

การเตรียมซิงค์ออกไซด์ฟิลลาร์มอนต์มอริลโลไนต์สำหรับ
ใช้ในการบำบัดน้ำเสีย

PREPARATION OF ZINC OXIDE PILLARED
MONTMORILLONITE FOR WASTE WATER TREATMENT

กิตติชัย ศรีสำแดง
ภานุวัฒน์ ดวงรัมย์
มงคล นิมลมูล

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตาม
หลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2558

การเตรียมซิงค์ออกไซด์ฟิลลาร์ดมอริลโลไนต์สำหรับ
ใช้ในการบำบัดน้ำเสีย

PREPARATION OF ZINC OXIDE PILLARED
MONTMORILLONITE FOR WASTE WATER TREATMENT



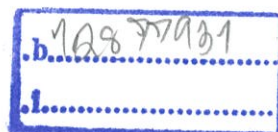
T148994

กิตติชัย ศรีสำแดง
ภาณุวัฒน์ ดวงรัศมี
มงคล นิมลมูล

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน.....
วัน,เดือน,ปี.....

148994

T.S.R. 2560



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตาม
หลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2558

PREPARATION OF ZINC OXIDE PILLARED
MONTMORILLONITE FOR WASTE WATER TREATMENT

KITTICHAJ SORNSUMDANG
PANUWAT DUANGRUSSAMEE
MONGKHON NIMLAMOON



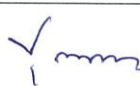
A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENT FOR
THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE (INDUSTRIAL CHEMISTRY)
DEPARTMENT OF CHEMISTRY, FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
ACADEMIC YEAR 2015

หัวข้อโครงการพิเศษ การเตรียมซิงค์ออกไซด์ฟิลลาร์มอนต์มอริลโลไนต์สำหรับการบำบัดน้ำเสีย
Preparation of Zinc Oxide Pillared Montmorillonite for Waste Water Treatment

ชื่อนักศึกษา นายกิตติชัย ศรีสำแดง รหัสนักศึกษา 55050574
นายภาณุวัฒน์ ดวงรัมย์ รหัสนักศึกษา 55050764
นายมงคล นิมลมูล รหัสนักศึกษา 55050769

ปริญญา วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชา เคมี
ปีการศึกษา 2558
อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.ปุณณมา ศิริพันธ์โนน

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.) อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม) ประจำปีการศึกษา 2558

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
รศ.ดร.อิทธิพล แจ่มชัด ประธานกรรมการ	
ผศ.ดร.สุภารัตน์ รักชลธิ กรรมการ	
ผศ.ดร.ปุณณมา ศิริพันธ์โนน กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษา	

ลิขสิทธิของคณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

โครงการพิเศษเรื่อง	การเตรียมซิงค์ออกไซด์ฟิลลาร์มอนต์มอริลโลไนต์สำหรับการบำบัดน้ำเสีย	
ชื่อนักศึกษา	นายกิตติชัย ศรสำแดง	รหัสนักศึกษา 55050574
	นายภาณุวัฒน์ ดวงรัมย์	รหัสนักศึกษา 55050764
	นายมงคล นิมลมูล	รหัสนักศึกษา 55050769
ปริญญา	วิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)	
ภาควิชา	เคมี	
คณะ	วิทยาศาสตร์	
มหาวิทยาลัย	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง	
ปีการศึกษา	2558	
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.ปณณมา ศิริพันธ์โนน	

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาวิธีเตรียมวัสดุประกอบซิงค์ออกไซด์ฟิลลาร์มอนต์มอริลโลไนต์ (ZnO-MMT) ด้วยวิธีเอ็บซุ่มและปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล โดยทำการเอ็บซุ่มแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ (MMT) ด้วยสารละลาย $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ที่ความเข้มข้น 3 5 7 และ 9 wt% จากนั้นนำมาทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ได้แก่ 75 85 และ 95 °C เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง จะได้เป็นวัสดุประกอบ (ZnO-MMT) เมื่อนำวัสดุประกอบที่เตรียมได้ไปตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) เครื่องวิเคราะห์การคายรังสีเอ็กซ์ (XRF) และการวิเคราะห์ธาตุจากสัญญาณรังสีเอ็กซ์ (SEM-EDS) พบว่าสารประกอบซิงค์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นแทรกอยู่ภายในโครงสร้างและบนพื้นผิวของวัสดุประกอบ ZnO-MMT เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ที่ใช้ในขั้นตอนการเอ็บซุ่มจะส่งผลให้ปริมาณ ZnO ในวัสดุประกอบเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามการก่อผลึก ZnO ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลในช่วงอุณหภูมิ 75-95 °C ไม่ส่งผลต่อโครงสร้างหลักของ MMT อย่างมีนัยสำคัญ เมื่อนำวัสดุประกอบ ZnO-MMT ที่เตรียมได้มาศึกษาความสามารถในการกำจัดสีย้อมรีแอดทีฟออเรนจ์ 16 (RO16) เข้มข้น 30 mg/L โดยศึกษาภายใต้ระบบการบำบัดต่าง ๆ ได้แก่ ระบบการดูดซับ ระบบแสงยูวี (UV) ระบบสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) และระบบแสงยูวีร่วมกับสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (UV+ H_2O_2) โดยใช้เวลาในการบำบัดในช่วง 30-150 นาที พบว่าประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ ZnO ในวัสดุประกอบเพิ่มขึ้นโดยเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อม RO16 ในระบบ UV+ H_2O_2 > ระบบ H_2O_2 > ระบบ UV > ระบบดูดซับ โดยวัสดุประกอบ ZnO-MMT ที่เตรียมโดยใช้ความเข้มข้นของสารละลาย $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ เท่ากับ 9 wt% ทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลที่ 85 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง สามารถให้ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม RO16 ได้สูงที่สุดโดยมีค่าเท่ากับ 96.72 เปอร์เซ็นต์ เมื่อบำบัดด้วยระบบ UV+ H_2O_2 โดยใช้เวลาในการบำบัด 150 นาที

คำสำคัญ : กระบวนการเอ็บซุ่ม โครงสร้างฟิลลาร์ ซิงค์ออกไซด์ มอนต์มอริลโลไนต์ ไฮโดรเทอร์มอล

Title	Preparation of Zinc Oxide Pillared Montmorillonite for Waste Water Treatment	
Students	Mr.Kiittichai Sornsumdang	Student ID 55050574
	Mr.Panuwat Duangrussamee	Student ID 55050764
	Mr.Mongkhon Nimlamoon	Student ID 55050769
Degree	Bachelor of Science (Industrial Chemistry)	
Department	Chemistry	
Faculty	Science	
University	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)	
Academic Year	2015	
Advisor	Asst.Prof.Dr.Punnama Siriphannon	

Abstract

This research studied on preparation of zinc oxide pillared montmorillonite (ZnO-MMT) by impregnation method and hydrothermal reaction. The montmorillonite (MMT) was impregnated with $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ solution having various concentrations (i.e. 3, 5, 7 and 9 wt%) and then hydrothermally reacted in ammonium hydroxide solution (NH_4OH) at 75, 85 and 95 °C for 24 hours to obtain the ZnO-MMT composites. The as-prepared composites were characterized by X-ray diffractometer (XRD), X-Ray fluorescence spectrometer (XRF) and elemental analysis from X-ray fluorescence in scanning electron microscope (SEM-EDS). It was found that the ZnO crystals intercalated in the structure and on the surface of the ZnO-MMT composites. The increase of $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ concentration used in the impregnation resulted in the increase of ZnO amount in the composites. However, the hydrothermal crystallization of ZnO at 75-95 °C caused no significant effect on the structure of starting MMT. Dye removal activity of the as-prepared ZnO-MMT composites was studied using 30 mg/l of reactive orange dye 16 (RO16). The studies were performed under various systems, i.e. adsorption, UV radiation (UV), hydrogen peroxide (H_2O_2), and UV radiation with hydrogen peroxide (UV+ H_2O_2) for 30-150 min of treatment times. It was found that the removal efficiency increased with the increase of ZnO amount in the composites. The RO16 removal percentages were in the order of UV+ H_2O_2 > H_2O_2 > UV > adsorption systems. The ZnO-MMT composites prepared by using 9 wt% $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ solution and hydrothermally reacted at 85 °C for 24 hours exhibited the highest RO16 removal at 96.72% when treatment in the UV+ H_2O_2 system for 150 min.

Keywords : Impregnation, Pillared structure, Zinc oxide, Montmorillonite, Hydrothermal

กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ดี เนื่องมาจากความกรุณาและความร่วมมือของทุก ๆ ท่านขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.ปุณณมา ศิริพันธ์โนน ที่คอยให้คำปรึกษาดูแลอย่างใกล้ชิดและให้ความช่วยเหลือแนะนำที่ดีในการปรับปรุงข้อบกพร่องในการทำโครงการพิเศษและขอขอบพระคุณกรรมการสอบโครงการพิเศษ คือ รศ.ดร.อิทธิพล แจ่มชัด และ ผศ.ดร.สุภารัตน์ รักชลธิ ที่ให้ข้อคิดเห็นและคำแนะนำช่วยเหลือในการทำโครงการพิเศษให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการเคมี และเจ้าหน้าที่ห้องธุรการ ภาควิชาเคมี ที่ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวก ในการทำโครงการพิเศษให้สำเร็จไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่อาคารฝึกงานทางอุตสาหกรรมเคมีและวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยี ที่ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวก รวมทั้งให้คำแนะนำการใช้เครื่องมือ

ขอขอบพระคุณ บิดา-มารดา ที่ให้ได้รับการศึกษา ตลอดจนคอยเลี้ยงดูและอบรมสั่งสอนและเป็นกำลังใจเป็นแรงผลักดันในการทำโครงการพิเศษให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี รวมถึงเพื่อน ๆ และบุคคลอื่น ๆ ที่ไม่ได้กล่าวมา ผู้จัดทำโครงการขอขอบคุณเป็นอย่างสูงมา ณ โอกาสนี้

กิตติชัย ศรีสำแดง
ภานุวัฒน์ ดวงรัมย์
มงคล นิมลมูล

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูป.....	ซ
คำย่อ/สัญลักษณ์.....	ณ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 แร่ดินเหนียว (Clay).....	4
2.1.1 มอนต์มอริลโลไนต์ (Montmorillonite, MMT).....	4
2.1.2 หน่วยประกอบพื้นฐานของเคลย์.....	5
2.1.3 พิลลาร์เคลย์ (Pillared clay).....	5
2.2 ซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide, ZnO).....	6
2.2.1 โครงสร้างผลึก (Crystal structure).....	6
2.2.2 การสังเคราะห์อนุภาคซิงค์ออกไซด์วิธีไฮโดรเทอร์มอล.....	7
(Hydrothermal method)	
2.2.3 การประยุกต์ใช้ซิงค์ออกไซด์.....	7
2.3 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalytic process).....	8
2.3.1 ปัจจัยที่มีผลกระทบต่อเทคนิคการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง.....	8
2.3.2 กลไกของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง.....	9
2.4 สีย้อม (Dyes).....	10
2.5 กระบวนการการดูดซับ (Adsorption process).....	11
2.5.1 ประเภทการดูดซับ.....	11
2.5.2 ไอโซเทอมของการดูดซับ (Adsorption isotherm).....	13
2.5.3 สมการไอโซเทอมของการดูดซับ (Isotherm equation).....	13
2.5.4 แบบจำลองจลนศาสตร์ของการดูดซับ (Kinetic adsorption).....	15
2.6 เอกสารที่เกี่ยวข้อง.....	16
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	20
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	20

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	20
3.3 ขั้นตอนการดำเนินงาน	21
3.3.1 การกำจัดสิ่งเจือปนในแร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์ ด้วยเครื่องอัลตราโซนิก	21
3.3.2 การดัดแปรโครงสร้างแร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์ด้วย ซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ด้วยวิธีการเอ็บซุ่ม (Impregnation)	21
3.3.3 การเตรียมซิงค์ออกไซด์ฟิลลาร์มอนต์มอริลโลไนต์ (ZnO-MMT)	24
ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล	
3.3.4 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์	25
3.3.5 การศึกษาความสามารถและประสิทธิภาพของ ZnO-MMT	25
ในการกำจัดสีย้อมรีแอคทีฟออเรนจ์ 16 ในระบบน้ำเสียจำลอง	
3.3.5.1 การสร้างกราฟมาตรฐานของสีย้อมรีแอคทีฟออเรนจ์ 16	25
3.3.5.2 ทดสอบความสามารถและประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อม รีแอคทีฟออเรนจ์ 16 ด้วยระบบการดูดซับ	25
3.3.5.3 ทดสอบความสามารถและประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อม	26
รีแอคทีฟออเรนจ์ 16 ด้วยระบบแสง UV	
3.3.5.4 ทดสอบความสามารถและประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อม	26
รีแอคทีฟออเรนจ์ 16 ด้วยระบบไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2)	
3.3.5.5 ทดสอบความสามารถและประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อม	26
รีแอคทีฟออเรนจ์ 16 ด้วยระบบไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) และแสง UV	
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล.....	28
4.1 การสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ฟิลลาร์มอนต์มอริลโลไนต์	28
ด้วยวิธีการเอ็บซุ่มและปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล	
4.1.1 วัฏภาคผลึกของ MMT และ ZnO-MMT	28
4.1.2 องค์ประกอบทางเคมีของ MMT และ ZnO-MMT	31
4.1.3 องค์ประกอบทางเคมีบนพื้นผิวของ MMT และ ZnO-MMT	33
4.2 การทดสอบประสิทธิภาพในการดูดซับและการกำจัดสีย้อม	35
Reactive Orange 16 (RO16)	
4.2.1 การกำจัดสีย้อม Reactive Orange 16 ด้วยระบบการดูดซับ	35
4.2.2 การกำจัดสีย้อม Reactive Orange 16 ด้วยระบบแสง UV	36
4.2.3 การกำจัดสีย้อม Reactive Orange 16 ด้วยระบบแสง H_2O_2	37
4.2.4 การกำจัดสีย้อม Reactive Orange 16 ด้วยระบบ UV+ H_2O_2	38

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	41
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	41
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	41
เอกสารอ้างอิง.....	42
ภาคผนวก	46
ภาคผนวก ก	47
ภาคผนวก ข	48

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 การเปรียบเทียบลักษณะจำเพาะของการดูดซับทางกายภาพและ การดูดซับทางเคมี	12
3.1 ปริมาณ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ที่ใช้ในการดัดแปรโครงสร้างแร่ดินเหนียว มอนต์มอริลโลไนต์ด้วยวิธีการเอ็บซุ่ม	21
3.2 สภาพในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล	24
3.3 การกำจัดสีย้อมรีแอคทีฟอเรนจ์ 16 ภายใต้ระบบบำบัด 4 ระบบ	27
4.1 องค์ประกอบทางเคมีของ MMT เริ่มต้นและ ZnO-MMT ที่เตรียมได้ในสถานะต่าง ๆ	31
4.2 องค์ประกอบทางเคมีบนพื้นผิวของ MMT เริ่มต้นและ ZnO-MMT ที่เตรียมได้โดยใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล 85 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง	33
4.3 ค่าเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อม RO16 ของแร่ดินเหนียว MMT และวัสดุประกอบ ZnO-MMT ด้วยระบบดูดซับ	35
4.4 ค่าเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อม RO16 ของแร่ดินเหนียว MMT และวัสดุประกอบ ZnO-MMT ด้วยระบบฉายแสง UV	36
4.5 ค่าเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อม RO16 ของแร่ดินเหนียว MMT และวัสดุประกอบ ZnO-MMT ด้วยระบบ H_2O_2	37
4.6 ค่าเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อม RO16 ของแร่ดินเหนียว MMT และวัสดุประกอบ ZnO-MMT ด้วยระบบฉายแสง UV+ H_2O_2	38

สารบัญญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 โครงสร้างของมอนต์มอริลโลไนต์.....	4
2.2 (a) ซิลิกาเตตระฮีดรอล และ (b) แผ่นเตตระฮีดรอล.....	5
2.3 (a) อะลูมิเนียมออกตะฮีดรอล (b) แผ่นออกตะฮีดรอล.....	5
2.4 การเกิดฟิลลาร์เคลย์.....	6
2.5 หน่วยเซลล์ของโครงสร้างแบบเวอร์ตไซด์ของซิงค์ออกไซด์.....	6
2.6 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง.....	10
2.7 โครงสร้างทางเคมีของสีย้อม Reactive orange 16.....	11
2.8 ไอโซเทอมของการดูดซับพื้นฐาน.....	13
3.1 แผนภาพขั้นตอนในการกำจัดสิ่งเจือปนของแร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์.....	22
3.2 แผนภาพแสดงการดัดแปรโครงสร้างแร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์.....	23
ด้วย $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ด้วยวิธีการเอ็บซุ่ม	
4.1 แผนภาพการแสดงเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ MMT.....	28
4.2 แผนภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของวัสดุประกอบ ZnO-MMT เตรียมโดยใช้.....	29
ความเข้มข้นของสารละลาย $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 3 wt% ทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล	
ที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง	
4.3 แผนภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของวัสดุประกอบ ZnO-MMT เตรียมโดยใช้.....	29
ความเข้มข้นของสารละลาย $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 5 wt% ทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล	
ที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง	
4.4 แผนภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของวัสดุประกอบ ZnO-MMT เตรียมโดยใช้.....	30
ความเข้มข้นของสารละลาย $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 7 wt% ทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล	
ที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง	
4.5 แผนภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของวัสดุประกอบ ZnO-MMT เตรียมโดยใช้.....	30
ความเข้มข้นของสารละลาย $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 9 wt% ทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล	
ที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง	
4.6 ภาพถ่ายแสดงการกระจายตัวของ Zn บนพื้นผิวตัวอย่าง (a) 3-ZnO-MMT-85-24.....	34
(b) 5-ZnO-MMT-85-24 (c) 7-ZnO-MMT-85-24 และ (d) 9-ZnO-MMT-85-24	
4.7 กราฟแสดงเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อม RO16 เมื่อใช้ความเข้มข้นของ.....	39
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ที่ใช้ในขั้นตอนเอ็บซุ่ม ที่ระยะเวลาการบำบัดเท่ากับ 30 นาที	
ในระบบต่าง ๆ 4 ระบบ	
4.8 กราฟแสดงเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อม RO16 เมื่อใช้ความเข้มข้นของ.....	40
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ที่ 9 wt% ที่ใช้ในขั้นตอนเอ็บซุ่ม ที่ระยะเวลาการบำบัด 30 60	
90 120 และ 150 นาที ในระบบต่าง ๆ 4 ระบบ	

คำย่อ/สัญลักษณ์

คำย่อ/สัญลักษณ์	คำอธิบาย
MMT	Montmorillonite
ZnO	Zinc oxide
RO16	Reactive Orange 16
UV	Ultraviolet
XRD	X-ray diffractometer
XRF	X-ray fluorescence spectroscopy
ED-XRF	Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer
SEM	Scanning electron microscope
SEM-EDX	Scanning electron microscope and energy dispersive X-ray analysis

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

น้ำเป็นปัจจัยสำคัญในการดำรงชีวิตที่ถูกนำมาใช้ในครัวเรือน ภาคเกษตรกรรม และอุตสาหกรรม เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของจำนวนประชากร การเติบโตทางเศรษฐกิจและการขยายตัวของอุตสาหกรรมในปัจจุบันทำให้มีการใช้น้ำในปริมาณมาก เมื่อมีการใช้แล้วน้ำจะถูกปล่อยทิ้งลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติในลักษณะของน้ำเสีย ก่อให้เกิดมลพิษกับแหล่งน้ำธรรมชาติ โดยเฉพาะอย่างยิ่งน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม ซึ่งมักจะมีปริมาณสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ต่าง ๆ ในปริมาณมาก และมีความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมอย่างมาก

ในปัจจุบันน้ำทิ้งจากอุตสาหกรรมสิ่งทอเป็นส่วนสำคัญส่วนหนึ่งที่ก่อให้เกิดมลพิษต่อแหล่งน้ำเนื่องจากอุตสาหกรรมสิ่งทอเป็นอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ ที่มีอัตราการขยายตัวที่รวดเร็ว ทำให้มีการใช้น้ำในกระบวนการผลิตปริมาณมากขึ้น และมีการใช้สารเคมีประเภทสีย้อมต่าง ๆ ซึ่งมีผลก่อให้เกิดน้ำเสียปนเปื้อนสารเคมีประเภทสีย้อมปริมาณมาก ซึ่งสีย้อมเหล่านี้บางชนิดเป็นสารก่อมะเร็ง ซึ่งแม้จะปนเปื้อนในปริมาณเล็กน้อยก็สามารถทำให้น้ำทิ้งมีสีเข้ม อีกทั้งสีย้อมเป็นสารที่สลายตัวได้ยากตามธรรมชาติ จึงจำเป็นต้องมีการกำจัดสีย้อมออกจากน้ำทิ้งก่อนเพื่อให้ได้มาตรฐานตามที่กรมโรงงานอุตสาหกรรมกำหนด จึงสามารถปล่อยลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติได้ กระบวนการบำบัดน้ำเสียในอุตสาหกรรมสิ่งทอมีอยู่หลายวิธีที่ให้ประสิทธิภาพที่ดี เช่น การบำบัดด้วยโอโซน (Ozone-treatment) การทำให้เกิดตะกอนทางเคมี (Chemical coagulation) การกรองด้วยเยื่อเลือกผ่าน (Membrane filtration) เป็นต้น ซึ่งวิธีเหล่านี้มีความยุ่งยากและมีค่าใช้จ่ายที่สูง

กระบวนการบำบัดน้ำเสียที่เป็นที่นิยมอีกกระบวนการหนึ่งคือ กระบวนการดูดซับ ซึ่งเป็นวิธีทางกายภาพเคมี ที่มีประสิทธิภาพที่ดี โดยกระบวนการนี้สารปนเปื้อนในน้ำเสีย จะถูกดูดซับไปบนพื้นผิวของตัวดูดซับโดยตัวดูดซับที่นิยมในการใช้บำบัดน้ำเสียในอุตสาหกรรมมีทั้งชนิดที่เป็นสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ เช่น ถ่านกัมมันต์ แกลลอย แร่ดินเหนียว ซีโอไลต์ เป็นต้น ซึ่งงานวิจัยนี้จะเลือกใช้แร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์ (Montmorillonite) มาประยุกต์ใช้ในการบำบัดน้ำเสีย เนื่องจากแร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์เป็นองค์ประกอบส่วนหนึ่งในแร่ดินที่มีแหล่งวัตถุดิบในประเทศไทย จึงเป็นวัตถุดิบที่หาง่ายและมีราคาถูก อีกทั้งยังมีโครงสร้างที่มีรูพรุนสูงและลักษณะเป็นชั้น ๆ ซึ่งชั้นเหล่านี้มีประจุรวมบนพื้นผิวเป็นลบและมีไอออนบวกแทรกอยู่ระหว่างชั้นเพื่อทำหน้าที่ยึดแร่ดินเหนียวไว้ด้วยกัน ไอออนบวกนี้สามารถแลกเปลี่ยนกับไอออนบวกชนิดอื่นได้จากลักษณะโครงสร้างดังกล่าวทำให้แร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์มีความสามารถเป็นตัวดูดซับได้ แต่มีข้อจำกัดคือ ขนาดของช่องว่างระหว่างชั้นในโครงสร้างของแร่ดินเหนียวนั้นมีขนาดเล็กมาก ทำให้ไม่สามารถดูดซับสีย้อมที่มีขนาดอนุภาคใหญ่ได้ และเนื่องจากประจุรวมของแร่ดินเหนียวเป็นลบจึงส่งผลให้สามารถดูดซับสีย้อมชนิดต่าง (Basic dyes) ซึ่งเป็นสีย้อมชนิดประจุบวกได้ดีมากแต่สีย้อมชนิดกรด (Acid dyes) และสีย้อมชนิดว่องไวต่อปฏิกิริยา (Reactive dyes) ซึ่งเป็นสีย้อมชนิดประจุลบจะดูดซับได้ไม่มากนัก

เนื่องจากข้อจำกัดดังกล่าว งานวิจัยนี้จึงทำการเพิ่มประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมของแร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์ ด้วยวิธีที่ง่ายและประหยัดพลังงาน โดยการดัดแปรโครงสร้างด้วย

สารประกอบซิงค์ออกไซด์ ที่มีสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalytic process) เป็นตัวช่วยในการเพิ่มประสิทธิภาพกำจัดสีย้อม โดยทำการดัดแปรโครงสร้างด้วยวิธีการเอ็บซุ่ม (Impregnation) ด้วยสารละลายซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต และนำมาทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลเพื่อให้ไอออนซิงค์ที่อยู่ในชั้นแร่ดินเหนียวเปลี่ยนเป็นซิงค์ออกไซด์พิลลาร์ (ZnO-pillar) เรียงตัวกันภายในระหว่างชั้นของโครงสร้าง ทำให้แร่ดินเหนียวมีช่องว่างระหว่างชั้นและพื้นที่ผิวสัมผัสเพิ่มขึ้นอย่างถาวร และมีการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ซึ่งช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมของแร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์

แร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์ที่ดัดแปรโครงสร้างด้วยซิงค์ออกไซด์ (ZnO-MMT) ที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้ เป็นสารดูดซับที่มีรูพรุนในระดับนาโนเมตรและมีตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่มีลักษณะเป็นของแข็ง เมื่อนำวัสดุประกอบไปใช้ในการกำจัดสีย้อมจะสามารถแยกวัสดุประกอบออกจากสารละลายสีย้อมได้ง่ายทำให้สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้และสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมได้อีกด้วย

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมแร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์ที่ดัดแปรโครงสร้างด้วยซิงค์ออกไซด์พิลลาร์ด้วยวิธีการเอ็บซุ่ม และปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล
2. ศึกษาประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมของแร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์ที่ดัดแปรโครงสร้างด้วยซิงค์ออกไซด์พิลลาร์

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมแร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์ที่ดัดแปรโครงสร้างด้วยซิงค์ออกไซด์ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยมีปัจจัยศึกษา ได้แก่ อุณหภูมิที่ 75 85 และ 95 °C เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล 24 ชั่วโมง และความเข้มข้นของสารละลายซิงค์ไนเตรต-เฮกซะไฮเดรต 3 5 7 และ 9 wt%
2. ตรวจสอบพิสูจน์เอกลักษณ์แร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์ที่ดัดแปรโครงสร้างด้วยซิงค์ออกไซด์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังนี้
 - 2.1 เทคนิควัดการคายรังสีเอ็กซ์ (X-ray fluorescence spectroscopy, XRF)
 - 2.2 เทคนิควัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD)
 - 2.3 เทคนิคการวิเคราะห์ธาตุด้วยการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์แบบ EDS (Energy dispersive x-ray fluorescence spectrometer, EDXRF)
 - 2.4 เทคนิคการวิเคราะห์การกระจายตัวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Scanning electron microscope with energy dispersive x-ray analysis, SEM-EDX)
3. ทดสอบประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อม โดยมีปัจจัยศึกษา ได้แก่
 - 3.1 ชนิดของสีย้อม ได้แก่ สีย้อมรีแอคทีฟออเรนจ์ 16 (Reactive orange 16)
 - 3.2 สภาวะที่ใช้ในการดูดซับ ได้แก่ แสงขาว และรังสีอัลตราไวโอเล็ต
 - 3.3 เวลาที่ใช้ในการดูดซับ ได้แก่ 30 60 90 120 และ 150 นาที

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถดัดแปรโครงสร้างของแร่ดินเหนียวด้วยซิงค์ออกไซด์มอนต์มอริลโลไนต์ที่ได้มาจากการสังเคราะห์
2. แร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์ที่ผ่านการดัดแปรโครงสร้างสามารถนำมาบำบัดน้ำเสียปนเปื้อนสีย้อมได้อย่างมีประสิทธิภาพและมีราคาไม่แพง
3. สามารถนำแร่ดินเหนียวที่ผ่านการดัดแปรโครงสร้างไปประยุกต์ใช้กับการบำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมอื่น ๆ ได้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แร่ดินเหนียว (Clay)

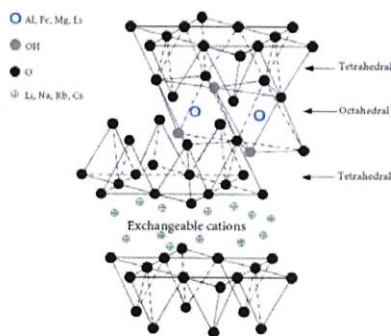
เคลย์ (Clay) หรือแร่ดินเหนียวประกอบด้วยแร่ธาตุหลากหลายชนิดขึ้นกับแหล่งกำเนิดซึ่งองค์ประกอบที่สำคัญในเคลย์ได้แก่ สารอินทรีย์ (Organic matter) สารอนินทรีย์ (Inorganic-matter) และความชื้น แร่ดินเหนียวมีหลากหลายชนิด โดยกลุ่มที่สำคัญที่สุดคือ กลุ่มแร่ซิลิเกต (Silicate) ซึ่งแร่ดินเหนียวในกลุ่มนี้ยังสามารถแบ่งออกได้อีกหลายแบบขึ้นอยู่กับ ชนิด ปริมาณของธาตุที่เป็นองค์ประกอบ และลักษณะโครงสร้างผลึก เป็นต้น [2-3]

แร่ดินเหนียวที่สำคัญที่มีการนำมาพัฒนาในงานทางด้านนาโนเคลย์และนาโนคอมโพสิตคือ แร่ดินเหนียวกลุ่มสเมกไทต์ (Smectite clay) เนื่องจากแร่ดินเหนียวกลุ่มนี้มีจุดเด่นคือ มีโครงสร้างผลึกที่แผ่เป็นแผ่นหรือเป็นชั้นเรียงซ้อนกัน ชั้นผลึกเหล่านี้ มีความยืดหยุ่นและมีความเป็นขั้วหรือประจุ (Polarity) แร่ดินเหนียวที่ได้รับการพัฒนามากที่สุดในกลุ่มนี้คือ แร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์ (Montmorillonite, MMT) แร่ดินเหนียวชนิดอื่น ๆ ในกลุ่มนี้ที่มีศักยภาพที่จะพัฒนาเป็นนาโนเคลย์ได้แก่ ซาโปไนต์ (Sapomite) และเวอร์มิคูไลต์ (Vermiculite) [4]

2.1.1 มอนต์มอริลโลไนต์ (Montmorillonite, MMT)

แร่มอนต์มอริลโลไนต์ มีสูตรโครงสร้างคือ $\text{Na}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$ มีต้นกำเนิดมาจาก ผุ่นภูเขาไฟ แหล่งที่พบมากที่สุดคือ อเมริกาเหนือ จีน ญี่ปุ่น ฝรั่งเศส สำหรับในประเทศไทย ส่วนมากพบที่จังหวัดลพบุรี [5]

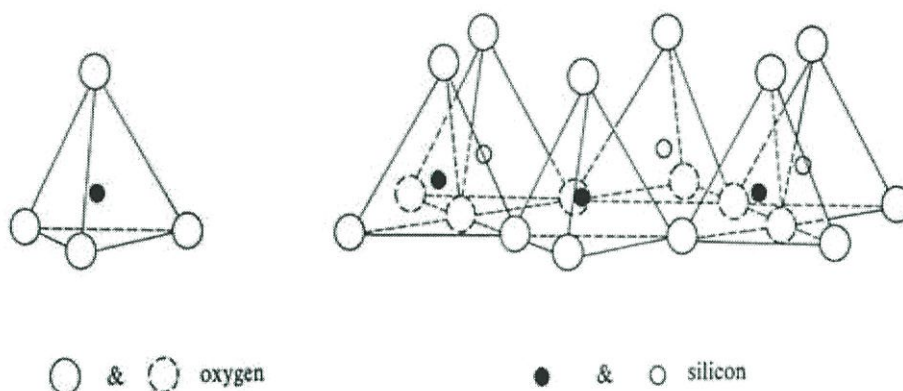
แร่มอนต์มอริลโลไนต์ จัดอยู่ในกลุ่มแร่สเมกไทต์ (Smectite) เป็นแร่ดินเหนียวที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นชั้น ๆ คือ ชั้นของแผ่นอะลูมินาและชั้นของแผ่นซิลิกาซ้อนทับกันคล้ายแซนวิช (Sandwich) โดยชั้นที่อยู่ตรงกลางจะเป็นชั้นของอะลูมินาซึ่งเป็นประจุบวก และประกบบนล่างด้วยชั้นของซิลิกาซึ่งมีประจุเป็นลบ ดังแสดงในรูปที่ 2.1 ระหว่างชั้นจะมีช่องว่างขนาดเล็กเรียกว่าแกลเลอรี (Gallery) ซึ่งในช่องว่างมีประจุบวกของโซเดียม หรือแคลเซียมเพื่อทำหน้าที่ยึดชั้นของแร่ดินเหนียวเอาไว้ด้วยกัน โดยที่ช่องว่างนี้สามารถเกิดการขยายตัว เมื่อมีน้ำหรือโมเลกุลของสารอินทรีย์เข้าไปแทรกในโครงสร้าง [6-7]



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของมอนต์มอริลโลไนต์ [8]

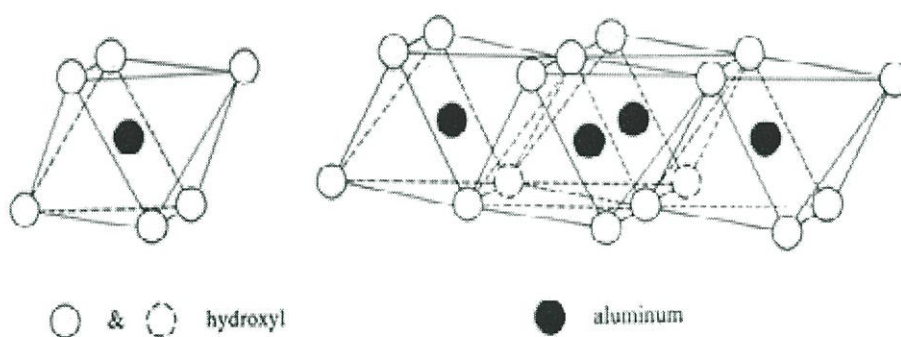
2.1.2 หน่วยประกอบพื้นฐานของเคลย์

• หน่วยเตตระฮีดรอล (Tetrahedral unit) ประกอบไปด้วยธาตุซิลิกอนและออกซิเจน โดยธาตุซิลิกอนจะเกิดพันธะเคมีกับธาตุออกซิเจน 4 อะตอม ซึ่งธาตุซิลิกอนจะอยู่ในตำแหน่งตรงกลางของรูปพีระมิดทั้ง 4 ด้าน ส่วนออกซิเจน 4 อะตอมจะอยู่ที่มุมทั้ง 4 ของพีระมิดดังแสดงในรูปที่ 2.2 (a) ซิลิกาเตตระฮีดรอลนี้จะรวมตัวกันหลาย ๆ หน่วยโดยใช้ออกซิเจนร่วมกัน ทำให้เกิดแผ่นเตตระฮีดรอล (Tetrahedral sheet) [9] ดังแสดงในรูปที่ 2.2 (b)



รูปที่ 2.2 (a) ซิลิกาเตตระฮีดรอล และ (b) แผ่นเตตระฮีดรอล [10]

• หน่วยออกตะฮีดรอล (Octahedral unit) ประกอบด้วยธาตุอะลูมิเนียมและออกซิเจนหรือไฮดรอกซิล โดยธาตุอะลูมิเนียมจะเกิดพันธะเคมีกับออกซิเจน 6 อะตอม โดยธาตุอะลูมิเนียมจะอยู่ตรงกลางรูปทรง 8 หน้า ส่วนออกซิเจน 6 อะตอม จะอยู่ในตำแหน่ง 6 มุมของรูปทรง 8 หน้า ดังแสดงในรูปที่ 2.3 (a) ในทำนองเดียวกันอะลูมิเนียมออกตะฮีดรอลหลาย ๆ หน่วยจะใช้ออกซิเจนร่วมกันทำให้เกิดแผ่นออกตะฮีดรอล (Octahedral sheet) [11] ดังแสดงในรูปที่ 2.3 (b)

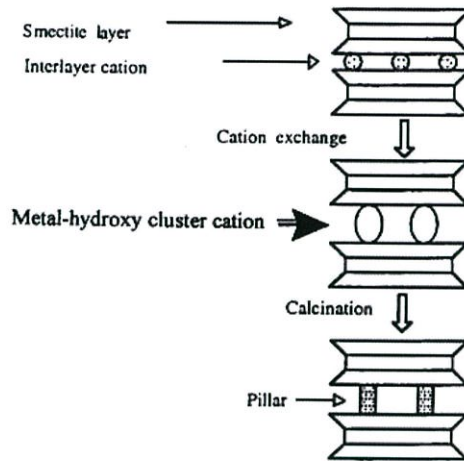


รูปที่ 2.3 (a) อะลูมิเนียมออกตะฮีดรอล (b) แผ่นออกตะฮีดรอล [10]

2.1.3 พิลลาร์เคลย์ (Pillared clay)

แร่ดินเหนียวสามารถดัดแปรโครงสร้างได้ด้วยการสอดแทรกด้วยสารประกอบอินทรีย์หรืออนินทรีย์เข้าไปในระหว่างโครงสร้างของชั้นซิลิเกตเคลย์ โดยเกิดการแลกเปลี่ยนแคตไอออนกับ

แคตไอออนที่อยู่ภายในระหว่างชั้นเคลย์ เช่น โซเดียม และ แคลเซียม เป็นต้น เมื่อให้ความร้อนแก่ไอออนที่อยู่ภายในโครงสร้าง จะทำให้ไอออนนั้นเปลี่ยนโครงสร้างเป็นพิลลาร์ (Pillar) เรียงตัวภายในชั้นของโครงสร้าง และเกิดเป็นช่องว่างขนาดเล็กขึ้นอย่างถาวรเรียกว่า พิลลาร์เคลย์ (Pillared clay) ทำให้แร่ดินเหนียวมีช่องว่างระหว่างชั้น ปริมาตรรูพรุน และพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาการดูดซับ เป็นต้น แร่ดินเหนียวที่นิยมใช้ในการเตรียมพิลลาร์เคลย์ส่วนมากจะมีโครงสร้างเป็น 2:1 เช่น มอนต์มอริลโลไนต์ เนื่องจากมีประจุในโครงสร้างมากพอที่จะสามารถแลกเปลี่ยนไอออนและสามารถขยายตัวได้มาก [12]



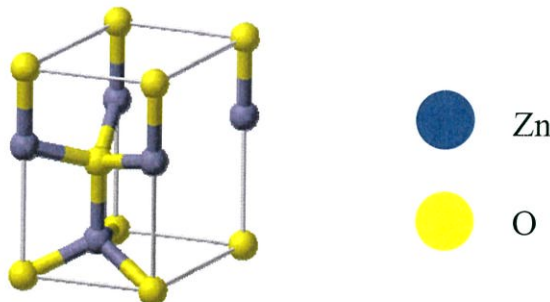
รูปที่ 2.4 การเกิดพิลลาร์เคลย์ [12]

2.2 ซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide, ZnO)

ซิงค์ออกไซด์ เป็นวัสดุในกลุ่มโลหะออกไซด์ที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (P-type semiconductors) และ/หรือ สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type semiconductors) ซึ่งมีความกว้างของช่องว่างแถบพลังงานที่กว้าง (Wide bandgap) ประมาณ 3.37 อิเล็กตรอนโวลต์ มีความสามารถดูดกลืนรังสีที่อยู่ในช่วงของรังสียูวีเกือบทั้งหมด มีสมบัติด้านการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง และมีความสามารถในการยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย [13]

2.2.1 โครงสร้างผลึก (Crystal structure)

ซิงค์ออกไซด์มีโครงสร้างเป็นแบบเวอร์ตไซด์ (Wurtzite) ดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 หน่วยเซลล์ของโครงสร้างแบบเวอร์ตไซด์ของซิงค์ออกไซด์ [14]

โครงสร้างนี้มีปริมาณสัมพันธ์ (Stoichiometry) เป็น MX โดย M แทนไอออนบวกคือ Zn^{2+} และ X แทนไอออนลบ คือ O^{2-} การจัดเรียงตัวของไอออนลบหรือ O^{2-} เป็นแบบ Hexagonal close packing (HCP) โดยมีไอออนบวกครอบครองครึ่งหนึ่งของตำแหน่งเตตระฮีดรอล (Tetrahedral sites) ซึ่งทั้งไอออนบวกและไอออนลบต่างมีไอออนชนิดตรงข้ามล้อมรอบอยู่ 4 ไอออน ตัวอย่างของสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบเวอร์ตไซต์ คือ ZnO ZnS AlN และ BeO เป็นต้น

โครงสร้างแบบเวอร์ตไซต์มีค่าคงที่แลตทิซ (Lattice constants) ที่อุณหภูมิ 300 เคลวิน เป็น a เท่ากับ 0.3296 นาโนเมตร และ c เท่ากับ 0.5207 นาโนเมตร ซึ่งคือออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเวอร์ตไซต์ โดยมีผลึกเป็นแบบเฮกซะโกนอล เป็นสารประกอบที่สามารถพบเห็นได้ในธรรมชาติ แต่อนุภาคซิงค์ออกไซด์อาจมีรูปร่างอื่น ๆ ได้ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับกระบวนการในการสังเคราะห์

2.2.2 การสังเคราะห์อนุภาคซิงค์ออกไซด์วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal method)

วิธีการไฮโดรเทอร์มอลนี้ มักเป็นวิธีที่นำมาใช้กันมากในระดับห้องปฏิบัติการสำหรับการเตรียมสารประกอบออกไซด์อย่างง่าย ซึ่งวิธีการนี้จะเกี่ยวข้องกับการให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา ซึ่งได้แก่ สารจำพวกเกลือของโลหะออกไซด์ โลหะไฮดรอกไซด์ หรือผงโลหะต่าง ๆ ที่อยู่ในรูปของสารละลายหรือสารแขวนลอย ซึ่งโดยปกติจะใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย ปฏิกิริยาการสังเคราะห์จะทำในสภาวะที่มีการให้อุณหภูมิ (มากกว่า $25^{\circ}C$) และความดัน (มากกว่า 100 กิโลปาสกาล) การตกตะกอนภายใต้สภาวะดังกล่าวนี้จะทำให้เกิดสารผลิตภัณฑ์ในลักษณะผงที่ปราศจากน้ำ มีลักษณะโดดเด่นที่พิเศษ คือ มีความสม่ำเสมอทั้งองค์ประกอบทางเคมีและขนาดอนุภาคที่เล็กมาก ไม่จำเป็นต้องมีการเผาหรืออบต่ออีกต่อไป โดยทั่วไปมีขนาดประมาณ 10-12 นาโนเมตร มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาค (Particle size distribution) ที่แคบ [14]

ปัจจัยที่ต้องทำการควบคุมในการสังเคราะห์ผงเซรามิกโดยวิธีนี้ ได้แก่ ค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) อุณหภูมิ และความเข้มข้นของสารที่เข้าทำปฏิกิริยากันในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ (Water bath)

ข้อดีของวิธีการไฮโดรเทอร์มอล คือ ใช้อุณหภูมิต่ำ สารตั้งต้นที่นำมาใช้ไม่เป็นพิษ ทำได้ง่ายและประหยัดค่าใช้จ่าย

2.2.3 การประยุกต์ใช้ซิงค์ออกไซด์

เนื่องจากซิงค์ออกไซด์เป็นสารที่มีประโยชน์มากมายประการ มีอยู่มากในธรรมชาติและไม่เป็นพิษ จึงมีการนำซิงค์ออกไซด์ไปประยุกต์ใช้งานด้านต่าง ๆ ดังตัวอย่างต่อไปนี้

- ใช้ในการทำเครื่องสำอาง เนื่องจากมีคุณสมบัติการดูดกลืนแสงยูวี
- ใช้เป็นสารตั้งต้นในการยับยั้งการเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ เช่น เชื้อรา และเชื้อแบคทีเรีย ในสิ่งทอ
- ใช้เป็นสารกึ่งตัวนำในวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ เป็นเซรามิกที่มีสมบัติทางไฟฟ้า
- ใช้เป็นสารให้สีเป็นสารสีขาวในอุตสาหกรรมเซรามิก และใช้ในอุตสาหกรรมอื่น ๆ อีกเช่น กระดาษ สี และแก้ว
- ใช้เป็นสารเสริมแรงในวัสดุจำพวกยาง

- ใช้ในเครื่องตรวจจับแก๊ส (Gas sensor)
- นอกจากซิงค์ออกไซด์มีช่องว่างแถบพลังงานที่กว้าง (ประมาณ 3.37 อิเล็กตรอนโวลต์) จึงโปร่งใสต่อสเปกตรัมโดยส่วนมากของแสงอาทิตย์ ดังนั้นฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์จึงมีประโยชน์ในการนำไปใช้เคลือบแผงเซลล์สุริยะ ขั้วไฟฟ้าแบบโปร่งใสที่นำไฟฟ้าได้ (Transparent conductive-oxide, TCO electrodes) นอกจากนี้ยังใช้ในการผลิตตัวนำคลื่นแสง (Optical wave guides) และ ตัวคุมแสง (Light modulator)
- เมื่อเจือซิงค์ออกไซด์ด้วยสารบางชนิดเพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติ เช่น อะลูมิเนียม ทองแดงและเงิน สามารถนำไปใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่สร้าง ตรวจจับ และควบคุมแสง (optoelectronic) เนื่องจากซิงค์ออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำ การเจือทำให้ช่องว่างแถบพลังงานหายไป ส่งผลต่อวัสดุทางแสง (การดูดกลืนรังสียูวี) สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางแม่เหล็กเปลี่ยนแปลงไปได้ ตัวอย่างการนำไปประยุกต์ใช้ เช่น ซับสเตรทกึ่งฉนวน (Semi-insulating substrate) ไดโอดเปล่งแสงยูวี (UV-LEDs) ไดโอดเลเซอร์ (Laser diodes) เครื่องตรวจหาแสง (Photo detector) เป็นต้น อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เหล่านี้จะไม่มีรูพรุน มีความแน่นตัว ไม่เกาะกลุ่มกันเป็นก้อน มีความเป็นเอกพันธ์ (Homogeneous) และเป็นผลึกเชิงเดี่ยว (Single phase crystal) [14]

2.3 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalytic process)

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalytic process) เป็นกระบวนการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถถูกกระตุ้นด้วยแสง โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะทำหน้าที่ลดพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยา

2.3.1 ปัจจัยที่มีผลกระทบต่อเทคนิคการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

- ความเข้มของแสง (Light intensity) การเพิ่มความเข้มแสงจะเป็นการเพิ่มจำนวนโฟตอนให้มากขึ้นจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยามากขึ้นตามไปด้วย
- ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst dosage) เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่เป็นสารดูดซับซึ่งทำให้ปฏิกิริยาด้วยแสงเกิดขึ้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นในการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และการดูดซับเพิ่มขึ้นด้วยส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาทางแสงเพิ่มขึ้น
- ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย (Initial substrate concentration) ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายที่มีผลต่อปฏิกิริยาด้วยแสง ซึ่งพบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นเพิ่มขึ้นปฏิกิริยาด้วยแสงมักจะลดลงทั้งนี้อาจสามารถสรุปได้ในหลาย ๆ เหตุผล นั่นคือ ขณะที่มีการเกิดปฏิกิริยาเมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นเพิ่มขึ้นจะเกิดสารอินเตอร์มีเดียตเพิ่มขึ้น ซึ่งสารพวกนี้จะเข้าไปยับยั้งการย่อยสลายสารอินทรีย์ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้น้อยลง รวมทั้งเมื่อความเข้มข้นมากขึ้นความหนาแน่นของสารภายในสารละลายเพิ่มขึ้นทำให้การส่องผ่านของแสงไปยังสารละลายไม่ทั่วถึงทำให้ปฏิกิริยาเกิดลดลง
- ออกซิเจนและตัวรับอิเล็กตรอนตัวอื่น จะจับตัวกับอิเล็กตรอนทำให้การกลับมารวมตัวกันอีกครั้งของอิเล็กตรอนกับโฮลเป็นไปได้ยากขึ้น ออกซิเจนจะรวมตัวกับอิเล็กตรอนเกิดเป็น

ซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล ซึ่งซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลนี้อาจทำปฏิกิริยาต่อกับไฮโดรเจนไอออนเกิดเป็นเปอร์ไฮดรอกซิลเรดิคัล ซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์สารอินทรีย์ที่รุนแรงตัวหนึ่ง ตามปกติแล้วออกซิเจนมีความจำเป็นสำหรับการย่อยสลายสารอินทรีย์อย่างสมบูรณ์แบบและไม่ปรากฏว่าออกซิเจนจะเข้าไปแย่งพื้นที่ของสารอินทรีย์ในการดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา สรุปว่าประสิทธิภาพของการย่อยสลายสารอินทรีย์ขึ้นกับปริมาณออกซิเจนที่ละลายอยู่ในสารละลายเป็นอย่างมาก

- ค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ที่ผ่านมามีการศึกษาถึงการลดลงของค่าความเป็นกรด-ด่างในปฏิกิริยาอย่างมากและสามารถอธิบายสาเหตุของปรากฏการณ์นี้ได้ 3 สาเหตุคือ

1. การลดลงของไฮดรอกไซด์ไอออน เนื่องจากการทำปฏิกิริยากับไฮลเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล

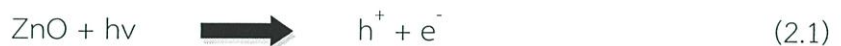
2. ปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาด้วยแสง

3. ผลลัพธ์สุดท้ายของปฏิกิริยาด้วยแสงออกซิเดชัน มีสารประกอบบางชนิดมีผลน้อยมาก จึงเป็นการยากที่จะสรุปรวมว่าค่าความเป็นกรด-ด่างมีผลต่อปฏิกิริยาทางแสงอย่างเห็นได้ชัด

- อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) นอกจากสารอินทรีย์แล้วไอออนบางตัวอาจจะถูกดูดติดบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ในทำนองเดียวกันไอออนเหล่านี้จึงถือเป็นตัวยับยั้งปฏิกิริยา ดังนั้นไอออนเหล่านี้จึงมีอิทธิพลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาและจลศาสตร์โดยรวมของปฏิกิริยาด้วยแสง [15]

2.3.2 กลไกของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

การเกิดปฏิกิริยาการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงภายในสารกึ่งตัวนำเกิดได้จากภายในสารกึ่งตัวนำ จะประกอบด้วยแถบวาเลนซ์ (Valence band) และแถบการนำ (Conduction band) โดยมีค่าช่องว่างแถบพลังงาน (Energy band gap) คั่นอยู่ระหว่างแถบทั้งสอง เมื่อสารกึ่งตัวนำหนึ่งได้รับพลังงานแสงที่มากกว่าค่าช่องว่างแถบพลังงาน อิเล็กตรอนในสารกึ่งตัวนำจะถูกกระตุ้นให้เคลื่อนที่จากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำ แสดงดังสมการที่ (2.1) ทำให้เกิดเป็นโฮล (Hole) ขึ้นที่แถบวาเลนซ์ ลักษณะเช่นนี้เรียกว่าเกิดเป็นคู่อิเล็กตรอน-โฮล (e^-/h^+ pair) การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจะเกิดสองแบบ คือ อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากแถบการนำไปยังตัวรับอิเล็กตรอนในสารละลาย (เกิดเป็นปฏิกิริยารีดักชัน) หรืออิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากตัวให้อิเล็กตรอนในสารละลายไปยังโฮลในแถบวาเลนซ์ (เกิดเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชัน) ดังสมการที่ (2.1) ถึง (2.3)



โดย h^+ จะมีสมบัติเป็นตัวออกซิเดทีฟ (Oxidative)

e^- จะมีสมบัติเป็นตัวรีดักทีฟ (Reductive)

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน:



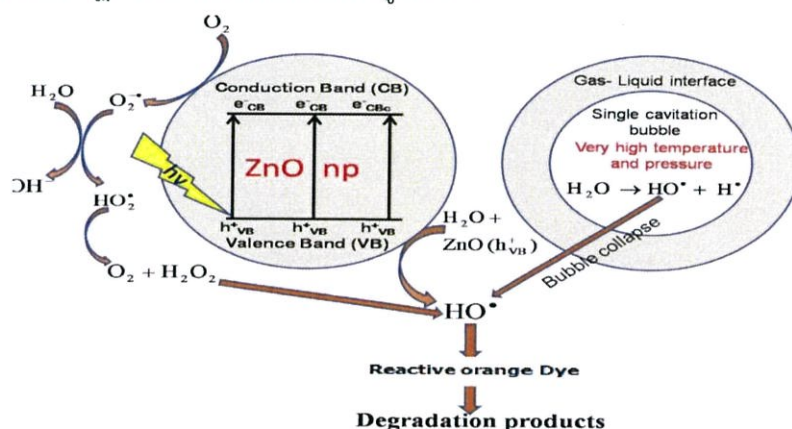
ปฏิกิริยารีดักชัน:



โดยกระบวนการบำบัดสารอินทรีย์นั้นอนุมูลไฮดรอกซิล [Hydroxyl radical (OH^*)] ที่มาจากกระบวนการปฏิกิริยาออกซิเดชันกับ การดูดซับน้ำ (Adsorbed water) หรือ การดูดซับหมู่ไฮดรอกซิล (Adsorbed OH^-) จะทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ในบริเวณที่มี O_2 โดย O_2 จะป้องกันการแตกตัวของคู่อิเล็กตรอน-โฮล (Electron-hole pairs) ปฏิกิริยาในการบำบัดสารอินทรีย์แสดงดังสมการที่ (2.4)



กระบวนการนี้เป็นการเปลี่ยนสารอินทรีย์ให้เป็นสารที่ละลายน้ำได้และไม่เกิดอันตราย [16] กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง [17]

2.4 สีย้อม (Dyes)

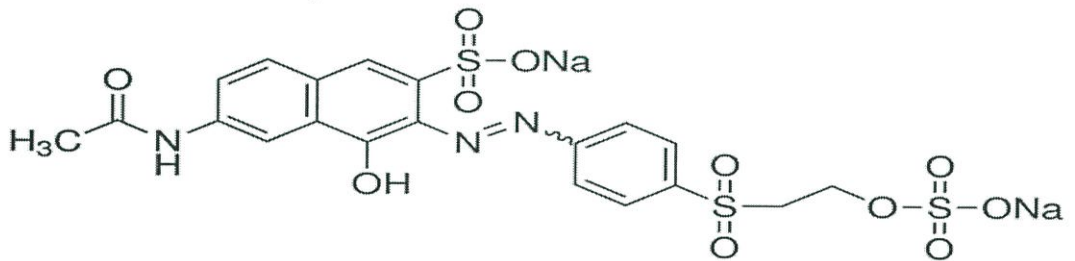
สีย้อม คือสีชนิดหนึ่งที่ใช้ในการย้อมเส้นใยของผ้า อาจเป็นสารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์ มีลักษณะเป็นผงละเอียด สีย้อมบางชนิดละลายน้ำได้ บางชนิดไม่สามารถละลายน้ำแต่ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ได้ เมื่อนำสีย้อมไปใช้ในกระบวนการย้อม จะทำให้โมเลกุลของสีย้อมซึมผ่านเข้าไปในโมเลกุลของเส้นใย โดยจะทำลายโครงสร้างผลึกของเส้นใยนั้นชั่วคราว ซึ่งอาจเกิดพันธะไอออนิก (Ionic bond) หรือพันธะโควาเลนต์ (Covalent bond) ก็วัสดุที่ต้องการย้อมโดยตรง สีที่เห็นจากสีย้อมนั้นเกิดจากอิเล็กตรอนในพันธะคู่ซึ่งอยู่ในโมเลกุลของสีย้อมนั้นมีความสามารถดูดกลืนพลังงานในช่วงสเปกตรัมต่างกัน พลังงานแสงที่สายตามองเห็น มีความยาวคลื่นช่วง 400 - 700 นาโนเมตร สีย้อมที่มีโครงสร้างทางโมเลกุลต่างกัน มีความสามารถในการดูดกลืนพลังงานแสงในช่วงความยาวคลื่นต่าง ๆ กันไป ซึ่งสายตาสามารถรับภาพได้ จึงทำให้โมเลกุลสีย้อมต่างโทนสีกันแสดงสีให้เราเห็นด้วยสายตาคออกมาเป็นสีต่างกันไป [18] ทั้งนี้สามารถแบ่งสีย้อมออกได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ ๆ คือ

1. สีย้อมธรรมชาติ (Natural dyestuffs) เป็นสีย้อมที่มาจากแหล่งธรรมชาติโดยเฉพาะพืชและสัตว์ สีย้อมที่มาจากส่วนประกอบพืช เช่น ส่วนลำต้น ส่วนดอก ส่วนที่เป็นเปลือก และส่วนที่เป็นใบ เป็นต้น ตัวอย่างเช่น สีดำจากลูกมะเกลือ สีน้ำเงินจากต้นคราม สีเหลืองจากเนื้อไม้ไผ่ สีแดงจาก

ดอกกรรณิการ์ และสีแดงจากรากต้นเข็ม ส่วนสีย้อมที่มาจากสัตว์ เช่น สีม่วงแดงของครั่ง สีม่วงจากหอยสังข์หนาม เป็นต้น

2. สีย้อมสังเคราะห์ (Synthetic dyestuffs) เป็นสีย้อมที่เกิดขึ้นจากกระบวนการทางเคมี สีย้อมสังเคราะห์มีหลากหลายประเภท และมีการใช้งานที่ต่างกัน ขึ้นกับจุดประสงค์การผลิตผลิตภัณฑ์ ประเภทของสีย้อม จึงมีอิทธิพลต่อการบำบัดน้ำเสียในโรงงานสีย้อมเป็นอย่างมาก [19]

สีย้อมประจุลบ (Reactive dye) เป็นสีย้อมสังเคราะห์ที่ละลายน้ำได้ มีประจุลบ เมื่ออยู่ในน้ำ จะมีสมบัติเป็นด่าง สีย้อมชนิดนี้เหมาะกับการย้อมเส้นใยเซลลูโลสมากที่สุด โมเลกุลของสีจะยึดจับกับหมู่ไฮดรอกไซด์ (OH^-) ของเซลลูโลสและเชื่อมโยงติดกันด้วยพันธะโควาเลนต์ ในสภาวะที่เป็นด่าง กลายเป็นสารประกอบเคมีชนิดใหม่กับเซลลูโลส สีย้อมประจุลบ มี 2 กลุ่มคือ กลุ่มที่ย้อมติดที่อุณหภูมิสูง $70-75^\circ\text{C}$ และกลุ่มที่ย้อมติดที่อุณหภูมิต่ำ สีย้อมประจุลบให้สีที่สดใสทุกสี [20] ติดทนในทุกสภาวะสีที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ Reactive orange 16 และโครงสร้างทางเคมีของสีย้อม Reactive orange 16 ดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 โครงสร้างทางเคมีของสีย้อม Reactive orange 16 [21]

2.5 กระบวนการการดูดซับ (Adsorption process)

การดูดซับเป็นกระบวนการกักพวงสารละลายหรือสารแขวนลอยขนาดเล็ก ซึ่งละลายอยู่ในตัวกลาง ให้อยู่บนพื้นผิวของสารอีกชนิดหนึ่ง โดยที่สารละลายหรือสารแขวนลอยขนาดเล็กนี้เรียกว่า สารถูกดูดซับ (Adsorbate) ส่วนของแข็งที่มีผิวเป็นที่เกาะจับของสารที่ถูกดูดซับ เรียกว่า สารดูดซับ (Adsorbent) [22]

2.5.1 ประเภทของการดูดซับ

ปัจจัยสำคัญในการบอกชนิดของกระบวนการดูดซับ จะพิจารณาจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวของสารดูดซับ ถ้าแรงยึดเหนี่ยวเป็นแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der waal force) จะเป็นการดูดซับแบบกายภาพ (Physical adsorption) แต่ถ้าแรงยึดเหนี่ยวทำให้เกิดพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวของสารดูดซับ จะเรียกว่า การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption) [23]

1. การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption)

การดูดซับที่เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลอย่างอ่อน คือ แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der waal force) ซึ่งเกิดจากการรวมแรง 2 ชนิด คือ แรงกระจาย (London dispersion-force) และแรงไฟฟ้าสถิตย์ (Electrostatic force) การดึงดูดด้วยแรงที่อ่อนทำให้การดูดซับประเภทนี้มีพลังงานการคายความร้อนค่อนข้างน้อยคือต่ำกว่า 20 กิโลจูลต่อโมล และสามารถเกิดการผันกลับ

ของกระบวนการได้ง่าย ซึ่งเป็นข้อดี เพราะสามารถฟื้นฟูสภาพของตัวดูดซับได้ง่ายด้วย สารที่ถูกดูดซับสามารถเกาะอยู่รอบ ๆ ผิวของสารดูดซับได้หลายชั้น (Multilayer) หรือในแต่ละชั้นของโมเลกุล สารถูกดูดซับจะติดอยู่กับชั้นของโมเลกุลของสารถูกดูดซับในชั้นก่อนหน้า โดยจำนวนชั้นเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของสารถูกดูดซับ และจะเพิ่มมากขึ้นตามความเข้มข้นที่สูงขึ้นของตัวถูกละลายในสารละลาย

2. การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption)

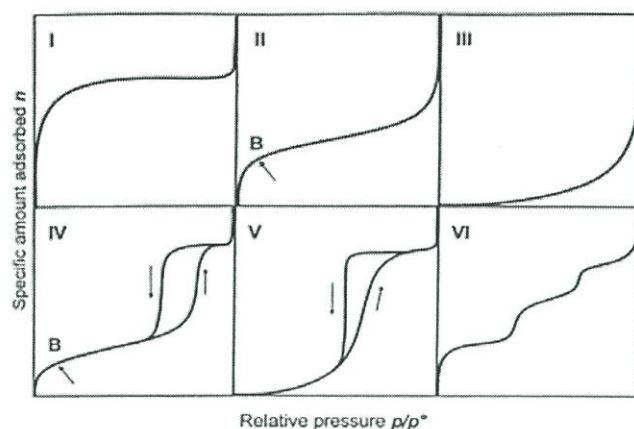
การดูดซับประเภทนี้เกิดขึ้นเมื่อเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ ซึ่งส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของตัวถูกดูดซับเดิม เกี่ยวข้องกับการถ่ายเทอิเล็กตรอน ซึ่งเท่ากับการสร้างพันธะเคมีระหว่างสารที่ไปดูดซับกับสารพื้นผิวของของแข็ง คือมีการทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมหรือกลุ่มอะตอมเดิม แล้วมีการจัดเรียงอะตอมไปเป็นสารประกอบใหม่ขึ้น โดยมีพันธะเคมี ซึ่งเป็นพันธะที่แข็งแรง มีพลังงานกระตุ้นเข้ามาเกี่ยวข้องทำให้ความร้อนของการดูดซับมีค่าสูงประมาณ 50-400 กิโลจูลต่อโมล หมายความว่า การกำจัดตัวถูกดูดซับออกจากผิวตัวดูดซับทำได้ยาก คือไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ (Irreversible) และการดูดซับประเภทนี้จะเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer) เท่านั้น ซึ่งการดูดซับทางกายภาพและทางเคมี มีข้อแตกต่างกันหลายอย่าง นั่นคือ การดูดซับทางเคมีจะแข็งแรงกว่าการดูดซับทางกายภาพ และการเปรียบเทียบระหว่างการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมีแสดงในตารางที่ 2.1 [24]

ตารางที่ 2.1 การเปรียบเทียบลักษณะจำเพาะของการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี [24]

ลักษณะจำเพาะ	การดูดซับทางกายภาพ	การดูดซับทางเคมี
แรงระหว่าง adsorbent-adsorbate	Van der waal force	Covalent หรือ Ionic bond
Energy of adsorption	20-40 KJ/mol	40-400 KJ/mol
ความจำเพาะเจาะจงระหว่าง Adsorbent-Adsorbate	ไม่จำเพาะ	มีความจำเพาะ
ผลของอุณหภูมิ	อุณหภูมิเพิ่มขึ้นการดูดซับน้อยลง	อุณหภูมิเพิ่มอัตราเร็วการดูดซับเพิ่ม
การผันกลับของกระบวนการดูดซับ	ผันกลับได้	ผันกลับไม่ได้
อัตราเร็วของการดูดซับ	คงที่	เพิ่มตามอุณหภูมิ
จำนวนชั้นของการดูดซับ	เกิด Monolayer ที่ความดันต่ำ เมื่อความดันเพิ่มเกิด Multilayer ได้	เกิด Monolayer เท่านั้น

2.5.2 ไอโซเทอมของการดูดซับ (Adsorption isotherm)

ไอโซเทอมของการดูดซับ คือความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสารที่ถูกดูดซับและความเข้มข้นของสารที่ยังเหลืออยู่ในน้ำที่อุณหภูมิคงที่ ซึ่งใช้อธิบายปรากฏการณ์ของกระบวนการดูดซับที่เกิดขึ้นได้ ไอโซเทอมการดูดซับจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับกระบวนการดูดซับและปริมาณของตัวดูดซับ ซึ่งรูปแบบพื้นฐานของไอโซเทอมของการดูดซับในสารละลายมี 6 ชนิด โดยไอโซเทอมแบบที่ 6 เพิ่งเป็นแบบที่ค้นพบใหม่ดังแสดงในรูปที่ 2.8 ซึ่งจำแนกลักษณะความโค้งของความชันของไอโซเทอมในช่วงแรก



รูปที่ 2.8 ไอโซเทอมของการดูดซับพื้นฐาน [25]

แบบ I เป็นไอโซเทอมสำหรับการดูดซับที่เป็นแบบชั้นเดียว (Monolayer adsorption) หรือเรียกว่าแบบแลงเมียร์ (Langmuir) เป็นแบบที่ง่ายที่สุดเป็นปรากฏการณ์การดูดซับของสารที่ไม่มีความพรุนหรือมีรูพรุนขนาดเล็กเป็นจำนวนมาก

แบบ II ไอโซเทอมรูปตัวเอส (S-shaped isotherm) มักจะเกิดกับวัสดุที่ไม่มีความพรุน หรือมีความพรุนขนาดใหญ่ (Macro-porous)

แบบ III ไอโซเทอมแบบนี้ไม่ค่อยพบมากนักจะเกิดกับการดูดซับที่ไม่แข็งแรงเป็นการดูดซับที่เกิดขึ้นกับของแข็งที่ไม่มีรูพรุน (Nonporous solid)

แบบ IV เป็นไอโซเทอมที่พบมากในวัสดุที่มีรูพรุนส่วนใหญ่เป็นรูพรุนขนาดกลาง (ขนาดรูพรุนระหว่าง 2-50 นาโนเมตร) ในช่วงแรกซึ่งมีค่าความดันสัมพัทธ์ต่ำเส้นไอโซเทอมจะเหมือนกับไอโซเทอมชนิดที่ 2

แบบ V เหมือนไอโซเทอมชนิด Type IV ต่างกันเพียงเกิดการควบแน่นในรูพรุน (มี Hysteresis loop) ไอโซเทอมแบบนี้จะพบไม่บ่อยนัก

แบบ VI เป็นไอโซเทอมแบบขั้นบันได (Stepped isotherm) ไอโซเทอมแบบนี้จะพบไม่บ่อยนักโดยมากพบในระบบที่เป็นการดูดซับแบบขั้นต่อขั้นบนพื้นที่ผิวที่ค่อนข้างคล้ายกัน (Uniform) โดยรูปร่างของไอโซเทอมจะขึ้นอยู่กับระบบและอุณหภูมิในการดูดซับ [25]

2.5.3 สมการไอโซเทอมของการดูดซับ (Isotherm Equation)

1. สมการการดูดซับของฟรอนดริช (Freundlich adsorption Isotherm) ใช้อธิบายไอโซเทอมของการดูดซับภายใต้สมมติฐานที่ว่าพื้นที่ผิวของตัวดูดซับเป็นแบบวิวิธพันธ์

(Heterogeneous adsorption- surface) คือพื้นผิวไม่เป็นเนื้อเดียวกันตลอด มีรูปแบบของสมการเป็นดังนี้

$$x/m = q = KC_e^{1/n} \quad (2.5)$$

เมื่อ	K	คือ	ค่าคงที่สัมพันธ์กับความสามารถในการดูดซับ
	1/n	คือ	ค่าคงที่ที่แสดงถึงพลังงานของการเกิดปฏิกิริยา
	x	คือ	ปริมาณของตัวดูดซับที่ถูกดูดซับ (mg)
	m	คือ	ปริมาณของตัวดูดซับที่ใช้ (mg)
	C _e	คือ	ความเข้มข้นของตัวถูกละลายเมื่ออยู่ในภาวะสมดุล (mg/L)
	q	คือ	ปริมาณตัวถูกดูดซับบนพื้นที่ผิวตัวดูดซับต่อปริมาณของตัวดูดซับ (mg/L)

เมื่อจัดรูปสมการที่ (2.5) ให้อยู่ในรูปสมการเส้นตรง โดยใส่ลอการิทึมทั้งสองข้างของสมการจะได้

$$\text{Log } q = \log K + (1/n) \log C_e \quad (2.6)$$

เมื่อนำค่า $\log q$ และ $\log C_e$ มาสร้างกราฟความสัมพันธ์ จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเป็น $1/n$ และจุดตัดแกน y เป็น $\log K$ เมื่อ $1/n$ มีค่าเข้าใกล้ 1 หรือมีความชันมาก เป็นการแสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเพียงเล็กน้อยก็จะมีผลต่ออัตราการดูดซับมาก คือเมื่อความเข้มข้นต่ำ อัตราการดูดซับก็ต่ำและจะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นสูงขึ้น แต่หาก $1/n$ มีค่าน้อยกว่า 1 มาก ๆ หรือมีความชันน้อยมากหรือเกือบจะขนานกับแกน x แสดงว่าอัตราการดูดซับเมื่อความเข้มข้นต่ำหรือสูงไม่แตกต่างกันมากนัก หรืออาจกล่าวได้ว่าการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นจะไม่มีผลต่ออัตราการดูดซับ ซึ่งในที่นี้สมการของฟรอนดริชจะใช้ได้ดีกับสารละลายที่มีความเข้มข้นปานกลางในการพิจารณาว่าตัวดูดซับใดมีประสิทธิภาพของการบำบัดมากกว่ากัน

2. สมการการดูดซับของแลงเมียร์ (Langmuir adsorption isotherm) มีข้อกำหนดว่าพื้นผิวบนตัวดูดซับเป็นแบบเดียวกันหมด (Homogeneous adsorption surface) โดยมีกลไกการดูดซับเหมือนกันและการดูดซับของตัวถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับเป็นแบบชั้นเดียว (Monolayer) จากสมดุลการดูดซับถือว่าการดูดซับเกิดได้มากที่สุดเท่ากับหนึ่งรูปแบบของสมการแลงเมียร์ จะต้องคูณปริมาณตัวถูกดูดซับได้มากที่สุดต่อปริมาณตัวดูดซับแทนด้วย q_m ซึ่งจะได้สมการดังนี้

$$x/m = q = \frac{bQ^0 C_e}{1+bC_e} \quad (2.7)$$

เมื่อ	x	คือ	ปริมาณของตัวดูดซับที่ถูกดูดซับ (mg)
	m	คือ	ปริมาณของตัวดูดซับที่ใช้ (mg)
	C _e	คือ	ความเข้มข้นของตัวถูกละลายเมื่ออยู่ในภาวะสมดุล (mg/L)

Q^0 คือ ปริมาณสูงสุดของตัวดูดซับที่สามารถดูดซับแบบ Monolayer ต่อ น้ำหนักของตัวดูดซับ (mg/กรัมของตัวดูดซับ)
 b คือ ค่าคงที่ที่สัมพันธ์กับความแข็งแรงของพันธะ

เมื่อจัดรูปสมการที่ (2.8) ให้อยู่ในรูปสมการเส้นตรง จะได้

$$C_e/q = (1/bQ^0) + (C_e/Q^0) \quad (2.8)$$

เมื่อ q คือ ปริมาณตัวถูกดูดซับบนพื้นที่ผิวตัวดูดซับต่อปริมาณของตัวดูดซับ (ความสามารถการดูดซับ) (mg/g)

q_m คือ ความสามารถสูงสุดในการดูดซับ (mg/L)

K คือ ค่าคงที่การดูดซับ

C คือ ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (ml/L) เมื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง C_e/q และ C_e จะได้กราฟเส้นตรงมีค่าความชันเท่ากับ $1/Q^0$ และจุดตัดแกน y เท่ากับ $1/bQ^0$ [26]

2.5.4 แบบจำลองจลนศาสตร์ของการดูดซับ (Kinetic adsorption)

แบบจำลองจลนศาสตร์ของการดูดซับ เป็นแบบจำลองที่อธิบายถึงกลไกการดูดซับ ซึ่งเป็นการถ่ายโอนมวลสารระหว่างสารที่ถูกดูดซับและวัสดุดูดซับ โดยแบบจำลองที่นิยมใช้ในการ อธิบายปรากฏการณ์ดูดซับที่เกิดขึ้นมี 2 แบบ คือ Pseudo-first order และ Pseudo-second order โดยแบบจำลองทั้ง 2 แบบตั้งอยู่บนสมมติฐานว่ากระบวนการดูดซับและการคายซับเป็น ปฏิกิริยาเคมีเทียม (Chemical reaction) และอัตราการดูดซับขึ้นอยู่กับตำแหน่งในการเกิดปฏิกิริยา ของวัสดุที่ใช้ดูดซับที่ยังไม่ถูกดูดซับ สมการ Pseudo-first order สมการที่ (2.9) แสดงถึงอัตราการ ดูดซับที่ตัวถูกดูดซับยึดกับตัวดูดซับที่บริเวณผิวแปรผันตรงกับความเข้มข้น

$$dq_t/dt = k_t(q_e - q_t) \quad (2.9)$$

เมื่ออินทิเกรตสมการที่ (2.9) ที่สภาวะ $t = 0$ ถึง $t > 0$ ($q_t = 0$ ถึง $t = 0$) จะได้สมการ เส้นตรงของ Pseudo-first order แสดงดังสมการที่ (2.10)

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{log } q_e - k_1 t/2.303 \quad (2.10)$$

เมื่อ q_e คือ ปริมาณการดูดซับสีย้อมที่ภาวะสมดุล (mg/g)

q_t คือ ปริมาณการดูดซับสีย้อมที่เวลาต่าง ๆ (mg/g)

t คือ เวลาต่าง ๆ ที่ใช้ในการดูดซับ (นาที)

k_2 คือ ค่าคงที่อัตราการดูดซับสีย้อมแบบ Pseudo-first order (นาที⁻¹)

สำหรับสมการ Pseudo-second order สมการที่ (2.11) หมายถึง อัตราการ เกิดปฏิกิริยาการดูดซับ แปรผันตรงกับกำลังสองของตำแหน่งในการเกิดปฏิกิริยาของวัสดุดูดซับที่ไม่ ถูกดูดซับ

$$dq_t/dt = k_t(q_e - q_t)^2 \quad (2.11)$$

เมื่ออินทิเกรตสมการที่ (2.11) ที่เวลา $t = 0$ ถึง $t = t$ และ $q_t = 0$ ถึง $q_t = q_t$ จะได้สมการเส้นตรง Pseudo second order แสดงดังสมการที่ (2.12)

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (2.12)$$

เมื่อ	q_e	คือ	ปริมาณการดูดซับสีย้อมที่ภาวะสมดุล (mg/g)
	q_t	คือ	ปริมาณการดูดซับสีย้อมที่เวลาต่าง ๆ (mg/g)
	t	คือ	เวลาต่าง ๆ ที่ใช้ในการดูดซับ (นาท)
	k_2	คือ	ค่าคงที่อัตราการดูดซับสีย้อมแบบ Pseudo-second order (นาท ⁻¹) [26]

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยของ Meshrama, S. และคณะ [27] ได้ทำการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาทางแสง โดยใช้วัสดุประกอบนาโนซิงค์ออกไซด์-เบนโทไนด์ สำหรับย่อยสลายฟีนอล ทำโดยเตรียมอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เบนโทไนด์ที่ทำภายใต้รังสียูวีในเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่อง (Continuous Stirred- Tank Reactor, CSTR) และการทดลองแบบกะ (Batch experiments) โดยปรับเปลี่ยนค่าความเป็นกรด-ด่างในการทำปฏิกิริยา จากนั้นนำตัวอย่างของอนุภาควัสดุประกอบนาโนซิงค์ออกไซด์เบนโทไนด์ที่เตรียมได้ที่สภาวะต่าง ๆ ไปตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FT-IR) เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องทะลุผ่าน (TEM) เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าอนุภาคซิงค์ออกไซด์แทรกในโครงสร้างผลึกเบนโทไนด์ และการสังเคราะห์อนุภาควัสดุประกอบนาโนซิงค์ออกไซด์-เบนโทไนด์ สภาวะที่กำจัดฟีนอลได้ดีที่สุดคือ pH 12 จากนั้นศึกษาลักษณะของน้ำเสียหลังจากทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่องด้วยเทคนิคลิควิดโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมทรี (Liquid chromatography - Mass spectrometry, LC-MS) พบว่าการสลายตัวของฟีนอลส่งผลให้เกิดกรดอะดีฟิสิก และ 2,4,6-ไตรฟีนอกซีฟีนอล เนื่องจากกลไกการสร้างอนุมูลไฮดรอกซิล (OH[•])

งานวิจัยของ Wang, S. และคณะ [28] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์-มอนต์มอริลโลไนต์ เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู ทำโดยเตรียม 5 wt% มอนต์มอริลโลไนต์ในน้ำ แล้วเติม Cetyltrimethyl ammonium chloride (CTACl) 2.5 มิลลิโมลต่อ Montmorillonite 1 กรัม ปั่นกวนที่อุณหภูมิห้องทิ้งไว้ 1 คืน แล้วนำซิงค์คลอไรด์ละลายในโซเดียมไฮดรอกไซด์ในอัตราส่วน 1:1 โมล จากนั้นค่อย ๆ เติม Zn²⁺ ลงไปใน 5 wt% มอนต์มอริลโลไนต์ที่เตรียมไว้ก่อนหน้าอย่างช้า ๆ ปั่นกวนต่ออีก 1 คืน แล้วนำมาล้างและกรองด้วยน้ำปราศจากไอออนจน pH เท่ากับ 7 แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในสภาวะที่มีการให้ก๊าซไนโตรเจน จากนั้นจะนำวัสดุไปตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องทะลุผ่าน (TEM) และตรวจวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ตด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis spectrophotometer) พบว่ามีอนุภาคซิงค์ออกไซด์กระจายตัวอยู่ในมอนต์มอริลโลไนต์ ทำให้ซิงค์ออกไซด์-มอนต์มอริลโลไนต์มีค่าช่องว่างแถบพลังงาน

ต่ำลง ช่วยเพิ่มการดูดซับสีย้อมเมทิลลีนบลู และให้การสลายสีย้อมที่เร็วขึ้น จากนั้นทำการทดสอบการย่อยสลายสีย้อมเมทิลลีนบลูในสภาวะที่มีและไม่มีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ พบว่าซิงค์ออกไซด์-มอนต์มอริลโลไนต์ ที่มีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) อยู่ด้วย มีประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมที่ดีที่สุด เนื่องจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะช่วยเร่งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) ของเมทิลลีนบลู

งานวิจัยของ Saravanan, R. และคณะ [29] ได้ทำการศึกษาการความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์แบบแท่ง ทำโดยเตรียมแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อนของซิงค์อะซีเตทที่ไฮเดรต โดยปรับเปลี่ยนอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ต่างกัน คือ 350 650 950 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์แบบแท่งที่เตรียมได้ไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM), เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องทะลุผ่าน (TEM) และเทคนิควิเคราะห์เชิงผิววัสดุ (XPS) พบว่า อนุภาคซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้มีประจุเป็นแบบ 2^+ และอนุภาคซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมที่อุณหภูมิ 350 °C มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงที่สุด และมีขนาดผลึกที่สมบูรณ์ที่สุด จากนั้นนำอนุภาคซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้ ไปศึกษาการสลายสีย้อมเมทิลลีนบลู (Methylene-blue) และเมทิลออเรนจ์ (Methyl orange) โดยศึกษาในสภาวะที่ใช้แสงยูวี และไม่ใช้แสงยูวี จากนั้นตรวจวิเคราะห์ปริมาณสีย้อมด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis spectrophotometer) พบว่า อนุภาคซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมที่อุณหภูมิ 350 °C จะมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมได้ดีที่สุด เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง มีผลึกที่สมบูรณ์ และเมื่อไม่ใช้รังสียูวีพบว่า สีย้อมไม่มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น

งานวิจัยของ Sobana, N. และคณะ [30] ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจากวัสดุประกอบซิงค์ออกไซด์/แอททิเวทคาร์บอน (ZnO/AC) สำหรับศึกษาการสลายตัวของสีย้อมประจุลบ ไตรเรคบลู 53 (DB53) ในสภาวะที่ใช้แสงอาทิตย์ โดยเตรียมอนุภาคแอททิเวทคาร์บอนผสมกับอนุภาคซิงค์ออกไซด์ในน้ำกลั่น ที่สัดส่วนต่าง ๆ กัน นำมาปั่นกวนเป็นเวลา 3 ชั่วโมงกรองแล้วทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบซิงค์ออกไซด์จริง ที่ $2\theta = 22.3^\circ$ ตู้อันฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และหาปริมาตรรูพรุนด้วยเทคนิคการดูดซับก๊าซ (BET) พบว่า มีอนุภาคของซิงค์ออกไซด์เข้าไปแทรกอยู่ในช่องว่างรูพรุนของแอททิเวทคาร์บอน ทำให้ปริมาตรรูพรุนและพื้นที่ผิวลดลง จากนั้นนำวัสดุประกอบมาทำการทดสอบการสลายตัวของสีย้อมไตรเรคบลู 53 โดยเตรียมสารละลายสีย้อม 50 มิลลิลิตร ปั่นกวนในที่ไม่มีแสง 30 นาที ด้วยเครื่องวิเคราะห์ยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (315 -603 nm) พบว่าวัสดุประกอบ ZnO/AC ให้ผลการสลายตัวของสีย้อมมากกว่าตัวใดตัวหนึ่งเพียงอย่างเดียว ปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 5 กรัมต่อลิตร มีผลทำให้ประสิทธิภาพในการสลายตัวสีย้อมได้มากที่สุดและที่ค่าพีเอชเป็นเบส 9-12 ให้การสลายตัวสีย้อมเพิ่มขึ้น นอกจากนี้พบว่าอนุภาคของสารตั้งต้นที่ผ่านการบด จะให้การสลายตัวของสีย้อมที่ไม่ดี เนื่องจากการบดไปทำลายโครงสร้างผลึกของ ZnO จึงทำให้ปริมาตรรูพรุนและพื้นที่ผิวลดลงส่งผลให้การดูดซับสีย้อมลดลง และการฉายแสงอาทิตย์ที่นานขึ้นจะส่งผลให้การสลายตัวของสีย้อม DB53 เพิ่มมากขึ้นด้วย

งานวิจัยของ Zhu, Q. และคณะ [31] ได้ทำการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาทางแสงในวัสดุประกอบคอปรัสออกไซด์กับซิงค์ออกไซด์ (เคมี) โดยนำมาตรึงบนพื้นผิวของแร่ดินเบา แล้วนำไปใช้บำบัดน้ำเสียแดง ที่มีองค์ประกอบหลักเป็นสารอินทรีย์ในการผลิตไตรโนโตรโทลูอิน (TNT) ทำโดยเตรียมคอปรัสออกไซด์กับซิงค์ออกไซด์ โดยปรับเปลี่ยนความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์ และอัตราส่วนของคอปรัสออกไซด์กับซิงค์ออกไซด์ และทำการฉายรังสีด้วยปฏิกิริยาทางแสง จากนั้นตัวอย่างจะถูกนำไปตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD), วิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วย FE-SEM ศึกษาช่วงการดูดกลืนแสงยูวีและแสงที่ตามองเห็นได้จาก UV-Vis/DRS วิเคราะห์การกระเจิงของแสงด้วย Raman spectroscopy และวิเคราะห์องค์ประกอบของสารอินทรีย์ด้วย GC/MS พบว่าการใส่ซิงค์ออกไซด์มีผลต่อการสลายตัวของสารอินทรีย์ โดยพบว่าสารตัวอย่าง DZC-4 ($\text{ZnO}:\text{Cu}_2\text{O} = 4:2.5$) สามารถสลายสารอินทรีย์จากน้ำแดงเสียได้มากที่สุดถึง 72.8% หลังจากฉายแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และเมื่อไม่มีการฉายแสง สารอินทรีย์ในน้ำเสียแดงเสียปริมาณ 14.6% จะสลายไปจากการถูกดูดซับใน 1 ชั่วโมงแรก โดยเหลือสารอินทรีย์เพียงชนิดเดียวจากสารอินทรีย์ทั้งหมด 10 ชนิดที่เหลือจากการดูดซับเนื่องจากถูกเร่งปฏิกิริยาทางแสงนั้นคือ 1,3,5-trinitrobenzene

งานวิจัยของ Ahmad, U. และคณะ [32] ได้ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิการอบที่ส่งผลต่อสมบัติและประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทางแสงของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยทำการเตรียมอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ ด้วยวิธีการเผาไหม้ โดยใช้ซิงค์ไนเตรทเป็นสารตั้งต้น และใช้ไตรกรีทอสเป็นตัวออกซิไดซ์ จากนั้นนำผงซิงค์ออกไซด์ที่ได้ไปทำการอบที่อุณหภูมิ 400 500 600 700 และ 800 °C เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้ไปทำการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD), เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM), เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis spectrophotometer) และเครื่องตรวจวิเคราะห์สารด้วยรังสีอินฟราเรด (FTIR) พบว่าอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์มีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นตามอุณหภูมิการอบที่สูงขึ้น มีค่าการดูดกลืนแสงที่เพิ่มขึ้น มีค่าความกว้างของแถบพลังงาน (Energy band gap) ลดลง จากนั้นนำไปศึกษาประสิทธิภาพของการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง โดยการสลายสีย้อม DR-23 (Direct red - 23) ภายใต้รังสียูวี พบว่า อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่อบที่อุณหภูมิสูงขึ้นไปจะมีประสิทธิภาพการสลายสีย้อมที่สูงขึ้น โดยพบว่าที่อุณหภูมิ 600 °C จะดีที่สุดและไวที่สุด เนื่องจากมีขนาดอนุภาคและมีค่า Band gap ที่เหมาะสม จากนั้นประสิทธิภาพจะลดลงตามอุณหภูมิการอบที่สูงขึ้น

งานวิจัยของ Rajesh, K. และคณะ [33] ได้ทำการศึกษากระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางแสงด้วยวิธีสลายสีย้อมเมทิลออเรนจ์ (Methyl orange) โดยใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เกาะก้อนแบบแน่น (Nano-aggregates) โดยสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์จากซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต และใช้ไตรกรีทอสเป็นตัวออกซิไดซ์ จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 400 °C นำไปบดและไปอบที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นเวลา 30 นาที แล้วนำมาตรวจวิเคราะห์ด้านสัณฐานวิทยา ด้านโครงสร้าง และด้านสมบัติทางแสงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD), เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM), เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis spectrophotometer), และเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม-อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) พบว่า อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ มีความเป็นผลึกดี มีความหนาแน่นสูง มีความบริสุทธิ์สูง และมีสมบัติทางแสงดี จากนั้นนำไปศึกษาการสลายสีย้อมเมทิลออ-

เร้นจ์ภายใต้รังสียูวีและไม่ใช้รังสียูวี พบว่าความเข้มข้นของสีย้อมมีค่าลดลงจนวัดค่าไม่ได้ เมื่อใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ขณะที่ฉายรังสียูวี 40 นาที แต่ในสภาวะที่ไม่ได้ฉายรังสียูวี ความเข้มข้นของสีย้อมมีค่าลดลงเล็กน้อยหรือแทบไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง

งานวิจัยของ Djellabi, R. และคณะ [34] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาทางแสงของสารประกอบไททาเนียมไดออกไซด์-มอนต์มอริลโลไนต์ สำหรับการย่อยสลายสีย้อมอินทรีย์ในน้ำ โดยทำการสังเคราะห์สารประกอบไททาเนียมไดออกไซด์-มอนต์มอริลโลไนต์ ด้วยกระบวนการทำให้ชุ่ม ซึ่งทำได้โดยเจือจางไททาเนียมเตตระคลอไรด์ด้วยไดคลอโรมีเทน จากนั้นนำมาผสมกับโซเดียมมอนต์มอริลโลไนต์ในปริมาณ 10 wt% อย่างช้า ๆ ภายใต้การปั่นกวนที่อุณหภูมิ 65 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 350 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่องตรวจวิเคราะห์สารด้วยรังสีอินฟราเรด (FT-IR), เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD), เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM), เครื่องวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อน (TGA) และเครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET) พบว่า เกิดการก่อตัวของผลึกไททาเนียมไดออกไซด์ ในแรมมอนต์มอริลโลไนต์เป็นผลึกโครงสร้างแบบอนาเทส มีขนาดประมาณ 15-20 นาโนเมตร มีรูพรุนบนพื้นผิวมากขึ้น ระยะห่างระหว่างชั้นของแรมมอนต์มอริลโลไนต์เพิ่มขึ้น จากนั้นนำไปทดสอบการย่อยสลายสีย้อมอินทรีย์ในน้ำภายใต้รังสียูวี พบว่าไททาเนียมไดออกไซด์-มอนต์มอริลโลไนต์สามารถย่อยสลายสีย้อมประจวบกันได้ โดยผ่านกระบวนการย่อยสลายซึ่งจะเกิดจากการดูดซับและปฏิกิริยาทางแสง โดยที่มีตัวเร่งคือไททาเนียมไดออกไซด์

งานวิจัยของ Chang, M. และคณะ [35] ได้ศึกษาการย่อยสลายสีย้อมอินทรีย์โดยใช้แสงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของเหล็กในชั้นดินเหนียว โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ที่ลดลงทำภายใต้แสง Visible ที่มีความยาวคลื่นมากกว่า 450 นาโนเมตร โดยใช้แร่ดินเหนียว 3 ชนิดคือ Montmorillonite, Laponite และ Nontronite ซึ่งในแร่ดินเหนียวแต่ละชนิด จะมีปริมาณของเหล็กแตกต่างกันขึ้นกับโครงสร้างทางกายภาพของแร่ดินเหนียวชนิดนั้น ๆ จึงต้องทำการดัดแปรโครงสร้างของดินเหนียว จากการศึกษาพบว่า Mineralization of malachite green (MG) เป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออนจะทำให้โครงสร้างดินเหนียวกว้างขึ้น และใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ควบคู่กับการใช้แสง Visible ที่มีความยาวคลื่นมากกว่า 450 นาโนเมตร จะทำให้โครงสร้างของเหล็กในชั้นดินเหนียวเกิดเป็นแบบออกตรอะฮีดรอล จึงทำให้โครงสร้างระหว่างชั้นกว้างขึ้นสามารถดูดซับสีย้อมได้ดีขึ้น ส่วนไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะไปช่วยในการย่อยสลายสารอินทรีย์ที่เป็นสิ่งปนเปื้อนในน้ำเสีย

จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่า แร่ดินเหนียวสามารถดัดแปรโครงสร้างได้ด้วยวิธีการต่าง ๆ โดยวิธีการเอ็บซุ่มเป็นวิธีการหนึ่งที่น่าสนใจ ในหลายงานวิจัยทำการดัดแปรโครงสร้างด้วยโลหะออกไซด์เกิดเป็นโครงสร้างแบบฟิลลาร์ ซึ่งมีช่องว่างระหว่างโครงสร้างที่เพิ่มขึ้น อีกทั้งยังมีสมบัติการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน จึงถูกนำมาประยุกต์ใช้ในการบำบัดน้ำเสีย ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงศึกษาการดัดแปรโครงสร้างแร่ดินเหนียวให้มีโครงสร้างแบบฟิลลาร์ด้วย ZnO ซึ่งสามารถเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงได้ จึงมีความเป็นไปได้ที่จะใช้ในงานบำบัดน้ำเสีย

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. แร่มอนต์มอริลโลไนต์ (Montmorillonite) Mag gel บริษัท Thai Nippon จำกัด
2. ซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (Zinc nitrate hexahydrate, $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$) บริษัท Loba chemie จำกัด เกรตวิเคราะห์
3. แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium hydroxide, (NH_4OH)) บริษัท Carlo erba จำกัด เกรตวิเคราะห์
4. สีย้อมรีแอคทีฟออเรนจ์ 16 (Reactive Orange dye 16) บริษัท Sigma-aldrich จำกัด เกรตการค้า
5. น้ำกลั่น (Distilled water)
6. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide, H_2O_2) บริษัท Fisher scientific จำกัด เกรตวิเคราะห์
7. กรดบอริก (Boric acid) บริษัท Agarwal chemicals จำกัด เกรตวิเคราะห์

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Scanning electron microscope with energy dispersive x-ray analysis, SEM-EDX) บริษัท Carl Zeiss จำกัด รุ่น Evo 10-15-71
2. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD) บริษัท Bruker AG จำกัด รุ่น DS advance
3. เครื่องวิเคราะห์การคายรังสีเอ็กซ์ (X-ray fluorescence spectrometry, XRF) บริษัท Bruker AG จำกัด รุ่น SRS 3400
4. เครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์แบบ EDS (Energy dispersive X-Ray fluorescence spectrometer, EDXRF) บริษัท Mahwah จำกัด รุ่น NJ 7430 USA
5. แท่งแม่เหล็กสำหรับปั่นกวน
6. เครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง บริษัท Denver จำกัด รุ่น SI-234
7. เครื่องปั่นกวน บริษัท IKA จำกัด รุ่น C-MAG HS 7
8. เครื่องกรองสุญญากาศ บริษัท Sibata จำกัด รุ่น WJ-20
9. ตู้อบ บริษัท Lab companion จำกัด รุ่น AAH14026U OF-11E forced convection oven, (100L)
10. อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ (Water bath) บริษัท Memmert จำกัด รุ่น WNB 29
11. เครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic) บริษัท Vibra-cell จำกัด รุ่น CV-334
12. เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis) บริษัท Thermo scientific จำกัด รุ่น Helios omega
13. กล้องฉายแสงยูวี (UV)
14. ไมโครปิเปต

15. โกร่งบดสาร
16. ตะแกรงร่อนสาร
17. กระดาษกรอง (Filter papers) บริษัท Whatman จำกัด Number 1442-070

3.3 ขั้นตอนการดำเนินงาน

3.3.1 การกำจัดสิ่งเจือปนในแร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์ด้วยเครื่องอัลตราโซนิก

1. เตรียมแร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์ 10 g กระจายตัวในน้ำ 1000 ml
2. ปั่นกวนด้วยเครื่องอัลตราโซนิก 30 นาที และกำจัดสิ่งเจือปนที่ลอยบนผิวน้ำออก
3. อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 °C
4. บดด้วยโกร่งและร่อนผ่านตะแกรงให้มีขนาดอนุภาคตามที่ต้องการ

3.3.2 การตัดแปรโครงสร้างแร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์ด้วยซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) ด้วยวิธีการเอ็บซุ่ม (Impregnation)

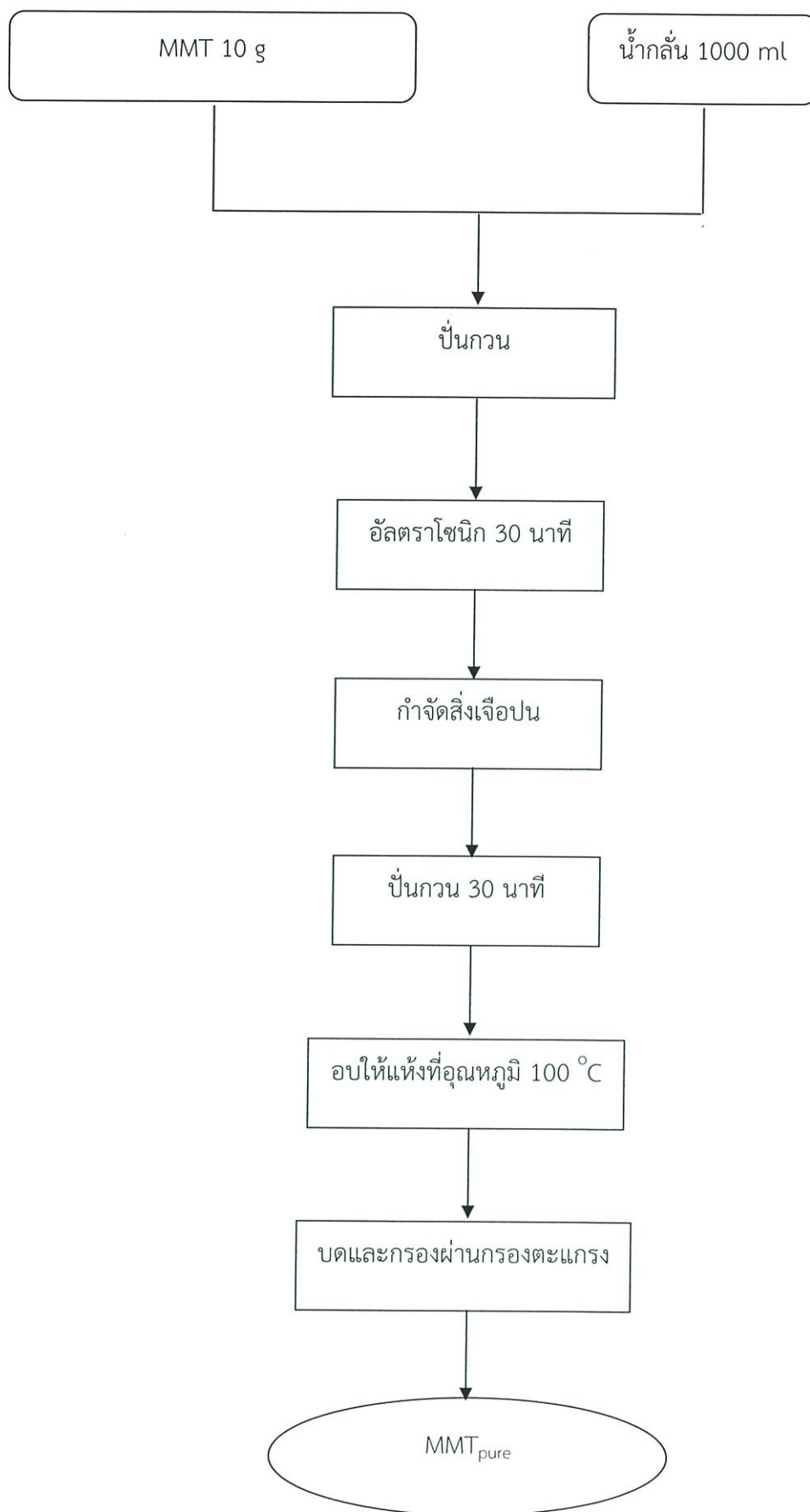
1. เตรียมแร่มอนต์มอริลโลไนต์ 5 g กับ ซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) ด้วยอัตราส่วนตามตารางที่ 3.1
2. นำสารละลาย $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ มาผสมกับ MMT โดยค่อย ๆ หยดสารละลาย $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ลงใน MMT จนมีลักษณะเอ็บซุ่ม และนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 10-15 นาที แล้วทำซ้ำจนสารละลาย $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ หหมด
3. นำไปอบที่อุณหภูมิ 100 °C ทิ้งไว้ 1 คืน ให้แห้งสนิท
4. นำมาบดให้ละเอียดได้เป็นซิงค์ไอออนมอนต์มอริลโลไนต์ (Zn^{2+} -MMT)

ปริมาณ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ที่ใช้ในการตัดแปรโครงสร้างแร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์ ด้วยวิธีการเอ็บซุ่ม ดังแสดงในตารางที่ 3.1

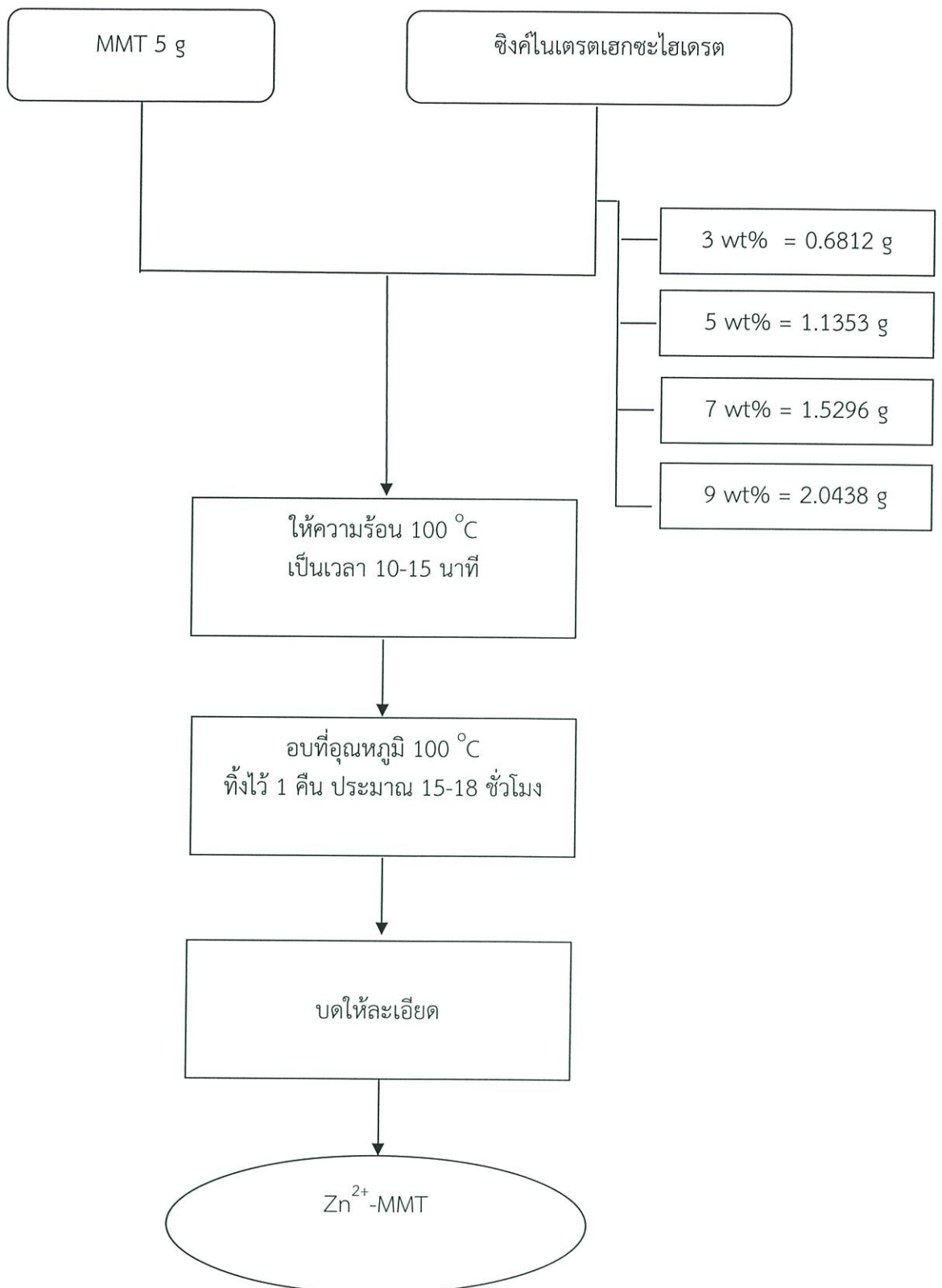
ขั้นตอนในการกำจัดสิ่งเจือปนของแร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์ ดังแสดงในรูปที่ 3.1 และการตัดแปรโครงสร้างแร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์ด้วย $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ด้วยวิธีการเอ็บซุ่ม ดังแสดงในรูปที่ 3.2

ตารางที่ 3.1 ปริมาณ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ที่ใช้ในการตัดแปรโครงสร้างแร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์ ด้วยวิธีการเอ็บซุ่ม

ชื่อตัวอย่าง	ดิน (g)	ความเข้มข้น (wt%)	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่อปริมาณ ซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรตที่ใช้ (g)
3- Zn^{2+} -MMT	5	3	0.6812
5- Zn^{2+} -MMT	5	5	1.1353
7- Zn^{2+} -MMT	5	7	1.5896
9- Zn^{2+} -MMT	5	9	2.0438



รูปที่ 3.1 แผนภาพขั้นตอนในการกำจัดสิ่งเจือปนของแร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์



รูปที่ 3.2 แผนภาพแสดงการดัดแปรโครงสร้างแร่ดินเหนียวมอนต์มอริลโลไนต์ด้วย $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ด้วยวิธีการเอ็บซุ่ม

3.3.3 การเตรียมซิงค์ออกไซด์ฟิลลาร์มอนต์มอริลโลไนต์ (ZnO-MMT) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

1. ทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล โดยนำสาร Zn^{2+} -MMT 1 กรัม และสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) 20 ml ลงในขวดแก้ว โดยทำการปรับเปลี่ยนเวลา และอุณหภูมิที่ใช้ทำการทดลอง

2. กรองผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ ด้วยกระดาษกรองเบอร์ 42 นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ $100\text{ }^{\circ}C$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ได้แก่ การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) เครื่องวิเคราะห์การคายรังสีเอ็กซ์ (XRF) เครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์แบบ EDS (EDXRF)

ในงานวิจัยนี้จะทำการปรับเปลี่ยนสภาวะ ดังตารางที่ 3.2

- เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล 24 ชั่วโมง
- อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล ได้แก่ $75\text{ }^{\circ}C$ $85\text{ }^{\circ}C$ และ $95\text{ }^{\circ}C$
- ความเข้มข้นของ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ได้แก่ 3 5 7 และ 9 wt%

ตารางที่ 3.2 สภาวะในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล

ชื่อตัวอย่าง	NH_4OH (ml)	MMT (g)	สภาวะที่ใช้	
			อุณหภูมิ ($^{\circ}C$)	เวลา (ชั่วโมง)
3-ZnO-MMT	20	1	75	24
			85	
			95	
5-ZnO-MMT	20	1	75	24
			85	
			95	
7-ZnO-MMT	20	1	75	24
			85	
			95	
9-ZnO-MMT	20	1	75	24
			85	
			95	

3.3.4 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์

1. การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD)

นำ MMT เริ่มต้นและ ZnO-MMT ที่เตรียมได้ในขั้นตอนที่ 3.3.3 ไปวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ด้วยเครื่อง XRD โดยใช้มุม 2θ เริ่มต้นตั้งแต่ 5° ถึง 60° step time 1 วินาที เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างผลึก

2. การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสี (XRF)

นำ MMT เริ่มต้นและ ZnO-MMT ปริมาณ 0.5000 g ผสมกับผงกรดบอริกปริมาณ 4.5000 g นำเข้าเครื่องผสมสารและอัดสารด้วยเครื่องลดความดัน นำตัวอย่างไปตรวจวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค XRF

3. การวิเคราะห์ธาตุด้วยการคายแสงรังสีเอ็กซ์แบบ EDS (EDXRF)

นำ MMT เริ่มต้นและ ZnO-MMT ที่สังเคราะห์ได้ที่สภาวะอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล 85°C เวลา 24 ชั่วโมง ปริมาณ 0.2 g ไปตรวจสอบบริเวณพื้นผิวของตัวอย่างด้วยเทคนิค EDXRF

3.3.5 การศึกษาความสามารถและประสิทธิภาพของ ZnO-MMT ในการกำจัดสีย้อมรีแอดทีฟออเรนจ์ 16 ในระบบน้ำเสียจำลอง

3.3.5.1 การสร้างกราฟมาตรฐานของสีย้อมรีแอดทีฟออเรนจ์ 16

1. เตรียมสารละลายมาตรฐานสีย้อม RO16 ที่ความเข้มข้น 30 mg/L แล้วเจือจางให้มีความเข้มข้นตั้งแต่ 2 ถึง 30 mg/L

2. นำสารละลายสีย้อม RO16 ไปวัดการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer ที่ความยาวคลื่นสูงสุด (λ_{max}) 494 นาโนเมตร โดยใช้น้ำกลั่นเป็นแบลนด์ (Blank) แล้ววัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายสีย้อมที่เตรียม

3. บันทึกค่าการดูดกลืนแสงที่ได้ แล้วนำค่าที่วัดได้ไปสร้างกราฟมาตรฐานโดยการพลอตกราฟระหว่างค่าการดูดกลืนแสงและค่าความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน

3.3.5.2 ทดสอบความสามารถและประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมรีแอดทีฟออเรนจ์ 16 ด้วยระบบการดูดซับ

1. เตรียมสารละลายสีย้อม RO16 ที่ความเข้มข้น 30 mg/L

2. เติมสารดูดซับ 0.2 g ลงในสารละลายสีย้อม RO16 ปริมาตร 20 ml

3. นำไปผสมด้วยเครื่องปั่นกวน ความเร็ว 200 รอบต่อนาที เป็นระยะเวลา 30 60 90 120 และ 150 นาที

4. แยกสารดูดซับออกจากสารละลายสีย้อม RO16 ด้วยการกรองธรรมดาและหมุนเหวี่ยงแยกตะกอนเป็นเวลา 15 นาที

5. นำสารละลายที่ได้ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ที่ความยาวคลื่น 494 nm

6. คำนวณหาความเข้มข้นหลังการกำจัดและร้อยละการกำจัดสีย้อม

3.3.5.3 ทดสอบความสามารถและประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมรีแอคทีฟเอ-เร็นจ์ 16 ด้วยระบบแสง UV

1. เตรียมสารละลายสีย้อม RO16 ที่ความเข้มข้น 30 mg/L
2. เติมสารดูดซับ 0.2 g ลงในสารละลายสีย้อม RO16 ปริมาตร 20 ml
3. นำไปผสมด้วยเครื่องปั่นกวน ความเร็ว 200 รอบต่อนาที ภายใต้หลอดรังสียูวี 2 หลอด เป็นระยะเวลา 30 60 90 120 และ 150 นาที
4. แยกสารถูกกำจัดออกจากสารละลายสีย้อม RO16 ด้วยการกรองธรรมดาและหมุนเหวี่ยงแยกตะกอนเป็นเวลา 15 นาที
5. นำสารละลายที่ได้ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ที่ความยาวคลื่น 494 nm
6. คำนวณหาความเข้มข้นหลังการกำจัดและร้อยละการกำจัดสีย้อม

3.3.5.4 ทดสอบความสามารถและประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมรีแอคทีฟเอ-เร็นจ์ 16 ด้วยระบบไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2)

1. เตรียมสารละลายสีย้อม RO16 ที่ความเข้มข้น 30 mg/L
2. เติมสารดูดซับ 0.2 g ลงในสารละลายสีย้อม RO16 ปริมาตร 20 ml และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.1 โมลาร์ 5 ml
3. นำไปผสมด้วยเครื่องปั่นกวน ความเร็ว 200 รอบต่อนาที เป็นระยะเวลา 30 60 90 120 และ 150 นาที
4. แยกสารถูกกำจัดออกจากสารละลายสีย้อม RO16 ด้วยการกรองธรรมดาและหมุนเหวี่ยงแยกตะกอนเป็นเวลา 15 นาที
5. นำสารละลายที่ได้ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ที่ความยาวคลื่น 494 nm
6. คำนวณหาความเข้มข้นหลังการกำจัดและร้อยละการกำจัดสีย้อม

3.3.5.5 ทดสอบความสามารถและประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมรีแอคทีฟเอ-เร็นจ์ 16 ด้วยระบบไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) และแสง UV

1. เตรียมสารละลายสีย้อม RO16 ที่ความเข้มข้น 30 mg/L
2. เติมสารดูดซับ 0.2 g ลงในสารละลายสีย้อม RO16 ปริมาตร 20 ml และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.1 โมลาร์ 5 ml
3. นำไปผสมด้วยเครื่องปั่นกวน ความเร็ว 200 รอบต่อนาที ภายใต้หลอดรังสียูวี 2 หลอด เป็นระยะเวลา 30 60 90 120 และ 150 นาที
4. แยกสารถูกกำจัดออกจากสารละลายสีย้อม RO16 ด้วยการกรองธรรมดาและหมุนเหวี่ยงแยกตะกอนเป็นเวลา 15 นาที
5. นำสารละลายที่ได้ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ที่ความยาวคลื่น 494 nm
6. คำนวณหาความเข้มข้นหลังการกำจัดและร้อยละการกำจัดสีย้อม

การกำจัดสีย้อมรีแอคทีฟออเรนจ์ 16 ภายใต้ระบบบำบัด 4 แบบ ดังแสดงในตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 การกำจัดสีย้อมรีแอคทีฟออเรนจ์ 16 ภายใต้ระบบบำบัด 4 ระบบ

ชื่อตัวอย่าง	RO16 (ml)	MMT (g)	ระบบการบำบัด	เวลา (นาที)
MMT	20	0.2	ระบบการดูดซับ	30
			ระบบแสงยูวี	60
			ระบบ H ₂ O ₂	90
			ระบบแสงยูวี + H ₂ O ₂	120
				150
3-ZnO-MMT-85-24	20	0.2	ระบบการดูดซับ	30
			ระบบแสงยูวี	60
			ระบบ H ₂ O ₂	90
			ระบบแสงยูวี + H ₂ O ₂	120
				150
5-ZnO-MMT-85-24	20	0.2	ระบบการดูดซับ	30
			ระบบแสงยูวี	60
			ระบบ H ₂ O ₂	90
			ระบบแสงยูวี + H ₂ O ₂	120
				150
7-ZnO-MMT-85-24	20	0.2	ระบบการดูดซับ	30
			ระบบแสงยูวี	60
			ระบบ H ₂ O ₂	90
			ระบบแสงยูวี + H ₂ O ₂	120
				150
9-ZnO-MMT-85-24	20	0.2	ระบบการดูดซับ	30
			ระบบแสงยูวี	60
			ระบบ H ₂ O ₂	90
			ระบบแสงยูวี + H ₂ O ₂	120
				150

บทที่ 4

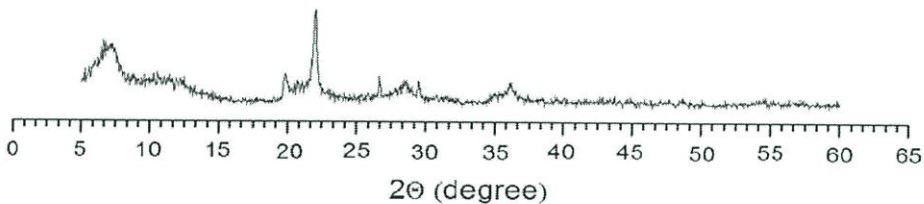
ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

4.1 การสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ฟิลลาร์มอนต์มอริลโลไนต์ด้วยวิธีการเอ็บซุ่มและปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล

การดัดแปรโครงสร้างดินเหนียว MMT ด้วยสารละลาย $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ด้วยวิธีการเอ็บซุ่ม (Impregnation) โดยค่อย ๆ หยดสารละลาย $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ลงบนแร่ดินเหนียว MMT จนมีลักษณะเปียกชุ่ม โดยทำการปรับเปลี่ยนความเข้มข้นของสารละลาย $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ในการเตรียมคือ 3 5 7 และ 9 wt% ซึ่งวิธีนี้เป็นการควบคุมปริมาณ Zn^{2+} ในแร่ดินเหนียวดัดแปรโดย Zn^{2+} จะแพร่เข้าไปภายในช่องว่างรูพรุนของดินแร่ดินเหนียว ได้เป็นซิงค์ไอออน-มอนต์มอริลโลไนต์ (Zn^{2+} -MMT) หลังจากนั้นนำ Zn^{2+} -MMT ที่ได้ไปทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 75 85 และ 95 °C เวลา 24 ชั่วโมง ได้เป็นวัสดุประกอบซิงค์ออกไซด์ฟิลลาร์มอนต์มอริลโลไนต์ (ZnO -MMT) และนำไปตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ได้ผลดังแสดงต่อไป

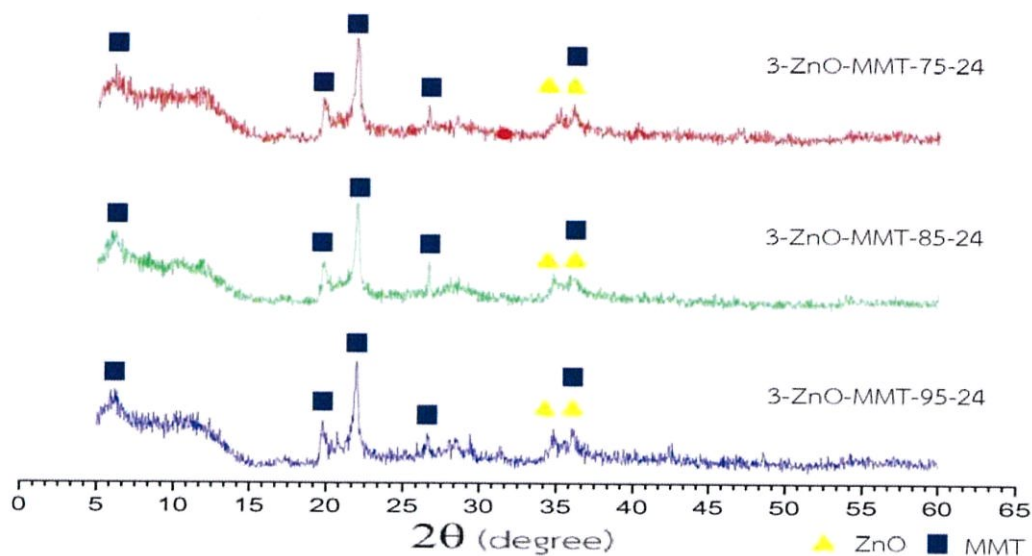
4.1.1 ภูมิภาคผลึกของ MMT และ ZnO-MMT

เมื่อนำ MMT เริ่มต้นและ ZnO-MMT ที่เตรียมได้ที่สภาวะต่าง ๆ ไปตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ที่มุม 2θ ตั้งแต่ 5° ถึง 60° ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.1 และ 4.2 – 4.5 ตามลำดับ

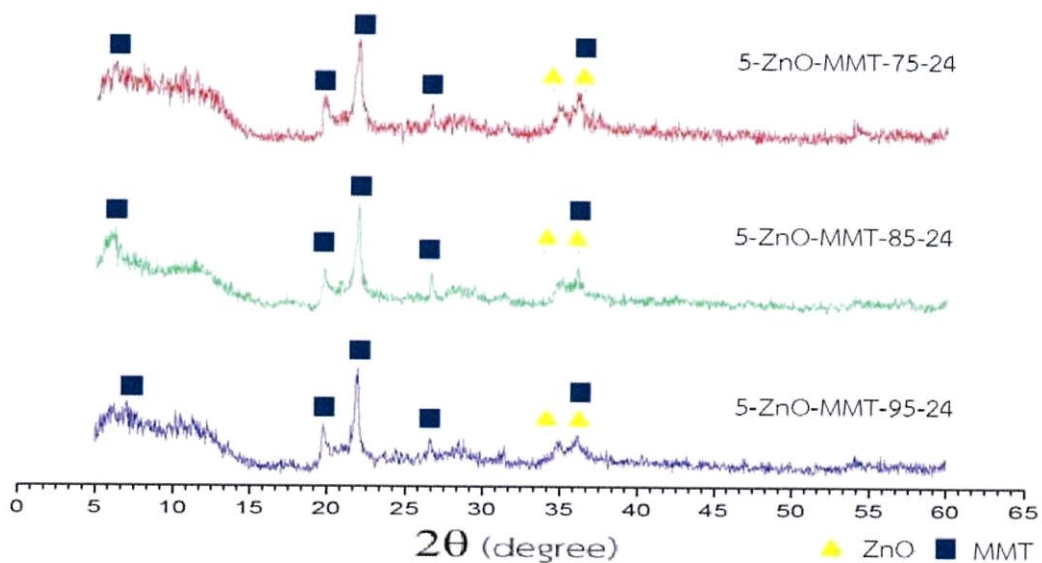


รูปที่ 4.1 แผนภาพแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ MMT

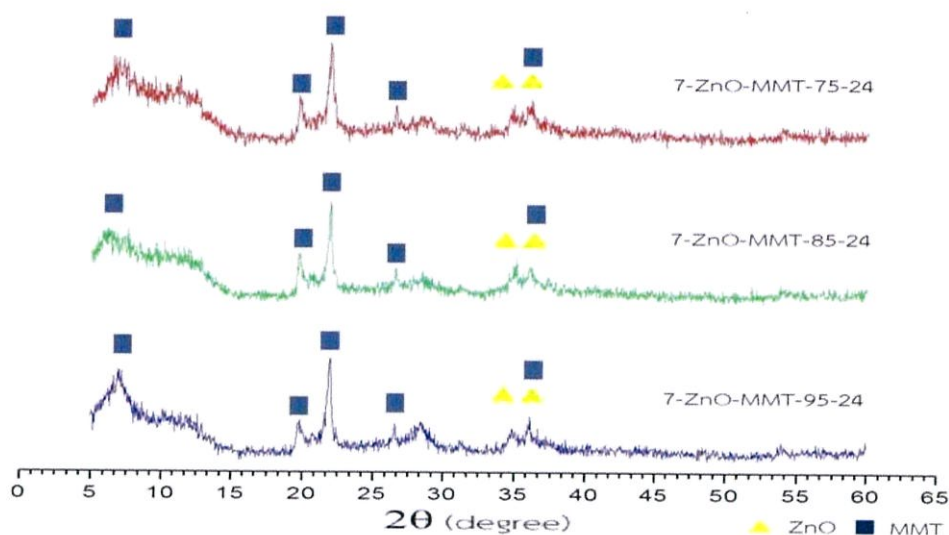
จากรูปที่ 4.1 พบว่าสารตั้งต้น MMT ปรากฏพีกของระนาบ 001 ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 7.16° ซึ่งสามารถนำไปคำนวณหาค่าระยะห่างระหว่างระนาบ 001 ได้จากสมการของแบรกก์ $n\lambda = 2d\sin\theta$ ($\lambda = 5.14 \text{ \AA}$) พบว่าระยะห่างระหว่างระนาบ 001 ของ MMT มีค่าเท่ากับ 12.33 \AA นอกจากนี้ยังพบพีกเอกลักษณ์ของ MMT ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 20.54° ซึ่งเป็นพีกของระนาบ 010 ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 22° ซึ่งเป็นพีกของระนาบ 100 และตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 36.04° ซึ่งเป็นพีกของระนาบ 020 ระนาบเหล่านี้เป็นระนาบของโครงสร้างผลึกบนแผ่น MMT การดัดแปรโครงสร้างจึงไม่ส่งผลต่อระนาบดังกล่าว



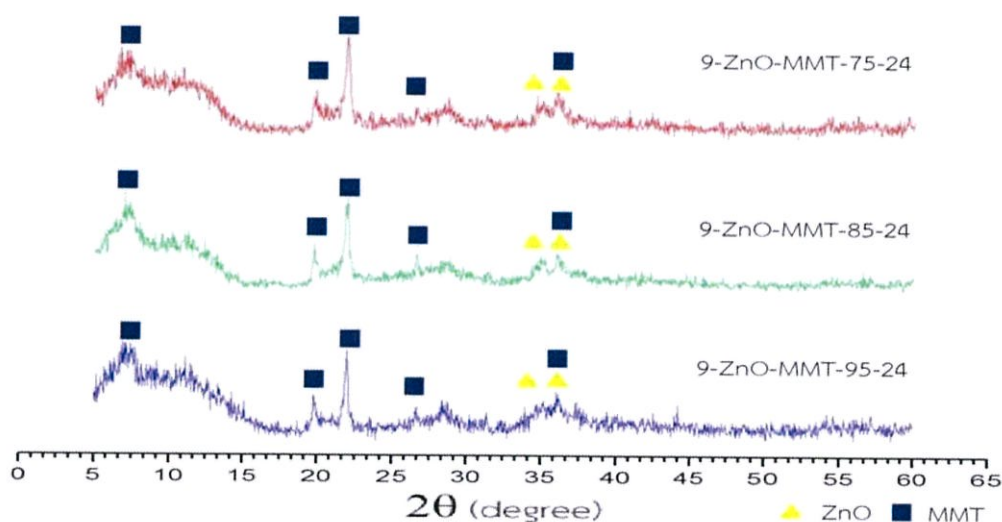
รูปที่ 4.2 แผนภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของวัสดุประกอบ ZnO-MMT เตรียมโดยใช้ความเข้มข้นของสารละลาย $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3 wt% ทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง



รูปที่ 4.3 แผนภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของวัสดุประกอบ ZnO-MMT เตรียมโดยใช้ความเข้มข้นของสารละลาย $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 5 wt% ทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง



รูปที่ 4.4 แผนภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของวัสดุประกอบ ZnO-MMT เตรียมโดยใช้ความเข้มข้นของสารละลาย $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 7 wt% ทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง



รูปที่ 4.5 แผนภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของวัสดุประกอบ ZnO-MMT เตรียมโดยใช้ความเข้มข้นของสารละลาย $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 9 wt% ทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.2 – 4.5 พบว่าผลจากการดัดแปรโครงสร้าง MMT ด้วย ZnO โดยปรับเปลี่ยนความเข้มข้นของสารละลาย $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ที่ใช้ในขั้นตอนเอ็บซุ่มและอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล ไม่ส่งผลต่อโครงสร้างหลักของ MMT อย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากตำแหน่งของพีคระนาบ 001 และพีคหลักของวัฏภาคผลึกของ MMT ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงสันนิษฐานว่าอนุภาคของ ZnO ที่เกิดขึ้นมีขนาดเล็กกว่าความกว้างของช่องว่างระหว่างชั้นโครงสร้างของ MMT นอกจากนี้ยังพบว่าระนาบของโครงสร้างผลึกบนแผ่น MMT ยังคงอยู่เนื่องจาก ZnO

แทรกอยู่ในโครงสร้างผลึกทำให้ระนาบเหล่านี้ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง จากผลการทดลองในส่วนนี้สรุปได้ว่าวิธีการที่นำเสนอสามารถปลูกผลึก ZnO ได้ โดยสันนิษฐานว่าผลึก ZnO เกิดในช่วงว่างระหว่างชั้นโครงสร้างของ MMT เนื่องจากฟลักผลึก ZnO มีความเข้มข้นต่ำ ซึ่งสันนิษฐานว่าเกิดการบดบังจากวัฏภาคผลึกของ MMT และผลึก ZnO น่าจะมีขนาดระดับนาโนเพราะฟลักมีลักษณะฐานกว้าง (Broad peak)

เมื่อมีการดัดแปรโครงสร้างของ MMT ด้วย $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ โดยปรับเปลี่ยนความเข้มข้นเป็น 3 5 7 และ 9 wt% พบว่าแผนภาพ XRD ของ Zn-MMT ที่เตรียมได้ปรากฏฟลักที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 31.8° 32.6° และ 36.04° ในทุกสภาวะ ซึ่งฟลักดังกล่าวเป็นฟลักวัฏภาคผลึกที่ระนาบ 100 002 และ 101 ตามลำดับของ ZnO โครงสร้างแบบ Wurtzite และพบว่าการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ที่ใช้ในขั้นตอนเอ็บซุ่มไม่ส่งผลต่อความเข้มข้นของฟลักวัฏภาคผลึกของ ZnO ผลดังกล่าวน่าจะเนื่องมาจากผลึก ZnO ส่วนใหญ่เกิดอยู่ภายในช่องว่างระหว่างชั้นโครงสร้างของ MMT จึงถูกบดบังด้วยสัญญาณของ MMT

เมื่อทำการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลที่ 75 85 และ $95^\circ C$ พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล ฟลักวัฏภาคผลึกของ ZnO โครงสร้างแบบ Wurtzite ที่ระนาบ 100 002 และ 101 เกิดการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย และมีลักษณะเป็นฟลักฐานกว้าง (Broad Peak) และทั้งนี้ผลของอุณหภูมิไม่ส่งผลต่อการปลูกผลึก ZnO อย่างชัดเจนนั้นน่าจะเป็นผลเนื่องมาจากการเติบโตของผลึก ZnO ในพื้นที่จำกัดระหว่างช่องว่างของโครงสร้าง MMT ที่มีอิทธิพลสูงกว่าผลของอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล

4.1.2 องค์ประกอบทางเคมีของ MMT และ ZnO-MMT

เมื่อนำ MMT เริ่มต้นและ ZnO-MMT ที่สังเคราะห์ได้ที่สภาวะต่าง ๆ มาทำการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการคายรังสีเอกซ์ (X-ray Fluorescent, XRF) ได้แสดงผลดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบทางเคมีของ MMT เริ่มต้นและ ZnO-MMT ที่เตรียมในสภาวะต่าง ๆ

ชื่อตัวอย่าง	องค์ประกอบทางเคมี (wt%)				อัตราส่วนโดย โมลของ ZnO/SiO_2	อัตราส่วนโดย โมลของ Al_2O_3/SiO_2
	SiO_2	ZnO	Al_2O_3	ธาตุ อื่นๆ		
MMT	78.50	0.00	11.10	14.57	0.00	0.14
3-Zn ²⁺ -MMT	70.20	5.24	15.70	8.86	0.06	0.13
5-Zn ²⁺ -MMT	68.60	7.65	15.90	7.85	0.08	0.14
7-Zn ²⁺ -MMT	66.50	10.40	15.40	7.70	0.12	0.14
9-Zn ²⁺ -MMT	65.40	12.23	15.60	6.77	0.14	0.14
3-ZnO-MMT-75-24	66.00	6.31	19.00	8.69	0.07	0.17
5-ZnO-MMT-75-24	64.80	9.55	17.40	8.25	0.11	0.16
7-ZnO-MMT-75-24	62.70	13.10	16.90	7.30	0.15	0.16
9-ZnO-MMT-75-24	65.70	13.20	15.10	6.00	0.15	0.14

ตารางที่ 4.1 (ต่อ)

ชื่อตัวอย่าง	องค์ประกอบทางเคมี (wt%)				อัตราส่วนโดย โมลของ ZnO/SiO ₂	อัตราส่วนโดย โมลของ Al ₂ O ₃ /SiO ₂
	SiO ₂	ZnO	Al ₂ O ₃	ธาตุ อื่นๆ		
3-ZnO-MMT-85-24	69.80	5.43	17.10	7.67	0.06	0.14
5-ZnO-MMT-85-24	70.00	5.40	16.30	8.30	0.06	0.14
7-ZnO-MMT-85-24	65.00	12.60	14.90	7.50	0.14	0.14
9-ZnO-MMT-85-24	58.70	17.10	16.60	7.60	0.22	0.17
3-ZnO-MMT-95-24	66.20	8.11	0.00	25.79	0.09	0.00
5-ZnO-MMT-95-24	68.70	9.80	0.00	21.50	0.11	0.00
7-ZnO-MMT-95-24	57.90	16.00	0.00	26.10	0.21	0.00
9-ZnO-MMT-95-24	68.40	21.80	0.00	9.80	0.24	0.00

หมายเหตุ : แร่ดินเหนียว Zn²⁺-MMT เมื่อนำไปทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 95 °C เวลา 24 ชั่วโมง พบว่าเมื่อนำไปตรวจวิเคราะห์ที่ไม่พบ Al₂O₃ ทำให้ผลการทดลองน่าจะไม่ต้อง

จากตารางที่ 4.1 เมื่อนำแร่ดินเหนียว Zn²⁺-MMT ที่เอ็บซุ่มด้วยสารละลาย Zn(NO₃)₂·6H₂O ความเข้มข้นต่าง ๆ (3-Zn²⁺-MMT 5-Zn²⁺-MMT 7-Zn²⁺-MMT 9-Zn²⁺-MMT) ก่อนนำไปทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลไปตรวจวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี พบว่าการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลาย Zn(NO₃)₂·6H₂O ส่งผลให้ปริมาณ ZnO ที่วิเคราะห์ได้มีค่าเพิ่มขึ้น จึงให้ค่าอัตราส่วนโดยโมลของ ZnO/SiO₂ สูงขึ้นตามไปด้วย ส่วนค่าอัตราส่วนโดยโมลของ Al₂O₃/SiO₂ ในทุกตัวอย่างมีค่าใกล้เคียงกันและใกล้เคียงกับค่าดังกล่าวของ MMT เริ่มต้น จึงสามารถสรุปได้ว่าการเอ็บซุ่ม MMT ด้วย Zn²⁺ ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีหลักของ MMT อย่างมีนัยสำคัญ

เมื่อนำแร่ดินเหนียว Zn²⁺-MMT ไปทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล เมื่อนำผลการวิเคราะห์มาเปรียบเทียบกับผลของ Zn²⁺-MMT ก่อนทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล พบว่าค่าอัตราส่วนโดยโมลของ ZnO/SiO₂ และ Al₂O₃/SiO₂ ของตัวอย่างก่อนและหลังทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลมีค่าใกล้เคียงกัน ยกเว้นในกรณีที่ใช้ Zn(NO₃)₂·6H₂O เข้มข้น 9 wt% ซึ่งทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 85 และ 95 °C จะมีการเปลี่ยนแปลงค่าอัตราส่วนโดยโมลของ ZnO/SiO₂ ภายหลังการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล ผลดังกล่าวสันนิษฐานได้เมื่อใช้ความเข้มข้นของ Zn²⁺ ในช่วง 3-7 wt% และ/หรือ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลต่ำ (75-85 °C) ไอออน Zn²⁺ ส่วนใหญ่ที่แทรกตัวอยู่ในช่วงว่างระหว่างโครงสร้าง MMT แต่ในกรณีที่ใช้ Zn(NO₃)₂·6H₂O เข้มข้น 9 wt% ทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิสูง 85-95 °C สันนิษฐานว่าไอออน Zn²⁺ เข้าไปแทรกตัวอยู่ในช่วงว่างระหว่างโครงสร้าง MMT จนเต็ม จึงทำให้ไอออน Zn²⁺ ที่เหลือไม่สามารถเข้าไปได้อีกจึงออกมาทำปฏิกิริยาภายนอกพอร์น ทำให้ในการตรวจวิเคราะห์ได้ค่ามากกว่ากรณีอื่น ส่วนค่าอัตราส่วนโดยโมลของ Al₂O₃/SiO₂ ในทุกตัวอย่างมีค่าใกล้เคียงกันและใกล้เคียงกับค่าของ MMT เริ่มต้น แสดงให้

เห็นว่า การดัดแปรโครงสร้างของ MMT ด้วย ZnO ในวิธีการนำเสนอไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีของ MMT จึงไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ

เมื่อเปรียบเทียบผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 75 85 และ 95 °C โดยความเข้มข้นของสารละลาย $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลเท่ากัน พบว่าตัวอย่างที่ใช้ความเข้มข้นของสารละลาย $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ที่เท่ากัน ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างกัน จะมีค่าอัตราส่วนโดยโมลของ ZnO/SiO_2 ใกล้เคียงกัน และค่าอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง Al_2O_3/SiO_2 ใกล้เคียงกันและใกล้เคียงกับค่าของ MMT แสดงให้เห็นว่าการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล ไม่ส่งผลต่ออัตราส่วนโดยโมลของ ZnO/SiO_2 อย่างมีนัยสำคัญ และไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีของ MMT

4.1.3 องค์ประกอบทางเคมีบนพื้นผิวของ MMT และ ZnO-MMT

นำ MMT เริ่มต้น และ ZnO-MMT ที่สังเคราะห์ได้ที่สภาวะอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล 85 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ไปวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีบนพื้นผิวด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุด้วยการคายแสงรังสีเอ็กซ์แบบ EDS (EDXRF) ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เพื่อเปรียบเทียบอัตราส่วนปริมาณ ZnO ที่อยู่บนพื้นผิวนอกของรูพรุนของ ZnO-MMT เทียบกับอัตราส่วนปริมาณ ZnO จากการวิเคราะห์ XRF ในหัวข้อที่ 4.1.2 ซึ่งเป็นการวิเคราะห์ซึ่งแสดงค่าองค์ประกอบทางเคมีรวมของตัวอย่าง ที่อยู่ในรูพรุนหรือบนพื้นผิว ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 4.2

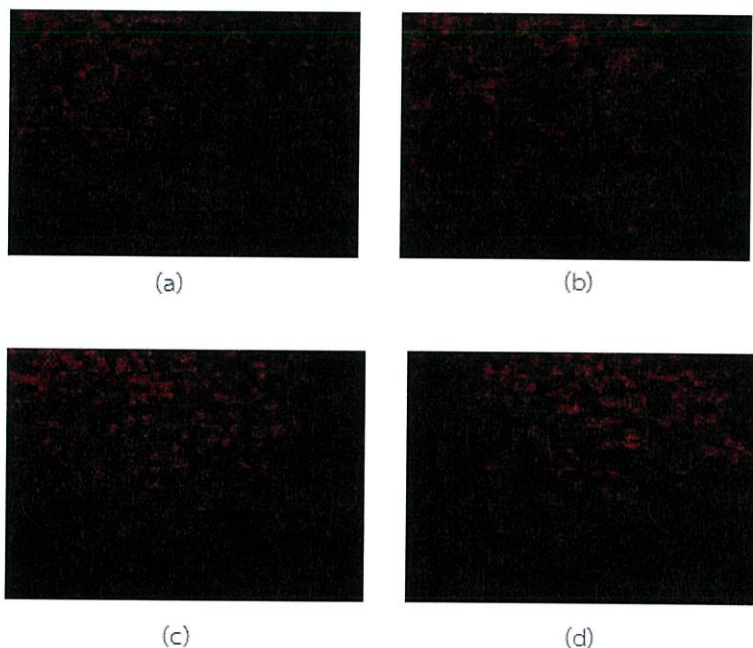
ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบทางเคมีบนพื้นผิวของ MMT เริ่มต้นและ ZnO-MMT ที่เตรียมได้โดยใช้ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล 85 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ตัวอย่าง	SiO ₂	ZnO	Al ₂ O ₃	ธาตุ อื่นๆ	อัตราส่วนโดย โมลของ ZnO/SiO ₂	อัตราส่วน โดย โมลของ Al ₂ O ₃ /SiO ₂
MMT	82.36	0.58	17.06	n/a	0.01	0.12
3-ZnO-MMT-85-24	22.88	74.76	2.36	n/a	2.41	0.06
5-ZnO-MMT-85-24	17.78	79.85	2.37	n/a	3.32	0.08
7-ZnO-MMT-85-24	14.11	84.53	1.36	n/a	4.42	0.06
9-ZnO-MMT-85-24	11.43	86.66	1.91	n/a	5.60	0.10

จากตารางที่ 4.2 พบว่าแร่ดินเหนียว MMT เริ่มต้นมีองค์ประกอบหลักบนพื้นผิวเป็น Al₂O₃ และ SiO₂ โดยมีค่าอัตราส่วนโดยโมลของ Al₂O₃/SiO₂ ใกล้เคียงกับค่าที่วิเคราะห์ได้ในหัวข้อ 4.1.2 เมื่อนำ ZnO-MMT ที่เตรียมได้โดยใช้สารละลาย $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ เข้มข้น 3 5 7 และ 9 wt% ทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 85 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าปริมาณ ZnO ที่ตรวจวัดได้ และค่าอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง ZnO/SiO₂ มีค่าเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ที่ใช้ในขั้นตอนเอ็บซุ่ม ในขณะที่ปริมาณ Al₂O₃ และ SiO₂ ที่ตรวจวัดได้ใน MMT เริ่มต้นมีค่าสูงกว่าในตัวอย่าง ZnO-MMT และปริมาณที่ตรวจวัดได้มีค่าลดลง เมื่อเพิ่มความเข้มข้น

ของ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่ใช้ในการเอ็บซุ่ม จากผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่ใช้ในการดัดแปรโครงสร้างของ MMT โดยวิธีเอ็บซุ่ม พบว่าค่าอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ไม่เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ

เมื่อเปรียบเทียบค่าอัตราส่วนโดยโมลของ ZnO/SiO_2 ที่วิเคราะห์ได้โดยรวมจากหัวข้อ 4.1.2 กับค่าอัตราส่วนโดยโมลของ ZnO/SiO_2 ที่วิเคราะห์ได้จากบริเวณพื้นผิว พบว่าอัตราส่วนโดยโมลของ ZnO/SiO_2 บนพื้นผิวมีค่ามากกว่า โดยค่าอัตราส่วนโดยโมลของ ZnO/SiO_2 ที่วิเคราะห์ได้จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นสารละลาย $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่ใช้ในขั้นตอนเอ็บซุ่ม เนื่องจากเมื่อเพิ่มปริมาณ Zn^{2+} แทรกเข้าไปเติมช่องว่างระหว่างโครงสร้างของ MMT และมีบางส่วนเหลือออกมาอยู่บนพื้นผิวภายนอกกรุพุนของ MMT เมื่อนำไปทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลจึงเกิด ZnO แทรกอยู่ในช่องว่างระหว่างโครงสร้างของ MMT และพื้นผิวภายนอกกรุพุนของ MMT จึงวัดปริมาณ ZnO บนพื้นผิวภายนอกได้มากขึ้น



รูปที่ 4.6 ภาพถ่ายแสดงการกระจายตัวของ Zn บนพื้นผิวดตัวอย่าง (a) 3-ZnO-MMT-85-24 (b) 5-ZnO-MMT-85-24 (c) 7-ZnO-MMT-85-24 และ (d) 9-ZnO-MMT-85-24

ภาพที่ 4.6 แสดงการกระจายตัวของ Zn บนพื้นผิววัสดุประกอบ 3-ZnO-MMT-85-24 5-ZnO-MMT-85-24 7-ZnO-MMT-85-24 และ 9-ZnO-MMT-85-24 พบว่าวัสดุประกอบทุกตัวมี Zn กระจายตัวอยู่สม่ำเสมออยู่บนพื้นผิวของวัสดุประกอบ ZnO-MMT นอกจากนี้ปริมาณ Zn ที่กระจายอยู่บนบนพื้นผิวจะมีค่าเพิ่มสูงขึ้นเล็กน้อยตามความเข้มข้นของสารละลาย $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่ใช้ในขั้นตอนเอ็บซุ่ม

4.2 การทดสอบประสิทธิภาพในการดูดซับและการกำจัดสีย้อม Reactive Orange 16 (RO16)

การศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม RO16 ของวัสดุประกอบ 3-ZnO-MMT-85-24 5-ZnO-MMT-85-24 7-ZnO-MMT-85-24 และ 9-ZnO-MMT-85-24 เปรียบเทียบกับแร่ดินเหนียว MMT เริ่มต้น โดยใช้ระบบการดูดซับ ระบบ UV ระบบ H_2O_2 และระบบ UV ร่วมกับ H_2O_2 (UV+ H_2O_2) โดยในการศึกษาส่วนนี้จะใช้สีย้อม RO16 ปริมาณ 20 มิลลิกรัม ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 30 mg/L โดยทำการปรับเปลี่ยนระยะเวลาในการบำบัดตั้งแต่ 30 ถึง 150 นาที

4.2.1 การกำจัดสีย้อม Reactive Orange 16 ด้วยระบบการดูดซับ

ค่าเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อม RO16 ด้วยระบบการดูดซับดังแสดงในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ค่าเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อม RO16 ของแร่ดินเหนียว MMT และวัสดุประกอบ ZnO-MMT ด้วยระบบดูดซับ

ชื่อตัวอย่าง	ระยะเวลาการดูดซับ (นาที)	ค่าการดูดกลืนแสง	การกำจัดสีย้อม (%)
MMT	30	0.839	9.57
3-ZnO-MMT-85-24		0.677	26.99
5-ZnO-MMT-85-24		0.659	28.92
7-ZnO-MMT-85-24		0.629	32.15
9-ZnO-MMT-85-24		0.621	33.08
9-ZnO-MMT-85-24	60	0.488	47.31
9-ZnO-MMT-85-24	90	0.416	55.05
9-ZnO-MMT-85-24	120	0.403	56.45
9-ZnO-MMT-85-24	150	0.388	58.06

ตารางที่ 4.3 แสดงผลการทดสอบการกำจัดสีย้อม RO16 ของ MMT เริ่มต้น และ ZnO-MMT เมื่อพิจารณาผลของความเข้มข้นของ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ที่ใช้ในขั้นตอนการเอ็บซุ่ม โดยระยะเวลาในการดูดซับเท่ากับ 30 นาที พบว่าเมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของ Zn^{2+} วัสดุประกอบ ZnO-MMT จะมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อม RO16 เพิ่มขึ้นตามไปด้วย โดยมีค่าสูงสุดในวัสดุประกอบที่มีปริมาณของ ZnO มากที่สุด คือ 9-ZnO-MMT-85-24 โดยมีค่าการกำจัดสีย้อม RO16 อยู่ที่ 33.08 เปอร์เซ็นต์ สันนิษฐานว่าเป็นผลเนื่องมาจากปริมาณของ Zn^{2+} ที่เพิ่มขึ้น มีผลทำให้มีการเพิ่มปริมาณ ZnO ที่แทรกอยู่ในโครงสร้างของ MMT ซึ่ง ZnO จะช่วยเพิ่มประจุบวกภายในวัสดุประกอบ ทำให้วัสดุประกอบ 9-ZnO-MMT-85-24 สามารถจับกับอนุภาคของสีย้อมที่มีประจุเป็นลบ ได้มากที่สุด อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อม RO16 ในระบบนี้ยังมีค่าที่ไม่สูงนัก

จากนั้นได้ทำการศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการดูดซับที่ 60 90 120 และ 150 นาที โดยใช้วัสดุประกอบ 9-ZnO-MMT-85-24 ที่มีค่าการดูดซับสูงสุดที่ 30 นาที เป็นสารดูดซับเพียงตัวเดียว พบว่าเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการดูดซับเพิ่มเป็น 60 90 120 และ 150 นาที ค่าเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อม RO16 มีค่าเพิ่มขึ้น และเริ่มคงที่ที่เวลาในการดูดซับในช่วง 90 ถึง 150 นาที

สันนิษฐานว่าระบบการดูดซับนี้ เกิดการดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption) ร่วมกับการดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption) ในตอนเริ่มต้น เนื่องจากโมเลกุลของสีย้อม RO16 สามารถถูกดูดซับเข้าไปในช่องว่างระหว่างโครงสร้างของ MMT ได้เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มระยะเวลาการดูดซับ อย่างไรก็ตามเมื่อทำการปรับระยะเวลาในการบำบัดเพิ่มขึ้น โมเลกุล RO16 น่าจะถูกดูดซับจนเต็มช่องว่างภายในโครงสร้าง ZnO-MMT จึงเป็นผลให้ค่าการกำจัดสีย้อมที่ 90-150 นาที มีค่าค่อนข้างคงที่ โดยมีค่าการกำจัดสีย้อมสูงสุดเพียง 58.06 เปอร์เซ็นต์ จากข้อจำกัดด้านประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม RO16 ดังกล่าว จึงได้ทำการศึกษาวิธีการกำจัดสีย้อม RO16 ด้วยระบบแสง UV ในหัวข้อต่อไป

4.2.2 การกำจัดสีย้อม Reactive Orange 16 ด้วยระบบแสง UV

จากวิธีการกำจัดสีย้อม RO16 ของวัสดุประกอบ ZnO-MMT ด้วยระบบการดูดซับพบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อม RO16 ได้เพียง 58.06 เปอร์เซ็นต์เท่านั้น ดังนั้นจึงได้ศึกษาวิธีการกำจัดสีย้อมโดยอาศัยแสง UV ร่วมกับวัสดุประกอบ ZnO-MMT เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมให้ดีขึ้น โดยใช้เวลาในการบำบัดเท่ากับ 30 60 90 120 และ 150 นาที ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ค่าเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อม RO16 ของแร่ดินเหนียว MMT และวัสดุประกอบ ZnO-MMT ด้วยระบบฉายแสง UV

ชื่อตัวอย่าง	ระยะเวลาการบำบัด (นาที)	ค่าการดูดกลืนแสง	การกำจัดสีย้อม (%)
MMT	30	0.751	18.96
3-ZnO-MMT-85-24		0.667	28.06
5-ZnO-MMT-85-24		0.609	34.30
7-ZnO-MMT-85-24		0.591	36.20
9-ZnO-MMT-85-24		0.577	37.74
9-ZnO-MMT-85-24	60	0.482	47.99
9-ZnO-MMT-85-24	90	0.407	56.02
9-ZnO-MMT-85-24	120	0.401	56.67
9-ZnO-MMT-85-24	150	0.337	63.55

ตารางที่ 4.4 เมื่อพิจารณาผลการกำจัดสีย้อม RO16 ของวัสดุประกอบ ZnO-MMT ที่ใช้ความเข้มข้นของ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ในขั้นตอนการเอิบชุ่มที่แตกต่างกัน โดยใช้เวลาในการบำบัดเท่ากับ 30 นาที พบว่าเมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของ Zn^{2+} จะเป็นผลให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อม RO16 มีค่าเพิ่มขึ้นตามไปด้วย โดยวัสดุประกอบ 9-ZnO-MMT-85-24 ที่มีปริมาณของ ZnO มากที่สุด สามารถกำจัดสีย้อม RO16 ได้มากที่สุด ทั้งนี้เป็นผลเนื่องมาจากการฉายแสง UV ทำให้ ZnO ในวัสดุประกอบเกิดกระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางแสง (Photocatalyst) เป็นผลให้น้ำแตกตัวเกิดเป็นอนุมูลอิสระไฮดรอกซิล ($\cdot OH$) ซึ่งจะช่วยเร่งการสลายตัวสีย้อม RO16 ได้ อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม RO16 ในระบบที่มี UV ร่วมกับวัสดุประกอบ ZnO-MMT มีค่าที่ไม่สูงมากนัก โดยมีค่าสูงสุดอยู่ที่ 37.74 เปอร์เซ็นต์

จากผลข้างต้นจึงนำ 9-ZnO-MMT-85-24 ที่มีค่าการกำจัดสียอมได้สูงที่สุด มาทำการปรับเปลี่ยนระยะเวลาในการกำจัดเพิ่มขึ้นเป็น 60 90 120 และ 150 นาที พบว่าเปอร์เซ็นต์การกำจัดสียอม RO16 มีค่าเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มระยะเวลาที่ใช้ในการบำบัด ทั้งนี้เนื่องมาจากระยะเวลาที่มากขึ้นส่งผลให้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางแสงมีเวลามากพอที่จะไปกระตุ้นให้เกิดอนุมูลอิสระไฮดรอกซิลได้มากขึ้น ทำให้เปอร์เซ็นต์การกำจัดสียอมมีค่าสูงขึ้น นอกจากนี้จะพบว่าที่ระยะเวลาในการบำบัดที่สูงขึ้นมากจะเป็นผลทำให้เกิดค่าการกำจัดเริ่มคงที่ ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากข้อจำกัดในโครงสร้างของ MMT โดยจะเห็นค่าเริ่มคงที่ในช่วงระยะเวลา 90-150 นาที อย่างไรก็ตามเมื่อทำการปรับเวลาในการกำจัดโมเลกุลสียอม RO16 เป็น 150 นาที ค่าการกำจัดสียอมมีค่าเพียง 63.55 เปอร์เซ็นต์

4.2.3 การกำจัดสียอม Reactive Orange 16 ด้วยระบบ H_2O_2

ในการศึกษาส่วนนี้เป็นการศึกษาผลของการเติม H_2O_2 เข้าไปในระบบบำบัดร่วมกับวัสดุประกอบ ZnO-MMT เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดสียอม RO16 โดยใช้ระยะเวลาในการบำบัดเป็น 30 60 90 120 และ 150 นาที ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ค่าเปอร์เซ็นต์การกำจัดสียอม RO16 ของแร่ดินเหนียว MMT และวัสดุประกอบ ZnO-MMT ด้วยระบบ H_2O_2

ชื่อตัวอย่าง	ระยะเวลาการบำบัด (นาที)	ค่าการดูดกลืนแสง	การกำจัดสียอม (%)
MMT	30	0.850	8.39
3-ZnO-MMT-85-24		0.520	43.87
5-ZnO-MMT-85-24		0.514	44.52
7-ZnO-MMT-85-24		0.497	46.34
9-ZnO-MMT-85-24		0.477	48.49
9-ZnO-MMT-85-24	60	0.270	70.75
9-ZnO-MMT-85-24	90	0.256	72.26
9-ZnO-MMT-85-24	120	0.240	73.97
9-ZnO-MMT-85-24	150	0.174	81.07

จากตารางที่ 4.5 เมื่อพิจารณาผลการกำจัดสียอม RO16 ของวัสดุประกอบ ZnO-MMT ที่ใช้ความเข้มข้นของ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ในขั้นตอนการเอิบซุ่มที่แตกต่างกัน โดยใช้ระยะเวลาการบำบัดเท่ากับ 30 นาที พบว่าเมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของ Zn^{2+} จะเป็นผลให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสียอมจะมีค่าเพิ่มขึ้นตามไปด้วย โดยมีค่าอยู่ในช่วง 43-48 เปอร์เซ็นต์ และมีค่าสูงสุดในวัสดุประกอบที่มีปริมาณของ ZnO มากที่สุด คือ 9-ZnO-MMT-85-24 เท่ากับ 48.49 เปอร์เซ็นต์ ผลดังกล่าวเนื่องมาจาก H_2O_2 ที่เติมเข้าไปในระบบสามารถแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระด้วยการเร่งปฏิกิริยา ซึ่งอนุมูลอิสระไฮดรอกซิล ($\cdot OH$) จะไปช่วยให้สียอม RO16 เกิดการสลายตัว ซึ่ง H_2O_2 จะแตกตัวให้ $\cdot OH$ ได้ง่ายกว่าน้ำ ทำให้การเติม H_2O_2 ก็จะมีผลไปช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดสียอมให้ดีขึ้น

จากผลข้างต้นจึงนำ 9-ZnO-MMT-85-24 ซึ่งมีค่าการกำจัดสียอมได้สูงที่สุด มาทำการปรับเปลี่ยนระยะเวลาในการบำบัดเพิ่มขึ้นเป็น 60 90 120 และ 150 นาที ค่าเปอร์เซ็นต์การกำจัดสียอมมีค่าเพิ่มสูงขึ้นตามเวลาที่เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากอนุภาคลิธโรไฮดรอกซิลมีเวลามากพอที่จะเกิดปฏิกิริยากับสียอม RO16 โดยจะมีอิทธิพลของข้อจำกัดในโครงสร้างของ MMT เข้ามาเกี่ยวข้องซึ่งจะทำให้เปอร์เซ็นต์การกำจัดสียอม RO16 ส่วนใหญ่มาจากอิทธิพลของ $\cdot\text{OH}$ ซึ่งจะเห็นค่าที่ได้เริ่มคงที่ที่ระยะเวลา 60-150 นาที และพบว่าค่าการกำจัดสียอมมีค่าสูงสุดอยู่เมื่อให้เวลาในการบำบัดที่ 150 นาที ค่าการกำจัดสียอมมีค่าเท่ากับ 81.07 เปอร์เซ็นต์

4.2.4 การกำจัดสียอม Reactive Orange 16 ด้วยระบบแสง UV+H₂O₂

จากการศึกษาการกำจัดสียอม RO16 ของวัสดุประกอบ ZnO-MMT ข้างต้น พบว่าการกำจัดด้วยระบบ UV และระบบ H₂O₂ สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดสียอม RO16 ให้มีค่าสูงกว่าระบบการดูดซับ เนื่องจากระบบทั้งสองวัสดุประกอบ ZnO-MMT จะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพ ก่อให้เกิด $\cdot\text{OH}$ ซึ่งเป็นสารออกซิไดซ์ที่มีประสิทธิภาพสูงในการกำจัดโมเลกุลสารอินทรีย์ ดังนั้นจึงผนวกระบบทั้งสองเข้าด้วยกัน เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดสียอม RO16 โดยในระบบบำบัดประกอบด้วย วัสดุประกอบ ZnO-MMT แสง UV และ H₂O₂ โดยใช้ระยะเวลาในการบำบัดเป็น 30 60 90 120 และ 150 นาที ดังแสดงผลในตารางที่ 4.6

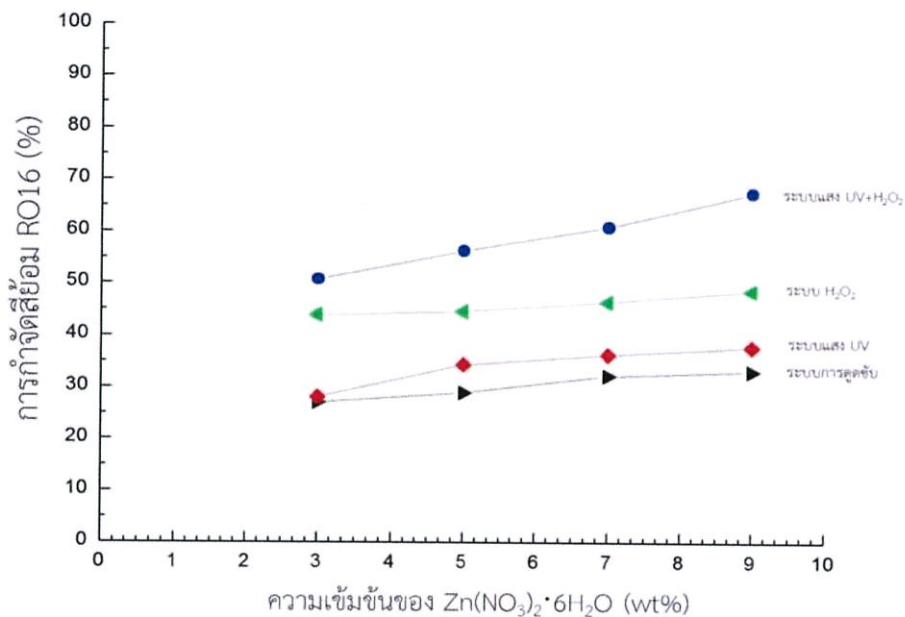
ตารางที่ 4.6 ค่าเปอร์เซ็นต์การกำจัดสียอม RO16 ของแร่ดินเหนียว MMT และวัสดุประกอบ ZnO-MMT ด้วยระบบฉายแสง UV+H₂O₂

ชื่อตัวอย่าง	ระยะเวลาการดูดซับ (นาที)	ค่าการดูดกลืนแสง	การกำจัดสียอม (%)
MMT	30	0.733	21.00
3-ZnO-MMT-85-24		0.457	50.68
5-ZnO-MMT-85-24		0.405	56.20
7-ZnO-MMT-85-24		0.363	60.80
9-ZnO-MMT-85-24		0.301	67.42
9-ZnO-MMT-85-24	60	0.252	72.72
9-ZnO-MMT-85-24	90	0.194	78.92
9-ZnO-MMT-85-24	120	0.030	96.59
9-ZnO-MMT-85-24	150	0.029	96.72

จากตารางที่ 4.6 เมื่อพิจารณาผลการกำจัดสียอม RO16 ของวัสดุประกอบ ZnO-MMT ที่ใช้ความเข้มข้นของ Zn(NO₃)₂·6H₂O ในขั้นตอนการเอ็บซุ่มที่แตกต่างกัน ที่เวลาการบำบัดเท่ากับ 30 นาที พบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดสียอม RO16 มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ Zn²⁺ โดยมีค่าสูงสุดในวัสดุประกอบ 9-ZnO-MMT-85-24 สามารถกำจัดสียอม RO16 ได้ เท่ากับ 67.42 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งมีค่าสูงกว่าเปอร์เซ็นต์การกำจัดของวัสดุประกอบนี้ในระบบดูดซับ ระบบแสง UV และระบบ H₂O₂ ผลดังกล่าวเนื่องมาจากการทำงานร่วมกันของวัสดุประกอบ ZnO-MMT แสง UV และ

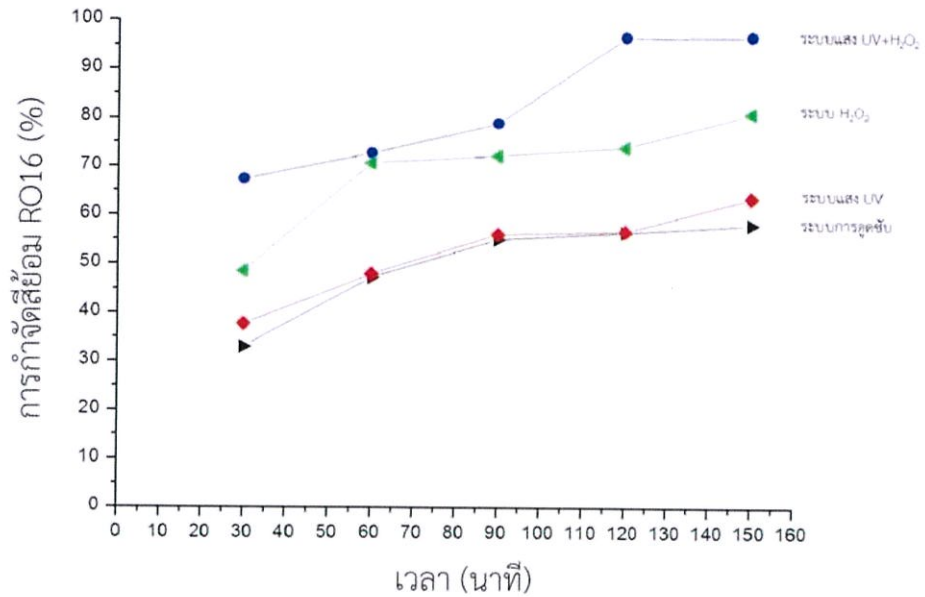
H_2O_2 ส่งผลให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาทางแสงให้ได้ $\cdot OH$ เพื่อเข้าทำปฏิกิริยากับ RO16 จึงทำให้เปอร์เซ็นต์การกำจัดของเสียที่มีค่าสูงกว่าระบบอื่น

จากผลข้างต้นจึงนำ 9-ZnO-MMT-85-24 ซึ่งมีค่าการกำจัดเสียได้ดีที่สุด มาทำการปรับเปลี่ยนระยะเวลาในการบำบัดเพิ่มขึ้นเป็น 60 90 120 และ 150 นาที จะพบเปอร์เซ็นต์การกำจัดของเสียมีค่าเพิ่มสูงขึ้นตามระยะเวลาที่เพิ่มมากขึ้น โดยมีค่าสูงสุดอยู่ที่ 150 นาที ได้ค่าการกำจัดเสีย RO16 สูงสุดเท่ากับ 96.72 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากการเพิ่มเวลาในการบำบัด จะทำให้ปฏิกิริยาระหว่าง $\cdot OH$ กับโมเลกุลเสีย RO16 เกิดได้มากขึ้น แต่ก็จะมีอิทธิพลด้านข้อจำกัดโครงสร้างของ MMT ทำให้เปอร์เซ็นต์การกำจัดเสียที่มีค่าสูงมากจนเริ่มคงที่อย่างมีนัยสำคัญที่ช่วงเวลา 120-150 นาที



รูปที่ 4.7 กราฟแสดงเปอร์เซ็นต์การกำจัดเสีย RO16 เมื่อใช้ความเข้มข้นของ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ที่ใช้ในขั้นตอนเอ็บซุ่ม ที่ระยะเวลาการบำบัดเท่ากับ 30 นาที ในระบบต่าง ๆ 4 ระบบ

จากรูปที่ 4.7 เมื่อเปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์การกำจัดเสีย RO16 ที่ระยะเวลา 30 นาที พบว่าในทุกๆระบบเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ที่ใช้ในขั้นตอนเอ็บซุ่ม ทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดเสีย RO16 มีค่าเพิ่มสูงขึ้น ระบบที่มีประสิทธิภาพการกำจัดเสียสูงสุดคือระบบแสง UV+ H_2O_2 ที่ใช้วัสดุประกอบ ZnO-MMT ที่เตรียมจาก $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ เข้มข้น 9 wt% โดยค่าการกำจัดเสีย RO16 เท่ากับ 67.42 เปอร์เซ็นต์



รูปที่ 4.8 กราฟแสดงเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อม RO16 เมื่อใช้ความเข้มข้นของ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ที่ 9 wt% ที่ใช้ในขั้นตอนเอ็บซุ่ม ที่ระยะเวลาการบำบัด 30 60 90 120 และ 150 นาที ในระบบต่าง ๆ 4 ระบบ

จากรูปที่ 4.8 เมื่อใช้วัสดุประกอบ ZnO-MMT ที่เตรียมจาก $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ เข้มข้น 9 wt% ในการบำบัดสีย้อมในระบบต่าง ๆ โดยปรับเปลี่ยนระยะเวลาในการบำบัดในช่วง 30-150 นาที พบว่าระบบการดูดซับและระบบแสง UV ให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมที่ใกล้เคียงกัน ส่วนระบบ H_2O_2 และระบบ $UV+H_2O_2$ ให้ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม RO16 สูงขึ้นตามลำดับ ซึ่งระบบ $UV+H_2O_2$ ที่มีระยะเวลาการบำบัด 150 นาที มีค่าการกำจัดสีย้อมที่สูงที่สุด เท่ากับ 96.72 เปอร์เซ็นต์

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

- การสังเคราะห์วัสดุประกอบซิงค์ออกไซด์ฟิลลาร์มอนต์มอริลโลไนต์ (ZnO-MMT)

งานวิจัยนี้สามารถสังเคราะห์วัสดุประกอบซิงค์ออกไซด์ฟิลลาร์มอนต์มอริลโลไนต์ (ZnO-MMT) ได้โดยทำการดัดแปรโครงสร้างของ MMT ด้วยสารละลาย $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ด้วยวิธีเอ็บซุ่ม (Impregnation) แล้วนำไปทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 75-95 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง วัสดุประกอบ ZnO-MMT ที่สังเคราะห์ได้มี ZnO แทรกอยู่ในโครงสร้าง และบนพื้นผิวของ MMT ปริมาณ ZnO ในวัสดุประกอบเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ที่ใช้ในขั้นตอนเอ็บซุ่ม ส่วนการเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลในช่วง 75-95 °C ไม่ส่งผลต่อโครงสร้างของ ZnO ในวัสดุประกอบ นอกจากนี้สภาวะที่ใช้ในการดัดแปรโครงสร้างด้วยวิธีการเอ็บซุ่มร่วมกับปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล ไม่ส่งผลต่อโครงสร้างของ MMT

- ความสามารถในการกำจัดสีของวัสดุประกอบซิงค์ออกไซด์ฟิลลาร์มอนต์มอริลโลไนต์

ในการศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสีของ Reactive Orange 16 (RO16) ของวัสดุประกอบ ZnO พบว่าความสามารถในการกำจัดสีของ RO16 เพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณ ZnO ในวัสดุประกอบ และ/หรือเพิ่มระยะเวลาที่ใช้ในการบำบัด วัสดุประกอบ ZnO-MMT สามารถกำจัดสีของ RO16 ด้วยกระบวนการดูดซับ ประสิทธิภาพการกำจัดสีของ RO16 มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อใช้วัสดุประกอบ ZnO-MMT ร่วมกับการฉายแสง UV การเติม H_2O_2 หรือการฉายแสง UV ร่วมกับการเติม H_2O_2 (UV+ H_2O_2)

วัสดุประกอบ ZnO-MMT ที่เตรียมโดยใช้สารละลาย $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ เข้มข้น 9 wt% ทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลที่ 85 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง มีประสิทธิภาพในการกำจัดสีของ RO16 ได้มากที่สุดในทุก ๆ ระบบ โดยระบบ UV+ H_2O_2 มีประสิทธิภาพการกำจัดสีได้สูงที่สุด เท่ากับ 96.72 เปอร์เซ็นต์

5.2 ข้อเสนอแนะ

- ทำการศึกษาประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสียประเภทอื่น เช่น น้ำเสียที่ปนเปื้อนสารอินทรีย์ และน้ำเสียปนเปื้อนเชื้อแบคทีเรีย เป็นต้น
- ศึกษาการนำวัสดุประกอบที่สังเคราะห์ได้ มาใช้ใหม่หลังจากใช้ในกระบวนการบำบัดสีแล้ว

เอกสารอ้างอิง

- [1] Patricia, S. and Sagrario, M. 2002. "Preparation of Al-pillared Clay Montmorillonite from Concentrated Dispersion." *Applied Clay Science*. 22 : 115-123.
- [2] สถานวิจัยเพื่อความเป็นเลิศทางวิชาการด้านวิจัยและนวัตกรรมเพื่อสิ่งแวดล้อม. 2558. นาโนเคลย์/นาโนคอมโพสิท(Nanoclay/Nanocomposies). [Online]. Available : http://web.eng.nu.ac.th/eng2012/ceri/nanodatabase/info2.php?cat_id=15&p_id=418. เข้าถึงเมื่อวันที่ 13 ธันวาคม 2558
- [3] วิรัชชัย ทอดเสียง. 2549. วัสดุต้นกำเนิดดิน. [Online]. Available : <http://www.bwc.ac.th/e-learning/virachai/kammeddin.html> เข้าถึงเมื่อวันที่ 12 ธันวาคม 2558
- [4] Scott, D.C. 2002. **The clay mineral group**. [Online]. Available : <http://www.galleries.com/minerals/silicate/clays.html>. เข้าถึงเมื่อวันที่ 15 ธันวาคม 2558
- [5] สรินทร ลิ้มปนาท. 2556. โครงสร้างและชนิดของแร่ดินเหนียว. [Online]. Available : <http://www.material.chula.ac.th/radio45/april/radio4-2.html>. เข้าถึงเมื่อวันที่ 13 ธันวาคม 2558
- [6] กรมทรัพยากรธรณี. 2548. ดิน. [Online]. Available : http://www.dmr.go.th/knowledge/BMR_publication/minAssess/private/clay. เข้าถึงเมื่อวันที่ 12 ธันวาคม 2558
- [7] คณาจารย์ภาคปฐพีวิทยา. 2541. **ปฐพีวิทยาเบื้องต้น**. กรุงเทพฯ : คณะเกษตร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- [8] Steve, G. Kurt, B. Pierre-Gilles de, G. Emmanuel, P.G. and Ramanan, K. 1999. "Polymers in Confined Environments." *Advances in Polymer Science*. 138 : 165.
- [9] นิวัติ อนงค์รักษ์. 2543. **ปฐพีศาสตร์เบื้องต้น**. [Online]. Available : <http://mis.agri.cmu.ac.th/download/course> เข้าถึงเมื่อวันที่ 12 ธันวาคม 2558
- [10] Robert, D.H. William, D.K. and Thomas C.S. 1981. **An Introduction to Geotechnical Engineering**. New Jersey : Pearson Education.
- [11] ภาควิชาปฐพีวิทยา. 2554. **ปฐพีวิทยาเบื้องต้น**. พิมพ์ครั้งที่ 9. กรุงเทพฯ : คณะเกษตร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

- [12] Francisco, R.V.D. and Persio, de S.S. 2001. "Studies on the Acid Activation of Brazilian Smectitic Clays." Department of Engenharia Metalurgica de Materiais, Escola Politecnica, Universidade de Sao Paulo. 24(3) : 345-353.
- [13] กิตติพงศ์ อำนวยสวัสดิ์. 2557. วัสดุนาโนซิงค์ออกไซด์ (nano-ZnO) และการประยุกต์ใช้. 2557. [Online]. Available : http://www.nano.kmitl.ac.th/files/nano_innovation/2557/training. เข้าถึงเมื่อวันที่ 25 ธันวาคม 2558
- [14] ธนกร วิรุฬห์มงคล, วิชัย ผดุงศิลป์, พร้อมศักดิ์ อภินิติกุล, ณรงค์ชัย โอเจริญ, และสรพวงศ ภาวสุปรีย์. 2554. "การเตรียมผงซิงค์ออกไซด์โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล." หน้า 896-900. ใน การประชุมวิชาการช่างงานวิศวกรรมอุตสาหกรรม ปทุมธานี : ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุและโลหะการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี.
- [15] สิริชัย ภิบาลจอมมี. 2549. "การกำจัดสีของน้ำเสียสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตแคตตาไลติกโดยใช้ไททานเนียมไดออกไซด์เป็นแคตตาไลสต์." วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [16] ฉลาด บรรเทา และ ชูสิทธิ์ ศรีสุทธีกรมล. 2548 ปฏิกริยาโฟโตแคตตาไลติก. [online]. Available : <http://puregreencoatings.com>. เข้าถึงเมื่อวันที่ 25 ธันวาคม 2558
- [17] Mengenal Geologi. 2011. Mineral Lempung. [online]. Available : <https://ptbudie.wordpress.com/2010/05/31/mineral-lempung/>. เข้าถึงเมื่อวันที่ 25 ธันวาคม 2558
- [18] เกษมสันต์ สุวรรณรัต. 2553. บำบัดน้ำเสีย. [online]. Available : http://www.tpa.or.th/writer/author_des/. เข้าถึงเมื่อวันที่ 26 ธันวาคม 2558
- [19] อภิชาติ สนธิสมบัติ. 2543. กระบวนการทางเคมีสิ่งทอ. กรุงเทพมหานคร : คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ.
- [20] Stainsfile. 2012. Index of Dye. [online]. Available : <http://stainsfile.info/StainFile/dyes/4900.html>. เข้าถึงเมื่อวันที่ 26 ธันวาคม 2558
- [21] Sigma-Aldrich. 2012. Reactive Orange 16. [online]. Available : <http://www.sigmaaldrich.com/>. เข้าถึงเมื่อวันที่ 26 ธันวาคม 2558
- [22] Samuel, D.F. and Osman, M.A.. 1987. Adsorption Process for Water Treatment. Stoneham : Butterworth.
- [23] Kenneth, E. Gounaris, V. and Wen, S.H. 1992. Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control. Michigan : Lewis Publishers.

- [24] Elaine, M.M. 2001. *Surface Chemistry*. Oxford : Oxford University.
- [25] ปัทมา ภิรมย์รัตน์ และอารีย์ ปันปิติ. 2552. การศึกษาระบบการดูดซับสีย้อมรีแอคทีฟด้วยมอนต์มอริลโลไนต์ที่ปรุงโครงสร้างด้วยโคโคซาน. กรุงเทพฯ : สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [26] รวิทร์ สุทธะนันท์ และโกวิท ปิยะมังกลา. 2554. “จลศาสตร์และเทอร์โมเคมีการดูดซับเมทิลลีนบลูโดยใช้แคลบดัดแปร.” วารสารวิชาการพระจอมเกล้าพระนครเหนือ. 21(2) : 337-348.
- [27] Satish, M. Rohan, L. Shailesh, G. Shachi, N. Shirish, S. and Rajeev, C. 2011. “Continuous Flow Photocatalytic Reactor Using ZnO-Bentonite nano-Composite for Degradation of Phenol.” *Chemical Engineering Journal*. 172(2) : 1008-1015.
- [28] Is, F. Shaobin, W. and Dessy, W. 2011. “ZnO/Montmorillonite for Photocatalytic and Photochemical Degradation of Methylene Blue.” *Applied Clay Science*. 53(4) : 553-560.
- [29] Saravanan, R. Thirumal, E. Vinod K.G. Vengidusamy, N. and Stephen, A. 2013. “The Photocatalytic Activity of ZnO Prepared by Simple Thermal Decomposition Method at Various Temperatures.” *Journal of Molecular Liquids*. 177 : 394-401.
- [30] Sobana, N. and Swaminathan, M. 2007. “Combination Effect of ZnO and Activated Carbon for Solar Assisted Photocatalytic Degradation of Direct Blue 53.” *Solar Energy Material and Solar Cell*. 91 : 727-734.
- [31] Zhu, Q. Zhang, Y. Fengshan, Z. Lv, F. and Chu, P.K. 2011. “Preparation and Characterization of Cu₂O-ZnO Immobilized on Diatomite for Photocatalytic Treatment of Red Water Produced from Manufacturing of TNT.” *Chemical Engineering Journal*. 171(1) : 61-68.
- [32] Ahmad, U. Rajesh, K. Girish, K. Algarni, H. and Kim, S.H. 2015. “Effect of Annealing Temperature on the Properties and Photocatalytic Efficiencies of ZnO Nanoparticles.” *Journal of Alloys and Compounds*. 648 : 46-52.
- [33] Rajesh, K. Girish, K. Mohd, S.A. and Ahmad, U. 2015. “Sono Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Using ZnO Nano-Aggregates.” *Journal of Alloys and Compounds*. 629 : 167-172.

- [34] Ridha, D. Mohamed, F.G. Giuseppina, C. Sara, M. Gatto, S. Valeria, O. Alessandro, D.M. and Claudia, L.B. 2014. "Photoactive TiO₂-montmorillonite composite for degradation of organic dyes in water." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 295 : 57-63.
- [35] Cheng, M. Song, W. Wanhong, M. Chuncheng, C. Zhao, J. Lin, J. and Zhu, H. 2008. "Catalytic Activity of Iron Species Interlayer Clays for Photo Degradation of Organic Dye under Visible Irradiation." *Applied Catalysis B: Environmental*. 77(3) : 355-363.

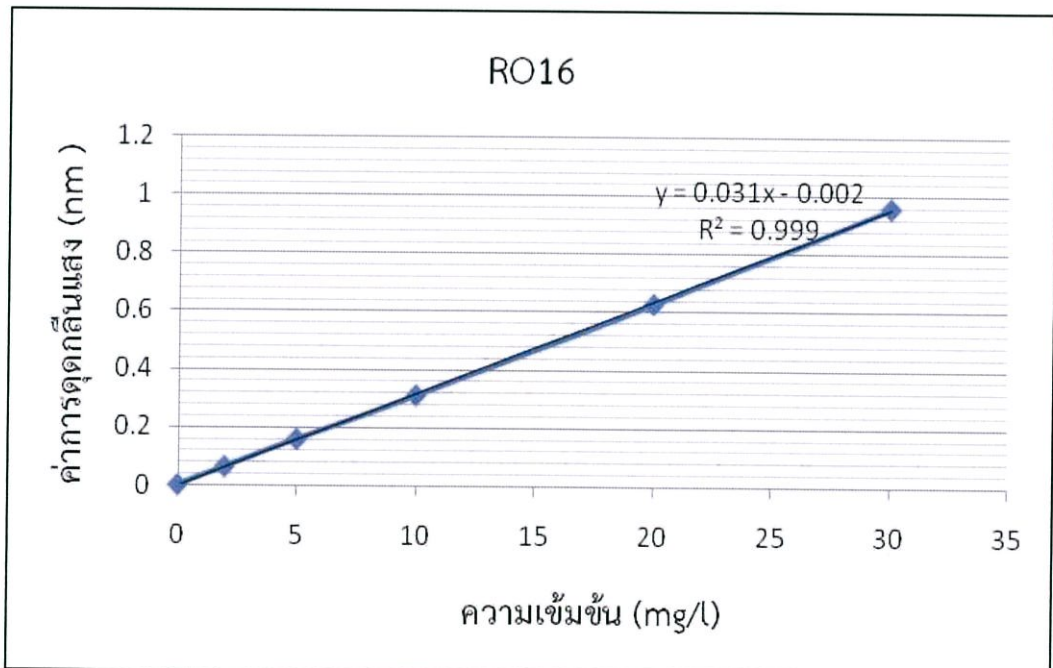
ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

เส้นกราฟมาตรฐานของสารละลายสีย้อม

ตารางที่ ก-1 ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายสีย้อม RO16 ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

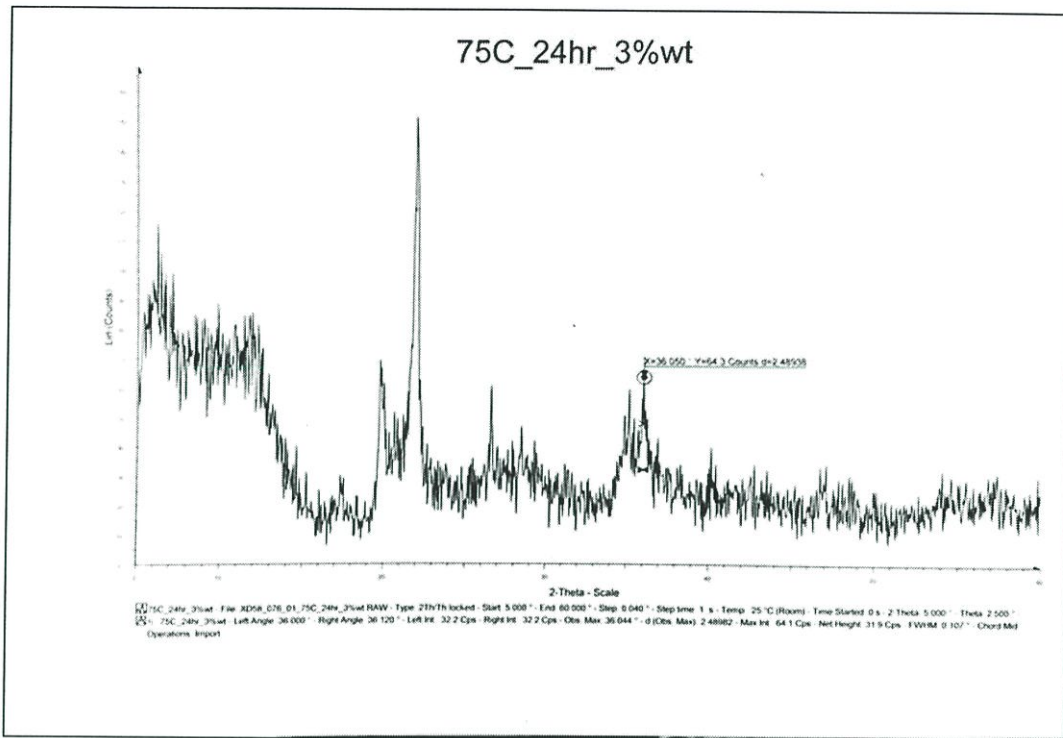
ความเข้มข้น (mg/l)	ค่าการดูดกลืนแสง (nm)
30	0.96
20	0.63
10	0.31
5	0.16
2	0.06



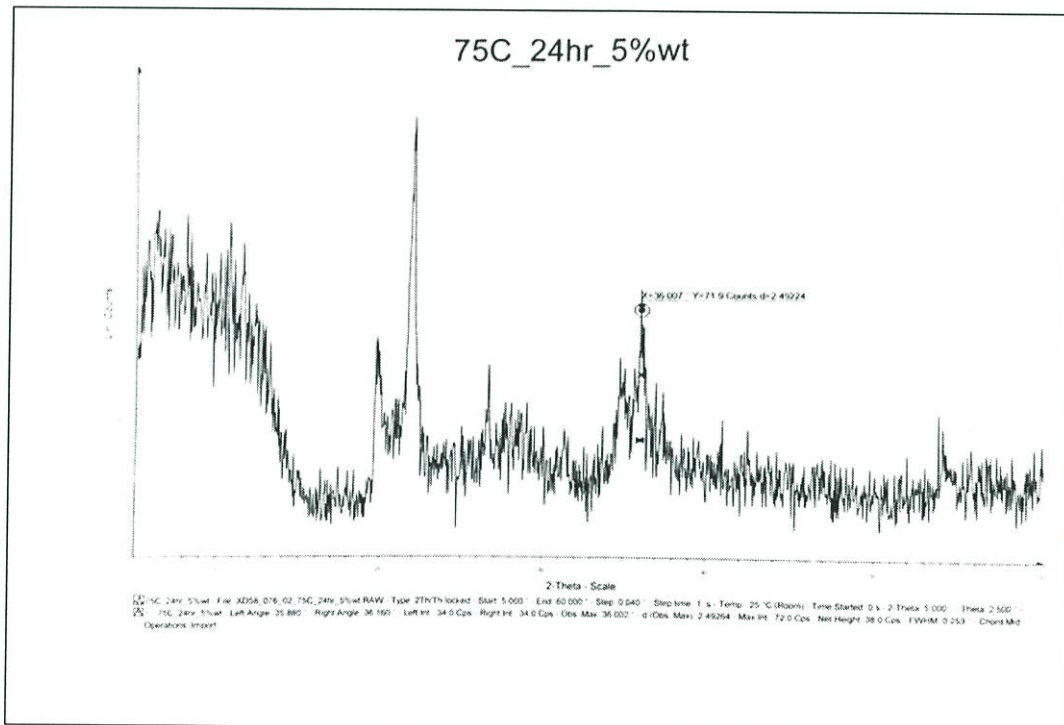
รูปที่ ก-1 เส้นกราฟมาตรฐานของสารละลายสีย้อม RO16

ภาคผนวก ข

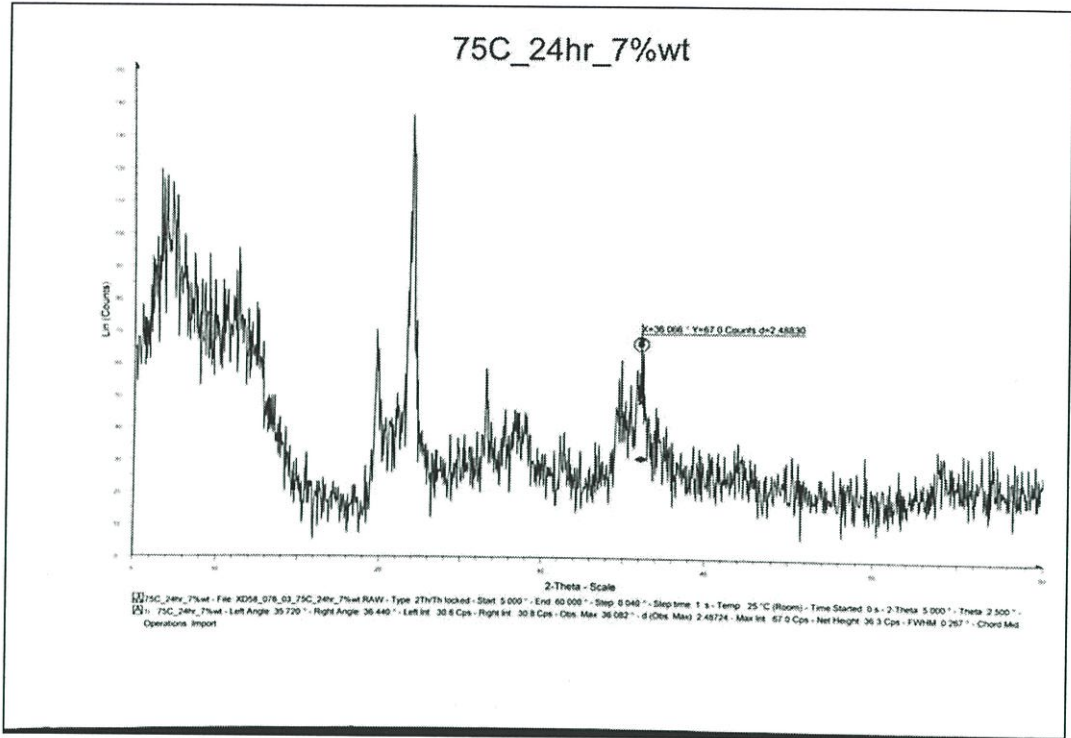
แผนภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ ZnO-MMT



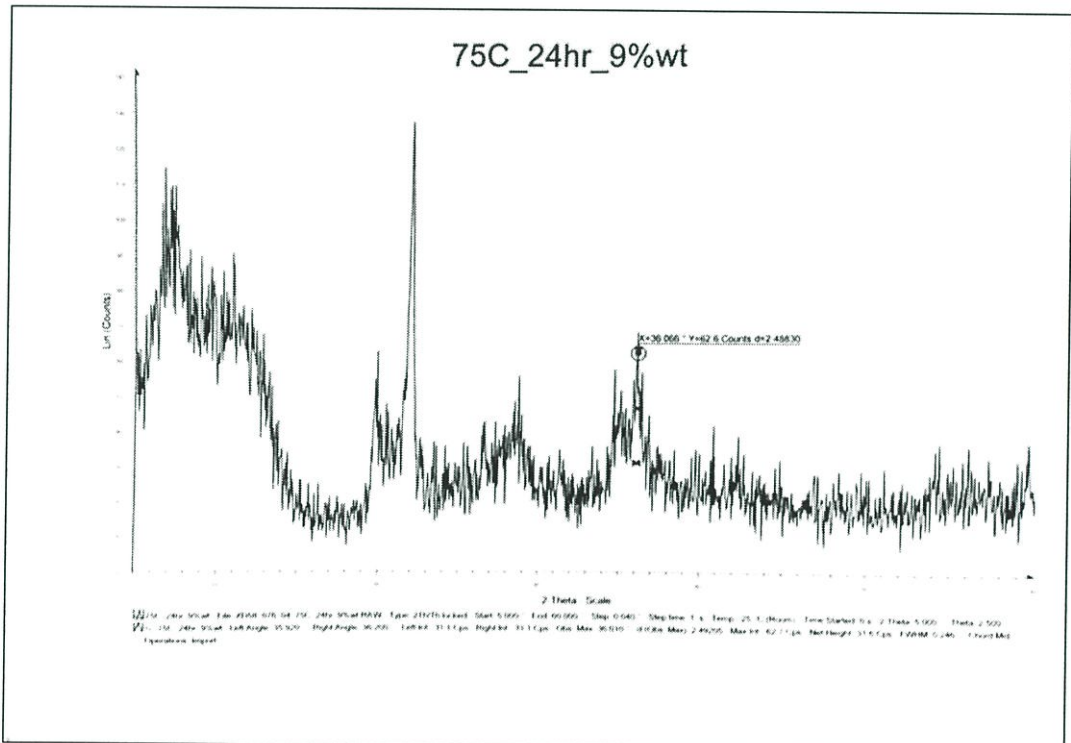
รูปที่ ข-1 แผนภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ 3-ZnO-MMT-75-24



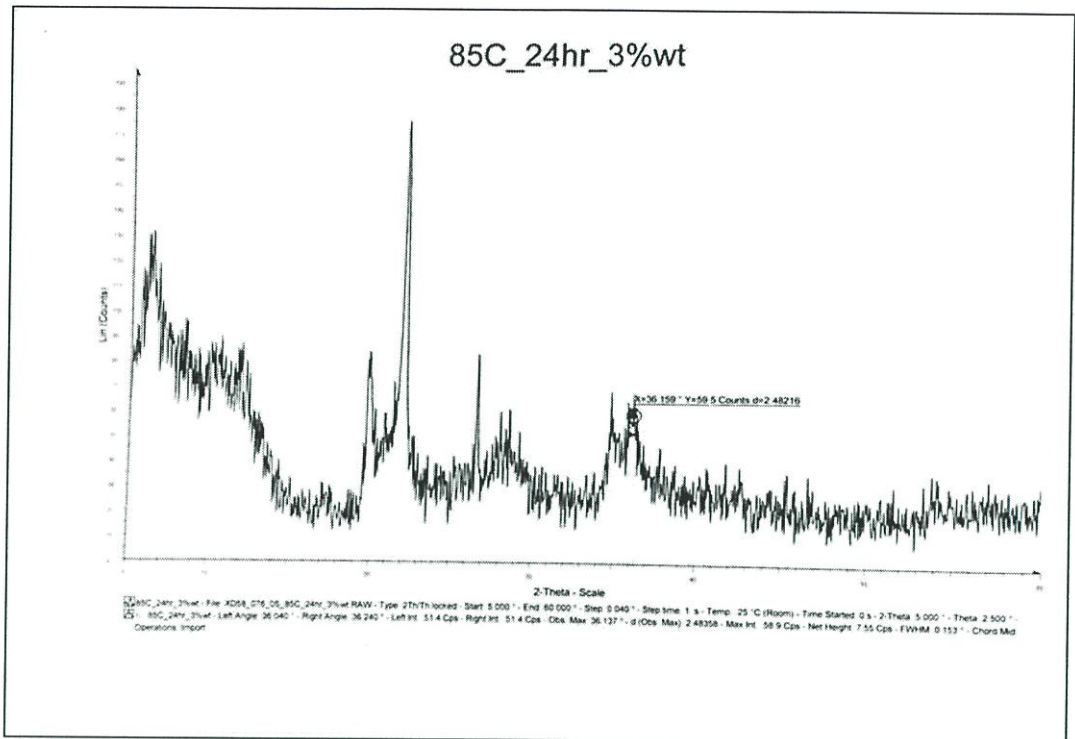
รูปที่ ข-2 แผนภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ 5-ZnO-MMT-75-24



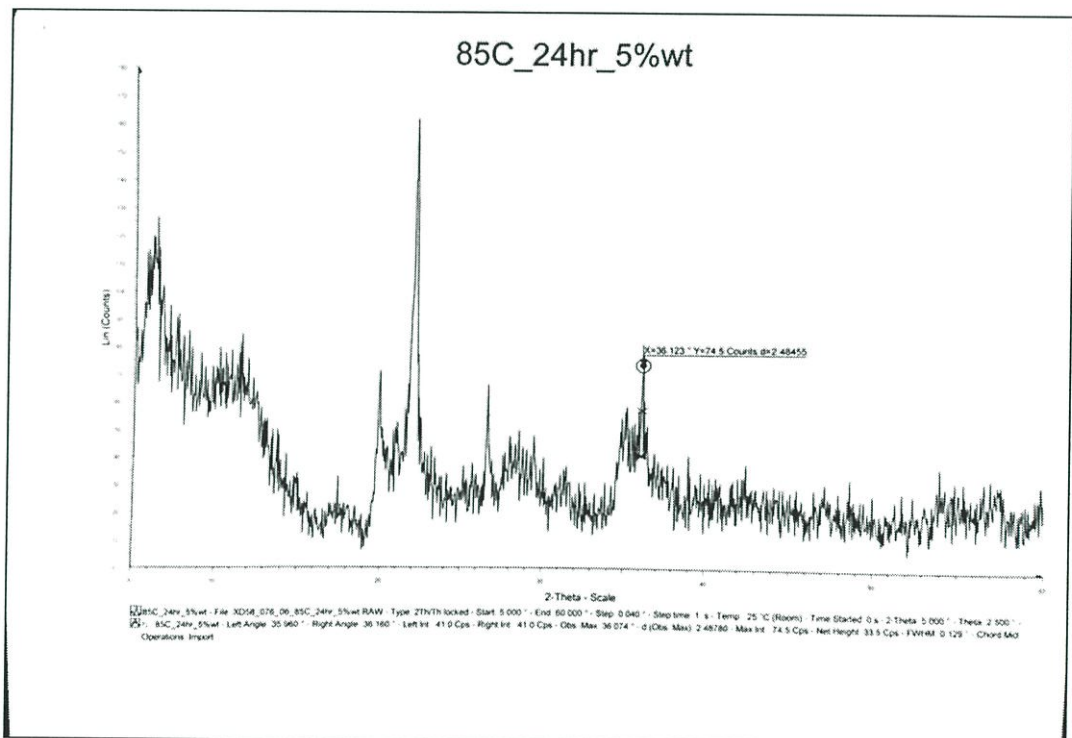
รูปที่ ข-3 แผนภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ 7-ZnO-MMT-75-24



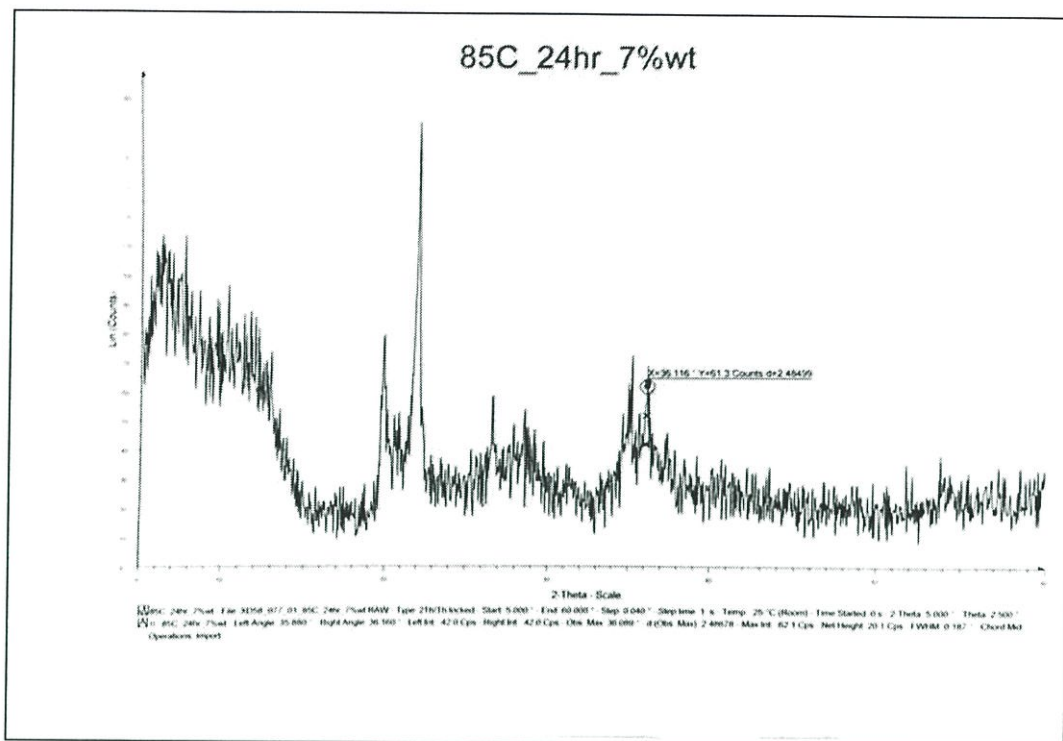
รูปที่ ข-4 แผนภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ 9-ZnO-MMT-75-24



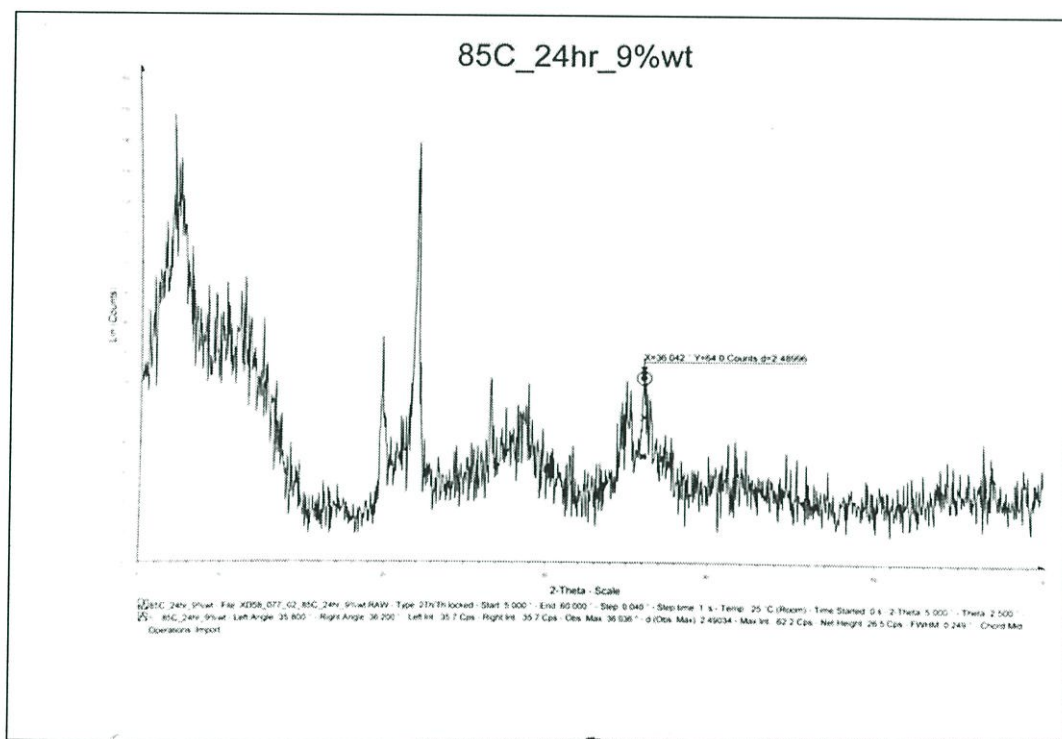
รูปที่ ข-5 แผนภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ 3-ZnO-MMT-85-24



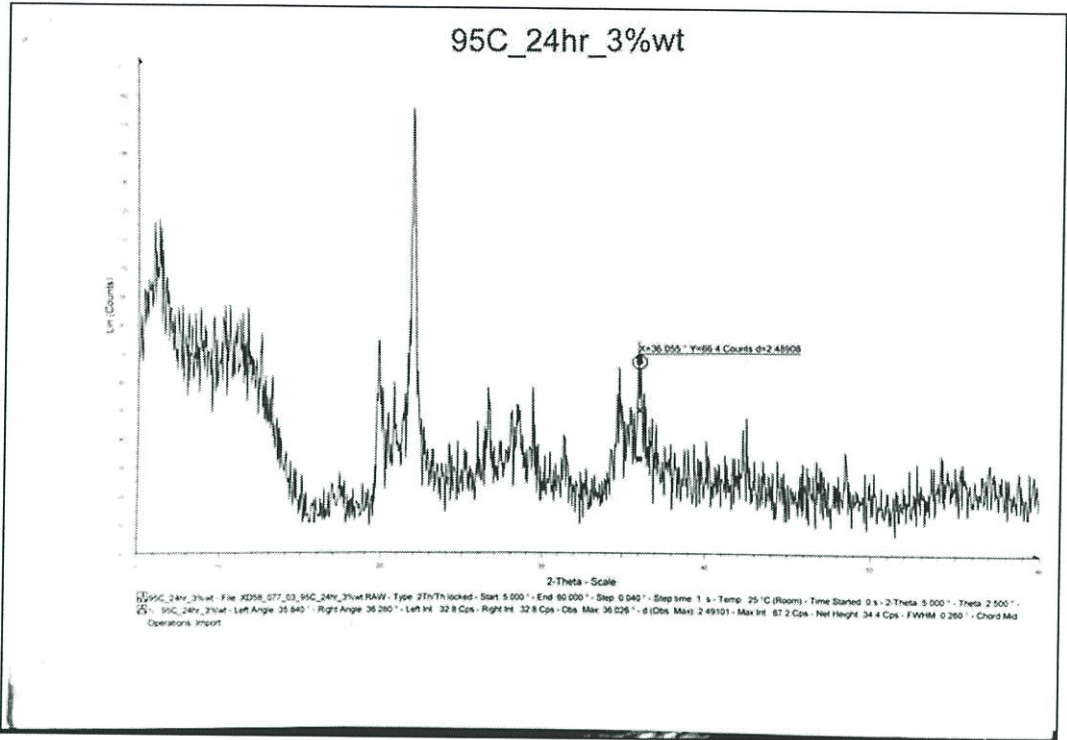
รูปที่ ข-6 แผนภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ 5-ZnO-MMT-85-24



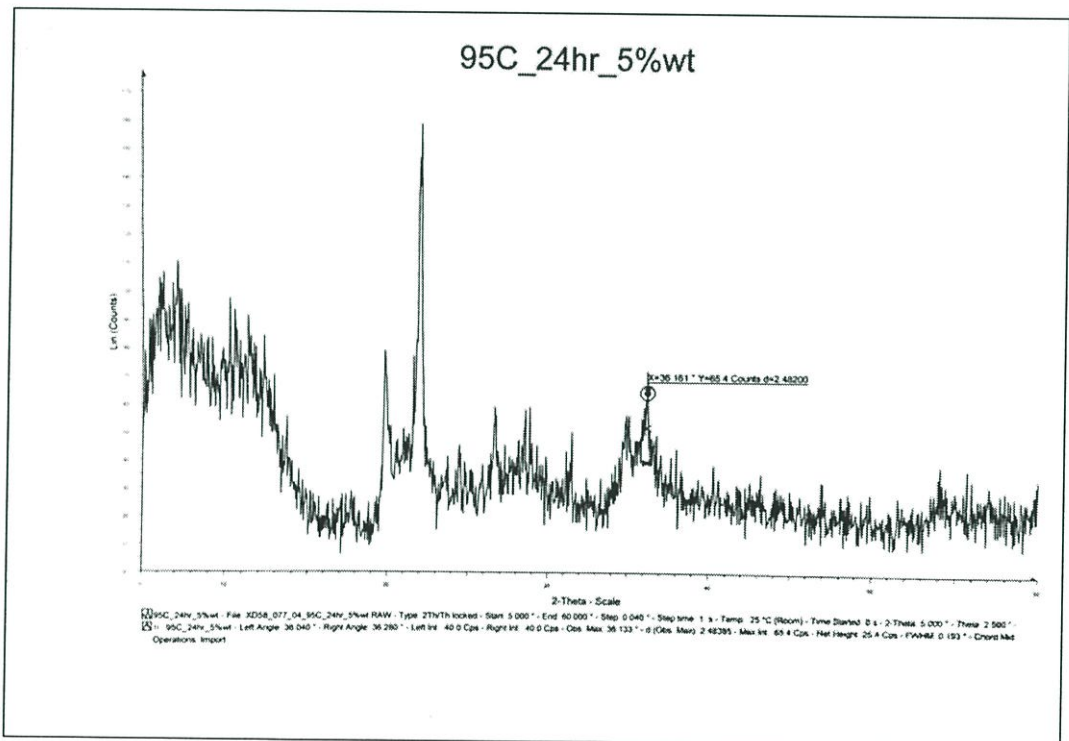
รูปที่ ข-7 แผนภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ 7-ZnO-MMT-85-24



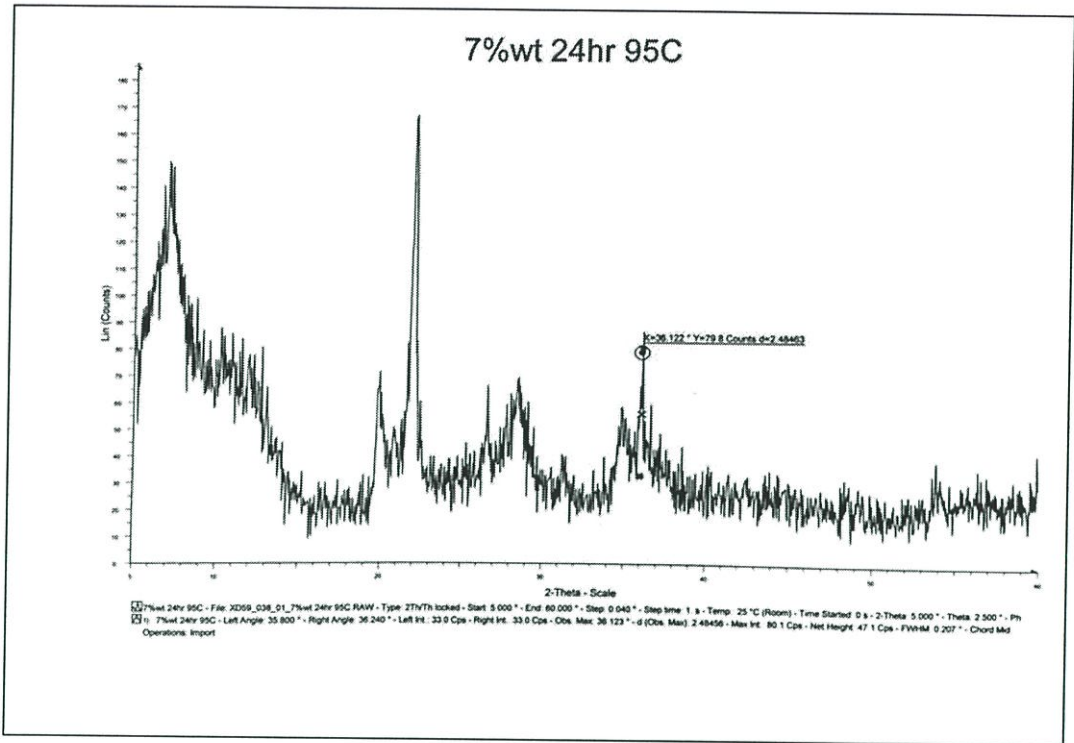
รูปที่ ข-8 แผนภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ 9-ZnO-MMT-85-24



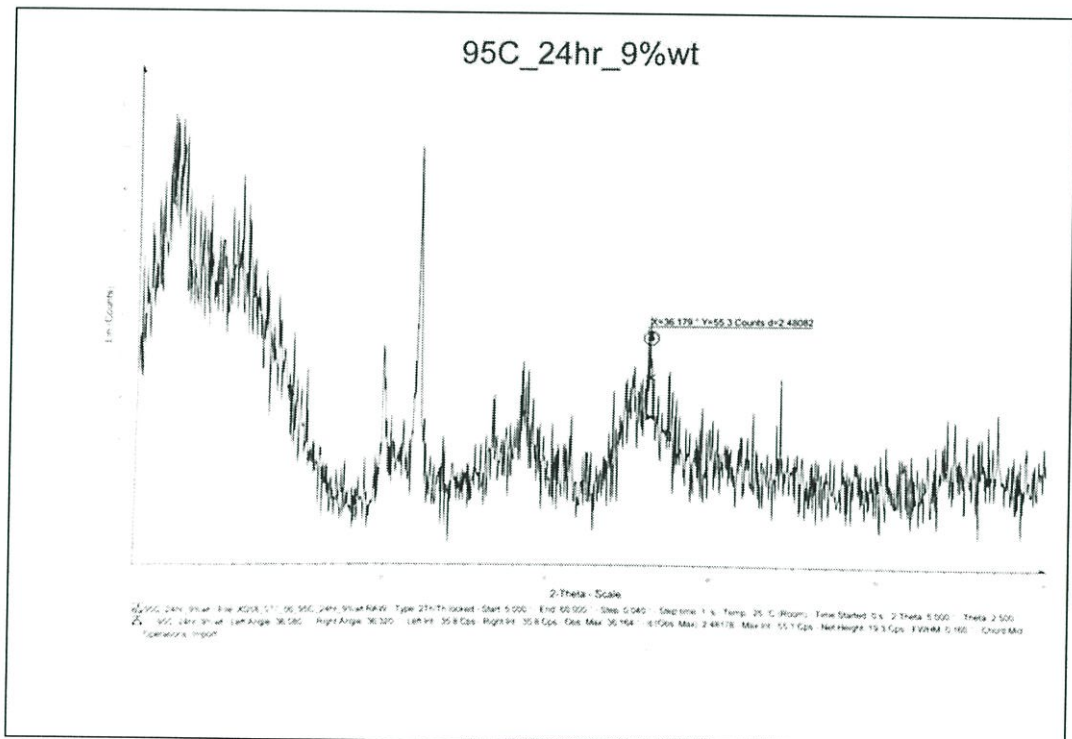
รูปที่ ข-9 แผนภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ 3-ZnO-MMT-95-24



รูปที่ ข-10 แผนภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ 5-ZnO-MMT-95-24



รูปที่ ข-11 แผนภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ 7-ZnO-MMT-95-24



รูปที่ ข-12 แผนภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ 9-ZnO-MMT-95-24