

การประยุกต์ใช้ลิกนินที่ได้จากน้ำเสียของโรงงานกระดาษและเยื่อกระดาษ เพื่อใช้เป็นสารดูดซับสีย้อมรีแอคทีฟสีแดง 120

Application of Lignin Separated from Paper and Pulp Wastewater as Adsorbent for Reactive Red 120 Removal

ธิติสุดา จาริชานนท์ (Thitisuda Jarichanon)* พงษ์นภา ปุ่มแพง (Pongnapa Poompang)*

ภักชัญญา แพ่งคำแหง (Bhuckchanya Pangkumhang)** ดร. วิษณุ แทนบุญช่วย (Dr. Visanu Tanboonchuy)***

(Received: May 26, 2020; Revised: June 23, 2020; Accepted: June 23, 2020)

บทคัดย่อ

ลิกนินที่ได้จากการบำบัดน้ำเสียของโรงงานกระดาษและเยื่อกระดาษ (LPW) ถูกนำมาประยุกต์ใช้เป็นสารดูดซับในการกำจัดสีย้อมรีแอคทีฟสีแดง 120 (RR-120) โดยลิกนินที่แยกได้นำไปวิเคราะห์คุณสมบัติด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดต่อกับชุดวัดรังสีเอกซ์ชนิดกระเจิงพลังงาน (SEM-EDS) และศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่า LPW มีลักษณะรูปร่างไม่แน่นอน และพบธาตุเหล็ก (Fe) บน LPW ผลการศึกษาการดูดซับ RR-120 พบว่ามีร้อยละการกำจัดประมาณ 40 ที่อุณหภูมิ 303 เคลวิน และความสามารถในการกำจัดเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น มีอัตราการดูดซับเป็นปฏิกิริยาอันดับสองเทียม (Pseudo 2nd order) สำหรับการศึกษาด้านอุณหพลศาสตร์พบว่าปฏิกิริยาดูดซับความร้อน ($+\Delta H^0$) และเป็นปฏิกิริยาที่สามารถเกิดเองได้ ($-\Delta G^0$) และพฤติกรรมของการดูดซับเป็นแบบแลงเมียร์ไอโซเทอร์ม (Langmuir isotherm) ซึ่งเป็นกระบวนการดูดซับแบบกายภาพ (Physisorption) แบบชั้นเดียว (Monolayer) และมีประสิทธิภาพในการดูดซับสูงสุด เท่ากับ 9.19 มิลลิกรัมต่อกรัม

ABSTRACT

Lignin obtained from paper and pulp wastewater (LPW) treatment was applied as adsorbent for reactive red 120 (RR-120) removal. Separated LPW was characterized by Scanning Electron Microscope equipped with Energy Dispersive X-ray Spectrometer (SEM-EDS) and X-ray diffractometer (XRD). It was found that LPW shown characters of amorphous and Fe element appeared on LPW. The results of RR-120 removal by LPW was approximately 40% removed at temperature 303 K and when temperature of reaction increased then removal efficiency also increased. Adsorption kinetic followed Pseudo 2nd order. For the thermodynamic study, the reaction involves an endothermic nature ($+\Delta H^0$) and spontaneous reactions ($-\Delta G^0$). An adsorption behavior fit well with Langmuir isotherm model which indicated that the adsorption process is physisorption and monolayer, and maximum adsorption capacity as 9.19 mg/g.

คำสำคัญ: สีย้อมรีแอคทีฟ 120 ลิกนิน โรงงานกระดาษและเยื่อกระดาษ

Keywords: Reactive red 120 dye, Lignin, Paper and pulp industry

¹Corresponding author: visanu@kku.ac.th

*นักศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

**ผู้ช่วยนักวิจัย กลุ่มวิจัย โครงการป้องกันและชะลอโรคไตเรื้อรังในภาคตะวันออกเฉียงเหนือ (CKDNET) คณะแพทยศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

***ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

บทนำ

สี้อมถูกนำมาใช้งานในหลายอุตสาหกรรม โดยเฉพาะอย่างยิ่งในอุตสาหกรรมสิ่งทอและเครื่องนุ่งห่ม ซึ่งทำให้น้ำเสียของอุตสาหกรรมนี้ส่วนใหญ่มีการปนเปื้อนของสี้อมเป็นจำนวนมาก [1] ลักษณะของสี้อมโดยทั่วไปเป็นสารอินทรีย์ที่ย่อยสลายยากและเป็นพิษ สี้อมที่พบในปัจจุบันที่ใช้ในอุตสาหกรรมเป็นสี้อมสังเคราะห์ เช่น สี้อมแอโซ (azo) ไคเร็ก (direct) ค่าง (basic) กรด (acidic) รีแอกทีฟ (reactive) เป็นต้น [2] ในสี้อมแต่ละประเภทมีความเหมาะสมสำหรับชนิดเส้นใยที่แตกต่างกัน สี้อมประเภทรีแอกทีฟเป็นสีที่ละลายในน้ำได้ดี มีประจุลบ สี้อมนี้ถูกนำไปใช้กับเส้นใยเซลลูโลสภายใต้สภาพต่าง [3] ทั้งนี้สี้อมประเภทรีแอกทีฟยังมีหลายชนิดด้วยกัน โดยรีแอกทีฟสีแดง 120 (Reactive red 120, RR-120) เป็นหนึ่งในสี้อมประเภทนี้ที่ถูกนำไปใช้งานโดยทั่วไป จากโครงสร้างโมเลกุลที่ใหญ่และเป็นวงแหวนอะโรมาติกจึงยากต่อการย่อยสลาย [4] ทำให้อาจส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและสุขภาพมนุษย์ อีกทั้งยังเป็นปัญหาความไม่สวยงามของแหล่งน้ำและส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตในน้ำ เนื่องจากสี้อมเหล่านี้เป็นสารพิษและสารก่อมะเร็ง [5] ดังนั้นจึงต้องทำการกำจัดสี้อมนี้ก่อนปล่อยสู่สิ่งแวดล้อม

เทคโนโลยีในการบำบัดสี้อมในน้ำเสียมีหลากหลาย เช่น การออกซิเดชัน การตกตะกอน การแลกเปลี่ยนไอออน การกรองด้วยเมมเบรน การดูดซับ เป็นต้น [6] ซึ่งการดูดซับเป็นกระบวนการที่ใช้ในการบำบัดน้ำเสียโดยทั่วไป เนื่องจากเป็นกระบวนการที่ง่ายต่อการดำเนินการ ต้นทุนต่ำ และมีประสิทธิภาพในการกำจัดสี้อม นอกจากนี้ยังสามารถนำวัสดุที่เป็นสารดูดซับนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีกด้วย [1] การกำจัดสี้อมด้วยสารดูดซับที่ผ่านมามีมากมาย เช่น ถ่านกัมมันต์ [7] ไคโตซาน [8] ซีโอไลต์ [7] เป็นต้น และวัสดุเหล่านี้สามารถกำจัดสี้อมได้อย่างมีประสิทธิภาพ

จากงานวิจัยนี้เป็นการต่อยอดจากงานวิจัยที่ผ่านมาเรื่องการศึกษาการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานกระดาษและเยื่อที่มีความเข้มข้นของสีและลิกนินสูงด้วยไอรอนไตรเมทริก (Iron trimetric, Fe-BTC) นอกเหนือจากการบำบัดน้ำเสียได้อย่างมีประสิทธิภาพแล้วยังมีผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นคือ ตะกอนลิกนินที่มีโครงสร้างแข็งแรงและไม่ละลายน้ำ [9] การใช้ประโยชน์จากลิกนินมีหลากหลาย เช่น การนำลิกนินไปหมักเป็นปุ๋ย [10] การใช้งานลิกนินในการเป็นเส้นใยคาร์บอน [11] สำหรับโรงงานผลิตกระดาษและเยื่อกระดาษมีการนำลิกนินไปเป็นเผาเป็นเชื้อเพลิงเพื่อให้ได้พลังงาน [12] และเนื่องจากลิกนินที่แยกออกได้นั้นมีความเป็นรูพรุนและพื้นที่ผิวสูง อีกทั้งด้วยความหลากหลายของหมู่ฟังก์ชัน [13] ลิกนินจึงถูกนำไปใช้ประโยชน์ในการเป็นสารดูดซับ [14] ดังนั้นในงานวิจัยนี้ผู้ศึกษาจึงมุ่งเน้นนำตะกอนลิกนินที่เกิดจากการบำบัดน้ำเสียโรงงานกระดาษและเยื่อด้วย Fe-BTC เพื่อนำมาเป็นสารดูดซับในการกำจัดสี้อมรีแอกทีฟสีแดง 120 ในน้ำทิ้ง

วิธีการวิจัย

1. วัสดุและสารเคมี

น้ำเสียจากโรงงานกระดาษและเยื่อจากขั้นตอนการล้างเยื่อของโรงงานกระดาษและเยื่อแห่งหนึ่งของภาคตะวันออกเชิงเหนือ ประเทศไทย น้ำกลั่น (Deionized) สี้อมรีแอกทีฟสีแดง 120 (RR-120, MW 1469.34 กรัมต่อโมล, $C_{44}H_{24}Cl_2N_{14}O_{20}S_6$) ferric chloride hexahydrate ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) benzene-1,3,5-tricarboxylic acid (H_3BTC) และเอทานอล

2. การเตรียมลิกนิน

การเตรียม Fe-BTC ดำเนินตามงานวิจัยที่ผ่านมาโดย ละลาย $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 1 มิลลิโมล ในน้ำกลั่น 25 มิลลิลิตร และละลาย H_3BTC 1 มิลลิโมล ในเอทานอล 25 มิลลิลิตร ทำการผสมสารทั้งสองเข้าด้วยกันเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำมาใส่ใน Teflon-lined stainless-steel autoclave reactor นำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 วัน

หลังจากนั้นปล่อยให้สารเย็นในอุณหภูมิห้องแล้วนำเข้าเตาเผาที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นจะได้เป็นผงสีส้มแดงของ Fe-BTC [9]

ลิกนินได้รับจากการนำ Fe-BTC ที่ได้ไปทำการแยกลิกนินจากน้ำเสียโรงงานกระดาษและเยื่อ โดยนำน้ำเสียจากกระบวนการล้างเยื่อมาทำการเจือจาง 500 เท่า นำ Fe-BTC ปริมาณ 2 กรัม ใส่ลงในน้ำเสียเพื่อทำการบำบัด และนำลิกนินที่เกิดขึ้นมาแยกออกจาก Fe-BTC ด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยง จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่น ทำการอบลิกนินที่อุณหภูมิ 103 องศาเซลเซียส ด้วยเตาอบเป็นเวลา 24 ชั่วโมง สุดท้ายได้เป็นผงลิกนินสีน้ำตาลเข้ม เรียกว่า Lignin from paper & pulp wastewater (LPW)

3. การวิเคราะห์คุณลักษณะของลิกนิน

LPW ที่ได้จากการเตรียมถูกนำมาวิเคราะห์รูปร่างและการกระจายตัวของธาตุนิวเคลียสด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดต่อกับชุดวัดรังสีเอกซ์ชนิดกระเจิงพลังงาน (SEM-EDS, 1450VP, LEO) และศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD, D8 advance, Bruker) โดยใช้แหล่งกำเนิด $\text{CuK}\alpha$ ตัวอย่างถูกแสงในช่วง 10-80-degree ของ 2 Theta ที่ความยาวคลื่น $1.51418^\circ \text{\AA}$ Accelerating voltage เท่ากับ 40 kV และ Emission current เท่ากับ 40 mA

4. การศึกษาจลนพลศาสตร์และอุณหพลศาสตร์ของการดูดซับ RR-120 ด้วย LPW

นำลิกนิน 0.5 กรัม ใส่ลงในน้ำเสียสังเคราะห์ RR-120 ที่ความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร เก็บน้ำตัวอย่างที่เวลา 0-60 นาที โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 303-333 เคลวิน และตรวจวัดความเข้มข้นของ RR-120 ด้วยเครื่อง UV Spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น (maximum wavelength) 536 นาโนเมตร หาความสามารถการดูดซับ (q_e) ได้จากสมการที่ 1 เพื่อให้ทราบถึงกลไกที่เป็นไปได้ในการดูดซับที่เกิดขึ้นว่าเป็นการดูดซับทางกายภาพหรือการดูดซับทางเคมี สมการที่ 1 เพื่อใช้อธิบายโดยทั่วไป ได้แก่ ปฏิกริยาอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo first order) ปฏิกริยาอันดับสองเทียม (Pseudo second order) และการแพร่กระจายในรูพรุน (Intraparticle diffusion) ดังสมการที่ 2 3 และ 4 ตามลำดับ [15]

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (1)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (4)$$

เมื่อ q_e คือ ปริมาณ RR-120 ที่ถูกดูดซับบน LPW ที่จุดสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม) C_0 คือ ความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับเริ่มต้น (มิลลิกรัมต่อลิตร) C_e คือ ความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับที่เข้าสู่ภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร) V คือ ปริมาตรของสารที่ถูกดูดซับ (ลิตร) M คือ ปริมาณของสารดูดซับ (กรัม) q_t คือ ปริมาณ RR-120 ที่ถูกดูดซับ ณ เวลาใด ๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม) k_1 คือ ค่าสัมประสิทธิ์ของปฏิกริยาอันดับหนึ่งเทียม (ต่อนาที) k_2 คือ ค่าสัมประสิทธิ์ของปฏิกริยาอันดับสองเทียม (ต่อนาที) k_{int} คือ ค่าสัมประสิทธิ์ของปฏิกริยาอันดับสองเทียม (มิลลิกรัมต่อกรัม นาที^{1/2}) C คือ จุดตัดของแบบจำลองการแพร่กระจายในรูพรุน และ t คือ เวลา(นาที)

การศึกษาอุณหพลศาสตร์เป็นการศึกษาพลังงานที่เปลี่ยนแปลงไปจากกระบวนการทางเคมีและกระบวนการทางกายภาพเพื่อให้ทราบพลังงานที่เกิดขึ้นของปฏิกิริยาทำให้สามารถนำไปพิจารณาว่าปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้เองหรือไม่ โดยค่าพารามิเตอร์ทางอุณหพลศาสตร์ของการดูดซับประกอบไปด้วย ค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระการดูดซับ (ΔG°) ค่าการเปลี่ยนแปลงความร้อนของการดูดซับหรือค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (ΔH°) และค่าการเปลี่ยนแปลงเพื่อเข้าสู่สภาวะสมดุลของระบบหรือค่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (ΔS°) โดยใช้สมการที่ 5 6 และ 7 อธิบายอุณหพลศาสตร์ [16]

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_d \quad (5)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (6)$$

$$\ln k_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (7)$$

เมื่อ k_d คือ ค่าคงที่เข้าสู่สมดุลทางอุณหพลศาสตร์ของกระบวนการดูดซับ หาได้จาก (q_e/C_e) q_e คือ ปริมาณ RR-120 ที่ถูกดูดซับบน LPW ที่จุดสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม) C_e คือ ความเข้มข้นของ RR-120 ที่ถูกดูดซับบน LPW ที่เข้าสู่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร) ΔG° คือ ค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระการดูดซับ (จูลต่อโมล) ΔH° คือ ค่าการเปลี่ยนแปลงความร้อนของการดูดซับ (จูลต่อโมล) ΔS° คือ ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (จูลต่อโมลต่อเคลวิน) R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ (universal gas constant) เท่ากับ 8.314 จูลต่อโมลต่อเคลวิน หรือ 1.987 แคลต่อโมลต่อเคลวิน และ T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K, เคลวิน)

5. การศึกษาพฤติกรรมการดูดซับ RR-120 ด้วย LPW

ไอโซเทอร์มของการดูดซับเป็นการศึกษาพฤติกรรมการดูดซับของโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับและสารดูดซับ โดยใช้แบบจำลองไอโซเทอร์มของการดูดซับในการอธิบายการดูดซับ และในการหาปริมาณของสารที่ถูกดูดซับที่สารดูดซับดำเนินการทดลองโดยนำลิแกนด์ 0.005 กรัม ใส่ลงในน้ำเสียสังเคราะห์ที่ทราบปริมาณความเข้มข้นของมลสารปริมาตร 0.05 ลิตร ทำการกวนผสมจนถึงจุดสมดุลแล้วจึงเก็บน้ำตัวอย่างไปวัดความเข้มข้นของ RR-120 ด้วยด้วยเครื่อง UV Spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น (maximum wavelength) 536 นาโนเมตร จากนั้นนำข้อมูลที่ได้มาวิเคราะห์ด้วยแบบจำลองการดูดซับของแลงเมียร์ (Langmuir) และแบบจำลองการดูดซับของฟรอนดิช (Freundlich) ดังสมการที่ 8 และ 9 และเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของสมการเส้นตรงดังสมการที่ 10 และ 11 ตามลำดับ [17]

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (8)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (9)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (10)$$

$$\ln = \ln K_F + \frac{1}{n} C_e \quad (11)$$

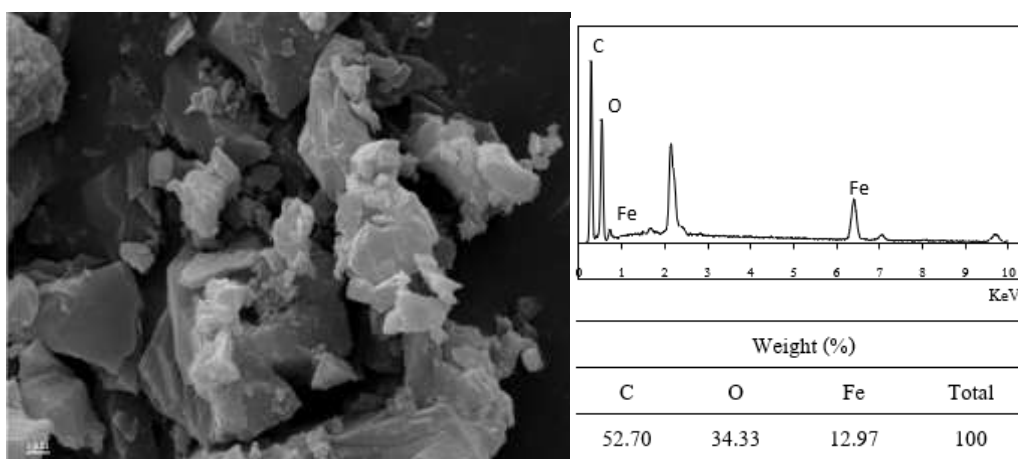
เมื่อ q_e คือ ปริมาณของสารที่ถูกดูดซับบนวัสดุดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม) $q_{\max}$ คือ ปริมาณของสารที่ถูกดูดซับบนวัสดุดูดซับจนเต็มพื้นที่ผิว (มิลลิกรัมต่อกรัม) K_L คือ ค่าคงที่ไอโซเทอร์มแบบแลงเมียร์ (ลิตรต่อมิลลิกรัม) C_e คือ ความเข้มข้น

ของสารที่ถูกดูดซับที่เข้าสู่ภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร) K_F คือ ค่าคงที่ไอโซเทอร์มแบบฟรุนดลิช (มิลลิกรัมต่อกรัม) และ n คือ ค่าคงที่ของความเข้มข้นของสารดูดซับ

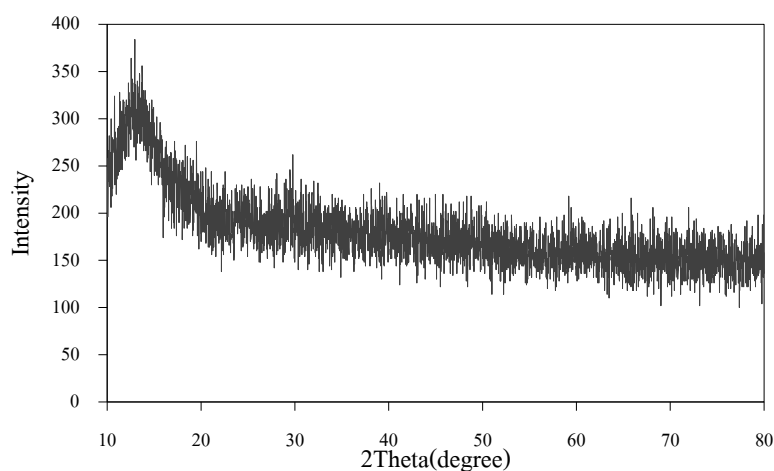
ผลการวิจัย

1. วิเคราะห์คุณลักษณะของ LPW

ผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานวิทยาของวัสดุโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM-EDS) สามารถแสดงลักษณะพื้นผิวของวัสดุ และรูปร่างของวัสดุ ลักษณะพื้นฐานของลิกนิน ดังภาพที่ 1 พบว่าลิกนินมีรูปร่างอสัณฐาน พบธาตุเหล็ก (Fe) บน LPW ด้วยร้อยละ 12.97 หมายความว่าลิกนินที่ได้จากน้ำเสียที่ถูกตะกอนด้วย Fe-BTC จะพบเหล็ก (Fe) ซึ่งอาจเกิดขึ้นจากขั้นตอนการแยกลิกนินออกจาก Fe-BTC เนื่องจากชั้นของวัสดุทั้งสองอยู่ติดกัน และเป็นการยากที่จะได้ลิกนินบริสุทธิ์ และจากภาพที่ 2 การศึกษาโครงสร้างผลึกของวัสดุด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ไม่พบความเป็นผลึกของ LPW นั้นหมายความว่า LPW มีโครงสร้างเป็นแบบไม่แน่นอน หรือ amorphous ซึ่งเป็นลักษณะของการเป็นสารดูดซับที่ดี [18]



ภาพที่ 1 จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนิ่งที่กำลังขยาย 5,000 และองค์ประกอบของธาตุที่พบบน LPW



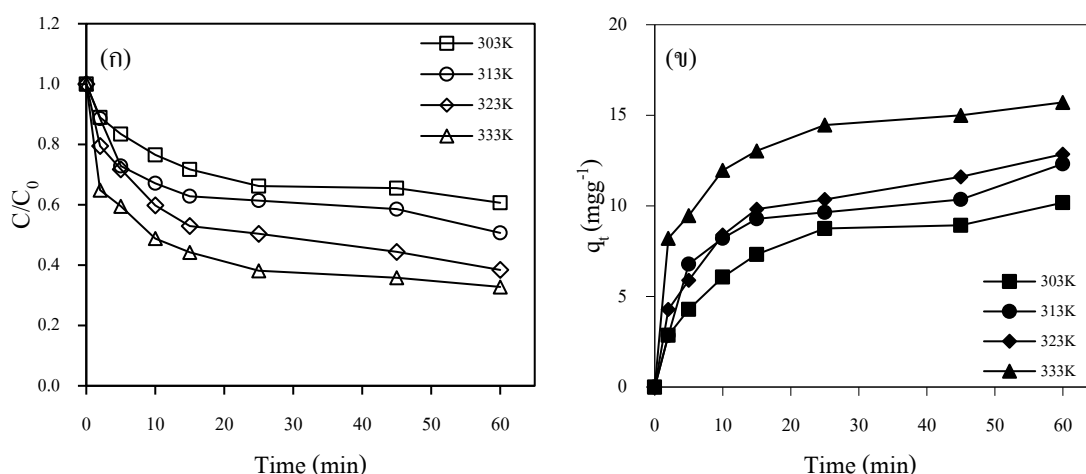
ภาพที่ 2 รูปแบบ XRD ของ LPW

2. ผลการศึกษาจลนพลศาสตร์และอุณหพลศาสตร์ของการดูดซับ RR-120 ด้วย LPW

การศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูดซับ RR-120 ด้วย LPW ที่อุณหภูมิต่าง ๆ เพื่อศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิที่ส่งผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาการดูดซับ โดยเตรียมความเข้มข้นของ RR-120 ที่ 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ใช้ LPW ปริมาณ 0.5 กรัม และเก็บน้ำตัวอย่าง 0-60 นาที ที่อุณหภูมิ 303-333 เคลวิน จากภาพที่ 3 LPW สามารถกำจัด RR-120 ได้ประมาณร้อยละ 40 ที่อุณหภูมิ 303 เคลวิน เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นความสามารถในการกำจัด RR-120 ก็เพิ่มขึ้นด้วย จากตารางที่ 1 แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาการดูดซับ RR-120 ด้วย LPW เป็นแบบปฏิกิริยาอันดับสองเทียมทุกช่วงอุณหภูมิที่ทำการศึกษา เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นค่าการดูดซับจำเพาะและค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับสองเทียมก็เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังสามารถบอกได้ว่าความเข้มข้นของ RR-120 มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา [19] และได้ทำการศึกษาอิทธิพลของการแพร่ผ่านระดับรูพรุนขนาดเล็ก (Intraparticle diffusion) ผลการศึกษาพบว่า เส้นกราฟไม่ได้ผ่านจุดกำเนิด แสดงว่าการแพร่ผ่านระดับรูพรุนขนาดเล็ก ไม่ใช่ขั้นตอนการควบคุมปฏิกิริยา [20]

ตารางที่ 1 จลนพลศาสตร์ของการดูดซับ RR-120 โดย LPW ที่อุณหภูมิ 303-333 เคลวิน

T (K)	Pseudo-First-order			Pseudo-Second-Order			Intraparticle diffusion		
	q_t (mgg ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	q_t (mgg ⁻¹)	k_2 (gg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	K_{int} (mgg ⁻¹ min ^{-0.5})	C (mgg ⁻¹)	R^2
303	8.105	0.115	0.992	11.050	0.012	0.993	0.270	3.314	0.721
313	9.805	0.214	0.988	12.870	0.012	0.988	0.303	4.366	0.646
323	9.927	0.157	0.993	13.736	0.012	0.995	0.327	4.544	0.703
333	10.808	0.141	0.946	16.367	0.019	0.999	0.349	7.453	0.542



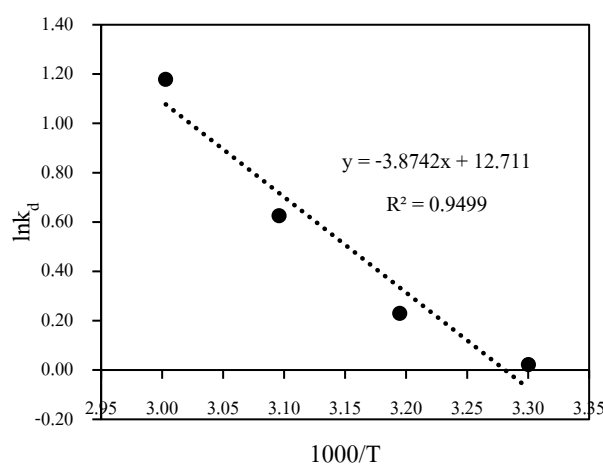
ภาพที่ 3 (ก) การดูดซับ RR-120 โดย LPW และ (ข) ค่าการดูดซับ RR-120 โดย LPW

การศึกษานิพจน์จลนพลศาสตร์ของการดูดซับในการกำจัดสีของรีแอคทีฟบลู 120 ด้วย LPW ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน (303-333 เคลวิน) จากการพล็อตกราฟ ระหว่าง $\ln k_d$ และ $1000/T$ ดังภาพที่ 4 นำไปสู่การคำนวณแสดงผลลัพธ์ดัง

ตารางที่ 2 ค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกระบวนการดูดซับ (ΔG^0) มีค่าเป็นลบซึ่งหมายถึงปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นเองได้ และมีค่าเป็นลบที่มากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นแสดงว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เร็วขึ้นซึ่งสอดคล้องกับค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับสองเทียม ส่วนค่าการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของการดูดซับ (ΔH^0) มีค่าเป็นบวกเท่ากับ 0.03 กิโลจูลต่อโมล แสดงถึงกระบวนการดูดซับเป็นการดูดความร้อน (Endothermic) นอกจากนี้ค่า ΔH^0 ของการทดลองนี้มีค่าต่ำกว่า 40 กิโลจูลต่อโมล สามารถอธิบายว่าเป็นกระบวนการดูดซับทางกายภาพ (Physisorption) และค่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (ΔS^0) มีค่าเป็นบวก 105.68 จูลต่อโมลต่อเคลวิน แสดงถึงการกระจายตัวแบบสุ่มบริเวณพื้นผิวของตัวดูดซับและตัวดูดซับระหว่างการดูดซับได้ดี [16] นอกจากนี้ค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) และค่าความสามารถในการยึดเกาะ (Sticking probability, S^*) โดยคำนวณจากสมการ modified Arrhenius-type พบว่าค่า E_a เท่ากับ 0.01 กิโลจูลต่อโมล และค่า S^* อยู่ในช่วงระหว่าง 0 ถึง 1 จึงสามารถยืนยันได้ว่ากระบวนการดูดซับ RR-120 ด้วย LPW เป็นการดูดซับทางกายภาพ [21] ซึ่งสอดคล้องกับผลของค่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี

ตารางที่ 2 อุณหพลศาสตร์ของการดูดซับ RR-120 โดย LPW ที่อุณหภูมิ 303-333 เคลวิน

T(K)	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	E_a (kJ/mol)	S^*
303	-0.05				
313	-0.60	105.68	0.03	0.01	0.00153
323	-1.68				
333	-3.26				



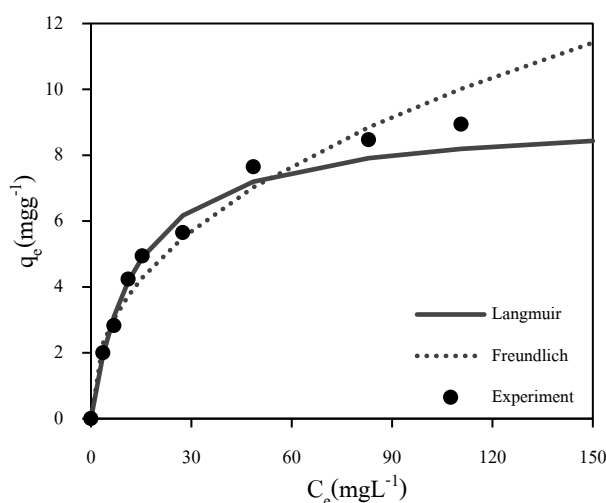
ภาพที่ 4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln K_d$ และ $1000/T$ ของการดูดซับ RR-120 โดย LPW

3. ไอโซเทอร์มของการดูดซับสีย้อมรีแอ็กทีฟสีแดง 120 โดย LPW

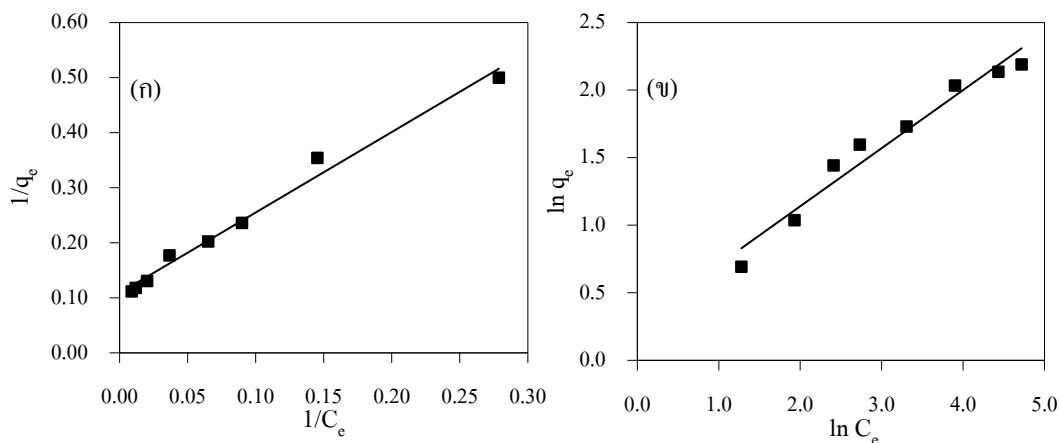
การศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับ RR-120 โดย LPW ด้วยแบบจำลอง Langmuir isotherm และ Freundlich isotherm จากภาพที่ 5 เมื่อเปรียบเทียบความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ RR-120 ที่สภาวะสมดุล (C_e) และปริมาณของ RR-120 ที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของวัสดุดูดซับ (q_e) และจากตารางที่ 3 ทำการเปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์

(R^2) พบว่าแบบจำลอง Langmuir isotherm มีค่า R^2 เท่ากับ 0.986 ซึ่งมากกว่าแบบจำลอง Freundlich isotherm สามารถอธิบายได้ว่าความสามารถในการดูดซับมีค่าคงที่ จึงทำให้เกิดการดูดซับเฉพาะพื้นผิวชั้นเดียว (Monolayer) และโมเลกุลของ RR-120 ที่ถูกดูดซับจะไม่มีการเคลื่อนที่อิสระบนพื้นผิวของลิกนิน เนื่องจากเกิดการอึดตัวอย่างรวดเร็วทำให้การดูดซับเข้าสู่สภาวะสมดุล [22] จากสมการของแบบจำลอง Langmuir isotherm สามารถคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับสูงสุด ($q_{\max}$) เท่ากับ 9.191 มิลลิกรัมต่อกรัม และค่าคงที่ไอโซเทอร์มแบบแลงเมียร์ (K_L) เท่ากับ 0.074 ลิตรต่อมิลลิกรัม

การคาดการณ์กลไกการดูดซับของ RR-120 โดย LPW ได้ว่า โมเลกุลของ RR-120 เคลื่อนที่ผ่านชั้นฟิล์ม จากนั้นแพร่เข้าสู่รูพรุนของ LPW ต่อมาโมเลกุลของ RR-120 ถูกดูดซับไว้บนพื้นที่ผิวของ LPW พลังงานที่ดูดซับไว้แสดงว่าเป็นการดูดซับทางกายภาพ ($E_a = 0.01$ kJ/mol) พฤติกรรมของการดูดซับของ RR-120 บน LPW เป็นแบบแลงเมียร์ไอโซโทม นั่นคือ โมเลกุลของ RR-120 ถูกดูดซับแบบชั้นเดียวเหมือนกันทั้งหมดบนพื้นที่ผิวของ LPW และเมื่อการดูดซับเข้าสู่สมดุล การดูดซับของ RR-120 บน LPW จะคงที่ เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับ RR-120 ด้วยวัสดุต่างๆ ดังตารางที่ 4 พบว่า LPW มีประสิทธิภาพในการดูดซับ RR-120 ต่ำกว่าวัสดุชนิดอื่น แต่ทว่างานวิจัยนี้สามารถกำจัดของเสียที่เกิดขึ้นจากกระบวนการบำบัดน้ำเสียโรงงานกระดาษและเชื้อ อีกทั้งยังสามารถนำผลิตภัณฑ์ได้มาใช้ประโยชน์ต่ออีกได้



ภาพที่ 5 ไอโซเทอร์มการดูดซับ RR-120 โดย LPW



ภาพที่ 6 ผลไอโซเทอร์มการดูดซับ RR-120 (ก) แบบจำลองแลงเมียร์ไอโซเทอร์ม (ข) แบบจำลองฟรุนดลิชไอโซเทอร์ม

ตารางที่ 3 ไอโซเทอร์มการดูดซับ RR-120 โดย LPW

Langmuir			Freundlich		
Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (mg/g)	n	R^2
9.191	0.074	0.986	1.323	2.325	0.958

ตารางที่ 4 ความสามารถในการดูดซับสีของ RR-120 ด้วยวัสดุดูดซับต่างๆ

วัสดุดูดซับ	ช่วงความเข้มข้น (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ความสามารถการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม)	อ้างอิง
Pumice	50-200	0.32	[23]
Cumin herb wastes	10-200	47.88	[4]
Chitosan	30-500	114.9	[8]
Chitosan/zeolite	25-100	43.79	[24]
Lemna minor	25-200	56.39	[25]
LPW	2-150	9.19	This study

สรุปผลการวิจัย

ลิกนินเป็นของเสียที่ได้จากน้ำเสียในโรงงานกระดาษและเยื่อกระดาษ ถูกนำมาใช้เป็นสารดูดซับสีของ RR-120 ที่ปนเปื้อนในน้ำทิ้ง จากงานวิจัยพบว่าลิกนินมีรูปร่างที่ไม่แน่นอนและมีธาตุเหล็กเป็นองค์ประกอบ และเมื่อนำไปทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับพบว่า สามารถกำจัดสีของ RR-120 ได้ร้อยละ 40 ที่อุณหภูมิ 303 เคลวิน และความสามารถในการกำจัดจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น สำหรับการศึกษาด้านอุณหพลศาสตร์พบว่าปฏิกิริยาดูดความร้อน ($\Delta H^0 = 0.03 \text{ kJ mol}^{-1}$) และเป็นปฏิกิริยาที่สามารถเกิดเองได้ ($\Delta G^0 = -0.05 \text{ kJ mol}^{-1}$) ในการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับพบว่า มีพฤติกรรมการดูดซับเป็นไปตามแบบจำลองของแลงเมียร์ โดยมีค่าความสามารถในการดูดซับเท่ากับ 9.191 มิลลิกรัมต่อกรัม

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ โปรแกรมวิจัยการพัฒนาเทคโนโลยีที่เหมาะสมในการจัดการมลพิษจากอุตสาหกรรมผลิตเยื่อกระดาษ น้ำตาล และสีฟอกย้อม ในระดับอุตสาหกรรมและชุมชน เพื่อการจัดการที่ยั่งยืน (Research Program on Development of Appropriate Technologies for Coloring Agent Removal from Textile Dyeing, Pulp & Paper, and Sugar Industries for Sustainable Management)

เอกสารอ้างอิง

1. Kaykhahi M, Sasani M, Marghzari S. Removal of Dyes from the Environment by Adsorption Process. Chem Mater Eng. 2018;6(2):31–35.
2. Hao C, Yiu A, Tang L, Wang Y, Wai C. Dyes and Pigments Effect of reverse micelle-encapsulated reactive dyes agglomeration in dyeing properties of cotton. Dye Pigment. 2019;161(September 2018):51–57.

3. Zhang H, Yang H, Xie K, Hou A, Gao A. Dyes and Pigments Novel reactive dyes with intramolecular color matching combination containing different chromophores. *Dye Pigment*. 2018;159(2018):576–583.
4. Bazrafshan E, Ahmadabadi M, Mahvi AH. Reactive red-120 removal by activated carbon obtained from cumin herb wastes. *Fresenius Environ Bull*. 2013;22(2 A):584–590.
5. Kurade MB, Waghmode TR, Xiong JQ, Govindwar SP, Jeon BH. Decolorization of textile industry effluent using immobilized consortium cells in upflow fixed bed reactor. *J Clean Prod*. 2019;213(2019):884–891.
6. Lee W-N, Keng P-S, Hung Y-T, Ong S-T, Ha S-T. Dye Waste Treatment. *Water*. 2011;3(1):157–176.
7. Fungaro DA, Yamaura M, Carvalho TEM. Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on zeolite from fly ash-iron oxide magnetic nanocomposite. *J At Mol Sci*. 2011;2(4):305–316.
8. Mubarak NSA, Jawad AH, Nawawi WI. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Reactive Red 120 dye adsorption by chitosan beads from aqueous solution. *Energy, Ecol Environ*. 2017;2(1):85–93.
9. Pangkumhang B, Jutaporn P, Sorachoti K, Khamdahsag P, Tanboonchuy V. Applicability of Iron (III) Trimesic (Fe-BTC) to Enhance Lignin Separation from Pulp and Paper Wastewater. *Sains Malaysiana*. 2019;48(1):199–208.
10. Mulder WJ, Gosselink RJA, Vingerhoeds MH, Harmsen PFH, Eastham D. Lignin based controlled release coatings. *Ind Crops Prod*. 2011;34(1):915–920.
11. Ruiz-rosas R, Bedia J, Lallave M, Loscertales IG, Barrero A. The production of submicron diameter carbon fibers by the electrospinning of lignin. *Carbon N Y*. 2009;48(2010):696–705.
12. Choi HS, Meier D. Fast pyrolysis of Kraft lignin - Vapor cracking over various fixed-bed catalysts. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2013;100(2013):207–212.
13. Suteu D, Malutan T, Bilba D. Removal of reactive dye Brilliant Red HE-3B from aqueous solutions by industrial lignin : Equilibrium and kinetics modeling. *Desalination*. 2010;255(1–3):84–90.
14. Babu B, Gurung M, Alam S, Tolnai B, Inoue K. Kraft mill lignin – A potential source of bio-adsorbents for gold recovery from acidic chloride solution. *Chem Eng J*. 2013;231:190–197.
15. Ersali S, Hadadi V, Moradi O, Fakhri A. Pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems for removal of ammonium ions using multi-walled carbon nanotube. *Fullerenes, Nanotub Carbon Nanostructures*. 2013;3(55):1–6.
16. Húmpola PD, Odetti HS, Fertitta AE, Vicente JL. Thermodynamic analysis of adsorption models of phenol in liquid phase on different activated carbons. *J Chil Chem Soc*. 2013;58(1):1541–1544.
17. Xue F, Wang F, Chen S, Ju S, Xing W. Adsorption Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamic Studies of Cefpirome Sulfate by Using Macroporous Resin. *J Chem Eng Data*. 2017;62(12):4266–4272.
18. Yefremova S, Zharmenov A, Sukharnikov Y, Bunchuk L, Kablanbekov A, Anarbekov K, et al. Rice husk hydrolytic lignin transformation in carbonization process. *Molecules*. 2019;24(3075):1–18.
19. Leah M, Castro FA De, Love M, Abad B, Angela D, Sumalinog G, et al. Adsorption of Methylene Blue dye and Cu (II) ions on EDTA-modified bentonite : Isotherm , kinetic and thermodynamic studies. *Sustain Environ Res*. 2018;28(5):197–205.



20. Akafu T, Chimdi A, Gomoro K. Removal of Fluoride from Drinking Water by Sorption Using Diatomite Modified with Aluminum Hydroxide. *J Anal Methods Chem.* 2019;2019:1–11.
21. Horsfall M, Spiff AI. Effects of temperature on the sorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution by *Caladium bicolor* (Wild Cocoyam) biomass. *Electron J Biotechnol.* 2005;8(2):162–169.
22. Puttamatt S, Pavarajarn V. Adsorption Study for Removal of Mn (II) Ion in Aqueous Solution by Hydrated Ferric (III) Oxides. *Int J Chem Eng Appl.* 2016;7(4):239–243.
23. Hossein MA, Behzad H. Removal of Reactive Red 120 and Direct Red 81 dyes from aqueous solutions by Pumice. *Res J Chem Environ.* 2012;16(1):62–68.
24. Dehghani MH, Dehghan A, Najafpoor A. Removing Reactive Red 120 and 196 using chitosan/zeolite composite from aqueous solutions: Kinetics, isotherms, and process optimization. *J Ind Eng Chem.* 2017;51:185–195.
25. Balarak D, Mostafapour FK, Joghataei A. Removal of Reactive Red 120 dye from Colored Textile Wastewater by Lemna Minor Adsorbent : Equilibrium and Thermodynamic Studies. *Pharm Chem J.* 2018;5(6):111–116.