



Research Article

Synthesis and Modification of CoZnAl Layered Double Hydroxides with Magnetic Nanoparticle and Chitosan for Brilliant Green Dye Adsorption

Suparb Tamuang^{1,*} and Padungsak Mankhong¹¹Chemistry Program, Faculty of Science, Ubon Ratchathani University*Email: suparb.t@ubu.ac.th

Received <4 July 2023>; Revised <18 August 2023>; Accepted <20 August 2023>

Abstract

Cobalt-zinc-aluminum layered double hydroxides (CoZnAl-LDHs) have been prepared and successfully modified with magnetic nanoparticles and chitosan ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{CS@CoZnAl-LDHs}$) for being used as Brilliant Green (BG) dye adsorbent to solve the dye contamination in water problem. Magnetic nanoparticles (Fe_3O_4) allow easy separation of the adsorbent from the solution, and chitosan (CS) will increase the hydroxyl group density for the interaction with the positively charged BG dye. The materials were characterized by XRD and it revealed that the modified materials exhibited the structural characteristics of LDHs. From dye adsorption studies at pH 7 and 25 °C with initial dye concentration of 20 ppm, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{CS@CoZnAl-LDHs}$ exhibited 99% dye removal, which was greater than that of CoZnAl-LDHs (58%). The adsorption process reached equilibrium within 360 min. In addition, the adsorption isotherm followed the Langmuir model, and from the kinetic studies, this adsorption process corresponded to a pseudo second-order reaction. The synthesized material is promising for being used as an adsorbent to remove the dye from polluted water.

Keywords: Layered double hydroxides, Adsorption, Dyes, Magnetic nanoparticles, Chitosan, Brilliant green

บทความวิจัย

การสังเคราะห์และปรับปรุงคุณสมบัติของโคบอลต์ซิงค์อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ ด้วยอนุภาคแม่เหล็กระดับนาโนและโคโตซานสำหรับการดูดซับสีย้อมบริลเลียน กรีน

สุภาพ ตาเมือง^{1*} และ ผดุงศักดิ์ มั่นคง¹

¹สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

*Email:suparb.t@ubu.ac.th

รับบทความ: 4 กรกฎาคม 2566 แก้ไขบทความ: 18 สิงหาคม 2566 ยอมรับตีพิมพ์: 20 สิงหาคม 2566

บทคัดย่อ

วัสดุโคบอลต์ซิงค์อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ ที่ปรับปรุงคุณสมบัติด้วยอนุภาคแม่เหล็กระดับนาโนและโคโตซาน ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{CS@CoZnAl}$ - Layered double hydroxides) ถูกเตรียมขึ้นสำหรับการดูดซับสารละลายสีย้อมบริลเลียนท์ กรีน เพื่อแก้ไขปัญหาการปนเปื้อนของสีย้อมในน้ำ อนุภาคแม่เหล็กระดับนาโนช่วยให้การแยกตัวดูดซับออกจากสารละลายทำได้ง่าย และโคโตซานจะช่วยเพิ่มหมู่ไฮดรอกซิล สำหรับการสร้างอันตรกิริยากับสีย้อมบริลเลียนท์ กรีน ที่มีประจุบวกจากการศึกษาโครงสร้างของวัสดุโดยเทคนิค XRD แสดงให้เห็นว่าหลังการปรับปรุงคุณสมบัติ วัสดุยังแสดงลักษณะโครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ และเมื่อทำการศึกษาการดูดซับสีย้อมที่ pH เท่ากับ 7 อุณหภูมิ 25 °C และความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมเป็น 20 ppm พบว่า $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{CS@CoZnAl-LDHs}$ แสดงเปอร์เซ็นต์การดูดซับที่ 99% ซึ่งมากกว่าวัสดุ CoZnAl-LDHs ที่สามารถดูดซับสีย้อมได้เพียง 58% กระบวนการดูดซับเข้าสู่สมดุลที่เวลา 360 นาที นอกจากนี้ ผลการศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับพบว่าสอดคล้องกับแลงเมียร์ไอโซเทอร์ม และจากผลการศึกษาจลนพลศาสตร์ แสดงถึงกระบวนการดูดซับนี้เป็นปฏิกิริยาอันดับสองเหมือน ตัวดูดซับที่สังเคราะห์ขึ้น แสดงคุณสมบัติที่ดีในการนำไปใช้สำหรับดูดซับสีย้อมที่ปนเปื้อนในน้ำได้

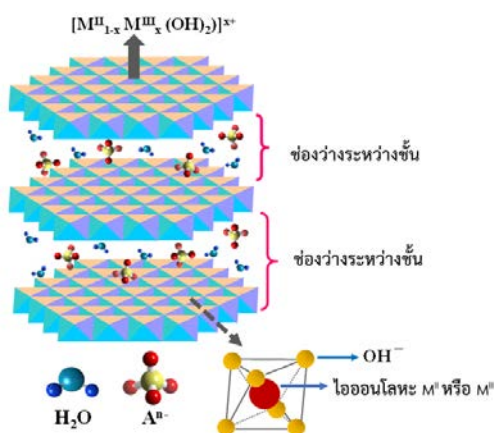
คำสำคัญ: เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ การดูดซับ สีย้อม อนุภาคแม่เหล็กระดับนาโน โคโตซาน บริลเลียนท์กรีน

บทนำ

การพัฒนาอุตสาหกรรมด้านต่าง ๆ เป็นสิ่งจำเป็นต่อการพัฒนาประเทศและคุณภาพชีวิตของคนในชาติ ซึ่งการขยายตัวของอุตสาหกรรมนั้น นอกจากจะส่งผลดีแล้ว ยังส่งผลเสียอีกด้วย เช่น การก่อกมลพิษด้านต่าง ๆ ไม่ว่าจะเป็นมลพิษทางอากาศ มลพิษทางน้ำ หรือก่อให้เกิดฝุ่นละออง ที่อาจส่งผลกระทบต่อคุณภาพชีวิตของมนุษย์ และสิ่งมีชีวิตอื่น ๆ ในระบบนิเวศน์ ซึ่งอุตสาหกรรมสิ่งทอ เป็นหนึ่งในอุตสาหกรรมที่เติบโตอย่างรวดเร็วเพราะเป็นส่วนหนึ่งของการผลิตเครื่องนุ่งห่ม ซึ่งเป็นหนึ่งในปัจจัยที่สำคัญต่อการดำรงชีวิต อย่างไรก็ตาม อุตสาหกรรมสิ่งทอก็ก่อให้เกิดของเสียที่เป็นสาเหตุของมลพิษทางอากาศ และการปล่อยน้ำเสียที่ไม่ได้ผ่านการบำบัดก็ก่อให้เกิดมลพิษทางน้ำอีกด้วย (Kant, 2012) การบำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมสิ่งทอก่อนปล่อยลงสู่แหล่งน้ำสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การตกตะกอนและกรองออกซึ่งจะใช้ได้กับอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ แต่สำหรับอนุภาคสีย้อมที่โดยปกติจะอยู่ในรูปสีย้อมไอออนบวก สีย้อมไอออนลบ หรือสีย้อมที่เป็นกลาง ซึ่งสีย้อมส่วนใหญ่มีความเสถียรสลายตัวได้ยาก และไม่สามารถทำให้ตกตะกอนได้ ต้องทำการบำบัดด้วยวิธีอื่น เช่น การบำบัดด้วยจุลินทรีย์ หรือการดูดซับโดยใช้ตัวดูดซับเพื่อให้อนุภาคแยกออกจากสารละลายน้ำ

การบำบัดน้ำที่ปนเปื้อนด้วยสีย้อมที่อาจพบได้ในอุตสาหกรรมสิ่งทอ โดยวิธีการดูดซับ เป็นวิธีการที่ง่าย สามารถแยกสีย้อมออกจากน้ำที่ปนเปื้อนได้อย่างมีประสิทธิภาพ มีรายงานการใช้ตัวดูดซับในการดูดซับสีย้อมเช่น วัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง (mesoporous materials) (Zubieta *et al.*, 2008) นาโนเคลย์ (Rodríguez *et al.*, 2021) หรือถ่านกัมมันต์ (Wang, *et al.*, 2020) เป็นต้น

เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ (Layered double hydroxides, LDHs) เป็นวัสดุที่มีโครงสร้างเป็นชั้น คล้ายแร่ไฮโดรทัลไซต์ที่พบในธรรมชาติ ซึ่งเป็นแร่ดินเหนียวประจุลบ LDHs มีสูตรทั่วไปเป็น $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[(A^n-)_{x/n}\cdot y\text{H}_2\text{O}]^{x-}$ โดยที่ M^{3+} และ M^{2+} คือ โลหะไอออนประจุ +3 และ +2 ตามลำดับ สำหรับแร่ไฮโดรทัลไซต์ โลหะไอออน M^{3+} คือ Al^{3+} และ M^{2+} คือ Mg^{2+} แต่สำหรับวัสดุ LDHs ไอออนบวกสามารถเป็นโลหะชนิดอื่น เช่น Fe^{2+} Co^{2+} หรือ Cr^{3+} Fe^{3+} ได้ และ A^n- คือไอออนลบ โดยส่วนที่เป็นชั้นจะประกอบด้วยไอออนบวกของโลหะล้อมรอบโดยไฮดรอกไซด์ไอออน และมีไอออนลบแทรกอยู่ตรงกลางระหว่างชั้นของโลหะไอออนบวกนี้ $\times$ คืออัตราส่วนโมลของ $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ ซึ่งการจะเกิดเป็นโครงสร้าง LDHs นั้น $\times$ ต้องมีค่าอยู่ในช่วง 0.2-0.4 โครงสร้างทั่วไปของ LDHs แสดงในภาพที่ 1 สมบัติที่น่าสนใจของวัสดุ LDHs คือ ไอออนลบที่แทรกอยู่ตรงกลางสามารถแลกเปลี่ยนได้ (exchangeable) ทำให้วัสดุ LDHs มีข้อดีในการนำไปใช้งานผ่านกลไกการแลกเปลี่ยนไอออน และสามารถควบคุมความหนาแน่นของประจุ และความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของวัสดุ LDHs ได้โดยการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนโมล M^{2+}/M^{3+} หรือการเพิ่มไอออนบวกที่มีประจุสูงเพิ่มเข้าไปได้ นอกจากนี้ LDHs ยังมีคุณสมบัติทางกายภาพที่น่าสนใจ เช่น มีพื้นที่ผิวสูง และมีความเป็นรูพรุน อีกทั้งยังมีความเสถียรทางความร้อน ทำให้เหมาะสำหรับการนำไปใช้งานเพื่อเป็นตัวดูดซับ



ภาพที่ 1 โครงสร้างทั่วไปของ LDHs

เนื่องจากวัสดุ LDHs สามารถปรับการสังเคราะห์โดยใช้โลหะ และไอออนลบได้หลากหลาย อีกทั้งสามารถปรับปรุงคุณสมบัติเพื่อให้มีคุณสมบัติตามต้องการ จึงมีการสังเคราะห์วัสดุ LDHs หลายชนิดเพื่อใช้งานเป็นตัวดูดซับสีย้อม เช่น MgAl-LDHs และปรับปรุงคุณสมบัติโดยใช้สารลดแรงตึงผิว เพื่อดูดซับสีย้อมเมทิลออเรนจ์ (Lei *et al.*, 2020) วัสดุ CoCu-LDHs ที่ปรับปรุงมาจาก ZIP-67 เพื่อใช้ดูดซับสีย้อมเมทิลออเรนจ์เช่นกัน (Saghir, Fu, and Xiao, 2020) นอกจากนี้ ในการปรับปรุงคุณสมบัติของวัสดุ สามารถเพิ่มอนุภาคแม่เหล็กระดับนาโนเพื่อให้ได้คุณสมบัติที่ดีในการแยกตัวดูดซับออกจากสารละลาย ดังที่

รายงานในงานวิจัยของ Lu *et al.* (2017) ที่ได้ทำการสังเคราะห์ MgAl-LDHs และปรับปรุงคุณสมบัติด้วยอนุภาคแม่เหล็กระดับนาโนเพื่อใช้เป็นตัวดูดซับสีย้อมคองโกเรต นอกจากการดูดซับสีย้อมเมทิลออเรนจ์ และ คองโกเรต ซึ่งเป็นสีย้อมประจุลบ ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว วัสดุ LDHs ยังสามารถปรับปรุงเพื่อใช้ดูดซับสีย้อมบิลเลียนกรีน ซึ่งเป็นสีย้อมที่มีประจุบวกด้วย เช่นการใช้สารลดแรงตึงผิวโซเดียมโดเดซิลเบนซีนซัลโฟเนต (sodium dodecyl benzene sulfonate, SDBS) ร่วมกับอนุภาคแม่เหล็กระดับนาโนเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของ MgAl-LDHs (Zhang *et al.*, 2017) หรือการใช้ ZnAl-LDHs ที่ปรับปรุงคุณสมบัติโดยสารลดแรงตึงผิวโดเดซิลซัลเฟต (dodecyl sulfate, DS) เพื่อใช้ดูดซับสีย้อมบิลเลียนกรีน (Grover *et al.*, 2019)

จะเห็นได้ว่าการสังเคราะห์และปรับปรุงคุณสมบัติของวัสดุ LDHs สามารถทำได้หลากหลาย งานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อ สังเคราะห์วัสดุ LDHs ชนิด โคบอลต์ซิงค์อะลูมิเนียม (CoZnAl-LDHs) และปรับปรุงคุณสมบัติด้วยอนุภาคแม่เหล็กระดับนาโน (Fe_3O_4) เพื่อให้ได้ตัวดูดซับที่สามารถแยกออกจากสารละลายได้ง่ายเพียงใช้แม่เหล็กจากภายนอกดูดออก นอกจากนี้ยังทำการปรับปรุงคุณสมบัติเพิ่มเติมด้วยไคโตซาน (CS) เพื่อเป็นการเพิ่มความหนาแน่นของหมู่ไฮดรอกซิลบนผิวของวัสดุสำหรับการดูดซับสีย้อมบิลเลียนกรีน ซึ่งเป็นสีย้อมประจุบวก

วิธีดำเนินการวิจัย

การสังเคราะห์โคบอลต์ซิงค์อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ (CoZnAl-LDHs)

วิธีการสังเคราะห์ปรับปรุงมาจากงานวิจัยของ Sharifi-Bonab *et al.* (2019) โดยมีรายละเอียดคร่าว ๆ ดังนี้คือ ชั่ง $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ประมาณ 0.96xx g (3 mmol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ประมาณ 0.10xx g (0.3 mmol) และ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ประมาณ 1.5xx g (4 mmol) คิดเป็นอัตราส่วนไอออน ($\text{Co}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$) : Al^{3+} เป็น 1:1.2 นำไปเติมน้ำ DI 200 mL จะได้สารละลายที่ 1 ชั่ง NaOH ประมาณ 0.08xx g และ Na_2CO_3 ประมาณ 0.40xx g จากนั้นนำไปเติมน้ำ DI 200 mL จะได้สารละลายที่ 2 หยดสารละลายที่ 1 ลงในสารละลายที่ 2 และกวนทิ้งไว้เป็นเวลา 21 ชั่วโมง เมื่อครบ 21 ชั่วโมงนำมาล้างด้วยน้ำ DI และ Centrifuge จำนวน 3 รอบ และนำของแข็งที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 17 ชั่วโมง

การปรับปรุงคุณสมบัติของโคบอลต์ซิงค์อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{CS@CoZnAl-LDHs}$)

ชั่ง $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ และ FeCl_3 ประมาณ 4.10xx g (0.0147 mol) และ 2.68xx g (0.0165 mol) ตามลำดับ ละลายด้วยน้ำ DI 50 mL และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 90 °C ภายใต้สถานะไนโตรเจนจะได้สารละลายที่ 1 และชั่ง ไคโตซาน (low molecular weight) ประมาณ 0.1xx g ละลายไคโตซานด้วยกรดอะซิติก 3% 25 mL จะได้สารละลายที่ 2 จากนั้นเติม 25% NH_4OH 5 mL และ สารละลายที่ 2 ลงในสารละลายที่ 1 ตามลำดับ กวนทิ้งไว้เป็นเวลา 30 นาที เมื่อครบ 30 นาที นำมาล้างด้วยน้ำ DI จำนวน 3 รอบ แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมงจะได้ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{CS}$ นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาบดให้ละเอียด แล้วนำไปปรับปรุงคุณสมบัติร่วมกับ LDHs โดยชั่ง $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{CS}$: LDHs ประมาณ 0.075x g : 0.025x g ตามลำดับ เติมน้ำ DI 30 mL แล้ว sonicate เป็นเวลา 30 นาที และล้างด้วยน้ำ DI 3 รอบ หลังจากนั้นนำของแข็งที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้วัสดุ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{CS@CoZnAl-LDHs}$

การศึกษาการดูดซับสีย้อมบิลเลียนกรีน (Brilliant Green, BG)

การศึกษาการดูดซับสีย้อม BG ทำได้โดยการชั่งตัวดูดซับ 0.01 g เติมน้ำลงในสารละลาย BG เข้มข้น 20 ppm ปริมาณ 50 mL โดยทำการดูดซับที่เวลา 0 5 15 20 60 45 60 90 120 150 180 240 300 360 และ 720 นาที ทำการเขย่าอย่างต่อเนื่อง เมื่อครบกำหนดเวลา แยกตัวดูดซับออกจากสารละลายโดยใช้แม่เหล็กจากภายนอก และนำสารละลายที่เหลือไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 624 nm

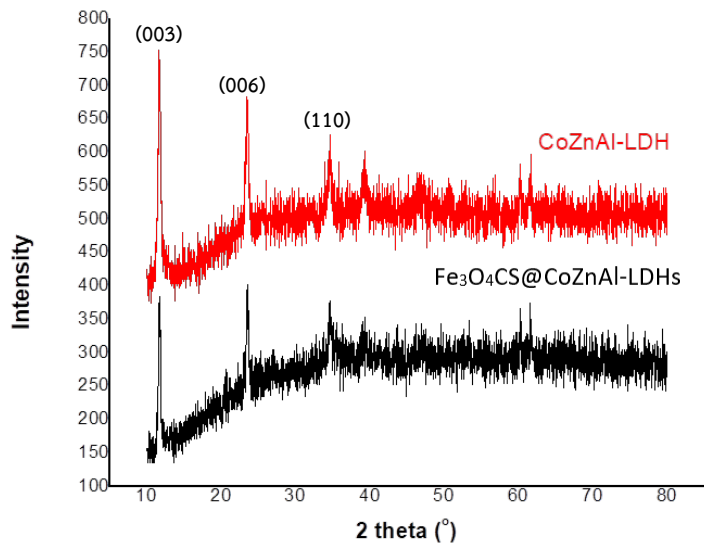
การศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมสำหรับการดูดซับ BG ศึกษาที่ความเข้มข้นของ BG เป็น 10 20 30 40 และ 50 ppm ปริมาณ 50 mL โดยใช้ตัวดูดซับ 0.01 g ใช้เวลาในการดูดซับ 360 นาที

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

โครงสร้างผลึกของ CoZnAl-LDHs และ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{CS@CoZnAl-LDHs}$

ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของวัสดุตัวดูดซับ CoZnAl-LDHs และ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{CS@CoZnAl-LDHs}$ จากเทคนิค X-Ray Diffraction (XRD) โดยใช้รังสีเอกซ์จาก $\text{Cu-K}\alpha$ ที่ความยาวคลื่น 1.54 Å ในช่วง 2θ ตั้งแต่ 10° - 80° สำหรับวัสดุ CoZnAl-LDHs พบพีคที่ 11.9° 23.7° และ 35.1° ดังภาพที่ 2 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Sharifi-Bonab *et al.* (2019) ที่ได้ทำการศึกษาก่อนหน้านี้ และวิเคราะห์ว่าเป็นการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของระนาบ (003) (006) และ (110) ตามลำดับ และเมื่อพิจารณา $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{CS@CoZnAl-LDHs}$ ซึ่งเป็นวัสดุที่ได้หลังจากทำการปรับปรุงคุณสมบัติ พบว่าปรากฏพีคที่ตำแหน่งเดียวกับวัสดุ CoZnAl-LDHs ก่อนการปรับปรุงคุณสมบัติ แต่ความเข้มของพีคต่าง ทั้งนี้อาจเกิดขึ้นเนื่องจากวัสดุที่ใช้ปรับปรุงคุณสมบัติไม่ได้

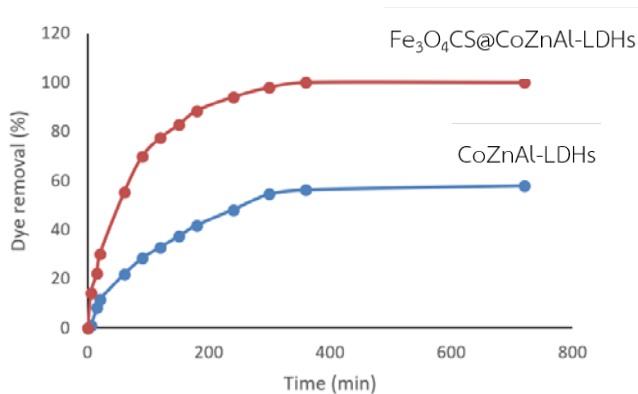
แทรกเข้าไปอยู่ในโครงสร้างของ LDHs แต่จับกันด้วยแรงทางไฟฟ้าสถิตระหว่างโลหะบนชั้นของ LDHs กับสภาพขั้วลบของหมู่ไฮดรอกซีในโมเลกุลของโคโคซาน



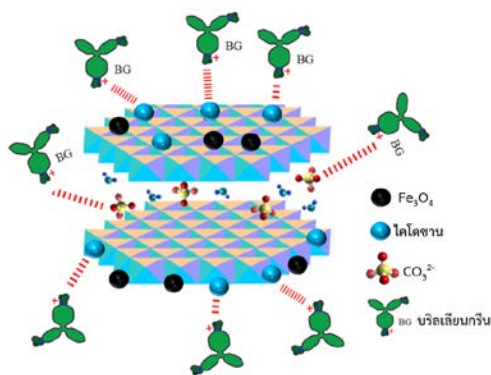
ภาพที่ 2 XRD pattern ของ CoZnAl-LDHs และ Fe₃O₄CS@CoZnAl-LDHs

ผลการศึกษาการดูดซับสารละลายสีเขียวมรกต (Brilliant Green, BG)

เมื่อใช้ตัวดูดซับ CoZnAl-LDHs และ Fe₃O₄CS@CoZnAl-LDHs 0.0100 g ในการดูดซับสารละลาย BG เข้มข้น 20 ppm ปริมาตร 50 mL ที่เวลา 0 5 15 20 60 45 60 90 120 150 180 240 300 360 และ 720 นาที พบว่า Fe₃O₄CS@CoZnAl-LDHs แสดงความสามารถในการดูดซับที่มากกว่า CoZnAl-LDHs และการดูดซับของตัวดูดซับทั้งสอง เข้าสู่สมดุลที่เวลา 360 นาที CoZnAl-LDHs มีความสามารถในการดูดซับเป็นร้อยละ 58 ในขณะที่วัสดุดูดซับที่ผ่านการปรับปรุงคุณสมบัติ Fe₃O₄CS@CoZnAl-LDHs มีความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 99 การเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับสีเขียวของตัวดูดซับแสดงในภาพที่ 3 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการปรับปรุงคุณสมบัติของวัสดุ ทำให้ตัวดูดซับมีประสิทธิภาพที่สูงขึ้น เนื่องจาก โคโคซานเข้าไปเพิ่มความเป็นลบให้โครงสร้างจากการมีหมู่ไฮดรอกซีอยู่ในโครงสร้างของโคโคซานจึงส่งผลให้มีความสามารถในการจับกับโมเลกุลสีเขียวประจุบวกได้ดีกว่า การดูดซับสีเขียวเกิดผ่านแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตระหว่างหมู่ไฮดรอกซีนับโคโคซานกับประจุบวกบนบริเวณสีเขียว และแรงดึงดูดระหว่างไอออนลบของคาร์บอเนต (CO₃²⁻) ที่อยู่ระหว่างชั้นของ CoZnAl-LDHs ดังแสดงในภาพที่ 4



ภาพที่ 3 ความสามารถในการดูดซับสีเขียว BG ของ CoZnAl-LDHs และ Fe₃O₄CS@CoZnAl-LDHs



ภาพที่ 4 การดูดซับสีย้อมบิลเลียนกรีนบน $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{CS@CoZnAl-LDHs}$

เมื่อตัวดูดซับ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{CS@CoZnAl-LDHs}$ แสดงความสามารถในการดูดซับได้ดีกว่า CoZnAl-LDHs จึงทำการศึกษาความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมที่มีผลต่อการดูดซับ โดยศึกษาที่ความเข้มข้น 10 20 30 40 และ 50 ppm ผลการศึกษาแสดงดังตารางที่ 1 โดยที่

$$\text{ร้อยละความสามารถในการดูดซับ} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

เมื่อ C_0 = ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อม C_e = ความเข้มข้นที่สมดุล

ตารางที่ 1 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย BG ต่อความสามารถในการดูดซับของ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{CS@CoZnAl-LDHs}$

ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย BG (ppm)	ความสามารถในการดูดซับ (ร้อยละ)
10	100
20	99
30	97
40	79
50	78

จากตารางที่ 1 เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย BG เป็น 10 ppm ตัวดูดซับจะสามารถดูดซับสีย้อมไว้ได้ทั้งหมด ดังแสดงจากค่าความสามารถในการดูดซับเป็นร้อยละ 100 เมื่อเพิ่มความเข้มข้นขึ้นเป็น 20 และ 30 ppm การดูดซับลดลงเหลือร้อยละ 98 และ 97 ตามลำดับ ซึ่งยังคงเป็นค่าการดูดซับที่มาก แต่เมื่อความเข้มข้นเพิ่มเป็น 40 ppm การดูดซับลดลงเหลือร้อยละ 79 อาจเกิดเนื่องจากบริเวณของตัวดูดซับที่สามารถสร้างอันตรกิริยากับสีย้อมถูกใช้จนเต็มแล้ว ถึงจุดอิ่มตัวของตัวดูดซับ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นขึ้นอีกเป็น 50 ppm การดูดซับลดลงเล็กน้อยเหลือ ร้อยละ 78 ซึ่งหากนำตัวดูดซับนี้ไปใช้กับน้ำที่ปนเปื้อนจากสีย้อมที่เข้มข้นน้อยกว่า 30 ppm ตัวดูดซับที่พัฒนาขึ้นจะสามารถดูดซับสีย้อมได้เกือบทั้งหมด อาจจะมีส่วนช่วยในการลดปัญหาการปนเปื้อนสีย้อมในน้ำได้

ไอโซเทอร์มการดูดซับ (Adsorption Isotherms)

การศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับสีย้อม BG โดยใช้ตัวดูดซับ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{CS@CoZnAl-LDHs}$ ศึกษาจากไอโซเทอร์มการดูดซับสองรูปแบบคือ Freundlich และ Langmuir isotherm โดยใช้สมการ (1) สำหรับ Freundlich isotherm และ สมการ (2) สำหรับ Langmuir isotherm

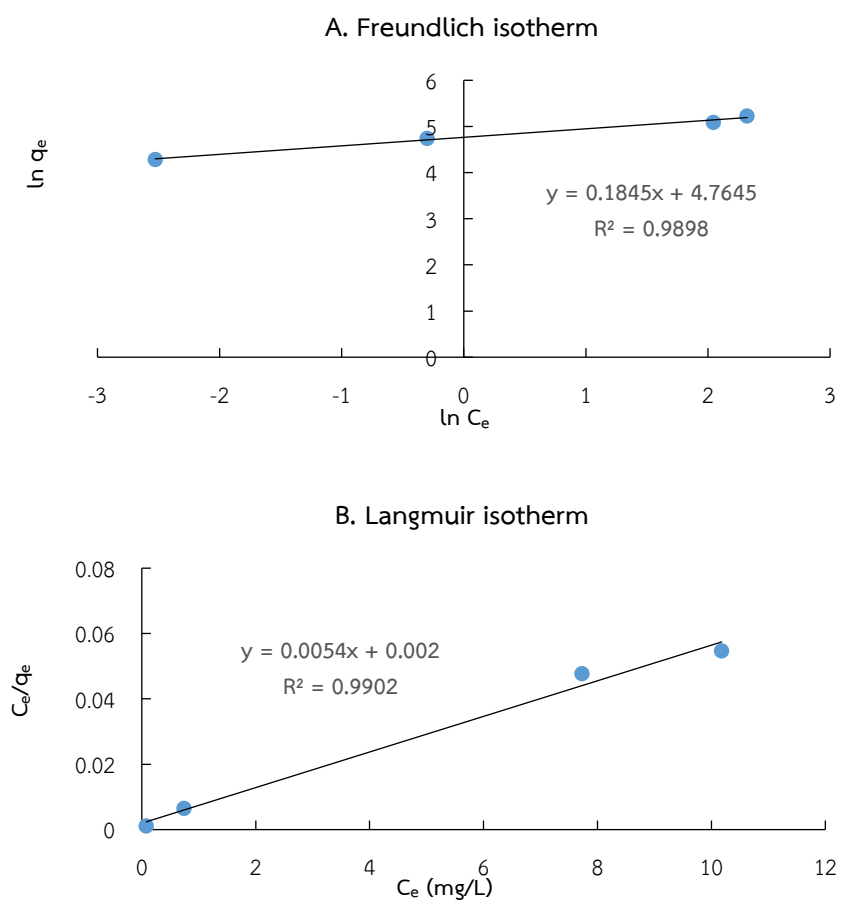
$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1)$$

เมื่อ q_e คือ ปริมาณสีย้อมที่ถูกดูดซับที่สมดุล (mg/g) C_e คือ ความเข้มข้นของสีย้อมที่สมดุล (mg/L) และ K_F คือค่าคงที่ Freundlich isotherm

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2)$$

เมื่อ q_e คือ ปริมาณสีย้อมที่ถูกดูดซับที่สมดุล (mg/g) C_e คือ ความเข้มข้นของสีย้อมที่สมดุล (mg/L) q_m คือ ปริมาณสูงสุดของตัวถูกดูดซับต่อน้ำหนักของตัวดูดซับ และ K_L คือ ค่าคงที่ Langmuir isotherm

เมื่อพล็อตกราฟสมการ (1) สำหรับ Freundlich isotherm และ สมการ (2) สำหรับ Langmuir isotherm ได้กราฟตามภาพที่ 5A และ 5B ตามลำดับ พบว่าสมการ Freundlich isotherm แสดงค่า K_F 117.27 mg/L ค่า $1/n$ มีค่าเป็น 0.1845 และ R^2 คือ 0.9898 ส่วนผลการศึกษาจากสมการ Langmuir isotherm ให้ค่า K_L เป็น 2.7000 ปริมาณสูงสุดของตัวถูกดูดซับต่อน้ำหนักของตัวดูดซับ (q_m) มีค่าเป็น 185.19 mg/g และ R^2 คือ 0.9902 เมื่อเทียบค่า R^2 ของไอโซเทอรัมการดูดซับทั้งสองแบบ พบว่า Langmuir isotherm มีค่า R^2 สูงและเข้าใกล้ 1 มากกว่า จึงสามารถสรุปว่าการดูดซับของสีย้อมสอดคล้องกับ Langmuir isotherm ซึ่งเป็นการดูดซับที่โมเลกุลของสีย้อมถูกดูดซับบนตัวดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer) (Azizian and Eris, 2021) ค่าต่าง ๆ จากสมการของไอโซเทอรัมทั้งสองแบบ แสดงดังตารางที่ 2



ภาพที่ 5 A กราฟเส้นตรงตามสมการ Freundlich isotherm และ B กราฟเส้นตรงตามสมการ Langmuir isotherm

ตารางที่ 2 ค่าที่ได้จากสมการของไอโซเทอรัมทั้งสองแบบ

ค่าจากสมการของไอโซเทอรัม		
Langmuir	q_m (mg/g)	185.19
	K_L	2.7000
	r^2	0.9902
Freundlich	$1/n$	0.1845
	K_F	117.27
	r^2	0.9898

จลนพลศาสตร์การดูดซับ (Adsorption Kinetics)

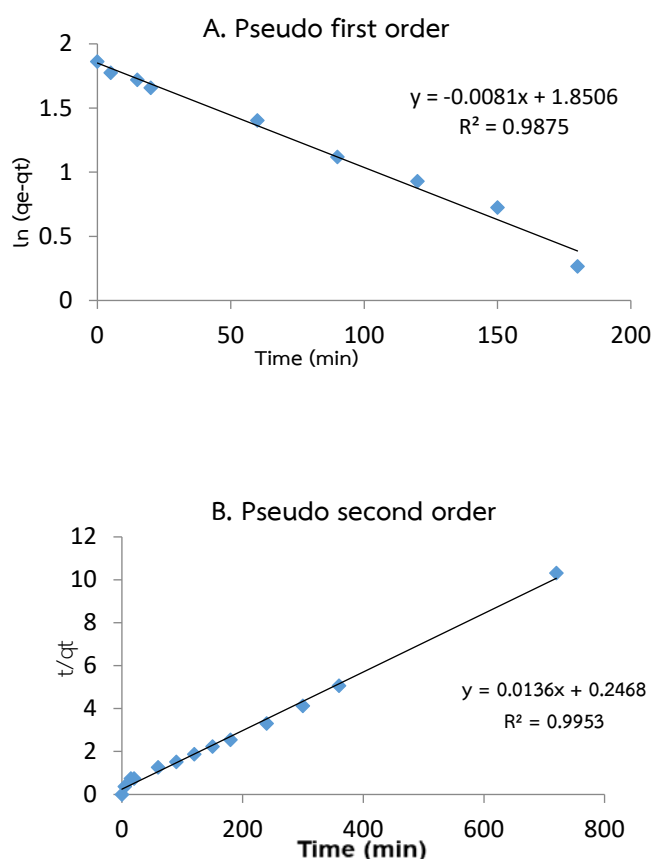
จลนพลศาสตร์ของการดูดซับที่ใช้ศึกษามี 2 แบบจำลอง คือ ปฏิกริยาอันดับหนึ่งเทียม (pseudo-first order) และ ปฏิกริยาอันดับสองเทียม (pseudo second-order) สมการของแบบจำลองทั้งสองแบบแสดงดังสมการที่ (3) และ สมการที่ (4) ตามลำดับ

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

เมื่อ q_t และ q_e คือ ปริมาณของ BG ที่ถูกดูดซับ ณ เวลา t ใด ๆ และ ณ เวลาที่การดูดซับเข้าสู่สมดุล ตามลำดับ

จากผลการทดลอง เมื่อพล็อตกราฟเส้นตรงของแบบจำลองทั้งสอง จะได้กราฟดังภาพที่ 6A และ 6B สำหรับปฏิกริยาอันดับหนึ่งเทียม และ ปฏิกริยาอันดับสองเทียม ตามลำดับ



ภาพที่ 6 A กราฟเส้นตรงตามสมการ ปฏิกริยาอันดับหนึ่งเทียม และ B กราฟเส้นตรงตามสมการ ปฏิกริยาอันดับสองเทียม

กราฟเส้นตรงจากแบบจำลองของปฏิกริยาอันดับหนึ่งเทียม และปฏิกริยาอันดับสองเทียม พบว่าค่า R^2 ของปฏิกริยาอันดับสองเทียมเท่ากับ 0.9953 ซึ่งมากกว่าค่า R^2 ของปฏิกริยาอันดับหนึ่งเทียม (0.9875) แสดงว่าการดูดซับ BG ด้วยวัสดุ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{CS@CoZnAl-LDHs}$ สอดคล้องกับปฏิกริยาอันดับสองเทียม นอกจากนี้ เมื่อนำค่า q_e ที่ได้จากการทดลองและจากการคำนวณมาเปรียบเทียบระหว่างปฏิกริยาอันดับหนึ่งเทียม และปฏิกริยาอันดับสองเทียม พบว่าค่า q_e ที่ได้จากการทดลอง และ จากการคำนวณของปฏิกริยาอันดับสองเทียมมีค่าใกล้เคียงกันมากกว่าปฏิกริยาอันดับหนึ่งเทียม และค่าคงที่อัตรา k ของปฏิกริยาอันดับสองเทียมยังมากกว่าของปฏิกริยาอันดับหนึ่งเทียมอีกด้วย ค่าต่าง ๆ จากสมการทั้งสองแบบสรุปได้ดังตารางที่ 3 จึงสามารถยืนยันได้ว่าการทดลองการดูดซับ BG ด้วยวัสดุดูดซับ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{CS@CoZnAl-LDHs}$ สอดคล้องกับปฏิกริยาอันดับสองเทียม ซึ่งหมายถึงขั้นกำหนดอัตราของการดูดซับ เป็นการดูดซับทางเคมี (chemisorption) และอัตราการ

ดูดซับจะขึ้นอยู่กับความสามารถในการดูดซับของตัวดูดซับด้วย (Sahoo and Prelot, 2020) โดยขั้นตอนการดูดซับ เริ่มจากการเกิด การแพร่ของสีย้อมไปยังบริเวณของผิวของวัสดุดูดซับ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{CS@CoZnAl-LDHs}$ และเกิดการแพร่ที่บริเวณพื้นผิวของวัสดุดูดซับ (Film diffusion) หลังจากนั้นโมเลกุลสีย้อมจะแพร่เข้าสู่รูพรุนของวัสดุดูดซับ (Pore diffusion) และเกิดอันตรกิริยากันระหว่าง พื้นผิวของวัสดุดูดซับกับโมเลกุลของสีย้อม (Saleh, 2022) ซึ่งจากลักษณะโครงสร้างของวัสดุดูดซับที่มีหมู่ไฮดรอกซีที่มีสภาพขั้ว เป็นลบจากโคโตซาน และไอออนลบที่อยู่ระหว่างชั้นของวัสดุ ส่วนสีย้อมที่ใช้เป็นสีไอออนบวก จึงสามารถเกิดอันตรกิริยาแบบ แรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตได้

ตารางที่ 3 ค่าจากสมการแบบจำลองปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเสมือนและปฏิกิริยาอันดับสองเสมือน

ปฏิกิริยา	R^2	$q_{e(\text{exp})}$ (mg/g)	$q_{e(\text{cal})}$ (mg/g)	k
อันดับหนึ่งเสมือน	0.9875	72.73	70.89	0.018
อันดับสองเสมือน	0.9953	72.73	73.52	0.246

สรุปผลการวิจัย

วัสดุดูดซับ CoZnAl-LDHs ที่ปรับปรุงคุณสมบัติโดยโคโตซานและอนุภาคแม่เหล็กระดับนาโน ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{CS@CoZnAl-LDHs}$) ถูกเตรียมขึ้น และนำไปใช้เพื่อดูดซับสีย้อมบริลเลียนกรีน พบว่าหลังปรับปรุงคุณสมบัติ วัสดุ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{CS@CoZnAl-LDHs}$ แสดงความสามารถในการดูดซับสีย้อมได้ดีกว่า CoZnAl-LDHs เนื่องจากการปรับปรุงคุณสมบัติดังกล่าวเป็นการเพิ่มความเป็น ลบให้กับโครงสร้าง ทำให้สามารถสร้างแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตกับสีย้อม BG ซึ่งเป็นสีย้อมประจุบวก โดยให้เปอร์เซ็นต์การดูดซับสีย้อม 100% เมื่อความเข้มข้นของสีย้อมเป็น 10 ppm และ ลดลงเล็กน้อย (97%) เมื่อเพิ่มความเข้มข้นถึง 30 ppm และยังสามารถแยกตัวดูดซับออกจากสารละลายได้ง่ายโดยใช้แม่เหล็กจากภายนอก กระบวนการดูดซับสีย้อม BG โดยใช้ตัวดูดซับ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{CS@CoZnAl-LDHs}$ เป็นไปตาม Langmuir isotherm และ เป็นปฏิกิริยาอันดับสองเสมือน ตัวดูดซับที่เตรียมขึ้นแสดง คุณสมบัติที่ดีในการนำไปใช้เพื่อดูดซับสีย้อมที่ปนเปื้อนในน้ำได้

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สามารถดำเนินการจนสำเร็จลุล่วงได้ตามวัตถุประสงค์ คณะผู้วิจัยขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี สำหรับพื้นที่ปฏิบัติงานและการสนับสนุนจากเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการ และการสนับสนุนทุนวิจัยจาก ทุนวิจัยและสร้างนวัตกรรมมหาวิทยาลัยอุบลราชธานี ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2565

References

Azizian, S. and Eris, S. (2021). Chapter 6 - Adsorption isotherms and kinetics. **Interface Science and Technology**, 33, 445-509.

Grover, A., Mohiuddin, I., Malik, A. K., Aulakh, J. S. and Kim, K. (2019). Zn-Al layered double hydroxides intercalated with surfactant: Synthesis and applications for efficient removal of organic dyes. **Journal of Cleaner Production**, 240, 118090.

Kant, R. (2012). Textile dyeing industry an environmental hazard. **Natural Science**, 4(1), 22-26.

Lei, S., Wang, S., Gao, B., Zhan, Y., Zhao, O., Jin, S., Song, G., Lyu, X., Zhang, Y. and Tang, Y. (2020). Ultrathin dodecyl-sulfate-intercalated Mg-Al layered double hydroxide nanosheets with high adsorption capability for dye pollution. **Journal of Colloid and Interface Science**, 577, 181-190.

Lu, L., Li, J., Ng, D. H. L., Yang, P., Song, P. and Zuo, M. (2017). Synthesis of novel hierarchically porous $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@MgAl-LDH}$ magnetic microspheres and its superb adsorption properties of dye from water. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 46, 315-323.

Rodríguez, D. L., Vicent, B. M., Núñez, J. J., Aracil, M. B. and Belda, E. B. (2021). Uses of nanoclays and adsorbents for dye recovery: A textile industry review. **Applied Sciences**, 11(23), 11422-11449.

- Saghir, S., Fu, E. and Xiao, Z. (2020). Synthesis of CoCu-LDH nanosheets derived from zeolitic imidazole framework-67 (ZIF-67) as an efficient adsorbent for azo dye from waste water. **Microporous and Mesoporous Materials**, 297, 110010.
- Sahoo, T. R. and Prelot, B. (2020). **Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants**. Amsterdam: Elsevier
- Saleh, T. A. (2022). Chapter 3 - Kinetic models and thermodynamics of adsorption processes: classification, **Interface Science and Technology**, 34, 65-97.
- Sharifi-Bonab, M., Aber, S., Salari, D. and Khodam, F. (2019). Synthesis of CoZnAl-layered double hydroxide/graphene oxide nanocomposite for the removal of methylene blue: Kinetic, thermodynamic, and isotherm studies. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, 39(2), 13316.
- Wang, H., Li, Z., Yahyaoui, S., Hanafy, H., Seliem, M. K., Petriciolet, A. B., Dotto, G. L., Sellaoui, L. and Li, Q. (2020). Effective adsorption of dyes on an activated carbon prepared from carboxymethyl cellulose: Experiments, characterization and advanced modelling. **Chemical Engineering Journal**, 417, 2816.
- Zhang, D., Zhu, M., Yu, J., Meng, H. and Jiao, F. (2017). Effective removal of brilliant green from aqueous solution with magnetic Fe₃O₄@SDBS@LDHs composites. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 27(12), 2673-2681.
- Zubieta, C., Sierra, M. B., Morini, M. A., Schulz, P. C., Albertengo, L. and Rodríguez, M. S. (2008). The adsorption of dyes used in the textile industry on mesoporous materials. **Colloid and Polymer Science**, 286, 377–384.