

การหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการสังเคราะห์เจลแทนนินจากสารสกัด จากเปลือกไม้ยูคาลิปตัส

Optimization of Tannin Gel Synthesis from Eucalyptus Bark Extract

โชติญา กุลแก้ว (Chotiya Kunkaew)*, ** นิสากานต์ หิมพล (Nisakan Himapol)***

จุฑาทิพย์ ศีระสาน (Juthathip Deerasan)*** ดร.สุธาสิณี เนรมิตตกพงศ์ (Dr.Sutasinee Neramittagapong)¹**, ****

ดร.อาทิตย์ เนรมิตตกพงศ์ (Dr.Arthit Neramittagapong)** , ****

(Received: February 14, 2019; Revised: April 9, 2019; Accepted: April 18, 2019)

บทคัดย่อ

จุดมุ่งหมายของงานวิจัยนี้เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุด สำหรับการสังเคราะห์เจลแทนนินจากสารสกัดจากเปลือกไม้ยูคาลิปตัส โดยใช้การออกแบบการทดลองแบบเซ็นทรัลคอมโพสิตและการวิเคราะห์แบบพื้นผิวตอบสนองเพื่อหาสภาวะที่ดีที่สุด โดยศึกษาผลของปัจจัย 2 ปัจจัย คือ อัตราส่วนโดยมวลของฟอร์มาลดีไฮด์ต่อแทนนินและอุณหภูมิของปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน ทดสอบการดูดซับกับสีเมทิลีนบลู (สีย้อมประจุบวก) โดยใช้ความเข้มข้นเริ่มต้น 20 มิลลิกรัมต่อลิตร และปริมาณเจลแทนนิน เท่ากับ 20 มิลลิกรัม จากการทดลองพบว่าอิทธิพลหลักของทั้ง 2 ปัจจัย มีผลต่อค่าร้อยละการกำจัดสีเมทิลีนบลูอย่างมีนัยสำคัญ ($P\text{-value} < 0.05$) ในขณะที่อิทธิพลร่วมกัน ไม่มีผลร่วมกัน ($P\text{-value} > 0.05$) ซึ่งสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์เจลแทนนิน คือที่อัตราส่วนโดยมวลของฟอร์มาลดีไฮด์ต่อแทนนิน เท่ากับ 3.1:1 และอุณหภูมิของปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันเท่ากับ 80 องศาเซลเซียส และจากการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับสีเมทิลีนบลู พบว่าสอดคล้องกับแบบจำลองการดูดซับของแลงเมียร์ ค่าความสามารถในการดูดซับสูงสุดเท่ากับ 135 มิลลิกรัมต่อกรัม งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าเจลแทนนินที่สังเคราะห์จากสารสกัดจากเปลือกไม้ยูคาลิปตัสนั้นมีศักยภาพที่จะใช้ในการดูดซับสีย้อมประจุบวกจากสารละลายได้

ABSTRACT

The objective of this research was to evaluate the optimal condition for tannin gel synthesis from Eucalyptus bark extract. The central composite design (CCD) was used to design the experiments and response surface methodology (RSM) was used to evaluate the optimal condition. The effects of mass ratio of formaldehyde to tannin and the reaction temperature on adsorption performance of synthesized tannin gel were investigated. Tannin gel was tested with initial Methylene blue (cationic dye) concentration of 20 ppm and dosage tannin gel of 20 mg. It was found that main variables have an effect on Methylene blue removal significantly ($P\text{-value} < 0.05$) while the interaction between variables were not significant ($P\text{-value} > 0.05$). The optimum condition was obtained at mass ratio of formaldehyde to tannin of 3.1:1 and the reaction temperature of 80 °C. The adsorption isotherm was fitted with the Langmuir adsorption model with the maximum adsorption capacity of 135 mg/g. The tannin gel synthesized from Eucalyptus bark extract has a potential to use as an adsorbent for removal of cationic dye from aqueous solutions.

คำสำคัญ: เรซิน เมทิลีนบลู ตัวดูดซับ

Keywords: Resin, Methylene blue, Adsorbent

¹Correspondent author: sutasineene@kku.ac.th

*นักศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

**นักวิจัย ศูนย์วิจัยด้านการจัดการสิ่งแวดล้อมและสารอันตราย และศูนย์ความเป็นเลิศด้านการจัดการสารและของเสียอันตราย

ศูนย์เครือข่ายมหาวิทยาลัยขอนแก่น

***บัณฑิต หลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

***รองศาสตราจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

บทนำ

ปัจจุบันอุตสาหกรรมกระดาษและเยื่อมีการขยายตัวอย่างต่อเนื่อง ซึ่งผลที่เกิดตามมาคือปริมาณของเสียที่เกิดขึ้นจากการประกอบกิจการย่อมมีปริมาณเพิ่มขึ้นด้วย ในกระบวนการผลิตเยื่อกระดาษจะมีเปลือกไม้ยูคาลิปตัสเป็นกากเหลือใช้ปริมาณมาก โดยมีเปลือกไม้อยู่ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของไม้สด ซึ่งโดยทั่วไปแล้วเปลือกไม้ยูคาลิปตัสจะถูกนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงชีวมวลในหม้อต้มไอน้ำเพื่อให้ความร้อนและ/หรือผลิตไฟฟ้า แต่ก็ยังมีข้อจำกัดในเรื่องการเผาไหม้ เนื่องจากเปลือกไม้ยูคาลิปตัสมีความชื้นสูงและมีสัดส่วนของเกลือเป็นองค์ประกอบในปริมาณมาก ก่อให้เกิดปัญหาเถ้าหลอม ตะกรันและเกิดการสึกกร่อนในระบบท่อ นอกจากนี้ยังพบว่าในเปลือกไม้ยูคาลิปตัสยังมีองค์ประกอบของสารที่สำคัญคือ แทนนิน โดยมีสัดส่วนของแทนนินอยู่ร้อยละ 16-40 โดยน้ำหนัก [1] แทนนินเป็นสารประกอบจำพวกพอลิฟีนอล (Polyphenol) มีหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl) จำนวนมาก มีสถานะเป็นกรดอ่อน สามารถจำแนกได้ 2 ชนิด คือ ไฮโดรไลซ์เซเบิลแทนนิน (Hydrolysable tannins) และคอนเดนส์แทนนิน (Condensed tannins) โดยทั่วไปแล้วแทนนินนิยมนำมาใช้ในอุตสาหกรรมฟอกหนัง เครื่องดื่ม (เบียร์ ไวน์ ชา กาแฟ) ยา เครื่องสำอาง เป็นต้น และจากโครงสร้างของแทนนินที่ประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนมาก ทำให้แทนนินมีความสามารถจับกับไอออนของสารปนเปื้อนได้ [1-4] ทำให้มีงานวิจัยหลายงานทำการศึกษาและพัฒนานำแทนนินมาใช้เป็นตัวดูดซับในการดูดซับโลหะ/กึ่งโลหะ สารอินทรีย์ปนเปื้อน (สี ย้อม สารลดแรงตึงผิว) และกัวนีน โลหะมีค่าในน้ำและ/หรือน้ำเสีย [1] ด้วยเหตุผลข้างต้นผู้วิจัยจึงมีความสนใจที่จะนำแทนนินที่สกัดจากเปลือกไม้ยูคาลิปตัสมาสังเคราะห์เป็นตัวดูดซับ เพื่อเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับกากเหลือใช้จากอุตสาหกรรม

แทนนินเป็นสารประกอบที่ละลายน้ำได้ จึงจำเป็นต้องมีการเตรียมทำให้ไม่ละลายน้ำก่อนนำไปใช้งานเป็นตัวดูดซับในสารละลายน้ำ กระบวนการสังเคราะห์ตัวดูดซับแทนนินนั้นมีรายงานอย่างแพร่หลายทั้งในงานวิจัยทางวิทยาศาสตร์ [2-8] หรือในสิทธิบัตร [9] การทำให้แทนนินไม่ละลายน้ำนั้นทำได้โดยแทนนินทำปฏิกิริยากับฟอร์มัลดีไฮด์ (หรือแอลดีไฮด์อื่น ๆ) ในสารละลายกรดหรือด่างที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization reaction) ผ่านการเชื่อมขวางของสะพานเมทิลีน (Methylene bridge linkages) ที่ตำแหน่งหมู่ฟลาโวนอยด์ (Flavonoid) บนโมเลกุลแทนนิน ซึ่งตำแหน่งของปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับชนิดของแทนนินและพอลิเมอร์ที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นนี้ เรียกว่า เจลแทนนินหรือเรซินแทนนิน งานวิจัยส่วนมากสังเคราะห์เจลแทนนินจากคอนเดนส์แทนนินเนื่องจากคอนเดนส์แทนนินละลายตัวด้วยน้ำได้ยากกว่าไฮโดรไลซ์เซเบิลแทนนินและยังมีความว่องไวต่อแอลดีไฮด์สูง [1,4] แต่ทั้งนี้ก็มีงานวิจัยที่สามารถสังเคราะห์เจลแทนนินจากไฮโดรไลซ์เซเบิลแทนนินได้เช่นกัน ซึ่งเป็นแทนนินที่สกัดได้จากพืชวาโลเนีย (Valonia) [5] นอกจากชนิดของแทนนินจะมีผลต่อการสังเคราะห์เจลแทนนินแล้ว ยังพบอีกว่าปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์และอุณหภูมิของปฏิกิริยาก็มีผลด้วยเช่นกัน ซึ่งอุณหภูมิของปฏิกิริยามีค่าระหว่าง 60-90 องศาเซลเซียส และปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ที่ต้องการนั้นขึ้นอยู่กับเงื่อนไขเฉพาะและแหล่งที่มาของแทนนิน แต่โดยทั่วไปแล้วมีค่าระหว่าง 0.07-6 กรัมของฟอร์มัลดีไฮด์ต่อกรัมของแทนนิน [2-9] นอกจากนี้ยังพบว่าอะซิทัลดีไฮด์เกิดพอลิเมอไรเซชันที่อ่อนเมื่อเทียบกับฟอร์มัลดีไฮด์ ตัวอย่างเช่น แทนนินที่สกัดจากพืช Weibull black สามารถเกิดเจลกับฟอร์มัลดีไฮด์ปริมาณ 0.03 และ 0.11 กรัมต่อกรัม แต่ไม่เกิดเจลกับอะซิทัลดีไฮด์ที่ปริมาณ 0.039 กรัมต่อกรัม และเมื่อเพิ่มปริมาณอะซิทัลดีไฮด์เป็น 0.146 กรัมต่อกรัม พบว่าเกิดเจลแทนนิน [4] ซึ่งแทนนินที่สกัดจากพืชต่างชนิดกัน ก็จะส่งผลต่อปัจจัยในการสังเคราะห์เจลแตกต่างกัน ดังนั้นจึงต้องมีการศึกษาถึงความต่างของแทนนินที่สกัดจากพืชต่าง ๆ และยังพบอีกว่ายังไม่มียานการศึกษาการสังเคราะห์ตัวดูดซับจากแทนนินที่สกัดจากเปลือกไม้ยูคาลิปตัส

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาผลปริมาณฟอร์มาลดีไฮด์และอุณหภูมิของปฏิกิริยา เพื่อหาสภาวะที่ดีที่สุดสำหรับการสังเคราะห์ตัวดูดซับจากแทนนินที่สกัดจากเปลือกไม้ยูคาลิปตัส เพื่อให้ได้ตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพดีที่สุด การออกแบบแบบแผนเชิงทริคคอมโพสิต (Central composite design, CCD) นั้นเป็นอีกหนึ่งวิธีในการออกแบบการทดลอง โดยใช้วิธีพื้นผิวตอบสนอง ข้อดีของ CCD คือ สามารถลดจำนวนชุดการทดลองได้ ทำให้สามารถลดต้นทุนและเวลาในการทดลอง เมื่อเทียบกับการทดลองแบบเต็มรูปแบบ ดังนั้น CCD จึงได้รับความสนใจอย่างมากจากนักวิจัย [10–11] ในงานวิจัยนี้จึงใช้การออกแบบการทดลองแบบ CCD และใช้วิธีพื้นผิวตอบสนองเพื่อหาสภาวะที่ดีที่สุด และตัวดูดซับที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นนี้จะถูกนำไปทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับกับสีข้อมเมทิลินบลู และศึกษาไอโซเทอมการดูดซับของตัวดูดซับเจลแทนนิน

วิธีการวิจัย

1. วัสดุอุปกรณ์

ผงแทนนินที่สกัดจากเปลือกไม้ยูคาลิปตัส จาก บริษัท ฟินิกซ์ พัลพ แอนด์ เพเพอร์ จำกัด (มหาชน) แอมโมเนีย 28% และฟอร์มาลดีไฮด์ 37% จาก QR&C, New Zealand กรดไนตริก 65% และโซเดียมไฮดรอกไซด์ จาก RCI Labscan Limited, Thailand กระดาษกรองเบอร์ 2 จาก Toyo Roshi Kaisha Ltd, Japan สีเมทิลินบลู จาก Ajax Finechem Pty Ltd, Auckland, New Zealand โซเดียมคลอไรด์ จาก Avantor Performance Materials Poland S.A., ul. Sowińskiego, Gliwice

2. การเตรียมตัวดูดซับเจลแทนนิน

เติมผงแทนนินปริมาณ 8 กรัม ลงในแอมโมเนีย ความเข้มข้น 13.3 นอร์มอล ปริมาณ 50 มิลลิลิตร กวนสารละลาย 5 นาที จากนั้นเติมฟอร์มาลดีไฮด์ตามอัตราส่วนต่างๆ และทำการกวนให้เข้ากันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นหยุดกวนเป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้สารตกตะกอนแล้วทำการกวนต่อเป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง (Cross-link) อย่างสมบูรณ์ นำสารละลายที่ได้มากรองแล้วนำตะกอนที่ได้มาเติมน้ำที่ได้จากกระบวนการออสโมซิสผันกลับ (Reverse Osmosis, RO) ปริมาณ 50 มิลลิลิตร และนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วนำสารผสมที่ถูกให้ความร้อนมากรองและเติมกรดไนตริก ความเข้มข้น 0.1 นอร์มอล ปริมาณ 100 มิลลิลิตร กวนสาร 30 นาที นำสารละลายมากรอง แล้วเติมน้ำ RO ปริมาณ 100 มิลลิลิตร นำไปกวนต่อเป็นเวลา 10 นาที สุดท้ายนำสารละลายไปกรองและนำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง แล้วนำมาบด

3. การออกแบบการทดลอง

ในการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ตัวดูดซับเจลจากแทนนินที่สกัดจากเปลือกไม้ยูคาลิปตัส เพื่อให้ได้ตัวดูดซับที่ดีที่สุดนั้น ใช้การออกแบบการทดลองแบบ CCD โดยใช้โปรแกรม Minitab รุ่น 16 โดยศึกษา 2 ปัจจัย คือ อัตราส่วนโดยมวลของฟอร์มาลดีไฮด์ต่อแทนนิน (X_1 : 2-5) และอุณหภูมิของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (X_2 : 60-90 องศาเซลเซียส) ดังแสดงในตารางที่ 1

4. การศึกษาการดูดซับและไอโซเทอมการดูดซับ

การทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับของตัวดูดซับเจลแทนนิน โดยนำมาทดสอบการดูดซับกับสีเมทิลินบลู สามารถทำได้โดยการเติมตัวดูดซับเจลแทนนินที่เตรียมได้ 20 มิลลิกรัมลงในสารละลายเมทิลินบลูความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาณ 100 มิลลิลิตร ในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปเขย่าเป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้ความเร็ว 150 รอบต่อนาที แล้วนำไปเข้าเครื่องหมุนเหวี่ยง เพื่อแยกตัวดูดซับเจลแทนนินออกจากนั้นนำสารละลาย

ไปตรวจวัดความเข้มข้นที่เปลี่ยนไปโดยใช้เครื่องวิเคราะห์การดูดกลืนแสง (UV-Visible Spectrophotometer, Specord 200 Plus, Germany) โดยทำการวัดที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร ซึ่งร้อยละการกำจัดสี คำนวณจากสมการ (1)

$$\%DR = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

เมื่อ %DR คือ ร้อยละการกำจัดสี (% Dye removal) โดย C_0 และ C_t คือ ความเข้มข้นสีในสารละลายที่เวลาเริ่มต้นและเวลาใด ๆ ตามลำดับ (มิลลิกรัมต่อลิตร)

นอกจากนี้ผลของร้อยละการกำจัดสีจะถูกนำไปวิเคราะห์ทางสถิติเพื่อหาความเหมาะสมของรูปแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่ได้ โดยหาค่าสัมประสิทธิ์ของสมการกำลังสองถดถอย จะได้สมการดังสมการที่ (2)

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^2 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^2 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{i \neq j}^2 \beta_{ij} X_{ij} \quad (2)$$

เมื่อ Y คือ ร้อยละการกำจัดสี (%DR) β_{ij} คือ ค่าสัมประสิทธิ์การถดถอย (Regression coefficient) และ X_i คือ ตัวแปรอิสระ (X_1 คือ อัตราส่วนโดยมวลของฟอร์มาลดีไฮด์ต่อแทนนิน และ X_2 คือ อุณหภูมิของปฏิกิริยา)

การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับโดยการเติมตัวดูดซับเจลแทนนินที่เตรียมจากสภาวะที่เหมาะสมที่สุด ปริมาณ 10 มิลลิกรัมลงในสารละลายเมทิลีนบลูความเข้มข้น 10, 15, 20, 25 และ 30 มิลลิกรัมต่อลิตร ในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร ปริมาณ 100 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปเขย่าจนกว่าระบบจะเข้าสู่สมดุล โดยใช้ความเร็ว 150 รอบต่อนาที ทำการเก็บสารที่เวลาต่าง ๆ ไปตรวจวัดความเข้มข้นสีที่เปลี่ยนไป ซึ่งปริมาณของสีที่ถูกดูดซับคำนวณจากสมการที่ (3)

$$q = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (3)$$

เมื่อ q คือ ปริมาณของสีที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักตัวดูดซับ (มิลลิกรัม/กรัม) V คือ ปริมาตรของสารละลาย (ลิตร) m คือ น้ำหนักของตัวดูดซับ (กรัม) และ C_0 , C_t ใช้นิยามเดียวกับสมการ (1)

5. การตรวจสอบคุณลักษณะของตัวดูดซับเจลแทนนิน

วิเคราะห์พื้นที่ผิวโดยเทคนิคการดูดหรือคายซับของก๊าซไนโตรเจน (ASAP 2010, Micromeritics, USA) โดยใช้สมการของ Brunauer-Emmet-Teller (BET) วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันโดยใช้เครื่องฟลูอริเยอร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), TENSOR27, Bruker, Germany) และหาประจุที่ผิวเป็นศูนย์โดยวิธี pH-drift [13] เตรียมโดยใช้น้ำปราศจากไอออน (Deionized water, DI) เตรียมโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร จากนั้นนำสารละลายโซเดียมคลอไรด์ปริมาณ 100 มิลลิลิตร ปรับความเป็นกรด-ด่างให้อยู่ในช่วงระหว่าง pH 3.00-12.00 ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์และกรดไนตริกความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร วัดความเป็นกรด-ด่างโดยใช้เครื่องวัดค่า pH จากนั้นนำตัวดูดซับเจลแทนนิน ปริมาณ 0.2 กรัม ใส่ลงในขวดรูปชมพู่และปิดปากขวดให้สนิทนำไปเขย่าที่ความเร็ว 150 รอบต่อนาที โดยใช้เวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นกรองตัวดูดซับออกแล้ววัดความเป็นกรด-ด่าง ภายหลังจากการเขย่าอีกครั้ง จากนั้นนำไปเขียนความสัมพันธ์ระหว่างความเป็นกรด-ด่างเริ่มต้น (pH_i) และความเป็นกรด-ด่างสุดท้าย (pH_f) เส้นความเป็นกรด-ด่างเริ่มต้นและความเป็นกรด-ด่างสุดท้าย ตัดกับเส้นทแยงมุมคือจุดที่ประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของตัวดูดซับ

ผลการทดลองและอภิปรายผล

1. การศึกษาขอบเขตของอัตราส่วนโดยมวลของฟอร์มาลดีไฮด์ต่อแทนนิน

ปริมาณฟอร์มาลดีไฮด์มีผลต่อโครงสร้างและกลไกในการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลแทนนิน ถ้าฟอร์มาลดีไฮด์มีปริมาณจำกัดจะทำให้การเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลแทนนินเกิดขึ้นได้ยาก ปฏิกิริยาการควบแน่นเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์ ในทางกลับกันถ้าปริมาณฟอร์มาลดีไฮด์ที่เติมลงไปมีมากเกินไปนั้นก็จะทำให้เกิดความไม่คุ้มค่าในเชิงเศรษฐศาสตร์ [5] ซึ่งแทนนินที่สกัดจากพืชแต่ละชนิดนั้นก็จะส่งผลต่อปัจจัยแตกต่างกัน ดังนั้นเพื่อหาขอบเขตของอัตราส่วนโดยมวลของฟอร์มาลดีไฮด์ต่อแทนนิน จากแทนนินที่สกัดจากเปลือกไม้ยูคาลิปตัส ซึ่งเป็นชนิดไฮโดรไลซ์เซเบิลแทนนิน ได้ทำการศึกษ้อัตราส่วนโดยมวลของฟอร์มาลดีไฮด์ต่อแทนนินตั้งแต่ 1 ถึง 8 ดังแสดงในภาพที่ 1 พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยมวลของฟอร์มาลดีไฮด์ต่อแทนนิน ทำให้ค่าร้อยละการกำจัดสีเมทิลินบลูเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มไปถึงระดับหนึ่ง ค่าร้อยละการกำจัดสีเมทิลินบลูจะลดลง ซึ่งมีค่าสูงสุดที่ 3 กรัมต่อกรัม แสดงให้เห็นว่าที่อัตราส่วนนี้ปริมาณฟอร์มาลดีไฮด์เพียงพอที่จะทำปฏิกิริยากับแทนนินที่ละลายทั้งหมด [12] ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Mustafa Can และคณะ [5] สังเคราะห์เรซินแทนนินจากพืชวาลโลเนีย โดยศึกษ้อัตราส่วนโดยมวลของฟอร์มาลดีไฮด์ต่อแทนนินตั้งแต่ 1 ถึง 6 พบว่า เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยมวลของฟอร์มาลดีไฮด์ต่อแทนนินประสิทธิภาพในการดูดซับ Pd^{2+} เพิ่มขึ้นแล้วลดลง ซึ่งมีค่าสูงสุดที่ 4 กรัมต่อกรัม ดังนั้นที่อัตราส่วนโดยมวลของฟอร์มาลดีไฮด์ต่อแทนนินตั้งแต่ 2 ถึง 5 นี้จะนำไปใช้ในการออกแบบการทดลองต่อไป เนื่องจากเป็นช่วงที่มีค่าร้อยละการกำจัดสีเมทิลินบลูสูง

2. สถานะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ตัวดูดซับเจลแทนนิน

จากการทดลองการสังเคราะห์ตัวดูดซับเจลแทนนิน โดยใช้การออกแบบการทดลองแบบ CCD โดยศึกษาผลของ 2 ปัจจัย คือ อัตราส่วนโดยมวลของฟอร์มาลดีไฮด์ต่อแทนนิน และอุณหภูมิของปฏิกิริยา โดยคำนวณค่าร้อยละการกำจัดสีเมทิลินบลูตามสมการที่ (1) และแสดงดังตารางที่ 2 ซึ่งค่าที่ได้จะถูกนำไปวิเคราะห์เชิงสถิติ เพื่อสร้างสมการในการทำนายร้อยละการกำจัดสีเมทิลินบลูดังต่อไปนี้

จากข้อมูลในตารางที่ 3 สามารถนำข้อมูลสัมประสิทธิ์มาสร้างสมการเชิงถดถอย ดังสมการที่ (2) และเมื่อพิจารณาที่ระดับความเชื่อมั่น 95% พบว่าค่า P-Value ของอิทธิพลหลักและอิทธิพลของปัจจัยกำลังสองของทั้ง 2 ปัจจัยมีค่าน้อยกว่า 0.05 แสดงให้เห็นว่าผลของอัตราส่วนโดยมวลของฟอร์มาลดีไฮด์ต่อปริมาณแทนนินและอุณหภูมิของปฏิกิริยามีผลต่อร้อยละการกำจัดสีเมทิลินบลูอย่างมีนัยสำคัญ ส่วนอิทธิพลร่วมนั้นมีค่า P-Value มากกว่า 0.05 ซึ่งเห็นว่าปัจจัยต่าง ๆ ไม่มีผลร่วมกัน และเมื่อพิจารณาความน่าเชื่อถือของข้อมูลพบว่าค่า R^2 มีค่าเท่ากับ 80.78% ซึ่งมีค่ามากกว่า $R^2(\text{adj})$ ที่มีค่าเท่ากับ 75.97% เนื่องจากค่า $R^2(\text{adj})$ นั้นมีการตัดทอนของปัจจัยที่ไม่มีนัยสำคัญออก แสดงให้เห็นว่าการสร้างสมการทำนายในรูปแบบเต็มนี้将有ความแม่นยำมากกว่า ดังนั้นสามารถสร้างสมการการทำนายร้อยละการกำจัดสี (%DR) ได้ดังสมการที่ (4)

$$Y = 91.399 - 4.409X_1 + 4.234X_2 - 11.22X_1^2 - 6.118X_2^2 - 2.026X_1X_2 \quad (4)$$

เพื่อยืนยันความน่าเชื่อถือของสมการ ภาพที่ 2 ใช้เพื่อตรวจสอบความน่าเชื่อถือของข้อมูล ภาพ 2(ก) แสดงถึงการแจกแจงความคลาดเคลื่อนของข้อมูล พบว่าข้อมูลมีการกระจายตัวบนเส้นตรง ไม่มีจุดใดอยู่นอกเส้นตรงอย่างชัดเจนแสดงให้ว่าข้อมูลมีความน่าเชื่อถือ ภาพ 2(ข) เป็นกราฟที่ใช้บอกถึงความเสถียรของความแปรปรวน ซึ่งผลการทดลองมีการกระจายตัวแบบสุ่มและมีการกระจายตัวทั้งทางบวกและทางลบ แสดงว่าปัจจัยที่วิเคราะห์มีความเป็นอิสระต่อกันและค่าความแปรปรวนมีความเสถียรอยู่ในระดับที่น่าพอใจ ภาพ 2(ค) เป็นกราฟที่แสดงถึงความเบี่ยงเบนของ

ข้อมูลการทดลอง จากภาพพบว่ามีลักษณะแนวโน้มคล้ายเป็นระฆังคว่ำแบบซ้ายเล็กน้อย โดยรวมแนวโน้มของข้อมูลโค้งเข้าหาศูนย์ เป็นการกระจายตัวที่เป็นไปตามปกติ ภาพ 2(ง) เป็นการตรวจสอบข้อมูลการแจกแจงที่เป็นอิสระต่อกัน จากภาพพบว่าจุดบนกราฟมีการกระจายตัวที่ไม่มีรูปแบบแน่นอน แสดงว่าข้อมูลไม่ขึ้นกับลำดับการทดลอง ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าข้อมูลที่ได้อาจจากการทดลองมีความน่าเชื่อถือและสมการการทำนาย (สมการที่ 4) ที่ได้จากการทดลองนี้มีความถูกต้องและน่าเชื่อถือ

จากสมการการทำนายข้างต้นได้นำมาสร้างพื้นผิวการตอบสนองและเส้นโครงร่าง ของผลระหว่างอัตราส่วนโดยมวลของฟอร์มัลดีไฮด์ต่อแทนนินและอุณหภูมิของปฏิกิริยา ดังภาพที่ 3 พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยมวลของฟอร์มัลดีไฮด์ต่อแทนนินและอุณหภูมิของปฏิกิริยา ค่าร้อยละการกำจัดสีเมทิลินบลูเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มทั้งสองปัจจัยนี้จนถึงระดับหนึ่ง ค่าร้อยละการกำจัดสีเมทิลินบลูกลับลดลง ซึ่งผลของการเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์สูงขึ้น แต่ที่อุณหภูมิสูงเกินไปอาจทำให้โครงสร้างของพอลิเมอร์เกิดความเสียหายได้ [13] ทำให้เจลแทนนินที่สังเคราะห์ได้มีประสิทธิภาพไม่ดี ความสามารถในการดูดซับจึงลดลง และอุณหภูมิของปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันที่เหมาะสมจะทำให้เกิดพอลิเมอร์แบบควบแน่นได้สมบูรณ์ การเพิ่มขึ้นของปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ที่เพิ่มเข้าไปจะเป็นการเพิ่มระดับของปฏิกิริยา ความหนาแน่นในการเชื่อมขวางเพิ่มขึ้น ทำให้ประสิทธิภาพในการเกิดเจลมากขึ้น เนื่องจากฟอร์มัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลในปฏิกิริยา [5, 12] ซึ่งสภาวะที่ดีที่สุดสำหรับการสังเคราะห์ตัวดูดซับเจลแทนนินที่ให้ร้อยละการกำจัดสีเมทิลินบลูสูง คือ อุณหภูมิของปฏิกิริยา เท่ากับ 80 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยมวลของฟอร์มัลดีไฮด์ต่อแทนนิน เท่ากับ 3.1:1 ซึ่งให้ร้อยละการกำจัดสีเมทิลินบลูถึงร้อยละ 92.7 ดังภาพที่ 4 จากนั้นได้นำสภาวะดังกล่าวไปทำการทดลองซ้ำเพื่อตรวจสอบความถูกต้อง โดยทำการทดลองซ้ำที่สภาวะข้างต้น 3 ครั้ง พบว่าได้ร้อยละการกำจัดสีเมทิลินบลูเท่ากับร้อยละ 91 ± 1 ซึ่งเมื่อเทียบจากค่าในการทำนายที่ทำนายไว้ที่ร้อยละ 92.7 ถือว่ายอมรับได้เพราะมีค่าใกล้เคียงและค่าความคลาดเคลื่อนน้อยกว่าร้อยละ 5

3. ลักษณะทางกายภาพของตัวดูดซับเจลแทนนิน

วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของผงแทนนินและเจลแทนนินที่สังเคราะห์จากสภาวะที่ดีที่สุดด้วยเทคนิค FTIR ในช่วงเลขคลื่น $4000-600 \text{ cm}^{-1}$ ได้สเปกตรัมดังภาพที่ 5 จากสเปกตรัมของผงแทนนินพบพีกกว้างที่เลขคลื่นในช่วง $3600-3000 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งสัมพันธ์กับ O-H stretching ของสารประกอบฟีนอลิก และพีก C-O stretching ของหมู่คาร์บอกซิลิกที่เลขคลื่น 1701 cm^{-1} , พีก C-C stretching/ C=C stretching ของวงอะโรมาติกที่เลขคลื่น 1603, 1520, 1440 cm^{-1} , พีก C-OH stretching ของหมู่ฟีนอลิกที่เลขคลื่น 1365 และ 1322 cm^{-1} , พีก C-O-C stretching และ C=C-O stretching ที่เลขคลื่น 1227 และ 1028 cm^{-1} ตามลำดับ และที่เลขคลื่นในช่วง $910-740 \text{ cm}^{-1}$ พบพีกของ CH torsion ของวงอะโรมาติก [2-3, 5, 7] และหลังจากการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างแทนนินกับฟอร์มัลดีไฮด์ พบว่า สเปกตรัมของเจลแทนนินเกิดพีกใหม่ของสะพานเมทิลีนอีเทอร์ (Methylene ether bridges, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$) ที่เลขคลื่น 1107 cm^{-1} เมื่อเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของผงแทนนินกับเจลแทนนินพบว่าในช่วงเลขคลื่น 1520 และ 1440 cm^{-1} พีกจะขยับไปเป็น 1515 และ 1445 cm^{-1} เนื่องจากเกิดสะพานเมทิลีน (Methylene bridges, $-\text{CH}_2-$) [5] พีก 1365, 1322 และ 1283 cm^{-1} จะหายไปเกิดพีกใหม่ที่ 1292 cm^{-1} ซึ่งสัมพันธ์กับ C-O stretching ของหมู่คาร์บอกซิลิก ($-\text{COOH}$) [3] และที่เลขคลื่นในช่วง $910-740 \text{ cm}^{-1}$ พีกจะลดลงเนื่องจากโมเลกุลแทนนินเกิดการเชื่อมขวางกับฟอร์มัลดีไฮด์ [7] จากผลการวิเคราะห์ข้างต้นนั้นแสดงให้เห็นว่าโมเลกุลแทนนินเกิดการเชื่อมโยงกันผ่านสะพานเมทิลีนและเมทิลีนอีเทอร์ ซึ่งทำให้เจลแทนนินที่สังเคราะห์ได้มีโมเลกุลที่ใหญ่ขึ้นและไม่ละลายน้ำ สามารถนำไปใช้งานในสารละลายได้

พื้นที่ผิวของตัวดูดซับเจลแทนนินเป็นปัจจัยที่สำคัญเพราะอาจมีผลต่อความสามารถในการดูดซับ ผลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวโดยใช้เทคนิค BET พบว่า เจลแทนนินที่สังเคราะห์จากสภาวะอัตราส่วนโดยมวลของฟอร์มัลดีไฮด์

ต่อแทนนิน เท่ากับ 1, 2, 3, 4 และ 5 มีค่าพื้นที่ผิว เท่ากับ 0.57, 0.24, 0.81, 0.14 และ 0.71 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ ซึ่งมีค่าต่างกันน้อยมาก แต่กลับพบว่าร้อยละการกำจัดสีเมทิลีนบลูของเจลแทนนินที่สังเคราะห์จากสภาวะดังกล่าวนี้มีค่าต่างกันมาก ดังแสดงในภาพที่ 1 แสดงให้เห็นว่าพื้นที่ผิวไม่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับของตัวดูดซับเจลแทนนิน

จากการทดสอบประจุที่ผิวเป็นศูนย์กลางของเจลแทนนินที่สังเคราะห์ที่สภาวะที่ดีที่สุด แสดงดังภาพที่ 6 พบว่ามีประจุที่ผิวเป็นศูนย์กลางเท่ากับ pH 4.4 อธิบายได้ว่าเมื่อความเป็นกรด-ด่างของสารละลายมีค่ามากกว่า 4.4 ประจุที่ผิวของเจลแทนนินจะแสดงค่าเป็นลบ ในทางตรงข้ามถ้าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายมีค่าน้อยกว่า 4.4 ประจุที่ผิวของเจลแทนนินจะแสดงค่าเป็นบวก พิจารณาประจุที่ผิวเป็นศูนย์กลางของเจลแทนนินในสารละลายสีเมทิลีนบลู (pH ≈ 7) อธิบายได้ว่าประจุที่ผิวของเจลแทนนินจะแสดงค่าเป็นลบ จึงทำให้เจลแทนนินสามารถดูดซับสีเมทิลีนบลูที่เป็นไอออนบวกได้

4. ไอโซเทอมการดูดซับ

ไอโซเทอมการดูดซับมีความสำคัญสำหรับการอธิบายความสัมพันธ์ของโมเลกุลหรือไอออนของสารถูกดูดซับ (Liquid phase) กับตำแหน่งพื้นผิวสารดูดซับ (Solid phase) ที่อุณหภูมิคงที่ การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับถูกวิเคราะห์โดยใช้แบบจำลองไอโซเทอมของแลงเมียร์ (Langmuir Adsorption Isotherm) ฟรุนดิช (Freundlich Adsorption Isotherm) เทมกิน (Temkin Adsorption Isotherm) และดูบินิน-ราดัสเควิช (Dubinin-radushkevich Adsorption Isotherm)

แบบจำลองไอโซเทอมของแลงเมียร์มีสมมติฐานว่าเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียวบนพื้นผิวที่เป็นเนื้อเดียวกัน มีตำแหน่งการของการดูดซับที่แน่นอน สมการแลงเมียร์เขียนได้ดังนี้

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

เมื่อจัดรูปให้เป็นสมการเส้นตรง จะได้สมการดังนี้

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (6)$$

เมื่อ C_e คือ ความเข้มข้นของสารถูกดูดซับที่สมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร) q_e คือ ปริมาณสารที่ถูกดูดซับต่อปริมาณของตัวดูดซับที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม) q_m คือ ปริมาณสารที่ถูกดูดซับมากที่สุด (มิลลิกรัมต่อกรัม) K_L คือ ค่าคงที่ของแลงเมียร์ หรือค่าคงที่ทางพลังงานของการดูดซับ (ลิตรต่อมิลลิกรัม)

แบบจำลองไอโซเทอมของฟรุนดิชมีสมมติฐานว่าพื้นผิวของตัวดูดซับไม่เป็นเนื้อเดียวกันตลอด (พื้นผิวของตัวดูดซับมีลักษณะขรุขระ) พื้นผิวและพลังงานมีการกระจายตัวเป็นแบบเลขชี้กำลังใช้ สมการฟรุนดิชเขียนได้ดังนี้

$$q_e = K_F C_e^n \quad (7)$$

เมื่อจัดรูปให้เป็นสมการเส้นตรง จะได้สมการดังนี้

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

เมื่อ K_F คือ ค่าคงที่สมดุลการดูดซับของฟรุนดิช และ n คือ ความหนาแน่นการดูดซับ (Adsorption intensity)

แบบจำลองไอโซเทอมของเทมกินมีสมมติฐานว่าความร้อนของการดูดซับจะลดลงเป็นเส้นตรง เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาร่วมกันระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ สมการเทมกินเขียนได้ดังนี้

$$q_e = B \ln (AC_e) \quad (9)$$

เมื่อจัดรูปให้เป็นสมการเส้นตรง จะได้สมการดังนี้

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (10)$$

เมื่อ $B = RT/b$ คือ ค่าคงที่ของเทมคิน (จุลต่อโมล) b คือ ค่าความร้อนของการดูดซับ A คือ ค่าคงที่สมดุลของการยึดเกาะ (ลิตรต่อกรัม) R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 จูลต่อเคลวิน) T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน)

แบบจำลองไอโซเทอมของคูบินิน-ราดส์เควิช เป็นแบบจำลองเพื่อประเมินกลไกการดูดซับกับพลังงานการกระจายตัวแบบ Gaussian บนพื้นผิวที่ต่างกัน สมการคูบินิน-ราดส์เควิชเขียนได้ดังนี้

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

เมื่อจัดรูปให้เป็นสมการเส้นตรง จะได้สมการดังนี้

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (12)$$

เมื่อ q_m คือ ค่าความจุขั้นเดียวของคูบินิน-ราดส์เควิช (มิลลิกรัมต่อกรัม) β คือ ค่าคงที่การดูดซับ ε คือ Polanyi potential (กิโลจูลต่อโมล)

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (13)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (14)$$

เมื่อ E คือ พลังงานดูดซับอิสระ ใช้เพื่อประเมินกลไกของปฏิกิริยาการดูดซับ ถ้า E น้อยกว่า 8 กิโลจูลต่อโมล กลไกการดูดซับจะเป็นแบบกายภาพ ถ้าอยู่ระหว่าง 8 ถึง 16 กิโลจูลต่อโมลกลไกการดูดซับเป็นแบบแลกเปลี่ยนไอออน และถ้ามากกว่า 16 กิโลจูลต่อโมล กลไกการดูดซับจะเป็นแบบการกระจายตัวของอนุภาค

จากการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับสี่เมทิลีนบลูของเจลแทนนินที่สังเคราะห์จากสภาวะที่ดีที่สุด ดังแสดงในตารางที่ 4 พบว่าค่า R^2 ของแบบแลงเมียร์มีค่ามากกว่าของแบบจำลองของฟรุนดลิช เทมคินและคูบินิน-ราดส์เควิช ดังนั้นการดูดซับสี่เมทิลีนบลูด้วยตัวดูดซับเจลแทนนินสอดคล้องกับแบบจำลองไอโซเทอมของแลงเมียร์มากกว่าของฟรุนดลิช เทมคินและคูบินิน-ราดส์เควิช โดยมีค่า R^2 เท่ากับ 0.976 แสดงให้เห็นว่าเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว มีตำแหน่งของการดูดซับที่แน่นอนและมีค่าความสามารถในการดูดซับสี่เมทิลีนบลูสูงสุดเท่ากับ 135 มิลลิกรัมต่อกรัม ซึ่งมีค่าการดูดซับมากกว่าตัวดูดซับชีวมวลจากกากใบชา [14] เปลือกฮาเซลนัท [15] และเปลือกถั่ว [16] ที่มีค่าความสามารถในการดูดซับสี่เมทิลีนบลูเท่ากับ 85.2, 56.9 และ 94.3 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ

สรุป

การหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการสังเคราะห์เจลแทนนินจากเปลือกไม้ยูคาลิปตัส โดยใช้การออกแบบการทดลองแบบ CCD และวิธีพื้นผิวตอบสนองเพื่อหาสภาวะที่ดีที่สุด ซึ่งศึกษา 2 ปัจจัย คือ อัตราส่วนโดยมวลของฟอร์มัลดีไฮด์ต่อแทนนินและอุณหภูมิของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน พบว่าอิทธิพลหลักของทั้ง 2 ปัจจัย มีผลต่อค่าร้อยละการกำจัดสี่เมทิลีนบลูอย่างมีนัยสำคัญ ($P\text{-value} < 0.05$) ในขณะที่อิทธิพลร่วมกันไม่มีผลร่วมกัน ($P\text{-value} > 0.05$) และสภาวะที่เหมาะสมที่สุดคือที่อัตราส่วนโดยมวลของฟอร์มัลดีไฮด์ต่อแทนนิน เท่ากับ 3.1 และอุณหภูมิของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเท่ากับ 80 องศาเซลเซียส จะให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสี่เมทิลีนบลูสูงถึงร้อยละ 91 ± 1 สมการการทำนาย

ร้อยละการกำจัดสี (%DR) ที่ได้มีค่า R^2 เท่ากับ 0.808 และจากการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับสีเมทิลีนบลูพบว่าสอดคล้องกับแบบจำลองการดูดซับของแลงเมียร์ ค่าการดูดซับสูงสุดเท่ากับ 135 มิลลิกรัมต่อกรัม จากการทดลองแสดงให้เห็นว่าเจลแทนนินที่สังเคราะห์เปลือกไม้ยูคาลิปตัสนั้นสามารถดูดซับสีเมทิลีนบลูในสารละลายได้เป็นอย่างดี

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) และบริษัท ฟินิกซ์ พัลฟ แอนด์ เพเพอร์ จำกัด (มหาชน) ภายใต้โครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม (พวอ.) ระดับปริญญาโท

เอกสารอ้างอิง

1. Bacelo HAM, Santos SCR, Botelho CMS. Tannin-based biosorbents for environmental applications – A review. *Chemical Engineering Journal*. 2016; 303: 575–587.
2. Maria Rahman M, Akter N, Karim MR, Ahmad N, Rahman MM, Siddiquey IA, et al. Optimization, kinetic and thermodynamic studies for removal of Brilliant Red (X-3B) using Tannin gel. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2014; 2(1): 76–83.
3. Alvares Rodrigues L, Koibuchi Sakane K, Alves Nunes Simonetti E, Patrocínio Thim G. Cr total removal in aqueous solution by PHENOTAN AP based tannin gel (TFC). *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2015; 3(2): 725–733.
4. Sánchez-Martín J, Beltrán-Heredia J, Gibello-Pérez P. Adsorbent biopolymers from tannin extracts for water treatment. *Chemical Engineering Journal*. 2011; 168(3): 1241–1247.
5. Can M, Bulut E, Örnek A, Özacar M. Synthesis and characterization of valonea tannin resin and its interaction with palladium (II), rhodium (III) chloro complexes. *Chemical Engineering Journal*. 2013; 221: 146–158.
6. Yi Q, Fan R, Xie F, Min H, Zhang Q, Luo Z. Selective Recovery of Au(III) and Pd(II) from Waste PCBs Using Ethylenediamine Modified Persimmon Tannin Adsorbent. *Procedia Environmental Sciences*. 2016; 31: 185–194.
7. Xie F, Fan Z, Zhang Q, Luo Z. Selective adsorption of Au^{3+} from aqueous solutions using persimmon powder-formaldehyde resin. *Journal Applied Polymer Science*. 2013; 130(6).
8. Kunnambath PM, Thirumalaisamy S. Characterization and Utilization of Tannin Extract for the Selective Adsorption of Ni (II) Ions from Water. *Journal of Chemistry*. 2015.
9. Shirato W, Kamei Y, Insoluble tannin preparation process, waste treatment process employing insoluble tannin and adsorption process using tannin, US patent 5,158,711(1992).
10. Adthlungrong C, Saechua N, Doungkaew K. Lactic Acid Fermentation from Tapioca Starch by *Lactobacillus casei* TISTR 453 using Simultaneous Saccharification and Fermentation Process. *KKU Res. J*. 2014; 19(3): 125–133.
11. Kokkaew H, Srithanyarat N, Pitirit T. Optimization of Anthocyanin and Effects of Acidulants on Phytochemicals and Antioxidant Activities in Purple Waxy Corn Cookies. *KKU Res. J*. 2015; 20(1): 75–90.

12. Vieira RC, Santos SCR, Boaventura RAR, Bacelo H, Botelho MS. Recovery and valorization of tannins from a forest waste as an adsorbent for antimony uptake. *Journal of Cleaner Production*. 2018; 198: 1324–1335.
13. Zhao M, Jing J, Zhu Y, Yang X, Wang X, Wang Z. Preparation and performance of lignin–phenol–formaldehyde adhesives. *Int J Adhes Adhes. International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2016; 64: 163–167.
14. Uddin T, Islam A, Mahmud S. Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials*. 2009; 164: 53–60.
15. Do M, Abak H, Alkan M. Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell : Kinetics , mechanism and activation parameters. *Journal of Hazardous Materials*. 2009; 164: 172–181.
16. Ritthichai A, Muncharoen S. Dye Removal of Textile Wastewaters using Crab Shell Activated Carbon. *Burapha Sci. J.* 2014; 131-140.

ตารางที่ 1 ปัจจัยและระดับปัจจัยต่าง ๆ ที่ใช้ในการออกแบบการทดลองการสังเคราะห์ตัวดูดซับเจลแทนนิน ($\alpha = 1.41$)

ปัจจัย	สัญลักษณ์	ระดับของปัจจัย				
		X_i	$-\alpha$	-1	0	1
อัตราส่วนโดยมวลของฟอร์มาลดีไฮด์ต่อแทนนิน	X_1	1.3	2	3.5	5	5.6
อุณหภูมิของปฏิกิริยา ($^{\circ}\text{C}$)	X_2	53.8	60	75	90	96.2

ตารางที่ 2 ร้อยละของการกำจัดสีเมทิลินบลู โดยใช้การออกแบบการทดลองแบบ CCD

ลำดับที่	อัตราส่วนโดยมวลของฟอร์มาลดีไฮด์ต่อแทนนิน	อุณหภูมิของปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	ร้อยละการกำจัดสีเมทิลินบลู (%DR)
1	2	90	89.8
2	1.3	75	81.2
3	5.6	75	65.3
4	3.5	96.2	83.7
5	5	90	78.5
6	3.5	75	92.0
7	2	60	70.6
8	3.5	53.8	80.9
9	5.6	75	64.8
10	3.5	75	91.0
11	3.5	75	91.6
12	3.5	75	94.8
13	3.5	75	88.8
14	3.5	75	90.9



ตารางที่ 2 ร้อยละของการกำจัดสีเมทิลีนบลู โดยใช้การออกแบบการทดลองแบบ CCD (ต่อ)

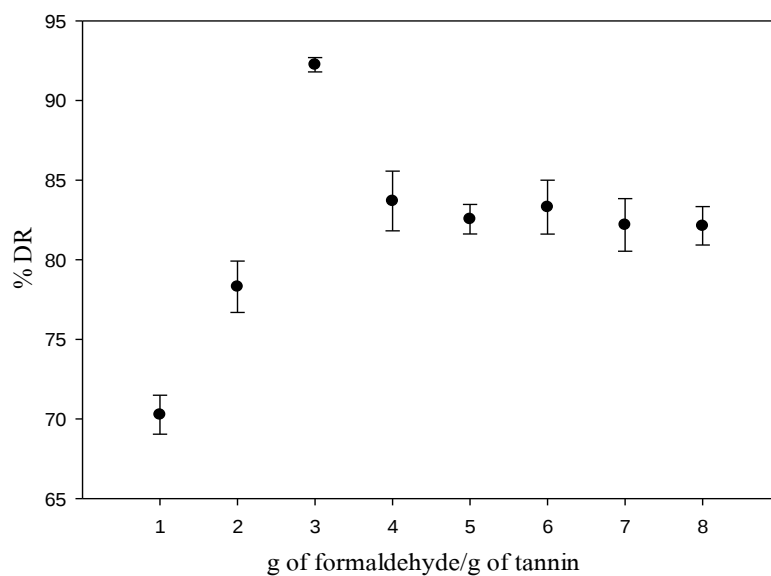
ลำดับที่	อัตราส่วนโดยมวลของฟอร์มาลดีไฮด์ ต่อแทนนิน	อุณหภูมิของปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	ร้อยละการกำจัดสีเมทิลีนบลู (%DR)
15	3.5	53.8	80.1
16	3.5	75	92.1
17	5	60	62.3
18	3.5	96.2	73.7
19	5	60	59.3
20	2	60	65.8
21	3.5	75	90.2
22	5	90	71.5
23	2	90	91.2
24	3.5	75	89.5
25	3.5	75	92.4
26	1.3	75	66.3

ตารางที่ 3 สัมประสิทธิ์ของสมการเชิงถดถอย แบบ coded unit

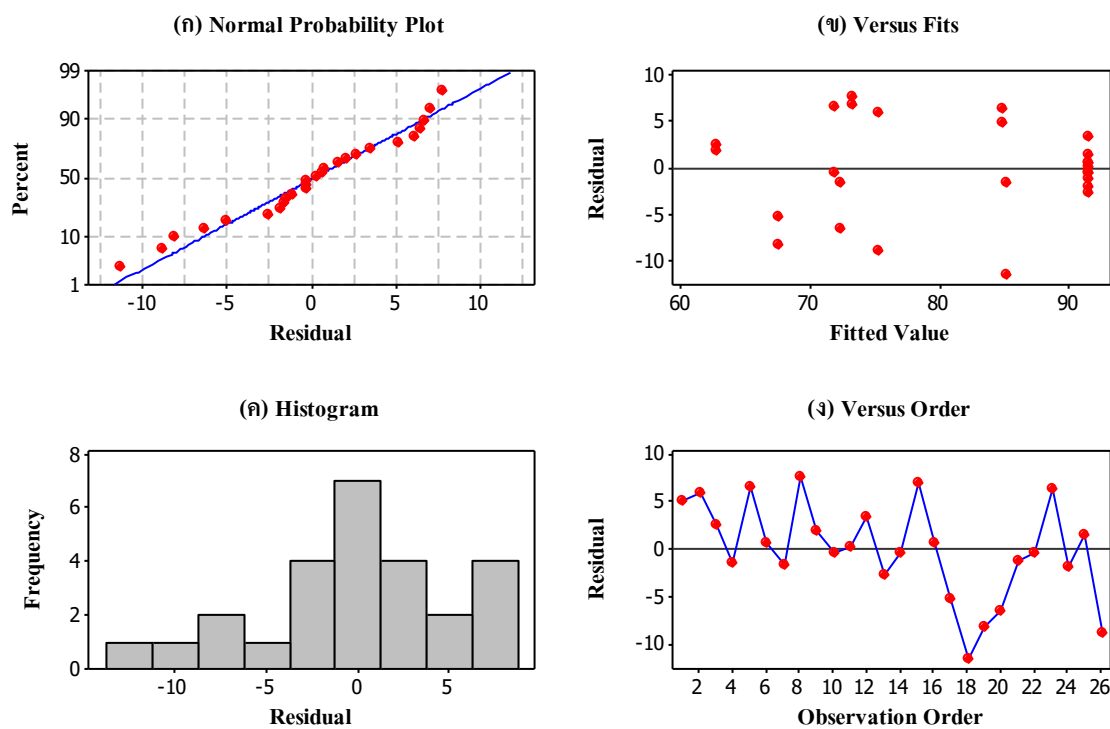
ตัวแปร	ค่าสัมประสิทธิ์	P-Value
ค่าคงที่	91.399	0.000
X_1	-4.409	0.005
X_2	4.234	0.007
X_1^2	-11.220	0.000
X_2^2	-6.118	0.001
$X_1 \times X_2$	-2.026	0.323
R^2	0.8078	
$R^2(\text{adj})$	0.7597	

ตารางที่ 4 ค่าคงที่ของไอโซเทอมการดูดซับสำหรับการดูดซับสีเมทิลีนบลูด้วยตัวดูดซับเจลแทนนิน

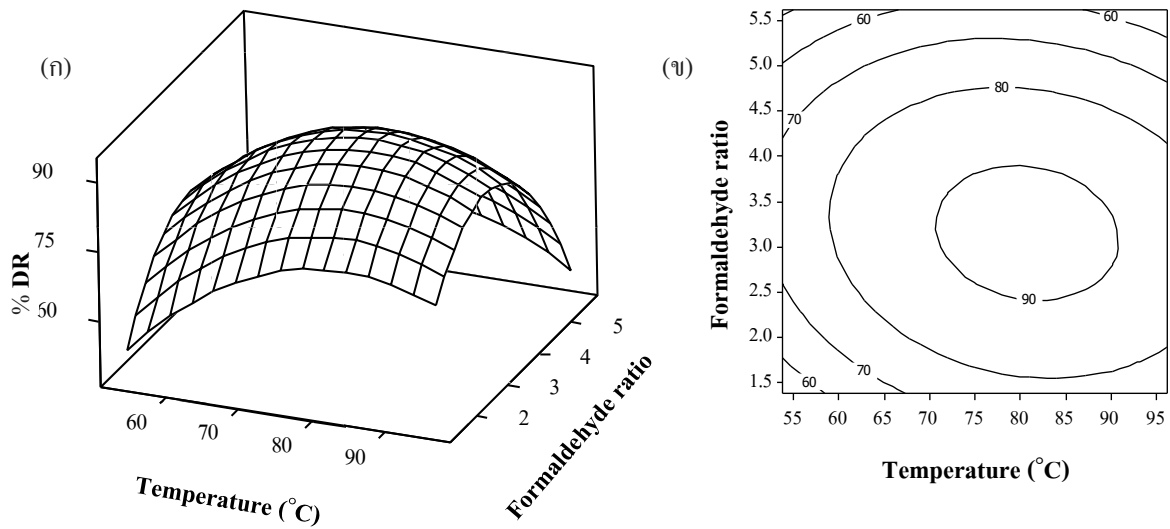
แบบจำลองไอโซเทอม	ตัวแปร			
Langmuir	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	
	0.673	135.1	0.976	
Freudlich	K_F (L/mg)	N	R^2	
	77.464	5.914	0.836	
Temkin	B_1	A (L/mg)	R^2	
	17.535	71.479	0.790	
Dubinin-radushkevich	β (mol ² /J ²)	q_m (mg/g)	R^2	E (kJ/mol)
	1.751×10^{-7}	115.120	0.600	1.689



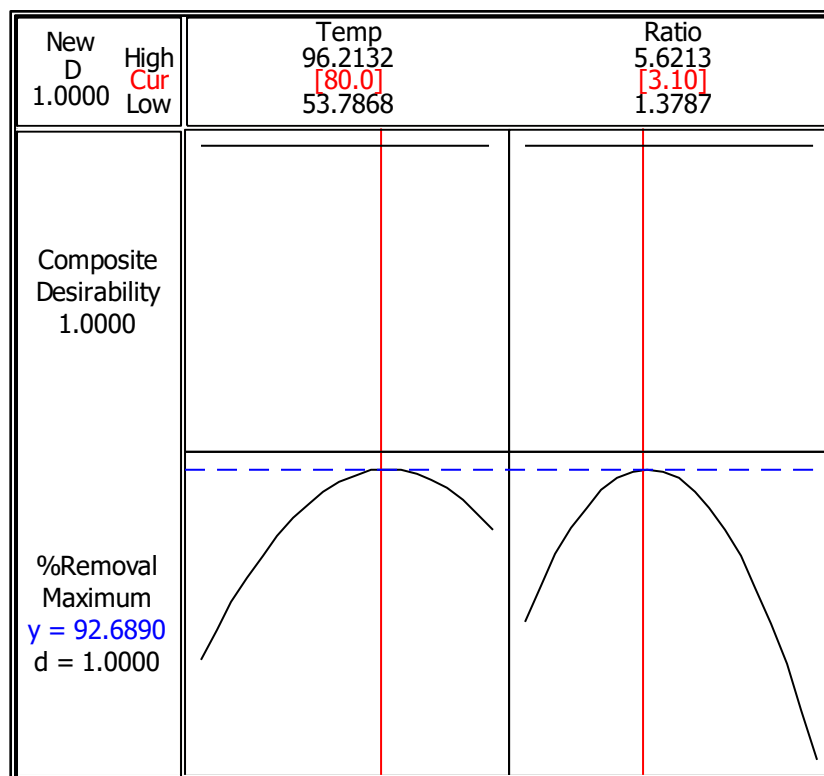
ภาพที่ 1 ผลของอัตราส่วน โดยมวลของฟอร์มาลดีไฮด์ต่อแทนนินที่มีต่อร้อยละการกำจัดสี
(อุณหภูมิของปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน 75 องศาเซลเซียส)



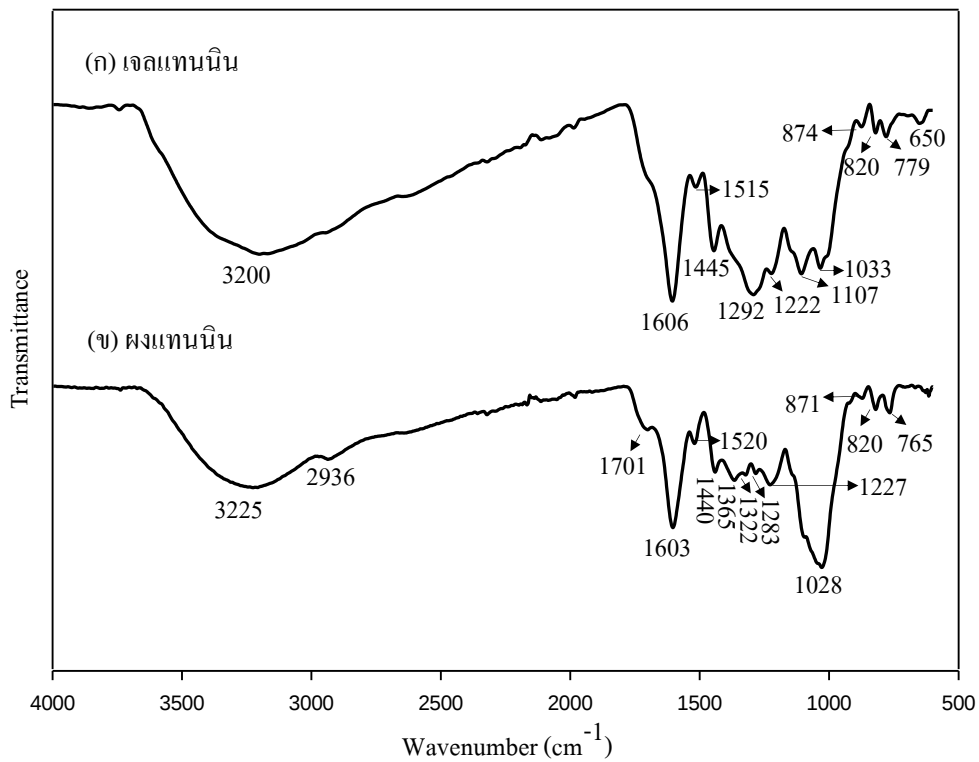
ภาพที่ 2 Residual plots ของร้อยละการกำจัดสีเมทิลีนบลู



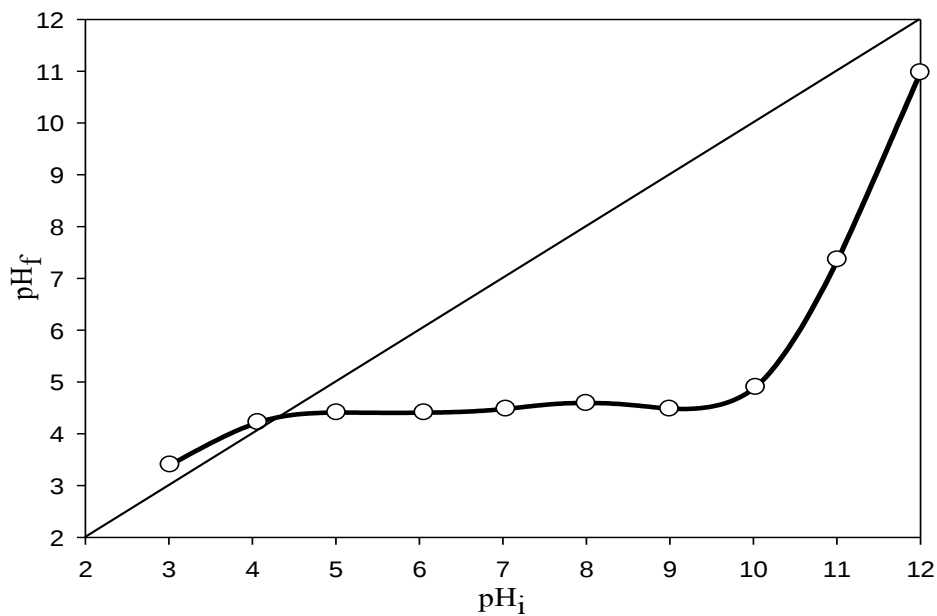
ภาพที่ 3 (ก) พื้นผิวตอบสนอง และ (ข) เส้น โครงร่างของร้อยละการกำจัดสีเมทิลีนบลู ของผลระหว่างอัตราส่วนโดยมวลของฟอร์มาลดีไฮด์ต่อแทนนินและอุณหภูมิของปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน



ภาพที่ 4 สถานะที่ดีที่สุดในการสังเคราะห์ตัวดูดซับเจลแทนนินในการกำจัดสีเมทิลีนบลู



ภาพที่ 5 สเปกตรัม IR ของ (ก) เจลแทนนิน และ (ข) ผงแทนนิน



ภาพที่ 6 ประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของเจลแทนนิน