

การดัดแปรแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์เพื่อกำจัดสีย้อมจากน้ำเสีย: บทวิจารณ์

Modification of Montmorillonite Clay for Dye Removal from Wastewater:

A Review

จักรกฤษณ์ อัมพูช^{*1, 2}

¹คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อ.วารินชำราบ จ.อุบลราชธานี 34190
²ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านการจัดการสิ่งแวดล้อมและของเสียอันตราย มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี
อ.วารินชำราบ จ.อุบลราชธานี 34190

Chakkrit Umpuch^{*1, 2}

¹Faculty of Engineering, Ubonratchathani University, Warinchamrap, Ubonratchathani 34190

²National Center of Excellence for Environmental and Hazardous Waste Management,

Ubon Ratchathani University, Ubonratchathani 34190

Tel : 0-4535-3361 E-mail: enchakum@ubu.ac.th

บทคัดย่อ

แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์เป็นแร่ดินธรรมชาติที่นิยมนำมาใช้เป็นตัวดูดซับสีย้อมที่มีประจุบวกในน้ำเสีย เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีราคาถูกและมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง นอกจากนี้แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ยังสามารถนำมาดัดแปรเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อม ซึ่งสามารถแบ่งออกวิธีหลัก 4 วิธี ได้แก่ การดัดแปรด้วยสารลดแรงตึงผิว การดัดแปรด้วยไคโตซาน การดัดแปรด้วยการกระตุ้นด้วยกรด และการดัดแปรด้วยการสร้างเสาค้ำภายในโครงสร้าง เมื่อพิจารณาในแง่ของต้นทุนและความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติเป็นแร่ดินที่เหมาะสมสำหรับการกำจัดสีย้อมที่มีประจุบวก ขณะที่แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ดัดแปรด้วยไคโตซานเป็นแร่ดินที่เหมาะสมสำหรับการกำจัดสีย้อมที่มีประจุลบที่ปนเปื้อนในน้ำเสีย

คำหลัก การดูดซับ สีย้อม แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ที่ถูกดัดแปร น้ำเสีย

Abstract

Montmorillonite clay is a natural mineral which is commonly used for cationic dye removal in wastewater, because it is a low cost and high specific surface area material. In addition,

montmorillonite clay can be modified to enhance its adsorption efficiency which can be divided into 4 main methods such as surfactant modification, chitosan intercalation, acid activation, and pillaring modification. When considered in terms of cost and environmental friendliness, the pristine montmorillonite is appropriate for cationic dye removal while the chitosan modified montmorillonite is suitable for anionic dyes removal.

Keywords: Adsorption, dye, montmorillonite, modified montmorillonite, wastewater

1. บทนำ

แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ (Montmorillonite) เป็นแร่ดินธรรมชาติที่พบอยู่เป็นจำนวนมากในประเทศไทย เช่น จ.จันทบุรี จ.ปราจีนบุรี จ.ลำปาง จ.เลย จ.อุดรดิษฐ์ จ.นครสวรรค์ จ.ลพบุรี จ.กำแพงเพชร จ.สระบุรี จ.ฉะเชิงเทรา และ จ.อุตรธานี เป็นต้น แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์เป็นแร่ดินอุตสาหกรรมที่มีความสำคัญ มีการผลิตในเชิงพาณิชย์ เนื่องจากแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์สามารถใช้เป็นส่วนผสมในเนื้อกระดาษและยาง ใช้เป็นวัสดุพื้นฐานในการผลิตเครื่องสำอางค์และยา ใช้เป็นโคลนผงในการขุดเจาะ และใช้เป็นตัวเพิ่มความหนืดให้ของเหลว

เป็นต้น

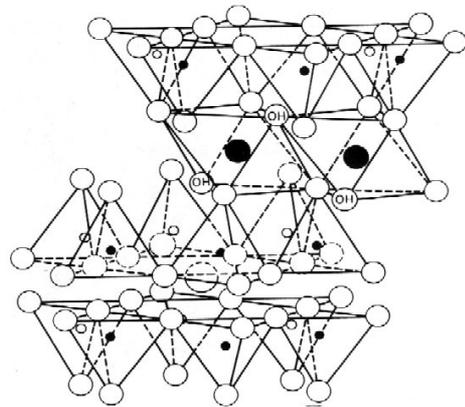
ในแง่ของสิ่งแวดล้อม แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์จะถูกใช้ในกระบวนการดูดซับ (adsorption) หรือการดูดติดผิว โดยทำหน้าที่เป็นตัวดูดซับ (adsorbent) สีย้อมที่ปนเปื้อนอยู่ในน้ำเสียหรือตัวถูกดูดซับ (adsorbate) ส่งผลให้ความเข้มข้นของสีย้อมในน้ำเสียลดลง แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์เป็นวัสดุธรรมชาติที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง มีประจุลบอยู่ในโครงสร้างและมีราคาถูก จึงทำให้สามารถดูดซับสีย้อมที่มีประจุบวกได้ดี แต่อย่างไรก็ตาม แร่ดินชนิดนี้มีปริมาณการดูดซับสีย้อมที่มีประจุลบน้อยมาก [1] นอกจากนี้ ได้มีงานวิจัยเป็นจำนวนมากได้ศึกษาวิธีการดัดแปรแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์เพื่อเพิ่มขีดความสามารถในการกำจัดสีย้อมที่มีประจุลบ เช่น การดัดแปรด้วยสารลดแรงตึงผิว การดัดแปรด้วยสารไบโอพอลิเมอร์ การกระตุ้นด้วยกรด และการสร้างเสาควาภายในโครงสร้างของแร่ดิน เป็นต้น ดังนั้นบทความนี้จึงทำการรวบรวมและนำเสนองานวิจัยต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับการกำจัดสีย้อมผ้าที่ปนเปื้อนอยู่ในน้ำเสียโดยใช้แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์และอนุพันธ์ของมัน

2. แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์และการดัดแปร

2.1 แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์

แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์เป็นแร่ดินในกลุ่มสมек-ไทต์ (smectile) โครงสร้างมีลักษณะเป็นแผ่นซ้อนกันเป็นชั้น ๆ โดยแต่ละชั้นจะมีช่องว่างกันอยู่ ดังแสดงไว้ในรูปที่ 1 ในแต่ละชั้นจะประกอบไปด้วยแผ่น 3 แผ่นซ้อนกัน ได้แก่ แผ่นซิลิกาที่มีรูปร่างของเซลล์หน่วย (unit cell) เป็นแบบทรงสี่หน้า (tetrahedral sheet) จำนวน 2 แผ่นประกบกับแผ่นอลูมินาที่มีรูปร่างของเซลล์หน่วยเป็นแบบทรงแปดหน้า (octahedral sheet) แทรกอยู่ตรงกลาง ในธรรมชาติไอออนอลูมิเนียม (Al^{3+}) สามารถเข้าไปแทนที่ไอออนซิลิกอน (Si^{4+}) ในแผ่นซิลิกาได้ และไอออนแมกนีเซียม (Mg^{2+}) และไอออนสังกะสี (Zn^{2+}) สามารถเข้าไปแทนที่ไอออนอลูมิเนียมในแผ่นอลูมินาได้ ขณะที่อะตอมของออกซิเจนที่อยู่รอบ ๆ ไอออนบวกเหล่านี้มีการจัดเรียงตัวกันแน่นและไม่สามารถขยับตัวได้ (rotation) ลักษณะเช่นนี้จะทำให้มีประจุลบเกิดขึ้นหลังจากเกิดการแทนที่ดังกล่าว เมื่อเกิดการแทนที่มากขึ้นเรื่อย ๆ ประจุลบจะมีอำนาจสูงขึ้นและจะส่งผลให้ชั้น

แต่ละชั้นเกิดแรงผลักระหว่างกัน เกิดเป็นช่องว่างระหว่างชั้นขึ้น (basal spacing) ในธรรมชาติจะเกิดการดูดประจุในแร่ดินเกิดขึ้นเอง โดยจะมีไอออนบวกของโลหะ เช่น ไอออนของโซเดียม (Na^+) ไอออนของแคลเซียม (Ca^{2+}) และน้ำ [2] มาแทรกอยู่ในช่องว่างระหว่างชั้นของแร่ดิน เพื่อให้เกิดการดูดประจุลบของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ให้เป็นกลางทางไฟฟ้า ช่องว่างระหว่างชั้นนี้สามารถขยายตัวได้เมื่อแร่ดินละลายอยู่ในน้ำ [1]



รูปที่ 1 โครงสร้างของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ วงกลมโปร่งขนาดใหญ่ คือ โปแทสเซียม วงกลมโปร่งขนาดกลาง คือ ออกซิเจน วงกลมโปร่งขนาดเล็ก คือ ซิลิกอน วงกลมทึบขนาดใหญ่ คือ อลูมิเนียม วงกลมทึบขนาดเล็ก คือ ซิลิกอนที่ถูกแทนที่ด้วยอลูมิเนียม วงกลมโปร่งที่มี OH อยู่ตรงกลาง คือ ไฮดรอกซิล [3]

การที่แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์สามารถดูดซับสีย้อมที่มีประจุบวกได้ดีนั้น เนื่องมาจากการเกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างประจุ (electrostatic attraction) ได้แก่ แรงยึดเหนี่ยวระหว่างประจุลบของแร่ดินกับประจุบวกของสีย้อม ตัวอย่างเช่น แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์มีปริมาณการดูดซับสีเมทิลีนบลู (Methylene Blue) แบบชั้นเดียวสูงสุด (monolayer adsorption capacity) เท่ากับ 332.6 mg/g [4] แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์มีปริมาณในการดูดซับสีโรดามีนบี (Rhodamin B) แบบชั้นเดียวสูงสุด เท่ากับ 42.19 mg/g [5] เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตาม แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์มีปริมาณการดูดซับสีย้อมที่มีประจุลบน้อยมาก ตัวอย่าง เช่น สีเมทิลออเรนจ์ (Methyl Orange) เป็นต้น ทั้งนี้เนื่องจากการเกิดแรงผลักระหว่างประจุลบของสีเมทิลออเรนจ์กับประจุลบของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์

ปัจจัยต่าง ๆ ที่มีอิทธิพลต่อปริมาณการดูดซับสี่ย้อมที่มีประจุบวกของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ ได้แก่ ปัจจัยแรก ชนิดของสีย้อม เนื่องจากสีย้อมแต่ละชนิดจะมีขนาดโมเลกุลที่ต่างกัน เช่น การดูดซับสีเบสิคกรีน 5 (Basic Green 5) เปรียบเทียบกับสีเบสิคไวโอเล็ต (Basic Violet 10) ด้วยแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ พบว่า ปริมาณการดูดซับสีเบสิคกรีน 5 มีค่ามากกว่าปริมาณการดูดซับสีเบสิคไวโอเล็ต เนื่องจากสีเบสิคกรีน 5 มีขนาดโมเลกุลเล็กกว่าสีเบสิคไวโอเล็ต สีเบสิคกรีน 5 จึงสามารถถ่ายโอนมวลเข้าไปในรูพรุนภายในของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ได้มากกว่า [6]

ปัจจัยที่ 2 ค่าพีเอชของน้ำเสีย ปริมาณการดูดซับของสีย้อมที่มีประจุบวกจะเพิ่มขึ้นเมื่อค่าพีเอชของน้ำเสียนั้นมีค่าลดลง เช่น ปริมาณการดูดซับสีเมทิลลีนบลูจะลดลงจาก 292.15 mg/g ไปเป็น 235.78 mg/g เมื่อค่าพีเอชลดลงจาก 11 ไปเป็น 3 [7] ลักษณะเช่นนี้เนื่องมาจากที่สภาวะที่มีค่าพีเอชของน้ำเสียต่ำจะมีปริมาณของโปรตอน (H^+) ในน้ำมาก โปรตอนเหล่านี้จะเข้าไปแข่งขันกับสีย้อมที่มีประจุบวกในการยึดจับกับประจุลบบนพื้นผิวของแร่ดิน ทำให้ปริมาณการดูดซับมีค่าน้อย แต่ที่ค่าพีเอชของน้ำเสียสูง ๆ น้ำจะแตกตัวไปอยู่ในรูปของไฮดรอกไซด์ (OH^-) มากขึ้นหรือมีจำนวนโปรตอนในน้ำที่แย่งจับกับประจุลบของแร่ดินน้อยลง ทำให้ประจุลบบนพื้นผิวของแร่ดินเหลือเพิ่มมากขึ้น จึงทำให้สีย้อมที่มีประจุบวกสามารถเข้าไปยึดจับกับพื้นผิวของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ได้มากขึ้น

ปัจจัยที่ 3 อุณหภูมิ ปริมาณการดูดซับสีย้อมจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น เช่น ปริมาณการดูดซับของสีเมทิลลีนบลูจะเพิ่มขึ้นจาก 245 mg/g ไปเป็น 300 mg/g เมื่ออุณหภูมิในการดูดซับเพิ่มขึ้นจาก 35°C ไปเป็น 60°C [7] เป็นต้น ทั้งนี้เนื่องจากเหตุผล 2 ประการ ได้แก่ ประการแรก อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้อัตราการถ่ายโอนมวลของสีย้อมผ่านชั้นขอบเขต (boundary layer) และเคลื่อนที่เข้าไปภายในรูพรุนของตัวดูดซับเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากความหนืดของสารละลายมีค่าลดลง ประการที่ 2 การเพิ่มอุณหภูมิจะไปเพิ่มค่าคงที่สมดุลของการดูดซับทำให้ปริมาณการดูดซับเพิ่มสูงขึ้น นอกจากนี้มีการรายงานเหตุผลเพิ่มเติม ได้แก่ การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิจะทำให้โครงสร้างของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ขยายตัวส่งผลให้สีย้อมสามารถซึมผ่านเข้าไปภายในชั้นโครงสร้างได้มากขึ้น [7]

ปัจจัยที่ 4 เวลาในการสัมผัส ปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นเมื่อระยะเวลาในการสัมผัสเพิ่มขึ้น และปริมาณการดูดซับเริ่มคงที่เมื่อเข้าสู่ภาวะสมดุล ขั้นตอนในการดูดซับสามารถแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน ซึ่งแต่ละขั้นตอนมีอัตราการดูดซับไม่เท่ากัน ได้แก่ ขั้นตอนแรก การถ่ายโอนมวลของสีย้อมผ่านชั้นขอบเขตที่ห่อหุ้มตัวดูดซับอยู่ ขั้นตอนที่ 2 ขั้นตอนของการสร้างแรงยึดเหนี่ยวทางเคมีระหว่างประจุบวกของสีย้อมและประจุลบที่อยู่บนพื้นผิวของตัวดูดซับ และขั้นตอนสุดท้ายการถ่ายโอนมวลเข้าไปภายในรูพรุนของตัวดูดซับ ในงานวิจัยส่วนใหญ่ [5 - 7] รายงานว่า ขั้นตอนที่เป็นขั้นกำหนดอัตรา (เกิดขึ้นช้าที่สุด) เป็นขั้นตอนที่สองซึ่งเป็นอัตราการสร้างพันธะเคมีที่พื้นผิวของตัวดูดซับ นอกจากนี้ระยะเวลาในการสัมผัสขึ้นอยู่กับอัตราเร็วในการกวนผสม ปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราการกวนผสมเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากการกวนผสมไปลดความหนาของชั้นขอบเขตที่ห่อหุ้มแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ให้บางลง ลักษณะเช่นนี้ช่วยเพิ่มความสามารถในการถ่ายโอนมวลของสีย้อมเข้ายึดติดบนผิวแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ได้เร็วขึ้น อย่างไรก็ตามอัตราอัตราการกวนผสมช่วยเพิ่มอัตราเร็วในการดูดซับเท่านั้น แต่ไม่ส่งผลต่อปริมาณการดูดซับสีย้อมที่สมดุล เนื่องจากปริมาณการดูดซับที่ภาวะสมดุลจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิเท่านั้น

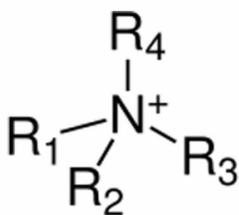
ปัจจัยที่ 5 ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมในน้ำเสีย ปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมที่เพิ่มขึ้น จนกระทั่งถึงความเข้มข้นเริ่มต้นค่าหนึ่ง ปริมาณการดูดซับเริ่มคงที่เนื่องจากตัวดูดซับอิ่มตัวแล้ว นอกจากนี้การศึกษอิทธิพลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมส่วนใหญ่นิยมศึกษาในรูปแบบของไอโซเทอมซึ่งเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดซับ (mg/g) กับความเข้มข้นของสีย้อมที่สมดุล (mg/L) ซึ่งสามารถใช้ทำนายพฤติกรรมของการดูดซับได้ ไอโซเทอมที่นิยมศึกษา ได้แก่ ไอโซเทอมแบบแลงเมียร์ (Langmuir Isotherm) ซึ่งเป็นไอโซเทอมที่ระบุพฤติกรรมของการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer) และไอโซเทอมแบบฟรุนดลิช (Freundlich Isotherm) ซึ่งเป็นไอโซเทอมที่ระบุพฤติกรรมของการดูดซับแบบหลายชั้น (multilayer) เป็นต้น

แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติเป็นตัวดูดซับที่มีความสามารถในการดูดซับสีย้อมที่มีประจุลบน้อยมาก เนื่องจากอิทธิพลของแรงยึดเหนี่ยวระหว่างประจุ ปัจจัยที่

มีผลต่อปริมาณการดูดซับสีย้อมของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ ได้แก่ ชนิดของสีย้อม ค่าพีเอชของน้ำเสีย อุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับ ระยะเวลาในการสัมผัส และความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมในน้ำเสีย

2.2 การดัดแปรด้วยสารลดแรงตึงผิว

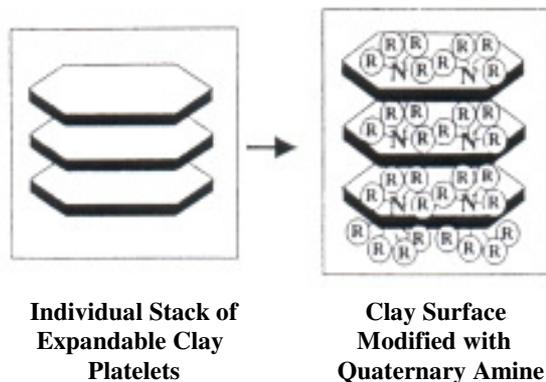
สารลดแรงตึงผิว (surfactant) เป็นสารประกอบที่ทำให้แรงตึงผิวของของเหลวลดลง โมเลกุลมีรูปร่างเป็นโซ่ยาว โดยมีปลายด้านหนึ่งประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันที่มีไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity) และมีปลายอีกด้านหนึ่งประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำ (hydrophilicity) สารลดแรงตึงผิวที่นิยมใช้ดัดแปรสมบัติของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์เป็นสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบวก เช่น สาร QACs (Quaternary Ammonium Compounds) ซึ่งโครงสร้างประกอบด้วยหมู่ NR_4^+ โดย R คือหมู่แอลคิล (Alkyl Groups) หรือหมู่อาริล (Aryl Groups) ประจุบวกภายในโมเลกุลเป็นประจุบวกถาวร (Permanently charge) ที่ไม่ขึ้นต่อค่าพีเอชของสารละลาย ลักษณะโครงสร้างของสารลดแรงตึงผิว QACs แสดงไว้ในรูปที่ 2 ตัวอย่างของสารลดแรงตึงผิว QACs ที่ใช้ในการดัดแปรแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ ได้แก่ สาร TMA (Trimethyl Ammonium Bromide) สาร TDMA-Br (Tetradecyltrimethyl Ammonium Bromide) สาร HDTMA-Br (Hexadecyltrimethyl Ammonium Bromide) สาร BDHDM-Br (Benzyl dimethyl hexadecyl Ammonium Bromide) [4] และสาร OTA-Br (Octadecyl Trimethyl Ammonium Bromide) [8] เป็นต้น สาร QACs เหล่านี้จะมีความยาวของโซ่คาร์บอนที่แตกต่างกัน แต่มีหมู่ฟังก์ชัน NR_4^+ ที่มีประจุบวกเหมือนกัน



รูปที่ 2 ลักษณะโครงสร้างของสาร QACs โดย R_1 , R_2 , R_3 และ R_4 แทนหมู่แอลคิล หรือหมู่อาริล ซึ่ง R_1 , R_2 , R_3 และ R_4 อาจจะเหมือนกันหรือแตกต่างกันก็ได้ [9]

การดัดแปรแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ด้วยสาร QACs เกิดขึ้นเนื่องจากการแลกเปลี่ยนประจุบวก (ion

exchange) ระหว่างไอออนบวกของสาร QACs กับไอออนบวกของโลหะที่อยู่ในช่องว่างระหว่างชั้นของแร่ดิน ส่งผลให้แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์มีช่องว่างระหว่างชั้นกว้างขึ้น เช่น การดัดแปรแร่ดินด้วยสาร TDMA-Br เป็นแร่ดิน 200% TDMA-clay (แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ที่ถูกดัดแปรด้วยสาร TDMA-Br ที่มีปริมาณการแลกเปลี่ยนประจุบวก 200% CEC (Cationic Exchange Capacity)) ทำให้ช่องว่างระหว่างชั้นของแร่ดินกว้างขึ้นจากเดิม 13.14 \AA เป็น 21.33 \AA แต่อย่างไรก็ตามพื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าลดลงจาก $49.5 \text{ m}^2/\text{g}$ เป็น $7.1 \text{ m}^2/\text{g}$ การลดลงที่เกิดขึ้นเนื่องมาจากโมเลกุลขนาดใหญ่ของสาร TDMA-Br จะเข้าไปปกคลุมพื้นผิวภายนอกและบดบังรูพรุนขนาดเล็กของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของแร่ดินมีค่าลดลง [10] นอกจากนี้ คุณสมบัติของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์จะเกิดการเปลี่ยนแปลงจากที่มีคุณสมบัติชอบน้ำ กลายเป็นคุณสมบัติที่ไม่ชอบน้ำ หรือมีคุณสมบัติที่ชอบสารอินทรีย์ (organophilicity) ดังแสดงในรูปที่ 3 แร่ดินที่ถูกดัดแปรแล้วจะถูกเรียกว่า "Organo clay"



รูปที่ 3 การเปลี่ยนแปลงลักษณะโครงสร้างของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ก่อนและหลังการดัดแปรด้วยสารลดแรงตึงผิวประเภท QACs [11]

Organo-clay เป็นแร่ดินที่มีประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมที่มีประจุลบเมื่อเปรียบเทียบกับแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติ ตัวอย่างเช่น แร่ดิน 200%CEC TDMA-Clay มีปริมาณการดูดซับสีเมทิลออเรนจ์ ได้เท่ากับ 138.89 mg/g ขณะที่แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติมีปริมาณการดูดซับสีเมทิลออเรนจ์น้อยมาก [9] แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ที่ถูกดัดแปรด้วยสาร OTA-Br

จะมีปริมาณการดูดซับสีเอสิตรเจดจี (Acid Red G) แบบชั้นเดียวสูงสุดเท่ากับ 3.371×10^{-4} mol/g (30 °C) 3.371×10^{-4} mg/g (40°C) และ 3.371×10^{-4} mg/g (50°C) [8] แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ที่ถูกดัดแปรด้วยสาร OTAB (Octyltrimethyl Ammonium Bromide) มีปริมาณการดูดซับสีคองโกเรด (Congo Red) แบบชั้นเดียวสูงสุดเท่ากับ 350 mol/g (30°C) , 377 mg/g (40°C) และ 399 mg/g (50°C) [12] การที่ปริมาณการดูดซับมีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องมาจากไอออนบวกของสาร QACs จะเข้าไปยึดจับกับประจุลบถาวรของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ส่งผลให้แรงผลักรวมกันของประจุลบบนแร่ดินลดลงและสีย้อมที่มีองค์ประกอบเป็นสารอินทรีย์จะเข้าไปยึดจับกับสาร QACs ที่เคลือบไว้บนแร่ดินด้วยแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลหรือแรงแวนเดอร์วาล (van der Waals force) นอกจากนี้ ได้มีการพัฒนาการดัดแปรแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ด้วยของผสมที่มีทั้งสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบวกและประจุลบผสมกัน เช่น การดัดแปรแร่ดินด้วยของผสมของระหว่างสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบวก CTMAB (Cetyltrimethyl Ammonium Bromine) และสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุลบ SSTA (Sodium Stearate) เพื่อดูดซับสีเมทิลออเรนจ์ พบว่า ปริมาณการดูดซับแบบชั้นเดียวสูงสุดของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ แร่ดิน CTMAB-Clay แร่ดิน 10SSTA-Clay และแร่ดิน CTMAB/10SSTA-Clay มีค่าเท่ากับ 24.00 128.21 42.73 และ 149.25 mg/g ตามลำดับ การที่แร่ดิน CTMAB/10SSTA-clay มีปริมาณการดูดซับแบบชั้นเดียวสูงที่สุด เนื่องจากมีปริมาณของอะตอมคาร์บอนและช่องว่างระหว่างชั้นดินเพิ่มขึ้นสูงที่สุด [13]

อย่างไรก็ตาม ปริมาณการดูดซับสีย้อมที่มีประจุบวกของแร่ดิน Organo-clay มีปริมาณน้อยกว่าแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติ ได้มีการรายงานว่าแร่ดินที่ถูกดัดแปรด้วยสาร TDMA-Br จะมีปริมาณการดูดซับสีเมทิลลีนบลูลดลง เช่น ปริมาณการดูดซับสีเมทิลลีนบลูลมีค่าลดลงจาก 322.6 mg/g ไปเป็น 217.4 mg/g เมื่อทำการดูดซับด้วยแร่ดิน TDMA-Clay [9] ทั้งนี้เนื่องมาจากประจุลบถาวรบนพื้นผิวของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์จะถูกยึดจับกับไอออนบวกของสารลดแรงตึงผิว ทำให้อำนาจของประจุลบบนแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ลดลง นอกจากนี้ การลดลงของปริมาณการดูดซับสีเมทิลลีนบลูลจะขึ้นอยู่กับจำนวนอะตอมคาร์บอนของสาร QACs เช่น

ประสิทธิภาพของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ที่ถูกดัดแปรด้วยสาร HDTMA-Br สาร TDMA-Br และสาร BDHDMA-Br จะทำให้ปริมาณการดูดซับสีเมทิลลีนบลูลเรียงลำดับจากมากไปน้อยเป็นดังนี้ HDTMA-Clay > TDMA-Clay > BDHDMA-Clay ซึ่งให้เห็นว่า การดัดแปรแร่ดินด้วยสาร QACs ที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนมากจะส่งผลให้มีปริมาณการดูดซับสีย้อมที่มีประจุบวกลดลงมากตามไปด้วย [14]

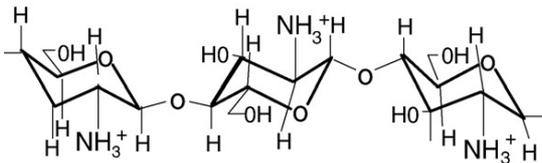
การดัดแปรแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ด้วยสารลดแรงตึงผิวกลายเป็น Organo-clay นั้น จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมที่มีประจุลบ แต่จะทำให้ปริมาณการดูดซับสีย้อมที่มีประจุบวกลดลง การดัดแปรแร่ดินด้วยสารลดแรงตึงผิวที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนมากกว่าจะส่งผลให้มีปริมาณการดูดซับสีย้อมที่มีประจุบวกลดลงมากกว่า

2.3 การดัดแปรแร่ดินด้วยไคโตซาน

ไคโตซานเป็นไบโอโพลิเมอร์ธรรมชาติชนิดหนึ่งที่มีองค์ประกอบหลักเป็นสารดีอะซีทิลกลูโคซามีน (D-Acetylglucosamine) ซึ่งมีคุณสมบัติไม่ละลายน้ำ ไคโตซานเกิดจากปฏิกิริยาดีอะซีทิลเลชัน (Deacetylation) ของไคติน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาการกำจัดหมู่อะซีทิล (Acetyl Group) ของไคตินออกไป ทำให้โมเลกุลเดี่ยวของไคตินที่เคยเป็นเอ็น-อะซีทิลกลูโคซามีน (N-Acetylglucosamine) กลายเป็นกลูโคซามีน (Glucosamine) และสามารถเกิดการพอลิเมอไรเซชัน (polymerization) กลายเป็นไบโอ-พอลิเมอไรต์ [15] ลักษณะโครงสร้างของไคโตซาน แสดงไว้ในรูปที่ 4 ไคโตซานพบได้ในธรรมชาติ โดยเป็นองค์ประกอบอยู่ในเปลือกนอกของสัตว์พวกกุ้ง ปู แมลง และเชื้อรา ซึ่งเป็นวัสดุชีวภาพ (biomaterials) ย่อยสลายตามธรรมชาติ มีความปลอดภัยในการนำมาใช้กับมนุษย์ ไม่เกิดผลเสียและปลอดภัยต่อสิ่งแวดล้อม ไม่เกิดการแพ้ไม่ไวไฟและไม่เป็นพิษ (non-phytoxic) ต่อพืชและสัตว์ในแง่ทางเศรษฐกิจ ไคโตซานเป็นอนุพันธ์ชนิดหนึ่งของไคตินซึ่งเป็นวัสดุที่มีราคาถูก เนื่องจากไคตินเป็นวัสดุธรรมชาติที่มีมากที่สุดเป็นอันดับสองรองจากเซลลูโลส

ไคโตซานเป็นตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนที่มีประจุบวก เช่น ไอออนบวกของทองแดง [16] และไอออนลบของสีย้อม เช่น สีรีเอคทีฟ [17] เนื่องจากโมเลกุลของไคโตซานมีหมู่เอมีโน (-NH₂) และ

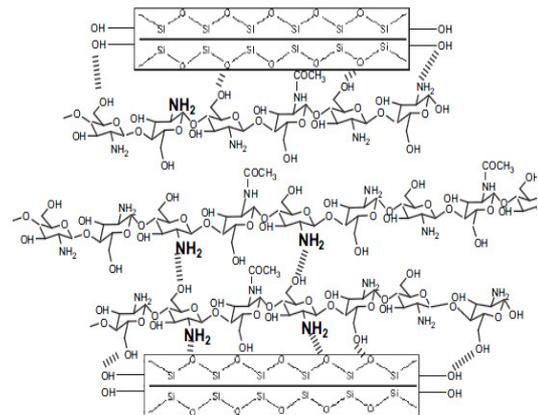
หมู่ไฮดรอกซิล (-OH) อยู่บนโซ่พอลิเมอร์ทำหน้าที่ยึดเกาะหรือมีการยึดเหนี่ยวด้วยแรงทางเคมี ดังแสดงไว้ในรูปที่ 4 คุณสมบัติทางไฟฟ้าและประสิทธิภาพของการดูดซับจะขึ้นอยู่กับ การรับโปรตอนของหมู่อะมิโนกลายเป็นประจุบวกของหมู่อะมิโน ($-NH_3^+$) ซึ่งค่า pKa เท่ากับ 6.3 ซึ่งจะขึ้นอยู่กับระดับความเป็นกรด-ด่าง [18] ถึงแม้ว่าไคโตซานจะแสดงความสามารถในการดูดซับได้ดี แต่ไคโตซานยังมีข้อด้อยบางประการ ได้แก่ ไคโตซานจะเกิดการบวมหรือพองตัวมาก (highly swollen) เมื่อละลายอยู่ในน้ำ มีความถ่วงจำเพาะต่ำ จึงอาจจะนำมาซึ่งความไม่สะดวกในการใช้งาน เพื่อให้ง่ายต่อการใช้งานในการทดลองการดูดซับ ซึ่งสามารถปรับปรุงได้โดยการนำไคโตซานไปตรึงหรือเคลือบไว้บนพื้นผิวของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์



รูปที่ 4 โครงสร้างโมเลกุลของไคโตซาน [15]

การดัดแปรแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ด้วยไคโตซานจะเกิดขึ้นเนื่องจากการแลกเปลี่ยนประจุระหว่างไอออนบวกของโลหะ เช่น โซเดียมไอออน (Na^+) และ (Ca^{2+}) ที่อยู่ในช่องว่างระหว่างชั้นของแร่ดินกับประจุบวกของหมู่อะมิโน ของสารไคโตซาน มีการรายงานว่ ไคโตซานมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุบวกกับไอออนบวกที่อยู่ในช่องว่างระหว่างชั้นของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์สูงถึง 180% CEC [19] นอกจากนี้ การยึดเหนี่ยวของไคโตซานบนพื้นผิวของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์เนื่องมาจากไคโตซาน 1 โมเลกุลจะประกอบไปด้วยหมู่ อะมิโน 1 หมู่และหมู่ไฮดรอกซิล 2 หมู่ หมู่ฟังก์ชันเหล่านี้สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับหมู่ไฮดรอกซิลในแผ่นซิลิเกตของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ได้ จึงทำให้ไคโตซานยึดเกาะบนแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ด้วยแรงยึดเหนี่ยวที่แข็งแรง ดังแสดงในรูปที่ 5 โดยทั่วไป การแทนที่ของหมู่อะมิโนของไคโตซานบนแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์สามารถศึกษาได้โดยการวิเคราะห์ IR-spectra เช่น การแลกเปลี่ยนประจุบวกของไอออนโซเดียมกับไอออนบวก

ของหมู่อะมิโนที่ถูกโปรตอนเนต ทำให้พีคของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ที่ 1594 cm^{-1} ย้ายไปที่พีค 1520 cm^{-1} ในแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ดัดแปรด้วยไคโตซาน [20] นอกจากนี้ การดัดแปรแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ด้วยไคโตซานยังส่งผลให้ช่องว่างระหว่างชั้นของแร่ดิน ซึ่งจะนิยมแสดงด้วยค่า d_{001} ขยายใหญ่ขึ้น เนื่องจากโซ่พอลิเมอร์ของสารไคโตซานเข้าไปแทรกและเป็นตัวค้ำยันอยู่ในช่องว่างระหว่างชั้น (ขยายตัวได้เมื่อละลายอยู่ในน้ำ) ในลักษณะชั้นเดียว เช่น การดัดแปรแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ด้วยสารไคโตซานที่ 25 %CEC จะทำให้ d_{001} กว้างขึ้นจาก 1.30 nm ไปเป็น 1.52 nm เป็นต้น และเป็นลักษณะสองชั้น (bilayer) เมื่อทำการเพิ่มปริมาณของไคโตซานบนแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ และจะทำให้ d_{001} กว้างขึ้นกว่าลักษณะชั้นเดียว เช่น การดัดแปรด้วยไคโตซานที่ 160% CEC จะทำให้ช่องว่าง d_{001} เพิ่มขึ้นจากเดิม 1.30 nm เป็น 2.52 nm [21] แต่อย่างไรก็ตามการเพิ่มปริมาณไคโตซานมากกว่านี้จะไม่ส่งผลต่อการขยายตัวของช่องว่าง d_{001} อีกต่อไป



รูปที่ 5 โครงสร้างของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ที่ถูกดัดแปรด้วยไคโตซาน [21]

การดัดแปรแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ด้วยไคโตซานจะช่วยทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสี้อมที่มีประจุลบเพิ่มมากขึ้น เช่น การดัดแปรแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ด้วยสารไคโตซานจะมีปริมาณการดูดซับสีคองโกเรดเท่ากับ 54.52 mg/g ซึ่งสูงกว่าปริมาณการดูดซับด้วยแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติซึ่งมีค่าเท่ากับ 12.70 mg/g [16] แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ดัดแปรด้วยไคโตซานมีปริมาณการดูดซับสีรีเอคทีฟเรด (Reactive Red) เท่ากับ

5.61 mg/g [22] และสีบีซัคทีพออเรนจ์วี 34 (Bezactiv Orange V-3R) เท่ากับ 279 mg/g [23] ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่า การดัดแปรแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ด้วยไคโตซานจะทำให้ปริมาณการดูดซับสีย้อมที่มีประจุลบเพิ่มขึ้น

แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ดัดแปรด้วยสารไคโตซานสามารถนำมาดูดซับสีย้อมที่มีประจุบวกได้อย่างมีประสิทธิภาพเช่นกัน เช่น สีเบสิคบลู 9 (Basic Blue 9) สีเบสิคบลู 66 (Basic Blue 66) สีเบสิคเยลโลว์ 1 (Basic Yellow 1) เป็นต้น ซึ่งมีปริมาณการดูดซับอยู่ในช่วง 46 – 49 mg/g [20]

การดัดแปรแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ด้วยสารไคโตซาน จะมีปริมาณการดูดซับสูงกว่าแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ แร่ดินที่ถูกดัดแปรนี้สามารถดูดซับได้ทั้งสีย้อมที่มีประจุลบ และประจุบวก เนื่องจากสารไคโตซานเป็นโพลีเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่มีประจุบวก และประจุลบ อยู่ในโมเลกุล

2.4 การดัดแปรแร่ดินด้วยการกระตุ้นด้วยกรด

การดัดแปรแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์โดยวิธีการกระตุ้นด้วยกรด สามารถเพิ่มปริมาณการดูดซับสีย้อมของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ได้ เนื่องจากการกระตุ้นด้วยกรดจะไปเพิ่มพื้นที่ผิวจำเพาะของแร่ดินและขนาดของรูพรุนเฉลี่ยของแร่ดิน ตัวอย่างเช่น การกระตุ้นแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ด้วยกรดไฮโดรคลอริก (HCl) เข้มข้น 6 M จะทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของแร่ดินเพิ่มขึ้นจาก 14.9 m²/g เป็น 15.8 m²/g มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยกว้างขึ้นจากเดิม 1.43 nm เป็น 5.80 nm และทำให้ช่องว่างระหว่างชั้นในแร่ดินมีขนาดลดลง ตัวอย่างเช่น ช่องว่างระหว่างชั้นจะลดลงจาก 14 Å ไปเป็น 8.7 Å หลังจากทำการกระตุ้นแร่ดินด้วยกรดแล้ว เป็นต้น [24]

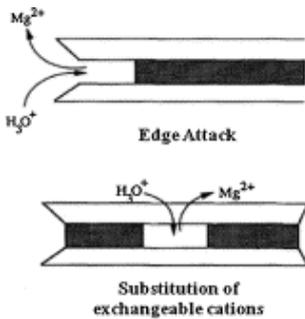
การดัดแปรจะเกิดขึ้นเนื่องจากการแลกเปลี่ยนประจุบวกระหว่างไอออนอลูมิเนียม ไอออนแมกนีเซียม หรือไอออนเหล็ก (Fe²⁺) ที่อยู่ในแผ่นอนุภาคนาของแร่ดินกับโปรตรอน (H⁺) ของกรด (ดังรูปที่ 6) และเนื่องจากขนาดของไอออนอลูมิเนียมหรือไอออนเหล็กมีขนาดใหญ่กว่าโปรตรอนจึงทำให้มีพื้นที่ผิวภายในโครงสร้างของแร่ดินเพิ่มมากขึ้น มีการรายงานว่าแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ที่มีองค์ประกอบหลักเป็นไอออนแมกนีเซียมและไอออนเหล็ก จะเกิดการแลกเปลี่ยนประจุบวกกับโปรตรอนได้เร็วกว่า

แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ที่มีองค์ประกอบหลักเป็นไอออนอลูมิเนียม [25]

แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 M มีปริมาณการดูดซับสีเมทิล-ออนเรนจ์เพิ่มขึ้น จากเดิม 8 เท่า แต่จะมีเวลาในการเข้าสู่สมดุลการดูดซับนานขึ้น [24] นอกจากนี้แร่ดินมอนต์-มอริลโลไนต์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดสามารถเพิ่มปริมาณการดูดซับสีอะมิโดแบล็ค 10 บี (Amido Black 10B) ได้มากขึ้นถึง 5 เท่า [26] มีการรายงานว่า การดัดแปรแร่ดินด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 50% โดยปริมาตร ส่งผลให้ปริมาณการดูดซับสีเอสิดเรด 57 (Acid Red 57) สูงถึง 641.9 mg/g และสีเอสิดบลู 294 (Acid Blue 294) สูงถึง 117.8 mg/g [27] เป็นต้น

แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6M สามารถเพิ่มปริมาณการดูดซับสีย้อมที่มีประจุบวกได้ด้วย เช่น ปริมาณการดูดซับสีโรดามีน 6 จี (Rhodamine 6G) เพิ่มขึ้นจาก 76.6 mg/g เป็น 306.5 mg/g เมื่อใช้แร่ดินที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวดูดซับ [28] และแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดไนตริกเข้มข้น 0.5M ส่งผลให้ปริมาณการดูดซับสีเมทิลลิ้นบลูเพิ่มขึ้นจาก 350 mg/g เป็น 500 mg/g [29] นอกจากนี้มีการรายงานว่า แร่ดินที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดมีปริมาณการดูดซับสีย้อมที่มีประจุบวกสูงกว่าสีย้อมที่มีประจุลบ เช่น ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีเอสิดบลู 9 (Acid Blue 9) และสีเบสิคเรด 18 (Basic Red 18) เท่ากัน มีปริมาณการดูดซับของสีเอสิดบลูที่สมดุลอยู่ในช่วง 54.3 – 208 mg/g ขณะที่ปริมาณการดูดซับของสีเอสิดบลู 9 ที่สมดุลมีค่าน้อยกว่านั้นคือ 7.29 - 58.2 mg/g [27]

ดังนั้น แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ที่ถูกดัดแปรด้วยการกระตุ้นด้วยกรดจึงมีปริมาณการดูดซับสีย้อมที่มีประจุบวกและมีประจุลบสูงกว่าแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ เนื่องจากการกระตุ้นด้วยกรดจะเพิ่มพื้นที่ผิวในการดูดซับของตัวดูดซับให้มากขึ้น นอกจากนี้ แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดมีความสามารถในการดูดซับสีย้อมที่มีประจุบวกได้สูงกว่าสีย้อมที่มีประจุลบ



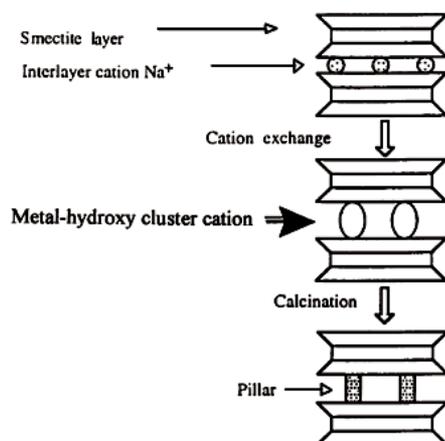
รูปที่ 6 กลไกของการกระตุ้นแร่ดินด้วยกรด [29]

2.5 การตัดแปรด้วยการสร้างเสาค้ำในโครงสร้าง

แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ที่ถูกตัดแปรให้มีเสาค้ำภายในโครงสร้าง (pillared interlayer clay) สามารถทำได้โดยการนำแร่ดินไปตัดแปรด้วยสารไฮดรอกซิลพอลิแคตไอออนของโลหะ (metal hydroxyl-polycations) ซึ่งขั้นตอนในการตัดแปรแร่ดินแสดงไว้ในรูปที่ 7 การตัดแปรจะเกิดขึ้นเนื่องจากการแลกเปลี่ยนประจุระหว่างไอออนบวกของสารไฮดรอกซิลพอลิแคตไอออนของโลหะกับไอออนบวกของโลหะที่อยู่ในช่องว่างระหว่างชั้นของแร่ดิน ส่งผลให้แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์มีช่องว่างระหว่างชั้นที่กว้างขึ้น และมีพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มสูงขึ้น ตัวอย่างเช่น แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ $9 \text{ m}^2/\text{g}$ และมีช่องว่างระหว่างชั้นของแร่ดินเท่ากับ 10.15 \AA เมื่อนำมาทำการตัดแปรด้วยสารอลูมิเนียมไฮดรอกซิลพอลิแคตไอออน (Aluminium Hydroxyl-Polycations) จะทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของแร่ดินเพิ่มขึ้นและช่องว่างระหว่างชั้นของแร่ดินกว้างขึ้นเป็น $272 \text{ m}^2/\text{g}$ และ 16.5 \AA ตามลำดับ นอกจากนี้เมื่อนำแร่ดินไปตัดแปรด้วยสารเซอร์โคเนียมไฮดรอกซิลพอลิแคตไอออน (Zirconium Hydroxyl-Polycations) จะทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของแร่ดินหลังการตัดแปรเพิ่มขึ้นและมีช่องว่างระหว่างชั้นกว้างขึ้น เท่ากับ $356 \text{ m}^2/\text{g}$ และ 19.1 \AA ตามลำดับ [30]

แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ที่ถูกตัดแปรให้มีเสาค้ำภายในโครงสร้าง เป็นตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพสำหรับการดูดซับสีย้อมที่มีประจุบวกและสีย้อมที่มีประจุลบ ตัวอย่างเช่น แร่ดิน Al-PILC (Aluminum Pillared Clay) และแร่ดิน Zr-PILC (Zirconium pillared clay) มีปริมาณการดูดซับสีเมทิลีนบลูแบบชั้นเดียวสูงสุดเท่ากับ 21

และ 27 mg/g ตามลำดับ ขณะที่ปริมาณการดูดซับสีออร์เรนจ์ II (Orange II) ซึ่งสีย้อมที่มีประจุลบเท่ากับ 8.5 และ 38 mg/g ตามลำดับ และการที่แร่ดิน Zr-PILC มีปริมาณการดูดซับสีย้อมที่มีประจุบวกและประจุลบมากกว่าเนื่องมาจากแร่ดิน Zr-PILC มีพื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่าและมีช่องว่างระหว่างชั้นในแร่ดินกว้างกว่า นอกจากนี้ได้มีการรายงานการตัดแปรแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์โดยสารประกอบพอลิไฮดรอกโซของอลูมิเนียมและเหล็ก พบว่า แร่ดินที่ถูกตัดแปรด้วยสารประกอบพอลิไฮดรอกโซของอลูมิเนียมและเหล็กจะมีพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นจากเดิม $115 \text{ m}^2/\text{g}$ ไปเป็น $274 \text{ m}^2/\text{g}$ และ $136 \text{ m}^2/\text{g}$ ตามลำดับ และมีระยะของช่องว่างระหว่างชั้นกว้างขึ้นจากเดิม 11.4 \AA ไปเป็น 12.4 \AA และ 19.1 \AA ตามลำดับ นอกจากนี้ยังมีจำนวนของประจุลบที่สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนประจุได้เพิ่มมากขึ้น (anion-exchange centres) ตัวอย่างเช่น ปริมาณการดูดซับสีดีพีบี (DPB: Direct Purely Blue) จะเพิ่มขึ้นจาก $1.3 \text{ mmol}/100 \text{ g}$ ไปเป็น $5.2 \text{ mmol}/100 \text{ g}$ สำหรับแร่ดินที่ถูกตัดแปรด้วยสารประกอบพอลิไฮดรอกโซของอลูมิเนียมและเพิ่มเป็น $3.1 \text{ mmol}/100 \text{ g}$ สำหรับแร่ดินที่ถูกตัดแปรด้วยสารประกอบพอลิไฮดรอกโซของเหล็ก ตามลำดับ ปริมาณการดูดซับสีคองโกเรดมีค่าเท่ากับ 5.6 สำหรับแร่ดินที่ถูกตัดแปรด้วยสารประกอบพอลิไฮดรอกโซของอลูมิเนียมและ $6.5 \text{ mmol}/100 \text{ g}$ สำหรับแร่ดินที่ถูกตัดแปรด้วยสารประกอบพอลิไฮดรอกโซของเหล็ก ตามลำดับ [31]



รูปที่ 7 แผนภาพการสร้างเสาค้ำภายในโครงสร้างของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ [32]

การดัดแปรแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ด้วยการสร้างเสาค้ำภายในชั้นโครงสร้างจะส่งผลให้มีปริมาณการดูดซับสีย้อมที่มีประจุบวก และประจุลบสูงขึ้น เนื่องจากแร่ดินที่ถูกดัดแปรจะมีพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นสูงมาก และมีไอออนลบที่สามารถแลกเปลี่ยนประจุได้เพิ่มมากขึ้น

3. บทวิเคราะห์

บทความวิชาการนี้นำเสนอผลการวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการกำจัดสีย้อมที่ปนเปื้อนในน้ำเสียด้วยวิธีการดูดซับโดยใช้แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ซึ่งเป็นแร่ดินที่มีปริมาณการดูดซับสีย้อมที่มีประจุบวกสูง แต่มีปริมาณการดูดซับสีย้อมที่มีประจุลบต่ำ จึงได้มีการศึกษาวิจัยเพื่อเพิ่มขีดความสามารถของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ด้วยวิธีการต่าง ๆ 4 วิธี ได้แก่

การดัดแปรด้วยสารลดแรงตึงผิวทำให้ปริมาณการดูดซับสีย้อมที่มีประจุลบเพิ่มสูงขึ้น แต่ทำให้ปริมาณการดูดซับสีย้อมที่มีประจุบวกลดลง

การดัดแปรด้วยสารโคโตซานทำให้ปริมาณการดูดซับสีย้อมที่มีประจุบวกและสีย้อมที่มีประจุลบเพิ่มสูงขึ้น และได้ตัวดูดซับที่มีราคาถูก และไม่เป็นพิษต่อมนุษย์

การดัดแปรด้วยการกระตุ้นด้วยกรดทำให้ปริมาณการดูดซับสีย้อมที่มีประจุบวกและสีย้อมที่มีประจุลบเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากการดัดแปรจะทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวดูดซับเพิ่มสูงขึ้น และปริมาณการดูดซับสีย้อมที่มีประจุบวกจะสูงกว่าปริมาณการดูดซับสีย้อมที่มีประจุลบ

ส่วนวิธีการดัดแปรโดยการสร้างเสาค้ำภายในโครงสร้างของแร่ดินทำให้ปริมาณการดูดซับสีย้อมที่มีประจุบวกและสีย้อมที่มีประจุลบเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มสูงขึ้นและช่องว่างระหว่างชั้นของแร่ดินกว้างขึ้น

อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาถึงต้นทุนและความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์เป็นตัวดูดซับที่เหมาะสมสำหรับการดูดซับสีย้อมที่มีประจุบวก และแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ที่ถูกดัดแปรด้วยโคโตซานเป็นตัวดูดซับที่เหมาะสมในการดูดซับสีย้อมประจุลบ

4. บทสรุป

บทความวิชาการฉบับนี้นำเสนอปริทัศน์วรรณกรรมเกี่ยวกับการกำจัดสีย้อมที่มีประจุบวกและสีย้อมที่มีประจุ

ลบที่ปนเปื้อนอยู่ในน้ำเสียโดยใช้แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์เป็นตัวดูดซับ ซึ่งได้กล่าวถึงคุณลักษณะและปริมาณการดูดซับสีย้อมของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ และแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ที่ถูกดัดแปร จำนวน 4 ชนิด นอกจากนี้บทความนี้ระบุตัวดูดซับที่เหมาะสมสำหรับการกำจัดสีย้อมที่มีประจุบวกและสีย้อมที่มีประจุลบ โดยพิจารณาจากต้นทุนและความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

เอกสารอ้างอิง

- [1] Ma, Y.-L., Xu, Z.-R., Guo, T. and You, P. 2004. Adsorption of methylene blue on Cu(II)-exchanged montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 280: 283-288.
- [2] ปิยะมาภรณ์ จารุงศ์ และรัตนวรรณ เกียรติโกมล. 2547. การดูดซับสารอินทรีย์จากน้ำโดยใช้แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติและ Organo-clays. *วารสารเทคโนโลยีสุรนารี*. 1: 39-51.
- [3] Ohtsuka, K. 1997. Preparation and properties of two-dimensional microporous pillared interlayer solids. *Chemistry of Materials*. 9: 2039-2050.
- [4] Wibulswas, R. 2004. Batch and fixed bed sorption of methylene blue on precursor and QACs modified montmorillonite. *Separation and Purification Technology*. 39: 3-12.
- [5] Panneer Selvam, P., Preethi, S., Basakaralingam, P., Thinakaran, N., Sivasamy, A. and Sivanesan, S. 2008. Removal of rhodamine B from aqueous solution by adsorption onto sodium montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*. 155: 39-44.
- [6] Wang, C.-C., Juang, L.-C., Hsu, T.-C., Lee, C.-K., Lee, J.-F. and Huang, F.-C. 2004. Adsorption of basic dyes onto montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 273(1): 80-86.
- [7] Almeida, C.A.P., Debacher, N.A. Downs, A.J., Cottet, L. and Mello, C.A.D. 2009. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. *Journal of*

- Colloid and Interface Science. 332: 46-53.
- [8] Tong, D.S., Zhou, C.H., Lu, Y., Yu, Hongyan, Zhang, G.F. and Yu, W.H. 2010. Adsorption of Acid Red G dye on octadecyl trimethyl ammonium montmorillonite. *Applied Clay Science*. 50: 427-431.
- [9] Özcan, A.S., Erdem, B. and Özcan, A. 2005. Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite. *Colloid surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 266: 73-81.
- [11] จักรกฤษณ์ อัมพูช และรัตนวรรณ เกียรติโกมล. 2549. จลนพลศาสตร์ของการกำจัดสีย้อมในน้ำทิ้งจากกระบวนการย้อมผ้าในระดับอุตสาหกรรมครัวเรือนโดยใช้แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ในระบบถังกวน. *วิศวกรรมสารฉบับวิจัยและพัฒนา*. 17(3): 40-47.
- [10] Jaruwong, P., Aumpush and Kiattikomol, R.W. 2005. Uptake of cationic and azo dyes by montmorillonite in batch and column systems. *Thammasat International Journal Science and Technology*. 10: 47-56.
- [12] Wang, L. and Wang, A. 2008. Adsorption properties of congo red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*. 160: 173-180.
- [13] Chen, D., Chen, J., Luan, X., Ji, H. and Xia, Z. 2011. Characterization of anion-cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange. *Chemical Engineering Journal*. 171: 1150-1158.
- [14] Jaruwong, P. and Wibulswas, R. 2003. Influence of organo-clay's carbon number on the adsorption of humic acid. *Asian Journal on Energy & Environment*. 4(1-2): 41-59.
- [15] An, J.-H. and Dultz, S. 2007. Adsorption of tannic acid on chitosan-montmorillonite as a function of pH and surface charge properties. *Applied Clay Science*. 36: 256 – 264.
- [16] Wu, F.C., Tseng, R.L. and Juang, R.S. 1999. Role of pH in metal adsorption from aqueous solutions containing chelating agents onto chitosan. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 38: 270-275.
- [17] Wang, L. and Wang, A. 2007. Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials*. 147: 979-985.
- [18] Dambies, L., Guimon, C., Yiacoumi, S. and Guibal, E. 2001. Characterization of metal ion interactions with chitosan by X-ray photoelectron spectroscopy. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 177: 203-214.
- [19] Darder, M., Colilla, M. and Ruiz-Hitzky, E. 2003. Biopolymer-clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite. *Chemistry of Materials*. 15: 3774-3780.
- [20] Monvisade, P. and Siriphannon, P. 2009. Chitosan intercalated montmorillonite: preparation, characterization and cationic dye adsorption. *Applied Clay Science*. 42: 427-431.
- [21] Wang, S.F., Shen, L., Tong, Y.J., Chen, L., Phang, I.Y., Lim, P.Q. and Liu, T.X. 2005. Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposite: Preparation and characterization. *Polymer Degradation and Stability*. 90: 123-131.
- [22] Kittinaovarat, S., Kansomwan, P. and Jiratumnukul, N. 2010. Chitosan/modified montmorillonite beads and adsorption reactive red 120. *Applied Clay Science*. 48: 87-91.
- [23] Nestic, A.R., Velickovic, S.J., Antonovic, D.G. 2012. Characterization of chitosan /montmorillonite membranes as adsorbents for Bezactiv Orange V-3R dye. *Journal of Hazardous Materials*. 209-210: 256-263.
- [24] Teng, M.-Y. and Lin, S.-H. 2006. Removal of methyl orange dye from water onto raw and acid-activated montmorillonite in fixed beds.

- Desalination. 201: 71-81.
- [25] Liu, P. and Zhang, L. 2007. Adsorption of dyes from aqueous solutions or suspensions with clay nano-adsorbents. *Separation and Purification Technology*. 58: 32-39.
- [26] Ho, Y.C., Chiang, C.C., Hsu, Y.C. 2001. Sorption kinetics for dye removal from aqueous solution using activated clay. *Separation Science and Technology*. 36: 2473-2488.
- [27] Özcan, A.S. and Özcan, A. 2004. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid activated bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 276: 39-46.
- [28] Teng, M.-Y. and Lin, S.-H. 2006. Removal of basic dye from waster onto pristine and HCl-activated montmorillonite in fixed beds. *Desalination*. 194: 156-165.
- [29] El Mouzdahir, Y., Elmchaouri, A., Mahboub, R., Gil, A. and Korili, S.A. 2010. Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay minerals. *Desalination*. 250: 335-338.
- [30] Gil, A., Assis, F.C.C., Albeniz, s. and Korili, S.A. 2011. Removal of dyes from wastewater by adsorption on pillared clays. *Chemical Engineering Journal*. 168: 1032-1040.
- [31] Khankhasaeva, S. TS., Badmaeva, S.V., Dashinamzhilova, E. TS., Bryzgalova, L. V. and Ryazantsev, A. A. 2006. Adsorption of anionic dyes on montmorillonite modified with polyhydroxo complexes of aluminium and Iron. *Chemistry for Sustainable Development*. 14: 287 – 294.
- [32] Francisco R., V.D. and Pérsio de Souza, S. 2001. Studies on the acid activation of brasilian smectitic clays. *Química Nova*. 24(3): 345-353.