเฟอร์ริก (III) ในกรด	650
MB-01-550	เปลือกข้าวโพดแช่ 0.10 M สารละลายเฟอร์ริก (III) ในกรด	550

4.1.1 ผลการศึกษาคุณลักษณะสมบัติเชิงรูพรุนของวัสดุดูดซับ

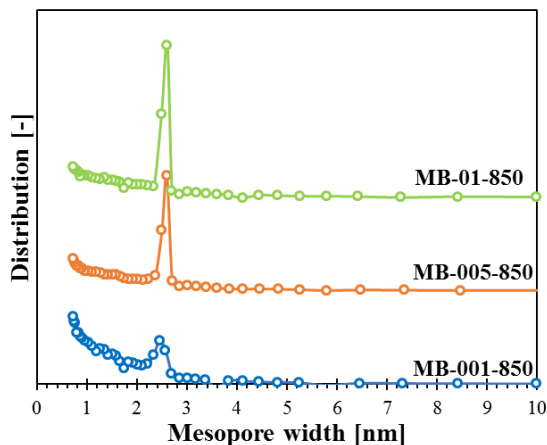
4.1.1.1 ผลของความเข้มข้นสารละลายเฟอร์ริก (III) ในกรด



รูปที่ 4 ไอโซเทอมการดูดซับและคายการดูดซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K ของ B-00-850, MB-001-850, MB-005-850 และ MB-01-850

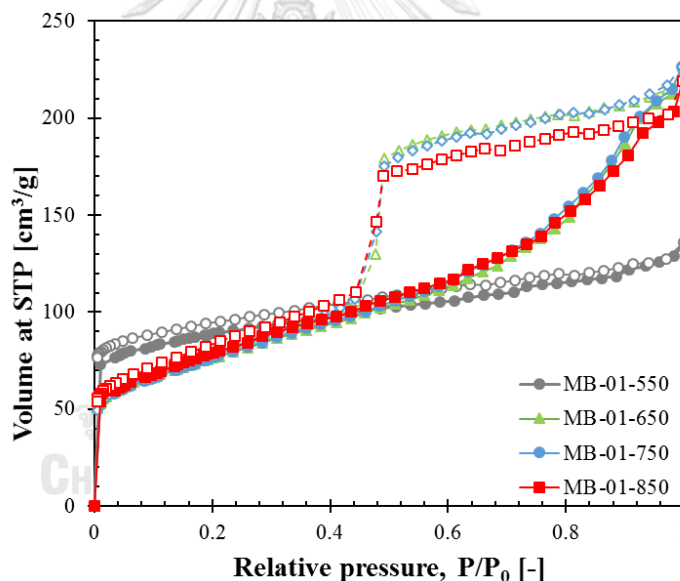
การดูดซับและคายการดูดซับในโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K ของเปลือกข้าวโพดที่ผ่านการแช่สารละลายเฟอร์ริก (III) ในเตรตที่ความเข้มข้นในช่วง 0-0.10 M ผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 850 °C (B-00-850, MB-001-850, MB-005-850 และ MB-01-850) แสดงดังรูปที่ 4 พบว่าไบโอชาร์ที่ไม่มีสมบัติแม่เหล็ก (B-00-850) แสดงไอโซเทอมการดูดซับแบบ type I ตามการจำแนกของ IUPAC ซึ่งแสดงถึงการมีอยู่ของรูพรุนในช่วงไมโครพอร์เท่านั้น ในขณะที่โอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็ก (MB-001-850, MB-005-850 และ MB-01-850) แสดงลักษณะของไอโซเทอมแบบ type I และ IV ผสมกัน ซึ่งบ่งบอกถึงการมีอยู่ของรูพรุนที่มีขนาดในช่วงไมโครพอร์และมีโซพอร์ นอกจากนี้ลักษณะของ hysteresis loop มีลักษณะแบบ H_3 ซึ่งบ่งบอกว่ารูพรุนในช่วงมีโซพอร์เป็นแบบ slit-shaped pore [4, 49] นอกจากนี้พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนชนิดมีโซพอร์และไมโครพอร์คำนวณจากแบบจำลองของ BET, D-R และ BJH แสดงค่าที่ได้ดังตารางที่ 8 จากตารางพบว่าเปลือกข้าวโพดที่ไม่ผ่านการแช่สารละลายเฟอร์ริก (III) ในเตรต (B-00-850) จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะบีอีที (BET specific surface area, S_{BET}) เท่ากับ $851 \text{ m}^2/\text{g}$ และมีเพียงรูพรุนในช่วงไมโครพอร์เท่านั้น โดยมีปริมาตรเท่ากับ $0.34 \text{ cm}^3/\text{g}$ ส่วนเปลือกข้าวโพดที่แช่ด้วยสารละลายเฟอร์ริก (III) ในเตรต พบว่าความเข้มข้นของสารละลายเฟอร์ริก (III) ในเตรตที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ปริมาตรรูพรุนทั้งชนิดไมโครพอร์และมีโซพอร์เพิ่มขึ้น โดยมีปริมาตรไมโครพอร์เท่ากับ 0.10, 0.11 และ $0.12 \text{ cm}^3/\text{g}$ สำหรับ MB-001-850, MB-005-850 และ MB-01-850 ตามลำดับ และมีปริมาตรมีโซพอร์เป็น 0.10, 0.28 และ $0.30 \text{ cm}^3/\text{g}$ สำหรับ MB-001-850, MB-005-850 และ MB-01-850 ตามลำดับ ดังนั้นผลการวิเคราะห์นี้สามารถสรุปได้ว่าสารละลายเฟอร์ริก (III) ในเตรตช่วยสนับสนุนให้เกิดโครงสร้างรูพรุนในช่วงมีโซพอร์และที่ความเข้มข้นเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้มีการเพิ่มขึ้นทั้งปริมาตรรูพรุนในช่วงมีโซพอร์และไมโครพอร์

การกระจายตัวของความกว้างของรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ที่ความเข้มข้นสารละลายเฟอร์ริก (III) ในเตรต 0.01-0.10 M ที่อุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชัน 850 °C (MB-001-850, MB-005-850 และ MB-01-850) แสดงดังรูปที่ 5 ตัวอย่าง MB-001-850, MB-005-850 และ MB-01-850 แสดงความกว้างของรูพรุนมีโซพอร์ประมาณ 2.60 nm



รูปที่ 5 การกระจายตัวของความกว้างของรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ของ MB-001-850, MB-005-850 และ MB-01-850

4.1.1.2. ผลของอุณหภูมิในการคาร์บอนไนเซชัน

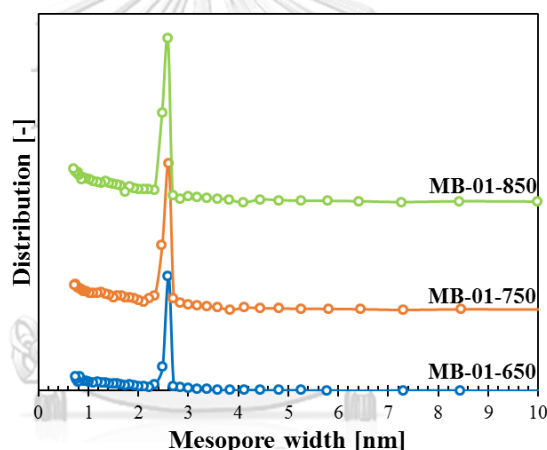


รูปที่ 6 ไอโซเทอมการดูดซับและคายการดูดซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K ของ MB-01-550, MB-01-650, MB-01-750 และ MB-01-850

ผลของอุณหภูมิที่มีต่อสมบัติเชิงรูพรุนของวัสดุดูดซับ โดยศึกษาในช่วงอุณหภูมิ 550-850 °C โดยควบคุมความเข้มข้นสารละลายเฟอริก (III) ในเตรตเท่ากับ 0.10 M ในขั้นตอนการตรึงรูป รูปที่ 6 แสดงไอโซเทอมการดูดซับและคายการดูดซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K พบว่าทุกตัวอย่าง (MB-01-550, MB-01-650, MB-01-750 และ MB-01-850) แสดง type ของไอโซเทอมแบบผสมระหว่าง type I และ type IV โดยมี hysteresis loop แบบ H_3 ซึ่งบ่งบอกถึงการมีอยู่ของรูพรุนทั้งมีโซพอร์และไมโครพอร์ สำหรับสมบัติเชิงรูพรุนที่คำนวณได้แสดงในตารางที่ 8 พบว่าที่

อุณหภูมิเพิ่มขึ้นรูพรุนชนิดมีโซพอร์มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น โดยที่อุณหภูมิ 650 °C และ 750 °C (MB-01-650 และ MB-01-750) จะให้ปริมาตรรูพรุนชนิดมีโซพอร์ที่มากที่สุด ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.35 cm³/g อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอุณหภูมิถึง 850 °C (MB-01-850) ปริมาตรรูพรุนในช่วงมีโซพอร์มีค่าลดลงเท่ากับ 0.30 cm³/g ในขณะที่ที่อุณหภูมิ 550 °C (MB-01-550) ให้ปริมาตรรูพรุนในช่วงมีโซพอร์น้อยที่สุดโดยมีค่าเท่ากับ 0.17 cm³/g นอกจากนี้รูพรุนในช่วงไมโครพอร์และพื้นที่ผิวจำเพาะยังมีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น

การกระจายตัวของความกว้างของรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ที่ความเข้มข้นสารละลายเฟอริก (III) ในกรด 0.10 M และที่อุณหภูมิการคาร์บอนในเซชันที่ 650-850 °C (MB-01-650, MB-01-750 และ MB-01-850) แสดงดังรูปที่ 7 พบว่าทุกตัวอย่างแสดงความกว้างของรูพรุนมีโซพอร์ประมาณ 2.60 nm

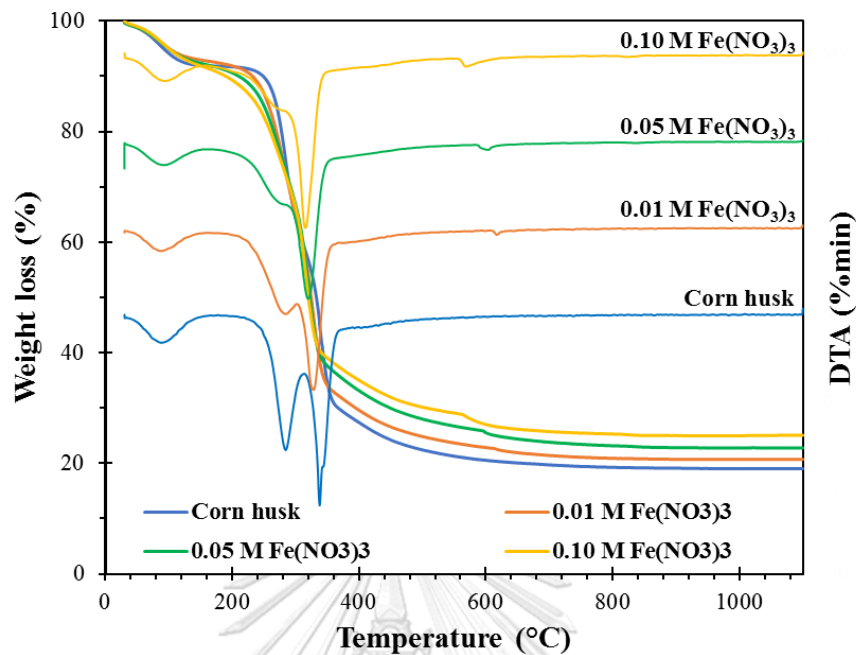


รูปที่ 7 การกระจายตัวของความกว้างของรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ของ MB-01-650, MB-01-750 และ MB-01-850

ตารางที่ 8 ชนิดของไอโซเทอม พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนไมโครพอร์และปริมาตรรูพรุนมีโซพอร์ของไบโอซาร์และไบโอซาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็กที่สังเคราะห์จากเปลือกข้าวโพด

ตัวอย่าง	ชนิดของไอโซเทอม	S_{BET} [m ² /g]	V_{mic} [cm ³ /g]	V_{meso} [cm ³ /g]
B-00-850	I	851	0.34	N/A
MB-001-850	I + IV	258	0.10	0.10
MB-005-850	I + IV	261	0.11	0.28
MB-01-850	I + IV	275	0.12	0.30
MB-01-750	I + IV	252	0.10	0.35
MB-01-650	I + IV	254	0.10	0.35
MB-01-550	I + IV	325	0.13	0.17

4.1.2 การศึกษาสมบัติเชิงความร้อนของเปลือกข้าวโพด



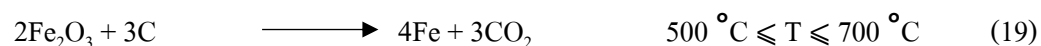
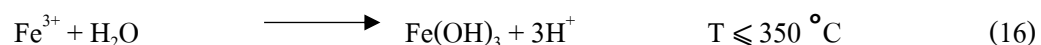
รูปที่ 8 TGA curve แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง %weight loss กับอุณหภูมิและ DTA กับอุณหภูมิของเปลือกข้าวโพดและเปลือกข้าวโพดที่แช่สารละลายเฟอร์ริก (III) ในเตรต

ตารางที่ 9 แสดงความเข้มข้นของเฟอร์ริก (III) ในเตรต residual mass และ %burn off ของเปลือกข้าวโพดที่ทดสอบทางความร้อนโดยใช้เครื่อง STA

ความเข้มข้นของสารละลาย เฟอร์ริก (III) ในเตรต [M]	น้ำหนักคงเหลือ (residual mass, %)	%การหายไป (burn-off)
0.00	19.05	80.95
0.01	20.73	79.27
0.05	22.80	77.20
0.10	25.07	74.93

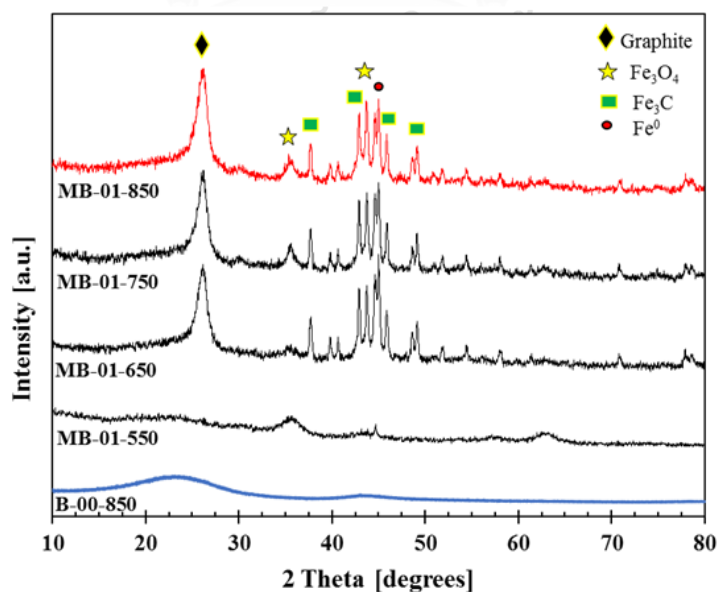
การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารตัวอย่างเมื่อได้รับความร้อนภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจนของเปลือกข้าวโพดและเปลือกข้าวโพดที่ผ่านการแช่สารละลายเฟอร์ริก (III) ในเตรตที่ความเข้มข้น 0.1 M แสดงดังรูปที่ 8 จากรูปพบว่าเปลือกข้าวโพดเมื่อถูกให้ความร้อนจะมีน้ำหนักที่หายไปมากที่สุด ซึ่งมีค่าเท่ากับ 80.95% ซึ่งสอดคล้องกับน้ำหนักของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสที่เป็นองค์ประกอบหลักของเปลือกข้าวโพด [50] และเมื่อเปรียบเทียบกับเปลือกข้าวโพดที่แช่สารละลายเฟอร์ริก (III) ในเตรต พบว่าเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นน้ำหนักที่หายไปจะมีค่าลดลง

เนื่องจากปริมาณคาร์บอนบางส่วนไม่ถูกสลายโดยความร้อนแต่ถูกเปลี่ยนไปเป็นสารประกอบเหล็ก ซึ่งจะอธิบายต่อไป โดยที่ความเข้มข้นเท่ากับ 0.01 M, 0.05 M และ 0.10 M น้ำหนักที่หายไปมีค่าเท่ากับ 79.27%, 77.20% และ 74.93% ตามลำดับ (แสดงดังตารางที่ 9) นอกจากนั้นรูปที่ 8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง derivative thermogravimetry (DTA) กับอุณหภูมิซึ่งจะบ่งบอกการสูญเสีย น้ำหนักที่เกิดขึ้นในแต่ละอุณหภูมิ โดยจะเกิดด้วยกันสามขั้นตอน ขั้นตอนแรกที่อุณหภูมิประมาณ 32 °C ถึงประมาณ 180 °C น้ำหนักที่ลดลงจะเป็นผลมาจากการระเหยของน้ำ ต่อมาขั้นตอนที่สองที่อุณหภูมิประมาณ 235-320 °C เป็นการสลายตัวของความร้อนของกลูโคส เฮมิเซลลูโลส และหน่วยย่อยเพคติน ส่วนการสูญเสียน้ำหนักที่มากที่สุดคือช่วงอุณหภูมิประมาณ 320-381 °C เป็นผลมาจากการสลายตัวด้วยความร้อนของหน่วยย่อยเซลลูโลสของเปลือกข้าวโพด ส่วนลิกนินเป็นส่วนประกอบที่มีเสถียรภาพทางความร้อนมากที่สุดซึ่งการย่อยสลายด้วยความร้อนจะเกิดขึ้นอย่างช้า ๆ ทำให้ไม่มีลักษณะของพีค ยิ่งไปกว่านั้นพบว่าเปลือกที่ผ่านการแช่สารละลายเฟอร์ริก (III) ในเตรตจะปรากฏการสูญเสียน้ำหนักเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 600 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงของเหล็กดังแสดงในสมการที่ 16-20 โดยเริ่มต้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า 350 °C ไอออน Fe (III) ถูกไฮโดรไลต์เป็นสารประกอบเหล็กอสัณฐานที่ประกอบไปด้วย Fe(OH)₃ และ FeO(OH) จากนั้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า 400 °C สารประกอบเหล็กทั้งสองจะถูกเปลี่ยนเป็น Fe₂O₃ และที่อุณหภูมิ 500-700 °C, Fe₂O₃ จะถูกรีดิวซ์เป็น Fe₃O₄ โดยคาร์บอนอสัณฐานและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ หลังจากนั้น Fe₂O₃ และ Fe₃O₄ จะถูกรีดิวซ์ต่อไปเป็นโลหะเหล็กโดยคาร์บอนอสัณฐาน [5, 51, 52] โดยที่การเกิดเฟสของสารประกอบเหล็กจะถูกยืนยันเพิ่มเติมโดยใช้ XRD



4.1.3 วิเคราะห์โครงสร้างของผลึกและการจัดเรียงตัวของผลึก

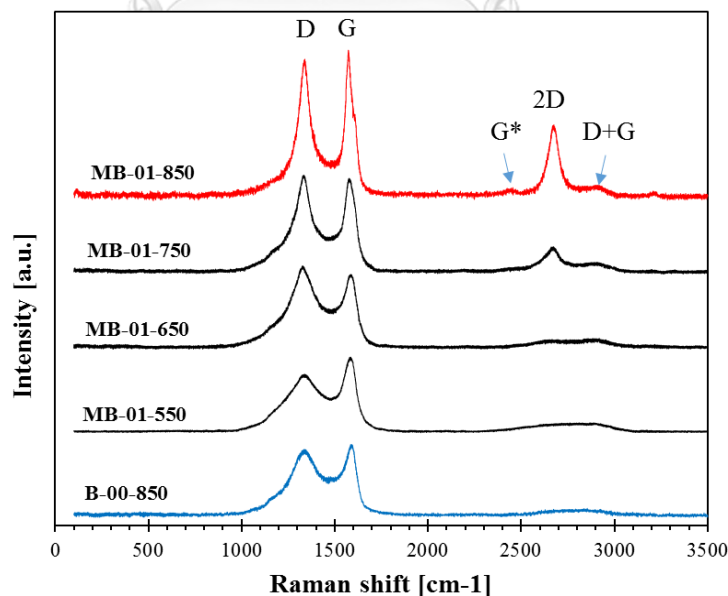
วัสดุคูดซับที่สังเคราะห์ได้ถูกนำไปทดสอบหารูปแบบโครงสร้างผลึกโดยใช้เครื่องมือ X-ray diffractometer ดังแสดงรูปที่ 9 พบว่า XRD spectra ของไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็กซึ่งผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 650-850 °C (MB-01-650, MB-01-750 และ MB-01-850) จะแสดง sharp peak ที่บริเวณ 2θ ประมาณ 26.20° ซึ่งแสดงถึงเฟสแกรไฟต์ (JCPDS 01-089-8487) ส่วนไบโอชาร์ (B-00-850) และไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็กที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 550 °C (MB-01-550) จะปรากฏลักษณะเป็น broad peak ที่บริเวณ 23.16° ซึ่งบ่งบอกถึงเฟสของ amorphous carbon โดยจะสังเกตเห็นว่าการแช่ด้วยเฟอร์ริก (III) ในเตาร่วมกับการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิสูงกว่า 650 °C จะสนับสนุนการเกิดเฟสของแกรไฟต์และสารประกอบเหล็กอื่น ๆ โดยจะแสดง characteristic peak ของ Fe_3C (JCPDS 00-076-1877) ซึ่งปรากฏจำนวน 14 พีกส่วนในบรรดาพีกที่มีความเข้มสูงเมื่อเทียบกับจำนวนพีกที่เหลือมี 6 พีกได้แก่ 37.76°, 42.94°, 43.74°, 44.59°, 48.69°, 49.14° และที่บริเวณ 35.35° และ 43.74° แสดง characteristic peak ของ Fe_3O_4 (JCPDS 00-019-0629) และสุดท้ายปรากฏเฟสของโลหะเหล็ก (Fe^0) ที่บริเวณ 45.00° จากผล XRD แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชันสูงกว่า 650 °C จะเกิดสารประกอบเหล็กได้แก่ Fe_3C , Fe_3O_4 และ Fe^0 ซึ่งเป็นการยืนยันสมการการเกิดสารประกอบเหล็ก (สมการที่ 16-20) ที่กล่าวถึงข้างต้น นอกจากนี้ความเป็นแกรไฟต์ของวัสดุคูดซับถูกตรวจสอบเพิ่มเติมโดยใช้ Raman spectroscopy



รูปที่ 9 X-ray diffraction pattern ของ B-00-850, MB-01-550, MB-01-650, MB-01-750 และ MB-01-850

4.1.4 การศึกษาคุณลักษณะความเป็นแกรไฟต์ของวัสดุคูดซับ

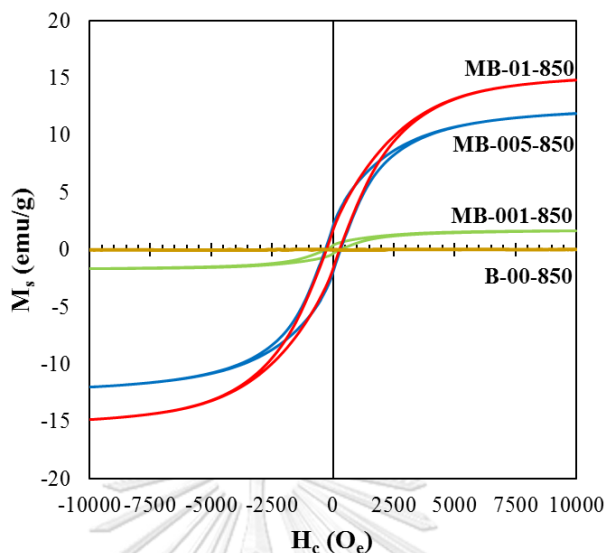
วัสดุคูดซับที่สังเคราะห์ได้ถูกนำไปทดสอบเพื่อศึกษา graphitic structure โดยใช้ Raman spectroscopy ผลที่ได้แสดงดังภาพที่ 10 พบว่าทุกตัวอย่าง (B-00-850, MB-01-550, MB-01-650, MB-01-750 และ MB-01-850) จะแสดง D band และ G band ซึ่งเป็นคุณลักษณะเฉพาะตัวของ graphitic material โดยที่ D band จะประกอบไปด้วย local defect และ disorders ที่บริเวณขอบ ซึ่งจะสอดคล้องกับการสั่นแบบ out-plane vibration ของ sp^3 defect [4, 53] ส่วน G band จะเกี่ยวข้องกับการสั่นของ in-plane vibration ของ sp^2 hybridization ในโครงสร้าง hexagonal graphene [54] ซึ่ง D band มีค่าประมาณ 1340 cm^{-1} และ G band มีค่าประมาณ 1580 cm^{-1} เมื่อทำการเปรียบเทียบกันพบว่าที่อุณหภูมิ $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ (MB-01-850) จะให้พีค D และ G ที่มีความเข้มมากกว่าและจะสังเกตเห็นว่าจะมีพีคปรากฏขึ้นที่ประมาณ 2700 cm^{-1} (2D band) และที่ประมาณ 2920 cm^{-1} (D+D') เป็นตัวช่วยยืนยันว่ามีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไปเป็นวัสดุที่มีความเป็นแกรไฟต์ [5] โดยจะไม่พบพีค 2D และ D+D' ในตัวอย่างอื่น (B-00-850 และ MB-01-550) จึงสรุปได้ว่าการมีอยู่ของสารละลายเฟอร์ริก (III) ในเตาร่วมกับการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิสูงกว่า $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (MB-01-650, MB-01-750 และ MB-01-850) สนับสนุนการมีอยู่ของเฟสแกรไฟต์และยืนยันโดยผล XRD ข้างต้น



รูปที่ 10 Raman spectra ของ B-00-850, MB-01-550, MB-01-650, MB-01-750 และ MB-01-850

4.1.5 การศึกษาสมบัติเชิงแม่เหล็กของวัสดุคูดซับที่มีสมบัติความเป็นแม่เหล็ก

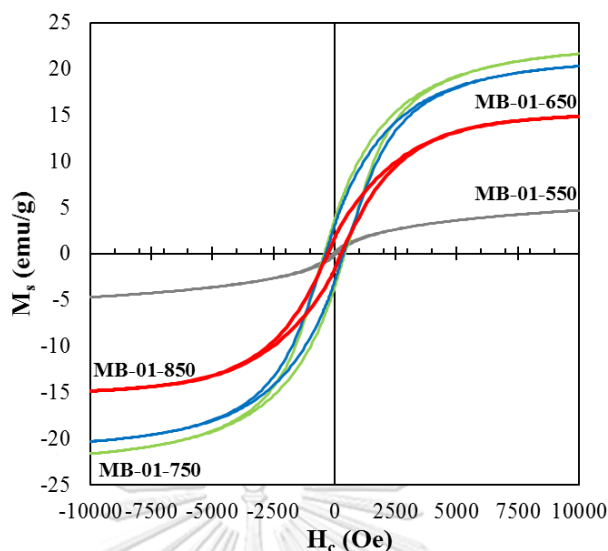
4.1.5.1 การศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายเฟอร์ริก (III) ในเตรต



รูปที่ 11 Magnetization curve ของ B-00-850, MB-001-850, MB-005-850 และ MB-01-850

รูปที่ 11 แสดง magnetization curves ซึ่งเป็นการพลอตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างสภาพความเป็นแม่เหล็ก (magnetization; M_s) และสนามแม่เหล็ก (magnetic field ; H_c) ซึ่งค่าที่ได้แสดงในตารางที่ 10 จากกราฟพบว่าเมื่อความเข้มข้นสารละลายเฟอร์ริก (III) ในเตรตเพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่า saturation magnetization (M_s) และ coercive force (H_c) มีค่าเพิ่มขึ้นตาม โดยค่า saturation magnetization (M_s) ที่ความเข้มข้นสารละลายเฟอร์ริก (III) ในเตรตเท่ากับ 0.01, 0.05 และ 0.10 M (MB-001-850, MB-005-850 และ MB-01-850) เท่ากับ 1.64, 11.93, 14.84 emu/g ตามลำดับ และค่า coercive force (H_c) เท่ากับ 290.80, 313.60 และ 270.56 O_e ตามลำดับและจากกราฟจะพบว่าจะเกิด hysteresis loop ซึ่งบ่งบอกถึงสมบัติความเป็นแม่เหล็กที่เป็นแบบเฟอร์โรแมกเนติก (ferromagnetism property) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าไบโอชาร์ที่สังเคราะห์ได้สามารถตอบสนองต่อแรงแม่เหล็กภายนอกได้ ทำให้เมื่อนำไปใช้งานสามารถใช้แรงแม่เหล็กแยกวัสดุคูดซับออกจากรูปปั้นเป็นภายหลังการบำบัดได้

4.1.5.2 การศึกษาผลของอุณหภูมิในการคาร์บอนไนเซชัน



รูปที่ 12 Magnetization curve ของ MB-01-550, MB-01-650, MB-01-750 และ MB-01-850

รูปที่ 12. แสดง magnetization curves ซึ่งเป็นการพลอตความสัมพันธ์ระหว่าง magnetization (M_s) และ magnetic field (H_c) ค่า saturation magnetization (M_s) และ coercive force (H_c) แสดงในตารางที่ 10 โดยที่อุณหภูมิ 650 °C (MB-01-650) ให้ค่า M_s และ H_c สูงที่สุดมีค่าเท่ากับ 14.84 emu/g และ 421.90 Oe ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าที่อุณหภูมิตั้งแต่ 650 °C (MB-01-650, MB-01-750, MB-01-850) ขึ้นไปจะเกิด hysteresis loop แต่จะเห็นอย่างชัดเจนที่อุณหภูมิ 650 °C (MB-01-650) และ 750 °C (MB-01-750) ซึ่งบ่งบอกถึงสมบัติความเป็นแม่เหล็กที่เป็นแบบเฟอร์โรแมกเนติก (ferromagnetism property) ส่วนที่อุณหภูมิ 550 °C (MB-01-550) ไม่ปรากฏ hysteresis loop เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ไม่สูงพอที่จะทำให้เกิดเป็นเฟสเหล็กซึ่งเป็นตัวที่แสดงสมบัติความเป็นเฟอร์โรแมกเนติก [41]

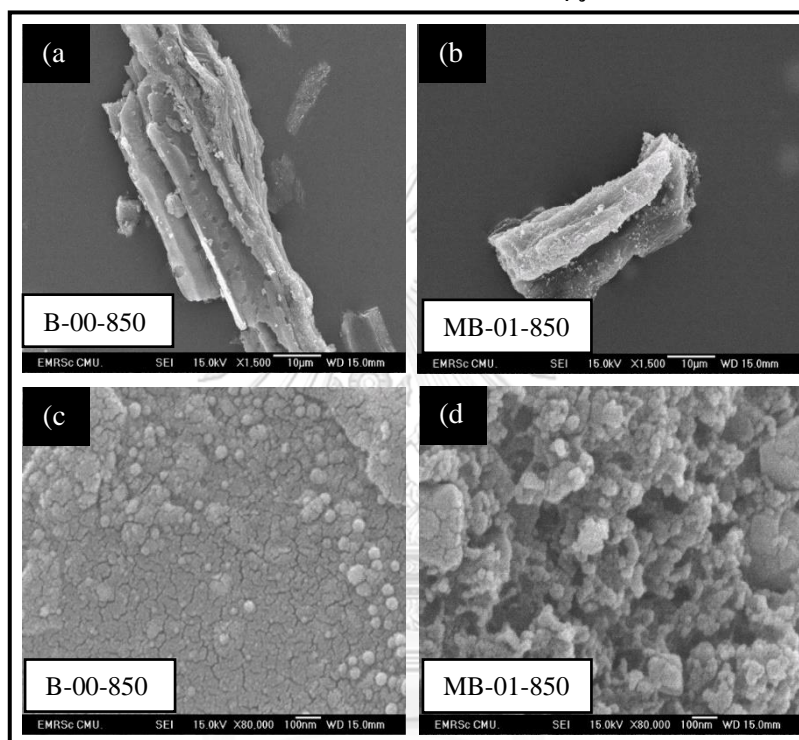
ตารางที่ 10 คุณสมบัติเชิงแม่เหล็กของวัสดุคูดซับที่สังเคราะห์ได้

ตัวอย่าง	การตอบสนองของความเป็นแม่เหล็ก	สมบัติเชิงแม่เหล็ก	
		H_c (Oe)	M_s (emu/g)
B-00-850	ไม่ตอบสนองของความเป็นแม่เหล็ก	0.00	0.0000
MB-001-850	ตอบสนองของความเป็นแม่เหล็ก	290.80	1.64
MB-005-850	ตอบสนองของความเป็นแม่เหล็ก	313.60	11.93
MB-01-850	ตอบสนองของความเป็นแม่เหล็ก	270.56	14.84
MB-01-750	ตอบสนองของความเป็นแม่เหล็ก	371.20	20.30

ตารางที่ 10 คุณสมบัติเชิงแม่เหล็กของวัสดุคูดซับที่สังเคราะห์ได้

ตัวอย่าง	การตอบสนองความเป็นแม่เหล็ก	สมบัติเชิงแม่เหล็ก	
MB-01-650	ตอบสนองความเป็นแม่เหล็ก	421.90	21.60
MB-01-550	ตอบสนองความเป็นแม่เหล็ก	67.31	4.70

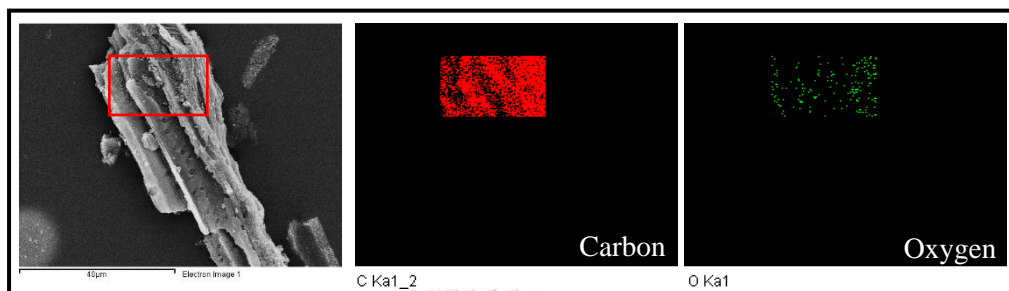
4.1.6 การศึกษาสัณฐานวิทยาและลักษณะพื้นผิวของวัสดุคูดซับ



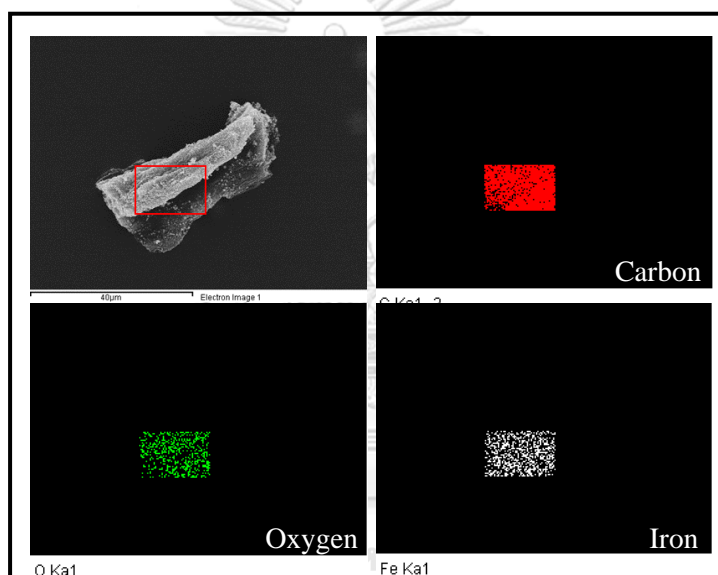
รูปที่ 13 แสดงสัณฐานวิทยาและลักษณะพื้นผิวของ B-00-850 และ MB-01-

สัณฐานวิทยาและลักษณะเชิงพื้นผิวของวัสดุคูดซับที่สังเคราะห์ได้ถูกศึกษาโดยใช้ SEM โดยทำการเปรียบเทียบไบโอชาร์ (B-00-850) และไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็กที่คาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 850 °C (MB-01-850) และความเข้มข้นสารละลายเฟอร์ริก (III) ในเตรตเท่ากับ 0.10 M สัณฐานวิทยาของตัวอย่างแสดงดังรูปที่ 13 (a) และ (b) พบว่าทั้งสองมีลักษณะเป็นชิ้น (flake) และรูป 13 (c) และ (d) แสดงลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง พบว่าไบโอชาร์ (B-00-850) แสดงลักษณะพื้นผิวที่ขรุขระและไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็ก (MB-01-850) แสดงพื้นผิวที่มีลักษณะคล้ายทรงกลม (spherical-like particle) นอกจากนี้มีการศึกษา SEM-EDS mapping เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุแสดงดังรูปที่ 14 และตารางที่ 11 พบว่ารูป 14 (a) มีการกระจายตัวที่ดีของคาร์บอน ออกซิเจน ซึ่งมี %atomic ของคาร์บอนเท่ากับ 91.33 และของออกซิเจนเท่ากับ 8.67

สำหรับไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็กในรูป 4 (b) แสดงกระจายตัวที่ดีทั้งของคาร์บอน ออกซิเจน และเหล็ก โดยมี % atomic ของคาร์บอนเท่ากับ 79.76 ออกซิเจนเท่ากับ 14.20 และเหล็กเท่ากับ 6.04 ตามลำดับ



(a)



(b)

รูปที่ 14 SEM-mapping ของ B-00-850 (a) และ MB-01-850 (b)

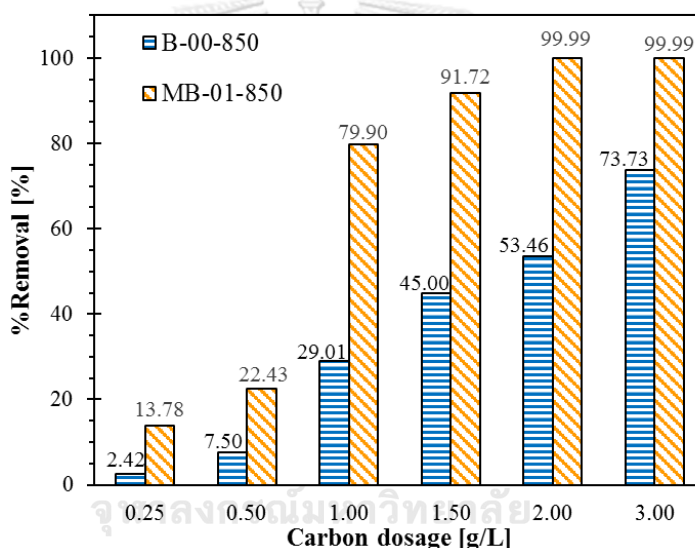
ตารางที่ 11 องค์ประกอบทางเคมีของไบโอชาร์และไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็ก

Sample	องค์ประกอบทางเคมี					
	Atomic%			Weight		
	C	O	Fe	C	O	Fe
B-00-850	91.33	8.67	0.00	88.78	11.12	0.00
MB-01-850	79.76	14.20	6.04	62.92	14.92	22.16

4.2 การดูดซับสารกำจัดศัตรูพืชพาราควอต

ในการทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับสารพาราควอต ได้ศึกษาโดยทำการเปรียบเทียบระหว่างวัสดุดูดซับที่มีเพียงรูพรุนไมโครพอร์และมีทั้งรูพรุนไมโครพอร์และมีโซพอร์เพื่อศึกษาอิทธิพลของชนิดของรูพรุนที่มีผลต่อการดูดซับพาราควอต โดยวัสดุดูดซับที่มีเพียงรูพรุนไมโครพอร์ได้แก่เปลือกข้าวโพดที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 850 °C (B-00-850) และมีทั้งรูพรุนไมโครพอร์และมีโซพอร์ได้แก่เปลือกข้าวโพดที่ผ่านการแช่สารละลายเฟอร์ริก (III) ในเตรตที่ 0.10 M และผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 850 °C (MB-01-850) โดยรายละเอียดในการศึกษามีดังต่อไปนี้

4.2.1 ผลของปริมาณคาร์บอนที่เหมาะสม (carbon dosage)



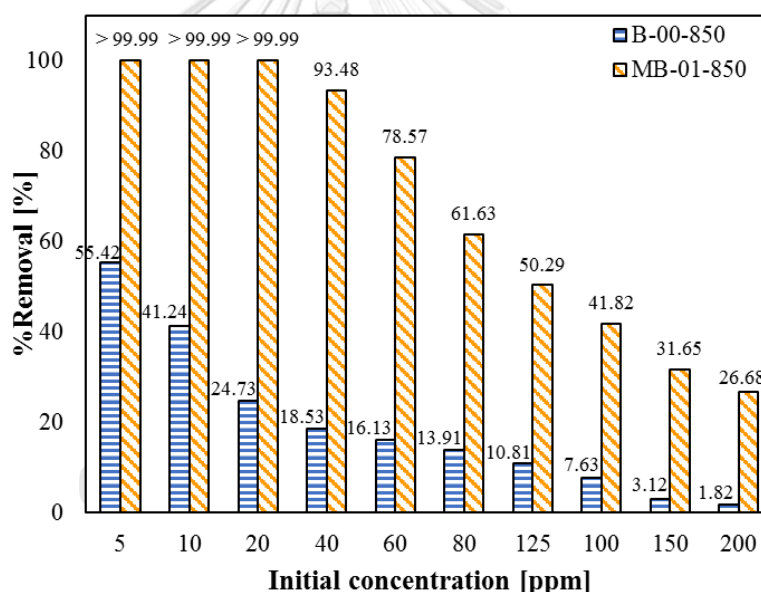
รูปที่ 15 ผลของปริมาณคาร์บอนที่มีต่อ %removal ของสารละลายพาราควอต

จากรูปที่ 15 แสดงปริมาณคาร์บอนที่มีผลต่อ %removal ของสารละลายพาราควอต โดยจะศึกษาปริมาณคาร์บอนอยู่ในช่วง 0.25-2.0 g/L ที่ความเข้มข้นสารละลายพาราควอต เท่ากับ 5 ppm ในการกำจัดสารละลายพาราควอต พบว่าเมื่อปริมาณคาร์บอนเพิ่มขึ้น ค่า % removal จะเพิ่มสูงขึ้นตาม โดยเพิ่มจาก 13.78 % ไปจนถึง 99.99 % สำหรับ MB-01-850 และเพิ่มจาก 2.42 % ไปจนถึง 73.33 % สำหรับ B-00-850 จะสังเกตได้ว่า MB-01-850 จะมีค่า % removal สูงกว่า B-00-850 ทุกค่าปริมาณคาร์บอนที่ใช้ ซึ่งแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าการมีอยู่ของรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ของวัสดุดูดซับสามารถเพิ่ม % removal ในการกำจัดพาราควอตได้มากกว่าวัสดุดูดซับที่มีเพียงรูพรุนในช่วงไมโครพอร์เพียงอย่างเดียว นอกจากนี้ยังพบว่าที่ปริมาณคาร์บอนตั้งแต่ 2.0 g/L ขึ้นไป

MB-01-850 มี %removal สูงถึง 99.99% ดังนั้นในการทดลองการดูดซับสารละลายพาราควอตจึงใช้ปริมาณคาร์บอนเท่ากับ 2.0 g/L

4.2.2 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้น

การศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายพาราควอตในน้ำสังเคราะห์ (ช่วงความเข้มข้น 5-200 ppm, pH 7 ปริมาณคาร์บอน 2.0 g/L) ที่มีอิทธิพลต่อกระบวนการดูดซับบนวัสดุดูดซับ B-00-850 และ MB-01-850 พบว่า %removal สารละลายพาราควอตบนวัสดุดูดซับแสดงดังรูปที่ 16 โดยค่า %removal ของ MB-01-850 มากกว่า B-00-850 ซึ่งมีค่าสูงสุดเท่ากับ 99.99% และ 55.42% ตามลำดับ ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 5 ppm นอกจากนี้พบว่าค่า %removal ลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารละลายพาราควอตเพิ่มสูงขึ้นเนื่องจากพื้นที่ผิวหรือตำแหน่งในการดูดซับไม่เพียงพอ เมื่อความเข้มข้นของสารละลายพาราควอตเพิ่มสูงขึ้น



รูปที่ 16 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของการกำจัดสารละลายพาราควอตบนวัสดุดูดซับ B-00-850 และ MB-01-850 ในน้ำสังเคราะห์

4.2.3 สมดุลการดูดซับ

ข้อมูลที่ได้จากการศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นถูกนำไปวิเคราะห์โดยใช้แบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับที่สถานะสมดุล ได้แก่ Langmuir, Freundlich, D-R, Temkin เพื่ออธิบายกลไกกระบวนการดูดซับระหว่างตัวดูดซับ (adsorbent) และตัวถูกดูดซับ (adsorbate) ข้อมูลที่ได้จากการทดลองถูกนำมาเปรียบเทียบกับแบบจำลองโดยใช้การคำนวณด้วยวิธีแบบ non-linear ดังแสดงใน

รูปที่ 17 และค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) ถูกใช้เป็นตัวบ่งชี้ความสอดคล้องกันของข้อมูลจากการทดลองและแบบจำลองไอโซเทอม

พบว่า B-00-850 สอดคล้องกับแบบจำลองของ Freundlich ซึ่งเป็นการดูดซับแบบหลายชั้น (multilayer adsorption) มีค่า R^2 เท่ากับ 0.9855 และสำหรับ MB-01-850 พบว่าสอดคล้องกับทั้งแบบจำลองของ Langmuir และ Temkin โดยทั้งสองแบบจำลองมีค่า R^2 เท่ากับ 0.9963 ซึ่งแบบจำลองแบบ Langmuir อยู่ภายใต้สมมุติฐานที่ว่า การดูดซับเป็นแบบชั้นเดียว (monolayer adsorption) และพื้นผิวมีความสม่ำเสมอของตำแหน่งและพลังงาน ส่วนแบบจำลองของ Temkin อยู่ภายใต้สมมุติฐานที่ว่า ความร้อนของกระบวนการดูดซับของทุกโมเลกุลตัวถูกดูดซับที่ปกคลุมตัวดูดซับจะลดลงเป็นเส้นตรงเนื่องจากปฏิสัมพันธ์ระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ นอกจากนี้ตัวแปรต่าง ๆ ที่ได้จากการคำนวณในแต่ละแบบจำลองสามารถนำมาใช้อธิบายถึงกลไกต่าง ๆ ในกระบวนการดูดซับ (แสดงในตารางที่ 12)

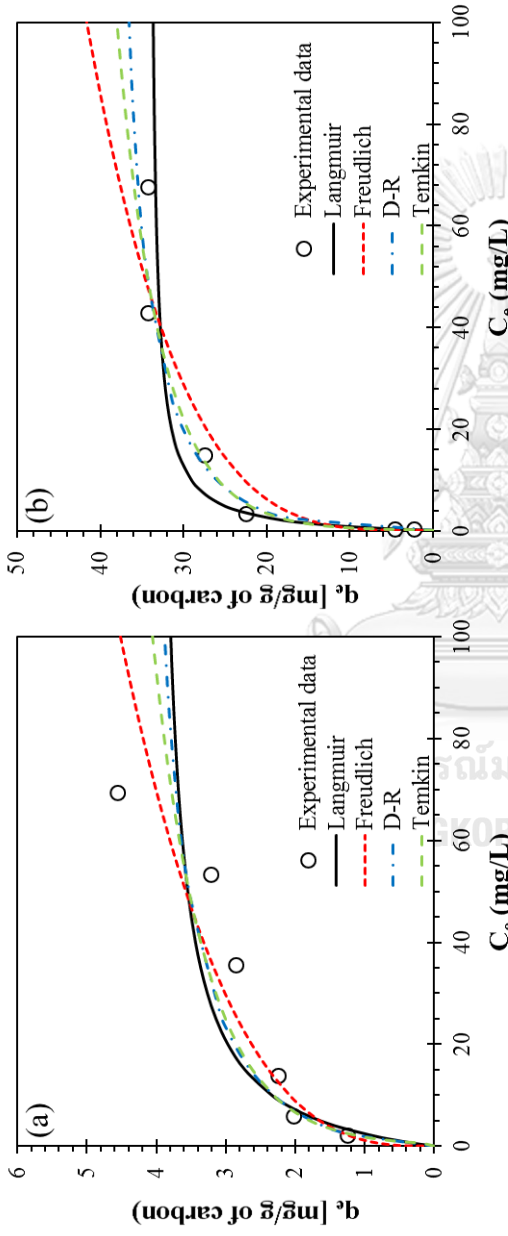
สำหรับแบบจำลองของ Langmuir ค่า R_L เป็นพารามิเตอร์ที่ถูกนำมาใช้เพื่ออธิบายแนวโน้มการเกิดขึ้นของกระบวนการดูดซับ ถ้าค่า R_L อยู่ในช่วงระหว่าง 0-1 บ่งบอกว่ากระบวนการดูดซับนี้สามารถเกิดขึ้นได้ดี สำหรับ $R_L > 1$ แสดงว่ากระบวนการดูดซับนี้เกิดขึ้นได้น้อย จากการคำนวณพบว่า B-00-850 มีค่า R_L อยู่ในช่วง 0.08-0.62 ส่วน MB-01-850 อยู่ในช่วง 0.01-0.27 ซึ่งวัสดุดูดซับทั้งสองชนิดมีค่า R_L อยู่ระหว่าง 0-1 จึงสรุปได้ว่าวัสดุดูดซับทั้งสองชนิดมีแนวโน้มที่การดูดซับจะเกิดได้ดีในช่วงความเข้มข้นที่ศึกษา [55]

สำหรับแบบจำลองของ Temkin ค่าพารามิเตอร์ b_T สามารถนำมาใช้ในการบ่งบอกกระบวนการทางความร้อนที่เกิดขึ้นในกระบวนการดูดซับ โดยถ้า $b_T > 1$ กระบวนการเป็นแบบคายความร้อน ในทางตรงกันข้ามถ้า $b_T < 1$ เป็นกระบวนการแบบดูดความร้อน จากข้อมูลการทดลองพบว่า B-00-850 และ MB-01-850 มีค่า b_T เท่ากับ 3.33 และ 0.48 kJ/mol ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า B-00-850 เกิดการคายความร้อนระหว่างการดูดซับและ MB-01-850 มีการดูดความร้อนเกิดขึ้นระหว่างกระบวนการดูดซับในช่วงความเข้มข้นที่ศึกษา [55]

แบบจำลอง D-R มักถูกนำไปประยุกต์ใช้สำหรับแยกความแตกต่างระหว่างการดูดซับแบบกายภาพและเคมีของไอออนโลหะ โดยค่า E (พลังงานการดูดซับเฉลี่ย) ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในการทำนายปฏิสัมพันธ์ที่เกิดขึ้นระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ ถ้าค่า $E < 8$ kJ/mol บ่งบอกถึงกระบวนการดูดซับเชิงกายภาพ, E อยู่ในช่วง 8-16 kJ/mol แสดงถึงกลไกแบบแลกเปลี่ยนไอออน

(ion-exchange) และถ้า $E > 16$ kJ/mol จะหมายถึงกระบวนการดูดซับเชิงเคมี [4] จากตารางที่ 13 ค่า E ของ B-00-850 เท่ากับ 7.5 kJ/mol บ่งบอกว่ากระบวนการดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นแบบกายภาพซึ่งเป็นแรงปฏิสัมพันธ์แบบอ่อนหรือสามารถทำนายได้ว่ากระบวนการดูดซับเกิดแบบหลายชั้น [56] สำหรับ MB-01-850 มีค่า E เท่ากับ 9.3 kJ/mol แสดงถึงกลไกการดูดซับที่เป็นการแลกเปลี่ยนไอออน อีกนัยหนึ่งแสดงให้เห็นว่าการดูดซับทางเคมีอาจจะแสดงบทบาทสำคัญในกระบวนการดูดซับ [57] ซึ่งสอดคล้องกับการดูดซับแบบชั้นเดียว [56]

ยิ่งไปกว่านั้นค่าประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุด (Q_0) ถูกวิเคราะห์โดยใช้แบบจำลองของ Langmuir ภายใต้สมมติฐานที่ว่า การดูดซับเกิดขึ้นแบบชั้นเดียวซึ่งจากการทดลองพบว่าค่า Q_0 ของ B-00-850 และ MB-01-850 เท่ากับ 4.22 mg/g ส่วน MB-01-850 เท่ากับ 34.22 mg/g ตามลำดับ เมื่อทำการเปรียบเทียบกันพบว่า MB-01-850 มีความสามารถในการดูดซับสารละลายพาราควอตมากกว่า B-00-850 เนื่องจากการมีอยู่ของสารละลายเฟอร์ริก (III) ในเตรตช่วยสนับสนุนการเกิดรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ ($0.30 \text{ cm}^3/\text{g}$) ซึ่งเป็นการช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดพาราควอตของ MB-01-850 นอกจากนี้สามารถอธิบายประสิทธิภาพการกำจัดพาราควอตด้วยค่า Q_0/S_{BET} พบว่า Q_0/S_{BET} ของ B-00-850 เท่ากับ 4.8×10^{-1} และของ MB-01-850 เท่ากับ 0.13 ค่า Q_0/S_{BET} ช่วยยืนยันการเพิ่มขึ้นของปริมาตรรูพรุนแบบมีโซพอร์ซึ่งสนับสนุนการดูดซับของพาราควอตให้ดียิ่งขึ้นและจากทฤษฎีการดูดซับระบุไว้ว่าตัวดูดซับจะแสดงประสิทธิภาพการดูดซับดีที่สุดเมื่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนของวัสดุดูดซับใหญ่กว่าตัวถูกดูดซับประมาณ 1.7-3.0 เท่า [58] ซึ่งพาราควอตมีด้านกว้างและด้านยาวเท่ากับ 1.34 nm และ 0.36 nm ตามลำดับ [13] ส่วน MB-01-850 มีขนาดความกว้างรูพรุนเท่ากับ 2.60 nm ซึ่งใหญ่กว่าขนาดพาราควอตประมาณ 2 เท่า ดังนั้นวัสดุดูดซับชนิดนี้จึงมีประสิทธิภาพในการดูดซับพาราควอตมากกว่า B-00-850 เพราะ B-00-850 มีเพียงรูพรุนชนิดไมโครพอร์ซึ่งมีขนาดใกล้เคียงกับขนาดของพาราควอต ดังนั้นการมีอยู่ของรูพรุนชนิดไมโครพอร์จึงไม่ช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับพาราควอต



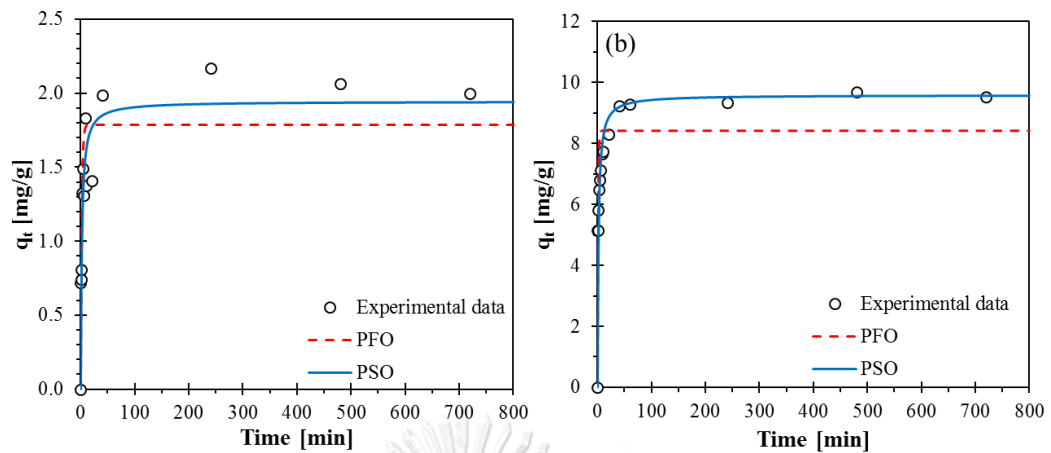
รูปที่ 17 แสดงแบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับในน้ำสังเคราะห์ของ B-00-850 (a) และ MB-01-850 (b)

ตารางที่ 12 ค่าคงที่แบบจำลองไอโซเทอมของ Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich model และ Temkin ของน้ำสังเคราะห์

Sample	Langmuir		Freundlich		Dubinin-Radushkevich model			Temkin				
	Q_0 [mg/g]	K_L [L/g]	R_L [-]	R^2 [-]	K_f [mg/g][L/mg] ^{1/n}	n [-]	R^2 [-]	q_{DR} [mg/g]	E [kJ/mol]	b_T [kJ/mol]	K_T [g/L]	R^2 [-]
B-00-850	4.07	0.14	0.08-0.62	0.9692	0.96	2.98	0.9855	1.65×10^{-5}	7.50	3.33	2.12	0.9788
MB-01-850	34.22	0.57	0.01-0.27	0.9963	12.44	3.82	0.9763	1.51×10^{-4}	9.30	0.48	13.70	0.9963

ค่าคงที่แบบจำลองไอโซเทอมและค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์

4.2.4 จลน์พลศาสตร์การดูดซับ



รูปที่ 18 จลน์พลศาสตร์การดูดซับของ B-00-850 (a) และ MB-01-850 (b)

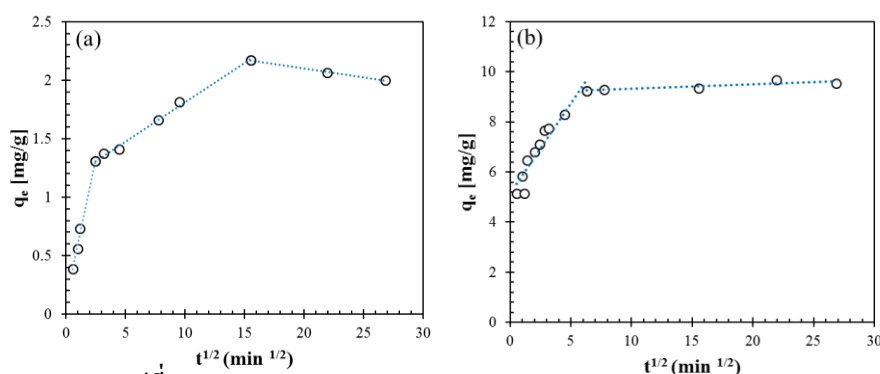
จลน์พลศาสตร์การดูดซับของพาราควอตบนวัสดุดูดซับถูกศึกษาที่ความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 20 ppm ปริมาณคาร์บอนเท่ากับ 2.0 g/L และ pH 7 การคำนวณใช้วิธี non-linear ดังแสดงในรูปที่ 18 โดยพารามิเตอร์ที่คำนวณได้จากแบบจำลอง PFO และ PSO แสดงดังตารางที่ 14 พบว่าทั้ง B-00-850 และ MB-01-850 สอดคล้องกับแบบจำลอง PSO มากกว่า PFO แสดงค่า R^2 เท่ากับ 0.9790 และ 0.9999 ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า dynamic mechanism ของทั้งสองเป็นไปตามกลไกทางจลน์พลศาสตร์ของแบบจำลอง PSO โดยค่าคงที่อัตราเร็วเริ่มต้น (h) ของ B-00-850 และ MB-01-850 มีค่าเท่ากับ $1.37 \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ และ $5.66 \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ตามลำดับ จากค่าที่ได้พบว่า MB-01-850 มีค่า h มากกว่า B-00-850 ซึ่งสนับสนุนสมมุติฐานที่ว่า การมีอยู่ของรูพรุนในช่วงมิโซพอร์ช่วยเพิ่มอัตราเร็วในกระบวนการดูดซับของพาราควอตบนวัสดุดูดซับ MB-01-850 ในขณะที่เวลาที่ใช้ในการเข้าสู่สมดุลของวัสดุดูดซับทั้งสองเข้าสู่สมดุลโดยใช้เวลาประมาณ 40 min

ตารางที่ 13 แสดงพารามิเตอร์ทางจลน์พลศาสตร์การดูดซับของสารละลายพาราควอตบนวัสดุดูดซับ B-00-850 และ MB-01-850

Sample	พารามิเตอร์ทางจลน์พลศาสตร์การดูดซับและค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์						
	Pseudo-first-order (PFO)			Pseudo-second-order (PSO)			
	k_1 [min^{-1}]	q_e [mg/g]	R^2 [-]	k_2 [$\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$]	q_e [mg/g]	h [$\text{mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$]	R^2 [-]
B-00-850	0.54	1.79	0.9674	0.36	1.94	1.37	0.9790
MB-01-850	1.09	8.40	0.4044	0.06	9.59	5.66	0.9999

การศึกษาแบบจำลองการแพร่ภายในรูพรุน (intraparticle diffusion) เพื่ออธิบายกลไกของกระบวนการแพร่และทำนายขั้นตอนกำหนดปฏิกิริยา โดย Weber และ Morris กล่าวว่าแบบจำลองการแพร่ภายในรูพรุนถูกนำไปประยุกต์ใช้ในรูปแบบที่แตกต่างกัน ถ้าขั้นตอนกำหนดปฏิกิริยาคือการแพร่ภายในรูพรุนปริมาณตัวดูดซับที่เวลาใด ๆ จะแปรผันตรงกับรากที่สองของเวลาและมีจุดตัดที่ผ่านจุดกำเนิด (พลอตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง q_t และ $t^{1/2}$ เป็นเส้นตรงที่มีจุดตัดผ่านจุดกำเนิด) ถ้าพลอตกราฟความสัมพันธ์ออกมาเป็นแบบเส้นตรงหลายเส้น (multi-linear) อาจมีสองหรือมากกว่าสองขั้นตอนที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการนี้ ซึ่งกระบวนการเหล่านี้ประกอบด้วย ส่วนแรกคือการแพร่ของตัวดูดซับผ่านสารละลายไปยังพื้นที่ผิวภายนอกตัวดูดซับหรือการแพร่ผ่านชั้นฟิล์มของตัวดูดซับ ต่อมาขั้นที่สองเป็นการดูดซับอย่างค่อยเป็นค่อยไปช้า ๆ ซึ่งถูกควบคุมโดยการแพร่ภายในรูพรุน ขั้นตอนสุดท้ายคือสมดุลการดูดซับซึ่งการแพร่ภายในรูพรุนของอนุภาคเริ่มช้าลงเนื่องจากความเข้มข้นของตัวดูดซับที่เหลือในสารละลายมีค่าต่ำมาก [59, 60]

จากรูปที่ 19 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณตัวดูดซับและรากที่สองของเวลา โดยค่าพารามิเตอร์ที่คำนวณได้จากแบบจำลองแสดงดังตารางที่ 14 จากรูปที่ 19 พบว่าทั้ง B-00-850 และ MB-01-850 แสดงเส้นตรงแบบหลายเส้น (multi-linear) และไม่ตัดผ่านจุดกำเนิด โดย B-00-850 แสดงการเกิดแบบสองขั้นตอนประกอบไปด้วย การแพร่ผ่านชั้นฟิล์มซึ่งเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วสำหรับขั้นตอนที่สองคือการแพร่ภายในรูพรุนเป็นขั้นตอนที่เกิดขึ้นช้า ดังนั้นจึงทำให้การแพร่ของพาราควอตไปยังพื้นที่กว้าง ๆ เป็นไปได้ช้า ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าสำหรับ B-00-850 การแพร่ภายในรูพรุนเป็นขั้นตอนกำหนดปฏิกิริยา ส่วน MB-01-850 จะแสดงการเกิดเพียงขั้นเดียวคือการแพร่ผ่านชั้นฟิล์มภายนอกซึ่งเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าสำหรับ MB-01-850 ขั้นตอนการแพร่ภายในรูพรุนไม่ใช่ขั้นตอนกำหนดปฏิกิริยา [18, 55] ซึ่งพารามิเตอร์ที่คำนวณได้จากแบบจำลองการแพร่ภายในรูพรุนแสดงดังตารางที่ 14



รูปที่ 19 Intraparticle diffusion ของ B-00-850 (a) และ MB-01-850 (b)

ตารางที่ 14 แสดงพารามิเตอร์ที่คำนวณได้จากการศึกษาแบบจำลองการแพร่ภายในรูพรุน

Sample	$K_{id,1}$ [$\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$]	Θ_1 [-]	R^2 [-]	$K_{id,2}$ [$\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$]	Θ_2 [-]	R^2 [-]
B-00-850	0.4807	0.1162	0.9887	0.0668	1.148	0.9947
MB-01-850	0.7172	5.1315	0.9039	0.0018	9.1405	0.7502

4.2.5 เทอร์โมไดนามิกส์การดูดซับ

ตัวแปรทางเทอร์โมไดนามิกส์ของกระบวนการดูดซับพาราควอตบน B-00-850 และ MB-01-850 แสดงดังตารางที่ 15 โดยตัวแปรที่ศึกษาได้แก่ $\Delta^{\circ}H$, $\Delta^{\circ}S$ และ $\Delta^{\circ}G$ โดยค่า $\Delta^{\circ}H$ ของตัวอย่าง B-00-850 มีค่าเท่ากับ -19.72 kJ/mol ความเป็นลบบ่งบอกถึงกระบวนการดูดซับเป็นแบบคายความร้อน ในขณะที่ MB-01-850 มีค่าเท่ากับ 61.02 kJ/mol ความเป็นบวกหมายถึงกระบวนการดูดซับเป็นแบบดูดความร้อน ยิ่งไปกว่านั้นค่า $\Delta^{\circ}H$ ใช้บอกลักษณะของการดูดซับ ถ้า $\Delta^{\circ}H$ มีค่าน้อยกว่า 42 kJ/mol แสดงว่ากระบวนการดูดซับเป็นแบบกายภาพ [61] ในขณะที่กระบวนการดูดซับทางเคมี ค่า $\Delta^{\circ}H$ มากกว่า 42 kJ/mol [62] จึงสรุปได้ว่า B-00-850 แสดงกระบวนการดูดซับแบบกายภาพและ MB-01-850 แสดงกระบวนการดูดซับแบบเคมีระหว่างวัสดุดูดซับและพาราควอต ซึ่งสอดคล้องกับผลจากการศึกษาแบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับ สำหรับค่า $\Delta^{\circ}S$ ของระบบ B-00-850 มีค่าเป็นลบบ่งบอกถึงความไม่เป็นระเบียบของระบบที่เพิ่มขึ้นระหว่างเกิดกระบวนการดูดซับส่วนค่าที่เป็นบวกแสดงถึงความไม่เป็นระเบียบที่เพิ่มมากขึ้นในระหว่างการดูดซับ และค่า $\Delta^{\circ}G$ ใช้บ่งบอกว่ากระบวนการดูดซับสามารถเกิดขึ้นได้เองหรือไม่ จากตารางที่ 15 พบว่า B-00-850 มีค่า $\Delta^{\circ}G$ เป็นบวกซึ่งบ่งบอกว่าในสภาวะการทดลองที่ศึกษา B-00-850 ไม่ชอบที่จะเกิดกระบวนการดูดซับหรือเกิดขึ้นเองไม่ได้ซึ่งสอดคล้องกับค่า Q_0 (จากแบบจำลองไอโซเทอมของ Langmuir) ที่มีค่าน้อย ส่วน MB-01-850 มีค่า $\Delta^{\circ}G$ เป็นลบแสดงให้เห็นว่ากระบวนการดูดซับสามารถเกิดขึ้นได้เองและการที่ค่าลบเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นแสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิสูงขึ้นกระบวนการดูดซับเกิดได้ดี

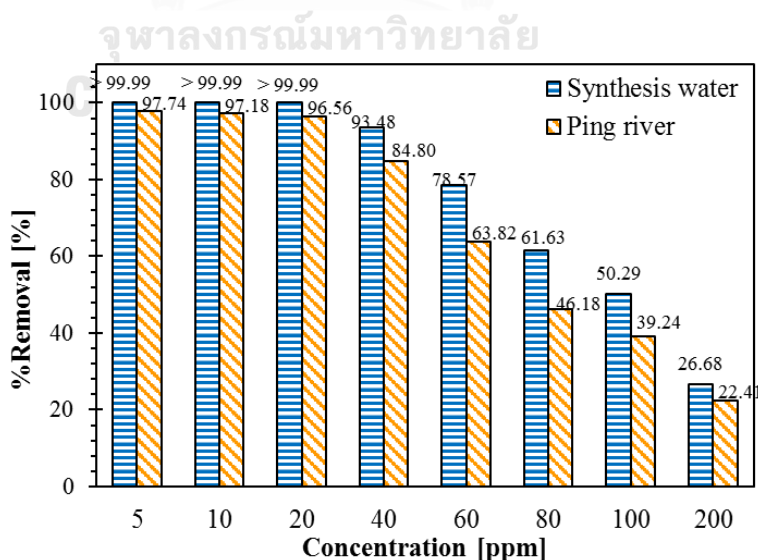
ตารางที่ 15 ตัวแปรทางเทอร์โมไดนามิกส์ของ B-00-850 และ MB-01-850

Samples	$\Delta^{\circ}H$ [kJ/mol]	$\Delta^{\circ}S$ [kJ/mol.K]	$\Delta^{\circ}G$ [kJ/mol]				R^2 [-]
			20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	
B-00-850	-19.72	-0.08	2.94	3.71	4.48	5.26	0.9688
MB-01-850	61.02	0.23	-5.89	-8.18	-10.46	-12.74	0.9690

4.2.6. การดูดซับในแหล่งน้ำธรรมชาติ

ในการศึกษาสมมูลการดูดซับ นอกจากศึกษาพาราควอดที่ปนเปื้อนในน้ำสังเคราะห์ (พาราควอดในน้ำ DI ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ) ยังทำการศึกษาพาราควอดที่ปนเปื้อนในแหล่งน้ำผิวดิน (น้ำจากแม่น้ำปิงผสมกับพาราควอดที่มีความเข้มข้นของพาราควอดเท่ากับที่เตรียมในน้ำสังเคราะห์) เพื่อเป็นแนวทางในการศึกษาผลของสารละลายตัวกลางที่มีต่อประสิทธิภาพในการกำจัดพาราควอด และเพื่อให้ใกล้เคียงกับสถานะในการใช้งานจริง

โดยประสิทธิภาพการดูดซับพาราควอดในน้ำสังเคราะห์และแหล่งน้ำผิวดินถูกเปรียบเทียบโดยใช้ค่า %removal ของสารละลายพาราควอดที่มีความเข้มข้น ในช่วง 5-200 ppm จากรูป 20 พบว่า วัสดุดูดซับ MB-01-850 แสดงค่าการลดลงของ %removal เมื่อความเข้มข้นสารละลายพาราควอดเพิ่มสูงขึ้นโดยจะลดลงตั้งแต่ 99.99 % ไปจนถึง 26.68% ในน้ำสังเคราะห์และ 97.74% ไปจนถึง 22.41% ในแหล่งน้ำผิวดิน จากการทดสอบพบว่าวัสดุดูดซับ MB-01-850 ทุกช่วงความเข้มข้นที่ศึกษาค่า %removal ในแหล่งน้ำผิวดินมีค่าน้อยกว่าในน้ำสังเคราะห์ เนื่องจากในน้ำผิวดินมี สารอินทรีย์ ไอออน โลหะและสารปนเปื้อนอื่นๆ ซึ่งรบกวนการดูดซับทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับในแหล่งน้ำผิวดินลดลง ส่วน นอกจากนี้แหล่งน้ำผิวดินที่ใช้ในการทดลองถูกตรวจสอบค่า chemical oxygen demand (COD) เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณสารอินทรีย์ที่ละลายอยู่ในแหล่งน้ำ พบว่า ค่า COD ของแหล่งน้ำผิวดินมีค่าเท่ากับ 8.9 ppm ซึ่งเป็นการยืนยันการมีอยู่ของสารอินทรีย์ที่ละลายอยู่ในแหล่งน้ำผิวดิน



รูปที่ 20 แสดง %removal ของสารละลายพาราควอดในน้ำสังเคราะห์และแหล่งน้ำผิวดิน บนวัสดุดูดซับ MB-01-850 ที่ความเข้มข้นในช่วง 5-200 ppm

4.2.7 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการกำจัดสารละลายพาราควอต

ในตารางที่ 16 แสดงการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการกำจัดสารละลายพาราควอตของกลุ่มวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนและกลุ่มวัสดุคาร์บอนที่ไม่มีรูพรุน พบว่าไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็กที่สังเคราะห์ได้จากเปลือกข้าวโพดในสภาวะการทดลองที่ pH เท่ากับ 7 ให้ค่า Q_0 เท่ากับ 34.22 mg/g ซึ่งมากกว่าถ่านกัมมันต์เพียงเล็กน้อย (33.70 mg/g) และน้อยกว่าถ่านกัมมันต์เชิงการค้า (75.80 mg/g) เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุคูดซับที่ไม่ใช่คาร์บอนรูพรุน พบว่ามีค่า Q_0 อยู่ในระดับปานกลาง แต่ข้อดีของงานวิจัยนี้คือสภาวะที่ใช้ในการทดลองการคูดซับ (ที่ pH เท่ากับ 7) เป็นสภาวะที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้จริงโดยไม่ต้องใช้สารเคมีอื่น ๆ ในการปรับสภาวะซึ่งเป็นการลดค่าใช้จ่าย อีกทั้งวัสดุคูดซับที่สังเคราะห์ได้มีคุณสมบัติแม่เหล็กซึ่งในการทดลองสามารถแยกจากสารละลายตัวกลางได้ง่ายเพียงใช้แรงจากแม่เหล็กภายนอก นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบชนิดของวัสดุคูดซับที่นำมาใช้ในการกำจัดพาราควอต พบว่างานวิจัยที่ใช้วัสดุคูดซับที่มีสมบัติแม่เหล็กในการกำจัดพาราควอตมีจำนวนไม่มาก โดยวัสดุคูดซับที่มีสมบัติแม่เหล็กถูกสังเคราะห์โดยใช้สารตั้งต้นที่เป็นสารเคมีหรือสารประกอบเหล็ก [39, 42] ซึ่งแตกต่างจากงานวิจัยนี้ที่ใช้สารตั้งต้นในการผลิตวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่มีสมบัติแม่เหล็กจากชีวมวล (เปลือกข้าวโพด) ซึ่งเป็นวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร ข้อดีคือราคาถูกและกระบวนการสังเคราะห์ไม่ซับซ้อน อีกทั้งยังมีค่าใช้จ่ายในการดำเนินงานต่ำเมื่อเทียบกับวัสดุคูดซับชนิดอื่น

ตารางที่ 16 แสดงการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการคูดซับสารละลายพาราควอตบนวัสดุคูดซับชนิดต่าง ๆ

วัสดุตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์เป็นตัวคูดซับ	การตอบสนองต่อแม่เหล็ก	Q_0 (mg g ⁻¹)	pH	ปีที่ดำเนินการ	อ้างอิง
กลุ่มที่ 1: วัสดุคาร์บอนรูพรุน					
Biochar from corn husk	No	4.07	7	2019	this work
Magnetic biochar from corn husk	Yes	34.22	7	2019	this work
Activated carbon derived from used tires	No	33.70	7	2004	[28]
Commercial activated carbon	No	75.80	7	2004	[28]
TEMPO-oxidized cellulose nanofibers	No	108.00	NR	2019	[30]
กลุ่มที่ 2: วัสดุคูดซับที่ไม่ใช่คาร์บอนรูพรุน					
Ayous sawdust	No	9.47	NR	2010	[11]
Algerian bentonite	No	100.00	NR	2013	[12]

ตารางที่ 16 แสดงการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับสารละลายพาราควอตบนวัสดุดูดซับชนิดต่าง ๆ

วัสดุบดตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์เป็นตัวดูดซับ	การตอบสนองต่อแม่เหล็ก	Q_0 (mg g ⁻¹)	pH	ปีที่ดำเนินการ	อ้างอิง
Activated clay	No	58.48	11	2003	[31]
Activated bleaching earth	No	34.96	NR	2004	[32]
Humic acid coated goethite	No	4.40	4	2010	[34]
Mesoporous silica modified with titania	No	13.68	9.5	2011	[35]
Montmorillonite-alginate beads	No	71.49	5.5	2017	[36]
Kaolin	No	5.45	NR	2015	[37]
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiCRG และ Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiStarch	Yes	257.00	7.3	2014	[39]
Zeolite LTL	No	161.71	NR	2017	[41]
Calixarene modified magnetite nanoparticles	Yes	59.07	NR	2019	[42]

**NR = no report

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

5.1 การสังเคราะห์หัวสดูดซับ

ผลการวิเคราะห์ที่ใช้เทคนิค N_2 adsorption-desorption isotherm, XRD และ VSM ของเปลือกข้าวโพดที่ไม่ใช่สารละลายเฟอร์ริก (III) ในเตรต (B-00-850) และเปลือกข้าวโพดที่ใช่สารละลายเฟอร์ริก (III) ในเตรตที่อุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชันสูงกว่า $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (MB-01-650, MB-01-750 และ MB-01-850) แสดงดังตารางที่ 17

ตารางที่ 17 แสดงสรุปส่วนการสังเคราะห์หัวสดูดซับ

เปลือกข้าวโพดที่ไม่ใช่สารละลายเฟอร์ริก (III) ในเตรต	เปลือกข้าวโพดที่ใช่สารละลาย เฟอร์ริก (III) ในเตรต (อุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชันสูงกว่า $650\text{ }^{\circ}\text{C}$)
พบรูพรุนในช่วงไมโครพอร์ ($V_{micro} = 0.10\text{ cm}^3/\text{g}$)	พบทั้งรูพรุนในช่วงไมโครพอร์และมีโซพอร์ มีขนาดความกว้างรูพรุนไมโครพอร์เท่ากับ 2.60 nm
คาร์บอนเป็นแบบอสัณฐานและไม่พบสารประกอบเหล็ก	คาร์บอนเป็นแบบสัณฐาน (เฟสแกรไฟต์) และสารประกอบเหล็ก ได้แก่ Fe_3O_4 , Fe_3C และ Fe^0
ไม่แสดงการตอบสนองต่อแม่เหล็กภายนอก	ตอบสนองต่อแม่เหล็กต่อแม่เหล็กภายนอกและแสดงสมบัติแม่เหล็กแบบเฟอร์โรแมกเนติก (ferromagnetism property)

5.2 การดูดซับสารละลายพาราควอต

- เปลือกข้าวโพดที่ใช่สารละลายเฟอร์ริก (III) ในเตรต 0.10 M ที่คาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ (MB-01-850) มีทั้งรูพรุนในช่วงมีโซพอร์และไมโครพอร์ ($V_{meso} = 0.30\text{ cm}^3/\text{g}$) ให้ประสิทธิภาพการดูดซับพาราควอตในน้ำสังเคราะห์ดีกว่าเปลือกข้าวโพดที่ไม่ได้ใช่สารละลายเฟอร์ริก (III) ในเตรต (B-00-850) ที่มีเพียงรูพรุนไมโครพอร์โดยมีประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุด (Q_0) เท่ากับ 34.22 mg/g และ 4.02 mg/g ตามลำดับ โดยค่า %removal ของ MB-01-850 มากกว่า 99.99% สำหรับความเข้มข้นพาราควอตในช่วง $5\text{-}20\text{ ppm}$ และ ค่า %removal ของ B-00-850 เท่ากับ 55.42% ที่ความเข้มข้นพาราควอตเท่ากับ 5 ppm

- การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับพบว่าวัสดุดูดซับไบโอชาร์ (B-00-850) สอดคล้องกับแบบจำลองของ Freundlich โดยมีค่า R^2 เท่ากับ 0.9743 ซึ่งบ่งบอกถึงการดูดซับแบบหลายชั้น สอดคล้องกับการดูดซับแบบกายภาพและไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็ก (MB-01-850) สอดคล้องกับแบบจำลองของ Langmuir และ Temkin โดยมีค่า R^2 เท่ากับ 0.9936 ซึ่งบ่งบอกถึงการดูดซับแบบชั้นเดียว และการศึกษาแบบจำลองทางจลน์พลศาสตร์พบว่าวัสดุดูดซับทั้งสองสอดคล้องกับแบบจำลอง PSO

- การศึกษาเทอร์โมไดนามิกส์ของการดูดซับพบว่า B-00-850 เกิดกระบวนการคายความร้อนระหว่างกระบวนการดูดซับ ส่วน MB-01-850 เกิดปฏิกิริยาคูดความร้อน จากค่า Δ^0G พบว่าในสภาวะการทดลอง B-00-850 มีแนวโน้มที่การดูดซับจะเกิดขึ้นน้อย (Δ^0G มีค่าเป็นบวก; ไม่ชอบที่จะเกิดการดูดซับ) ส่วน MB-01-850 กระบวนการดูดซับสามารถเกิดได้ดี (Δ^0G เป็นลบ; ชอบที่จะเกิดการดูดซับ)

- การศึกษาสมดุลการดูดซับในแหล่งน้ำผิวดิน พบว่าวัสดุดูดซับ MB-01-850 ที่ช่วงความเข้มข้นพาราควอตเท่ากับ 5-200 ppm ค่า %removal ในแหล่งน้ำผิวดินมีค่าน้อยกว่าในน้ำสังเคราะห์

5.3 ข้อเสนอแนะ

- ในการนำไปประยุกต์ใช้จริงในด้านสิ่งแวดล้อมอาจต้องมีการตรวจสอบการปนเปื้อนของสารประกอบเหล็กและสารประกอบอินทรีย์ที่เป็นองค์ประกอบของวัสดุดูดซับที่อาจหลุดร่อนออกมาและลงไปปนเปื้อนในแหล่งน้ำที่บำบัด

ภาคผนวก



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก การสังเคราะห์วัสดุคูดซับไบโอชาร์และไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็ก

ตารางที่ 18 แสดง %burn off ของวัสดุคูดซับไบโอชาร์และไบโอชาร์ที่มีสมบัติแม่เหล็ก

ตัวอย่าง	น้ำหนักก่อน (g)	น้ำหนักหลัง (g)	น้ำหนักคงเหลือ (g)	%burn off
B-00-850	59.17	10.43	48.74	82.37
MB-001-850	9.69	2.18	7.51	77.50
MB-005-850	8.06	2.02	6.04	74.94
MB-01-850	42.25	11.27	30.98	73.32
MB-01-850	45.86	12.27	33.59	73.24
MB-01-850	10.26	1.83	8.43	74.96
MB-01-750	10.70	2.29	8.41	78.60
MB-01-650	10.25	1.83	8.42	82.16
MB-01-550	10.51	2.08	8.43	80.21

ภาคผนวก ข ข้อมูลการศึกษาการดูดซับสารละลายสารพาราควอต

1. การเตรียมกราฟมาตรฐาน

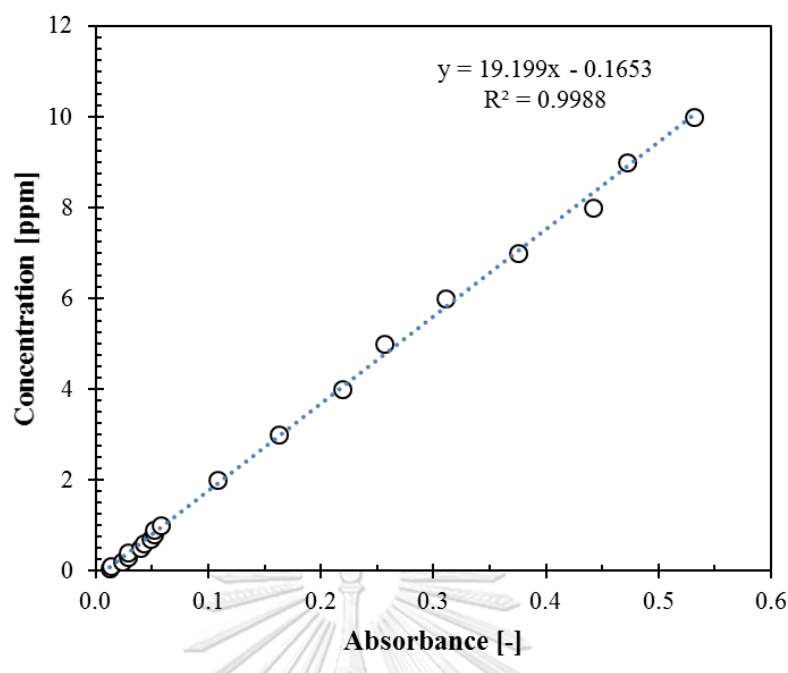
1.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐาน

- ชั่งสารพาราควอตเกรดมาตรฐานน้ำหนัก 100 mg ใส่ในขวดปริมาตร 100 mL ละลายด้วยน้ำกลั่นและปรับปริมาตรให้ครบ 100 mL
- เจือจางสารละลายมาตรฐานให้อยู่ในช่วงความเข้มข้น 0.05-10 ppm
- วัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายมาตรฐานโดยเครื่อง UV-Visible light spectroscopy

1.2 ค่าการดูดกลืนแสงและกราฟมาตรฐาน

ตารางที่ 19 ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายพาราควอตมาตรฐานที่ความยาวคลื่น 258 nm

ความเข้มข้นของสารละลาย PQ [ppm]	ค่าการดูดกลืนแสง (ครั้งที่ 1)	ค่าการดูดกลืนแสง (ครั้งที่ 2)	ค่าการดูดกลืนแสง (ครั้งที่ 3)	ค่าการดูดกลืนแสง (เฉลี่ย)
0.050	0.0125	0.0122	0.0125	0.0124
0.100	0.0137	0.0130	0.0128	0.0132
0.200	0.0233	0.0235	0.0236	0.0235
0.300	0.0281	0.0281	0.0282	0.0281
0.400	0.0284	0.0283	0.0284	0.0284
0.500	0.0392	0.0397	0.0389	0.0393
0.600	0.0424	0.0423	0.0420	0.0422
0.700	0.0488	0.0483	0.0486	0.0486
0.800	0.0516	0.0513	0.0515	0.0515
0.900	0.0518	0.0521	0.0514	0.0518
1.000	0.0577	0.0583	0.0582	0.0581
2.002	0.1087	0.1081	0.1078	0.1082
3.003	0.1641	0.1617	0.1623	0.1627
4.004	0.2187	0.2192	0.2187	0.2189
5.000	0.2566	0.2564	0.2566	0.2565
6.001	0.3105	0.3103	0.3106	0.3105
7.002	0.3754	0.3753	0.3756	0.3754
8.003	0.4415	0.4418	0.4416	0.4416
8.998	0.4720	0.4722	0.4719	0.4720
9.999	0.5321	0.5314	0.5315	0.5317



รูปที่ 21 กราฟความเข้มข้นมาตรฐานของสารละลายพาราควอต ที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 258 nm

1.3 การคำนวณความเข้มข้นจากกราฟมาตรฐาน

กราฟความเข้มข้นมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นสารละลายพาราควอตที่ทราบความเข้มข้นแน่นอนและค่าการดูดกลืนแสง สำหรับสารละลายพาราควอตที่ไม่ทราบความเข้มข้นสามารถนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงและคำนวณผ่านสมการเชิงเส้นของกราฟความเข้มข้นมาตรฐานเพื่อคำนวณกลับเป็นความเข้มข้น

สมการเส้นตรงจากกราฟมาตรฐาน: $y = 19.199x - 0.1653$

สารละลายพาราควอตที่ไม่ทราบความเข้มข้น ถูกนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงได้เท่ากับ 0.2543 สามารถคำนวณค่าความเข้มข้นได้ดังนี้

$$y = 19.199 (0.2543) - 0.1653$$

$$y = 4.7170$$

ดังนั้นสารละลายที่มีค่าการดูดกลืนแสงเท่ากับ 0.2543 มีค่าความเข้มข้นเท่ากับ 4.7170 ppm

2. การดูดซับสารละลายพาราควอต

2.1 ผลของปริมาณคาร์บอนที่เหมาะสม

แสดงผลของปริมาณคาร์บอนที่เหมาะสมที่มีต่อ %removal ของสารละลายพาราควอต โดยวัสดุดูดซับ 2 ชนิดได้แก่ B-00-850 และ MB-01-850 ศึกษาที่ปริมาณคาร์บอนในช่วง 25-300 mg ความเข้มข้น 5 ppm สภาวะ pH เท่ากับ 7 และวิเคราะห์ข้อมูลที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 258 nm ซึ่งถูกทดสอบ แสดงดังตารางที่ 20 และ 21

ตารางที่ 21 แสดงผลของปริมาณคาร์บอนที่เหมาะสมที่มีต่อ %removal ของสารละลายพาราควอต โดยวัสดุดูดซับชนิด B-00-850 ปริมาณคาร์บอนในช่วง 25-300 mg ความเข้มข้น 5 ppm สภาวะ pH เท่ากับ 7 และความยาวคลื่นเท่ากับ 258 nm

น้ำหนักคาร์บอน [mg]	ปริมาตร สารละลาย [mL]	ความเข้มข้น เริ่มต้น [ppm]	ความเข้มข้น สุดท้าย [ppm]	%Removal
25.00	100	4.76	4.64	2.42
50.00	100	4.76	4.40	7.50
100.00	100	4.76	3.38	29.01
150.00	100	4.76	2.62	45.00
200.00	100	4.91	2.25	53.46
300.00	100	4.91	1.17	73.73

ตารางที่ 20 แสดงผลของปริมาณคาร์บอนที่เหมาะสมที่มีต่อ %removal ของสารละลายพาราควอต โดยวัสดุดูดซับชนิด MB-01-850 ปริมาณคาร์บอนในช่วง 25-300 mg ความเข้มข้น 5 ppm สภาวะ pH เท่ากับ 7 และความยาวคลื่นเท่ากับ 258 nm

น้ำหนักคาร์บอน [mg]	ปริมาตร สารละลาย [mL]	ความเข้มข้น เริ่มต้น [ppm]	ความเข้มข้น สุดท้าย [ppm]	%Removal
25.00	100	4.70	4.06	13.78
50.00	100	4.70	3.65	22.43
100.00	100	4.70	0.95	79.90
150.00	100	4.70	0.39	91.72
200.00	100	4.70	0.00	99.99
300.00	100	4.70	0.00	99.99

2.2 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้น

ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายพาราควอตที่มีต่อประสิทธิภาพการดูดซับบนวัสดุดูดซับ 2 ชนิด ได้แก่ B-00-850 และ MB-01-850 ศึกษาช่วงความเข้มข้น 5-200 ppm ที่ปริมาณคาร์บอน 2.0 g/L ที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 258 nm โดยแหล่งน้ำที่ศึกษามีทั้งแหล่งน้ำสังเคราะห์และน้ำผิวดิน แสดงดังตารางที่ 22 และ 23 สำหรับน้ำสังเคราะห์ และ ตารางที่ 24 และ 25 สำหรับน้ำผิวดิน

ตารางที่ 22 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายพาราควอต (ในน้ำสังเคราะห์) ที่มีต่อประสิทธิภาพการดูดซับของ B-00-850 ช่วงความเข้มข้น 5-200 ppm ที่ปริมาณคาร์บอน 2.0 g/L ที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 258 nm

ความเข้มข้นเริ่มต้น [ppm]	ความเข้มข้นสุดท้าย [ppm]	ปริมาณคาร์บอน [mg]	ปริมาตรสารละลาย [mL]	q_e [mg/g]	%Removal
4.52	2.01	200.00	100.00	55.42	55.42
9.84	5.78	200.00	100.00	41.24	41.24
18.15	13.66	200.00	100.00	24.73	24.73
41.01	33.41	200.00	100.00	18.53	18.53
59.53	53.09	200.00	100.00	16.13	16.13
82.45	69.14	200.00	100.00	13.91	13.91
114.73	93.47	200.00	100.00	10.81	10.81
105.01	113.03	200.00	100.00	7.63	7.63
139.61	142.14	200.00	100.00	3.12	3.12
199.35	193.13	200.00	100.00	1.82	1.82

ตารางที่ 23 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายพาราควอต (ในน้ำสังเคราะห์) ที่มีต่อประสิทธิภาพการดูดซับของ MB-01-850 ช่วงความเข้มข้น 5-200 ppm ที่ปริมาณคาร์บอน 2.0 g/L ที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 258 nm

ความเข้มข้นเริ่มต้น [ppm]	ความเข้มข้นสุดท้าย [ppm]	ปริมาณคาร์บอน [mg]	ปริมาตรสารละลาย [mL]	q_e [mg/g]	%Removal
6.4166	0.0000	200.00	100.00	2.37	99.99
10.9729	0.0000	200.00	100.00	4.77	99.99
24.7927	0.0000	200.00	100.00	11.51	99.99
48.1393	3.1369	200.00	100.00	22.50	93.48
69.6978	14.9346	200.00	100.00	27.38	78.57
111.3717	42.7365	200.00	100.00	34.32	61.63
136.0147	67.6151	200.00	100.00	34.20	50.29
114.1493	66.4078	200.00	100.00	23.87	41.82
141.2990	96.5845	200.00	100.00	22.36	31.65
185.1988	135.7934	200.00	100.00	24.70	26.68

ตารางที่ 24 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายพาราควอต (ในน้ำผิวดิน) ที่มีต่อประสิทธิภาพการดูดซับของ B-00-850 ช่วงความเข้มข้น 5-200 ppm ที่ปริมาณคาร์บอน 2.0 g/L ที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 258 nm

ความเข้มข้นเริ่มต้น [ppm]	ความเข้มข้นสุดท้าย [ppm]	ปริมาณคาร์บอน [mg]	ปริมาตรสารละลาย [mL]	q_e [mg/g]	%Removal
3.65	0.75	200.00	100	1.45	79.49
8.25	4.42	200.00	100	1.92	46.47
16.02	12.04	200.00	100	1.99	24.85
32.18	28.94	200.00	100	1.62	10.08
51.36	47.55	200.00	100	1.01	7.42
67.49	63.40	200.00	100	2.04	6.05
87.62	82.52	200.00	100	2.55	5.83
107.75	101.46	200.00	100	3.14	5.84
124.23	116.00	200.00	100	4.11	6.62
168.71	162.86	200.00	100	2.93	3.47

ตารางที่ 25 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายพาราควอต (ในน้ำผิวดิน) ที่มีต่อประสิทธิภาพการดูดซับของ MB-01-850 ช่วงความเข้มข้น 5-200 ppm ที่ปริมาณคาร์บอน 2.0 g/L ที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 258 nm

ความเข้มข้นเริ่มต้น [ppm]	ความเข้มข้นสุดท้าย [ppm]	ปริมาณคาร์บอน [mg]	ปริมาตรสารละลาย [mL]	q_e [mg/g]	%Removal
6.36	0.14	200.00	100	3.11	97.74
11.44	0.32	200.00	100	5.56	97.18
27.76	0.95	200.00	100	13.40	96.56
51.88	7.88	200.00	100	22.00	84.80
75.41	27.29	200.00	100	24.06	63.82
118.87	63.97	200.00	100	27.45	46.18
154.29	93.74	200.00	100	30.27	39.24
123.67	93.20	200.00	100	15.24	24.64
200.53	149.17	200.00	100	25.68	25.61
193.54	150.17	200.00	100	21.69	22.41

สำหรับพารามิเตอร์ R_L ของวัสดุดูดซับ B-00-850 และ MB-01-850 ที่ศึกษาในช่วงความเข้มข้นสารละลายพาราควอตเท่ากับ 5-125 ppm สภาวะ pH เท่ากับ 7 ซึ่งคำนวณได้จากแบบจำลองไอโซเทอม Langmuir แสดงดังตารางที่ 26 และ 27

ตารางที่ 26 แสดงพารามิเตอร์ R_L ที่คำนวณได้จากแบบจำลอง Langmuir ของวัสดุดูดซับ B-00-850 ในช่วงความเข้มข้นพาราควอตเท่ากับ 5-80 ppm ที่ปริมาณคาร์บอน 2.0 g/L ที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 258 nm

ความเข้มข้นเริ่มต้น [ppm]	K_L	R_L
4.5154	0.14	0.62
9.8412	0.14	0.43
18.1461	0.14	0.29
41.0076	0.14	0.15
59.5300	0.14	0.11
82.4452	0.14	0.08

ตารางที่ 27 แสดงพารามิเตอร์ R_L ที่คำนวณได้จากแบบจำลอง Langmuir ของวัสดุดูดซับ MB-01-850 ในช่วงความเข้มข้นพาราควอตเท่ากับ 5-125 ppm ที่ปริมาณคาร์บอน 2.0 g/L ที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 258 nm

ความเข้มข้นเริ่มต้น [ppm]	K_L	R_L
4.7330	0.57	0.27
9.5475	0.57	0.16
48.1393	0.57	0.04
69.6978	0.57	0.02
111.3717	0.57	0.02
136.0147	0.57	0.01

2.3 จลนพลศาสตร์การดูดซับ

จลนพลศาสตร์การดูดซับของสารละลายพาราควอตถูกศึกษาที่ความเข้มข้น 20 ppm ในช่วงเวลา 0-24 hr. ที่ปริมาณคาร์บอนเท่ากับ 2.0 g/L สภาวะ pH เท่ากับ 7 ข้อมูลถูกวิเคราะห์ที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 258 nm ค่าที่ได้แสดงดังตารางที่ 28 และ 29

ตารางที่ 28 แสดงข้อมูลการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับของสารละลายพาราควอต โดยใช้ B-00-850 ที่ความเข้มข้น 20 ppm ในช่วงเวลา 0-24 hr. ที่ความยาวคลื่น 258 nm

เวลา (min)	ปริมาณคาร์บอน [mg]	ปริมาตร [mL]	ความเข้มข้นเริ่มต้น [ppm]	ความเข้มข้นสุดท้าย [ppm]	q_e [mg/g]	%Removal
0	0	0	0	0	0	0
0.30	200.00	100	17.96	16.43	0.72	8.52
1.00	200.00	100	17.96	16.48	0.74	8.26
1.30	200.00	100	17.96	16.30	0.81	9.25
2.00	200.00	100	21.53	16.23	1.32	25.39
4.00	200.00	97	21.53	15.37	1.49	29.51
6.00	200.00	94	21.53	15.96	1.31	26.71
8.00	200.00	100	21.53	14.21	1.83	35.10
10.00	200.00	97	21.53	15.87	1.37	27.15
20.00	200.00	94	21.53	15.54	1.41	28.70
40.00	200.00	97	21.53	13.58	1.99	38.12
60.00	200.00	94	21.53	14.70	1.66	32.75
90.00	200.00	97	21.53	13.82	1.81	36.94
120.00	200.00	94	21.53	15.24	1.53	30.17
240.00	200.00	97	21.53	12.30	2.17	44.23
480.00	200.00	94	21.53	13.02	2.06	40.77
720.00	200.00	91	21.53	13.02	2.00	40.77
1440.00	200.00	100	21.53	14.90	1.61	31.79

ตารางที่ 29 แสดงข้อมูลการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับของสารละลายพาราควอต โดยใช้ MB-01-850 ที่ความเข้มข้น 20 ppm ในช่วงเวลา 0-24 hr. ที่ความยาวคลื่น 258 nm

เวลา (min)	ปริมาณคาร์บอน [mg]	ปริมาตร [mL]	ความเข้มข้นเริ่มต้น [ppm]	ความเข้มข้นสุดท้าย [ppm]	q_e [mg/g]	%Removal
0	0	0	0	0	0	0
0.30	200.00	100	23.29	12.99	5.15	44.22
1.00	200.00	100	23.29	11.63	5.83	50.06
1.30	200.00	100	23.29	12.97	5.16	44.29
2.00	200.00	100	23.29	10.32	6.48	55.69
4.00	200.00	97	23.29	9.23	6.82	60.35
6.00	200.00	94	23.29	8.15	7.11	64.99
8.00	200.00	100	23.29	7.97	7.66	65.79
10.00	200.00	97	23.29	7.32	7.75	68.59
20.00	200.00	94	23.29	5.65	8.29	75.73
40.00	200.00	97	23.29	4.23	9.24	81.82
60.00	200.00	94	23.29	3.51	9.30	84.92
90.00	200.00	97	23.29	1.95	10.35	91.62
120.00	200.00	94	23.29	1.51	10.24	93.52
240.00	200.00	97	23.29	4.00	9.35	82.80
480.00	200.00	94	23.29	2.69	9.68	88.46
720.00	200.00	91	23.29	2.32	9.54	90.02
1440.00	200.00	100	23.29	0.57	11.36	97.55

2.4 เทอร์โมไดนามิกส์การดูดซับ

การศึกษาเทอร์โมไดนามิกส์การดูดซับสารละลายพาราควอต โดยใช้ B-00-850 และ MB-01-850 ดำเนินการในช่วงอุณหภูมิ 293-323 K ที่ความเข้มข้นสารละลายพาราควอตเท่ากับ 20 ppm เวลาที่ใช้เท่ากับ 20 hr. ปริมาณคาร์บอน 2.0 g/L ที่สภาวะ pH เท่ากับ 7 โดยข้อมูลในการทดลองถูกวิเคราะห์ที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 258 nm แสดงดังตารางที่ 30 และ 31

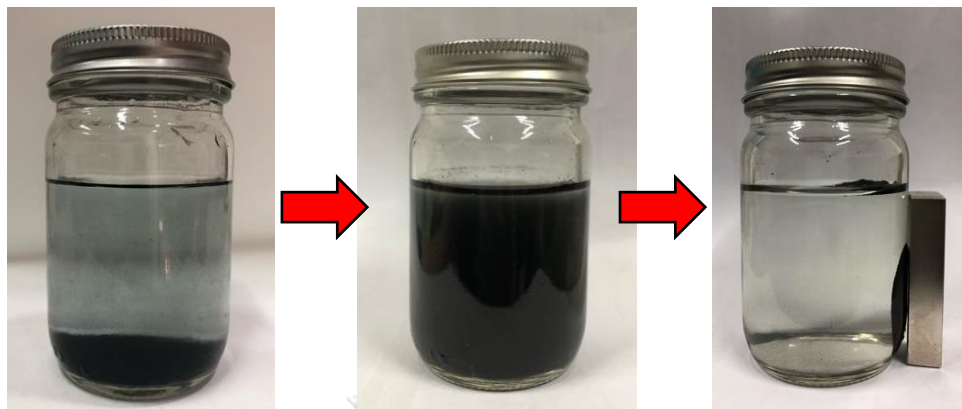
ตารางที่ 30 แสดงข้อมูลการศึกษาเทอร์โมไดนามิกส์การดูดซับสารละลายพาราควอต โดย B-00-850 ที่อุณหภูมิ 293-323 K ความเข้มข้นสารละลายพาราควอต 20 ppm เวลา 20 hr. ที่ความยาวคลื่น 258 nm

อุณหภูมิ [K]	ความเข้มข้นเริ่มต้น [ppm]	ความเข้มข้นสุดท้าย [mg/L]	q_e [mg/g]	1/T	$\log(q_e/C_e)$
293	18.28	11.23	3.52	0.0034	-0.5031
303	18.15	12.76	2.69	0.0033	-0.6759
313	18.28	13.37	2.45	0.0032	-0.7363
323	18.28	14.21	2.03	0.0031	-0.8446

ตารางที่ 31 แสดงข้อมูลการศึกษาเทอร์โมไดนามิกส์การดูดซับสารละลายพาราควอต โดย MB-01-850 ที่อุณหภูมิ 293-323 K ความเข้มข้นสารละลายพาราควอต 20 ppm เวลา 20 hr. ที่ความยาวคลื่น 258 nm

อุณหภูมิ [K]	ความเข้มข้นเริ่มต้น [ppm]	ความเข้มข้นสุดท้าย [mg/L]	q_e [mg/g]	1/T	$\log(q_e/C_e)$
293	23.39	1.03	11.18	0.0034	1.0353
303	23.39	0.38	11.51	0.0033	1.4834
313	23.39	0.26	11.57	0.0032	1.6434
323	23.39	0.09	11.65	0.0031	2.1054

ภาคผนวก 3 การทดสอบการแยกวัสดุคูดซั้บออกจากสารละลายโดยใช้แม่เหล็กภายนอก



รูปที่ 22 การแยกวัสดุคูดซั้บ MB-01-850 ออกจากสารละลายพาราควอต โดยใช้แม่เหล็กจากภายนอก



บรรณานุกรม

1. มงคล ราชชนะกร, หมอกควันและมลพิษทางอากาศในจังหวัดเชียงใหม่, in ชุดความรู้นโยบายสาธารณะ. 2553, สำนักงานกองทุนสนับสนุนการสร้างเสริมสุขภาพ (สสส.).
2. พงษ์เทพ สุวรรณวาริ, การวิจัยเรื่องผลกระทบของไฟฟ้าต่อความอุดมสมบูรณ์ของป่าไม้และคุณภาพอากาศในจังหวัดเชียงใหม่. 2558: มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.
3. Pimentel, D., *Amounts of pesticides reaching target pests: Environmental impacts and ethics*. Journal of Agricultural and Environmental Ethics, 1995. 8(1): p. 17-29.
4. Siyasukh, A., Y. Chimupala, and N. Tonanon, *Preparation of magnetic hierarchical porous carbon spheres with graphitic features for high methyl orange adsorption capacity*. Carbon, 2018. 134: p. 207-221.
5. Zhu, X., et al., *Controllable synthesis of magnetic carbon composites with high porosity and strong acid resistance from hydrochar for efficient removal of organic pollutants: An overlooked influence*. Carbon, 2016. 99: p. 338-347.
6. Tang, X., et al., *Corn husk for noise reduction: Robust acoustic absorption and reduced thickness*. Applied Acoustics, 2018. 134: p. 60-68.
7. Son, E.-B., et al., *Heavy metal removal from aqueous solutions using engineered magnetic biochars derived from waste marine macro-algal biomass*. Science of The Total Environment, 2018. 615: p. 161-168.
8. Pattnaik, D., et al., *Effect of carbonization temperatures on biochar formation of bamboo leaves*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018. 338(1): p. 012054.
9. Speight, J.G., *Chapter 3 - Industrial Organic Chemistry*, in *Environmental Organic Chemistry for Engineers*, J.G. Speight, Editor. 2017, Butterworth-Heinemann. p. 87-151.
10. Osakoo, N., et al., *Characterization and comprehension of zeolite NaY/mesoporous SBA-15 composite as adsorbent for paraquat*. Materials Chemistry and Physics, 2017. 193: p. 470-476.
11. Nanseu-Njiki, C.P., G.K. Dedzo, and E. Ngameni, *Study of the removal of paraquat from aqueous solution by biosorption onto Ayous (Triplochiton schleroxylon) sawdust*. Journal of Hazardous Materials, 2010. 179(1): p. 63-71.
12. Ait Sidhoum, D., et al., *Removal of paraquat from water by an Algerian bentonite*. Applied

- Clay Science, 2013. 83-84: p. 441-448.
13. Draoui, K., et al., *Adsorption of Paraquat on minerals: A thermodynamic study*. 1999. 58(3): p. 597-606.
 14. Langmuir, I., *THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS*. Journal of the American Chemical Society, 1916. 38(11): p. 2221-2295.
 15. Ghosal, P.S. and A.K. Gupta, *Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited*. Journal of Molecular Liquids, 2017. 225: p. 137-146.
 16. Inyinbor, A.A., F.A. Adekola, and G.A. Olatunji, *Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of Rhodamine B dye onto Raphia hookerie fruit epicarp*. Water Resources and Industry, 2016. 15: p. 14-27.
 17. Nimibofa Ayawei, A.N.E., and Donbebe Wankasi, *Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms*. Journal of Chemistry, 2017.
 18. de la Luz-Asunción, M., et al., *Non-linear modeling of kinetic and equilibrium data for the adsorption of hexavalent chromium by carbon nanomaterials: Dimension and functionalization*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2018.
 19. Freundlich, H., *Über die absorption in lösungen. Über Die Adsorption in Lösungen*, 1906: p. 385-470.
 20. Nanta, P., K. Kasemwong, and W. Skolpap, *Isotherm and kinetic modeling on superparamagnetic nanoparticles adsorption of polysaccharide*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018. 6(1): p. 794-802.
 21. Dubinin, M.M.a.R., L.V. , *Equation of the Characteristic Curve of Activated Carbon*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1947. 55: p. 331-333.
 22. Gao, Y., et al., *Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide*. Journal of Colloid and Interface Science, 2012. 368(1): p. 540-546.
 23. Temkin, M.a.P., V. , *Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst*. Acta Physicochimica URSS, 1940. 12: p. 327-356.
 24. Yuh-Shan, H., *Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions*. Scientometrics, 2004. 59(1): p. 171-177.

25. Ho, Y.-S., *Review of second-order models for adsorption systems*. Journal of Hazardous Materials, 2006. 136(3): p. 681-689.
26. Morris, W.W.a.J., *Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution*. American Society of Civil Engineers, 1963. 89: p. 31-60.
27. Yousef, R.I., B. El-Eswed, and A.a.H. Al-Muhtaseb, *Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies*. Chemical Engineering Journal, 2011. 171(3): p. 1143-1149.
28. Hamadi, N.K., S. Sri, and X.D. Chen, *Adsorption of Paraquat dichloride from aqueous solution by activated carbon derived from used tires*. Journal of Hazardous Materials, 2004. 112(1): p. 133-141.
29. Zhao, R., et al., *Surface Activated Hydrothermal Carbon-Coated Electrospun PAN Fiber Membrane with Enhanced Adsorption Properties for Herbicide*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016. 4(5): p. 2584-2592.
30. Huang, C.-F., et al., *Study of various diameter and functionality of TEMPO-oxidized cellulose nanofibers on paraquat adsorptions*. Polymer Degradation and Stability, 2019. 161: p. 206-212.
31. Tsai, W.T., C.W. Lai, and K.J. Hsien, *Effect of particle size of activated clay on the adsorption of paraquat from aqueous solution*. Journal of Colloid and Interface Science, 2003. 263(1): p. 29-34.
32. Tsai, W.T., C.W. Lai, and K.J. Hsien, *Adsorption kinetics of herbicide paraquat from aqueous solution onto activated bleaching earth*. Chemosphere, 2004. 55(6): p. 829-837.
33. Hsu, S.-T. and T.-C. Pan, *Adsorption of paraquat using methacrylic acid-modified rice husk*. Bioresource Technology, 2007. 98(18): p. 3617-3621.
34. Iglesias, A., et al., *Adsorption of paraquat on goethite and humic acid-coated goethite*. Journal of Hazardous Materials, 2010. 183(1): p. 664-668.
35. Brigante, M. and P.C. Schulz, *Adsorption of paraquat on mesoporous silica modified with titania: Effects of pH, ionic strength and temperature*. Journal of Colloid and Interface Science, 2011. 363(1): p. 355-361.
36. Etcheverry, M., et al., *Montmorillonite-alginate beads: Natural mineral and biopolymers*

- based sorbent of paraquat herbicides*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017. 5(6): p. 5868-5875.
37. Dina Alexandra Martins, M.S., Luís Melo, *Adsorption of paraquat dichloride to kaolin particles and to mixtures of kaolin and hematite particles in aqueous suspensions*. Journal of Water Security, 2015. 1: p. 25-36.
 38. Huang, Y., C. Li, and Z. Lin, *EDTA-Induced Self-Assembly of 3D Graphene and Its Superior Adsorption Ability for Paraquat Using a Teabag*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014. 6(22): p. 19766-19773.
 39. Fernandes, T., et al., *Magnetic Hybrid Nanosorbents for the Uptake of Paraquat from Water*. Nanomaterials, 2017. 7(3).
 40. Lan, S., et al., *Pillar[n]arene-based porous polymers for rapid pollutant removal from water*. Journal of Materials Chemistry A, 2017. 5(6): p. 2514-2518.
 41. Insuwan, W.R., Kunwadee, *Removal of Paraquat from Aqueous Solutions onto Zeolite LTL*. Engineering journal, 2017. 21(2): p. 15-23.
 42. Kumari, P., et al., *Efficient system for encapsulation and removal of paraquat and diquat from aqueous solution: 4-Sulfonatocalix[n]arenes and its magnetite modified nanomaterials*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019. 7(3): p. 103130.
 43. อัจฉราพร ศรีอ่อน. หลักการทำงานของกลีโกลทรรสน์อเล็กตรอนแบบสแกนนิ่ง. 2016.
 44. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society, 1938. 60(2): p. 309-319.
 45. Sing, K.S.W., *Adsorption methods for the characterization of porous materials*. Advances in Colloid and Interface Science, 1998. 76-77: p. 3-11.
 46. ห้องปฏิบัติการสเปคโตรสโคปี. เทคนิครามาน. 2544.
 47. พงศกร จันทรัตน์, เครื่องวัดสมบัติทางแม่เหล็กของวัสดุนาโน 2017, โครงการวิจัยทุนอุดหนุนวิจัยมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์: สถาบันวิจัยและพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
 48. งานพัฒนารูทิก ฝ่ายถ่ายทอดเทคโนโลยี ฯ, *Thermogravimetric Analysis (TGA)*. 2019, ห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ระดับนาโน ศูนย์นาโนและเทคโนโลยีแห่งชาติ
 49. Sing, K., *The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001. 187-188: p. 3-9.
 50. Dai, Y., et al., *Utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: A review*. Chemosphere, 2018. 211: p. 235-253.

51. González-García, P., *Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018. 82: p. 1393-1414.
52. Paul Guin, J., Y.K. Bhardwaj, and L. Varshney, *Radiation grafting: A voyage from bio-waste corn husk to an efficient thermostable adsorbent*. Carbohydrate Polymers, 2018. 183: p. 151-164.
53. Li, Z., et al., *Solvothermal synthesis of nitrogen-doped graphene decorated by superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles and their applications as enhanced synergistic microwave absorbers*. Carbon, 2017. 115: p. 493-502.
54. Mohandoss, M., et al., *Solar mediated reduction of graphene oxide*. RSC Advances, 2017. 7(2): p. 957-963.
55. Martins, A.C., et al., *Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies*. Chemical Engineering Journal, 2015. 260: p. 291-299.
56. Boparai, H.K., M. Joseph, and D.M. O'Carroll, *Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles*. Journal of Hazardous Materials, 2011. 186(1): p. 458-465.
57. Ho, Y.S., et al., *Equilibrium Isotherm Studies for the Sorption of Divalent Metal Ions onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Component Systems*. 2002. 141(1): p. 1-33.
58. Tang, L., et al., *Sustainable efficient adsorbent: Alkali-acid modified magnetic biochar derived from sewage sludge for aqueous organic contaminant removal*. Chemical Engineering Journal, 2018. 336: p. 160-169.
59. Oubagaranadin, J.U.K., N. Sathyamurthy, and Z.V.P. Murthy, *Evaluation of Fuller's earth for the adsorption of mercury from aqueous solutions: A comparative study with activated carbon*. Journal of Hazardous Materials, 2007. 142(1): p. 165-174.
60. Wu, F.-C., R.-L. Tseng, and R.-S. Juang, *Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics*. Chemical Engineering Journal, 2009. 153(1): p. 1-8.
61. Kara, M., et al., *Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite*. Water Research, 2003. 37(1): p. 224-232.

62. Yang, J., M. Yu, and T. Qiu, *Adsorption thermodynamics and kinetics of Cr(VI) on KIP210 resin*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014. 20(2): p. 480-486.



ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	Sakonsupa Damdib
วัน เดือน ปี เกิด	20 December 1994
สถานที่เกิด	Chiangmai
วุฒิการศึกษา	วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY