

การผลิตสารดูดซับจากขวดพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ใช้แล้วเพื่อ
กำจัดโลหะหนักและสารอินทรีย์ในน้ำเสีย

Production of Adsorbent from Post-Consumer
Poly(ethylene terephthalate) Bottles for Removing Heavy Metal
and Organic Substance in Wastewater



RCH

QD

รายงานการวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากงบรายได้ของคณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

081

Pb

06860

ประจำปีงบประมาณ 2553

เลขหมู่

เลขทะเบียน 131214

วันที่เดือนปี 26 ต.ค. 2557

b. 12597119

หัวข้อโครงการวิจัย	การผลิตสารดูดซับจากขวดพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตที่ใช้แล้วเพื่อกำจัดโลหะหนักและสารอินทรีย์ในน้ำเสีย
ชื่อหัวหน้าโครงการวิจัย	ดร.อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล
หน่วยงานที่สังกัด	สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ทุนอุดหนุนการวิจัย	งบประมาณเงินรายได้ คณะวิทยาศาสตร์ ประจำปีงบประมาณ 2553
จำนวนเงิน	50,000 บาท

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการเตรียมตัวดูดซับจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของขวดพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตที่ใช้แล้วด้วยกรดไนตริก เพื่อนำมาดูดซับโครเมียม(+6) และสีย้อมคองโก้เรดในน้ำเสีย การไฮโดรไลซิสขวดพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตจะดำเนินไปโดยแปรเปลี่ยนความเข้มข้นของสารละลายกรดไนตริก (6 8 10 และ 12 โมลต่อลิตร) และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (6 8 10 และ 12 ชั่วโมง) ที่อุณหภูมิรีฟลักซ์ ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจะถูกวิเคราะห์เอกลักษณ์ทางเคมีด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรด สเปกโตรสโคปี ลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ปริมาณหมู่กรดและเลขไอโอติน

จากผลการทดลองพบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลายกรดไนตริกมากขึ้นและเวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้น จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นกรดเทรฟทาติก และผลิตภัณฑ์รองคือ PET ที่เหลือ ซึ่งมีลักษณะพื้นผิวเป็นรูพรุนแตก และเกิดหมู่ฟังก์ชันของกรดคาร์บอกซิลิกขึ้น จากการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับ พบว่าร้อยละของการดูดซับโครเมียม (+6) เพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของกรดไนตริกและเวลาที่ใช้ในการเตรียมตัวดูดซับ เนื่องจากเมื่อความเข้มข้นของกรดไนตริกที่ใช้มากขึ้นพื้นผิวของPETจะถูกไฮโดรไลซิสมากขึ้น ตัวดูดซับ PET ที่ได้จะมีขนาดเล็กกลง มีพื้นที่ผิวมากขึ้น และจะมีบริเวณที่ใช้ดูดซับซึ่งอยู่ที่บริเวณหมู่ฟังก์ชันที่เป็นกรดมากขึ้น ทำให้มีความสามารถในการดูดซับเพิ่มมากขึ้น PET เมื่อนำมาศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมคองโก้เรด โดยแปรเปลี่ยนค่าพีเอชของน้ำทิ้ง และความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมคองโก้เรด จากการทดลองพบว่าสถานะที่สีย้อมคองโก้เรดถูกดูดซับได้มากที่สุด คือพีเอชของน้ำทิ้งเป็น 2 ความเข้มข้นของสีย้อมคองโก้เรด 75 มิลลิกรัมต่อลิตร เมื่อใช้ตัวดูดซับ PET ที่เตรียมจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสด้วยความเข้มข้นกรดไนตริก 10 โมลต่อลิตร เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

คำสำคัญ : พอลิเอทิลีนเทรฟทาเลต ตัวดูดซับ โครเมียม(+6) คองโก้เรด ไฮโดรไลซิส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น เมื่อผู้ใช้เห็นใบใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Research Title	Production of Adsorbent from Post-Consumer Poly(ethylene terephthalate) Bottles for Removing Heavy Metal and Organic Substance in Wastewater
Researcher	Dr.Amnat Permsubscul
Office	Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang
Financial Supported	Revenue of the Faculty in the Fiscal Year 2010
Budget	25,000 Bath

ABSTRACT

In this research, the surface hydrolysis of postconsumer polyethylene terephthalate (PET) was used to produce an ion exchange material to adsorb Chromium(+6) and congo red dye contaminants from water. The parameters effect in this reaction are the concentration of nitric acid (6 , 8 , 10 and 12 mol/dm³) and reaction time (6 , 8 , 10 and 12 hours). The PET surface hydrolyses were carried out in acid media under reflux producing surface carboxylic acid sites (-COOH) characterized by UV-Visible spectrophotometer and FT-IR spectrophotometer. The unreacted Poly(ethylene terephthalate) was investigated the morphology and surface characteristic by Scanning Electron Microscope (SEM), acid sites analysis and Iodine number analysis.

The product from hydrolysis reaction consist of terephthalic acid as major product and the minor is the PET adsorbent. SEM analyses suggest that the acid sites are likely located at the cracks and defects produced on the PET surface by acid hydrolysis. The adsorption of Chromium(+6) as a model of heavy metal and acid sites analysis and Iodine number analysis showed high adsorption capacities for the HNO₃-hydrolyzed PET, at concentration 10 mol L⁻¹, 6 hours. The investigation of the influencing parameters, namely pH of wastewater and initial concentration of congo red dye, on the adsorption efficiency were investigated. The maximum adsorption of congo red was found to be 73.02% at pH 2 and concentration of congo red dye 75 mg/L

Keyword : Polyethylene terephthalate, Absorbent, Chromium(+6), Congo Red, Hydrolysis

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูป.....	ซ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการพิเศษ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	3
1.3 ขอบเขตการวิจัย.....	3
1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ.....	5
2.1. พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต.....	5
2.1.1 สารตั้งต้นในการผลิตพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรต.....	5
2.1.2 พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรต.....	7
2.1.3. สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์.....	9
2.2 ทฤษฎีพื้นฐานของการแตกสลายพันธะเอสเทอร์ด้วยตัวทำละลาย (Solvolysis).....	12
2.2.1 เมทานอลไอโซซิส.....	13
2.2.2 ไกลโคไลซิส.....	14
2.2.3 ไฮโดรไลซิส.....	15
2.2.4 อะมิโนไลซิส.....	16
2.3 กระบวนการดูดซับ.....	17
2.3.1 ลักษณะการดูดซับ.....	17
2.3.2 กลไกการดูดซับและอัตราการเคลื่อนย้ายโมเลกุล.....	18
2.3.3 ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการดูดซับ.....	20

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.4 โครเมียม.....	21
2.4.1 ลักษณะทางกายภาพของโครเมียม.....	21
2.4.2 อันตรายที่เกิดจากโครเมียม.....	22
2.5 สีย้อม.....	23
2.4.1 ลักษณะทางกายภาพของสีย้อม.....	23
2.4.2 อันตรายที่เกิดจากสีย้อม.....	30
บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย.....	33
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	33
3.2 สารเคมี.....	34
3.3 การทดลอง.....	34
3.3.1 การเตรียมตัวดูดซับจากจากขวด PET ที่ใช้แล้วด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสใน สารละลายกรด.....	35
3.3.2 การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับ โครเมียม(+6)ของตัวดูดซับที่เตรียมที่เตรียม จากพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ผ่านการไฮโดรไลซิส.....	36
3.3.3 การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมคองโก้เรดของตัวดูดซับที่เตรียมที่เตรียม จากพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ผ่านการไฮโดรไลซิส.....	38
3.3.4 การทดสอบสมบัติทางเคมีของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยา.....	40
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัย.....	43
4.1 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตด้วยกรดไนตริก.....	43
4.1.1 ผลของความเข้มข้นกรดไนตริก.....	44
4.1.2 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา.....	47
4.2 การศึกษาการดูดซับโครเมียม(+6)ในน้ำเสียสังเคราะห์โดยใช้พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ เหลือจากการไฮโดรไลซิสเป็นตัวดูดซับ.....	50
4.2.1 ผลของความเข้มข้นของกรดไนตริกและเวลาที่ใช้ในการไฮโดรไลซิส.....	50
4.2.2 ผลของเวลาในการดูดซับที่มีต่อร้อยละการกำจัด โครเมียม(+6).....	53
4.2.3 การหาเลขไอโอดีน (Iodine Number).....	54

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.2.4 การหาหมู่กรด (Acid Site) บนพื้นผิวของตัวดูดซับ PET.....	56
4.3 การศึกษาการดูดซับสีย้อมคองโกเร็ดในน้ำเสียสังเคราะห์โดยใช้พอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตที่ผลิตจากการไฮโดรไลซิสเป็นตัวดูดซับ.....	58
4.4 การวิเคราะห์กรดเทรฟทาติกและพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตที่ผลิตจากปฏิกิริยา.....	61
4.3.1 การศึกษาสัณฐานวิทยา (Morphology).....	61
4.3.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวดูดซับ PET และกรดเทรฟทาติก ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR).....	64
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	71
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	71
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	72
เอกสารอ้างอิง.....	73
ภาคผนวก.....	76
ภาคผนวก ก.....	76
ภาคผนวก ข.....	79
ภาคผนวก ค.....	80
ภาคผนวก ง.....	82

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1	สมบัติทางความร้อนของพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลต..... 10
ตารางที่ 2.2	สมบัติเชิงกลของพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลต..... 10
ตารางที่ 2.3	ความสามารถในการซึมผ่านฟิล์ม PET (หนา 1 มิลลิเมตร) ของน้ำและอากาศ..... 11
ตารางที่ 3.1	สภาวะที่ใช้ในการศึกษาผลของความเข้มข้นสารละลาย HNO_3 และเวลาของ ปฏิกิริยาที่มีต่อปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ PET..... 36
ตารางที่ 3.2	สภาวะที่ใช้ในการศึกษาผลของ pH ของสารละลายสีย้อมชนิด congo red ที่มีต่อ การดูดซับด้วยตัวดูดซับ PET..... 39
ตารางที่ 3.3	สภาวะที่ใช้ในการศึกษาผลของความเข้มข้นสีย้อมชนิด congo red ที่มีต่อการดูด ซับด้วยตัวดูดซับ PET..... 40
ตารางที่ 3.4	การทดสอบสมบัติทางเคมีของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยา..... 40
ตารางที่ 4.1	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ PET และผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่สภาวะการไฮโดรไลซิส ต่างๆ..... 44
ตารางที่ ค-1	แสดงค่าการดูดกลืนแสงที่ความเข้มข้นของสีย้อมคองโกเรดต่างๆ..... 80

สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1 แผนภาพกระบวนการผลิต PET ในอุตสาหกรรม.....	9
รูปที่ 2.2 ขั้นตอนการเคลื่อนย้ายโมเลกุลของสารดูดซับมายังตัวดูดซับ.....	19
รูปที่ 2.3 แสดงโครงสร้างของสี่ไคเร็กทีสต่างๆ.....	24
รูปที่ 2.4 แสดงโครงสร้างของสี่แอสิด.....	25
รูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างของสี่รีแอกทีฟ.....	26
รูปที่ 2.6 แสดงโครงสร้างของสี่เบสิคชนิดต่างๆ.....	27
รูปที่ 2.7 แสดงโครงสร้างของสี่คิสเพอร์ส.....	27
รูปที่ 2.8 แสดงโครงสร้างของสี่อะโซอิก.....	28
รูปที่ 2.9 แสดงโครงสร้างของสี่วัต.....	29
รูปที่ 2.10 แสดงโครงสร้างของสี่แอสีเนียนบลู.....	29
รูปที่ 4.1 ผลของความเข้มข้นของกรดไนตริกที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ PET ที่เวลาของ ปฏิกิริยาต่างๆ.....	45
รูปที่ 4.2 ผลของความเข้มข้นของกรดไนตริกที่มีต่อร้อยละของ PET ที่เหลืออยู่ ที่เวลาของปฏิกิริยา ต่างๆ.....	45
รูปที่ 4.3 ผลของความเข้มข้นของกรดไนตริกที่มีต่อร้อยละของกรดเทรฟทาลิกที่เวลาของปฏิกิริยา ต่างๆ.....	46
รูปที่ 4.4 การกระจายผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ PET สำหรับเวลาไฮโดรไลซิส 6 ชั่วโมง และความเข้มข้นของกรดไนตริก ในช่วง 4 ถึง 12 โมลาร์.....	46
รูปที่ 4.5 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละของ PET ที่ถูกทำปฏิกิริยา ที่ความเข้มข้นต่างๆของ กรดไนตริก.....	48
รูปที่ 4.6 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อน้ำหนักของกรดเทรฟทาลิก ที่ความเข้มข้นต่างๆ ของ กรดไนตริก.....	48
รูปที่ 4.7 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละของ PET ที่เหลืออยู่ ที่ความเข้มข้นต่างๆ ของกรด ไนตริก.....	49

สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 4.8 ร้อยละการดูดซับโครเมียม (+6) ในน้ำเสียสังเคราะห์ โดยใช้ PET ที่เหลือจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ด้วยกรดไนตริกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เป็นตัวดูดซับ.....50

รูปที่ 4.9 ผลของเวลาไฮโดรไลซิส ที่มีผลต่อ %การดูดซับโครเมียม (+6) ในน้ำเสียสังเคราะห์ โดยใช้ PET ที่เหลือจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่เวลาไฮโดรไลซิสต่างๆ เป็นตัวดูดซับ.....51

รูปที่ 4.10 แผนภาพการกระจายสปีชีส์ของโครเมียมที่ pH ต่างๆ.....52

รูปที่ 4.11 แผนภาพแสดงกลไกการดูดซับ.....52

รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการดูดซับกับเปอร์เซ็นต์การดูดซับโครเมียม(+6)โดยใช้ตัวดูดซับ PET ที่เตรียมจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส 2 สภาวะ.....53

รูปที่ 4.13 เลขไอโอดีนของตัวดูดซับ PET ที่เตรียมจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสโดยใช้ความเข้มข้นสารละลายกรดไนตริกเข้มข้นต่างๆ และเวลาไฮโดรไลซิส 6 ชั่วโมง.....55

รูปที่ 4.14 เลขไอโอดีนของตัวดูดซับ PET ที่เตรียมจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสโดยใช้เวลาของปฏิกิริยาต่างๆ และใช้ความเข้มข้นกรดไนตริก 10 โมลาร์.....55

รูปที่ 4.15 ปริมาณหมู่กรดของตัวดูดซับ PET ที่เตรียมจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสโดยใช้ความเข้มข้นสารละลายกรดไนตริกที่ความเข้มข้นต่างๆ และเวลาไฮโดรไลซิส 6 ชั่วโมง.....56

รูปที่ 4.16 ปริมาณหมู่กรดของตัวดูดซับ PET ที่เตรียมจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสโดยใช้เวลาของปฏิกิริยาต่างๆ และใช้ความเข้มข้นกรดไนตริก 10 โมลาร์.....57

รูปที่ 4.17 ร้อยละการดูดซับสี่อ้อมของไค้เรดในน้ำเสียสังเคราะห์ความเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสภาวะค่า pH ต่างๆ โดยใช้ตัวดูดซับ PET จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ที่ความเข้มข้นกรดไนตริก 10 โมลาร์ ที่เวลา 6 ชั่วโมง.....58

รูปที่ 4.18 ร้อยละการดูดซับสี่อ้อมของไค้เรดในน้ำเสียสังเคราะห์โดยใช้ตัวดูดซับ PET จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ที่ความเข้มข้นกรดไนตริก 10 โมลาร์ ที่เวลา 6 ชั่วโมง.....60

สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 4.19 สัณฐานวิทยาของพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตที่ผ่านการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (ก) ก่อนทำปฏิกิริยาที่ก้ำกัวยาย 5,000 เท่า (ข) ใช้กรดไนตริก 12 โมลาร์ เวลา 6 ชั่วโมงที่ก้ำกัวยาย 5,000 เท่า (ค) ใช้กรดไนตริก 12 โมลาร์ เวลา 10 ชั่วโมงที่ก้ำกัวยาย 5,000 เท่า (ง) ใช้กรดไนตริก 12 โมลาร์ เวลา 12 ชั่วโมงที่ก้ำกัวยาย 5,000 เท่า.....62

รูปที่ 4.20 สัณฐานวิทยาของพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตที่ผ่านการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่ความเข้มข้นกรดไนตริกต่างๆ กัน โดยใช้เวลาไฮโดรไลซิส 6 ชั่วโมง ที่ก้ำกัวยาย 5000 เท่า(ก) ใช้กรดไนตริกความเข้มข้น 6 โมลาร์ (ข) ใช้กรดไนตริกความเข้มข้น 8 โมลาร์ (ค) ใช้กรดไนตริกความเข้มข้น 10 โมลาร์63

รูปที่ 4.21 FT-IR สเปกตรัมของกรดเทรฟทาλικบริสุทธิ์.....65

รูปที่ 4.22 FT-IR สเปกตรัมของกรดเทรฟทาλικที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ PET.....66

รูปที่ 4.23 FT-IR สเปกตรัมของขวด PET ที่ยังไม่ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส.....67

รูปที่ 4.24 FT-IR สเปกตรัมของตัวดูดซับ PETที่เตรียมจากการไฮโดรไลซิสด้วยกรดไนตริกความเข้มข้น 10 โมลาร์ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....68

รูปที่ 4.25 FT-IR สเปกตรัมของตัวดูดซับ PETที่เตรียมจากการไฮโดรไลซิสด้วยกรดไนตริกความเข้มข้น 10 โมลาร์ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง.....69

รูปที่ 4.26 FT-IR สเปกตรัมของตัวดูดซับ PETที่เตรียมจากการไฮโดรไลซิสด้วยกรดไนตริกความเข้มข้น 10 โมลาร์ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง.....69

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการวิจัย

ในปัจจุบันนี้ ปริมาณขยะที่มาจากแหล่งชุมชนได้เพิ่มขึ้นอย่างมาก โดยประกอบด้วยขยะที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ 50% เศษอาหาร เศษผัก ใบไม้ 20% และขยะที่ต้องฝังกลบที่ต้องกำจัด 30% และตลาดในเอเชียมีความต้องการวัตถุดิบจากขยะที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ก็อีกมาก โดยในประเทศมีวัตถุดิบจากขยะที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ที่ใช้ในการผลิตไม่ถึง 30% และอีก 70% ยังต้องนำเข้าจากต่างประเทศ ซึ่งต้องสูญเสียเงินตราเพื่อซื้อหามาจากต่างประเทศปีละเป็นแสนล้านบาท ทั้งนี้ในประเทศเองมีวัตถุดิบอีกมาก แต่กลับถูกเอาไปทิ้ง ฝังกลบปะปนอยู่กับกองขยะ โดยขยะที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้แบ่งเป็น 4 ประเภทใหญ่ๆ คือ กระดาษ โลหะ พลาสติกและขวดแก้ว แต่พลาสติกเป็นวัสดุที่ย่อยสลายได้ยากและพลาสติกส่วนใหญ่กำเนิดมาจากน้ำมันปิโตรเลียม ซึ่งเป็นทรัพยากรธรรมชาติที่ใช้แล้วหมดไป ดังนั้น กระบวนการรีไซเคิลพลาสติกจึงเป็นแนวทางหนึ่งในการลดปัญหาขยะพลาสติก การลดปริมาณการใช้ น้ำมันปิโตรเลียมและการหมุนเวียนนำทรัพยากรทางปิโตรเลียมกลับมาใช้ให้คุ้มค่า พอลิเมอร์เป็นวัสดุที่ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลาย ตัวอย่างเช่น พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (Polyethylene terephthalate, PET) ซึ่งเป็นวัสดุพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรม เพราะเป็นเทอร์โมพลาสติกที่มีสมบัติที่ดี ได้แก่ มีความแข็งแรงสูง มีความเหนียวและใส รวมทั้งมีความสามารถในการต้านทานการซึมผ่านของแก๊สคาร์บอน ไดออกไซด์ ออกซิเจนและไอน้ำ ด้วยคุณสมบัติที่กล่าวมานี้ทำให้PETถูกนำมาใช้เป็นเส้นใย ฟิล์ม ขวดน้ำดื่มและภาชนะบรรจุอาหาร

ปริมาณการใช้ขวด PET เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ซึ่งก่อให้เกิดปัญหาขยะจาก PET ซึ่งเป็นปัญหาที่แก้ไขได้ยาก กระบวนการทางเคมีในการนำขวดPETกลับมาใช้ใหม่ ได้แก่ เมทาโนไลซิส (methanolysis) ไกลโคไลซิส (glycolysis) ไฮโดรไลซิส (hydrolysis) และ อะมิโนไลซิส (aminolysis) ในกระบวนการเมทาโนไลซิสและไกลโคไลซิส PETจะถูกเปลี่ยนเป็นไดเมทิลเทเรฟทาเลต (Dimethyl terephthalate, DMT) กรดเทเรฟทาติก (Terephthalic acid, TPA) และเอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol, EG) โดย DMT และ TPA เป็นสารตั้งต้นในการนำมาผลิตเป็นPETได้ [1-3] นอกจากนี้ขวด PET ยังสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้โดยผลิตเป็นสารดูดซับประเภทถ่านกัมมันต์ ซึ่งสามารถนำไปใช้กำจัดโลหะหนักและสารอินทรีย์ในน้ำทิ้งได้ การนำPETที่ใช้แล้วมาผลิตเป็นสารดูดซับนี้เป็นการช่วยลดปัญหามลพิษทางน้ำ ช่วยประหยัดทรัพยากรและช่วยเหลือในทางเศรษฐกิจ

โดยทั่วไปแล้ว ถ่านกัมมันต์จะผลิตจากวัสดุเหลือทิ้งต่างๆ เช่น ขี้เลื่อย แกลบ และขวดพลาสติก กระบวนการผลิตถ่านกัมมันต์ทั่วไปมักจะนำวัสดุเหลือทิ้งเหล่านี้ไปผ่านกระบวนการคาร์บอนในเซชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับใช้ภายในเท่านั้น เมื่อผู้ใดเห็นใบนี้หรือใบอื่นใดในเอกสารนี้ ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาการเตรียมสารดูดซับจากขวดPET ที่ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสด้วยสารละลายกรดไนตริก
2. เพื่อศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ที่มีต่อคุณลักษณะของสารดูดซับที่ผลิตจากขวดPETที่ใช้แล้ว ตัวแปรเหล่านั้น ได้แก่ ความเข้มข้นสารละลายกรดไนตริก และเวลาของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส
3. เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการดูดซับของสารดูดซับที่ผลิตจากขวดPETที่ใช้แล้ว ที่มีต่อการดูดซับโลหะหนักคือ โครเมียม (+6) และสารอินทรีย์คือสีย้อมคองโก้เรดในน้ำทิ้งสังเคราะห์

1.3 ขอบเขตการวิจัย

1. ศึกษาตัวแปรที่มีผลกระทบต่อคุณลักษณะของสารดูดซับที่ผลิตจากขวดPET เช่น พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน ปริมาณของหมู่กรดบนพื้นผิว และปริมาณของสารดูดซับที่ผลิตได้ ตัวแปรที่ทำการศึกษา ได้แก่
 - 1.1 ความเข้มข้นของสารละลายไนตริก ศึกษาที่ความเข้มข้น 6 8 10 และ 12 โมลต่อลิตร
 - 1.2 เวลาในการไฮโดรไลซิส ศึกษาที่เวลา 2 4 และ 6 ชั่วโมง
2. ศึกษาประสิทธิภาพของสารดูดซับที่ผลิตได้ต่อการดูดซับโลหะหนักในน้ำทิ้งสังเคราะห์ โดยโลหะหนักที่ทำการศึกษาคือ โครเมียม (+6) ปริมาณของสารดูดซับเป็น 1 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่อปริมาตรน้ำทิ้ง ค่าพีเอช (pH) ของน้ำทิ้งเป็น 3 และเวลาในการดูดซับ 4 ชั่วโมง และสารอินทรีย์ที่ทำการศึกษาคือ สีย้อมคองโก้เรด ที่ค่า pH ของน้ำทิ้ง ในช่วง 2-5 และความเข้มข้นสีย้อม 25-100 mg/L
3. วิเคราะห์คุณสมบัติและคุณลักษณะของสารดูดซับที่ผลิตได้จากขวดPETที่ใช้แล้ว
 - 3.1 วิเคราะห์ปริมาณของหมู่กรดบนผิวสารดูดซับด้วยการไทเทรตกับสารละลายเบส
 - 3.2 วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนผิวสารดูดซับ โดยใช้เครื่อง Fourier-Transform-Infrared Spectrophotometer (FT-IR)
 - 3.3 วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของสารดูดซับ โดยใช้เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM)
 - 3.4 วิเคราะห์พื้นที่ผิวโดยรวมด้วยวิธีการหาค่าเลขไอโอดีน (Iodine Number)

1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถผลิตสารดูดซับที่สามารถใช้ในการกำจัดโลหะหนักและสารอินทรีย์ในน้ำทิ้ง จากขวด PET ที่ใช้แล้ว ซึ่งเป็นวัสดุเหลือทิ้งที่หาได้ง่ายและราคาถูก ทั้งยังเป็นการเพิ่มมูลค่าของวัสดุที่ใช้แล้วอีกด้วย

2. ทราบถึงตัวแปรที่มีผลกระทบต่อคุณสมบัติของสารดูดซับและสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตสารดูดซับจากขวด PET โดยใช้ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส เพื่อประโยชน์ในการนำไปประยุกต์ในด้านอุตสาหกรรมต่อไป

3. ทราบถึงความสามารถในการกำจัดโลหะหนักชนิดโครเมียม (+6) และสีย้อมคองโก้ไรดในน้ำทิ้งสังเคราะห์ โดยการดูดซับด้วยสารดูดซับที่ผลิตจากขวด PET ที่ใช้แล้ว เพื่อเป็นข้อมูลพื้นฐานในการประยุกต์ใช้ทางด้านสิ่งแวดล้อม



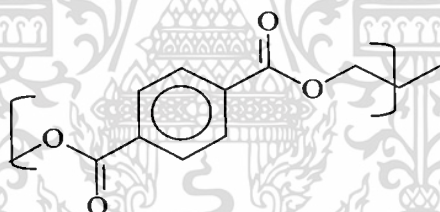
บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการ

บทนี้จะอธิบายถึงทฤษฎีที่เป็นพื้นฐานในการทดลองนี้ โดยจะเป็นข้อมูลเกี่ยวกับPET ทฤษฎีพื้นฐานของการแตกสลายพันธะเอสเทอร์ด้วยตัวทำละลาย การดูดซับและตัวดูดซับ และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ซึ่งจะแสดงไว้ในหัวข้อ 2.1 ถึง 2.6 ต่อไป

2.1. พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต [7]

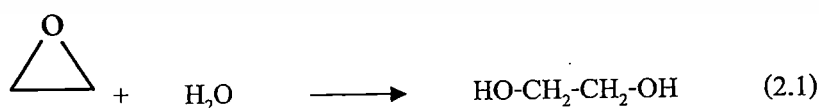
ในปี 1929 Corrothers of E.L. du punt de Nemours and Co (USA) ได้ทำการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ที่ได้จากกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน ซึ่งพอลิเอสเทอร์ที่ได้จะเป็นอะดิฟาทิกสายโซ่ตรงอิมิตัว ซึ่งมีจุดหลอมเหลวต่ำและละลายได้ง่ายในตัวทำละลายอินทรีย์ เกิดไฮโดรไลซิสได้ง่าย ไม่มีสมบัติของเส้นใย ต่อมาในปี 1941 Whinfield และ Dicksion แห่งบริษัท The Calico Printers Association Ltd ของประเทศอังกฤษได้ทำการสังเคราะห์อะโรมาติกพอลิเอสเทอร์ซึ่งก็คือ PET ซึ่งมีสมบัติเป็นเส้นใยและฟิล์มที่ดี ดังนั้นต่อมาจึงใช้PETเป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตเส้นใย สูตรโครงสร้างของPET แสดงดังรูป



2.1.1.สารตั้งต้นในการผลิตพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต

(ก) เอทิลีน ไกลคอล (Ethylene glycol)

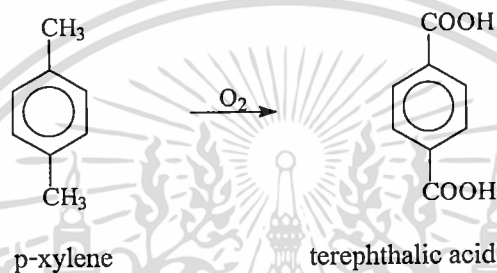
เอทิลีน ไกลคอลเตรียมได้จากปฏิกิริยาไฮเดรชัน (Hydration) ของเอทิลีนออกไซด์ (Ethylene oxide) เอทิลีน ไกลคอลเป็นของเหลวไม่มีสี จุดเดือด 197 องศาเซลเซียส



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

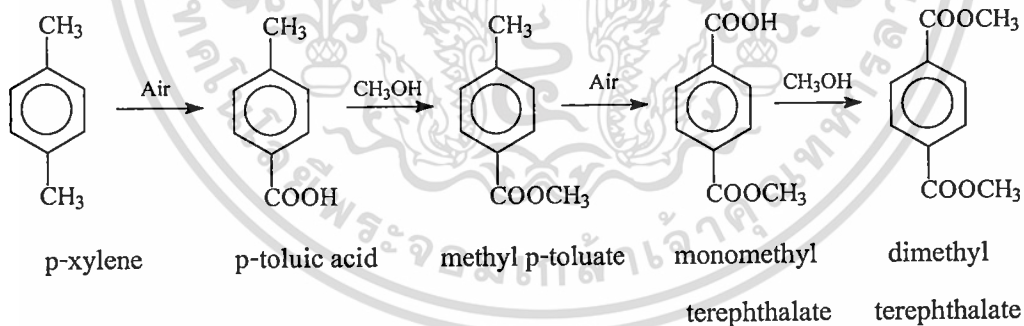
(ข) กรดเทรฟทาลิก (Terephthalic acid)

กรดเทรฟทาลิกเตรียมได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) ของพาราไซลีน (p-xylene) ในสถานะของเหลวโดยใช้อากาศผ่านเข้าไปในสารละลายของพาราไซลีนในกรดอะซิติก (Acetic acid) ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และ 2 MPa ในระบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบไปด้วยเกลือโคบอลต์ หรือเกลือแมงกานีส และไอออนของโบรมไนด์ (Bromide ions) กรด TPA ที่ได้จะมีสิ่งเจือปนอยู่เพียงเล็กน้อย (ส่วนใหญ่เป็น p-carboxybenzaldehyde) ซึ่งสามารถกำจัดออกได้ กรดที่ได้จะละลายน้ำที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และ 5 MPa (50 atm) จากนั้นทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจน ซึ่งจะเปลี่ยนอัลดีไฮด์เป็น p-toluic acid ตกผลึกออกมา



(ค) ไดเมทิลเทรฟทาเรต (Dimethyl terephthalate)

ในหลายกระบวนการได้เตรียมไดเมทิลเทรฟทาเรตจากพาราไซลีน ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้



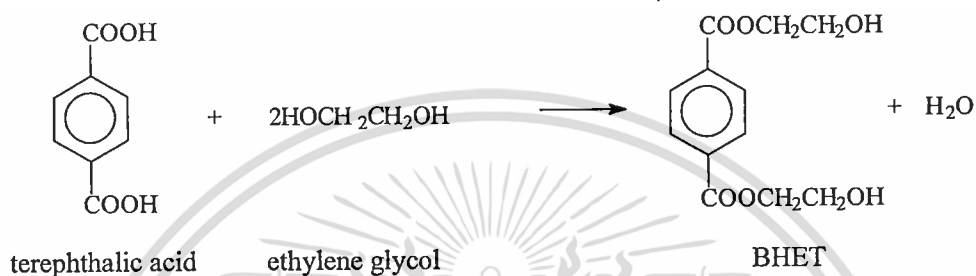
ปฏิกิริยาออกซิเดชันของพาราไซลีน ทำในสถานะของเหลวที่ 170 องศาเซลเซียส ($^{\circ}C$) และ 15 MPa (15 atm) ในระบบที่มี Cobalt acetate หรือ naphthenate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

DMT อาจผลิตได้จากการทำเอสเทอร์ริฟิเคชัน (Esterification) ของ TPA ที่ $150^{\circ}C$ โดย DMT ที่ได้จะมีลักษณะเป็นของแข็ง จุดหลอมเหลวที่อุณหภูมิ $142^{\circ}C$

2.1.2 พอลิเอไมโรเซชัน

จากที่กล่าวมาข้างต้น PETอาจเตรียมได้จาก TPA หรือ DMT โดยปฏิกิริยาพอลิเอไมโรเซชัน แบ่งเป็น 2 ขั้นตอนคือ

ขั้นที่1 สำหรับกระบวนการที่ใช้TPAเป็นสารตั้งต้น (Acid-based process) จะเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่าง TPA กับ EG ที่มากเกินไปจะได้ bis(2-hydroxyethyl terephthalate) หรือเรียกโดยย่อว่า BHET



จากนั้น BHET ที่ได้จะเกิดเป็น Hexamer ซึ่งมีสูตรทั่วไปดังนี้



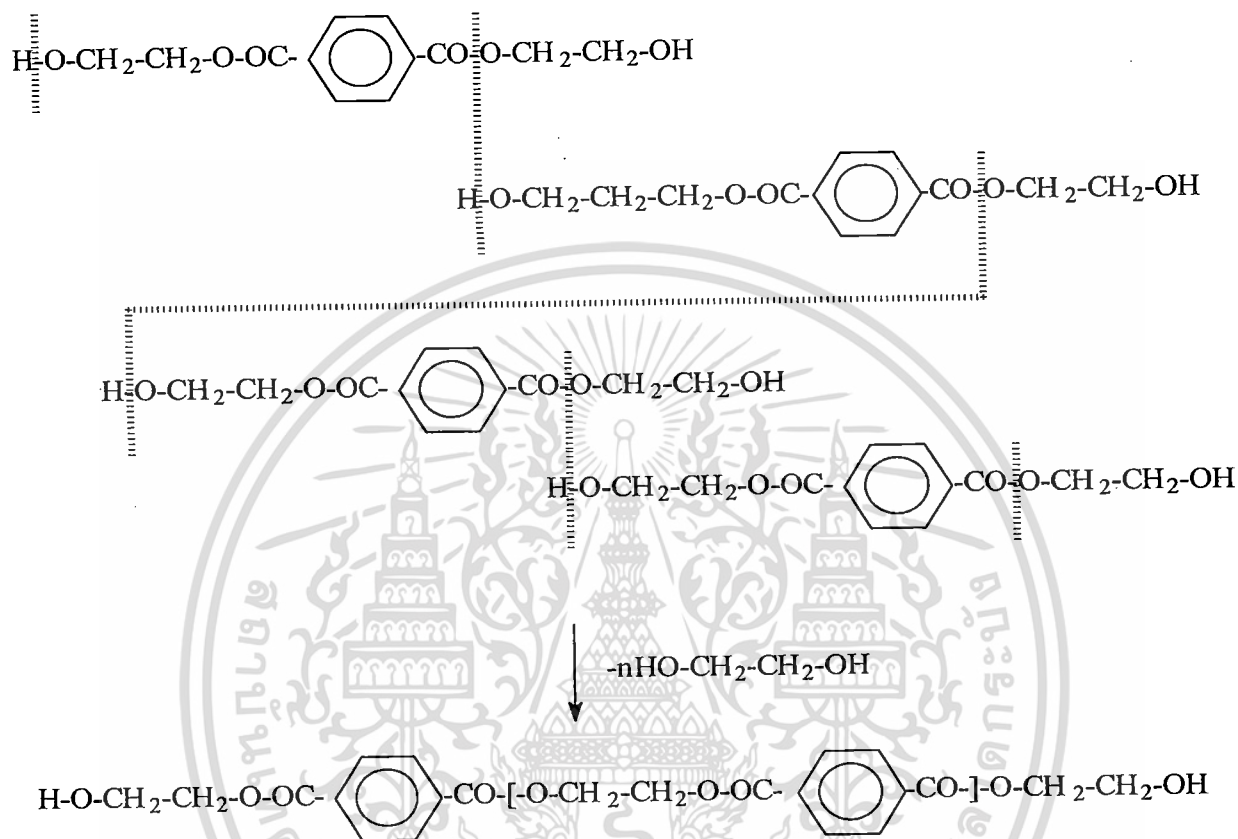
TPA จะถูกทำปฏิกิริยากับเอทิลีนไกลคอลที่มากเกินไป (1:1.5 โมลาร์) ที่ 250 °C และ 0.4 MPa และน้ำจะถูกแยกออกไปอย่างต่อเนื่องในระหว่างปฏิกิริยา

ในกระบวนการที่ใช้ DMT เป็นสารตั้งต้น (Ester-based process) จะเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ (Ester interchange) ได้ผลิตภัณฑ์เป็น BHET ดังนี้



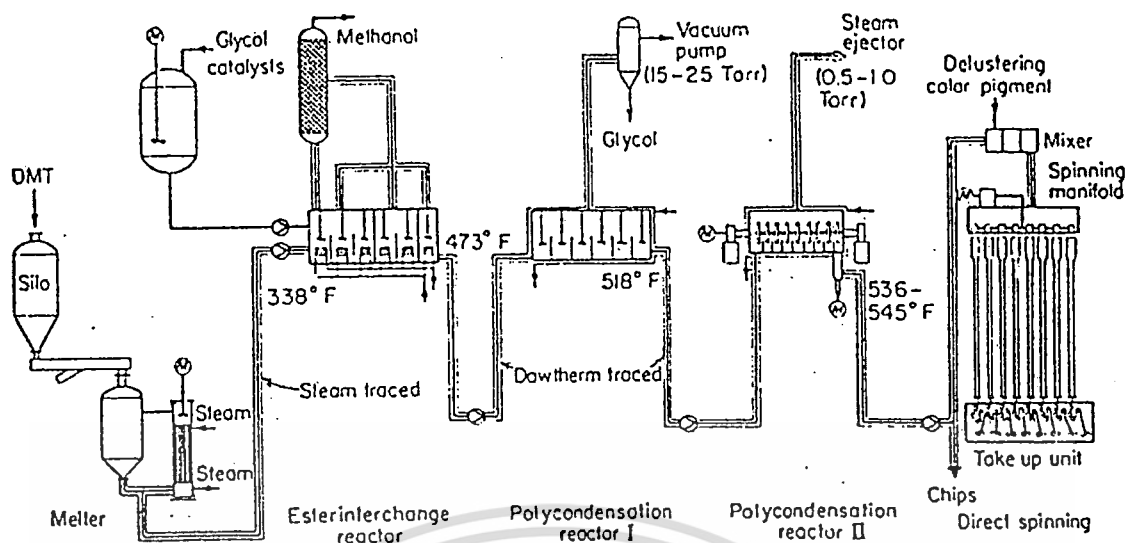
DMT จะถูกผสมกับเอทิลีนไกลคอลที่มากเกินไป (1:2.2 โมลาร์) ภายใต้ความดันบรรยากาศ ในสภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา (ส่วนมากใช้ manganese acetate) เมทานอลจะถูกแยกออกจากปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่อง

ขั้นที่ 2 เป็นการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน โดยเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ระหว่าง BHET ซึ่งเป็นทั้งเอสเทอร์และแอลกอฮอล์ จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น PET ภายใต้สภาวะการเกิดปฏิกิริยา EG จะถูกแยกออกจากระบบอย่างต่อเนื่อง ซึ่งจะเป็นการเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลของ PET



BHET จะถูกให้ความร้อนที่ 290 °C ในระบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น antimony trioxide เมื่อความดันต่ำประมาณ 0.1 kPa (1 mmHg) EG จะถูกกั้นออกจากปฏิกิริยา การพอลิเมอไรเซชันจะดำเนินการต่อไป จนกระทั่งน้ำหนักโมเลกุลถึงระดับที่ต้องการ (20,000 สำหรับเส้นใยและฟิล์ม 30,000 สำหรับ molding material)

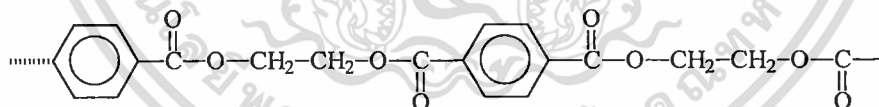
เมื่อทำการเปรียบเทียบกับ ester - based process แล้ว acid - based process จะลดค่าใช้จ่ายในการใช้และการนำเมทานอลกลับมาใช้ใหม่ และยังให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่สูงกว่าด้วย แต่ในทางตรงกันข้าม ester - based process นั้นเป็นกระบวนการที่ทำได้ง่ายกว่า ในรูปที่ 2.1 แสดงถึงกระบวนการผลิต PET ในอุตสาหกรรม



รูปที่ 2.1 แผนภาพกระบวนการผลิต PET ในอุตสาหกรรม [8]

2.1.3 สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์ [9]

PET เป็นพอลิเมอร์ที่มีแข็งแรง ไม่มีสี ประกอบด้วยส่วนบริเวณที่เป็นผลึกและส่วนที่เป็นอสัณฐาน ซึ่งจะมีส่วนไหนมากกว่านั้นขึ้นอยู่กับวิธีการที่ใช้เตรียม PET โมเลกุลมีรูปร่างแบบ Rectilinear คือระยะของวงแหวนเบนซีนจะขนานกัน ส่วนหมู่ $-COO-$ จะอยู่คนละระยะกับวงแหวนเบนซีน 12 องศา และ EG จะอยู่ห่างจากระยะของวงแหวนเบนซีน 20 องศา Wars [9] ได้แสดงรูปแบบของ PET ที่เป็นผลึก โดยหมู่ $-OCH_2-CH_2-O-$ จะจัดเรียงตัวแบบ Trans-configuration



2.1.3.1 สมบัติทางกายภาพ

โดยทั่วไป PET มีความถ่วงจำเพาะ 1.38 และเป็นพอลิเมอร์ที่มีส่วนที่เป็นผลึกอยู่มาก แต่ถ้าให้ความเย็นอย่างรวดเร็วแก่ PET ที่หลอมเหลว จะทำให้เกิดความเป็นอสัณฐานทั้งหมด โดยมีความถ่วงจำเพาะ 1.33 ถ้า PET เป็นผลึกอย่างสมบูรณ์ จะมีความถ่วงจำเพาะ 1.455 นอกจากนี้ PET ยังมีลักษณะโปร่งใส มีอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ประมาณ 80°C

PET เป็นสารไม่ชอบน้ำ (Non-hydrophilic) โดยเมื่อนำไปจุ่มในน้ำที่ 25°C เป็นเวลา 1 สัปดาห์ PET จะดูดน้ำได้น้อยกว่า 0.5 % ของปริมาณน้ำทั้งหมด โดยที่สมบัติเชิงกลยังคงเหมือนเดิม

2.1.3.2 สมบัติทางความร้อน

จุดหลอมเหลวของPET อยู่ที่ 255 °C และ Zero strength ของPET อยู่ที่ 248 °C (Zero strength หมายถึง อุณหภูมิที่ฟิล์มของPET สามารถต้านทานต่อแรง 1.4 kg/cm³ เป็นเวลา 5 วินาทีได้) โดยแสดงสมบัติทางความร้อนอย่างอื่นไว้ในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางความร้อนของPET [9]

คุณสมบัติ	ค่าที่วัดได้
จุดหลอมเหลว (องศาเซลเซียส)	265
จุดเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (องศาเซลเซียส)	80
ค่าความร้อนจำเพาะ (cal / g-degree) ที่ 25 °C	0.315
ค่าความร้อนจำเพาะ (cal / g-degree) ที่ 200 °C	0.476
ความสามารถในการนำความร้อน (cal / cm.sec.degree)	3.63 x 10 ⁻⁴
Zero strength (องศาเซลเซียส)	248

2.1.3.3 สมบัติเชิงกล

PET ที่อยู่ในรูปของฟิล์ม หรือเส้นใย ชิ้นงานจะมีความแข็งแรงสูง ดังแสดงในตารางที่ 2.2 แสดงถึงสมบัติเชิงกลของPET สมบัติเชิงกลของฟิล์มPET จะเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยที่อุณหภูมิระหว่าง -20 ถึง 80 °C แต่มองไม่เห็นการเกิดการแข็งเปราะที่ -60 °C

ตารางที่ 2.2 สมบัติเชิงกลของ PET [9]

คุณสมบัติ	ค่าที่วัดได้
ความเค้นที่จุดคราก (Yield stress) , kg / cm ³	980
ความแข็งแรงดึงที่จุดแตกหัก (Tensile strength at break) , kg / cm ²	1,750
การยืดที่จุดแตกหัก (Elongation at break) , เปอร์เซ็นต์	50 - 70
ความต้านทานต่อการขาด (Resistance to breaking) , kg / mm ²	50 - 70
ความแข็งแรงกระแทก (Impact strength) , kg - cm	90
ความแข็งแรงดึงมอดูลัส (Tensile modulus) , kg / cm ²	35,200

2.1.3.4 ความสามารถในการซึมผ่าน

ฟิล์มPETมีความสามารถในการทนต่อการซึมผ่านของไอน้ำ และไอของตัวทำละลายอินทรีย์ ในตารางที่ 2.3 แสดงถึงความสามารถทนต่อการซึมผ่านของสารต่างๆ ของฟิล์มPET นอกจากนี้ ฟิล์มPET ยังทนต่อการซึมผ่านของก๊าซด้วย เช่น ออกซิเจน และไนโตรเจน โดยฟิล์มPETที่มีความหนา 0.5 มิลลิเมตร ที่ 100 เปอร์เซ็นต์ความชื้นสัมพัทธ์ จะให้ออกซิเจนผ่านได้ 5.7 กรัม/(ตารางเมตร)(ชั่วโมง) และยอมให้ไนโตรเจนซึมผ่านได้ 5.2 กรัม/(ตารางเมตร)(ชั่วโมง)

ตารางที่ 2.3 ความสามารถในการซึมผ่านฟิล์ม PET (หนา 1 มิลลิเมตร) ของน้ำและอากาศ [9]

สารละลาย	ความสามารถในการซึมผ่าน (กรัม/100 ตารางเมตร.ชั่วโมง)
น้ำ	160
เอทิลแอลกอฮอล์	0
เอทิลอะซิเตต	4
คาร์บอนเตตระคลอไรด์	7
เฮกเซน	6
เบนซีน	18
อะซิโตน	82
กรดอะซิติก	0

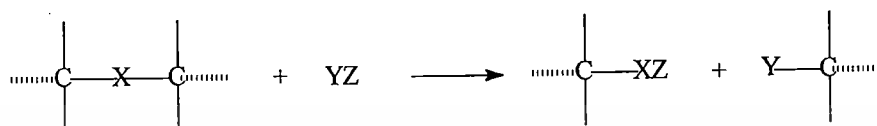
2.1.3.5 ความต้านทานต่อสารเคมี [9]

เกี่ยวกับสมบัติการละลาย ถ้ามีความเป็นผลึกมากจะละลายโดยเฉพาะในตัวทำละลายที่อุณหภูมิห้อง เช่น กรดอะซิติกที่ถูกแทนที่ด้วยคลอรีน หรือฟลูออรีน ฟีนอลและกรดไฮโดรฟลูออริกที่ปราศจากน้ำ แต่ถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นจะละลายในตัวทำละลายบางชนิด เช่น อะโรมาติกอีโตน ไดบิวทิลพทาเลต และไดเมทิลซัลโฟน เป็นต้น ถ้ามีความเป็นอสัณฐานจะละลายได้ดี แต่จะย่อยสลายได้ด้วยกรดไนตริก และกรดซัลฟูริกเข้มข้นยาก นอกจากนี้ยังมีความว่องไวกับต่างอีกด้วย เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์

ความต้านทานของPET ต่อการเสถียรภาพจากแสง (Photochemical degradation) อยู่ในเกณฑ์ดี บางครั้งการเสถียรภาพจากความร้อน (Thermal degradation) จะเกิดขึ้นเมื่อพอลิเมอร์ถูกความร้อนเหนือจุดหลอมเหลว

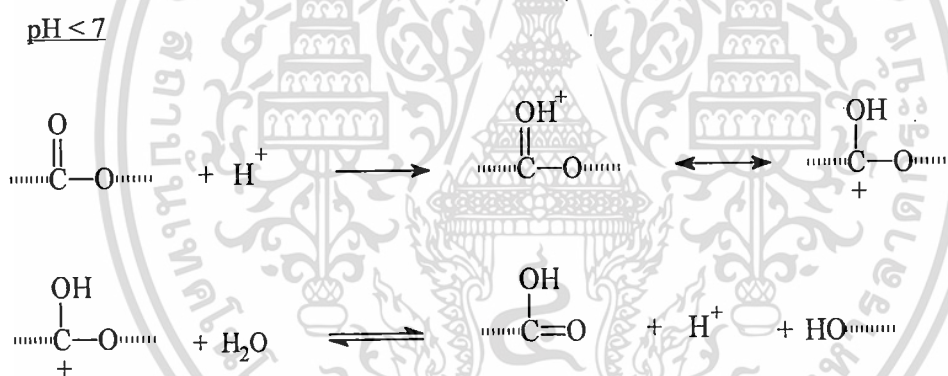
2.2 ทฤษฎีพื้นฐานของการแตกสลายพันธะเอสเทอร์ด้วยตัวทำละลาย (Solvolysis) [10]

ปฏิกิริยา Solvolysis ของพอลิเมอร์ประกอบด้วย การแตกออกของพันธะ C-X ของสายโซ่พอลิเมอร์ เมื่อ X คือ heteroatom (O, N, P, S, Si) หรือ halogen ในกรณีปฏิกิริยา solvolysis ของพอลิเมอร์ที่มี heteroatom อยู่ในสายโซ่หลัก การแตกสลายของสายโซ่จะสอดคล้องตามแผนภาพต่อไปนี้

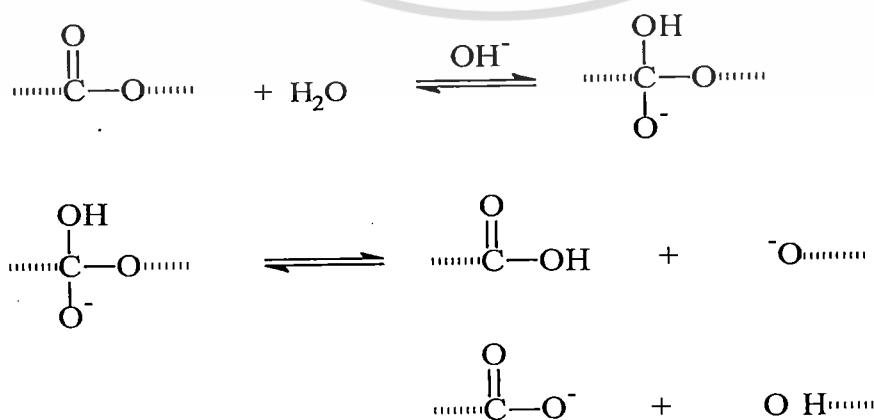


เมื่อ YZ คือ Solvolysis agent เช่น น้ำ แอลกอฮอล์ กรด หรือด่าง

กลไกของการแตกพันธะในตัวกลางที่เป็นกรดและเป็นกลาง จะต่างจากกลไกของการแตกพันธะในตัวกลางที่เป็นด่าง โดยที่แผนภาพข้างล่างนี้เป็นกลไกของการแตกพันธะเอสเทอร์ด้วยน้ำ (Hydrolytic cleavage)



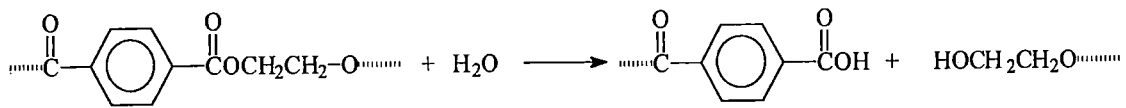
pH > 7



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

PET สามารถแตกสลายด้วยทางเคมีได้ง่ายมาก จากกลไกเราสามารถแบ่งการแตกสลายเป็น 4 กลุ่ม ดังนี้

Hydrolysis:



Alcoholysis:



Acidolysis:



Aminolysis:



การนำ PET กลับมาใช้ใหม่ด้วยวิธีทางเคมี (Chemical Recycling Method) แบ่งเป็น

2.2.1 เมทานอลิซิส (Methanolysis)

2.2.2 ไกลโกลิซิส (Glycolysis)

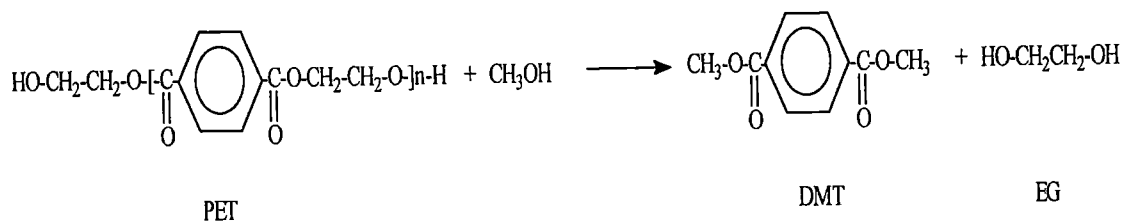
2.2.3 ไฮโดรลิซิส (Hydrolysis)

2.2.4 อะมิโนลิซิส (Aminolysis)

2.2.1 เมทานอลิซิส (Methanolysis)

กระบวนการนี้ประกอบด้วย การแตกสลาย PET ด้วยเมทานอลที่อุณหภูมิสูงๆ และภายใต้ความดันสูง ผลิตภัณฑ์หลักของ PET ที่ถูก methanolysis คือ DMT และ EG ซึ่งเป็นวัตถุดิบของการผลิตพอลิเมอร์นี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

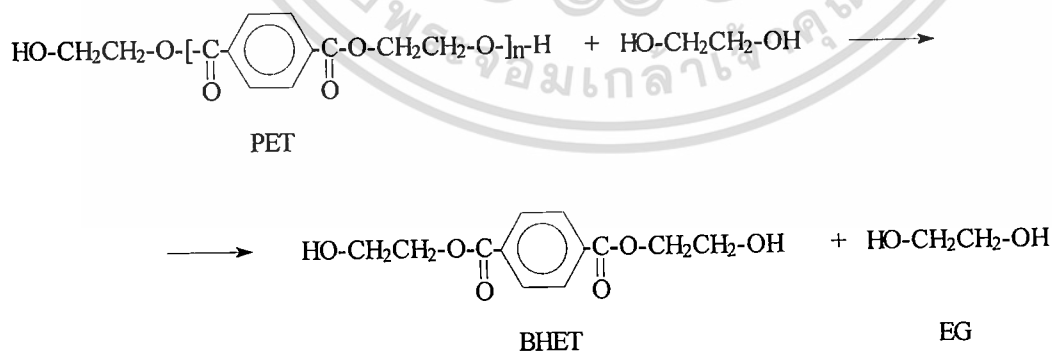


วิธีการสำหรับการทำให้เกิด methanolysis คือ ใช้ความดัน 2-4 MPa และอุณหภูมิ 180-280 °C เมื่อการแตกสลายพอลิเมอร์เกิดขึ้นนั้นจะมีการปล่อย EG ปฏิกริยานี้ถูกเร่งด้วย transferification catalyst เช่น ซิงค์อะซิเตต (Zinc acetate) แมกนีเซียมอะซิเตต (Magnesium acetate) โคบอลต์อะซิเตต (Cobalt acetate) และเลดไดออกไซด์ (Lead dioxide) แต่ตัวเร่งที่นิยมที่สุดคือ ซิงค์อะซิเตต DMT ที่ได้จะถูกทำให้ตกตะกอนจากสารผสมหลังจากปฏิกริยาด้วยการทำให้เย็น และจากนั้นนำไปปั่นเหวี่ยง ก็จะได้ผลิตภัณฑ์ DMT

EG ที่ได้จากการดีพอลิเมอร์ไรซ์ของ PET สามารถนำกลับมาใช้ได้โดยการกลั่น และนำเข้าสู่กระบวนการ อย่างไรก็ตามจะมีส่วนที่เหลือจากการกลั่น ไกลคอลซึ่งประกอบไปด้วย 80 wt% ของ BHET, 5wt% ของ EG, ไดไกลคอล (diglycols) และเอทิลีนพอลิไกลคอล (ethylene polyglycol) รวมถึงอนุพันธ์ของ TPA และ EG ส่วนที่เหลือจากการกลั่น EG จะคล้ายน้ำมัน และเป็นอันตรายอย่างมากกับสิ่งแวดล้อม

2.2.2 ไกลโคไลซิส (Glycolysis)

วิธีที่สองสำหรับการนำ PET กลับมาใช้ใหม่คือ วิธีไกลโคไลซิส ซึ่งใช้อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรม ผลของการไกลโคไลซิสด้วย EG จะได้ BHET ซึ่งจะคล้ายกับ DMT คือเป็นสารตั้งต้นของการสังเคราะห์ PET



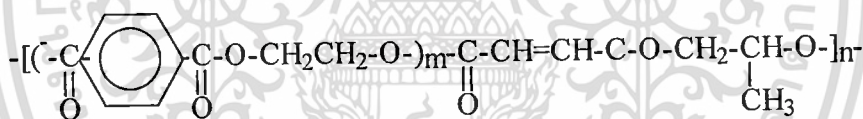
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การดีพอลิเมอร์ไรซ์ของ PET จะทำได้โดยใช้เอทิลีน ไกลคอล (Ethylene glycol), ไดเอทิลีน ไกลคอล (Diethylene glycol), โพรพิลีน ไกลคอล (Propylene glycol) และไดโพรพิลีน ไกลคอล (Dipropylene glycol)

กระบวนการนี้สามารถกระทำได้ในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง (180-250 °C) ในระหว่างช่วงเวลา 0.5-8 ชั่วโมง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 wt % (ส่วนมากใช้ซิงค์อะซิเตด) เทียบกับปริมาณ PET ที่ใช้

ได้มีการสนใจศึกษาไกลโคไลซิสด้วย EG โดยในระบบนี้ได้ศึกษาถึงตัวแปรของปฏิกิริยา เช่น อุณหภูมิ (190-240 °C), ความดัน (0.1-0.6 MPa) และอัตราส่วน PET/EG ที่มีต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยา จากผลการทดลองพบว่า อัตราเร็วของปฏิกิริยาจะแปรผัน โดยตรงกับกำลังสองของความเข้มข้น EG ที่อุณหภูมิ, ความดัน และความเข้มข้น PET คงที่ PET ที่ถูกไกลโคไลซิสแล้วจะถูกนำไปประยุกต์ใช้ในการผลิตเรซินพอลิเอสเทอร์ไม่อิ่มตัว โฟมพอลิยูรีเทน และ โฟมพอลิไอโซไซยานูเรต (Polyisocyanurate foams)

วิธีการแรกในการผลิตเรซินพอลิเอสเทอร์ไม่อิ่มตัว (URP) ทำได้โดยใช้ผลิตภัณฑ์ของการไกลโคไลซิส PET เพียงบางส่วน ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไกลโคไลซิส PET บางส่วนจะถูกทำปฏิกิริยากับมาเลอิกแอนไฮไดรด์และ โพรพิลีน ไกลคอล ซึ่งจะได้พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวที่มีโครงสร้างดังนี้



การสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์พอลิออล (Polyester polyols) ที่มีส่วนของ PET สามารถทำได้โดยการใช้ผลิตภัณฑ์จากการไกลโคไลซิส PET กับ adipic acid ซึ่งพอลิเอสเทอร์พอลิออลที่ได้จะทำปฏิกิริยาไดฟีนิลมีเทนไดไอโซไซยานาต (Diphenyl methane diisocyanate, MDI) หรือ โทลูอีน-2,4-ไดไอโซไซยานาต (Toluene-2,4-diisocyanate, TDI) ได้เป็นพอลิยูรีเทนที่มีคุณสมบัติต่าง ๆ

2.2.3 ไฮโดรไลซิส (Hydrolysis)

การนำ PET กลับมาใช้ใหม่ด้วยวิธีนี้ จะได้ TPA และ EG เป็นผลิตภัณฑ์ กระบวนการไฮโดรไลซิสแบ่งออกเป็น 3 กระบวนการขึ้นกับสถานะที่ใช้ ดังนี้

2.2.3.1 ไฮโดรไลซิสด้วยกรด (Acid Hydrolysis)

กรดที่ใช้ในกระบวนการนี้ คือ กรดซัลฟูริกเข้มข้น (อย่างน้อย 87 wt %) ปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดำเนินไปที่ความดันบรรยากาศ โดยPETจะถูกผสมกับกรดซัลฟูริกเข้มข้นอย่างน้อย 87 wt % ที่อุณหภูมิ 85-90 °C PETจะย่อยสลายเป็น TPA และ EG นอกจากนี้ใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้น 87 wt % แล้วเรายังสามารถใช้สารละลายกรดซัลฟูริกเจือจาง (น้อยกว่า 67.7 wt %) ได้ โดยเวลาของปฏิกิริยา 1-6 ชั่วโมง อุณหภูมิสูงกว่า 150 °C และความดันสูง หลังจากสิ้นสุดปฏิกิริยา PETที่ไม่ถูกย่อยและ TPA จะถูกแยกออกจากสารละลายกรดและEG จากนั้นเติม 5M NH₄OH เพื่อเปลี่ยนTPAให้อยู่ในรูปแบบเกลือที่ละลายได้ ส่วนPETที่ไม่ถูกย่อยจะถูกแยกออกไป หลังจากนั้น TPAจะถูกทำให้ตกผลึกโดยเติมกรดซัลฟูริกลงไป

2.2.3.2 การไฮโดรไลซิสในสภาวะด่าง (Alkaline Hydrlysis)

กระบวนการไฮโดรไลซิสในสภาวะด่างนี้สามารถทำได้หลายวิธี ดังต่อไปนี้ PETจะถูกผสมกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 4-20 wt % ปฏิกิริยาดำเนินไปที่อุณหภูมิ 210-250 °C ภายใต้ความดัน 1.4-2 MPa เป็นเวลา 3-5 ชั่วโมง สารละลายด่างที่ใช้ คือ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 18 wt % โดยPETจะถูกผสมกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในอัตราส่วนโดยน้ำหนัก 1:20 ปฏิกิริยาดำเนินไปที่ 100 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยา คือ TPA และ EG

ในกรณีที่ใช้สารละลายแอมโมเนีย ปฏิกิริยาจะดำเนินที่ 200 °C โดยจะเกิด TPA diammonium salt ซึ่งเมื่อทำให้เป็นกรดด้วยกรดซัลฟูริกแล้วจะได้ TPA ที่มีความบริสุทธิ์สูง (99 wt %) เป็นผลิตภัณฑ์

2.2.3.3 การไฮโดรไลซิสในสภาวะเป็นกลาง (Neutral Hydrolysis)

การไฮโดรไลซิสในสภาวะเป็นกลาง PETจะถูกไฮโดรไลซ์ด้วยน้ำหรือไอน้ำ โดยกระบวนการนี้จะดำเนินไปที่ความดัน 1-4 MPa อุณหภูมิ 200-300 °C อัตราส่วนของPETต่อน้ำมันเป็น 1:2 ถึง 1:12

2.2.4 อะมิโนไลซิส (Aminolysis)

เมื่อนำPETมาทำปฏิกิริยากับเอมีน จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น Diamide ของ TPA และEG โดยกระบวนการหลัก ๆ ของอะมิโนไลซิสของPET คือ PETที่อยู่ในรูปเส้นใยหรือผงจะถูกทำปฏิกิริยากับสารละลายเอมีนปฐมภูมิ (Primary amine) ส่วนมากนิยมใช้ methylamine, ethylamine และ ethanolamine ในช่วงอุณหภูมิ 20-100 °C

2.3 กระบวนการดูดซับ (Adsorption)

การดูดซับเป็นปรากฏการณ์ที่สำคัญของกระบวนการทางกายภาพชีวภาพและเคมี การดูดซับได้ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในการบำบัดทั้งน้ำดีและน้ำเสีย การดูดซับเป็นความสามารถของสารในการดึง โมเลกุลหรือคอลลอยด์ที่อยู่ในก๊าซหรือของเหลวให้มาเกาะจับและติดบนผิว ซึ่งเป็นปรากฏการณ์เคลื่อนย้ายจากของเหลวหรือก๊าซมายังผิวของของแข็งที่เป็นส่วนสำคัญของกระบวนการนี้ โดยโมเลกุลหรือคอลลอยด์ที่เคลื่อนย้ายมาเรียกว่า ตัวถูกดูดซับ (Absorbate) ส่วนของแข็งที่มีผิวเป็นที่เกาะจับของตัวถูกดูดซับ เรียกว่า ตัวดูดซับ (adsorbent) สมบัติที่สำคัญที่สุดของตัวดูดซับ คือ ความพรุน เพื่อเพิ่มพื้นที่สัมผัสภายใน นอกจากนี้สมบัติอื่น ๆ ของตัวดูดซับ เช่น โครงสร้าง การจัดเรียงตัว ขนาด และความสม่ำเสมอ ล้วนมีความสำคัญต่อประสิทธิภาพในการดูดซับ การเลือกตัวดูดซับที่เหมาะสมทำให้สามารถแยก โมเลกุลที่ต้องการออกมา โดยให้ถูกดูดซับบนตัวดูดซับนั้นเมื่อดูดซับจนอิ่มตัวแล้วจึงสามารถนำมาใส่เอาโมเลกุลที่ถูกดูดซับไว้ ออกโดยการเปลี่ยนสภาพสมดุล เช่น การเปลี่ยนอุณหภูมิหรือเปลี่ยนความดัน ทำให้ตัวดูดซับกลับสู่สภาพเดิม และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีก

การดูดซับมีความสามารถในการกำจัดสิ่งปนเปื้อนในน้ำเสีย ที่เป็นทั้งสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ โดยอาศัยกลไกทางกายภาพเคมี สารที่สามารถใช้กระบวนการดูดซับในการกำจัดได้มีหลายชนิด เช่น ลิ กลิ่น BOD COD ยาฆ่าแมลง เป็นต้น การดูดซับเป็นกระบวนการที่ง่ายต่อการควบคุม มีประสิทธิภาพดีและระบบมีความทนทานต่อสารพิษ ซึ่งมีผลกระทบอย่างมากต่อระบบชีวภาพ นอกจากนี้ยังมีข้อดีเมื่อเปรียบเทียบกับระบบชีวภาพคือ ต้องการพื้นที่น้อย

2.3.1 ลักษณะการดูดซับ

การดูดซับแบ่งออกได้เป็น 2 ลักษณะ [13] คือ

- 1) การดูดซับทางกายภาพ (Physisorption)
- 2) การดูดซับทางเคมี (Chemisorption)

การดูดซับทั้ง 2 แบบนี้เกิดขึ้นเมื่อ โมเลกุลในชั้นของเหลวเข้าใกล้และยึดติดกับผิวของของแข็ง ซึ่งเป็นผลมาจากแรงดึงดูดที่ผิวของของแข็งสามารถเอาชนะพลังงานจลน์ของ โมเลกุลของสารที่อยู่ในของเหลวได้

การดูดซับทางกายภาพเป็นผลมาจากปฏิกิริยาของแรงวันเดอร์วาล์ว (Vander Waal's force) ซึ่งเกิดจากการรวมกันของแรง 2 ชนิด คือ แรงกระจาย (London Dispersion force) และแรงไฟฟ้าสถิตย์ (Electrostatic force) โมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับจะถูกยึดติดแบบกายภาพกับ โมเลกุลของสารดูดซับ การดูดซับแบบนี้เป็นแบบหลายชั้นซึ่งแต่ละชั้นของ โมเลกุลจะติดอยู่บนชั้น โมเลกุลก่อนหน้าโดยจำนวนชั้นเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นที่สูงขึ้นของตัวถูกละลายซึ่งจำนวนชั้นของ โมเลกุลจะมากขึ้นตามความเข้มข้นที่สูงขึ้นของตัวถูกละลายในสารละลาย การดูดซับแบบกายภาพทั่วไปจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำซึ่งการดูดซับมีพลังงานต่ำ การย้อนกลับของกระบวนการดูดซับทางกายภาพขึ้นอยู่กับความ

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แข็งแรงของแรงดูดซับระหว่างสารดูดซับและสารถูกดูดซับ ถ้าแรงนี้มีค่าน้อยการหลุดออกของสารถูกดูดซับสามารถเกิดขึ้นได้

การดูดซับทางเคมีนั้น จะเกิดปฏิกิริยาระหว่าง โมเลกุลของตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ กลายเป็นสารประกอบเคมีใหม่ขึ้น ซึ่งเมื่อเกิดแล้วจะคงอยู่ในรูปนั้นจะแตกต่างจากการดูดซับแบบกายภาพ กระบวนการนี้จะมีความหนาของโมเลกุลเพียงชั้นเดียว (monolayer) และไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับเองได้ (irreversible) แต่การดูดซับทางกายภาพที่สามารถผันกลับได้ (reversible) เนื่องจากการจับตัวทางเคมีสร้างสารประกอบใหม่ที่ผิวของสารดูดซับ การดูดซับทางเคมีจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงเนื่องจากปฏิกิริยาทางเคมีจะเกิดอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิสูงมากกว่าอุณหภูมิต่ำ ความแข็งแรงของแรงดึงดูดสามารถวัดได้จากผลต่างของความร้อนที่เกิดขึ้นจากการดูดซับทางกายภาพจะให้พลังงานต่ำ โดยทั่วไปประมาณ 2-10 กิโลแคลอรีต่อโมล ส่วนการดูดซับทางเคมีจะให้พลังงานสูง โดยจะให้พลังงานประมาณ 15-50 กิโลแคลอรีต่อโมล [11]

สารที่มีความสามารถในการดูดซับมีหลายชนิด อาจแบ่งได้เป็น 3 ประเภท คือ

1) สารอนินทรีย์ เช่น ดินเหนียวชนิดต่าง ๆ แมกนีเซียมออกไซด์ และ แอคติเวตเตด

ซิลิกาธรรมชาติ มักมีพื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ 50-200 ตารางเมตรต่อกรัม แต่สารสังเคราะห์อาจมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงมาก อย่างไรก็ตามข้อเสียคือจับ โมเลกุลหรือคอลลอยด์ได้เพียงไม่กี่ชนิด ทำให้การใช้ประโยชน์จากสารดูดซับประเภทสารอนินทรีย์มีขีดจำกัดมาก

2) ถ่านกัมมันต์เป็นสารดูดซับที่รู้จักกันอย่างแพร่หลาย มีพื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ 600-1000 ตารางเมตรต่อกรัม

3) สารอินทรีย์สังเคราะห์ ได้แก่ สารแลกเปลี่ยนไอออนชนิดพิเศษที่สังเคราะห์ขึ้น เพื่อจำกัดสารอินทรีย์ต่าง ๆ สารเรซินเหล่านี้มีพื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ 300-500 ตารางเมตรต่อกรัม

2.3.2 กลไกการดูดซับและอัตราการเคลื่อนย้ายโมเลกุล (Rate of Molecular Transfer)

2.3.2.1 กลไกการดูดซับ กลไกการดูดซับแบ่งเป็น 4 ขั้นตอน [12] คือ

1) การแพร่ภายนอก (External diffusion) การแพร่ภายนอกเป็นกลไกที่โมเลกุลของตัวถูกละลายเข้าถึงตัวดูดซับซึ่งพื้นผิวของสารดูดซับมีของเหลวห่อหุ้มโดยโมเลกุลแทรกตัวผ่านชั้นของของเหลวเข้าถึงผิวหน้าสารดูดซับ

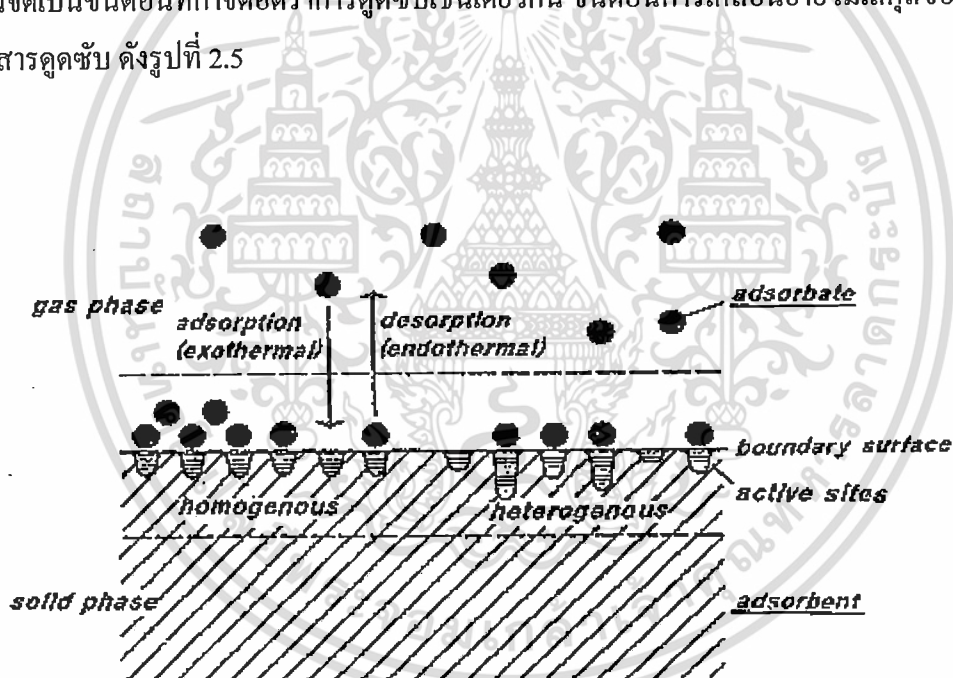
2) การแพร่ภายใน (Internal diffusion) เป็นกลไกซึ่ง โมเลกุลของตัวถูกละลายแทรกตัวเข้าถึงช่องว่างของ สารดูดซับเพื่อให้เกิดการดูดซับ

3) ปฏิกิริยาพื้นผิว (Surface reaction) ปฏิกิริยาพื้นผิวเป็นกลไกซึ่งโมเลกุลของตัวถูกละลายดูดซับที่ผิวของสารดูดซับซึ่งเป็นกระบวนการที่รวดเร็วมาก เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการแพร่ ดังนั้นแรงต้านทานจากปฏิกิริยาพื้นผิวจึงเป็นสิ่งที่ต้องคำนึงเท่านั้น ไม่นับว่าให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.2.2 อัตราการเคลื่อนย้ายโมเลกุล (Rate of Molecule Transfer) อัตราการดูดซับมี

ความสำคัญมาก อัตราการดูดซับที่รวดเร็วจึงทำให้ระบบเข้าสู่สภาวะสมดุล ได้เร็วขึ้นอัตราการดูดซับจะถูกควบคุม โดยขั้นตอนที่มีความต้านทานมากที่สุดในการเคลื่อนย้ายโมเลกุลซึ่งเป็นขั้นตอนที่จำกัดอัตราการดูดซับ ขั้นตอนในการดูดซับของสารจากสารละลายมี 3 ขั้นตอน คือ

1. การขนส่งอนุภาค (Bulk transport) เป็นขั้นตอนที่เกิดขึ้นเร็วที่สุด โมเลกุลของตัวถูกละลายในของเหลวจะถูกส่งไปที่ผิวหน้าของชั้นของเหลวบาง ๆ ที่ห่อหุ้มสารดูดซับ
2. การขนส่งชั้นฟิล์ม (Film transport) เป็นขั้นตอนที่โมเลกุลที่ผิวหน้าของชั้นของเหลวบาง แทรกตัวเข้าสู่ผิวหน้าของสารดูดซับ การขนส่งชั้นฟิล์มเป็นกระบวนการที่ทำให้เกิดการแพร่ผ่านฟิล์ม จัดเป็นขั้นตอนที่ จำกัดอัตราการดูดซับขั้นต้นหนึ่ง
3. การขนส่งภายในอนุภาค (Intraparticle transport) เป็นการแพร่ของโมเลกุลตัวถูกละลายเข้าสู่โพรงหรือรูพรุนของสารดูดซับ (pore diffusion) และทำให้เกิดการดูดซับขึ้นภายใน ขั้นตอนนี้จัดเป็นขั้นตอนที่จำกัดอัตราการดูดซับเช่นเดียวกัน ขั้นตอนการเคลื่อนย้ายโมเลกุลของสารดูดซับมายังสารดูดซับ ดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.2 ขั้นตอนการเคลื่อนย้ายโมเลกุลของสารดูดซับมายังตัวดูดซับ [13]

ภายใต้สภาวะการทำงานหนึ่ง ๆ การขนส่งฟิล์มจัดเป็นขั้นตอนที่จำกัดอัตราการดูดซับ แต่ถ้าภายในระบบมีสภาพความปั่นป่วนเพียงพอ ขั้นตอนการขนส่งภายในอนุภาคจะเป็นขั้นตอนที่ควบคุมอัตราการดูดซับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.3 ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการดูดซับ

1) ขนาดและพื้นที่ผิวของสารดูดซับ (Size and surface area)

ความสามารถในการดูดซับของสารดูดซับ มีความสัมพันธ์โดยตรงกับพื้นที่ผิวจำเพาะและอัตราการดูดซับ เป็นสัดส่วนผกผันกับขนาดของสารดูดซับและพื้นที่ผิวของสารดูดซับมีความสัมพันธ์โดยตรงกับความสามารถในการดูดซับ อัตราการดูดซับจะเป็นอัตราส่วนผกผันกับเส้นผ่าศูนย์กลางของสารดูดซับ เมื่อสารดูดซับที่มีรูพรุนอัตราการเคลื่อนที่เข้าสู่ผิวภายในรูพรุนถูกควบคุมโดยความต้านทานภายนอกที่เรียกว่า การขนส่งชั้นฟิล์ม ดังนั้นอัตราการดูดซับจะเป็นอัตราส่วนกับเส้นผ่าศูนย์กลางของสารดูดซับ ในทางกลับกันถ้าการเคลื่อนที่ภายในอนุภาคเป็นตัวควบคุมอัตราการดูดซับ การดูดซับเป็นอัตราส่วนผกผันกับเส้นผ่าศูนย์กลางของสารดูดซับ

2) ลักษณะของสารถูกดูดซับ (Adsorbate characteristics)

สิ่งสำคัญในการดูดซับตัวถูกละลายจากสารละลายอย่างหนึ่ง คือ ความสามารถในการละลายน้ำของตัวถูกละลาย การดูดซับจะเพิ่มขึ้นเมื่อความสามารถในการละลายน้ำของตัวถูกละลายมีค่าลดลง เนื่องจากในการดูดซับตัวถูกละลายจะต้องถูกแยกออกจากตัวทำละลาย นอกจากนี้ขนาดของโมเลกุลของตัวถูกละลายยังมีผลต่ออัตราการดูดซับอีกด้วย เนื่องจากอัตราการเคลื่อนที่ภายในโพรงเป็นอัตราที่ควบคุมกลไกการดูดซับ ขนาดของโมเลกุลของตัวถูกละลายจะแปรผกผันกับอัตราการดูดซับ

3) อัตราเร็วของการปั่นกวน (Mixing speed)

อัตราเร็วในการดูดซับขึ้นอยู่กับอัตราการขนส่งโมเลกุลของระบบ ซึ่งจัดว่าเป็นขั้นตอนที่จำกัดอัตราเร็วของการดูดซับ ขั้นตอนนี้ประกอบด้วย การแพร่ผ่านฟิล์มและการแพร่เข้าสู่โพรง ซึ่งขึ้นอยู่กับความปั่นป่วนของระบบ ถ้าน้ำมีความปั่นป่วนกวนต่ำ ฟิล์มน้ำซึ่งล้อมรอบสารดูดซับจะมีความหนามากและเป็นอุปสรรคต่อการเคลื่อนที่ของโมเลกุลเข้าไปหาสารดูดซับ ทำให้การแพร่ผ่านฟิล์มเป็นตัวกำหนดอัตราเร็วของการดูดซับ ในทางตรงกันข้ามถ้าน้ำมีความปั่นป่วนสูง ทำให้ความหนาของชั้นฟิล์มจะลดลง ทำให้โมเลกุลเคลื่อนที่เข้าหาสารดูดซับ ได้เร็ว ดังนั้นการแพร่เข้าสู่โพรง จะเป็นปัจจัยกำหนดอัตราเร็วของการดูดซับ

4) เวลาสัมผัส (Contact time)

เวลาสัมผัสเป็นพารามิเตอร์ที่มีผลต่อประสิทธิภาพของการดูดซับ ในการบำบัดน้ำเสีย ระยะเวลาสัมผัสที่ใช้จะต้องเหมาะสมที่ทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดที่ดีที่สุด ทั้งนี้ก็ขึ้นอยู่กับชนิดของสารดูดซับและสารถูกดูดซับซึ่งระยะเวลาที่เหมาะสมต้องทำการศึกษาในระดับปฏิบัติการก่อนที่จะนำไปใช้งานจริง

5) ค่าพีเอช (pH)

ค่าพีเอชของสารละลายเป็นปัจจัยที่สำคัญของการดูดซับ เนื่องจากไฮโดรเจนไอออนและไฮดรอกซิลไอออน สามารถดูดติดผิวได้อย่างแข็งแรง ค่าพีเอชมีอิทธิพลต่อการแตกตัวของไอออนและการละลายน้ำของสารต่างๆ ดังนั้นจึงมีผลกระทบต่อ การดูดซับ

2.4 โครเมียม

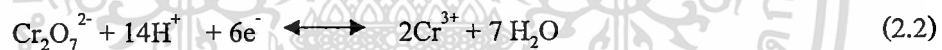
2.4.1 ลักษณะทางกายภาพของโครเมียม

โครเมียม (Cr) เป็นธาตุที่มีเลขอะตอมเท่ากับ 24 พบในรูปโครไมต์หรือ สินแร่ Chrome iron (FeOCr_2O_3) มีประมาณ 0.037% ของเปลือกโลก ทั่วทั้งโลกจะมีความเข้มข้นของโครเมียมในดินอยู่ในช่วงตั้งแต่ปริมาณน้อยมาก ๆ จนถึง 2.4% ขณะที่มีความเข้มข้นในบรรยากาศจะมีอยู่ในช่วง 0.001 – 0.007 ไมโครกรัมต่อลูกบาศก์เมตร เลขออกซิเดชันของโครเมียมตั้งแต่ -2 ถึง +6 [14]

เมื่อใดโครเมตละลายน้ำ จะได้โครเมต ดังสมการที่ 2.1



โครเมียม (+6) เป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงมาก ภายใต้สภาวะกรด (พีเอช 0) ดังสมการที่ 2.2



อุตสาหกรรมหลายประเภท มีการนำโครเมียมมาใช้อย่างกว้างขวาง เช่น ใน อุตสาหกรรมการผลิตเหล็ก รังควัตถุ สีทา สีย้อม สารยึดอายุไม้ สารป้องกันการกัดกร่อนของโลหะ การชุบโครเมียมและการพอกหน้ เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีการเติมสารประกอบโครเมียมลงในน้ำหล่อลื่นเย็น เพื่อป้องกันการกัดกร่อน อุตสาหกรรมการชุบเพลาโลหะและการประดิษฐ์ส่วนประกอบรถยนต์ เป็นอุตสาหกรรมที่มีการนำโลหะชุบโครเมียมมากที่สุดและมีความเป็นไปได้ว่าในระยะยาวจะมีการสะสมและกระจายตัวของโครเมียมในระบบนิเวศเพิ่มมากขึ้น [15] ธาตุโครเมียม(Cr) จะไม่พบในสถานะอิสระในธรรมชาติ แร่โลหะที่พบบ่อย คือ โครไมต์ (FeOCr_2O_3) ซึ่งใช้ในการผลิตโซเดียมไดโครเมต เป็นสารเคมีปฐมภูมิของสารประกอบโครเมียมตัวอื่นๆ ในอุตสาหกรรม เช่น การพอกหน้ การผลิตสารเคมี อุตสาหกรรมสิ่งทอ สารกัดกร่อนโลหะ เป็นต้น โรงงานต่าง ๆ จะปล่อยน้ำทิ้งที่มีโครเมียมเจือปนมาอยู่ในรูปโครเมียม (+6) ซึ่งในสภาวะธรรมชาติ โครเมียม (3+) จะเสถียรมากกว่าโครเมียม (+6) ในสภาวะเป็นกรด และโครเมียม (+6) จะเสถียรเพิ่มขึ้นที่พีเอชมากกว่า 12 ความสามารถในการออกซิไดซ์ของ Cr^{+3} ไปเป็น Cr^{+6} ขึ้นอยู่กับค่าพีเอช และอัตราส่วนที่มีอยู่แต่ชนิด Cr^{+3} ตามเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ธรรมดาแล้วจะจกตกตะกอนภายใต้สภาวะธรรมชาติ หรือสภาพเบสเล็กน้อยและละลายได้เล็กน้อย คือ ประมาณ 0.1 มก./ล. ที่พีเอช 8.5 โดยประมาณ การละลายของโครเมียมไฮดรอกไซด์นี้เพิ่มขึ้น เนื่องจากเพิ่มขึ้นหรือลดลงของค่าพีเอช การเพิ่มขึ้นของค่าพีเอชจะเพิ่มค่าการละลาย เนื่องจากสูตรของ $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ และชนิดของ Hydrolysis อื่น

2.4.2 อันตรายที่อาจเกิดจากโครเมียม

โครเมียมที่มีอยู่สภาวะทั่วไปในธรรมชาติ คือ โครเมียม (+3) และ โครเมียม (+6) กรณี โครเมียม (+6) จะมีความเป็นพิษมากกว่าโครเมียม (+3) ประมาณ 100 เท่า โลหะโครเมียมบริสุทธิ์จะไม่เป็นอันตรายต่อมนุษย์ เกลือที่ละลายน้ำของโครเมียม (+3) ทั้งออกไซด์และฟอสเฟตที่ไม่ละลายน้ำจะไม่เป็นพิษ [16]

โครเมียมเมื่อดูดซึมเข้าสู่ร่างกายจะเกิดอาการเป็นพิษ ดังนี้

1. แผลจากโครเมียมเกิดจากการสะสมของฝุ่นละอองของโครเมียม ซึ่งโดยมากจะเกิดเป็นรอยถลอกที่ผิวหนังและพบมากที่สุดที่โคนเล็บมือ ตามข้อที่นิ้วมือหรือหลังเท้า มีลักษณะเป็นแผลวงกลม ขอบค่อนข้างเรียบ บวมเล็กน้อย ปกติมีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 1 ซม. หรือเล็กกว่า มองดูคล้ายเจาะด้วยตะปู แผลจะมีความคันมากและอาจติดเชื้อ ลุกลามไปถึงข้อต่อข้างเคียง ซึ่งอาจทำให้ต้องตัดนิ้วทิ้ง ฝุ่นของเกลือของโครเมียมหรือควันของกรดโครมิกอาจตกลงบนหนังตาหรือปลายที่จมูกซึ่งอาจเกิดแผลได้
2. ผิวหนังอักเสบ บริเวณที่เกิดการอักเสบ ได้แก่ มือ แขน ขา ใบหน้า และหน้าอก อาจเกิดเมื่อมีคนมาทำงานนานประมาณ 6 เดือน ในรายที่รุนแรงใบหน้าจะมีสีแดงเข้มและบวม ส่วนที่อักเสบจะคันมากและแสบมากด้วย
3. ผื่นงันในจมูกถูกเจาะทะลุ คนที่ทำงานเกี่ยวกับโครเมียมจะได้รับควันกรดโครมิกหรือฝุ่นละอองประจำ ทำให้ผื่นงันในจมูกถูกทำลายทะลุเป็นรู คนงานจะไม่เจ็บปวดแต่จะมีเสียงอู้อี้ หรือคั่งจมูกแบนลง
4. มะเร็งปอด อาจเกิดกับคนงานที่สูดเอาโครเมียมเข้าสู่ร่างกายเป็นประจำและเป็นเวลานาน ผู้ทำงานเกี่ยวกับการชุบโครเมียม การขัดเงาโลหะที่ชุบโครเมียม สีที่มีส่วนประกอบของโครเมียม โรงงานฟอกหนังที่มีการใช้สารประกอบของโครเมียม การล้างอัดรูปซึ่งมีการใช้สารประกอบโครเมียม และประชาชนที่อยู่ใกล้โรงงานจะได้รับผลกระทบ เนื่องจากโรงงานเหล่านี้จะมีส่วนผสมของโครเมียม ซึ่งก่อให้เกิดอันตรายต่อสัตว์น้ำ และประชาชนที่ใช้น้ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5 สีย้อม [17]

2.5.1 ลักษณะทางกายภาพของสีย้อม

สีย้อม (Dyestuff) คือ สียชนิดหนึ่งที่ใช้ในการย้อมวัสดุสิ่งทอ สีย้อมที่เป็นสารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์ก็ได้ มีลักษณะเป็นผลึกหรือผงละเอียด ที่สร้างมาเพื่อดูดซึม หรือดูดซับแสงโดยการทำให้อยู่บนหรือในผิวหน้าของวัตถุ แล้วเกิดการแพร่แทรกซึมเข้าสู่ภายใน โครงสร้างของวัตถุ เพื่อที่จะทำให่วัตถุนั้นมีสีขึ้นมาสีย้อมบางชนิดละลายน้ำได้ บางชนิดจะไม่สามารถละลายน้ำแต่จะละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ได้ เมื่อนำสีย้อมไปใช้ในกระบวนการย้อมจะทำให้โมเลกุลของสีย้อมซึมผ่านเข้าไปในโมเลกุลของเส้นใยโดยจะทำลายโครงสร้างผลึกของวัตถุนั้นชั่วคราว ซึ่งอาจเกิดพันธะไอออนิก (ionic bond) หรือพันธะโควาเลนต์ (covalent bond) กับวัตถุที่ต้องการย้อมโดยตรง สีที่เห็นจากสีย้อมนั้นเกิดจากอิเล็กตรอนในพันธะคู่ซึ่งอยู่ในโมเลกุลของสีย้อมนั้นมีความสามารถดูดกลืนพลังงานในช่วงสเปกตรัมต่างกัน พลังงานแสงที่สายตามองเห็นจะมีความยาวคลื่นช่วง 400 – 700 นาโนเมตร สีย้อมที่มีโครงสร้างทางโมเลกุลต่างกันจะมีความสามารถในการดูดกลืนพลังงานแสงที่ช่วงความยาวคลื่นต่างๆกันไป ซึ่งสายตาสสามารถรับภาพได้ จึงทำให้โมเลกุลสีย้อมต่างโทนสีกันแสดงสีให้เราเห็นด้วยสายตาคออกมาเป็นต่างกันไป ซึ่งความคงทนจะต่างกันออกไปตามแต่ละประเภท และการยึดเกาะของสีประเภทนั้นๆ

2.4.2 การแบ่งประเภทสีย้อม

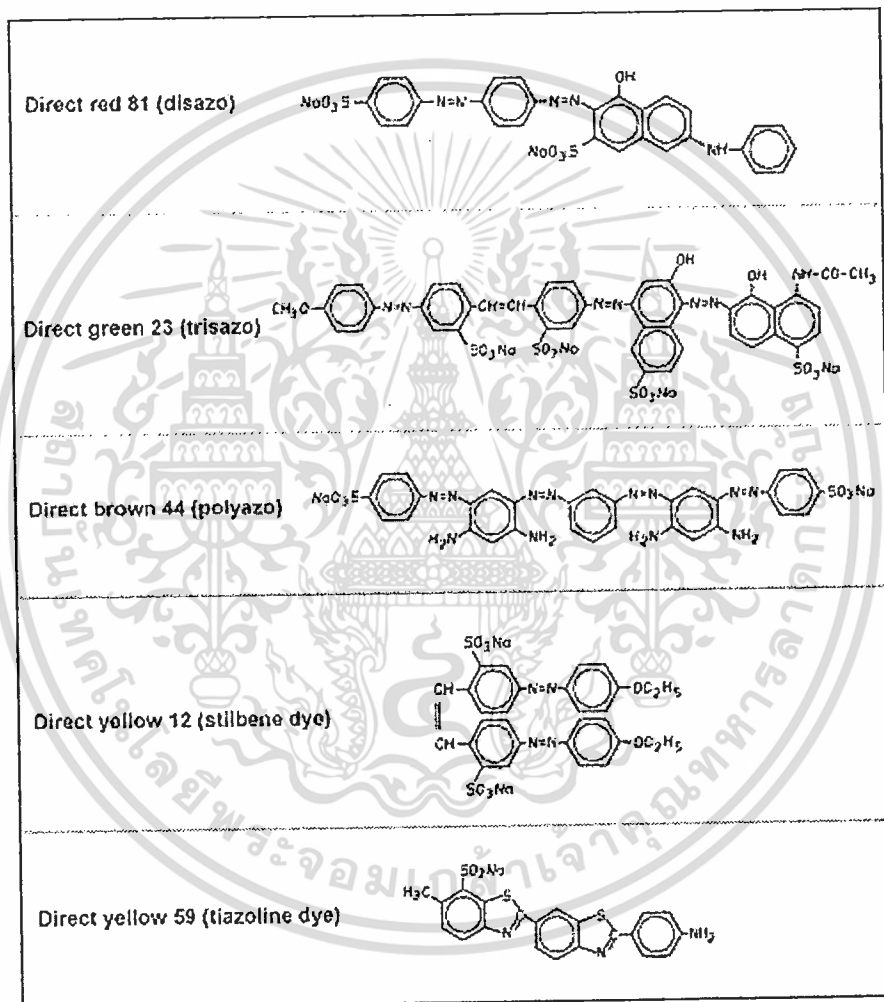
โดยทั่วไปแล้วสีย้อมจะต้องมีระบบพันธะพาย (pi-bond system) และหมู่แทนที่ที่แสดงความเป็นขั้ว (Polar substituent) ที่ทำให้ตัวสีสามารถจะละลายได้ซึ่งการละลายนี้จะทำให้สีย้อมสามารถที่จะแทรกซึมได้ เนื่องจากการละลายจะสามารถทำให้สีแยกตัวออกจากกัน ทำให้เข้าสู่โพรงของเส้นใยได้ในทางอุดมคตินักย้อมสีต้องการสีที่มีขนาดโมเลกุลเล็กและสามารถละลายได้ดีในตัวกลางเพื่อความสะดวกและง่ายต่อการย้อม ในขณะที่ต้องการสีที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่และไม่ละลายในตัวกลางใดๆเมื่อเข้าไปอยู่ในเส้นใยแล้วเพื่อความคงทนที่สูง ในระบบของเคมีเชิงฟิสิกส์นั้นสามารถที่จะแบ่งชนิดของสีย้อมตามหมู่ช่วยละลายของสีย้อม (Solubilising group) และไม่แบ่งละเอียดดังเช่นวิชาที่ศึกษาเกี่ยวกับการย้อมด้านอื่นๆ สาเหตุที่แบ่งอย่างนี้เนื่องจากว่าระบบการศึกษาของเคมีเชิงฟิสิกส์นั้นจะพิจารณาค่าการละลายและความเป็นอยู่ของสีย้อมในตัวกลางและเส้นใยเท่านั้น ดังนั้นจึงสามารถที่จะแบ่งออกได้เป็น

1. สีที่มีหมู่ช่วยละลายถาวร (Permanent solubilising group) กลุ่มนี้นั้นจะมีหมู่ช่วยละลายที่เกาะอยู่บนโครงสร้างสีอย่างถาวร แม้ว่าจะมีการผ่านกระบวนการใดๆ หมู่ช่วยละลายก็ยังคงอยู่บนโครงสร้างสี หรือ แม้กระทั่งสีที่เกาะบนผ้าแล้วก็ตาม สามารถแบ่งได้เป็น

1.1 หมู่ที่แสดงประจุลบ (Anionic group) ได้แก่ หมู่ซัลโฟเนต (Sulphonate) หมู่คาร์บอกซิลเลต (Carboxylate) ฯลฯ ในกลุ่มนี้เมื่อละลายน้ำออกมามักจะแตกตัวออกมาให้เป็นไอออนลบของตัวสีในน้ำ กลุ่มนี้จะละลายตัวได้ดีในสภาวะเบส เนื่องจาก ค่าของสารละลายนั้นจะมีค่าสูงกว่าค่า ทำให้สีกลุ่มนี้ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เกิดการแตกตัวได้ดียิ่งขึ้น หมู่ซัลโฟเนตนั้นจะให้ความเป็นกรดที่แก่กว่าหมู่คาร์บอกซิลเลต ดังนั้น ค่าของตัวสีที่มีหมู่ซัลโฟเนตนั้นก็สามารที่จะแตกตัวได้ดีที่ต่ำกว่ายังผลทำให้ความสามารถในการทนสภาวะกรดได้สูงกว่าด้วย ตัวอย่างของสีในกลุ่มนี้ ได้แก่ สีไคเร็กซ์ สีแอซิด ฯลฯ

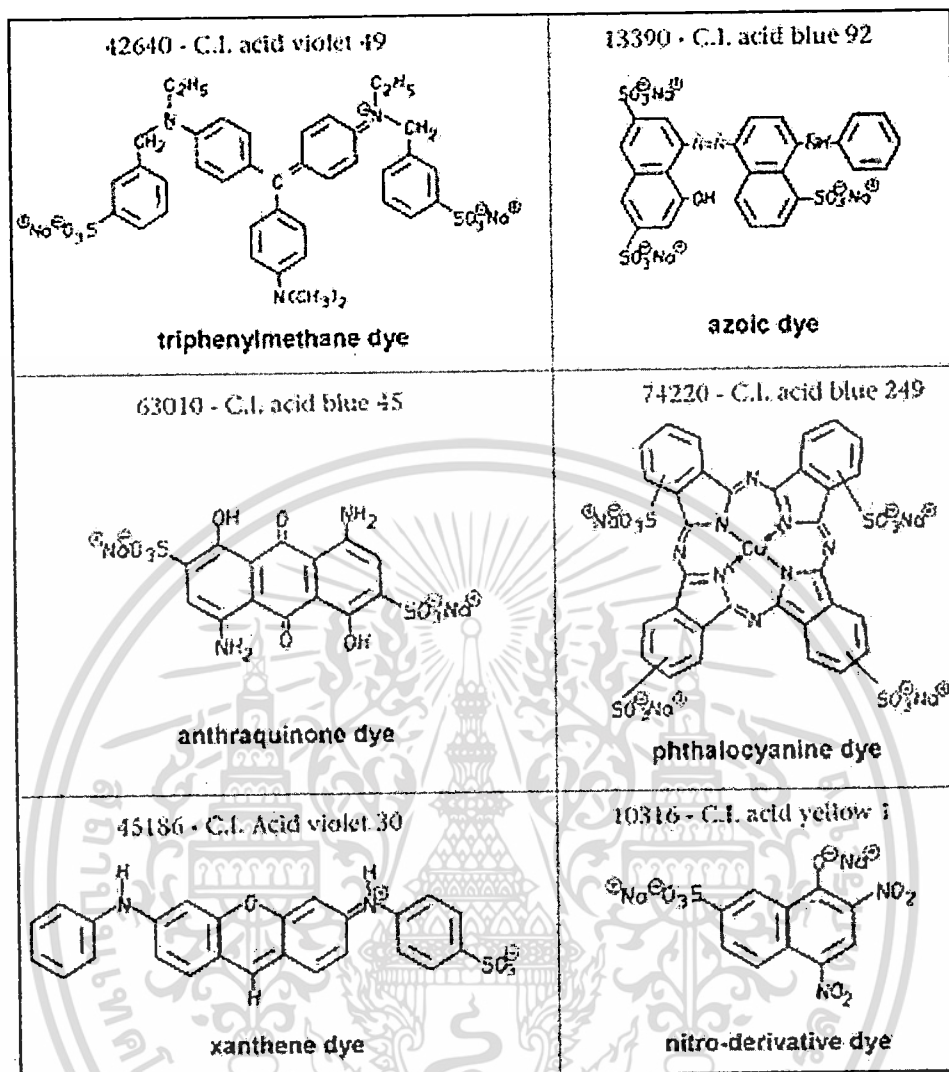
-สีไคเร็กซ์ (direct dye) หรืออาจเรียกว่าสีย้อมฝ้าย สีชนิดนี้ส่วนใหญ่เป็นสารประกอบเฮโซที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง มีหมู่กรดซัลโฟนิกที่ทำให้ตัวสีสามารถละลายน้ำได้ มีประจุลบ นิยมใช้ย้อมเส้นใยเซลลูโลส สีจะติดเส้นใยได้โดยโมเลกุลของสีจะจัดเรียงตัวแทรกอยู่ในระหว่างโมเลกุลเส้นใย และยึดจับกันด้วยพันธะไฮโดรเจน สีไม่ทนต่อการซักน้ำ ตกง่าย ทนแสง



รูปที่ 2.3 แสดงโครงสร้างของสีไคเร็กซ์ที่สีต่างๆ [17]

-สีแอซิด (acid dye) สีชนิดนี้เกิดจากสารประกอบอินทรีย์ มีประจุลบ ละลายน้ำได้ดี ส่วนใหญ่เป็นเกลือของกรดกำมะถัน กลไกในการติดสีเกิดเป็นพันธะไอออนิกใช้ย้อมเส้นใยโปรตีนในน้ำย้อมที่มีสภาพเป็นกรดเจือจาง สีแอซิดบางตัวสามารถนำไปใช้ย้อมเส้นใยเซลลูโลสบริสุทธิ์ได้ เช่น ปอ ป่าน ไนลอน ไยขนแกะไหม และอะคริลิกได้ดี วิธีการใช้จะนำสีย้อมที่เกิดจากสารประกอบอินทรีย์ไปละลายน้ำย้อมที่เป็นกรดหรือเป็นกลาง สีแอซิดไม่ทนการซัก ไม่ทนเหงื่อ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.4 แสดง โครงสร้างของสีแอสิด [17]

- สีรีแอกทีฟ (reactive dye) เป็นสีที่ละลายน้ำได้ มีประจุลบ เมื่ออยู่ในน้ำจะมีสมบัติเป็นด่าง สีข้อมชนิดนี้เหมาะกับการย้อมเส้นใยเซลลูโลสมากที่สุด โมเลกุลของสีจะยึดจับกับหมู่ ไฮดรอกไซด์ (OH) ของเซลลูโลสและเชื่อมโยงติดกันด้วยพันธะโควาเลนต์ในสถานะที่เป็นด่างกลายเป็นสารประกอบเคมีชนิดใหม่กับเซลลูโลส สีรีแอกทีฟมี 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่ย้อมติดที่อุณหภูมิสูง 70-75 °C และกลุ่มที่ย้อมติดที่อุณหภูมิต่ำ สีรีแอกทีฟให้สีที่สดใส ทุกสัติดทนในทุกสภาวะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

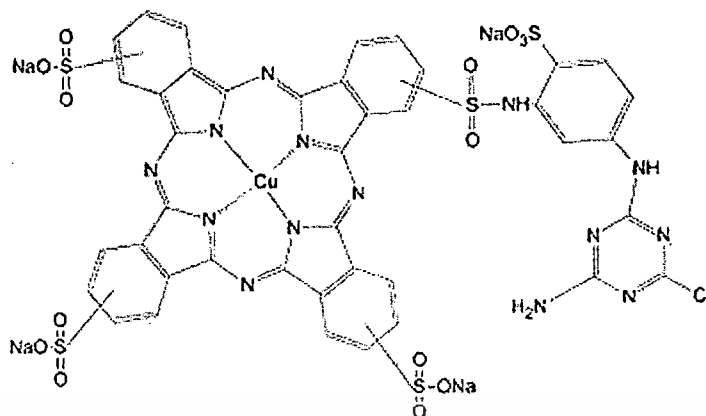
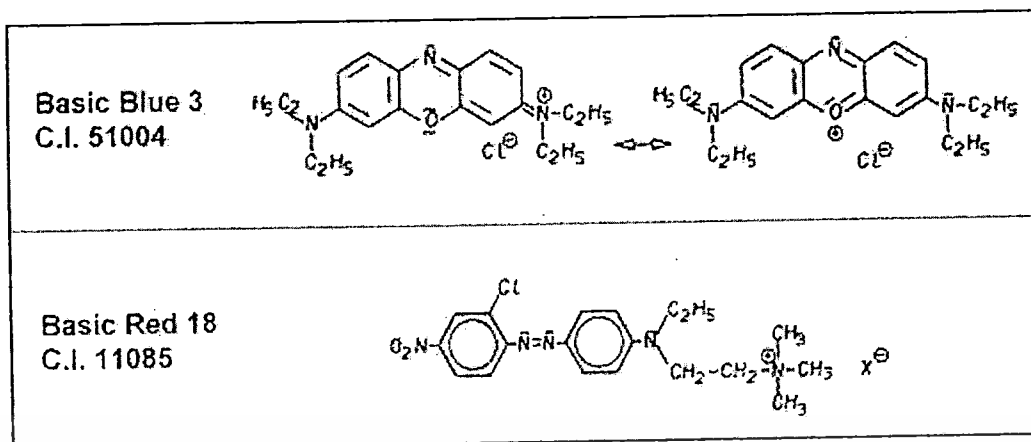


Figure 1. Molecular structure of the reactive dye turquoise blue 15 (AT15).

รูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างของสีรีแอกทีฟ [17]

1.2 หมู่ที่แสดงประจุบวก (Cationic group) ได้แก่ หมู่เอมีนชนิดทุติยภูมิ (2°amine) หมู่เอมีนชนิดตติยภูมิ (3°amine) กลุ่มนี้เมื่อละลายน้ำจะเกิดการดึงโปรตอนจากโมเลกุลของน้ำเนื่องจากอิเล็คตรอนคู่อิสระของอะตอมของไนโตรเจนในหมู่เอมีนทำให้สีกลุ่มนี้สามารถละลายได้ดีในสภาวะที่เป็นกรดเพราะว่ามีโปรตอนในระบบมาก ซึ่งหมู่อัลคิลที่เกาะอยู่กับอะตอมของไนโตรเจนยิ่งมากเท่าไรก็จะทำให้อิเล็คตรอนคู่อิสระของไนโตรเจนมีความหนาแน่นยิ่งขึ้น ก็จะทำให้ความสามารถในการดึงโปรตอนจากน้ำได้ดียิ่งขึ้นทำให้ความเป็นเบสสูงขึ้นทำให้ตัวสีที่มีค่าต่ำๆและสามารถที่จะทนได้สูงขึ้น ตัวอย่างของสีกลุ่มนี้ ได้แก่ สีเบสิก เนื่องจากว่าค่า pH ของสารละลายจะมีผลต่อการแสดงประจุของสีนั้น ซึ่งเป็นผลทำให้เกิดการแตกตัวออกมา จะเห็นได้ว่าการละลายของสีใน 2 กลุ่มนี้จะเป็นกลไกการละลายด้วยการทำลายพันธะ ดังนั้นให้การความร้อนเข้าสู่ระบบก็จะทำให้สีนั้นสามารถละลายน้ำได้ดีขึ้น

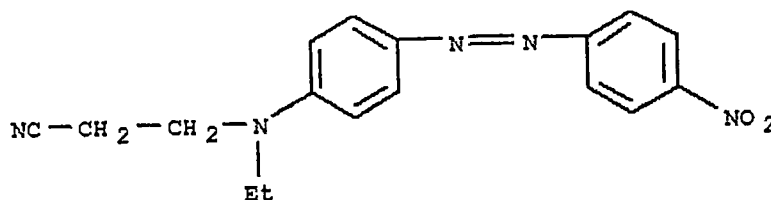
-สีเบสิก (basic or cationic dye) สีย้อมชนิดนี้เป็นเกลือของเบสอินทรีย์ (organic base) ให้ประจุลบ ละลายน้ำได้ นิยมใช้ย้อมเส้นใยโปรตีน ไนลอนและใยอะคริลิกได้ดี ในขณะที่ย้อมโมเลกุลของสีส่วนที่มีประจุลบจะยึดจับกับโมเลกุลของเส้นใย เป็นสีที่ติดทน ไม่ควรใช้ย้อมเส้นใยธรรมชาติ เพราะจะไม่ทนการซักและแสง



รูปที่ 2.6 แสดงโครงสร้างของสีเบสิคชนิดต่างๆ [17]

1.3 หมู่ที่ไม่แสดงประจุ (Non-ionic group) ในกลุ่มนี้จะแตกต่างจาก 2 กลุ่มแรกซึ่งเป็นสีมีความว่องไวต่อค่า pH ของสารละลายมากกว่า ในขณะที่สีกลุ่มนี้จะว่องไวต่ออุณหภูมิของสารละลายมากกว่า เนื่องจากสีกลุ่มนี้ไม่มีหมู่ที่แสดงประจุใดๆบนโครงสร้าง แต่จะมีหมู่ที่สามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนกับน้ำได้ ได้แก่ หมู่ไฮดรอกซี (Hydroxy) หมู่เอมีนปฐมภูมิ (1° amine) หมู่ซัลโฟนาไมด์ (Sulphonamide) หมู่อีเทอร์ (Ether) และเมื่อให้พลังงานความร้อนเข้าไปก็จะทำให้พลังงานพันธะระหว่างสีย้อมและน้ำถูกทำลายลงไปด้วย ส่งผลทำให้ความสามารถในการละลายน้ำลดลงด้วย ในกลุ่มนี้ ได้แก่ สีดิสเพอร์ส ฯลฯ

-สีดิสเพอร์ส (disperse dye) เป็นสีที่ไม่ละลายน้ำแต่มีสมบัติกระจายได้ดี สามารถย้อมเส้นใยอะซิเตต เส้นใยโพลีเอสเตอร์ ไนลอน และอะคริลิกได้ดี การย้อมจะใช้สารพา (carrier) เพื่อช่วยเร่งอัตราการดูดซึมของสีเข้าไปในเส้นใยหรือย้อมโดยใช้อุณหภูมิและความดันสูง สีดิสเพอร์สเป็นสีที่ทนแสงและการซักฟอกค่อนข้างดี แต่สีจะซีดถ้าถูกควันทันหรือแก๊สบางชนิด เช่น แก๊สไนโตรสออกไซด์ สีดิสเพอร์สแบ่งออกได้เป็น 2 กลุ่ม โดยพิจารณาจากหมู่เคมีในตัวสีย้อม ได้แก่ สีย้อมอะโซ (azo dyes) และสีย้อมแอมมิโน แอนทราควิโนน (amino anthraquinone) ซึ่งทั้ง 2 กลุ่ม ประกอบด้วยอนุพันธ์ของเอทานอลามีน (ethanolamine; $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) หรืออนุพันธ์ที่คล้ายคลึงกัน



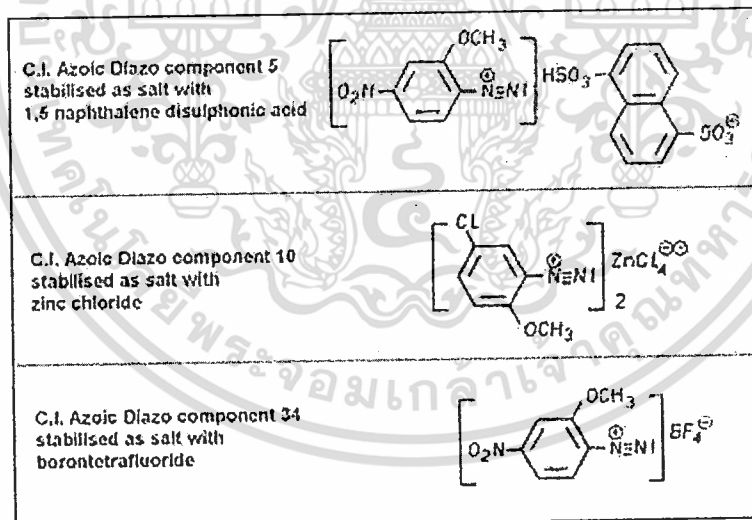
รูปที่ 2.7 แสดงโครงสร้างของสีดิสเพอร์ส [17]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. สีที่มีหมู่ช่วยละลายชั่วคราว (Temporary solubilising group) กลุ่มนี้มักจะมีหมู่ฟังก์ชันอื่นๆที่สามารถทำปฏิกิริยาระหว่างย้อมสีแล้วกลายเป็นหมู่ที่ละลายน้ำ หรือ ไม่ก็เป็นหมู่ที่มีมากับตัวสีย้อมเองอยู่แล้ว แต่เมื่อนำมามาย้อมบนผ้าแล้ว หมู่เหล่านี้จะถูกทำให้กลายเป็นหมู่ที่ไม่ละลายน้ำเหมือนเดิม หรือ ไม่ก็ถูกเปลี่ยนรูปใหม่ให้ไม่สามารถละลายน้ำได้ ทำให้สีกลุ่มนี้จะมี ความคงทนต่อการเปียกสูง สามารถแบ่งได้เป็น

2.1 หมู่ที่แสดงประจุลบ ได้แก่ หมู่ฟีนอกไซด์ (Phenoxide) หมู่ซัลเฟต (Sulphate) กลุ่มนี้ก็เช่นเดียวกับหมู่ประจุลบที่ถาวรในแง่ของความสามารถละลายได้ในสภาวะเบสโดยเฉพาะอย่างยิ่งหมู่ฟีนอกไซด์ที่สามารถละลายได้ในเบสแก่ เช่น สารละลายของโซเดียมไฮดรอกไซด์เท่านั้น ตัวอย่างของสีที่ใช้หมู่ฟีนอกไซด์เป็นหมู่ช่วยละลายขณะย้อม ได้แก่ สีวัต สีอะโซอิก ฯลฯ ในขณะที่หมู่ซัลเฟตนั้นมีความเป็นกรดที่สูงกว่าจึงสามารถละลายในสภาวะที่เป็นเบสอ่อนกว่าฟีนอกไซด์ โดยที่สามารถละลายได้ในสภาวะที่เป็นกลางได้ สีในกลุ่มนี้ได้แก่ สีโซลูบิไลซ์วัต (Solubilised vat dyes)

-สีอะโซอิก (azoic dye) สีย้อมชนิดนี้ไม่สามารถละลายน้ำได้ การที่สีจะก่อรูปเป็นเส้นใยได้ต้องย้อมด้วยสารประกอบฟีนอลซึ่งละลายน้ำได้ก่อน ซึ่งเป็นกระบวนการทำให้รวมตัวเป็นสี (coupling) แล้วย้อมทับด้วยสารไดอะโซคอมโพเนนตซึ่งจะเกิดเป็นสีได้ สีอะโซอิกใช้ย้อมเส้นใยได้ทั้งเซลลูโลส ไนลอน หรืออะซิเตต สีอะโซอิกเป็นสีที่ทนต่อการซัก แต่ไม่ทนต่อการขัดถู

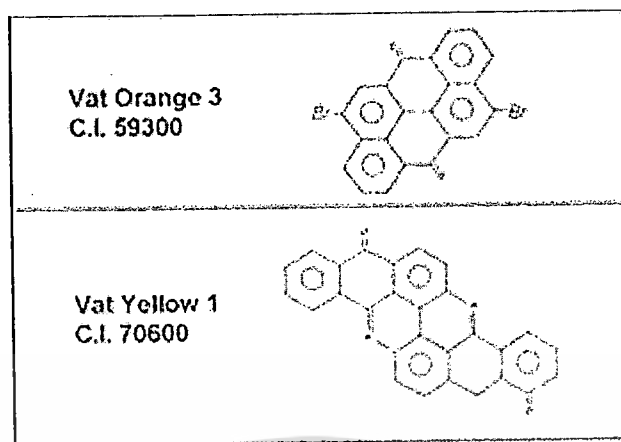


รูปที่ 2.8 แสดงโครงสร้างของสีอะโซอิก [17]

-สีวัต (vat dye) เป็นสีที่ไม่สามารถละลายน้ำได้ เมื่อทำการย้อมต้องเตรียมน้ำย้อมให้สีวัตละลายน้ำโดยให้ทำปฏิกิริยากับสารรีดิวซ์และโซเดียมไฮดรอกไซด์ สีเว็ทจะถูกรีดิวซ์ให้กลายเป็นเกลือจึงซึมเข้าไปในเส้นใยได้ เมื่อนำผ้าไปผึ่งในอากาศสีในเส้นใยจะถูกออกซิไดส์เป็น สีเว็ท สีย้อมชนิดนี้มีส่วนประกอบทางเคมีที่สำคัญอยู่ 2 ชนิด คือ สีอินดิโก (indigoid) และสีแอนทราควินอยด์

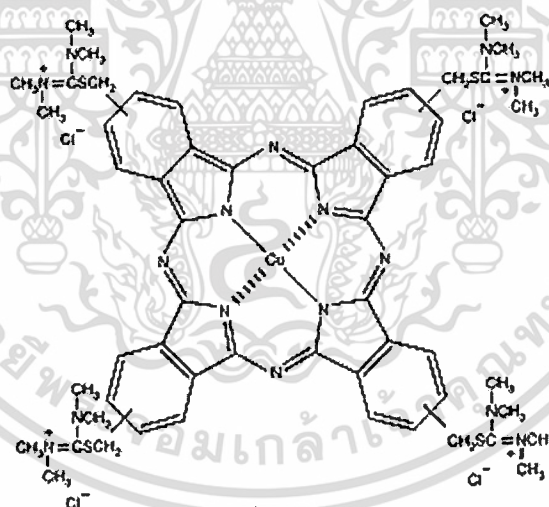
(antraquinoid)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.9 แสดงโครงสร้างของสีย้อม [17]

2.2 หมู่ที่แสดงประจุบวก ได้แก่ หมู่โอเนียม (Onium group) กลุ่มนี้มีประจุบวกติดกับโครงสร้าง เมื่อทำการออกซิเดชันตัวสีก็สามารถที่จะปล่อยหมู่ช่วยละลายออกมา แล้วตัวสีก็ตกตะกอนในเส้นใย สี Alcian ก็เป็นตัวอย่างของสีกลุ่มนี้ แต่ในปัจจุบันไม่มีการใช้งานแล้ว



รูปที่ 2.10 แสดงโครงสร้างของสีแอตเชียนบลู [17]

ส่วนใหญ่แล้วสีย้อมที่ปนเปื้อนมาจากน้ำเสียจะมาจากอุตสาหกรรมสิ่งทอซึ่งเป็นอุตสาหกรรมที่มีการขยายตัวสูง ทำให้มีการพัฒนาทั้งทางด้านกระบวนการผลิตและการแข่งขันที่สูงขึ้นเพื่อเพิ่มปริมาณสินค้าหรือผลิตภัณฑ์ให้มากขึ้น น้ำเป็นปัจจัยที่สำคัญที่ต้องใช้ร่วมกับวัตถุดิบในทุกขั้นตอนการผลิตไม่ว่าจะเป็นการผลิตเส้นใย การปั่น การทอ การย้อมสี และการฟอกย้อมก็ตาม โดยวัตถุดิบที่ใช้ เช่น สีย้อมผ้า สารเคมี เป็นต้น บางชนิดละลายน้ำได้ บางชนิดละลายน้ำไม่ได้ จึงทำให้น้ำมีสภาพที่แปรเปลี่ยนไปที่เราเรียกว่าน้ำเสีย เช่น อุณหภูมิสูงขึ้น มีกลิ่น มีสี ตลอดจนทำให้สิ่งมีชีวิตที่อยู่ในน้ำตาย เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เนื่องจากมีสารอินทรีย์ในน้ำปริมาณที่สูง ทำให้ขาดออกซิเจนและผลกระทบของน้ำเสียนี้ยังเป็นตัวยับยั้งการทำงานของจุลินทรีย์ต่างๆ ในกระบวนการบำบัดทางชีวภาพ อุตสาหกรรมฟอกย้อมเป็นอุตสาหกรรมประเภทที่มีการใช้น้ำและสารเคมีจำนวนมาก ปัญหาใหญ่ที่พบและนับว่ามีผลกระทบโดยตรงต่อสิ่งแวดล้อมคือ การปล่อยน้ำเสียจากโรงงานลงสู่สิ่งแวดล้อม น้ำเสียที่ปล่อยออกมาประกอบด้วย สี, ค่าบีโอดี, ค่าซีโอดี, กรด-ด่าง, สารแขวนลอย, ความร้อน และอื่นๆ ซึ่งมีผลต่อสิ่งมีชีวิตในแหล่งน้ำ ทำให้เกิดการทำลายทัศนียภาพและเป็นที่น่ารังเกียจ มลสารส่วนใหญ่ที่ปนเปื้อนอยู่ในน้ำเสียของโรงงานฟอกย้อมนั้นมาจากกระบวนการย้อมสี(dyeing) และการตกแต่งสำเร็จ(finishing) โดยส่วนมากแล้วมลสารเหล่านี้และสีบางประเภทสามารถบำบัดได้ด้วยวิธีทางกายภาพและทางเคมี ทั่วๆ ไปแต่มีสีบางประเภทที่ไม่สามารถบำบัดได้ด้วยวิธีการดังกล่าว ซึ่งสีที่ใช้ในอุตสาหกรรมฟอกย้อมมีหลายชนิด เช่น สีรีแอคทีฟ, สีเอซิด, สีเมติก, สีไดเร็กต์, สีแวลต์, สีดิสเพอร์ส เป็นต้น ผลเสียที่เกิดขึ้นจากสีนอกจากจะทำให้แหล่งน้ำธรรมชาติขาดความสวยงามแล้วยังลดอัตราการนำเข้าของออกซิเจนที่เข้าสู่ผิวหน้าของแหล่งน้ำ และบดบังปริมาณแสงอาทิตย์ที่ตกลงสู่ผิวน้ำทำให้พืชน้ำไม่สามารถสังเคราะห์ด้วยแสงได้ จะส่งผลให้ปริมาณออกซิเจนในน้ำลดลงทำให้สัตว์น้ำอาจตายได้ ดังนั้นการวางแผนการจัดการ สิ่งแวดล้อมของโรงงานจึงมีความจำเป็นในการป้องกันปัญหามลพิษที่แหล่งกำเนิดและช่วยประหยัดค่าใช้จ่ายในการบำบัดน้ำเสียขั้นสุดท้าย โดยมีการศึกษาเทคโนโลยีที่ใช้ในระบบบำบัด น้ำเสียเพื่อให้ได้คุณภาพน้ำทิ้งที่ได้มาตรฐานตามเกณฑ์ที่กำหนด

2.5.2 อันตรายที่อาจเกิดจากสีย้อม [18]

ส่วนใหญ่แล้วสีย้อมนั้นจะใช้ในอุตสาหกรรมสิ่งทอมากเป็นอันดับหนึ่ง ซึ่งสีย้อมที่ใช้เป็นสีสังเคราะห์จากสารเคมีทั้งสิ้น ซึ่งส่วนประกอบของสีย้อมนั้นจะเป็นพวกโลหะหนัก เช่น ตะกั่ว พรอท สารหนู และโครเมียม เป็นต้น ซึ่งเป็นสีที่ไม่สามารถรับประทานได้ แต่พบว่ามีคนนำสีย้อมเหล่านี้ไปใช้ในการบริโภคโดยใช้เป็นสีผสมอาหาร ซึ่งเป็นอันตรายต่อร่างกาย ถ้าหากได้รับปริมาณมากๆ สะสมเป็นเวลานานอาจจะทำให้เกิดอันตรายถึงชีวิตได้ อันตรายจากโลหะหนักในสีย้อมได้แก่

ตะกั่ว : ระยะแรก จะทำให้ร่างกายอ่อนเพลีย เบื่ออาหาร ปวดศีรษะ โลหิตจาง ถ้าสะสมมากขึ้นจะมีอัมพาต ที่แขน ขา เพื่อ ชักกระดูก หมดสติ

พรอท : กรณีเฉียบพลัน จะมีอาการคลื่นไส้ ท้องเดิน ปวดมวนท้องรุนแรง ถ้าสะสมเรื้อรังเหงือกจะบวมแดงคล้ำ ผื่นตาย เบื่ออาหาร อ่อนเพลีย

สารหนู : จะเกิดพิษต่อระบบทางเดินอาหาร ทำให้ผิดปกติ ตับอักเสบ หัวใจวาย

โครเมียม : ถ้าสะสมในร่างกายเกินขนาดจะเกิดอาการเวียนศีรษะ กระจายน้ำรุนแรงอาเจียน หมดสติ และ เสียชีวิต เนื่องจากไตไม่ทำงาน ปัสสาวะเป็นพิษ

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

สุภาพ ธาราศักดิ์ [16] ศึกษาการย่อยสลายพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต เพื่อเตรียมกรดเทเรฟทาลิก ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและเมทาโนไลซิส โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ และโซเดียมเมทอกไซด์เป็นตัวทำปฏิกิริยาตามลำดับ ทำปฏิกิริยาในตัวกลางต่างกันคือเมทานอลและโทลูอิน พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการย่อยสลายพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตในตัวกลางโทลูอิน จะได้ผลิตภัณฑ์กรดเทเรฟทาลิกในปริมาณมากกว่าในตัวกลางเมทานอล ในปฏิกิริยาที่ใช้โซเดียมเมทอกไซด์เป็นตัวทำปฏิกิริยาพบว่าปริมาณกรดเทเรฟทาลิกเพิ่มขึ้นตามเวลาในการทำปฏิกิริยา

Tochiaki, Y. และคณะ [19] ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตในสารละลายกรดไนตริก ที่อุณหภูมิระหว่าง 70 -100 °C ความเข้มข้นของสารละลายกรดไนตริก 7-13 โมลต่อลิตร เป็นเวลา 72 ชั่วโมง ที่ความดันบรรยากาศ ผลิตภัณฑ์ที่ได้ประกอบด้วยกรดเทเรฟทาลิก (TPA) เอทิลีนไกลคอล (EG) และกรดออกซาลิก ซึ่งเกิดขึ้นปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนไกลคอลสำหรับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตซึ่งไม่ถูกทำปฏิกิริยาเมื่อวิเคราะห์พื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าที่พื้นผิวเกิดรอยแตก มีความขรุขระ และมีรูพรุนเกิดขึ้น อันเนื่องมาจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตด้วยสารละลายกรดไนตริกจะเกิดขึ้นที่บริเวณพื้นผิว

Wan, B.Z. และคณะ [20] ศึกษาปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต ด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ที่อุณหภูมิ 120 140 และ 160 °C ซึ่งต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต และภายใต้ความดัน 1.7 2.9 และ 4.6 atm ผลิตภัณฑ์ที่ได้ประกอบด้วยเอทิลีนไกลคอลและเกลือโพแทสเซียมของกรดเทเรฟทาลิก ซึ่งอยู่ในเฟสของเหลว เมื่อทำให้ของเหลวเป็นกรดจะได้กรดเทเรฟทาลิกในรูปของแข็งออกมา รวมถึงเมื่อนำพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่เหลือจากปฏิกิริยามาตรวจสอบสภาพพื้นผิว พบว่าที่พื้นผิวมีรอยแตกและรูพรุนเกิดขึ้น เมื่อศึกษาจลนศาสตร์พบว่า ปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันมีอันดับของปฏิกิริยาเป็นอันดับหนึ่งเมื่อเทียบกับความเข้มข้น KOH และเป็นอันดับหนึ่งเมื่อเทียบกับ PET โดยมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ 69 kJ/mol และค่าคงที่ของอาร์เรเนียสเป็น 419 L/min/cm²

Krisztina, L. และ Andras, S. [21] ทำการเตรียมถ่านกัมมันต์จากขวดพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต ด้วยกระบวนการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 750 °C ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน จากนั้นจะทำการกระตุ้นให้ถ่านกัมมันต์มีรูพรุนมากขึ้น โดยการกระตุ้นในบรรยากาศของไอน้ำและไนโตรเจนที่ไหลผ่านตลอดเวลา จากการวิจัยพบว่าถ่านกัมมันต์มีพื้นที่ผิว BET 1170 m²/g ปริมาตรรูพรุน 0.625 cm³/g

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวส่วนใหญ่เป็นเบส ดังนั้นถ่านกัมมันต์ชนิดนี้จึงสามารถกำจัดฟีนอลและ 2, 3,4-trichlorophenol ในน้ำทิ้งได้

Tochiaki, Y. และคณะ [22] ในปี ค.ศ.2003 ศึกษาการรีไซเคิลทางเคมีของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต ให้เป็นกรดเทเรฟทาลิก (TPA) และกรดออกซาลิกด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในสารละลาย NaOH ร่วมกับออกซิเดชันด้วยแก๊สออกซิเจนในช่วงอุณหภูมิ 160-250°C พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตจะถูกไฮโดรไลซ์ เป็นเกลือโซเดียมเทเรฟทาเลต และเอทิลีนไกลคอล (EG) เมื่อมีการเตรียมแก๊สออกซิเจน EG จะถูกออกซิไดส์เป็นกรดออกซาลิกและ CO₂ จากการทดลองพบว่า ร้อยละผลได้ของ TPA เป็น 100 ในทุกๆสถานะ และร้อยละของผลได้ของกรดออกซาลิกเป็น 60.7 ส่วนที่พื้นผิวของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ไม่ถูกทำปฏิกิริยา พบว่าเกิดรอยแตกและรูพรุนจำนวนมาก



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

การดำเนินงานวิจัย

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. ขวดก้นกลม ขนาด 500 มิลลิลิตร
2. ปีกเกอร์ ขนาด 50, 100, 250 และ 500 มิลลิลิตร
3. ขวดรูปชมพู่ ขนาด 250 มิลลิลิตร
4. กระบอกตวง ขนาด 10, 50, 100 และ 500 มิลลิลิตร
5. ขวดวัดปริมาตร ขนาด 50, 100, 250, 500 และ 1000 มิลลิลิตร
6. บิวเรต ขนาด 50 มิลลิลิตร
7. ปิเปต ขนาด 1, 5, 10, 25 มิลลิลิตร
8. หลอดหยด
9. เทอร์โมมิเตอร์ 300°C
10. เครื่องควบแน่น
11. แผ่นให้ความร้อน (hot plate)
12. เครื่องชั่งไฟฟ้า
13. กระจกนาฬิกา
14. อ่างน้ำมัน (oil bath)
15. กระจกกรอง
16. ชุดกรองแบบลดความดัน
17. เครื่อง Scanning Electron Microscope รุ่น LEO/1455VP
18. เครื่อง Fourier-Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR) รุ่น Thermo 470
ยี่ห้อ K. Wasana Perkin Elmer LTd.,
19. เครื่อง UV-Visible Spectrophotometer รุ่น 6405 ยี่ห้อ Jenway
20. เครื่องเขย่า (Shaker)
21. ตู้อบสาร
22. กระจกยูนิเวอร์แซลอินดิเคเตอร์ (Universal Indicator)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 สารเคมี

1. ขวดน้ำดื่มตราสิงห์ ที่ผลิตจากพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PET)
2. กรดไนตริก (nitric acid, HNO_3) เข้มข้น 65 % ความหนาแน่น 1.4 g/cm^3 เกรดวิเคราะห์ บริษัท Lab System
3. แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (ammonium hydroxide, NH_4OH) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Lab Scan
4. โพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต (potassium hydrogen phthalate, $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Fluka
5. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide, NaOH) เกรดวิเคราะห์ บริษัท CARLO ERBA
6. ฟีนอล์ฟทาลีน (phenolphthalene) เกรดวิเคราะห์ บริษัท CARLO ERBA
7. น้ำมันพาราฟิน (paraffin oil) เกรดการค้า บริษัท SR. LAB
8. กรดไฮโดรคลอริก (hydrochloric acid, HCl) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Lab Scan
9. โซเดียมไทโอซัลเฟต (sodium thiosulfate, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Lab System
10. ไอโอดีน (Iodine, I_2) เกรดวิเคราะห์ บริษัท CARLO ERBA
11. โพแทสเซียมไอโอเดต (potassium iodate, KIO_3) เกรดวิเคราะห์ บริษัท FLUKA
12. โพแทสเซียมไอโอไดด์ (potassium iodide, KI) เกรดวิเคราะห์ บริษัท FLUKA
13. แป้งมัน (starch) เกรดการค้า
14. โพแทสเซียมไดโครเมต (potassium dichromate, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Lab System
15. ไดฟีนิลคาบารไซด์ (diphenylcarbazide) เกรดวิเคราะห์ บริษัท FLUKA
16. อะซิโตน (acetone) เกรดวิเคราะห์ บริษัท SR. LAB
17. สีย้อม congo red บริษัท Fluka

3.3 การทดลอง

งานวิจัยนี้แบ่งการศึกษาออกเป็น 4 ขั้นตอน คือ ในขั้นตอนแรกจะทำการเตรียมตัวดูดซับจากขวดพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในสารละลายกรดไนตริกที่ความเข้มข้นและเวลาต่างๆ จากนั้นในขั้นตอนที่ 2 และ 3 จะนำพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ไม่ถูกไฮโดรไลซิสไปดูดซับโครเมียม (+6) และสีย้อมคองโกเรดในน้ำเสียสังเคราะห์ตามลำดับ เพื่อศึกษาถึงประสิทธิภาพในการดูดซับของตัวดูดซับที่เตรียมได้ และในขั้นตอนสุดท้ายจะนำตัวดูดซับไปตรวจสอบสมบัติต่างๆ เช่น ลักษณะพื้นผิว เลขไอโอดีน และหมู่กรดต่อไป

เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.1 การเตรียมตัวดูดซับจากขวด PET ที่ใช้แล้วด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในสารละลายกรด

[23]

- 1) ชั่งน้ำหนักขวดPETที่ตัดให้มีขนาดประมาณ 1×1 ปริมาณ 5 กรัม ในขวดก้นกลมขนาด 500 มิลลิลิตร จากนั้นทำการเติมสารละลายกรดไนตริกที่เตรียมไว้ ปริมาตร 250 มิลลิลิตร ลงไป
- 2) วางขวดก้นกลมลงในอ่างน้ำมันพาราฟินซึ่งวางอยู่บนแผ่นให้ความร้อน พร้อมทั้งต่อเครื่องควบคุมเข้ากับขวดก้นกลม และเปิดน้ำหล่อเย็นเข้าสู่เครื่องควบคุม
- 3) ทำการให้ความร้อนจนกระทั่งสารละลายเดือด จากนั้นเริ่มทำการจับเวลา และรีฟลักซ์ตามเวลาที่กำหนด เมื่อครบกำหนดเวลาแล้ว นำขวดก้นกลมไปแช่ในน้ำเย็นเพื่อหยุดปฏิกิริยา
- 4) กรองสารผสมในขวดก้นกลมด้วยเครื่องกรองแบบลดความดัน
- 5) ทำการแยกกรดเทเรฟทาลิกออกจาก PET ที่ไม่ถูกย่อยสลาย โดยล้างของแข็งที่ได้จากการกรองด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 6 โมลาร์ เฉพาะ TPA เท่านั้นจะถูกละลายด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์
- 6) PET ที่ไม่ถูกย่อยสลาย ซึ่งไม่ละลายในแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ จะนำมาล้างด้วยน้ำกลั่นและอบที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการชั่งน้ำหนักและคำนวณร้อยละการเปลี่ยนแปลงของPET (%conversion) ตามสมการ (3.1) และร้อยละของ PET ที่เหลืออยู่ดังสมการ (3.2)
- 7) ทำการตกผลึก TPA ในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ด้วยกรดไนตริก จากนั้นกรองแยกผลึกTPA ล้างผลึกด้วยน้ำเย็น และอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการชั่งน้ำหนักและคำนวณร้อยละโดยน้ำหนักของTPA ดังสมการ (3.3)

สภาวะในการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส PET ด้วยสารละลายกรดไนตริก แสดงในตารางที่ 3.1

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนของ PET} = \frac{(\text{น้ำหนัก PET เริ่มต้น} - \text{น้ำหนัก PET ที่ไม่ถูกย่อยสลาย})}{\text{น้ำหนัก PET เริ่มต้น}} \times 100 \quad (3.1)$$

$$\text{ร้อยละของ PET ที่เหลืออยู่} = \frac{\text{น้ำหนัก PET ที่เหลืออยู่}}{\text{น้ำหนัก PET เริ่มต้น}} \times 100 \quad (3.2)$$

$$\text{ร้อยละของ TPA} = \frac{\text{น้ำหนักTPAที่ได้จากการไฮโดรไลซิส}}{\text{น้ำหนัก PET เริ่มต้น}} \times 100 \quad (3.3)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.1 สภาวะที่ใช้ในการศึกษาผลของความเข้มข้นสารละลาย HNO_3 และเวลาของปฏิกิริยา ที่มีต่อปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส PET

การทดลองที่	ความเข้มข้นของสารละลาย HNO_3 (โมลาร์)	เวลาในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)
1	6	2
2	6	4
3	6	6
4	8	2
5	8	4
6	8	6
7	10	2
8	10	4
9	10	6
10	12	2
11	12	4
12	12	6

3.3.2 การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียม(+6) ของตัวดูดซับที่เตรียมจากพอลิเอทิลีน เทเรฟทาเลตที่ผ่านการไฮโดรไลซิส [24]

3.3.2.1 การเตรียมกราฟมาตรฐานของสารละลายโครเมียม

1. เตรียมสารละลายมาตรฐาน โครเมียมให้มีความเข้มข้น 10, 20, 30, 40, 50, 60, และ 80 ไมโครกรัมต่อลิตร โดยปีเปตสารละลายมาตรฐานโครเมียมเข้มข้น 5 มิลลิกรัมต่อลิตรมา 2, 4, 6, 8, 10, 12 และ 16 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นเป็น 100 มิลลิลิตร

2. เทสารละลายมาตรฐานโครเมียมแต่ละความเข้มข้นในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร และทำการปรับพีเอชของสารละลายด้วยกรดซัลฟูริกเข้มข้น 2 นอร์มัล ให้มี pH 3 เนื่องจากที่ pH 3 จะเกิดการดูดซับได้ดีที่สุด [23] โดยอาศัยกระดาษยูนิเวอร์แซลอินดิเคเตอร์ (Universal Indicator) ในการวัดพีเอช

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. เติมสารละลายมาตรฐานไคฟีนิลคาร์บาไรไซด์ 2 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากัน ตั้งทิ้งไว้ 5-10 นาที เพื่อให้ปฏิกิริยาสร้างสีเกิดโดยสมบูรณ์ จากนั้นนำไปวัด %T ที่ความยาวคลื่น 540 นาโนเมตร โดยใช้น้ำกลั่นเป็นแบลนด์

4. ทำการพล็อตกราฟระหว่างความเข้มข้นของ โครเมียมเป็นไมโครกรัม และ %T โดยใช้กราฟ Semi log

3.3.2.2 ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับของตัวดูดซับที่เตรียมจากพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตที่ผ่านการไฮโดรไลซิส

1. เตรียมน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายโครเมียม (+6) 50 มิลลิกรัม/ลิตร จากสารละลายสต็อกโครเมียมเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปรับ pH ของสารละลายให้เป็น 3 ด้วยกรดซัลฟูริก หรือโซเดียมไฮดรอกไซด์
2. นำสารละลายที่เตรียมได้จากข้อ 1 มา 50 มิลลิลิตร เทใส่ขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร และกำหนดชุดการทดลอง 12 ชุด
3. เติม PET ที่ผ่านการไฮโดรไลซิสโดยใช้ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร หลังจากนั้นนำไปตั้งในเครื่องเขย่าด้วยอัตราเร็ว 100 rpm ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
4. นำตัวอย่างที่ได้มาทำการกรองแล้วนำไปวิเคราะห์หาปริมาณโครเมียม(+6) ด้วยวิธีสร้างสีกับไคฟีนิลคาร์บาไรไซด์ โดยเปิดสารละลายตัวอย่างมา 1 มิลลิลิตร ใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นเป็น 100 มิลลิลิตร เติมสารละลายไคฟีนิลคาร์บาไรไซด์ 2 มิลลิลิตร แล้วทิ้งไว้ 10 นาที เพื่อให้เกิดการสร้างสีอย่างสมบูรณ์ จากนั้นนำไปวัด %transmittance ที่ความยาวคลื่น 540 nm ด้วยเครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์[24]
5. ทำการประมวลผลหาค่าเปอร์เซ็นต์ของการดูดซับ
6. เลือกตัวดูดซับที่มีการดูดซับที่ดีที่สุด มาทำการศึกษาผลของเวลาที่มีต่อประสิทธิภาพของการดูดซับ

3.3.2.3 การศึกษาเวลาที่มีผลต่อการดูดซับโครเมียม (+6)

1. เตรียมน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานโครเมียมเท่ากับ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยเตรียมจากสารละลายโครเมียมความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร
2. ปรับ pH ของน้ำเสียสังเคราะห์ให้ได้เป็น 3 ด้วยกรดซัลฟิวริก หรือ โซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลต่อลิตร
3. เติมตัวอย่างน้ำเสียสังเคราะห์จำนวน 50 มล. ลงในขวดรูปชมพู่ เลือกตัวอย่าง PET ที่เหมาะสมจากการทดลองใน 3.3.2.2 ปริมาณ 0.5 กรัม ลงในขวดรูปชมพู่ หลังจากนั้นนำไปตั้งในเครื่องเขย่าด้วยอัตราเร็ว 100 rpm ที่อุณหภูมิห้อง ทำการจับเวลาเพื่อสุ่มตัวอย่างมาวิเคราะห์โดยทำในนาที่ที่ 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 และ 300
4. สุ่มตัวอย่างตามเวลาดังข้อ 3 โดยสุ่มตัวอย่างมา 0.5 มิลลิลิตร ใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 50 ml จากนั้นปรับปริมาตรจนถึง 50 มิลลิลิตร นำสารละลายที่ได้มาทำการวิเคราะห์หาปริมาณโครเมียมที่เหลืออยู่โดยการสร้างสีกับไดฟีนิลคาร์บาไซด์ จากนั้นนำไปวัด %transmittance ที่ความยาวคลื่น 540 nm ด้วยเครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์
5. ทำการประมวลผลหาค่าเปอร์เซ็นต์การดูดซับ และพล็อตกราฟระหว่างความเข้มข้นของโครเมียม (+6) ที่เหลืออยู่ที่สภาวะสมดุลกับเวลาที่ใช้ในการดูดซับ เพื่อหาเวลาที่เหมาะสมสำหรับการดูดซับ

3.3.3 การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมคองโกเรดของตัวดูดซับที่เตรียมจากพอลิเอทิลีน เทเรฟทาเลตที่ผ่านการไฮโดรไลซิส [25]

ในการทดลอง นี้ จะนำตัวดูดซับ PET ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในสภาวะกรด มาดูดซับสีย้อมชนิด congo red ในน้ำทิ้งสังเคราะห์ โดยจะทำการศึกษาผลของ pH สารละลาย ดังตารางที่ 3.2 และจะนำค่า pH ที่เหมาะสมต่อการดูดซับไปใช้ในการศึกษาผลของความเข้มข้นสีย้อม ดังตารางที่ 3.3 ต่อไป

ขั้นตอนการทดลองมีดังนี้

1. เตรียมสารละลายสีย้อม congo red ความเข้มข้น 1000 mg/L โดยชั่ง congo red ปริมาณ 1 กรัม (ทศนิยม 4 ตำแหน่ง) ใส่ลงในน้ำกลั่นจำนวน 500 ml ละลายให้เข้ากัน จากนั้นเทลงขวดวัดปริมาตรขนาด 1 ลิตร แล้วเติมน้ำกลั่นจนถึงขีด เก็บไว้เป็นสารละลายสต็อก
2. บีบเปิดสารละลายสต็อก congo red 20 ml ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 500 ml จากนั้นเติมน้ำกลั่นอีก 180 ml จะได้สารละลาย Congo red เข้มข้น 50 mg/L

3. ทำการปรับ pH ของสารละลาย congo red ด้วยสารละลาย 1 M NaOH หรือ 1 M HCl จนได้ pH ตามต้องการ

4. เติมตัวดูดซับจาก PET ใสลงในสารละลาย congo red ที่ปรับ pH แล้ว จากนั้นทำการเขย่าสารละลายด้วยเครื่องเขย่าที่อุณหภูมิห้อง และเริ่มจับเวลา

5. เมื่อครบเวลาของปฏิกิริยา ให้นำสารละลายไปวิเคราะห์ความเข้มข้นสีด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 498 nm (ต้องเตรียม Standard curve ของสี congo red เอาไว้แล้ว โดยนำสารละลาย congo red ตั้งแต่ 0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 10 mg/L มาทำการวัด)

ตารางที่ 3.2 สภาวะที่ใช้ในการศึกษาผลของ pH ของสารละลายสีย้อมชนิด congo red ที่มีต่อการดูดซับด้วยตัวดูดซับ PET

pH	ความเข้มข้นสี ย้อม(mg/l)	ตัวดูดซับ	ปริมาณตัว ดูดซับ(g)	ปริมาตรน้ำทิ้ง (ml)	เวลา (ชั่วโมง)
2	50	เลือกตัวดูดซับ PET ที่ ดูดซับ โครเมียม(+6) ได้ดีที่สุด	0.25	25	2
3	50		0.25	25	2
4	50		0.25	25	2
5	50		0.25	25	2
7	50		0.25	25	2
9	50		0.25	25	2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.3 สภาวะที่ใช้ในการศึกษาผลของความเข้มข้นสีย้อมชนิด congo red ที่มีต่อการดูดซับด้วยตัวดูดซับ PET

ความเข้มข้นสีย้อม (mg/L)	pH ของสารละลาย	ตัวดูดซับ	ปริมาณตัวดูดซับ (g)	ปริมาณน้ำทิ้ง (ml)	เวลา (ชั่วโมง)
25	pH ที่เหมาะสมต่อการดูดซับ เลือกจากตาราง 3.2	เลือกตัวดูดซับ PET ที่ดูดซับโครเมียม (+6) ได้ดีที่สุดใน	0.25	25	2
50			0.25	25	2
75			0.25	25	2
100			0.25	25	2

3.3.4 การทดสอบสมบัติทางเคมีของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยา

กรดเทรฟทาลิก และตัวดูดซับ PET ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ PET ที่ใช้แล้วด้วยสารละลายกรดไนตริก จะถูกนำไปวิเคราะห์สมบัติทางเคมีต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 การทดสอบสมบัติทางเคมีของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยา

สมบัติที่ทดสอบ	ผลิตภัณฑ์ที่ทำการทดสอบ	เครื่องมือหรือเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์
1.วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน	TPA และตัวดูดซับ PET	Fourier-Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR)
2.ลักษณะพื้นผิว PET ก่อนและหลังทำปฏิกิริยา	ตัวดูดซับ PET	Scanning Electron Microscope (SEM)
3. Acid Site	ตัวดูดซับ PET	ไทเทรตกับ KHP
4. Iodine Number	ตัวดูดซับ PET	ไทเทรตย้อนกลับกับ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.4.1 การวิเคราะห์ตำแหน่งที่เป็นกรด (Acid site) บนพื้นผิวของตัวดูดซับ

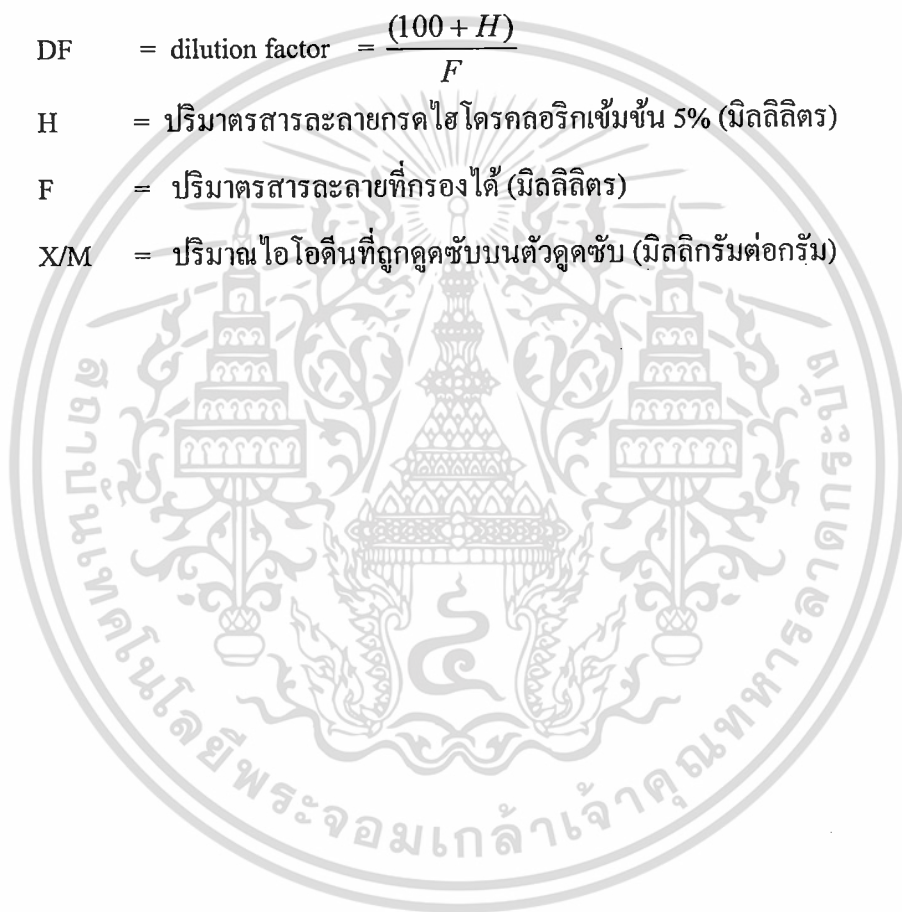
1. นำตัวดูดซับ PET ปริมาณ 0.03 mg ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร เติม NaOH เข้มข้น $0.0500 \text{ mol L}^{-1}$ ปริมาตร 20 มิลลิลิตร นำไปเขย่าเป็นเวลา 5 นาที
2. จากนั้นนำมาไทเทรตกับสารละลาย Potassium hydrogen phthalate เข้มข้น 0.025 mol L^{-1} ที่มากเกินไป โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์
3. คำนวณหาค่าตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวตัวดูดซับจากจำนวน โมลของ โซเดียม ไฮดรอกไซด์ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับ Potassium hydrogen phthalate ต่อน้ำหนักเป็นกรัมของตัวดูดซับ

3.3.4.2 การวิเคราะห์เลขไอโอดีน (Iodine Number)

1. อบสารที่จะนำมาเป็นตัวดูดซับให้แห้ง แล้วทิ้งให้เย็นในเดสซิเคเตอร์ (desiccator) หลังจากนั้นชั่งตัวดูดซับมาปริมาณ 1 กรัม ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ 250 มิลลิลิตร
2. เติมสารละลายไฮโดรคลอริกเข้มข้น 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ลงในขวดรูปชมพู่ที่มีตัวดูดซับบรรจุอยู่
3. บีบอัดสารละลายไอโอดีนความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ลงในขวดรูปชมพู่ แล้วนำไปเขย่าเป็นเวลา 30 วินาที จากนั้นทำการกรองเพื่อแยกตัวดูดซับออก เก็บเฉพาะสารละลายที่กรองได้
4. บีบอัดสารละลายที่กรองได้มา 50 มิลลิลิตร ใส่ในขวดรูปชมพู่ 250 มิลลิลิตร ไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟต จนได้สารละลายสีเหลืองอ่อน เติมน้ำแข็ง 2 มิลลิลิตร แล้วนำไปไทเทรตต่อกับสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟต จนกระทั่งไม่มีสี
5. นำปริมาตรสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้ไปคำนวณหาเลขไอโอดีนในหน่วย มิลลิกรัมของไอโอดีนที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักเป็นกรัมของตัวดูดซับ (mg/g) จากสมการ (3.4)

$$\text{เลขไอโอดีน} = \frac{X}{M} = \frac{[A - (DF)(B)(S)]}{M} \quad (3.4)$$

- เมื่อ S = ปริมาตรสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้ไป (มิลลิลิตร)
M = ปริมาณตัวดูดซับ (กรัม)
A = [ความเข้มข้นของไอโอดีน (นอร์มัล)] x 12693.0
B = [ความเข้มข้นของโซเดียมไทโอซัลเฟต (นอร์มัล)] x 126.93
DF = dilution factor = $\frac{(100 + H)}{F}$
H = ปริมาตรสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 5% (มิลลิลิตร)
F = ปริมาตรสารละลายที่กรองได้ (มิลลิลิตร)
X/M = ปริมาณไอโอดีนที่ถูกดูดซับบนตัวดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการผลิตตัวดูดซับจากขวดพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลต (PET) ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส โดยใช้กรดไนตริกที่อุณหภูมิฟลักซ์ เพื่อนำมากำจัดโลหะหนักในน้ำเสียสังเคราะห์ โดยศึกษาถึงอิทธิพลของตัวแปรต่างๆที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตที่ถูกไฮโดรไลซิส ร้อยละของกรดเทรฟทาลิกที่เกิดขึ้น และร้อยละของพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตที่เหลืออยู่ ตัวแปรที่ศึกษาได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลายกรดไนตริก และเวลาของปฏิกิริยา จากนั้นนำตัวดูดซับจากพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตที่สังเคราะห์ได้ไปดูดซับโครเมียม(+6) และสีย้อมคองโกเรดในน้ำเสียสังเคราะห์ และตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตที่ใช้เป็นตัวดูดซับด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

4.1 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตด้วยกรดไนตริก

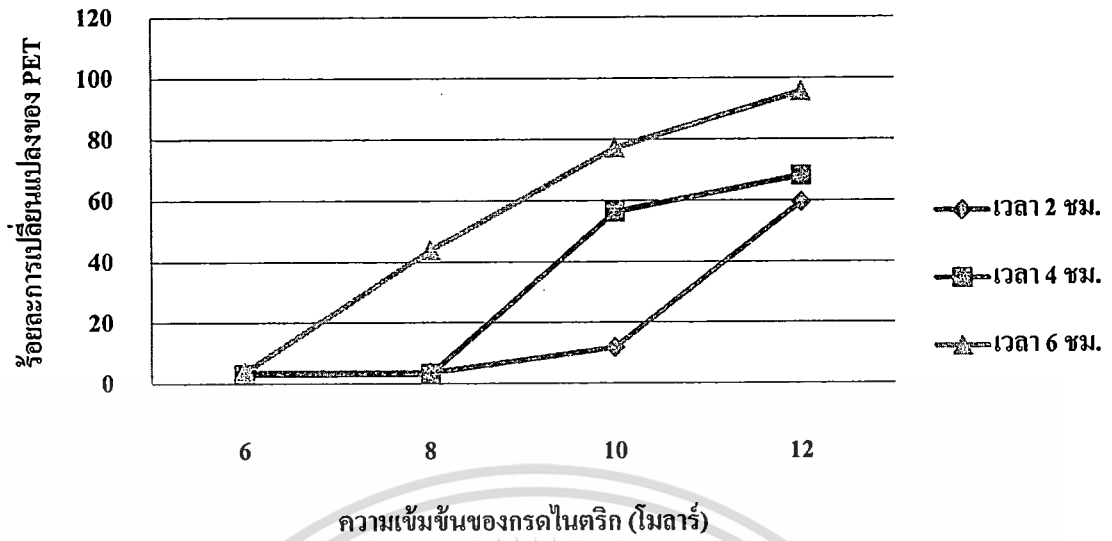
ผลของความเข้มข้นและเวลาที่มีต่อ ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของPET ร้อยละของกรดเทรฟทาลิกที่ได้จากปฏิกิริยา และร้อยละของPET ที่เหลืออยู่ แสดงดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ PET และผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่สภาวะการไฮโดรไลซิสต่างๆ

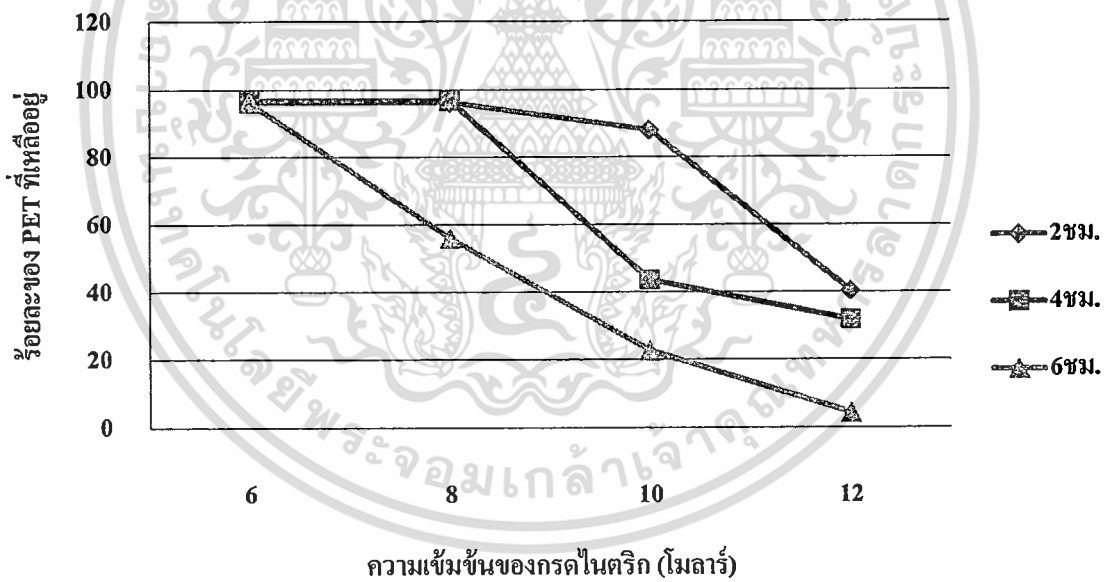
ความเข้มข้นกรด ไนตริก (โมลาร์)	เวลาของการ ไฮโดรไลซิส (ชม.)	ร้อยละการ เปลี่ยนแปลง ของPET	ร้อยละของ PET ที่เหลืออยู่	ร้อยละของ TPA ที่ได้
6	2	3.65	96.35	3.05
6	4	3.08	96.92	2.50
6	6	3.87	96.13	3.00
8	2	3.78	96.22	2.04
8	4	3.25	96.75	3.14
8	6	43.97	56.03	40.87
10	2	11.98	88.02	9.60
10	4	56.35	43.65	56.05
10	6	77.26	22.74	68.12
12	2	59.55	40.45	59.61
12	4	68.10	31.89	63.84
12	6	95.71	4.29	86.37

4.1.1 ผลของความเข้มข้นกรดไนตริก

การทดลองในส่วนนี้จะศึกษาถึงผลของความเข้มข้นของกรดไนตริก ที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของPET ร้อยละของกรดเทรฟทาลิกที่ได้จากปฏิกิริยา และร้อยละของPET ที่เหลืออยู่ โดยใช้สารละลายกรดไนตริกที่ความเข้มข้นในช่วง 6 โมลาร์ ถึง 12 โมลาร์ ภายใต้อุณหภูมิจุดเดือดของสารละลายกรดไนตริก (83°C) และเวลาของปฏิกิริยาต่างๆ ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.1 ถึงรูปที่ 4.3 ตามลำดับ

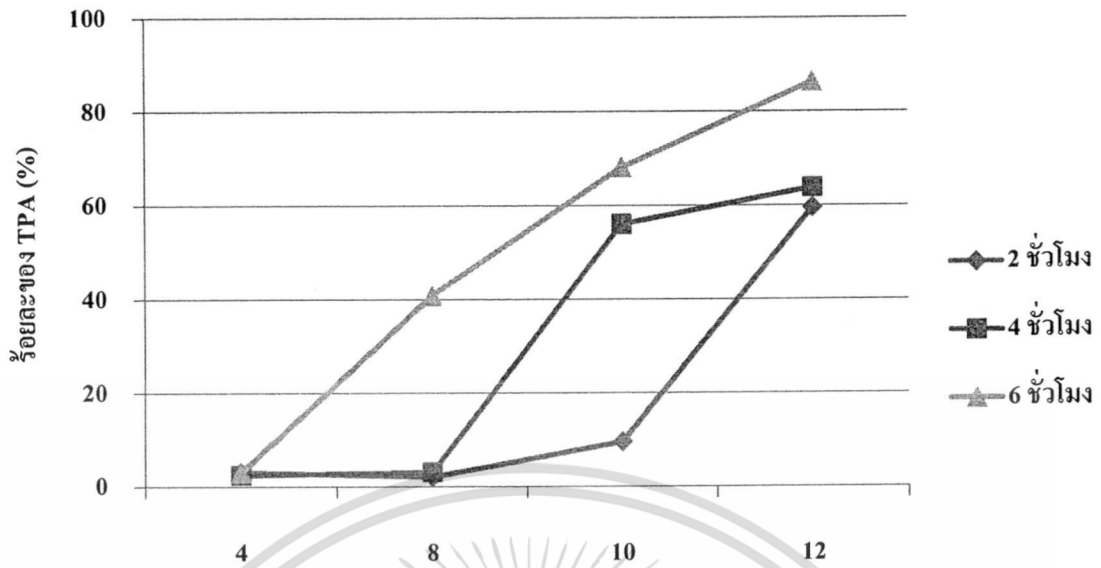


รูปที่ 4.1 ผลของความเข้มข้นของกรดไนตริกที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ PET ที่เวลาของปฏิกิริยาต่างๆ

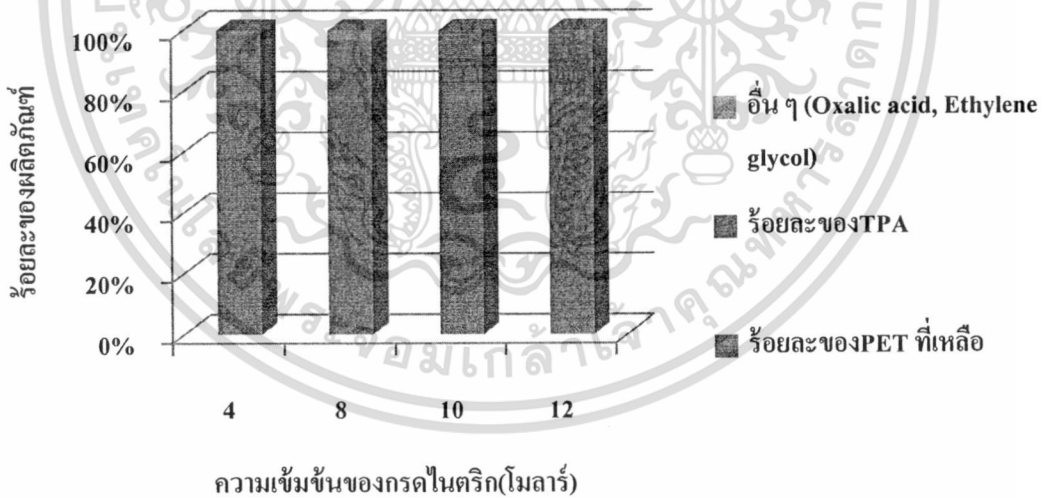


รูปที่ 4.2 ผลของความเข้มข้นของกรดไนตริกที่มีต่อร้อยละของ PET ที่เหลืออยู่ ที่เวลาของปฏิกิริยาต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ความเข้มข้นของกรดไนตริก (โมลาร์)
 รูปที่ 4.3 ผลของความเข้มข้นของกรดไนตริกที่มีต่อร้อยละของกรดเทเรฟทาลิก
 ที่เวลาของปฏิกิริยาต่างๆ



รูปที่ 4.4 การกระจายผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ PET สำหรับเวลาไฮโดรไลซิส 6 ชั่วโมง
 และความเข้มข้นของกรดไนตริก ในช่วง 4 ถึง 12 โมลาร์

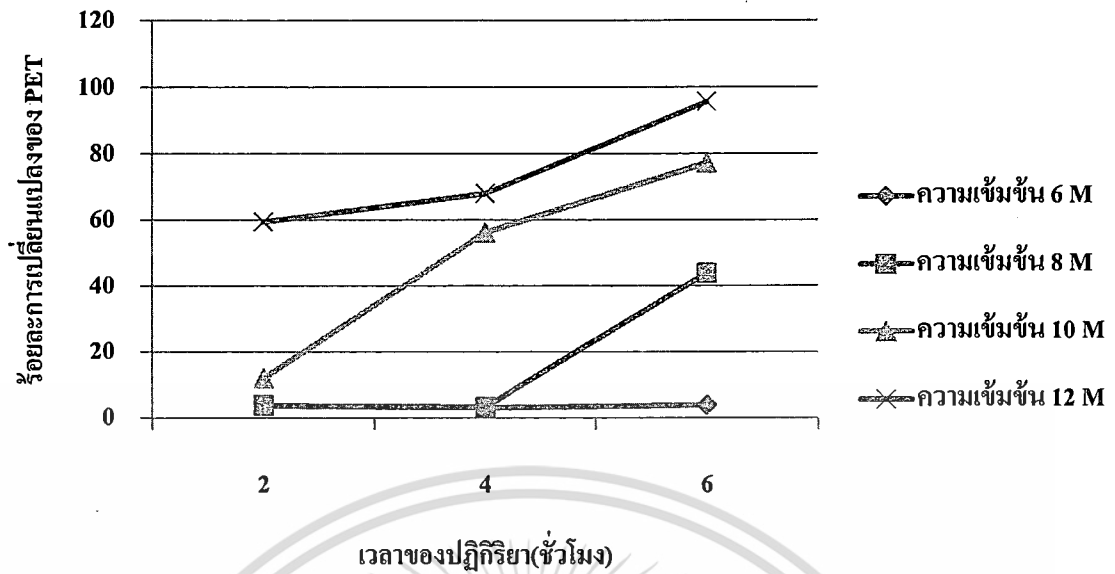
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.1 จะเห็นได้ว่าเมื่อความเข้มข้นของกรดไนตริกเพิ่มขึ้น ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ PET ที่ถูกทำปฏิกิริยาไปมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นในทุก ๆ เวลาของปฏิกิริยา และเมื่อคำนวณเป็นร้อยละของ PET ที่เหลืออยู่ พบว่า ร้อยละของ PET ที่เหลืออยู่จะน้อยลงเมื่อความเข้มข้นของกรดไนตริกเพิ่มขึ้น ดังแสดงผลในรูปที่ 4.2 สำหรับรูปที่ 4.3 แสดงให้เห็นถึงร้อยละของกรดเทรฟทาลิกที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา ซึ่งมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดไนตริกด้วยเช่นกัน

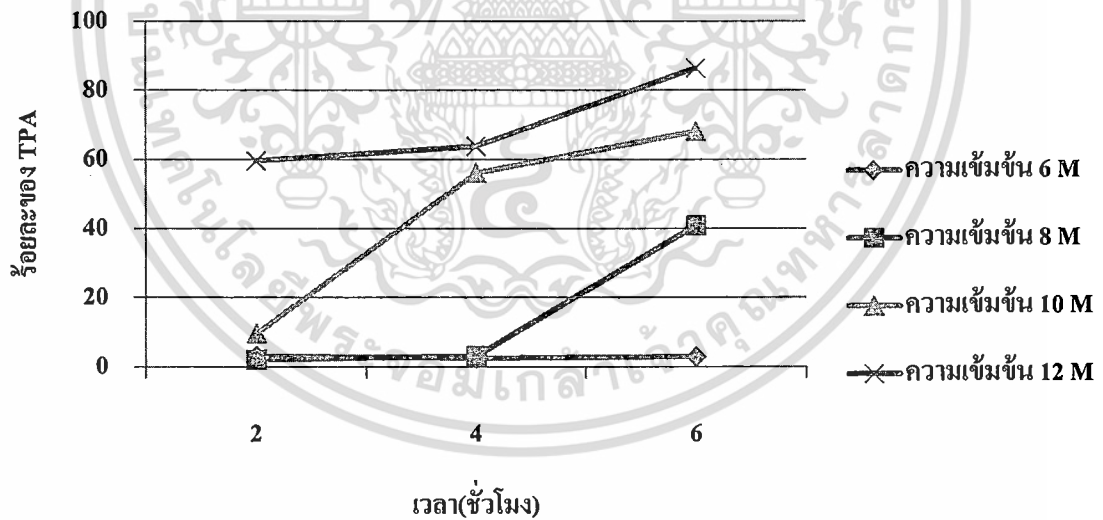
จากรูปที่ 4.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของกรดเทรฟทาลิก และร้อยละของ PET ที่เหลืออยู่ กับความเข้มข้นของกรดไนตริกที่เวลาของการไฮโดรไลซิส 6 ชั่วโมง พบว่าเมื่อความเข้มข้นของกรดไนตริกเพิ่มขึ้น ร้อยละของกรดเทรฟทาลิกมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่ร้อยละของ PET ที่เหลืออยู่มีแนวโน้มที่ลดลง แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดไนตริกเป็น 12 โมลาร์ จากผลการทดลอง จะเห็นได้ว่าที่ความเข้มข้นของกรดไนตริก 12 โมลาร์ ที่เวลาของปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง ได้ร้อยละของกรดเทรฟทาลิกสูงสุดมีค่าเท่ากับ 86.37% โดยร้อยละของ PET ที่เหลืออยู่มีค่าเท่ากับ 4.29% ซึ่งที่ความเข้มข้นนี้ PET จะถูกทำปฏิกิริยาไป 95.7% ดังนั้นจึงเหลือ PET ที่ไม่เปลี่ยนเป็นกรดเทรฟทาลิกในปริมาณน้อยมาก สำหรับที่ความเข้มข้นของกรดไนตริก 10 โมลาร์ ที่เวลาของปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง ได้ร้อยละของกรดเทรฟทาลิกเท่ากับ 68.12 และร้อยละการเปลี่ยนแปลง PET เท่ากับ 77.25 และร้อยละของ PET ที่เหลืออยู่เป็น 22.7 ปริมาณของ PET ที่เหลืออยู่มากกว่าที่ความเข้มข้น 12 โมลาร์

4.1.2 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา

เวลาในการทำปฏิกิริยาถือว่าเป็นตัวแปรการทดลองที่สำคัญตัวแปรหนึ่ง ซึ่งมีผลต่อร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่ได้ ดังนั้นการทดลองในส่วนนี้จะศึกษาถึงผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา ที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ PET ร้อยละของกรดเทรฟทาลิกที่ได้จากปฏิกิริยา และร้อยละของ PET ที่เหลืออยู่ โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาในช่วง 2 ชั่วโมง ถึง 6 ชั่วโมง ภายใต้อุณหภูมิจุดเดือดของสารละลายกรดไนตริก และความเข้มข้นของกรดไนตริกต่าง ๆ ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.5 ถึงรูปที่ 4.7

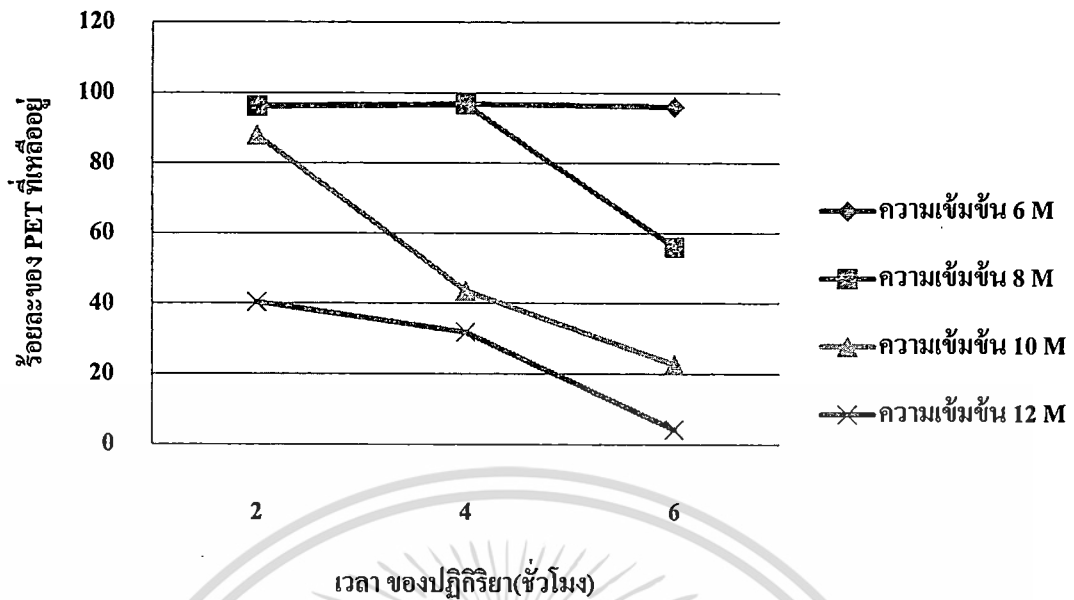


รูปที่ 4.5 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ PET ที่ความเข้มข้นต่างๆ ของกรดไนตริก



รูปที่ 4.6 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละของกรดเทรฟทาลิก ที่ความเข้มข้นต่างๆ ของกรดไนตริก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.7 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละของPETที่เหลืออยู่ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ของกรดไนตริก

จากรูปที่ 4.5 และ 4.6 จะเห็นได้ว่าเมื่อเวลาของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ PET และร้อยละของกรดเทรฟทาลิกที่ได้จากปฏิกิริยา มีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นในทุก ๆ ความเข้มข้น โดยเฉพาะเมื่อใช้กรดไนตริกความเข้มข้น 10 และ 12 โมลาร์ ร้อยละของกรดเทรฟทาลิกจะสูงขึ้นมากกว่าเมื่อใช้กรดไนตริกความเข้มข้นที่ต่ำกว่า โดยปกติแล้วสำหรับปฏิกิริยาเคมีที่ทำในระบบแบบกะ (batch) เมื่อเพิ่มเวลาของปฏิกิริยา ผลผลิตจะเพิ่มขึ้น เนื่องจากสารตั้งต้นมีเวลามากพอที่จะเข้าทำปฏิกิริยาจนสมบูรณ์ การทดลองนี้ทำในระบบแบบกะเช่นกัน ผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับที่กล่าวไว้ข้างต้น ดังนั้นสรุปได้ว่า ที่เวลาของปฏิกิริยา 6 ชั่วโมงเป็นเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการไฮโดรไลซิสพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลต โดยได้ร้อยละของกรดเทรฟทาลิกสูงสุดคือ 68 โดยร้อยละของ PET ที่ถูกทำปฏิกิริยา คือ 77 ที่ความเข้มข้นของกรดไนตริก 10 โมลาร์

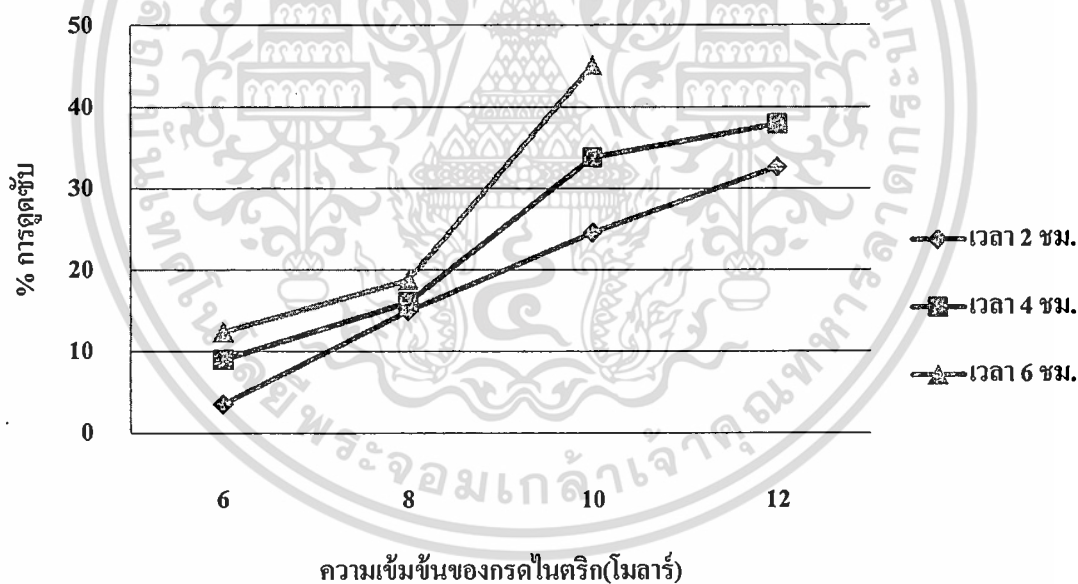
จากผลการทดลองทั้งหมด สรุปได้ว่า ความเข้มข้นกรดไนตริกและเวลาของปฏิกิริยา เป็นตัวแปรที่มีผลกระทบต่อร้อยละของ PET ที่เหลืออยู่ และร้อยละของกรดเทรฟทาลิกที่ได้ ความเข้มข้นของกรดไนตริกที่เหมาะสมที่สุดคือ 12 โมลาร์ เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 6 ชั่วโมง โดยกรณีที่ใช้ความเข้มข้นสูง ๆ ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ PET จะมากกว่าเมื่อใช้ความเข้มข้นต่ำ ๆ (ร้อยละ TPA สูง แต่ร้อยละ PET ที่เหลืออยู่มีน้อย) เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเดียวกัน หรือกรณีที่ใช้ความเข้มข้นของกรดไนตริก

เท่ากับร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ TPA มีค่าสูง เมื่อใช้เวลาของปฏิกิริยามาก แต่อาจส่งผลต่อร้อยละของ PET ที่เหลือ ซึ่งอาจมีปริมาณที่เหลือน้อย

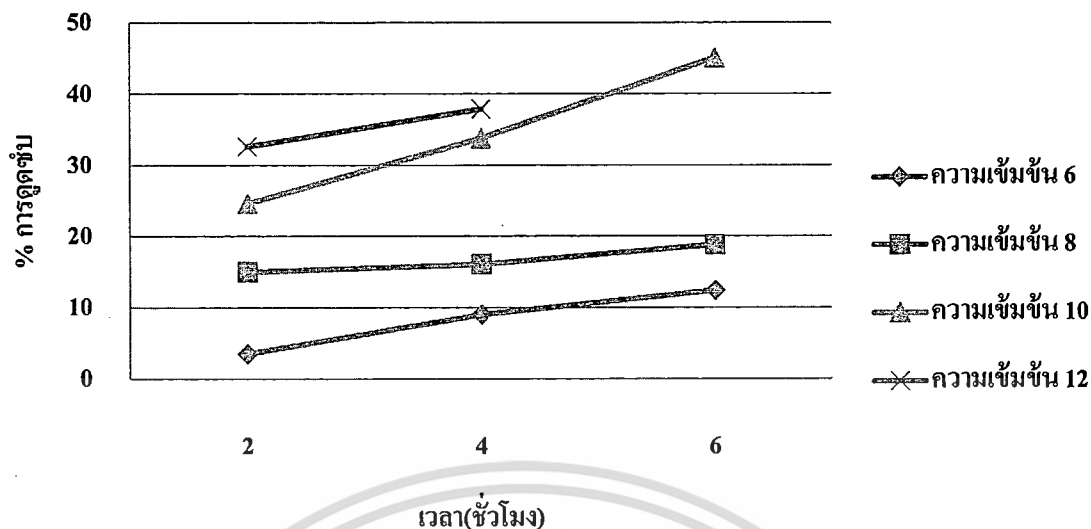
4.2 การศึกษาการดูดซับโครเมียม(+6) ในน้ำเสียสังเคราะห์โดยใช้พอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตที่เหลือจากการไฮโดรไลซิสเป็นตัวดูดซับ

4.2.1 ผลของความเข้มข้นของกรดไนตริกและเวลาที่ใช้ในการไฮโดรไลซิส

การทดลองในส่วนนี้จะศึกษาถึงผลของความเข้มข้นของกรดไนตริก ที่มีผลต่อร้อยละของโลหะหนักโครเมียม (+6) ที่ถูกดูดซับบน PET ซึ่งเตรียมจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสโดยใช้สารละลายกรดไนตริกที่มีความเข้มข้น 6 โมลาร์ ถึง 12 โมลาร์ ที่เวลาต่าง ๆ ของปฏิกิริยา และความเข้มข้นเริ่มต้นของโครเมียม (+6) เท่ากับ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ pH สารละลายเท่ากับ 3 โดยใช้เวลาในการดูดซับ 4 ชั่วโมง ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.8 ถึงรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.8 ร้อยละการดูดซับโครเมียม (+6) ในน้ำเสียสังเคราะห์ โดยใช้ PET ที่เหลือจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ด้วยกรดไนตริกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เป็นตัวดูดซับ

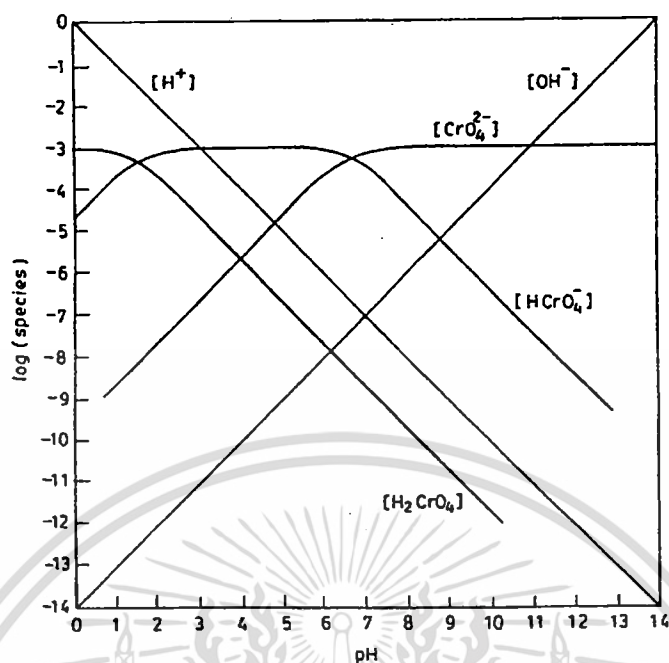


รูปที่ 4.9 ผลของเวลาไฮโดรไลซิส ที่มีผลต่อ %การดูดซับโครเมียม (+6) ในน้ำเสียสังเคราะห์ โดยใช้ PET ที่เหลือจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่เวลาไฮโดรไลซิสต่างๆ เป็นตัวดูดซับ

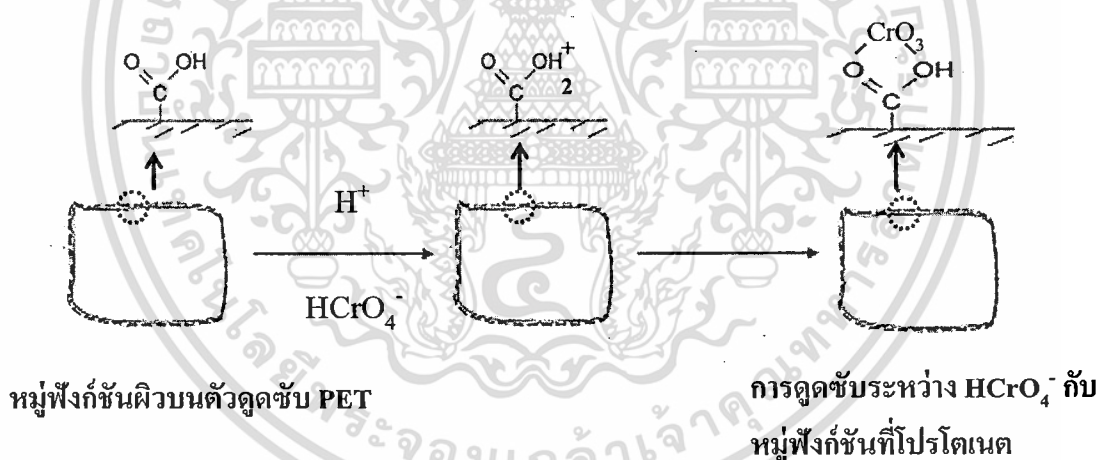
จากรูปที่ 4.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกรดไนตริกที่ใช้ในการไฮโดรไลซิส PET กับร้อยละของการดูดซับโครเมียม (+6) จะเห็นได้ว่า เมื่อความเข้มข้นของกรดไนตริกที่ใช้ไฮโดรไลซิส PET เพิ่มขึ้น ร้อยละของการดูดซับโครเมียม (+6) จะเพิ่มขึ้นในทุก ๆ เวลาของปฏิกิริยา เนื่องจาก เมื่อความเข้มข้นของกรดไนตริกที่ใช้มากขึ้น พื้นผิวของ PET จะถูกไฮโดรไลซิสมากขึ้น ผลึก PET ที่ได้จะมีขนาดเล็กลง และมีพื้นที่ผิวมากขึ้น ทำให้มีความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้น

สำหรับรูปที่ 4.9 แสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการดูดซับโครเมียม (+6) กับเวลาที่ใช้ในการไฮโดรไลซิส PET จากรูปพบว่า เมื่อเวลาในการไฮโดรไลซิส PET นานขึ้น ร้อยละการดูดซับโครเมียม (+6) จะเพิ่มมากขึ้น เพราะเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้น การไฮโดรไลซิสที่พื้นผิวของ PET จะเกิดได้มากขึ้น พื้นผิวของ PET จะเกิดเป็นรอยแตกมากขึ้น และขนาดของ PET ที่เหลือเล็กน้อย ทำให้ PET มีพื้นที่ผิวสัมผัสมากขึ้น และอาจเกิดหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวตัวดูดซับ PET ที่สามารถดูดซับโครเมียม (+6) ได้ จึงทำให้มีความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้น

เพื่อให้สามารถบอกได้ว่า ตัวดูดซับ PET มีพื้นที่ผิวที่มากขึ้นและเกิดหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว จะนำเอาตัวดูดซับ PET ไปวิเคราะห์เลขไอโอดีน และค่าความเป็นกรดตามลำดับ



รูปที่ 4.10 แผนภาพการกระจายสปีชีส์ของโครเมียมที่ pH ต่างๆ [23]



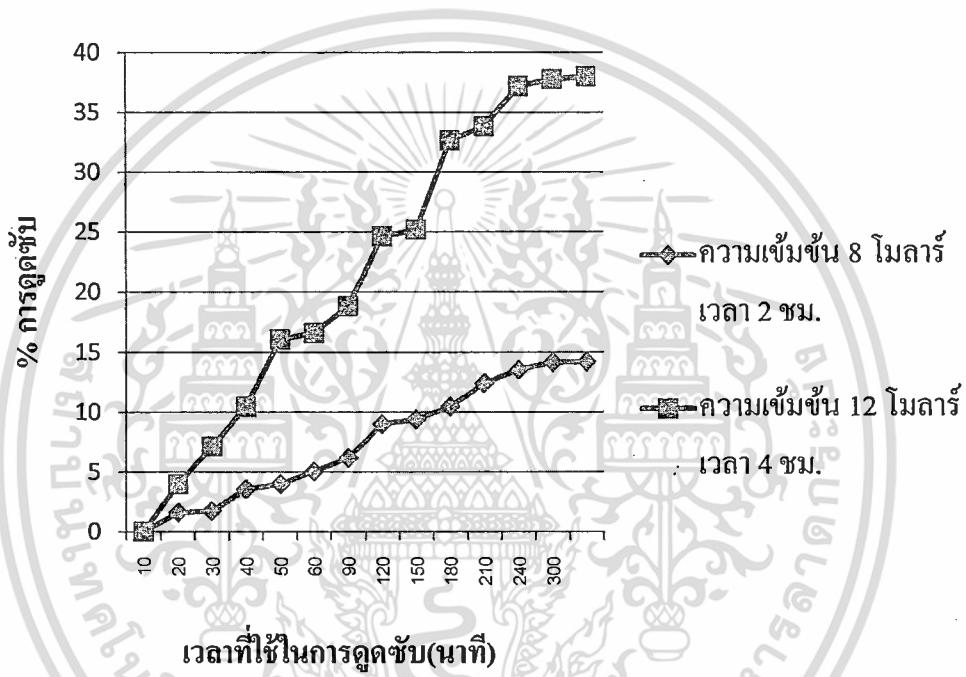
รูปที่ 4.11 แผนภาพแสดงกลไกการดูดซับ

กลไกการดูดซับระหว่างตัวดูดซับ PET กับ โครเมียม นั้นควรพิจารณาโครงสร้างของตัวดูดซับ PET และการกระจายสปีชีส์ของโครเมียมที่ pH ต่างๆ เนื่องจากบริเวณพื้นผิวของตัวดูดซับ PET จะมีหมู่ฟังก์ชันที่เกิดจากการไฮโดรไลซิส ได้แก่ หมู่คาร์บอกซิลิก เป็นต้น ส่วนโครเมียม (+6) ที่ pH 3 จะอยู่ในรูปของ HCrO_4^- มากกว่าสปีชีส์อื่นๆ ดังรูปที่ 4.10 ที่ pH 3 สารละลายมีความเป็นกรดสูงหมู่คาร์บอกซิลิกบนตัวดูดซับถูกโปรตอนด้วยโปรตอน (H^+) จากกรดทำให้เกิดประจุบวกบนหมู่กรดขึ้นดังนั้นจึงสามารถดูดซับกับ HCrO_4^- ดังรูปที่ 4.11

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.2 ผลของเวลาในการดูดซับที่มีต่อร้อยละการกำจัดโครเมียม(+6)

การทดลองในส่วนนี้ จะศึกษาถึงผลเวลาที่ใช้ในการดูดซับ (Adsorption time) ที่มีต่อปริมาณโครเมียม (+6) ที่ถูกดูดซับในน้ำเสียสังเคราะห์ ด้วยตัวดูดซับ PET ที่เตรียมจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส 2 สภาวะ ได้แก่ ความเข้มข้นกรดไนตริก 12 โมลาร์ เวลาไฮโดรไลซิส 4 ชั่วโมง และสภาวะความเข้มข้นกรดไนตริก 8 โมลาร์ เวลาไฮโดรไลซิส 2 ชม. สำหรับเวลาในการดูดซับศึกษาในช่วง 10 – 300 นาที ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.12



รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการดูดซับกับเปอร์เซ็นต์การดูดซับโครเมียม (+6)

โดยใช้ตัวดูดซับ PET ที่เตรียมจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส 2 สภาวะ

จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการดูดซับกับเปอร์เซ็นต์โครเมียม(+6) ที่ถูกดูดซับ ตัวดูดซับ PET 2 สภาวะพบว่า ปริมาณโครเมียมที่ถูกดูดซับ PET จะเพิ่มขึ้นตามเวลาในการดูดซับในช่วง 10 – 180 นาที หลังจากเวลาในการดูดซับ 180 นาที ปริมาณการดูดซับโครเมียม (+6) จะเริ่มคงที่ เนื่องจากที่เวลาเริ่มต้นของการดูดซับ ตัวดูดซับ PET ที่ผ่านการไฮโดรไลซิสจะมี active site ที่ว่างอยู่ และในสารละลายมีโครเมียม(+6) จำนวนมาก จึงทำให้โครเมียม (+6) เข้ามาดูดซับบน active site ของตัว

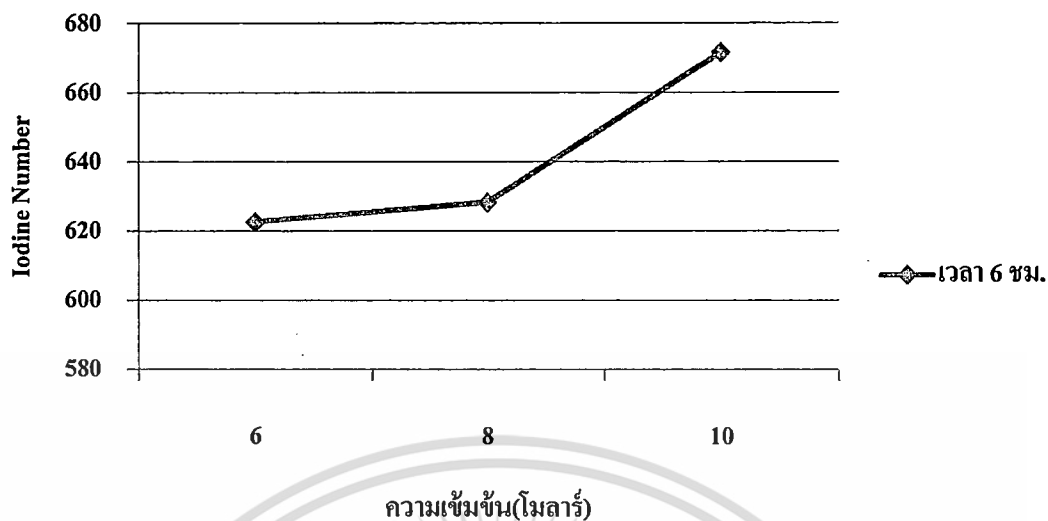
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดูดซับได้มาก แต่เมื่อเวลาผ่านไปตัวดูดซับ PET ได้ดูดซับ โครเมียม (+6) มากขึ้นจนบริเวณ active site เริ่มลดลง จนกระทั่งไม่สามารถดูดซับ โครเมียม (+6) ได้เพิ่มขึ้นอีก นั่นคือการดูดซับ ได้ถึงจุดสมดุลแล้ว โดยจากการทดลองการดูดซับ โครเมียม (+6) ด้วยตัวดูดซับ PET ทั้ง 2 สภาวะ ให้ผลการทดลองที่สอดคล้องกัน นั่นคือตัวดูดซับ PET ที่เตรียมโดยการไฮโดรไลซิสด้วยกรดไนตริก 12 โมลาร์ เวลาไฮโดรไลซิส 4 ชั่วโมง มีการดูดซับคงที่ตั้งแต่เวลาที่ 240 เป็นต้นไป ในขณะที่ตัวดูดซับที่เตรียมด้วยกรดไนตริก 8 โมลาร์ เวลาในการไฮโดรไลซิส 2 ชั่วโมง การดูดซับเริ่มคงที่ตั้งแต่เวลา 210 นาทีขึ้นไป

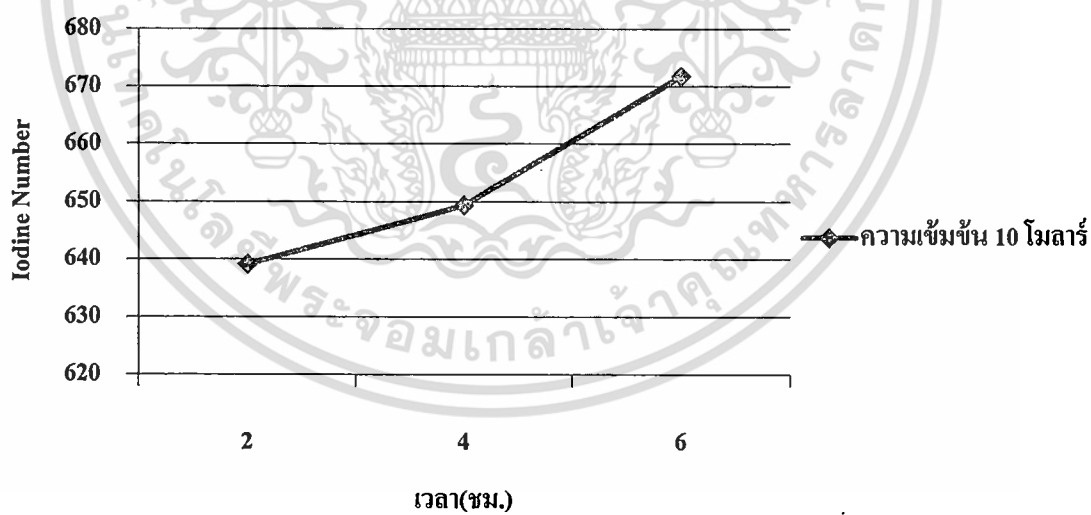
และจากกราฟจะเห็นได้ว่า PET ที่ผ่านการไฮโดรไลซิสด้วยกรดไนตริกที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาน้อยกว่าจะมีการดูดซับปริมาณ โครเมียม ได้น้อย เนื่องจากตัวดูดซับ PET ที่สภาวะนี้ มีปริมาณ active site น้อย รวมถึงเวลาที่ใช้ในการดูดซับจนถึงจุดสมดุลเร็วกว่าตัวดูดซับ PET ที่เตรียมจากกรดที่มีความเข้มข้นสูงและใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานาน

4.2.3 การหาเลขไอโอดีน (Iodine Number)

เลขไอโอดีน เป็นค่าที่ใช้บอกความพรุนของอนุภาคของตัวดูดซับ หรือพื้นที่ผิวรวม (Total Surface Area, TSA) โดยมีหลักการคือหาปริมาณ ไอโอดีนที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับ ซึ่งเลขไอโอดีนจะแปรผันตรงกับพื้นที่ผิวรวมของตัวดูดซับ เลขไอโอดีนของตัวดูดซับ PET ที่เตรียมจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกรด PET ที่ใช้แล้ว ด้วยสารละลายกรดไนตริกความเข้มข้นต่างๆ และเวลาที่ใช้ในการไฮโดรไลซิส 6 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.13 และเลขไอโอดีนของตัวดูดซับ PET ที่เตรียมโดยใช้เวลาไฮโดรไลซิสในช่วง 2 ถึง 6 ชั่วโมง ความเข้มข้นสารละลายกรดไนตริก 10 โมลาร์ แสดงดังรูปที่ 4.14



รูปที่ 4.13 เลขไอโอดีนของตัวดูดซับ PET ที่เตรียมจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสโดยใช้ความเข้มข้นสารละลายกรดไนตริกเข้มข้นต่างๆ และเวลาไฮโดรไลซิส 6 ชั่วโมง



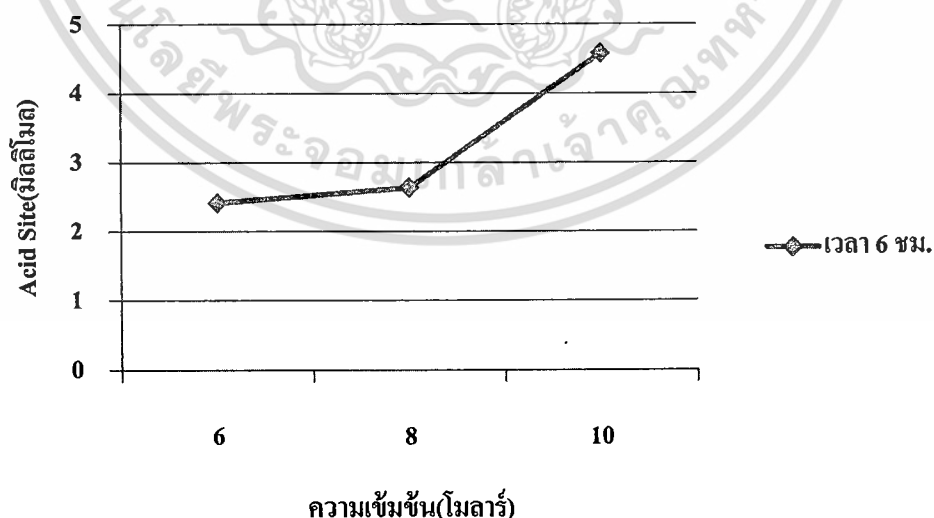
รูปที่ 4.14 เลขไอโอดีนของตัวดูดซับ PET ที่เตรียมจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสโดยใช้เวลาของปฏิกิริยาต่างๆ และใช้ความเข้มข้นกรดไนตริก 10 โมลาร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูป 4.13 จะเห็นได้ว่าเมื่อนำตัวดูดซับ PET ที่เตรียมจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสด้วยกรดไนตริกที่มีความเข้มข้นมากขึ้น ค่าเลขไอโอดีนจะมีค่ามากขึ้น และจากรูปที่ 4.14 จะเห็นได้ว่าตัวดูดซับ PET ที่เตรียมโดยใช้เวลาในการไฮโดรไลซิสมากขึ้น ค่าเลขไอโอดีนจะมีค่ามากขึ้นด้วยเช่นกัน ค่าเลขไอโอดีนที่มากขึ้นแสดงให้เห็นว่าตัวดูดซับ PET จะมีพื้นที่ผิวรวมมากขึ้นเมื่อเตรียมจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสด้วยสารละลายกรดไนตริกความเข้มข้นสูงๆ (เวลาไฮโดรไลซิสคงที่) หรือใช้เวลาในการไฮโดรไลซิสนานขึ้น (ความเข้มข้นของกรดไนตริกคงที่)

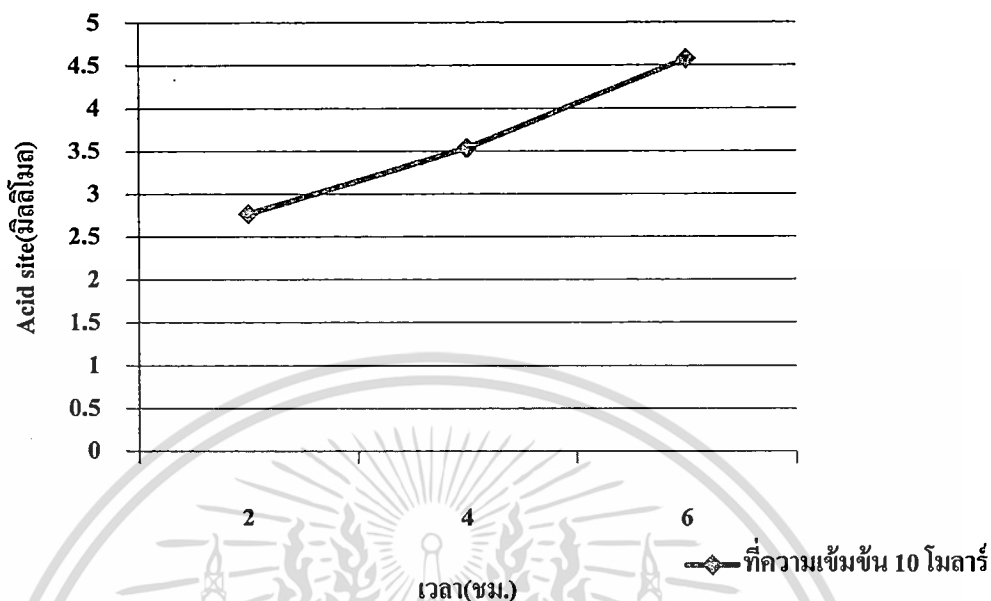
4.2.4 การหาหมู่กรด (Acid Site) บนพื้นผิวของตัวดูดซับ PET

จากการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ PET ที่ใช้แล้ว จะเห็นได้ว่า PET ที่ถูกไฮโดรไลซิสได้สมบูรณ์ จะให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลง PET เป็น 100 แต่ถ้าการไฮโดรไลซิสนั้นเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์ PET จะถูกไฮโดรไลซ์ได้บางส่วน (partial hydrolysis) ซึ่งทำให้บริเวณพื้นผิวของ PET ที่เหลืออยู่เกิดรอยแตกและอาจเกิดหมู่กรดขึ้น ซึ่งหมู่กรดที่พื้นผิวตัวดูดซับจะมีบทบาทในการดูดซับกับโลหะหนักได้ ดังนั้นในการทดลองนี้ จะทำการวิเคราะห์หมู่กรดที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวดูดซับ PET ด้วยวิธีการไทเทรตย้อนกลับ (back titration) ด้วยสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ ผลการวิเคราะห์หมู่กรดบนพื้นผิวตัวดูดซับ PET แสดงดังรูปที่ 4.15 และ 4.16



รูปที่ 4.15 ปริมาณหมู่กรดของตัวดูดซับ PET ที่เตรียมจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสโดยใช้ความเข้มข้น

เอกสารละลายกรดไนตริกที่ความเข้มข้นต่างๆ และเวลาไฮโดรไลซิส 6 ชั่วโมง นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



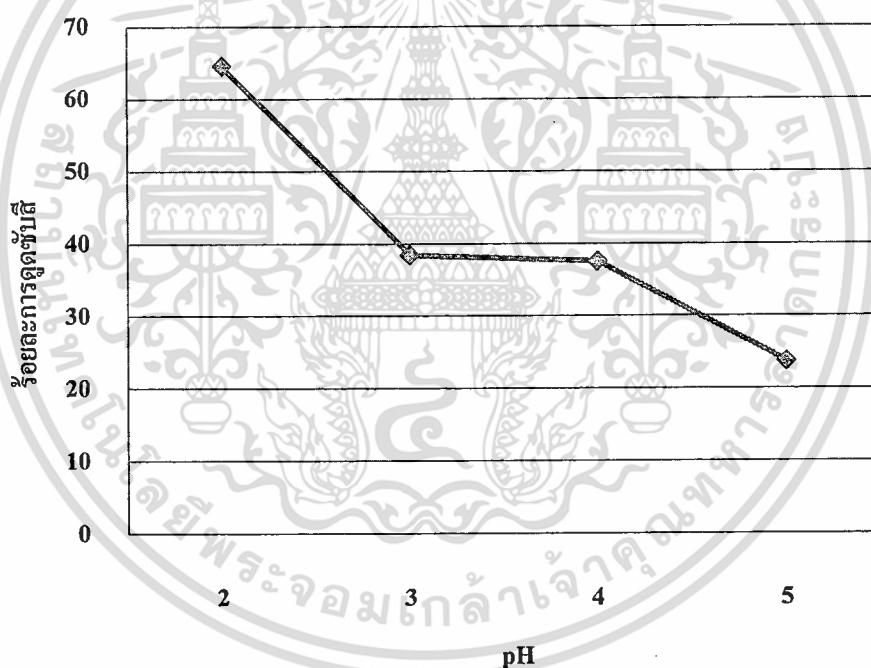
รูปที่ 4.16 ปริมาณหมู่กรดของตัวดูดซับ PET ที่เตรียมจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส โดยใช้เวลาของปฏิกิริยาต่างๆ และใช้ความเข้มข้นกรดไนตริก 10 โมลาร์

จากรูป 4.15 จะเห็นได้ว่าปริมาณหมู่กรดของตัวดูดซับ PET มากขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายกรดไนตริกที่ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสด้วยกรดไนตริกที่มีความเข้มข้นมากขึ้น และจากรูปที่ 4.16 จะเห็นได้ว่าเมื่อใช้เวลาในการไฮโดรไลซิส PET นานขึ้น ปริมาณหมู่กรดของตัวดูดซับ PET จะมีค่ามากขึ้นด้วยเช่นกัน ที่ความเข้มข้นของกรดไนตริก 10 โมลาร์ หมู่กรดที่พื้นผิวตัวดูดซับ PET นี้คาดว่าเป็นหมู่คาร์บอกซิลิกที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเอสเทอร์ ดังนั้นสรุปได้ว่าปริมาณหมู่กรดของตัวดูดซับ PET จะมากขึ้นเมื่อเตรียมตัวดูดซับจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสด้วยสารละลายกรดไนตริกความเข้มข้นสูงๆ (เวลาไฮโดรไลซิสสูงๆ) หรือใช้เวลาในการไฮโดรไลซิสนานขึ้น (ความเข้มข้นของกรดไนตริกคงที่)

4.3 การศึกษาการดูดซับสีของย้อมสังเคราะห์ของโก้เรดโดยใช้พอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตที่ได้จากการไฮโดรไลซิสเป็นตัวดูดซับ

4.3.1 ผลของ pH ของสารละลายสีย้อมคองโก้เรด

การทดลองในส่วนนี้จะศึกษาถึงผลของค่า pH ของสารละลายสีย้อมคองโก้เรด โดยจะนำตัวดูดซับ PET ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส โดยเลือกตัวดูดซับที่ทำปฏิกิริยาที่สภาวะความเข้มข้นของสารละลายกรดไนตริก 10 โมลาร์ ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง ซึ่งสภาวะนี้ตัวดูดซับสามารถดูดซับโครเมียม (+6) ได้สูงสุด และมีค่า acid site มากที่สุด โดยกำหนดให้ความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมคองโก้เรดเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ค่า pH 2, 3, 4 และ 5 ตามลำดับ ผลการทดลองแสดงได้ดังรูปที่ 4.17



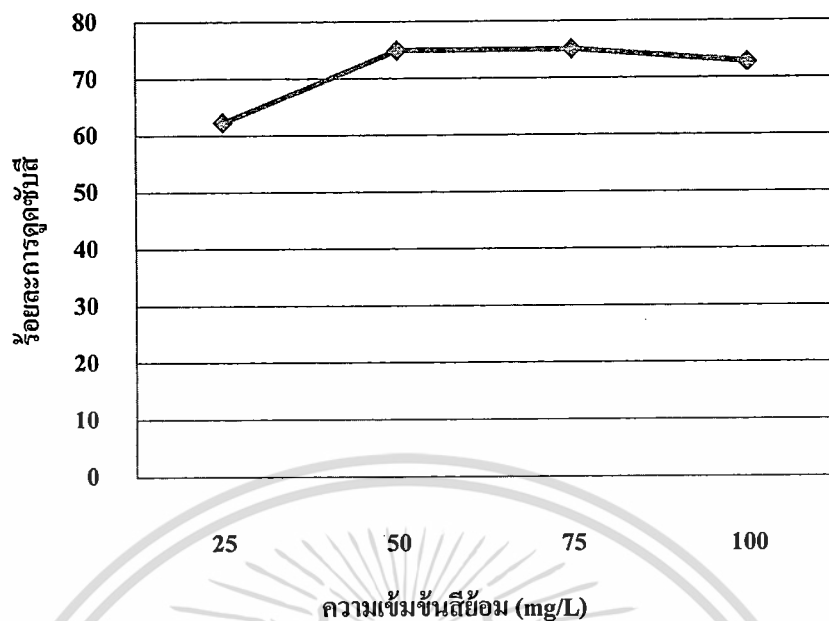
รูปที่ 4.17 ร้อยละการดูดซับสีย้อมคองโก้เรดในน้ำเสียสังเคราะห์ที่ความเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสภาวะค่า pH ต่างๆ โดยใช้ตัวดูดซับ PET จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ที่ความเข้มข้นกรดไนตริก 10 โมลาร์ ที่เวลา 6 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.17 แสดงค่าความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการดูดซับสีย้อมคองโก้เรดที่ความเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยใช้ตัวดูดซับที่ทำปฏิกิริยาที่สภาวะความเข้มข้นของสารละลายกรดไนตริก 10 โมลาร์ ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมงพบว่า ร้อยละการดูดซับสีย้อมที่มีค่าที่สุดอยู่ที่ร้อยละ 64.54 ซึ่งอยู่ในสภาวะค่า pH เท่ากับ 2 และร้อยละการดูดซับสีย้อมที่มีค่าน้อยที่สุดอยู่ที่ร้อยละ 23.85 ในสภาวะค่า pH เท่ากับ 5

จากกราฟความสัมพันธ์ดังกล่าว จึงบอกได้ว่า เมื่อสารละลายสีย้อมคองโก้เรดนี้อยู่ในสภาวะที่เป็นกรด คือ มีค่า pH เท่ากับ 2 จะทำให้เกิดประจุบวกภายในโครงสร้างของสีย้อม ทำให้ตัวดูดซับที่มีหมู่กรดคาร์บอกซิลิกที่แตกตัวเป็นคาร์บอกซิเลตไอออนบนพื้นผิวของตัวดูดซับ PET สามารถเกิดการดึงดูดทางประจุไฟฟ้ากัน จึงทำให้เกิดการดูดซับ

4.3.2 ผลของความเข้มข้นของสีย้อมคองโก้เรด

การทดลองในส่วนนี้จะศึกษาผลของความเข้มข้นของสีย้อมคองโก้เรดที่มีต่อประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมคองโก้เรดบนตัวดูดซับ PET ซึ่งเตรียมจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสโดยใช้สารละลายกรดไนตริก 10 โมลาร์ ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อมคองโก้เรดเท่ากับ 25 , 50 , 75 และ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ pH ของสารละลายเท่ากับ 2 โดยใช้เวลาในการดูดซับ 2 ชั่วโมง ผลการทดลองดังรูปที่ 4.18



รูปที่ 4.18 ร้อยละการดูดซับสีย้อมของไคโรดในน้ำเสียสังเคราะห์ โดยใช้ตัวดูดซับ PET จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส PET ที่ความเข้มข้นกรดไนตริก 10 โมลาร์ ที่เวลา 6 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.17 จะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสีย้อมเริ่มต้นจาก 25 จนถึง 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ร้อยละการกำจัดสีย้อมจะอยู่ในช่วง 65 ถึง 75 โดยพบว่าตัวดูดซับ PET ซึ่งเตรียมจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสโดยใช้สารละลายกรดไนตริก 10 โมลาร์ ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง สามารถดูดซับสีย้อมได้ดีที่สุดที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมของไคโรด 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ร้อยละการดูดซับสีย้อมอยู่ที่ร้อยละ 75.11

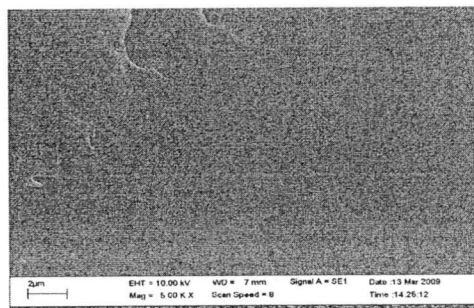
สำหรับกลไกในการดูดซับระหว่างตัวดูดซับ PET กับสีย้อมของไคโรด คาดว่าเกิดการดึงดูดทางประจุไฟฟ้าระหว่างหมู่กรดคาร์บอกซิลิกที่แตกตัวเป็นคาร์บอกซิเลตไอออนบนพื้นผิวตัวดูดซับ PET กับสีย้อมของไคโรดที่มีประจุบวกในสภาวะความเป็นกรดของสารละลายสีย้อม

4.4 การวิเคราะห์กรดเทรฟทาลิกและพอลิเอทีลีนเทรฟทาลेटที่เหลือจากปฏิกิริยา

4.4.1 การศึกษาสัณฐานวิทยา (Morphology)

การศึกษาสัณฐานวิทยา (Morphology) ของขวด PET ที่ใช้แล้วและตัวดูดซับที่เตรียมจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของขวด PET โดยวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) เพื่อศึกษาลักษณะพื้นผิวของตัวดูดซับ PET ที่เตรียมจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่เวลาและความเข้มข้นของกรดไนตริกต่างๆ ผลการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวดูดซับ PET ที่เตรียมจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสด้วยกรดไนตริกที่ความเข้มข้น 10 โมลาร์ เวลาของการไฮโดรไลซิส 2 ถึง 6 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.17 และรูปที่ 4.18 แสดงสัณฐานวิทยาของตัวดูดซับ PET ที่เตรียมจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสโดยใช้เวลา 6 ชั่วโมง และความเข้มข้นกรดไนตริกระหว่าง 6 ถึง 10 โมลาร์





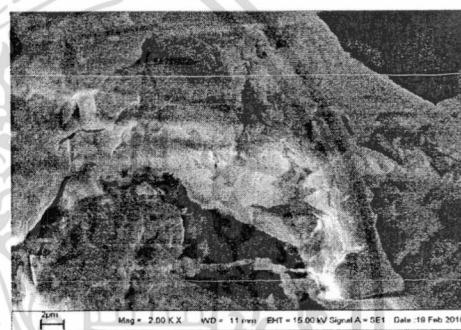
(ก) PET ก่อนทำปฏิกิริยา



(ข) ใช้กรดไนตริก 10 โมลาร์ เวลา 2 ชั่วโมง



(ค) ใช้กรดไนตริก 10 โมลาร์ เวลา 4 ชั่วโมง

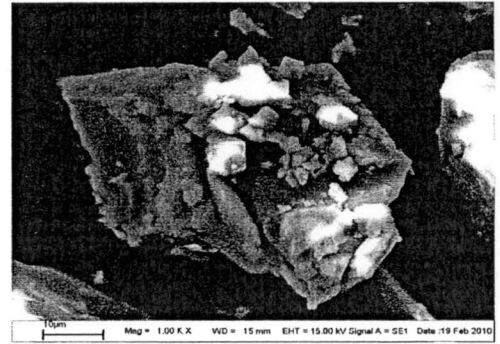


(ง) ใช้กรดไนตริก 10 โมลาร์ เวลา 6 ชั่วโมง

รูปที่ 4.19 สัมฐานวิทยาของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ผ่านการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่เวลาต่างๆ กัน โดยใช้สารละลายกรดไนตริก 10 โมลาร์

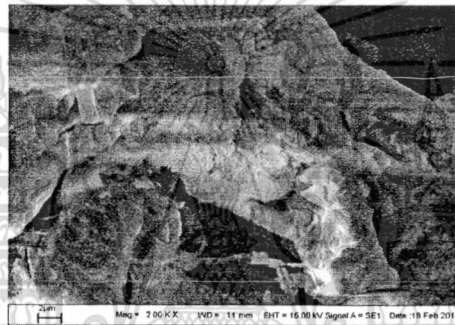
- (ก) ก่อนทำปฏิกิริยาที่กำลังขยาย 5,000 เท่า
- (ข) เวลาไฮโดรไลซิส 2 ชั่วโมงที่กำลังขยาย 500 เท่า
- (ค) เวลาไฮโดรไลซิส 4 ชั่วโมงที่ กำลังขยาย 3,500 เท่า
- (ง) เวลาไฮโดรไลซิส 6 ชั่วโมงที่กำลังขยาย 2,000 เท่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ก) ใช้เวลา 6 ชั่วโมง กรดไนตริก 6 โมลาร์

(ข) ใช้เวลา 6 ชั่วโมง กรดไนตริก 8 โมลาร์



(ค) ใช้เวลา 6 ชั่วโมงกรดไนตริก 10 โมลาร์

รูปที่ 4.20 สัณฐานวิทยาของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ผ่านการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่ความเข้มข้นกรดไนตริกต่างๆ กัน โดยใช้เวลาไฮโดรไลซิส 6 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 5000 เท่า

(ก) ใช้กรดไนตริกความเข้มข้น 6 โมลาร์ (ข) ใช้กรดไนตริกความเข้มข้น 8 โมลาร์

(ค) ใช้กรดไนตริกความเข้มข้น 10 โมลาร์

จากรูปที่ 4.19 (ก)-(ง) เป็นการศึกษาลักษณะพื้นผิวของตัวดูดซับ PET ที่เตรียมจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสโดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาต่างๆกัน รูปที่ 4.19 (ก) เป็นลักษณะพื้นผิวของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตก่อนการทำปฏิกิริยาพบว่าลักษณะพื้นผิวจะค่อนข้างเรียบ เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมงลักษณะพื้นผิวจะเป็นริ้ว ดังรูปที่ 4.19 (ข) เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้นที่ 4 ชั่วโมงพบว่าลักษณะพื้นผิวที่เกิดขึ้นจะเป็นรอยขรุขระ ดังรูปที่ 4.19 (ค) เนื่องจากใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้นจึงทำให้ริ้วรอยที่เกิดขึ้นที่เวลา 6 ชั่วโมง หลุดออกไป เช่นเดียวกับรูปที่ 4.19 (ง)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

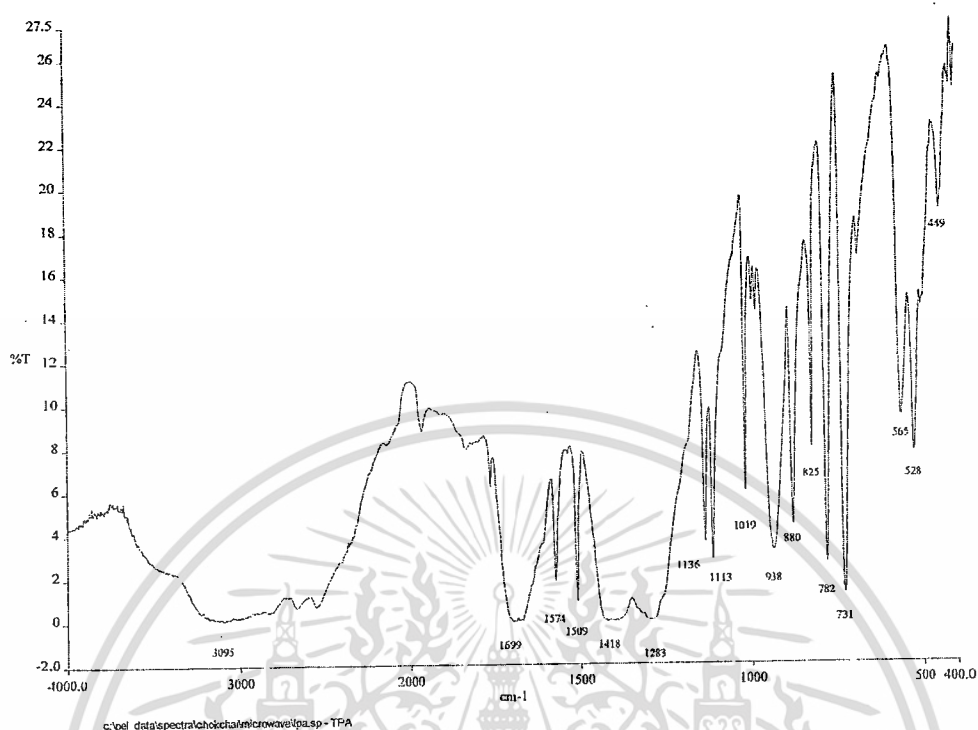
จากรูปที่ 4.20 (ก)-(ค) เป็นลักษณะพื้นผิวของตัวดูดซับ PET ที่เตรียมจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส โดยใช้ความเข้มข้นของกรดไนตริกต่างๆ กัน รูปที่ 4.20 (ก) เป็นพื้นผิวของตัวดูดซับที่ใช้เวลาไฮโดรไลซิส 6 ชั่วโมง กรดไนตริกเข้มข้น 6 โมลาร์ พบว่าลักษณะพื้นผิวที่ได้มีรูพรุนและเป็นรอยแตกเกิดขึ้น ถ้าใช้กรดที่มีความเข้มข้นมากขึ้น โดยใช้กรดไนตริกเข้มข้น 8 โมลาร์ พบว่าพื้นผิวที่ได้มีรูพรุนแต่มีลักษณะพื้นผิวที่เรียบขึ้นกว่า ใช้กรดไนตริกเข้มข้น 6 โมลาร์ เนื่องจากการใช้กรดที่เข้มข้นขึ้นจะทำให้พื้นผิวที่มีลักษณะเป็นรอยแตกเกิดการแตกมากขึ้น และหลุดร่อนออกไป ดังรูปที่ 4.20 (ข) เช่นเดียวกับลักษณะพื้นผิวตัวดูดซับ PET ในรูปที่ 4.20 (ค) ซึ่งใช้กรดไนตริกเข้มข้น 10 โมลาร์ในการทำปฏิกิริยา

4.4.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวดูดซับ PET และกรดเทรฟทาลิก ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FT-IR)

กรดเทรฟทาลิก และ PET ที่เหลือจากปฏิกิริยา เป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ PET ด้วยกรดไนตริก จะถูกนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ทางเคมี ด้วยเครื่อง Fourier Transfer Infrared Spectrophotometer (FTIR) รุ่น Thermo 470 สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

วิธีการเตรียมตัวอย่างทำได้โดยนำกรดเทรฟทาลิก มาผสมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ จากนั้นนำไปเข้าเครื่องอัดไฮโดรลิคอัดให้เป็นแผ่น แล้วนำมาใส่ลงในเซลล์ จากนั้นทำการวัดค่า สำหรับการเตรียมตัวอย่างตัวดูดซับ PET ทำเช่นเดียวกันกับขั้นตอนข้างต้น

FT-IR สเปกตรัมของกรดเทรฟทาลิกบริสุทธิ์ กรดเทรฟทาลิกที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสแสดงดังรูปที่ 4.21 และ 4.22 ตามลำดับ



รูปที่ 4.21 FT-IR สเปกตรัมของกรดเทรฟทาลิกบริสุทธิ์ ประกอบด้วยแถบการดูดกลืนดังนี้

ก. ที่เลขคลื่น $2400-3095\text{ cm}^{-1}$ เป็นแถบการยืดของ O-H (O-H Stretching)

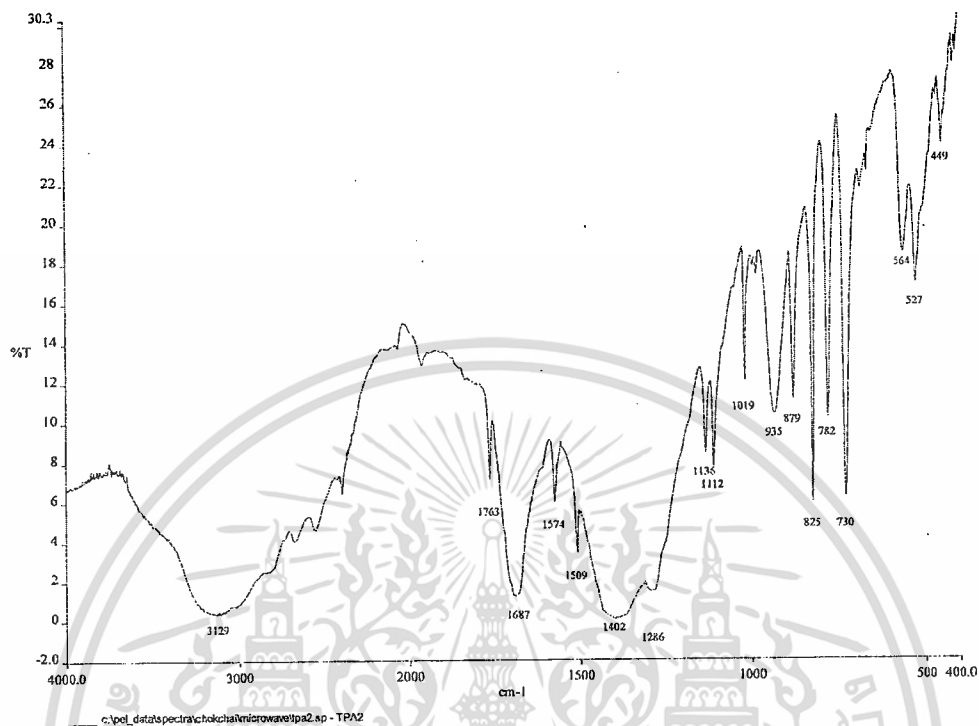
ข. ที่เลขคลื่น 1699 cm^{-1} เป็นแถบการยืดของหมู่คาร์บอนิล C=O (C=O Stretching)

ค. ที่เลขคลื่น $1509-1574\text{ cm}^{-1}$ เป็นแถบการยืดของ C=C ในวงเบนซีน (C=C Stretching)

ง. ที่เลขคลื่น 1283 cm^{-1} เป็นแถบการยืดของ C-O-H (C-O-H Stretching)

จ. ที่เลขคลื่น $825-880\text{ cm}^{-1}$ เป็นแถบการยืดของ p-substituent ของ benzene

ฉ. ที่เลขคลื่น 938 cm^{-1} เป็นแถบการยืดของ O-H oop (out-of-plan bending vibration)



รูปที่ 4.22 FT-IR สเปกตรัมของกรดเทเรฟทาลิกที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ PET ประกอบด้วยแถบการดูดกลืนดังนี้

ก. ที่เลขคลื่น 3129 cm^{-1} เป็นแถบการยืดของ O-H (O-H Stretching)

ข. ที่เลขคลื่น 1687 cm^{-1} เป็นแถบการยืดของหมู่คาร์บอนิล C=O (C=O Stretching)

ค. ที่เลขคลื่น $1509\text{-}1574 \text{ cm}^{-1}$ เป็นแถบการยืดของ C=C ในวงเบนซีน (C=C Stretching)

ง. ที่เลขคลื่น 1286 cm^{-1} เป็นแถบการยืดของ C-O-H (C-O-H Stretching)

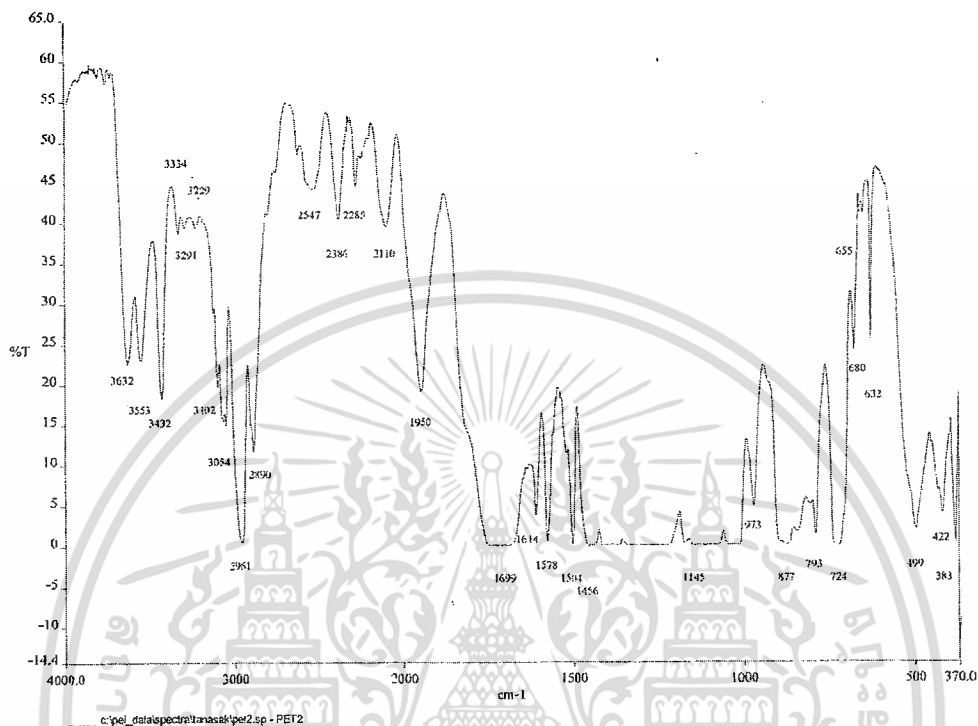
จ. ที่เลขคลื่น $825\text{-}879 \text{ cm}^{-1}$ เป็นแถบการยืดของ p-substituent ของ benzene

ฉ. ที่เลขคลื่น 935 cm^{-1} เป็นแถบการยืดของ O-H oop (out-of plan bending vibration)

จากกราฟจะเห็นได้ว่า FT-IR สเปกตรัมของกรดเทเรฟทาลิกที่ได้จากการทดลองมีสเปกตรัมที่แสดงรายละเอียดขององค์ประกอบโครงสร้างทางเคมีเหมือน FT-IR สเปกตรัมของกรดเทเรฟทาลิกบริสุทธิ์ โดยจะสังเกตได้ว่าความยาวคลื่นของแต่ละองค์ประกอบมีความใกล้เคียงกัน

สำหรับ FT-IR สเปกตรัมของ PET จากขวดน้ำดื่ม ที่ยังไม่ผ่านการไฮโดรไลซิส แสดงดังรูปที่

4.23



รูปที่ 4.23 FT-IR สเปกตรัมของ PET จากขวดน้ำดื่ม ที่ยังไม่ผ่านการไฮโดรไลซิส ประกอบด้วยแถบการดูดกลืนดังนี้

ก. ที่เลขคลื่น $\sim 3000-3600 \text{ cm}^{-1}$ เป็นแถบการยืดของหมู่แอลคิล (CH_2)

ข. ที่เลขคลื่น $\sim 1699-1800 \text{ cm}^{-1}$ เป็นแถบการยืดของหมู่คาร์บอนิล $\text{C}=\text{O}$ ($\text{C}=\text{O}$ Stretching) ของ สารประกอบ ester

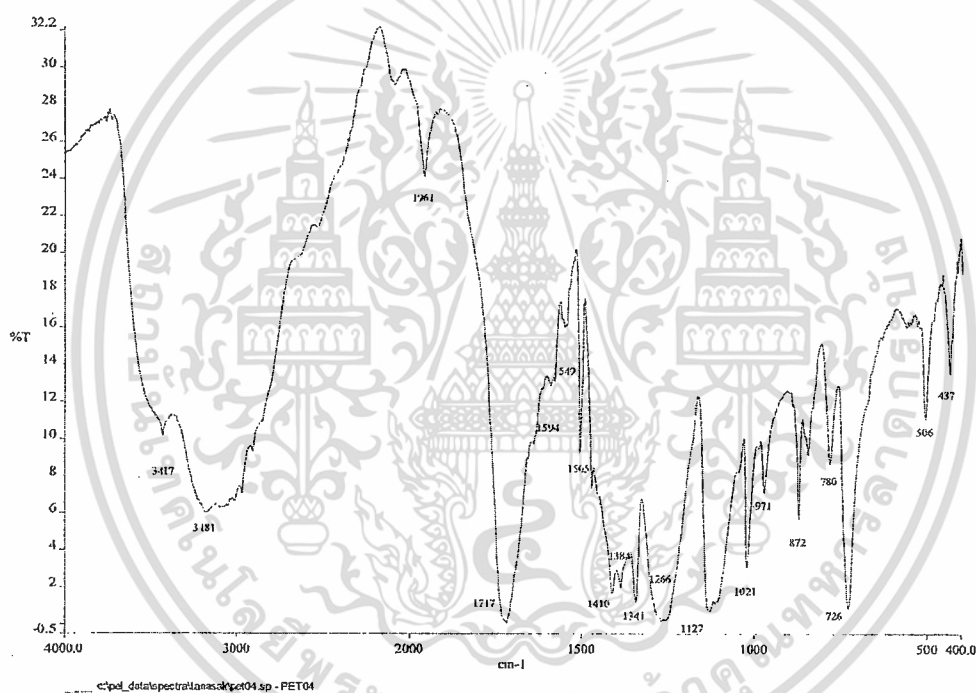
ค. ที่เลขคลื่น $\sim 1500-1600 \text{ cm}^{-1}$ เป็นแถบการยืดของ $\text{C}=\text{C}$ ในวงเบนซีน ($\text{C}=\text{C}$ Stretching)

ง. ที่เลขคลื่น $\sim 1070-1150 \text{ cm}^{-1}$ เป็นแถบการยืดของ $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ ($\text{C}-\text{O}-\text{H}$ Stretching)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

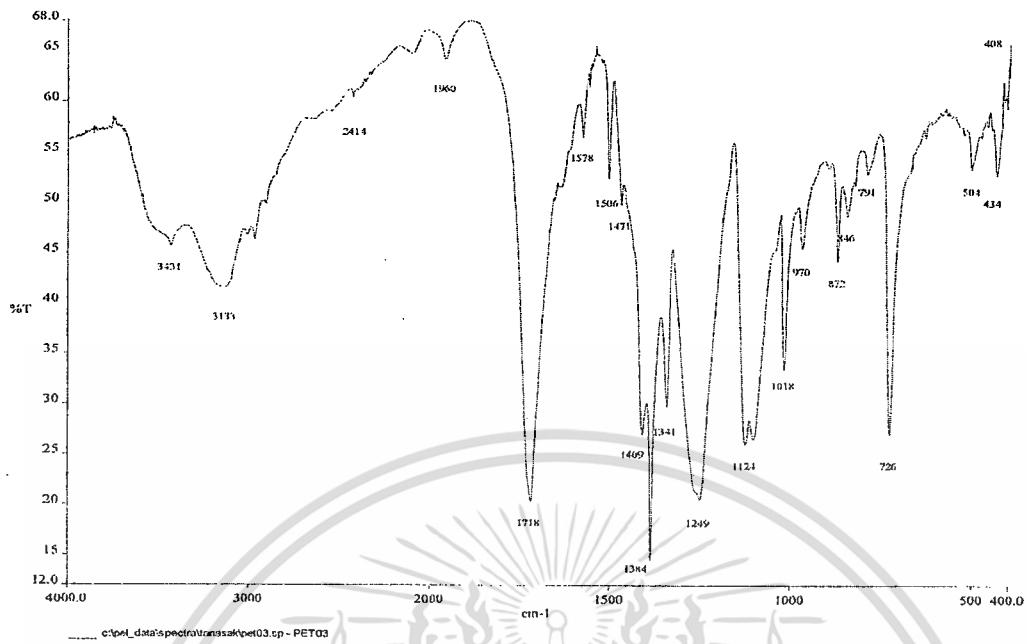
จากรูปที่ 4.23 จะเห็นได้ว่า PET ที่ได้จากขบวนการนี้ที่ยังไม่ผ่านการไฮโดรไลซิส จะปรากฏเป็นแถบการยืดของหมู่คาร์บอนิล C=O (C=O Stretching) ของ สารประกอบ ester ที่ช่วงความยาวคลื่น $\sim 1699-1800 \text{ cm}^{-1}$ และจะมีสเปกตรัมของหมู่ฟังก์ชันอื่นปรากฏอยู่นอกเหนือจากที่ได้กล่าวไว้ หมู่ฟังก์ชันอื่นๆ ที่ปรากฏจะเป็นหมู่ฟังก์ชันของสารเติมแต่งต่างๆที่มีอยู่ในขบวนการนี้

สำหรับ FT-IR สเปกตรัมของตัวดูดซับ PET ที่เตรียมจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่สภาวะต่างๆ แสดงดังรูปที่ 4.24 ถึง 4.26

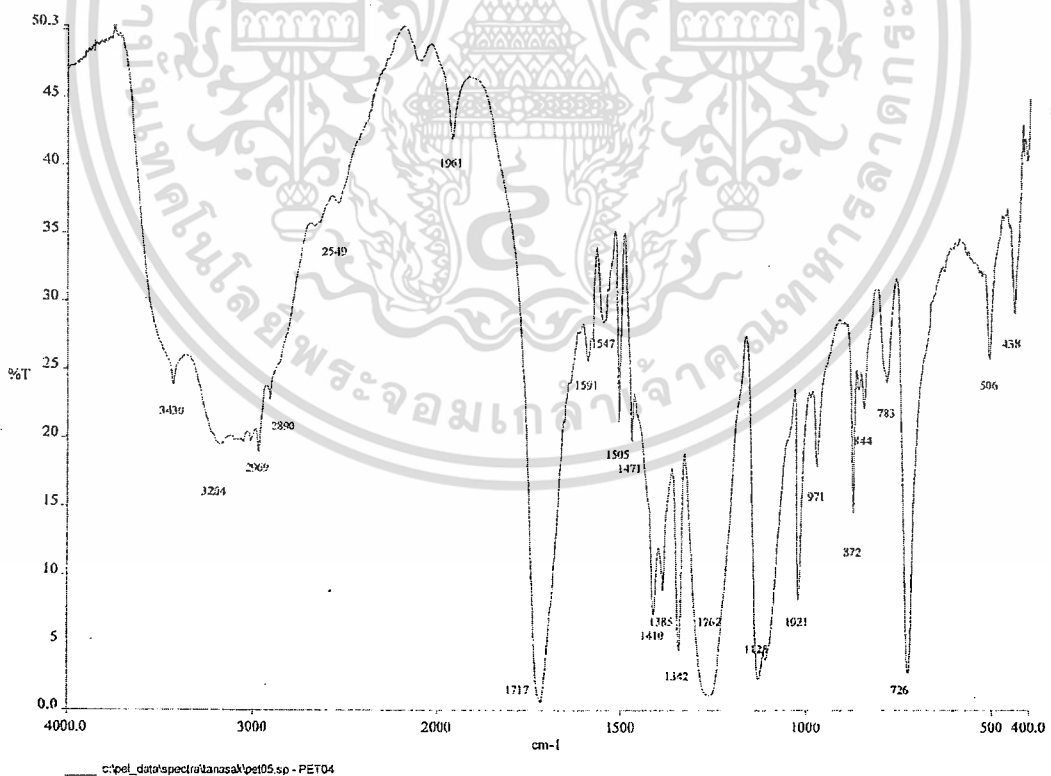


รูปที่ 4.24 FT-IR สเปกตรัมของตัวดูดซับ PET ที่เตรียมจากการไฮโดรไลซิสด้วยกรดไนตริกความเข้มข้น 10 โมลาร์ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.25 FT-IR สเปกตรัมของตัวดูดซับ PET ที่เตรียมจากการไฮโดรไลซิสด้วยกรดไนตริกความเข้มข้น 10 โมลาร์ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



รูปที่ 4.26 FT-IR สเปกตรัมของตัวดูดซับ PET ที่เตรียมจากการไฮโดรไลซิสด้วยกรดไนตริกความเข้มข้น 10 โมลาร์ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จาก FT-IR สเปกตรัมของตัวดูดซับ PET ในรูปที่ 4.24 ถึง 4.26 ประกอบด้วยแถบการดูดกลืนดังนี้

ก. ที่เลขคลื่น 3204 cm^{-1} เป็นแถบการยืดของ O-H (O-H Stretching)

ข. ที่เลขคลื่น 1717 cm^{-1} เป็นแถบการยืดของหมู่คาร์บอนิล C=O (C=O Stretching)

ค. ที่เลขคลื่น $1471\text{-}1505\text{ cm}^{-1}$ เป็นแถบการยืดของ C=C ในวงเบนซีน (C=C Stretching)

ง. ที่เลขคลื่น $1021\text{-}1262\text{ cm}^{-1}$ เป็นแถบการยืดของ C-O (C-O Stretching)

จากกราฟ จะสรุปได้ว่า FT-IR สเปกตรัมของ PET ที่ผ่านการไฮโดรไลซิสด้วยกรดไนตริกที่ความเข้มข้นเท่ากัน ที่เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยานานขึ้น กับ PET จากขบวนการต้ม จะพบองค์ประกอบโครงสร้างทางเคมีที่เหมือนกัน โดยจะสังเกตเห็นได้ว่าความยาวคลื่นของแต่ละองค์ประกอบมีความใกล้เคียงกัน

ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า ตัวดูดซับ PET ที่เตรียมจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสขบวนการต้มด้วยกรดไนตริก จะประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันของหมู่กรดคาร์บอกซิลิกที่มีบทบาทในการดูดซับโลหะหนัก ซึ่งดูได้จากแถบการยืดของหมู่คาร์บอนิล C=O ของ สารประกอบ คาร์บอกซิลิกในช่วงความยาวคลื่น $\sim 1717\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งมีเลขคลื่นที่ต่ำกว่า แถบการยืดของหมู่คาร์บอนิล C=O ของ สารประกอบเอสเทอร์ ที่ได้จาก PET ที่ยังไม่ผ่านการไฮโดรไลซิส เนื่องจาก สารประกอบเอสเทอร์ มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ต่ออยู่กับคาร์บอนิลคือ หมู่อัลคิล ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$) ที่มีความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนจากหมู่คาร์บอนิลมากกว่า สารประกอบคาร์บอกซิลิกที่มีหมู่ไฮดรอกซิล ($-\text{OH}$) จึงทำให้ออกซิเจนในสารประกอบเอสเทอร์ต้องใช้อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวเข้าไปช่วยเสริมพันธะไพของคาร์บอนิลมากกว่า เป็นผลให้พันธะไพแข็งแรงขึ้น ดังนั้นพลังงานที่จะทำให้พันธะคาร์บอนิลของสารประกอบเอสเทอร์สั่นได้ จะต้องมีความถี่ที่สูงขึ้น ก็คือมีเลขคลื่นที่มากกว่าของสารประกอบคาร์บอกซิลิก นั่นเอง

นอกจากการนี้การปรากฏของแถบการยืดของ O-H ที่ช่วงความยาวคลื่น 3204 cm^{-1} ที่ปรากฏเฉพาะสารประกอบคาร์บอกซิลิก ไม่ปรากฏในสารประกอบเอสเทอร์ ทำให้เราสรุปได้ว่า ตัวดูดซับ PET ที่เตรียมจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสขบวนการต้มด้วยกรดไนตริกถูกเปลี่ยน โครงสร้างจากเอสเทอร์เป็นคาร์บอกซิลิกที่มีความสามารถในการดูดซับโลหะหนักได้จริงซึ่งจะสามารถสนับสนุนผลของความเป็นหมู่กรดบนพื้นผิวตัวดูดซับที่ได้จากการวิเคราะห์ตำแหน่งที่เป็นกรด ดังแสดงในหัวข้อที่ 4.2.4

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

ในการวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อเตรียมตัวดูดซับจากขวด PET ที่ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสด้วยกรดไนตริก เพื่อนำมาดูดซับโครเมียม (+6) และสีย้อมคองโกเรดในน้ำเสียสังเคราะห์ โดยศึกษาผลของเวลาและความเข้มข้นของสารละลายกรดไนตริกที่มีต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น และประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียม (+6) และสีย้อมคองโกเรด จากผลการวิจัยสามารถสรุปได้ดังนี้

5.1 สรุปผลการวิจัย

1. ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส เมื่อความเข้มข้นของสารละลายกรดไนตริกมากขึ้นและเวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้น จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นกรดเทรฟทาสิก และผลิตภัณฑ์รองคือ PET ที่เหลือ ซึ่งมีลักษณะพื้นผิวเป็นรอยแตก และเกิดหมู่ฟังก์ชันของกรดคาร์บอกซิลิกขึ้น เนื่องจากมีปริมาณของโปรตรอน (H^+) ที่สามารถเข้าไปทำปฏิกิริยากับพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตได้มากขึ้นเพราะมีเวลาเพียงพอที่สามารถเข้าทำปฏิกิริยาได้

2. จากการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับ พบว่าร้อยละของการดูดซับโครเมียม (+6) เพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของกรดไนตริกและเวลาที่ใช้ในการเตรียมตัวดูดซับ เนื่องจากเมื่อความเข้มข้นของกรดไนตริกที่ใช้มากขึ้นพื้นผิวของPETจะถูกไฮโดรไลซิสมากขึ้น ตัวดูดซับ PET ที่ได้จะมีขนาดเล็กลง มีพื้นที่ผิวมากขึ้น และจะมีบริเวณที่ใช้ดูดซับซึ่งอยู่ที่บริเวณหมู่ฟังก์ชันที่เป็นกรดมากขึ้น ทำให้มีความสามารถในการดูดซับเพิ่มมากขึ้น

3. จากการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียม (+6) พบว่า ร้อยละการดูดซับโครเมียม (+6) จะมากที่สุด เมื่อมีจำนวนหมู่กรดบนพื้นผิวมาก ดังนั้นที่ความเข้มข้นของสารละลายกรดไนตริก 10 โมลาร์ และเวลาในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง จะให้ร้อยละการดูดซับโครเมียม(+6) สูงสุดถึงร้อยละ 45.10 และเมื่อนำมาดูดซับสีย้อมคองโกเรด พบว่าร้อยละการดูดซับสีย้อมคองโกเรดสูงถึง ร้อยละ 75.11 แสดงว่าตัวดูดซับที่เตรียมจาก PET นี้ มีประสิทธิภาพในการดูดซับสารอินทรีย์ชนิดสีย้อม ได้ดีกว่าการดูดซับโลหะหนักโครเมียม (+6)

5.2. ข้อเสนอแนะ

1. จากการวิเคราะห์พื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าพื้นผิวของ PET ที่ไฮโดรไลซิสไม่สมบูรณ์จะมีความเป็นรูพรุน มีรอยแตกบนพื้นผิวมากขึ้น ดังนั้นสามารถนำ PET ที่เหลือจากปฏิกิริยาไปพัฒนาเป็นสารดูดซับที่มีประสิทธิภาพในการดูดซับที่ดีขึ้น สามารถดูดซับสารได้หลากหลายชนิดมากยิ่งขึ้น เช่น สารอินทรีย์และโลหะหนักชนิดอื่น เป็นต้น

2. ควรศึกษาไอโซเทิร์มของการดูดซับสีย้อมคองโกเรด ด้วยตัวดูดซับที่เตรียมจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส PET

3. ทำการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวดูดซับ PET ด้วยเทคนิคที่มีความแม่นยำสูง เช่น วิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยเทคนิค BET และวิเคราะห์อุณหภูมิในการสลายตัวด้วยเทคนิค TGA

4. ควรนำตัวดูดซับที่เตรียมจาก PET ไปดูดซับโครเมียม (+6) หรือสีย้อมคองโกเรด ในน้ำเสียจริงจากโรงงานอุตสาหกรรม เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการนำตัวดูดซับชนิดนี้ไปทดแทนตัวดูดซับในอุตสาหกรรมชนิดอื่นต่อไป

เอกสารอ้างอิง

- [1] Vaidya , U.R.; Nadlkarni , V.M. Unsaturated Polyesters from PET Wastes : Kinetics of Polycondensation. *J.Appl. Polym. Sci.* 1987 , 34, 235-245.
- [2] Vaidya , U.R.; Nadlkarni , V.M. Polyester Polyols for Polyurethanes from PET Waste :Kinetics of Polycondensation. *Appl. Polym.Sci.* 1988, 35, 775-785.
- [3] Gentic , D. Glycolytic Recycle of Poly[ethylene terephthalate] [PET]. *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* 1992, 57, 185-190.
- [4] Ravens , D.A.S. The chemical Reactivity of Poly[ethylene terephthalene] : Heterogeneous Hydrolysis by Hydrochloric Acid. *Polymer [London]*. 1960, 1, 375-380.
- [5] Yoshioka , T.; Sato , T.; Okuwaki , A. Hydrolysis of Waste PET by Sulfuric Acid at 150 °C for a chemical Recycling. *J. Appl.Polym. Sci.* 1994 , 52 , 1353-1355.
- [6] Yoshioka , T.; Motoki , T.; Okuwaki , A. Kinetics of Hydrolysis of Poly[ethylene terephthalate] Powder in Sulfuric Acid by a Modified shrinking-Core Model. *Ind.Eng.Chem.Res.* 2001 , 40 , 75-79.
- [7] Kao , C.Y.; Cheng , W.H.; Wan , B.Z. Investigation of Alkaline Hydrolysis of Poly[ethylene terephthalate] by Differential Scanning Calorimeter and Thermogravimetric Analysis. *J. Appl. Polym.Sci.* 1988 , 70 , 1939-1944
- [8] Wan , B.; Kao , C.Y.; Cheng , W.H. Kinetics of Depolymerization of Poly[ethylene terephthalate] in a Potassium Hydroxide Solution. *Ind. Eng.Chem.Res.* 2001 , 40 , 509-514.
- [9] Saunders, K.J. Organic Polymer Chemistry. London: Chapman and Hall, 1973.
- [10] Brydon, J.A. Plastics Materials. 3rd edition, London: Newnes-Butterworths, 1975.
- [11] ชูติมา สัมภักดี และ พรพิมล พัดภู , การดูดซับทองแดงและแคดเมียมในน้ำชะละลายจากกากตะกอนโดยใช้ไคโตซาน , โครงการพิเศษวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง , กรุงเทพมหานคร 2544
- เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[12] Faust , S.D. and Aly , O.M. Adsorption Process for Water Treatment. Stoneham , Butterworth , 1977 , 217-225

[13] The basic operating principles of the sorptomatic , 1990[online] , เข้าถึงเมื่อวันที่ 17 ตุลาคม2552) , <http://saf.chem.ox.ac.uk/Instruments/BET/sorptoptprin.html>

[14] ณิษรัตน์ มะลิมาศ , วีรพงศ์ วุฒิวัฒนากุล และ อสมา นัยวิริยะ , ศึกษาการกำจัดฤทธิ์โลหะหนักด้วยวิธีดูดซับด้วยถ่านแกลบดำและการทำให้เป็นก้อนซีเมนต์ , โครงการงานพิเศษวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง , กรุงเทพมหานคร 2546

[15] พรสุดา ชุมนลือชานนท์ และ สุวภัทร์ อภัยสุวรรณ , การฟื้นฟูดินที่ปนเปื้อนด้วยพีชไบเล็งก์ , โครงการงานพิเศษวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง , กรุงเทพมหานคร 2545

[16] สุภาพ ธาราศักดิ์. การศึกษาปฏิกิริยาเคมีย่อยสลายพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต , โครงการงานพิเศษปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าพระบุรี. 2540.

[17] สีส้อมและการแบ่งประเภทของสีส้ม (ออนไลน์). (2552). สืบค้นจาก : <http://chartree.wordpress.com/> [15 กันยายน 2553]

[18] อันตรายจากสีส้ม(ออนไลน์). (2540). สืบค้นจาก : <http://www.bknowledge.org/index.php/object/page/access/health/files/9.html> [15 กันยายน 2553]

[19] Yoshioka , T.; Motoki , T.; Okuwaki , A. Kinetics of Hydrolysis of PET Powder in Nitric Acid by a Modified shrinking-Core Model. *Ind.Eng.Chem.Res.* 1998 , 37 , 336-339.

[20] Wan , B.; Kao , C.Y.; Cheng , W.H. Kinetics of Depolymerization of Poly[ethylene terephthalate] in a Potassium Hydroxide Solution. *Ind. Eng.Chem.Res.* 2001 , 40 , 509-514.

[21] Krisztina L., Andras, S. Surface Characterization of Polyethyleneterephthalate (PET) Based Activated Carbon and The Effect of pH on Its Adsorption Capacity from Aqueous Phenol and 2,3,4-Trichlorophenol Solutions. *Carbon*. 2001, 39, 1945-1953.

[22] Yoshioka, T.; Masaki, O.; Akitsugu, O. Conversion of a Used Poly(ethylene terephthalate) Bottle into Oxalic Acid and Terephthalic Acid by Oxygen Oxidation in Alkaline Solutions at Elevated Temperature. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42, 675 -679.

[23] จิราวัฒน์ มั่นชูพงษ์, วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต, การเปลี่ยนพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตจากขวดที่ใช้แล้วให้เป็นกรดเทเรฟทาติกและกรดออกซาลิกด้วยสารละลายกรดไนตริก, โครงการงานพิเศษปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2551.

[24] ภาสกร สว่างวุฒิชัยธรรม, ศุภโชค ชายแสน, สมชาย กองทรัพย์เจริญ, การดูดซับตะกั่วและโครเมียมโดยใช้ถ่านกัมมันต์และขี้เถ้าลอย โครงการงานพิเศษปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมีสิ่งแวดล้อม ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2543.

[25] L.D. Benefield, J.F. Judkins Jr., B.L. Weand, *Process Chemistry for Wastewater Treatment*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1982, pp. 433-439.

ภาคผนวก ก.

การเตรียมสารเคมีในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส PET ในสถานะกรด

1. การเตรียมพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PET)

นำขบวนการน้ำดื่มตราสิงห์ ปริมาตร 1.5 ลิตร นำไปล้างให้สะอาดและตากแดดให้แห้งเพื่อกำจัดสิ่งสกปรก จากนั้นนำไปบดให้ละเอียดด้วยเครื่องบด

2. การเตรียมสารละลายกรดไนตริก

สารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 6,8,10 และ12โมลาร์ จะเตรียมจากการเจือจางกรดไนตริกเข้มข้น 65% ความหนาแน่น 1.4 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งเทียบเท่ากับความเข้มข้น 14.44 โมลาร์ ขั้นตอนการเตรียมสารละลายเป็นดังนี้

ตวงกรดไนตริกเข้มข้น 65% ปริมาตร 415 554 692 และ 831 มิลลิลิตร ด้วยกระบอกตวง ใส่ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 1 ลิตร จากนั้นทำการปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นจนถึงขีดวัดปริมาตรจะได้ความเข้มข้นของสารละลายกรดไนตริกประมาณ 6 8 10 และ 12 โมลาร์ตามลำดับทำการหาความเข้มข้นของสารละลายกรดไนตริกที่แน่นอน ด้วยการไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เทียบมาตรฐานกับสารละลายปฐุมภูมิ โพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต แล้ว

3. การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และสารละลายกรดไนตริก

3.1การเตรียมสารมาตรฐานปฐุมภูมิโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต 0.2000 โมลาร์

1. นำโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต ชนิดเกรดวิเคราะห์ไปบดในตู้อบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำมาทำให้เย็นในเคซิเคเตอร์
2. นำมาชั่งให้ได้น้ำหนัก 4.0846 กรัม จากนั้นนำมาละลายในน้ำกลั่น
3. เทสารละลายที่เตรียมได้ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร จากนั้นทำการปรับปริมาตรน้ำด้วยน้ำกลั่นจนถึงขีดวัดปริมาตร
4. คำนวณความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลาย โพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลตที่เตรียมได้

3.2 การเตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.2000 โมลาร์

1. ชั่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ประมาณ 8.40-8.50 (ทศนิยม 4 ตำแหน่ง) จากนำไปละลายด้วยน้ำกลั่นในบีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร
2. เทสารละลายที่เตรียมได้ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 1000 มิลลิลิตร จากนั้นทำการปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นจนถึงขีดวัดปริมาตร
3. นำสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เตรียมได้ มาทำการเทียบมาตรฐานหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลาย ด้วยสารมาตรฐานปฐมภูมิโพแทสเซียมไฮโครเจนพทาเลตต่อไป

3.3 การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

1. บรรจุสารละลาย NaOH ที่เตรียมได้ลงในบิวเรตจนเต็ม จากนั้นปรับปริมาตรของสารละลายให้อยู่ที่ขีดเลขศูนย์ แล้วทำการบันทึกระดับของสารละลายบนสเกลก่อนการไทเทรต
2. เปิดสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิโพแทสเซียมไฮโครเจนพทาเลต 10 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร แล้วเติมสารละลายฟีนอล์ฟทาลีนลงไป 2-3 หยด และเขย่าให้เป็นเนื้อเดียวกัน
3. ทำการไทเทรตด้วยสารละลาย NaOH จนปรากฏสีชมพูอ่อนเกิดขึ้นนานอย่างน้อย 20 วินาที จากนั้นบันทึกระดับของสารละลายบนสเกลของบิวเรตอีกครั้งและหาปริมาตรของสารละลาย NaOH ที่ใช้
4. ทำการไทเทรตอีก 2 ครั้ง จากนั้นนำปริมาตรของสารละลาย NaOH ที่ใช้โดยเฉลี่ยไปคำนวณหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลาย NaOH

3.4 การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายกรดไนตริก

1. บรรจุสารละลาย NaOH ที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอนแล้วลงในบิวเรตจนเต็ม จากนั้นปรับปริมาตรของสารละลายให้อยู่ในขีดเลขศูนย์ แล้วทำการบันทึกระดับของสารละลายบนสเกลก่อนการไทเทรต
2. เปิดสารละลายกรดไนตริกที่เตรียมไว้ในหัวข้อ 3.4.2 มา 5 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตรแล้วเจือจางด้วยน้ำกลั่นจนครบ 100 มิลลิลิตร เติมฟีนอล์ฟทาลีน 2-3 หยด

3. ทำการไทเทรตด้วยสารละลาย NaOH จนปรากฏสีชมพูอ่อนขึ้นนานอย่างน้อย 20 วินาที จากนั้นบันทึกระดับของสารละลายบนสเกลของบิวเรตอีกครั้งและหาปริมาตรของสารละลาย NaOH ที่ใช้

4. ทำการไทเทรตซ้ำอีก 2 ครั้ง จากนั้นนำปริมาตรของสารละลาย NaOH ที่ใช้โดยเฉลี่ยไปคำนวณหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายกรดไนตริก



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข

การวิเคราะห์หาปริมาณโครเมียมโดยวิธีการเทียบสี

1. การเตรียมสารเคมี

1.1 สารละลายโครเมียมเข้มข้น 5 มิลลิกรัมต่อลิตร

ซึ่งสารละลายโพแทสเซียมไดโครเมต 143.27 มิลลิกรัม ในน้ำกลั่น ปรับปริมาตรเป็น 500 มิลลิลิตร จะได้สารละลายโครเมียมเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็นสารละลายสต็อกโครเมียมเข้มข้นจากนั้นบีเปิดสารละลายโครเมียมเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร มา 5 มิลลิลิตร ใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรจนถึงขีดบอกปริมาตร จะได้เป็นสารละลายโครเมียมเข้มข้น 5 มิลลิกรัมต่อลิตร

1.2 สารละลายไดฟีนิลคาบาริไซด์

ละลาย 1,5-ไดฟีนิลคาบาริไซด์ 250 มิลลิกรัม ในอะซีโตน 50 มิลลิกรัม เก็บในขวดสีชา ควรทิ้งเมื่อสารละลายเปลี่ยนสี

2. การการคำนวณหาความเข้มข้นของโครเมียม

2.1 สร้างกราฟมาตรฐาน

ตาราง ข-1 แสดง %T ที่ความเข้มข้นต่างๆ

C	log%T	%T
10	1.8854	76.81
20	1.827	67.14
30	1.7615	57.74
40	1.6928	49.29
50	1.6123	40.95
60	1.523	33.34
80	1.3598	22.9

ภาคผนวก ค

การวิเคราะห์ปริมาณสีข้อม

1. การเตรียมสารเคมี

1.1 สารละลายสต็อกสีข้อมคองโกเรดเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร

ชั่งสีข้อมคองโกเรดจำนวน 1 กรัม ใช้เครื่องชั่งละเอียดทศนิยม 4 ตำแหน่ง จากนั้นละลายด้วยน้ำกลั่นจำนวน 500 มิลลิลิตร จากนั้นเทลงขวดวัดปริมาตรขนาด 1000 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรให้พอดี จะได้สารละลายสต็อกสีข้อมคองโกเรดเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร

1.2 การสร้างกราฟมาตรฐานสีข้อมคองโกเรด

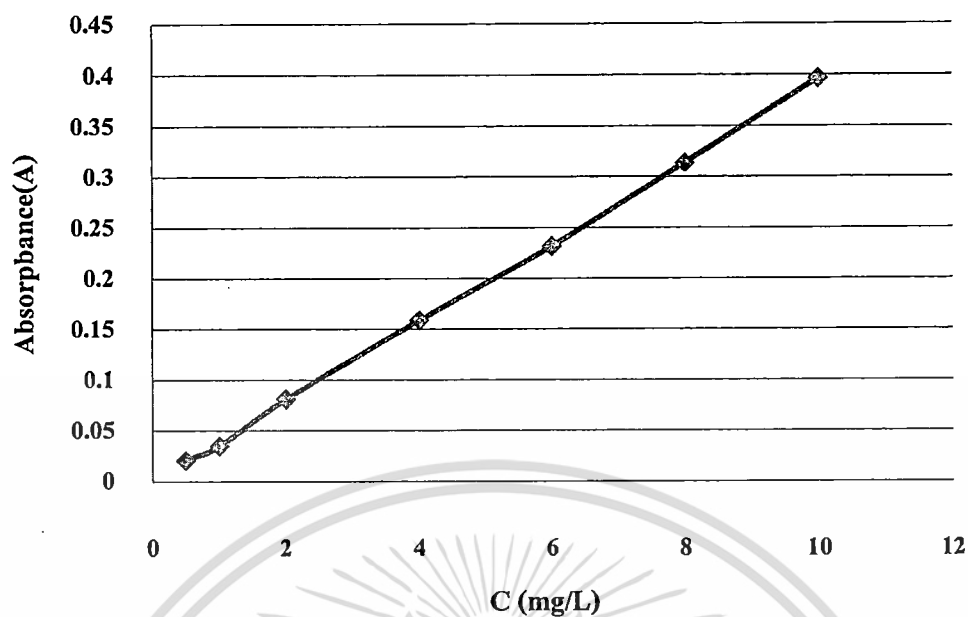
ปีเปตสารละลายสต็อกสีข้อมคองโกเรดมา 12.5 มิลลิลิตรใส่ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 250 มิลลิลิตร จากนั้นปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น จะได้สารละลายสีข้อมคองโกเรดเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร

ปีเปตสารละลายสต็อก 0.5 , 1 , 2 , 4 , 6 , 8 และ 10 มิลลิลิตร ใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 50 มิลลิลิตรปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น จะได้ความเข้มข้น 0.5 , 1 , 2 , 4 , 6 , 8 และ 10 มิลลิกรัมต่อลิตรตามลำดับ ดังตารางที่ ข-1 และกราฟมาตรฐานแสดงดังรูปที่ ข-1 จากนั้นนำมาตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงโดยเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 498 นาโนเมตร

ตาราง ค-1 แสดงค่าการดูดกลืนแสงที่ความเข้มข้นของสีข้อมคองโกเรดต่างๆ

C (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ค่าการดูดกลืนแสง
0.5	0.021
1	0.035
2	0.081
4	0.159
6	0.232
8	0.314
10	0.397

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ค-1 กราฟมาตรฐานของสีย้อมคองโกเรด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ง

การวิเคราะห์เลขไอโอดีน

1. การเตรียมสารละลายสำหรับวิเคราะห์เลขไอโอดีน

- 1) กรดไฮโดรคลอริกปริมาตร 70 ml มาใส่ในน้ำกลั่น 550 ml. โดยใช้ขวดวัดปริมาตร
- 2) โซเดียมไทโอซัลเฟต (0.1M) ละลาย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 24.820 g ในน้ำกลั่นต้มเดือดเติม 0.1 g ของโซเดียมคาร์บอเนต ปรับปริมาตรให้เป็น 1 ลิตร
- 3) สารละลายมาตรฐาน I_2 (0.1M) ชั่ง 12.7 g และ KI 19 g ใส่ในบีกเกอร์เขย่าในเข่ากัน เติมน้ำ 2-5 ml เขย่าจนกระทั่ง I_2 และ KI เข่ากันดี ค่อยๆเติมน้ำทีละ 5 ml ลงในบีกเกอร์ ขณะที่ยังปั่นคววนอยู่จนปริมาตรรวมเท่ากับ 60 ml เขย่าเป็นเวลา 4 hr หลังจากนั้นนำสารละลายที่ได้เทลงใน Volume metrix flask ปรับปริมาตรเป็น 1 ลิตร
- 4) โพแทสเซียมไอโอเดต (0.1M) ชั่ง KIO_3 3.65 g ในน้ำ 100 ml ปรับปริมาตรเป็น 1000 ml
- 5) แป้ง 1g ละลายน้ำกลั่นที่ต้มเดือด ปรับปริมาตรเป็น 1000 ml

2. การเทียบมาตรฐานสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟต

ปิเปต 25 ml KIO_3 จากข้อ 4 ลงใน 250 ml flask จากนั้นเติม 2 ± 0.01 g ของ KI ลงใน flask แล้วเขย่า ปิเปต 5 ml ของ HCl ลงใน flask ไทเทรต iodine ด้วยสารละลาย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ จนเป็นสีเหลืองอ่อน เติมน้ำแป้งลง 2-3 หยด แล้วไทเทรตต่อจนไม่มีสี

3. การเทียบมาตรฐานสารละลายไอโอดีน

ปิเปต 25 ml ละลาย I_2 (ข้อ 3) ลงใน 250 ml flask แล้วไทเทรตกับ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ จนสารละลาย iodine เป็นสีเหลืองเติมน้ำแป้ง 2-3 หยด แล้วไทเทรตต่อจนไม่มีสี

4. ตัวอย่างวิธีการวิเคราะห์หาค่าเลขไอโอดีน(Iodine Number)

การหาค่าความเข้มข้นมาตรฐานของโซเดียมไทโอซัลเฟต ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)

ครั้งที่	ปริมาณ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ที่ใช้ (cm^3)
1	27.5
2	26.2
3	27.5
เฉลี่ย	27.06

$$N_1 = \frac{(PR)}{S}$$

โดย N_1 คือ ความเข้มข้นของโซเดียมไทโอซัลเฟต $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (N)

P คือ ปริมาณของโพแทสเซียมไอโอเดต KIO_3 (mL)

R คือ ความเข้มข้นของโพแทสเซียมไอโอเดต KIO_3 (N)

S คือ ปริมาณของโซเดียมไทโอซัลเฟต $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (mL)

ตัวอย่าง :
$$N_1 = \frac{25(0.1)}{27.06} = 0.0923 \text{ N}$$

การหาค่าความเข้มข้นมาตรฐานของสารละลายไอโอดีน

ครั้งที่	ปริมาณ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ที่ใช้ (cm^3)
1	22.95
2	24.6
3	25.00
เฉลี่ย	24.18

$$N_2 = \frac{(SN_1)}{I}$$

โดย N_2 คือ ความเข้มข้นของ ไอโอดีน (N)

S คือ ปริมาณของ โซเดียมไทโอซัลเฟต $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (mL)

N_1 คือ ความเข้มข้นของ โซเดียมไทโอซัลเฟต $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (N)

I คือ ปริมาณของ ไอโอดีน (mL)

ตัวอย่าง :

$$N_2 = \frac{23.8(0.1)}{24.18} = 0.0967N$$

การหาเลขไอโอดีน หาได้จากสมการ ดังนี้

$$\text{Iodine Number} = \frac{X}{M} = \frac{[A - (DF)(B)(S)]}{M}$$

โดย $\frac{X}{M}$ คือ การดูดซับ ไอโอดีนเป็นมิลลิกรัมต่อตัวดูดซับ 1 g (mg/g)

M = ปริมาณตัวดูดซับ (g)

N_1 คือ ความเข้มข้นของ โซเดียมไทโอซัลเฟต $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (N)

N_2 คือ ความเข้มข้นของ ไอโอดีน (N)

$A = 12693.0 * N_2$

$B = 126.93 * N_1$

ตัวอย่าง :

$$\begin{aligned} \frac{X}{M} &= \frac{1227.4131 - (2.2)(11.72)(44.2)}{0.1053} \\ &= 833.4311 \end{aligned}$$