

บัณฑิตวิทยาลัย

สัญญาเลขที่ R2560B102



การผลิตคาร์บอนกัมมันต์เสริม  $\text{KMnO}_4$  จากใบสับปะรดด้วยการกระตุ้นที่อุณหภูมิ  
ต่ำ สำหรับเป็นสารกรองน้ำกระด้าง  
The production of  $\text{KMnO}_4$  loaded activated carbon from pineapple  
leaf by low activation temperature using water hardness removal

รศ.ดร. สัมฤทธิ์ ไม้พวง  
ผศ.ดร. พรสวรรค์ อมรศักดิ์ชัย

สนับสนุนโดย

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติในส่วนของมหาวิทยาลัยนเรศวร  
ปีงบประมาณ 2560

สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยนเรศวร

รหัสหนังสือ 1 สค 2582

เลขทะเบียน 1020096

เลขเรียกหนังสือ ๖ TP

245

.611

๖๖๖

2561

## กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยเรื่อง การผลิตคาร์บอนกัมมันต์เสริม  $\text{KMnO}_4$  จากใบสับประรดด้วยการกระตุ้นที่อุณหภูมิต่ำ สำหรับเป็นสารกรองน้ำกระด้าง (The production of  $\text{KMnO}_4$  loaded activated carbon from pineapple leaf by low activation temperature using water hardness removal) สัญญาเลขที่ R2560B102 ได้รับทุนอุดหนุนจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ในปีงบประมาณ 2560 และได้ดำเนินการทำวิจัยตั้งแต่เดือนตุลาคม 2559 ถึงเดือนกันยายน 2561 โดยได้รับความร่วมมือจากหลายภาคส่วน ทางคณะผู้วิจัยขอขอบคุณ ภาควิชาเคมีและศูนย์เครื่องมือกลางของคณะวิทยาศาสตร์ ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการตรวจวัดสมบัติต่างๆ และคณาจารย์ เจ้าหน้าที่ ภาควิชาเคมี ที่มีส่วนร่วมในการวิจัย ซึ่งเป็นผลให้การดำเนินการทำวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณครอบครัวที่เป็นกำลังใจ และคอยช่วยเหลือในการทำวิจัย จนสิ้นสุดโครงการ

คณะผู้วิจัย



## Executive Summary

การวิจัยเรื่องการผลิตคาร์บอนกัมมันต์เสริม  $\text{KMnO}_4$  จากใบสับปะรดด้วยการกระตุ้นที่อุณหภูมิต่ำ สำหรับเป็นสารกรองน้ำกระด้าง ได้ค้นพบวิธีการผลิตคาร์บอนกัมมันต์จากใบสับปะรดโดยการเสริมด้วย  $\text{KMnO}_4$  ทำให้สามารถลดอุณหภูมิการกระตุ้นลงไปถึงอุณหภูมิ  $300^\circ\text{C}$  ได้ ซึ่งได้ผลผลิตคาร์บอนกัมมันต์ที่ความเสถียรเพียงพอสำหรับการนำไปใช้ในการเป็นสารกรองน้ำกระด้างได้ โดยสามารถกรองน้ำกระด้างให้น้ำดื่มที่อยู่ในมาตรฐานน้ำดื่ม ทำให้วิธีที่ได้จากการศึกษานี้สามารถนำของเหลือทิ้งทางการเกษตรมาใช้เป็นประโยชน์ได้ เป็นการสร้างมูลค่าเพิ่ม อีกทั้งยังเป็นการลดมลภาวะและลดต้นทุนจากการกำจัดได้ ในกระบวนการผลิตที่อุณหภูมิต่ำนี้เป็นจุดเริ่มต้นที่อาจมีการพัฒนาไปใช้ในการผลิตคาร์บอนกัมมันต์ในระดับอุตสาหกรรมต่อไปในอนาคตได้ ซึ่งจะทำให้ลดการใช้พลังงานสำหรับการให้ความร้อนในกระบวนการกระตุ้นคาร์บอน อีกทั้งยังสามารถผลิตใช้ในครัวเรือนเพื่อแก้ปัญหาน้ำกระด้างในแหล่งที่มีการใช้น้ำบาดาลสำหรับชนบท ส่วนผลลัพธ์ที่ได้ก็ยกย่องว่าได้มีการตีพิมพ์เผยแพร่ในวารสารนานาชาติ เรื่อง Potassium permanganate loaded activated carbon production from pineapple leaf at low pyrolysis temperature for water hardness removal ในวารสาร Asian Journal of Scientific Research ซึ่งอยู่ในฐานข้อมูล SCOPUS และ SJR Q3 ในปี 2017



### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมและหาลักษณะของไพโรไลซิสไบสับปะรดเสริม  $\text{KMnO}_4$  โดยศึกษาผลของความเข้มข้นของ  $\text{KMnO}_4$  ในอัตราส่วนร้อยละ 0.0-5.0 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิการไพโรไลซิสช่วง 200-500 °C โดยการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ SEM-EDS, XRD, FT-IR, และ BET analyzer เพื่อใช้ในการกำจัดความกระด้างของน้ำในรูป  $\text{Ca}^{2+}$  และ  $\text{Mg}^{2+}$  ไอออนจากสารละลายน้ำ และยังหาประสิทธิภาพการดูดซับ  $\text{Ca}^{2+}$  และ  $\text{Mg}^{2+}$  ไอออนโดยผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสเสริม  $\text{KMnO}_4$  ด้วย อีกทั้งยังใช้แสงเมียร์ไอโซเทอมและฟรอนด์ลิคซ์ ไอโซเทอมสำหรับการวิเคราะห์ลักษณะการดูดซับ  $\text{Ca}^{2+}$  และ  $\text{Mg}^{2+}$  โดยไพโรไลซิสไบสับปะรดเสริม  $\text{KMnO}_4$  ในอัตราร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ผลที่ได้แสดงว่ามีผลึกของ  $\text{MnO}_2$  เกาะติดบนพื้นผิวของไพโรไลซิสไบสับปะรดเสริม  $\text{KMnO}_4$  ในลักษณะที่เป็นวิริฟพันธ์ โดยมีหมู่ฟังก์ชันพื้นผิว OH, C=O, C-O, และ MnO เป็นหลักบนพื้นผิว พื้นผิว BET และปริมาตรรูพรุนรวมของไพโรไลซิสไบสับปะรดลดลง ในขณะที่ขนาดรูพรุนเฉลี่ยเพิ่มขึ้น ตามการเพิ่มความเข้มข้นของ  $\text{KMnO}_4$  ความจุการดูดซับ  $\text{Ca}^{2+}$  และ  $\text{Mg}^{2+}$  ของผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสเสริม  $\text{KMnO}_4$  อยู่ในช่วง 4.17-23.04 mg/g ถึง 1.04-8.56 mg/g ตามลำดับ โดยการดูดซับมีลักษณะเข้าได้ดีกับรูปแบบฟรอนด์ลิคซ์ ไอโซเทอม ผลจากงานวิจัยนี้ชี้ให้เห็นว่ามีความเป็นไปได้ที่จะลดอุณหภูมิการไพโรไลซิสได้ถึงที่ 300°C สำหรับการผลิตไพโรไลซิสขั้นตอนเดียวของไบสับปะรดเสริม  $\text{KMnO}_4$  ซึ่งสามารถลดต้นทุนพลังงานสำหรับการผลิตคาร์บอนกัมมันต์ได้

**คำสำคัญ** คาร์บอนกัมมันต์ ต่างทับทิม ไบสับปะรด อุณหภูมิการกระตุ้น ความกระด้างน้ำ

## Abstract

Pyrolyzed  $\text{KMnO}_4$  modified carbon materials from pineapple leaf were prepared and characterized. The effects of 0.0-5.0 wt%  $\text{KMnO}_4$  and pyrolysis temperature of 200-500 °C were studied by SEM-EDS, XRD, FT-IR, and BET analyzer. The pyrolyzed  $\text{KMnO}_4$  modified pineapple leaf was used for  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  removal from aqueous solution. The  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  ions adsorption efficiency by pyrolyzed  $\text{KMnO}_4$  modified product were evaluated. The Langmuir isotherm and Freundlich isotherm were also used for evaluation of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  adsorption by the pyrolyzed pineapple leaf modified with 3.0 wt%  $\text{KMnO}_4$ . The results show that  ~~$\text{MnO}_2$  deposited on the surface of  $\text{KMnO}_4$  modified pineapple leaf with some~~ heterogeneity. The OH, C=O, C-O, and MnO groups are major functional groups on the surface of  $\text{KMnO}_4$  modified product. The BET surface area and total pore volume of  $\text{KMnO}_4$  modified pineapple leaf is decreases, while the average pore size is increases with increasing of  $\text{KMnO}_4$  concentration. The  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  adsorption capacities on pyrolyzed modified products are in the range of 4.17-23.04 mg/g and 1.04-8.56 mg/g, respectively, based on fitting to the Freundlich isotherm model. This research indicated the possibility to reduce the pyrolysis temperature to 300 °C for single stage pyrolyzed  $\text{KMnO}_4$  modified pineapple leaf production, which could reduce energy costs of activated carbon production.

**Keywords:** Activated Carbon,  $\text{KMnO}_4$ , Pineapple Leaf, Low Activation Temperature, Water Hardness

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ข
Executive Summary	ค
บทคัดย่อ	ง
Abstract	จ
สารบัญ	ฉ
บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	1
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย	1
1.4 ทฤษฎีและกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย	2
1.5 วิธีการดำเนินการวิจัย และสถานที่ทำการทดลอง/เก็บข้อมูล	3
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
1.7 ผลสำเร็จและความคุ้มค่าของการวิจัยที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (information) ที่เกี่ยวข้อง	4
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย	6
3.1 วัตถุประสงค์	6
3.2 สารเคมี	6
3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์	6
3.4 อุปกรณ์	6
3.5 ขั้นตอนดำเนินงานวิจัย	6
3.5.1 การเตรียมวัตถุดิบ	7
3.5.2 การเตรียมถ่าน	7
3.5.3 วิเคราะห์สมบัติของคาร์บอนใบสับปะรด	7
3.5.4 ศึกษาความสามารถในการดูดซับแคลเซียมและแมกนีเซียม	7
3.5.4.1 การเตรียมน้ำกระด้าง	7
3.5.4.2 การศึกษาการดูดซับแคลเซียมและแมกนีเซียม	8
3.5.4.3 การคำนวณประสิทธิภาพการขจัด $Ca^{2+}$ , $Mg^{2+}$ และ $HCO_3^-$ ไอออน	8
3.5.4.4 ไอโซเทอมการดูดซับ	9
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล	10
4.1 ผลการหาร้อยละผลผลิต (% yield)	10
4.2 ลักษณะของใบสับปะรดและผลิตภัณฑ์ไฟโรไลซิส	10
4.2.1 สเปกตรัม FTIR ของใบสับปะรดและคาร์บอนใบสับปะรด	10
4.2.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD	15
4.2.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDS	18

4.3	ผลของการจัดความกระด้าง	22
	4.3.1 ประสิทธิภาพการดูดซับ $\text{Ca}^{2+}$ ไอออน และ $\text{Mg}^{2+}$ ไอออน	22
	4.3.2 ไอโซเทอมการดูดซับ $\text{Ca}^{2+}$ ไอออน และ $\text{Mg}^{2+}$ ไอออน	25
บทที่ 5	สรุปผล	28
	เอกสารอ้างอิง	29
	ภาคผนวก	36
	ตารางเปรียบเทียบวัสดุประสงค์ กิจกรรมที่วางไว้และกิจกรรมที่ดำเนินการมา	38
	ผลที่ได้รับตลอดโครงการ	39



## บทนำ

### 1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ในการผลิตคาร์บอนกัมมันต์โดยผ่านกระบวนการคาร์บอนในเซชันและการกระตุ้นที่อุณหภูมิสูง ทำให้มีการใช้พลังงานในการผลิตสูงและได้ผลิตภัณฑ์ที่ลดลง เนื่องจากเกิดการเผาไหม้ (Mahamad et al., 2015) ซึ่งปกติการคาร์บอนในเซชันวัตถุดิบจะใช้อุณหภูมิที่ประมาณ 400 ถึง 850 °C จึงจะได้คาร์บอนที่ปริมาณสูง (Yahya et al., 2015) แต่ถ้าหากใช้สารกระตุ้นที่เหมาะสมเพื่อให้เกิดออกซิไดซ์บางส่วนในบรรยากาศหรือในสภาพกรดที่อุณหภูมิต่ำ อาจทำให้เกิดการออกซิไดซ์สารระเหยง่ายและได้สารคาร์บอนปริมาณสูงที่อุณหภูมิคาร์บอนในเซชันหรือกระตุ้นที่ต่ำลง นอกจากนี้การสร้างหมู่ฟังก์ชันพื้นผิวด้วยสารออกซิไดซ์ชนิดต่างๆ จะทำให้ประสิทธิภาพในการดูดซับของคาร์บอนกัมมันต์ดีขึ้น (Yahya et al., 2015)

สารด่างทับทิม ( $KMnO_4$ ) ซึ่งเป็นสารออกซิไดซ์ที่แรงชนิดหนึ่ง ที่มีการใช้สำหรับเพิ่มหมู่ฟังก์ชันพื้นผิวของสารดูดซับ เช่น ทราย (Tizaoui et al., 2012) คาร์บอน (Shi et al., 2010) ซึ่งทำให้การดูดซับโลหะหนัก เช่น  $Pb(II)$  (Wang et al., 2012) หรือสารอินทรีย์ (Shi et al., 2010) ได้ดีขึ้น นอกจากนี้จะใช้ในการดูดซับแล้ว ยังมีการใช้ในด้านอื่นๆ อีก เช่น เป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวด (Zhang et al., 2012) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการสลาย  $NO$  (Wang et al., 2014) หรือเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในแนฟทาลิน (naphthalene hydrogenation) ไปเป็นเตตระลีน (tetralin) (Chen et al., 2012) เป็นต้น

วัตถุดิบในการผลิตคาร์บอนกัมมันต์ ส่วนใหญ่เป็นวัตถุดิบเหลือทิ้ง โดยเฉพาะของเหลือทิ้งทางการเกษตร (Yahya et al., 2015) ซึ่งพืชหนึ่งที่มีสิ่งเหลือทิ้งหลังการเก็บเกี่ยวจำนวนมากคือ สับปะรด โดยประเทศไทยมีการปลูกสับปะรดเป็นอันดับหนึ่งของโลก มีพื้นที่ในการเพาะปลูกสับปะรด ประมาณ 607,000 ไร่ มีใบเหลือทิ้งหลังการเก็บเกี่ยว 8,000-10,000 กิโลกรัมต่อไร่ (Kengkhetkit & Amornsakchai, 2014) ซึ่งใบมีการย่อยสลายค่อนข้างยาก ทางคณะผู้วิจัย จึงมีความสนใจในการแปรรูปใบสับปะรดให้เป็นถ่านกัมมันต์เสริมด่างทับทิม โดยจะผลิตในขั้นตอนเดียวและใช้อุณหภูมิการกระตุ้นต่ำที่สุดไม่เกิน 300 °C ซึ่งจะทำให้ลดต้นทุนพลังงานลงได้มาก โดยคาร์บอนกัมมันต์เสริมด่างทับทิมที่ได้จะใช้เป็นตัวกรองสำหรับผลิตน้ำดื่ม สำหรับการกรองน้ำบาดาลเป็นน้ำดื่มที่ได้มาตรฐาน ซึ่งน้ำบาดาลส่วนใหญ่จะมีปัญหาเกี่ยวกับการมีโลหะบางชนิดปนเปื้อน โดยเฉพาะสารประกอบที่ก่อให้เกิดความกระด้างของน้ำ ซึ่งการใช้คาร์บอนกัมมันต์เสริมด่างทับทิมจากใบสับปะรดเป็นทางเลือกหนึ่งสำหรับการใช้งานในเครื่องกรองน้ำดื่มที่สามารถพัฒนาต่อไปเป็นทางการค้าได้

### 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1.2.1 ศึกษาหากรรมวิธีที่เหมาะสมสำหรับการผลิตคาร์บอนกัมมันต์เสริมด่างทับทิมในสภาพกรดจากใบสับปะรดโดยใช้อุณหภูมิการกระตุ้นต่ำสุดในบรรยากาศ

1.2.2 ศึกษาการขจัดความกระด้างของน้ำด้วยคาร์บอนกัมมันต์เสริมด่างทับทิมจากใบสับปะรดเพื่อขจัดน้ำกระด้าง

1.2.3 เผยแพร่ผลงานวิจัยในงานประชุมวิชาการระดับต่างๆ ตั้งแต่ในสถาบัน งานวิชาการระดับประเทศ

### 1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

1.3.1 ศึกษาสภาวะการเตรียมคาร์บอนกัมมันต์เสริมด่างทับทิมจากใบสับปะรด โดยการเสริมด่างทับทิมร้อยละ 1, 3 และ 5 ในสภาพที่เป็นกรด (กรดฟอสฟอริก) ที่อุณหภูมิ 200 ถึง 300 °C ในสภาวะบรรยากาศ



และทางองค์ประกอบโดยประมาณ คุณสมบัติทางกายภาพและเคมี ด้วย FTIR XRD SEM-EDS และ BET เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมและเลือกสูตรที่ดีที่สุดไปศึกษาต่อไป

1.3.2 ศึกษาการนำคาร์บอนกัมมันต์เสริมต่างทับทิมไปกำจัดความกระด้างของน้ำในสารละลายน้ำสังเคราะห์และน้ำตัวอย่างบาดาล

1.3.3 วิเคราะห์และสรุปผลการวิจัย

1.3.4 ตีพิมพ์ผลงานวิจัยในวารสารระดับนานาชาติ

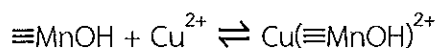
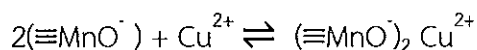
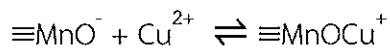
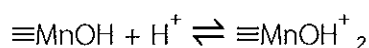
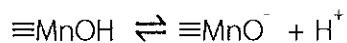
1.3.5 รายงานผลการวิจัย

#### 1.4 ทฤษฎีและกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย

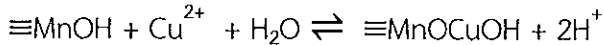
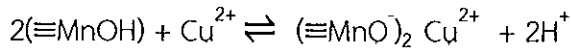
ได้มีการใช้กระบวนการดูดซับ (adsorption) ในการบำบัดน้ำเสียและผลิตน้ำดื่มกันอย่างกว้างขวาง สารดูดซับที่มีราคาถูกและมีประสิทธิภาพชนิดหนึ่งคือคาร์บอนกัมมันต์ที่มีอยู่ในหลายรูปแบบ เช่น ผง เกล็ด และเส้นใย (Le Cloirec & Faur-Brasquet, 2008) การใช้คาร์บอนกัมมันต์ในกระบวนการดูดซับขึ้นอยู่กับเคมีพื้นผิวและโครงสร้างรูพรุนของคาร์บอนเป็นหลัก โดยเฉพาะการดัดแปรพื้นผิวคาร์บอนด้วยสารและวิธีการกระตุ้นต่างๆ เพื่อให้มีหมู่ฟังก์ชันพื้นผิวที่เหมาะสมในการดูดซับมากขึ้น (Bhatnagar et al., 2013)

ในการผลิตคาร์บอนกัมมันต์ ส่วนใหญ่จะใช้วัตถุดิบประเภทลิกโนเซลลูซิก โดยเฉพาะวัตถุดิบจากของเหลือทิ้งทางการเกษตรที่มีจำนวนมาก ซึ่งมีศักยภาพในการผลิตได้ถึงระดับอุตสาหกรรมหรือทางการค้า วัตถุดิบเหล่านี้มีต้นทุนในการผลิตที่ต่ำและได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพดี อีกทั้งยังเป็นการเพิ่มมูลค่าของวัตถุดิบเหลือทิ้งเหล่านี้ ที่อาจก่อมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมและยังเป็นปัญหาในการกำจัดทิ้งสำหรับของเหลือทิ้งจากใบสับปะรดที่มีเป็นจำนวนมาก เพราะมีการเพาะปลูกสับปะรดจำนวนมากเพื่อส่งโรงงานอุตสาหกรรม ซึ่งใบสับปะรดค่อนข้างคงทนอยู่นาน แนวทางในการนำใบสับปะรดมาแปรรูปเป็นคาร์บอนกัมมันต์เพื่อใช้เป็นสารดูดซับ เป็นแนวทางหนึ่งสำหรับการกำจัดของเหลือทิ้งทางการเกษตรและเพิ่มมูลค่าเพิ่ม การกระตุ้นด้วยกรดหรือการเสริมไอออนโลหะจะทำให้มีหมู่พื้นผิวที่เหมาะสมแก่การดูดซับมากขึ้น

ในกระบวนการดูดซับ การดูดซับเกิดจากแรงยึดเหนี่ยวทางไฟฟ้าสถิตที่เป็นผลจากอันตกิริยาระหว่างสารที่มีประจุตรงข้ามกับประจุพื้นผิวของสารดูดซับ ซึ่งขึ้นอยู่กับ pH โดยเมื่อ pH มีค่าสูงกว่า pHPzc พื้นผิวของสารดูดซับจะเป็นลบ (คือเกิด  $\equiv\text{MnO}^-$  เป็นส่วนใหญ่) ซึ่งเหมาะสำหรับการกำจัดสารประจุบวก ขณะที่ค่า pH น้อยกว่า pHPzc จะเกิดสารประจุบวก คือ  $\text{MnOH}_2^+$  ที่ไปลดการดูดซับสารประจุบวก ดังแสดงการดูดซับของแดงด้วยสมการต่างๆ ต่อไปนี้ (Tizaoui et al., 2012)



การดูดซับของแดงจะมีมากในช่วง pH = 7.00-8.28 ซึ่งเป็นการลดการแข่งขันระหว่างโปรตอนกับไอออนบวกของแดง ในบริเวณหมู่ฟังก์ชันพื้นผิวเดียวกัน และโดยการเพิ่มประจุลบพื้นผิว ซึ่งทำให้มีแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตระหว่างพื้นผิวกับไอออนของแดงมากยิ่งขึ้น นอกจากนี้ยังเกิดกลไกการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่าง  $\text{H}^+$  กับ  $\text{Cu}^{2+}$  ด้วยการเกิดสารเชิงซ้อนพื้นผิว การคายไอออนไฮโดรเจนเป็นผลจากการแลกเปลี่ยนกับไอออนของแดง แล้วเป็นผลทำให้ pH ของสารละลายลดลง ดังแสดงในสมการต่อไปนี้ (Tizaoui et al., 2012)



การผลิตคาร์บอนกัมมันต์ทั้งทางกายภาพและทางเคมีโดยทั่วไปมีสองขั้นตอน คือ คาร์บอนเซชัน (carbonization) และ การกระตุ้น (activation) โดยอุณหภูมิคาร์บอนเซชัน ปกติอยู่ในช่วง 400 ถึง 850 °C และอุณหภูมิการกระตุ้นอยู่ที่ราวๆ 600–900 °C (Yahya et al., 2015) ซึ่งทำให้มีการใช้พลังงานที่สูงและเกิดการเผาไหม้ของผลิตภัณฑ์มากขึ้น ทำให้ได้ผลผลิตของคาร์บอนกัมมันต์ต่ำ

## 1.5 วิธีการดำเนินการวิจัย และสถานที่ทำการทดลอง/เก็บข้อมูล

### 1.5.1 ศึกษาสถานะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมคาร์บอนกัมมันต์เสริมต่างทับทิม (ร้อยละ 1, 3 และ 5)

จากใบสับปะรดโดยใช้อุณหภูมิ 200, 250, และ 300 °C จำนวนตัวอย่าง 1 วัตต์ดูบ x (1 x 3 อุณหภูมิกระตุ้น) x (1 x 3 ระดับร้อยละต่างทับทิม = 9 ตัวอย่าง เลือกที่ดีที่สุด มา 1 ตัวอย่าง เพื่อให้ได้สมบัติที่ดีที่สุด โดยทำการวิเคราะห์ องค์ประกอบ (โดยวิธีประมาณและ EDS) หมู่ฟังก์ชันพื้นผิว (ด้วย FTIR) สภาพพื้นผิวและความพรุน (ด้วย SEM) ลักษณะผลึก (ด้วย XRD) พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน (ด้วยวิธี BET) เป็นต้น

1.5.2 การทดลองการดูดซับความกระด้างของน้ำในสารละลายน้ำ ที่ความเข้มข้นของน้ำกระด้าง 50, 100, 200 ppm โดยดูผลของปริมาณคาร์บอนกัมมันต์ 3 ระดับ

1.5.3 สรุปผล และเผยแพร่ ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ

1.5.4 รายงานผล

## 1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.6.1 ด้านวิชาการและนำไปใช้ประโยชน์

- ได้สถานะที่เหมาะสมและวิธีการผลิตคาร์บอนกัมมันต์เสริมต่างทับทิมจากใบสับปะรด เพื่อใช้ในการผลิตน้ำดื่มครัวเรือนที่ใช้อุณหภูมิการกระตุ้นต่ำ

- มีผลงานทางวิชาการที่ตีพิมพ์อย่างน้อยในวารสารระดับนานาชาติ 1 เรื่อง

1.6.2 ด้านสังคมและชุมชน สร้างมูลค่าเพิ่มวัสดุเหลือทิ้งจากใบสับปะรดและลดปัญหามลพิษต่อสิ่งแวดล้อม

1.6.3 ด้านเศรษฐกิจ/พาณิชย์ มีการนำไปใช้ผลิตในเชิงอุตสาหกรรมเครื่องกรองน้ำ

## 1.7 ผลสำเร็จและความคุ้มค่าของการวิจัยที่คาดว่าจะได้รับ

1.7.1 ในขั้นการศึกษาสถานะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมคาร์บอนกัมมันต์เสริมต่างทับทิม ผลผลิตที่ได้คือสถานะที่เหมาะสมที่ใช้ในการเตรียมคาร์บอนกัมมันต์เสริมต่างทับทิมที่ดีที่สุด ผลสำเร็จของงานวิจัยในขั้นนี้เป็นผลสำเร็จเบื้องต้น (P)

1.7.2 ขั้นการทดสอบการดูดซับความกระด้างของน้ำ ผลที่ได้คือ การดูดซับความกระด้างของน้ำ ผลสำเร็จของงานวิจัยในขั้นนี้เป็นผลสำเร็จกึ่งกลาง (I)

1.7.3 ในขั้นเผยแพร่ ผลผลิตที่ได้คือ มีเอกสารเผยแพร่กับกลุ่มผู้สนใจและผลงานการตีพิมพ์ ผลสำเร็จของงานวิจัยในขั้นนี้เป็นผลสำเร็จตามเป้าประสงค์ (G)

## บทที่ 2

### การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (information) ที่เกี่ยวข้อง

วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร ปกติจะกำจัดโดยการเผาหรือการย่อยสลาย ซึ่งทำให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม เช่นเดียวกับการเพาะปลูกสับปะรด ซึ่งหลังการเก็บเกี่ยวผลไปแล้ว มีการเผาใบและลำต้นที่เหลือทิ้งไป จึงได้มีความพยายามศึกษาการนำใบสับปะรด ซึ่งส่วนประกอบด้วย holocellulose, alpha-cellulose และลิกนิน (Tran, 2006) ไปใช้ประโยชน์ เช่น การผลิตเส้นใย (Yusof et al., 2015) เป็นสารเสริมแรงในพลาสติก (Kengkhetkit & Amornsakchai, 2014) นอกจากนี้ยังมีการนำไปสกัดสาร bromelain ได้ด้วย (Ketnawa et al., 2012) ใบสับปะรดยังใช้ทำกระดาษที่มีประสิทธิภาพดี (Laftah & Rahaman, 2015) ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตผลึกนาโนเซลลูโลส (cellulose nanocrystals) (Santos et al., 2013) ใช้ส่วนต่างของสับปะรดในการสกัดสารเพื่อเป็นยาฆ่าเชื้อ ยาถ่ายพยาธิ ยาแก้ไอเสบ ยาทำแท้ง เป็นต้น (Dutta & Bhattacharyya, 2013) อีกทั้งยังมีการนำใบสับปะรดไปทำเป็นอาหารสัตว์ด้วย (Zainuddin et al., 2014) มีการนำต้นและใบสับปะรดไปผลิตกรดไพโรไลจีนิก (Pyrolygenous acid) โดยการไพโรไลจีนิกในเตาเผาถ่านเป็นเวลา 48 ชั่วโมง (Mathew et al., 2015)

ใบสับปะรดในรูปผงโดยไม่มีการตัดแปรได้ใช้ในการดูดซับสี Basic Green 4 (Chowdhury et al., 2011) และเมธิลีสับ (Weng et al., 2009) จากสารละลายน้ำได้ดีด้วยเช่นกัน

ในการผลิตถ่านจากใบสับปะรด โดยการคาร์บอนไนเซชันที่ 350- 450 °C สามารถดูดซับ Cr(VI) ได้พอสมควร (Ponou et al., 2011) และการเผาในเตาเผาที่ 340 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้ถ่านที่มีปริมาณ C สูง แต่ยังมีปริมาณ N ที่สูงอยู่ อีกทั้งยังมีลิกนินเหลืออยู่ด้วย (Leng, et al., 2011)

KMnO<sub>4</sub> ได้เคยใช้ในการกำจัดสารห่วยเซลล์เดียว (Wang et al., 2013) และยังมีการใช้ในการขจัด Hg<sup>0</sup> (Ping et al., 2012) อีกทั้งยังมีการใช้เคลือบทรายเพื่อใช้ในการดูดซับทองแดง ซึ่งทรายที่เคลือบแมงกานีสจะสลายให้ไฮดรอกไซด์ไอออนในสารละลายน้ำ โดยแมงกานีสที่เคลือบบนผิวทรายส่วนใหญ่อยู่ในรูป MnO<sub>2</sub> ที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชันเปอร์แมงกาเนต (Wang et al., 2014)

ได้มีการตัดแปรถ่านจากไม้ไผ่ด้วย KMnO<sub>4</sub> โดยการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ ทำให้ได้หมู่ฟังก์ชันพื้นผิวกรดออกซิเจน เช่น คาร์บอนไฮดรอกซิล ที่ริมขอบผลึกคาร์บอน หรือทำให้เกิดหมู่ฟังก์ชันพื้นผิวที่มีโปรตอนบวก ซึ่งจะเกิดประจุบวกพื้นผิวที่ค่า pH ต่ำกว่า pH<sub>zpc</sub> ทำให้เกิดการดูดซับไอออนลบ แต่ถ้าสารละลายเป็นเบส หรือมี pH สูงกว่า pH<sub>zpc</sub> พื้นผิวจะเป็นไอออนลบที่ดูดซับไอออนบวกได้ (Wang et al., 2010)

ในการตัดแปรพื้นผิวด้วยแมงกานีสออกไซด์บนผิวคาร์บอนที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันแล้วด้วยต่างหับทิม โดยวิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) ของ Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> กับ KMnO<sub>4</sub> ซึ่งใช้อุณหภูมิ ประมาณ 200 °C (Wang et al., 2014) โดยคาร์บอนเสริมแมงกานีสออกไซด์ ได้นำไปใช้ในการดูดซับฟลูออรีนจากสารละลายน้ำ (Ma et al., 2009) ใช้เป็นตัวเร่งในการออกซิเดชัน NO ไปเป็น NO<sub>2</sub> ที่มีประสิทธิภาพ (Wang et al., 2014) ใช้ในการลด COD ในสารละลายน้ำ (Zhang et al., 2013)

นอกจากนี้ การดัดแปรด้วยต่างหัตถิ (In-situ modification) ยังทำให้เกิดหมู่ฟังก์ชันพื้นผิวที่มีออกซิเจน เช่น คาร์บอกซิล (Chen et al., 2012) พร้อมทั้งทำให้เกิดโครงสร้างรูพรุนขนาดเล็ก (microporous structure) บนพื้นผิวคาร์บอนด้วย (Ma et al., 2009) และยังมีการเสริมเมงกานีสออกไซด์บนคาร์บอนโดยการตกตะกอนของเมงกานีสออกไซด์จาก  $\text{KMnO}_4$  กับ  $\text{MnCl}_2$  ในสารละลายน้ำ ที่มีคาร์บอนตั้งปฏิกิริยา (Ma et al., 2009)  $3\text{Mn}^{2+} + 2\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+$

ในการเตรียมคาร์บอนกัมมันต์โดยการไพโรไลซิสด้วยไอน้ำขั้นตอนเดียว จากฟางข้าวที่อุณหภูมิ 550-750 °C พร้อมทั้งดัดแปรด้วย  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  และ  $\text{KMnO}_4$  ทำให้ได้คาร์บอนกัมมันต์ที่มีประสิทธิภาพในการดูดซับดี (Daifullah et al., 2007) แต่ก็ยังถือว่ายังใช้อุณหภูมิที่สูง สำหรับการผลิตในชุมชนที่มีเตาเผาถ่านปกติ

ใบสับปะรดมีศักยภาพที่จะเปลี่ยนไปเป็นคาร์บอนกัมมันต์ ซึ่งได้เคยมีการไพโรไลซิส ใบสับปะรดที่แช่ด้วย  $\text{ZnCl}_2$  ที่ 500 °C ทำให้ได้คาร์บอนกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวสูงสุด (Mahamad et al., 2015) โดยในการกระตุ้นชีวมวลด้วยสังกะสีคลอไรด์ โดยทำการแช่ชีวมวลในสารละลายสังกะสีคลอไรด์ แล้วอบแห้ง และกระตุ้นที่อุณหภูมิในช่วง 150 ถึง 350°C พบว่าได้คาร์บอนกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิว BET เท่ากับ 697  $\text{m}^2/\text{g}$  สำหรับคาร์บอนกัมมันต์ที่เตรียมโดยการอบแห้งที่ 50°C และกระตุ้นที่ 240°C ด้วยอัตราส่วนชีวมวลต่อ  $\text{ZnCl}_2$  1:3. (Ceyhan et al., 2013) และการกระตุ้นที่อุณหภูมิ 500 °C โดยการใช้กรดซัลฟูริกช่วยในขั้นการคาร์บอนไนเซชันและกระตุ้นต่อด้วย  $\text{H}_3\text{PO}_4$  เพื่อเปลี่ยนกลีบข้าวไปเป็นคาร์บอนกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวสูงถึง 2028  $\text{m}^2/\text{g}$  (Chen et al., 2013)

แหล่งน้ำใต้ดินหรือแม้แต่พื้นผิวดิน มีความเป็นน้ำกระด้าง ( $\text{Ca}^{2+}$  และ  $\text{Mg}^{2+}$ ) อยู่ตามปกติ ซึ่งจำเป็นที่จะต้องกำจัดออกไป (Van der Bruggen et al., 2001) ซึ่งความกระด้างจะแสดงในรูปของความเข้มข้นของ  $\text{CaCO}_3$  โดยรวมทั้ง  $\text{Ca}^{2+}$  และ  $\text{Mg}^{2+}$  (Pastrana-Martínez et al., 2010)

## บทที่ 3

### วิธีดำเนินงานวิจัย

#### 3.1 วัสดุดิบ

ใบสับปะรด

#### 3.2 สารเคมี

1. Potassium manganite ( $\text{KMnO}_4$ ) (Merck, Germany)
2. Calcium chloride ( $\text{CaCl}_2$ ) (Merck, Germany)
3. Magnesium chloride ( $\text{MgCl}_2$ ) (Merck, Germany)
4. Sodium bicarbonate ( $\text{NaHCO}_3$ ) (AR grade, Lab scan)
5. Hydrochloric acid (HCl) (AR grade, Lab scan)
6. Methyl orange (AR grade, Lab scan)
7. Nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ) (AR grade, Lab scan)
8. Deionized water (น้ำ DI)

#### 3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. ตู้อบ (Oven) SL 1375 SHEL LAB 1350 FX
2. เตาเผาความร้อนสูง , Fisher Scientific Isotenp® Muffle furnace U.S.A
3. เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง (Analytical balance) Satorious Basci
4. เครื่องเขย่า
5. Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR), (Spectrum Gx , Perkin , FTIR)
6. Scanning Electron Microscope (SEM) , (LEO 1455VP) England.
7. Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (EDS) , (PHILIPS , LEO 1455VP)
8. X-ray Diffractometer (XRD) (X'' Pert PRO)
9. FAAS Varian SpectrAA 220, Australia)
10. Brunauer Emmett Teller surface area analyzer (Micromeritics triStar II)

#### 3.4 อุปกรณ์

1. ครกบดสาร (Mortar)
2. कुลชีเปิดพร้อมฝา
3. อะลูมิเนียมฟอยล์
4. บีกเกอร์ขนาด 100 mL, 250 mL และ 500 mL
5. ปีเปตขนาด 1 mL และ 10 mL
6. ขวดพลาสติกขนาดเล็ก

#### 3.5 ขั้นตอนดำเนินงานวิจัย

การหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมคาร์บอนกัมมันต์เสริมต่างหับทิมจากใบสับปะรด โดยเสริมต่างหับทิมร้อยละ 1, 3 และ 5 ในสภาพที่เป็นกรด (กรดฟอสฟอริก) ที่อุณหภูมิ 200-500 °C ในสภาวะบรรยากาศอับ โดยวิเคราะห์องค์ประกอบของคาร์บอนกัมมันต์เสริมต่างหับทิมจากใบสับปะรด ที่อุณหภูมิ 200-500 °C

### 3.5.1 การเตรียมวัตถุดิบ

นำใบสับปะรดที่มีความชื้นประมาณร้อยละ 80 มาหั่นให้มีความยาว 5-8 mm แล้วทำการล้างด้วยน้ำ จากนั้นทำการอบแห้ง (SI 1375 SHEL 1350 FX) ที่ 105 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แล้วเก็บไว้ในถุงพลาสติก

### 3.5.2 การเตรียมถ่าน

1. นำใบสับปะรดไปอบแห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งให้เย็นในโถดูดความชื้น
2. นำครุชชีเบลพร้อมฝาไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งให้เย็นในโถดูดความชื้น
3. ชั่งน้ำหนักที่แน่นอนของครุชชีเบลพร้อมฝา จากนั้นใส่ตัวอย่างที่ต้องการเผาซึ่งน้ำหนักอีกครั้งรวมน้ำหนักครุชชีเบล
4. ทำการคาร์บอนไนซ์ที่อุณหภูมิ 200 300 400 และ 500 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แล้วหามาผลผลิตร้อยละ
5. นำถ่านที่ได้จากการคาร์บอนไนซ์ที่อุณหภูมิ 200 300 400 และ 500 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ตามลำดับไปทำการวิเคราะห์โดยใช้เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ในช่วง 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  หาดองค์ประกอบและโครงสร้างของผลึก ด้วย X-ray Diffractometer (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด Scanning Electron Microscope (SEM), Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (EDS) และหาพื้นที่ผิว BET

### 3.5.3 วิเคราะห์สมบัติของคาร์บอนใบสับปะรด

ก) วิเคราะห์ด้วยเครื่อง Fourier transform infrared spectrometer ในช่วง 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  เพื่อหาหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของสารตัวอย่าง โดยเตรียมแผ่นผสมด้วย KBr (Yang et al., 2011)

ข) X-ray powder diffractometer พร้อม Cu tube anode ได้ใช้ในการหาลักษณะรูปแบบผลึก

ค) Scanning electron microscopy ใช้ในการศึกษาลักษณะรูปร่างสัญญาณพื้นผิวของผลิตภัณฑ์คาร์บอนเซชันและผลิตภัณฑ์กัมมันต์ โดยการเคลือบด้วยทองด้วยวิธี sputtering เพื่อให้เห็นภาพพื้นผิวที่ชัดเจน พร้อมกับหาดองค์ประกอบของธาตุโดยใช้ SEM-EDS สเปกตรัม EDS ได้แสดงองค์ประกอบธาตุโดยการสแกนผ่านตลอดพื้นผิวตัวอย่าง ภาพพื้นผิวจาก SEM เลือกกำลังขยายขนาดต่างๆ

ง) พื้นที่ผิว BET ปริมาตรรูพรุนรวมและปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กและขนาดกลาง ลักษณะเนื้อสารตัวอย่างได้หาโดยการดูดซับ  $\text{N}_2$  ที่ -196 °C ด้วย Brunauer Emmett Teller surface area analyzer โดยการไล่อากาศออกจากสารตัวอย่างที่ 250 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ก่อนการตรวจวัด พื้นที่ผิวจำเพาะหาได้จากสมการ multipoint Brunauere Emmette Teller (BET)

### 3.5.4 ศึกษาความสามารถในการดูดซับแคลเซียมและแมกนีเซียม

#### 3.5.4.1 การเตรียมน้ำกระด้าง

น้ำกระด้าง 40, 100 และ 200 mg/L  $\text{CaCO}_3$  เตรียมได้โดยละลาย  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ , และ  $\text{NaHCO}_3$  (Merck, Germany) ในน้ำกลั่น ตามสัดส่วนในตาราง 3.1 ความกระด้าง 40, 100 และ 200 mg/L  $\text{CaCO}_3$  สอดคล้องกับน้ำอ่อน (soft water) น้ำกระด้างปานกลาง (moderately hard water) และน้ำกระด้าง (hard water) pH น้ำสังเคราะห์จะอยู่ในช่วง 8.0 ถึง 8.7

ความเข้มข้นของ  $\text{HCO}_3^-$  หาได้จากการไทเทรตด้วย 0.1 N HCl (pastrana-Martinez et al., 2010) และความเข้มข้นของ  $\text{Ca}^{2+}$  และ  $\text{Mg}^{2+}$  หาได้โดย FAAS ( $\text{Ca } \lambda = 427.7 \text{ nm}$ ,  $\text{Mg } \lambda = 285.2 \text{ nm}$ ) (Lyra et al., 2010)

ความกระด้างรวมและความเป็นด่าง (Total hardness และ alkalinity) คำนวณได้จากสมการ (Pastrana Martínez et al., 2010) โดยใช้ความเข้มข้นในหน่วย mg/L

$$\text{Total hardness as CaCO}_3 \text{ (mg/L)} = 2.50[\text{Ca}^{2+}; \text{mg/L}] + [\text{Mg}^{2+}; \text{mg/L}]$$

$$\text{Total alkalinity as CaCO}_3 \text{ (mg/L)} = 0.82[\text{HCO}_3^-; \text{mg/L}] + 1.67[\text{CO}_3^{2-}; \text{mg/L}]$$

ตาราง 3.1 ความกระด้าง ความเป็นด่าง ในระดับความกระด้างต่างๆ ในหน่วย mg/L (Pastrana Martínez et al., 2010)

Hardness (as $\text{CaCO}_3$ )	Alkalinity (as $\text{CaCO}_3$ )	$[\text{Ca}^{2+}]$	$[\text{Mg}^{2+}]$	$[\text{HCO}_3^-]$
40	46	9.7	3.9	56.2
100	101	24.2	9.5	123.5
200	202	48.0	19.1	247.0

### 3.5.4.2 การศึกษาการดูดซับแคลเซียมและแมกนีเซียม

#### (ก) หาเวลาที่เข้าสู่สมดุล

- เติมสารดูดซับ 0.1 g ลงในสารละลายน้ำกระด้าง 40, 100 และ 200 mg/L จำนวน 25 mL ที่ pH  $7.0 \pm 0.15$  เขย่าต่อเนื่อง ที่อุณหภูมิห้อง ตามเวลาที่กำหนด (20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 และ 180 นาที) ด้วยอัตราเร็ว 120 rpm
- ทำการแยกสารละลายออกมาด้วยการปั่นเหวี่ยง 10 นาที (4000 rpm) ทำซ้ำ 3 ครั้ง
- วัดหาความเข้มข้นของ Ca และ Mg ด้วย FAAS ด้วยเปลว และความเข้มข้นของ  $\text{HCO}_3^-$  หาได้จากการไทเทรตด้วย 0.1 N HCl ความเข้มข้นสุดท้ายของ Ca, Mg และ  $\text{HCO}_3^-$  ในหน่วยร้อยละดังสมการ :  $\text{Removal\%} = ((C_0 - C_f) / C_0) \times 100$  เมื่อ  $C_0$  คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารดูดซับ (mg/L) ;  $C_f$  คือ ความเข้มข้นของสารดูดซับสุดท้าย (mg/L)

#### (ข) ผลของปริมาณสารดูดซับ

เติมสารดูดซับ 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 g ลงในสารละลายน้ำสังเคราะห์ 40, 100 และ 200 mg/L ที่อุณหภูมิห้อง ( $32 \pm 2$  .C) เป็นเวลา 60 นาที เมื่อครบเวลา ทำการแยกสารละลายออกด้วยการกรอง ทำการทดลองจำนวน 3 ซ้ำ วัดหาความเข้มข้นของ Ca และ Mg ด้วย Flame atomic adsorption spectrometer (FAAS) และความเข้มข้นของ  $\text{HCO}_3^-$  หาได้จากการไทเทรตด้วย 0.1 N HCl

### 3.5.4.3 การคำนวณประสิทธิภาพการขจัด $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ และ $\text{HCO}_3^-$ ไอออน

คำนวณความเข้มข้นสุดท้าย ( $C_f$ ) ของ  $\text{Ca}^{2+}$  และ  $\text{Mg}^{2+}$  แล้วหาประสิทธิภาพการขจัดในหน่วยร้อยละดังสมการ 3.1 (Shrestha al. 2013)

$$\text{Removal\%} = ((C_0 - C_f) / C_0) \times 100 \quad 3.1$$

เมื่อ  $C_0$  คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารดูดซับ (mg/L) ;  $C_f$  คือ ความเข้มข้นของสารดูดซับสุดท้าย (mg/L) ความจุการดูดซับ ( $q_t$ , mg/g) ที่เวลาใดๆ คำนวณโดยใช้สมการสมดุลมวล ดังสมการ 3.2

$$q_t = (C_0 - C_t) \times (V/W) \quad 3.2$$

เมื่อ  $V$  คือ ปริมาตรของสารละลาย ( $\text{dm}^3$ ) ;  $W$  คือมวลแห้งของตัวดูดซับที่ใช้ (g)

#### 3.5.4.4 ไอโซเทอมการดูดซับ

ศึกษาไอโซเทอมการดูดซับทั้งสมการ Langmuir และ Freundlich  
สมการ Langmuir คือ

$$C_e/(x/m) = 1/(KV_m) + C_e/V_m \quad 3.3$$

เมื่อ  $K$  คือ ค่าคงที่สมดุล

$C_e$  คือ ความเข้มข้นที่สมดุลของสารละลาย

$x/m$  คือ ปริมาณสารดูดซับต่อมวลสารดูดซับ

$m$  คือ มวลของสารดูดซับ

$V_m$  คือ ความจุการดูดซับในชั้นเดียว (monolayer capacity)

จัดสมการ Langmuir ใหม่ ได้สมการใหม่ 3.4

$$q_e = (q_{\max}K_L C_e)/(1+K_L C_e) \quad 3.4$$

เมื่อ  $q_e$  (mg/g) คือ ปริมาณสารที่ถูกดูดซับต่อหน่วยมวลของสารดูดซับ

$C_e$  (mg/L) คือ ความเข้มข้นที่สมดุลของ  $\text{Ca}^{2+}$  หรือ  $\text{Mg}^{2+}$

$q_{\max}$  (mg/g) คือ ปริมาณสูงสุดของ  $\text{Ca}^{2+}$  หรือ  $\text{Mg}^{2+}$  ที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวตัวดูดซับในรูปแบบชั้นเดียว

$K_L$  (mg/L) คือ ค่าคงที่ Langmuir ที่สัมพันธ์กับความร่อนการดูดซับในรูปสมการเส้นตรงจัดได้ดังสมการ

3.5

$$C_e/q_e = 1/q_{\max}K_L + C_e/q_{\max} \quad 3.5$$

$q_{\max}$  และ ค่าคงที่  $K_L$  หาได้จาก slope และ intercept ของการเขียนกราฟ  $C_e/q_e$  (Gorrasi et al., 2013)  
ตามลำดับ

รูปแบบ Freundlich ใช้ในการประมาณความเข้มข้นการดูดซับของใยคาร์บอนใบสับประดเสริม  $\text{KMnO}_4$  ต่อ  $\text{Ca}^{2+}$  หรือ  $\text{Mg}^{2+}$  ไอออน ดังสมการ 3.6

$$q_e = K_F C_e^{(1/n)} \quad 3.6$$

เปลี่ยนให้อยู่ในรูปสมการเส้นตรง ได้สมการ 3.7 (Mahmoud, 2015)

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad 3.7$$

เมื่อ  $q_e$  และ  $C_e$  มีค่าเช่นเดียวกับในสมการ Langmuir ส่วน  $K_F$  และ  $n$  คือ ค่าคงที่ Freundlich ที่สัมพันธ์กับความจุการดูดซับ และแฟคเตอร์ Heterogeneity ตามลำดับ ค่าคงที่  $K_F$  และค่า  $n$  หาได้จาก intercept และ slope ของการเขียนกราฟระหว่าง  $\log C_e$  กับ  $\log q_e$  ตามลำดับ



## บทที่ 4

## ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

## 4.1 ผลการหาร้อยละผลผลิต (% yield)

ร้อยละผลผลิตของผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสที่เสริมด้วย  $\text{KMnO}_4$  ลดลงตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิไพโรไลซิส ดังแสดงในตาราง ตาราง 4.1 ซึ่งเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาแก๊สซิไฟเอชัน (gasifying reaction) ที่สูงขึ้นระหว่างออกซิเจนบางส่วนกับคาร์บอนเมื่อ อุณหภูมิสูงขึ้น (Lee *et al.*, 2014) ขณะที่ร้อยละผลผลิตของผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสเพิ่มขึ้นเล็กน้อยตามการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้น  $\text{KMnO}_4$  ที่ใช้ในการเสริมจากร้อยละ 1.0 ถึง 5.0 โดยน้ำหนัก เพราะว่าผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสทั้งหมดยังมีสารประกอบออกไซด์ของ K และ Mn อยู่หลังจากไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 200-500°C แม้ว่า  $\text{KMnO}_4$  จะเป็นสารออกซิไดซ์ที่แรงก็ตาม มันได้แสดงว่าปริมาณสารประกอบออกไซด์ของ K และ Mn ที่ยังคงเหลืออยู่สูงกว่าการสลายด้วยความร้อนของสารที่ถูกออกซิไดซ์ เนื่องจากในระหว่างการไพโรไลซิส สารที่เป็นคาร์บอนยังคงกระทำปฏิกิริยารีดิวซิง (reducing agent) และสับสเตรท (substrate) สำหรับการเกิดสารนิวเคลียส (heterogeneous nucleation) และเกิดการตกตะกอน (precipitation) แมงกานีสไดออกไซด์ที่เสริม K (Tian *et al.*, 2017) ยิ่งกว่านั้น จะเห็นได้ว่าร้อยละผลผลิตของผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสลดลงอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 400-500°C ซึ่งเกี่ยวข้องกับการสลายตัวอย่างรวดเร็วของลิกนินไปเป็นผลิตภัณฑ์ระเหยง่าย (volatile products) ด้วยการเกิดสารประกอบอะโรมาติกที่เสถียรหรือถ่านที่คงเหลืออยู่ (Ahuja *et al.*, 2018) อย่างไรก็ตาม ร้อยละผลผลิตของผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสยังคงมีค่าที่สูงเมื่อทำการไพโรไลซิสที่ 200-300°C ซึ่งมีค่าอยู่ในช่วงร้อยละ 42.78-74.03 ผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสเหล่านี้�าจยังมีลิกนินและเซลลูโลสบางส่วนเหลืออยู่ เพราะว่าลิกนินและเซลลูโลสจะถูกสลายที่อุณหภูมิสูงกว่า 300°C ขณะที่เฮมิเซลลูโลสจะสลายที่อุณหภูมิ 240°C (Kumar *et al.*, 2017)

ตาราง 4.1 ร้อยละผลผลิตของผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสที่เสริมด้วย  $\text{KMnO}_4$  ที่ 200-500°C

อุณหภูมิ (°C)	ร้อยละผลผลิต			
	0.0% $\text{KMnO}_4$	1.0% $\text{KMnO}_4$	3.0% $\text{KMnO}_4$	5.0% $\text{KMnO}_4$
200	68.18	70.96	71.86	74.03
300	42.78	42.84	44.15	50.50
400	24.92	27.38	29.92	30.45
500	18.78	20.77	21.25	22.72

## 4.2 ลักษณะของใบสับปะรดและผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิส

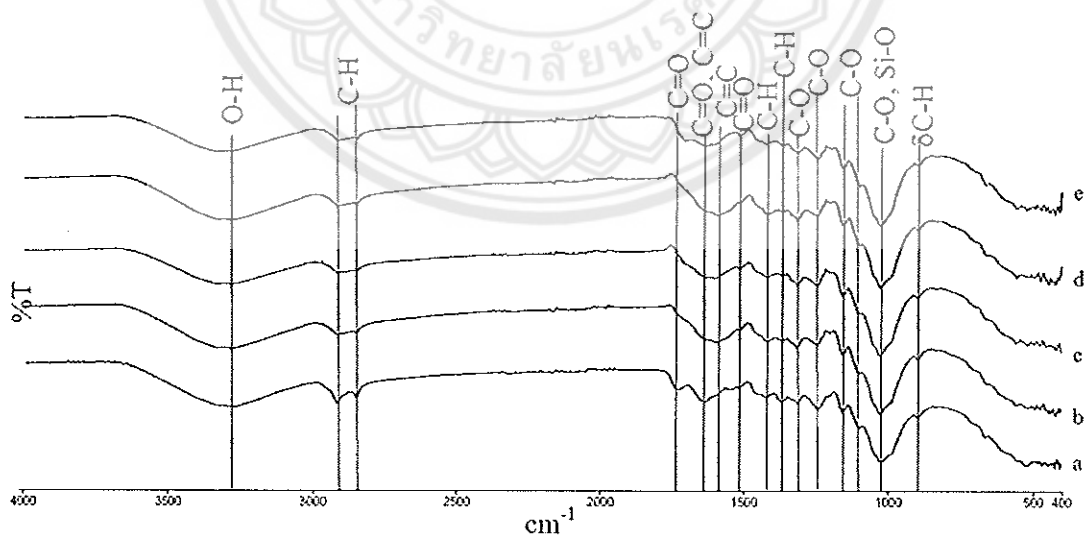
## 4.2.1 สเปกตรัม FTIR ของใบสับปะรดและคาร์บอนใบสับปะรด

## สเปกตรัม FTIR ของใบสับปะรดแห้งและผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิส

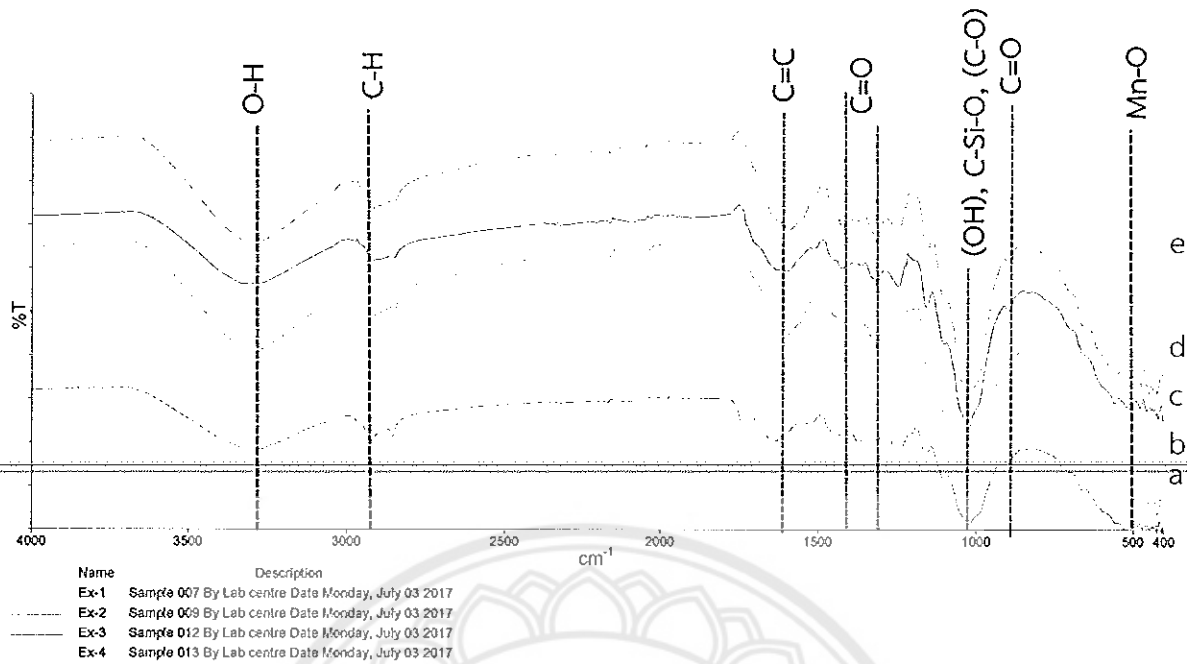
รูป 4.1 แสดงสเปกตรัม FTIR ของใบสับปะรดแห้ง (รูป 4.1a) และไพโรไลซิสใบสับปะรดเสริม  $\text{KMnO}_4$  ด้วย 0.0-5.0 wt%  $\text{KMnO}_4$  (รูป 4.1b-e) ที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 200°C จะเห็นได้ว่าทุกตัวอย่างแสดงสเปกตรัม FTIR ที่คล้ายๆ กัน พร้อมกับการลดความเข้มเล็กน้อยเมื่อเสริมด้วย 1.0-5.0 wt%  $\text{KMnO}_4$  และไพโรไลซิสที่ 200°C สำหรับสเปกตรัม FTIR ของใบสับปะรดแห้ง (รูป 4.1a) ได้แสดงพีคของลิกนิน เซลลูโลส และ

เฮมิเซลลูโลสที่  $3277.83\text{ cm}^{-1}$  (แถบกว้างของ O-H stretching vibration) สองพีคก่อนที่  $2919.16\text{ cm}^{-1}$  และ  $2849.2\text{ cm}^{-1}$  (C-H stretching vibrations ของ methylene asymmetry stretching vibration และ methylene symmetry stretching vibration ตามลำดับ (Fávaro *et al.*, 2007)),  $1704.2\text{ cm}^{-1}$  และ  $1634.76\text{ cm}^{-1}$  (C=O stretching vibration ของ acetyl groups ในโครงสร้างเฮมิเซลลูโลสและ aromatic C=C (Usman *et al.*, 2015)),  $1515.3$  และ  $1423.5\text{ cm}^{-1}$  (aromatic ring vibrations ของ phenyl propane groups ของลิกนิน (Ahuja *et al.*, 2018)) และบางพีคก่อนในช่วงประมาณ  $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  เกี่ยวข้องกับ C-O stretching vibration ของ carboxylic acids, alcohols, phenols, ethers และ esters (Beltrame *et al.*, 2018) โดยเฉพาะพีคที่  $1028\text{ cm}^{-1}$  เกี่ยวกับการซ้อนทับระหว่าง C-O stretching vibration ในเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส (Li *et al.*, 2016) และซิลิกา (asymmetric vibration ของ Si-O) (He *et al.*, 2018). รวมทั้งพีคก่อนที่  $897.45\text{ cm}^{-1}$  สอดคล้องกับ C-H deformation ring vibrations (Ahuja *et al.*, 2018) เมื่อเทียบสเปกตรัม FTIR ของใบสับประรดแห้งกับ (รูป 4.1a) กับสเปกตรัม FTIR ของผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสที่เสริมด้วย 0.0-5.0 wt%  $\text{KMnO}_4$  ที่  $200^\circ\text{C}$  (รูป 4.1b-e) จะเห็นได้ว่าพีคของสารอินทรีย์ยังคงมีเหลืออยู่ ซึ่งให้เห็นว่าการไพโรไลซิสที่  $200^\circ\text{C}$  ยังไม่เพียงพอสำหรับการเตรียมคาร์บอนกัมมันต์ที่เสริมด้วย  $\text{KMnO}_4$  จากใบสับประรด แม้ว่าจะเสริมด้วย  $\text{KMnO}_4$  ถึง 5.0 wt% อย่างไรก็ตามพีคของใบสับประรดแห้งที่  $1704.2\text{ cm}^{-1}$  ได้หายไป และพีคที่  $1634.76\text{ cm}^{-1}$  ได้เลื่อนไปที่  $1574.6\text{ cm}^{-1}$  (C=O stretching vibration ของ carboxyl และ carbonyl groups) หลังจากการไพโรไลซิสที่  $200^\circ\text{C}$  (รูป 4.1a และ b) ซึ่งอาจเกี่ยวข้องกับลักษณะคอนจูเกตของวงอะโรเมติกที่เริ่มเกิดขึ้นโดยการก่อตัวของโครงสร้างอะโรเมติกและการพอลิเมอไรเซชัน ในระหว่างการไพโรไลซิสที่มีการขจัดสารระเหยบางส่วนออกไป (Qambrani *et al.*, 2017) ปรากฏการณ์นี้มีผลทำให้ไปเพิ่มลักษณะพันธะเดี่ยวของ C=O ซึ่งคอนจูเกตกับวงอะโรเมติก ด้วยการมีความถี่ในการสั่นลดลง ยิ่งกว่านั้น จะเห็นได้ว่าพีคที่  $1634.76\text{ cm}^{-1}$  ของใบสับประรดแห้งก็เลื่อนไปที่  $1567.8\text{ cm}^{-1}$  เมื่อเสริมด้วย 1.0-5.0 wt%  $\text{KMnO}_4$  ที่การไพโรไลซิส  $200^\circ\text{C}$  (รูป 4.1c-e) ซึ่งลดลงเล็กน้อยจากผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสที่ไม่เสริม  $\text{KMnO}_4$  พีคนี้เกี่ยวข้องกับการสั่นพันธะคู่ C=C และ C-C ในระบบอะโรเมติก และ conjugated C=O stretching vibration functional group side chain ของวงอะโรเมติก (Wang *et al.*, 2012; Beltrame *et al.*, 2018) ซึ่งเป็นผลมาจากทั้งการสลายเชิงความร้อน (thermal degradation) และการออกซิเดชันของ  $\text{KMnO}_4$  ด้วยการเพิ่มระดับการเกิดปฏิกิริยาการเกิดวง (cyclization) และลักษณะคอนจูเกต มันเป็นผลของ  $\text{KMnO}_4$  ที่ออกซิไดซ์อย่างแรงกับหมู่ไฮดรอกซิลและคาร์บอกซิล (hydroxyl and carboxyl) ในใบสับประรดแห้ง ดังนั้นปริมาณของไฮดรอกซิล (OH) และคาร์บอกซิล (C=O) จะลดลง (Zhang *et al.*, 2017) ดังนั้นพีคนี้จึงเลื่อนไปที่ความถี่การสั่นต่ำกว่า ปรากฏการณ์นี้เป็นไปในทำนองเดียวกันกับผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสที่เสริมด้วย  $\text{KMnO}_4$  ที่อุณหภูมิการไพโรไลซิสเดียวกันทั้งที่  $300^\circ\text{C}$   $400^\circ\text{C}$  และ  $500^\circ\text{C}$  ขณะที่การเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสค่อนข้างมีผลมากต่อหมู่ฟังก์ชันพื้นผิวของผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสที่เสริม  $\text{KMnO}_4$  ดังแสดงในรูป 4.2-4.5 แต่อย่างไรก็ตามจะแสดงเน้นผลเพียงอุณหภูมิการไพโรไลซิสระหว่าง  $200^\circ\text{C}$  ถึง  $500^\circ\text{C}$  สำหรับไพโรไลซิสใบสับประรดเสริม 3.0 wt%  $\text{KMnO}_4$  สำหรับสเปกตรัม FTIR ดังแสดงในรูป 4.6 ซึ่งได้แสดงว่าพีค FTIR ทั้งหมดของผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสที่เสริม  $\text{KMnO}_4$  ได้หายไปเกือบหมด เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการไพโรไลซิสในระหว่าง  $300^\circ\text{C}$  ถึง  $500^\circ\text{C}$  (รูป 4.6 b-d) ยกเว้นพีคของ aromatic C=C aromatic vibration ที่  $1567.8\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งชี้ให้เห็นว่า oxygen และ hydrogen-containing aromatic functional groups ได้สลายเชิงความร้อน ที่เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเกือบสมบูรณ์ (polymerization) การก่อตัวโครงสร้างอะโรเมติกและปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเกิดขึ้นระหว่างการไพโรไลซิสหรือการคาร์บอนเซ

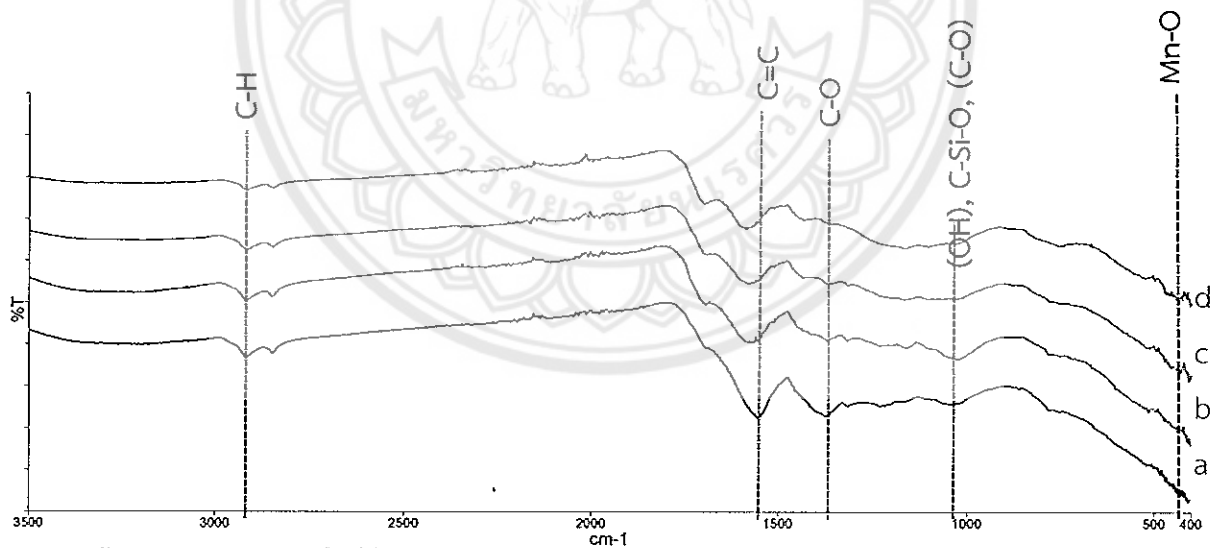
ชั้น ( carbonization) สารสารชีวมวลที่มีปริมาณคาร์บอนสูง เมื่อสารระเหยง่ายถูกขจัดออกไป (Qambrani *et al.*, 2017) ผลนี้ทำให้การควบแน่น (condensation) ของ aromatic functional units ในผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสเสริม  $\text{KMnO}_4$  เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการไพโรไลซิส อย่างไรก็ตาม เมื่อเทียบกับผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสที่ไม่มีการเสริม กับที่มีการเสริม  $\text{KMnO}_4$  จะเห็นได้ว่าการควบแน่นของผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสที่เสริมจะเกิดที่อุณหภูมิการไพโรไลซิสที่ต่ำกว่า (ที่  $300^\circ\text{C}$  ของผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสเสริม ขณะที่ เป็น  $400^\circ\text{C}$  ในผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสที่ไม่เสริม ซึ่งเหมือนกันที่  $200^\circ\text{C}$ ) มันได้แสดงว่าสารระเหยง่ายถูกออกซิไดซ์ด้วย  $\text{KMnO}_4$  มากขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการไพโรไลซิส ซึ่งเกี่ยวข้องกับการสลายโมเลกุลอินทรีย์ขนาดใหญ่ (macromolecular organic matter) เกิดเป็นสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลลดลง ด้วยการออกซิเดชันของ  $\text{KMnO}_4$  (Lu *et al.*, 2015) สารที่มีน้ำหนักโมเลกุลลดลงเหล่านี้ของผลิตภัณฑ์ที่ถูกออกซิไดซ์จะมีความเสถียรเชิงความร้อนลดลงด้วยการลดน้ำหนักโมเลกุลของมัน (Li *et al.*, 2016) รวมทั้ง aromatic  $\text{-C=O}$  stretching vibrations ด้วยแถบที่อ่อนมากที่  $1372.7\text{ cm}^{-1}$  (Yan *et al.*, 2018) ที่เกิดขึ้นโดยการออกซิเดชันของ  $\text{KMnO}_4$  ยิ่งกว่านั้น เกิดพีคใหม่ที่อ่อนมากที่ราวๆ  $781.36\text{ cm}^{-1}$  หลังจากเสริมด้วย  $\text{KMnO}_4$  และไพโรไลซิสที่  $300\text{-}500^\circ\text{C}$  (รูป 4.6 b-d) ซึ่งเป็นของพันธะ Mn-O ของวัฏภาค Mn oxide (Najafpour *et al.*, 2016) เป็นการยืนยันว่ามีแมงกานีสออกไซด์ (manganese oxide) อยู่บนพื้นผิวของผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสเสริม  $\text{KMnO}_4$  หลังจากไพโรไลซิสที่  $300^\circ\text{C}$  โดยปฏิกิริยารีดักชัน (reduction)  $\text{KMnO}_4$  ด้วยสารอินทรีย์ (Zhang *et al.*, 2013) ยิ่งกว่านั้น จะเห็นได้ว่าพีคสเปกตรัม FTIR สำหรับผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสเสริม 3.0 wt%  $\text{KMnO}_4$  ที่  $300\text{-}500^\circ\text{C}$  เหมือนๆกัน ยกเว้นการหายไปของ O-H stretching vibration ที่  $500^\circ\text{C}$  ด้วยการสลายเชิงความร้อนที่มากขึ้น จึงได้เสนอว่าที่อุณหภูมิการไพโรไลซิสที่  $300^\circ\text{C}$  เพียงพอสำหรับการเตรียมคาร์บอนกัมมันต์เสริมที่เสถียรจากใบสับปะรดได้ แม้ว่าจะมีบางหมู่ฟังก์ชันของใบสับปะรดเริ่มต้นยังเหลืออยู่ โดยทั่วไป หมู่ฟังก์ชันกรด (acidic functional groups) หรือสารอินทรีย์ระเหยง่ายจะไม่สูญเสียไปได้ง่ายที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $400^\circ\text{C}$  (Usman *et al.*, 2015)



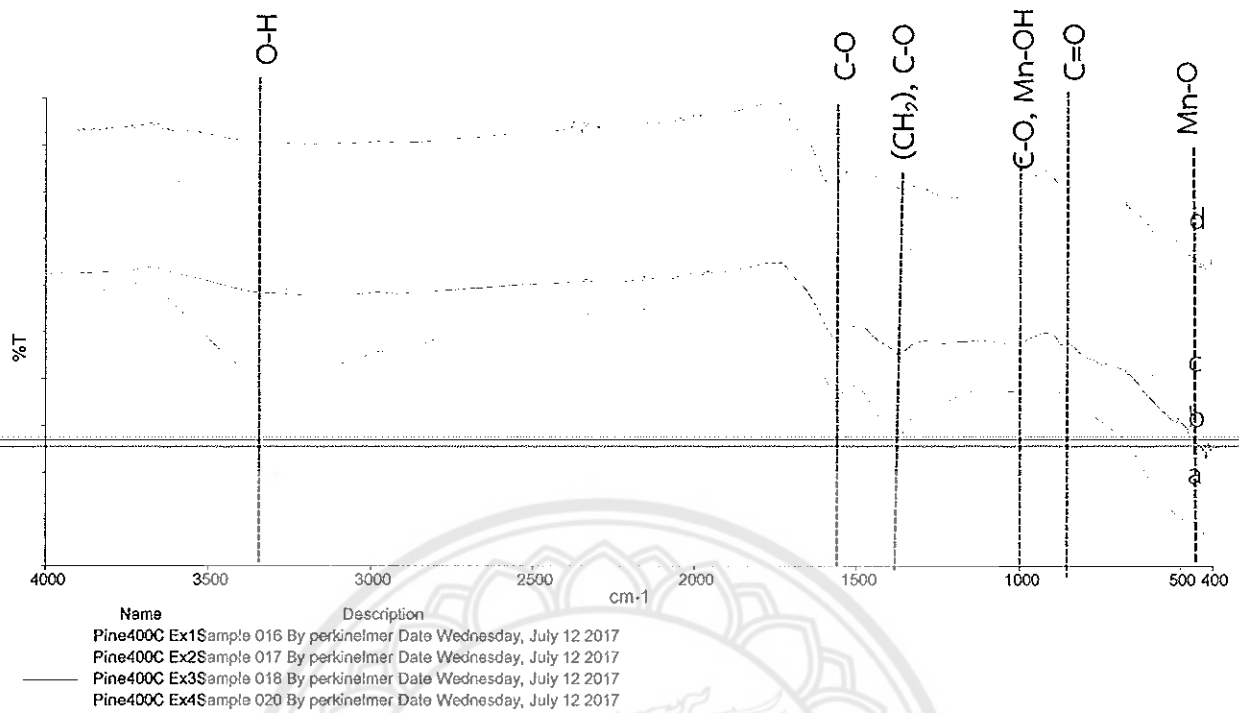
รูป 4.1 สเปกตรัม FTIR ของ (a) ใบสับปะรดแห้ง (b) ใบสับปะรดไพโรไลซิสที่  $200^\circ\text{C}$  (c) ใบสับปะรดเสริม 1.0 wt%  $\text{KMnO}_4$  ไพโรไลซิสที่  $200^\circ\text{C}$  (d) ใบสับปะรดเสริม 3.0 wt%  $\text{KMnO}_4$  ไพโรไลซิสที่  $200^\circ\text{C}$  และ (e) ใบสับปะรดเสริม 5.0 wt%  $\text{KMnO}_4$  ไพโรไลซิสที่  $200^\circ\text{C}$



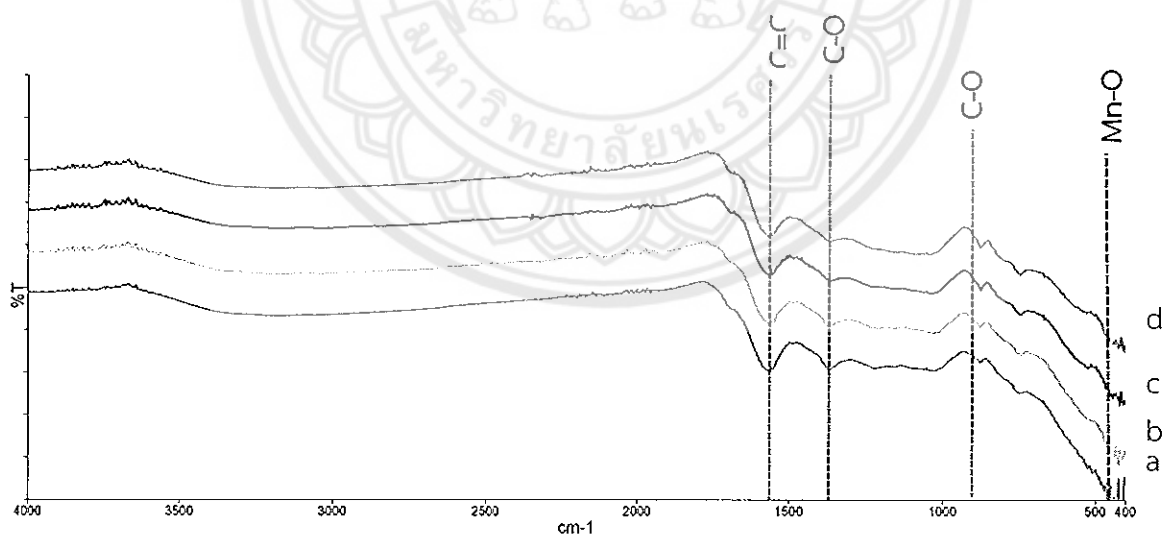
รูป 4.2 สเปคตรัม FTIR ของ (a) ไบส์บประดแห้ง (b) คาร์บอนไบส์บประด ที่ 200 °C (c) คาร์บอนไบส์บประดเสริม  $\text{KMnO}_4$  1% ที่ 200 °C (d) คาร์บอนไบส์บประดเสริม  $\text{KMnO}_4$  3% ที่ 200 °C (e) คาร์บอนไบส์บประดเสริม  $\text{KMnO}_4$  5% ที่ 200 °C



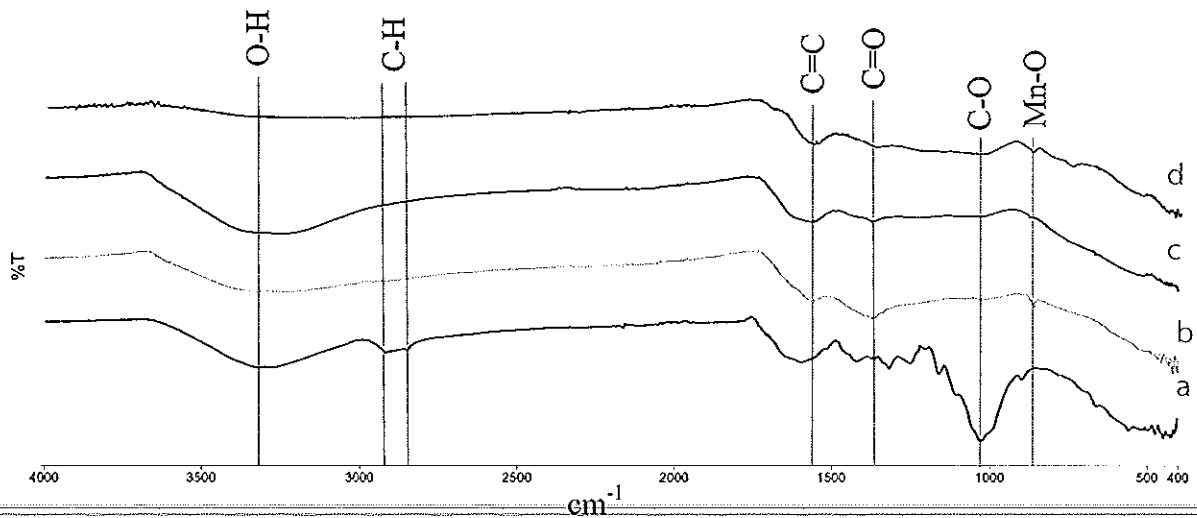
รูป 4.3 สเปคตรัม FTIR ของ (a) คาร์บอนไบส์บประด ที่ 300 °C (b) คาร์บอนไบส์บประดเสริม  $\text{KMnO}_4$  1% ที่ 300 °C (c) คาร์บอนไบส์บประดเสริม  $\text{KMnO}_4$  3% ที่ 300 °C (d) คาร์บอนไบส์บประดเสริม  $\text{KMnO}_4$  5% ที่ 300 °C



รูป 4.4 สเปกตรัม FTIR ของ (a) คาร์บอนไบสัปประด ที่ 400 °C (b) คาร์บอนไบสัปประดเสริม  $\text{KMnO}_4$  1% ที่ 400 °C (c) คาร์บอนไบสัปประดเสริม  $\text{KMnO}_4$  3% ที่ 400 °C (d) คาร์บอนไบสัปประดเสริม  $\text{KMnO}_4$  5% ที่ 400 °C



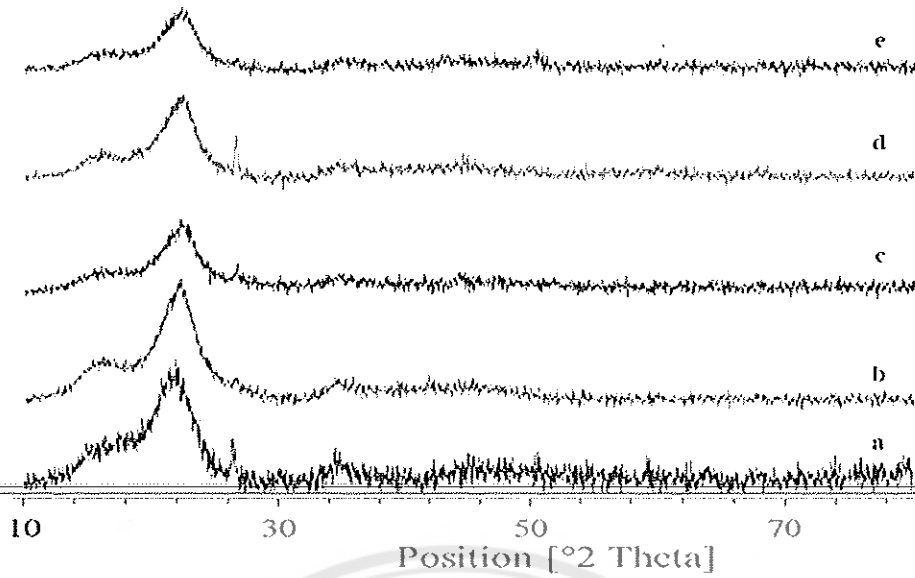
รูป 4.5 สเปกตรัม FTIR ของ (a) คาร์บอนไบสัปประด ที่ 500 °C (b) คาร์บอนไบสัปประดเสริม  $\text{KMnO}_4$  1% ที่ 500 °C (c) คาร์บอนไบสัปประดเสริม  $\text{KMnO}_4$  3% ที่ 500 °C (d) คาร์บอนไบสัปประดเสริม  $\text{KMnO}_4$  5% ที่ 500 °C



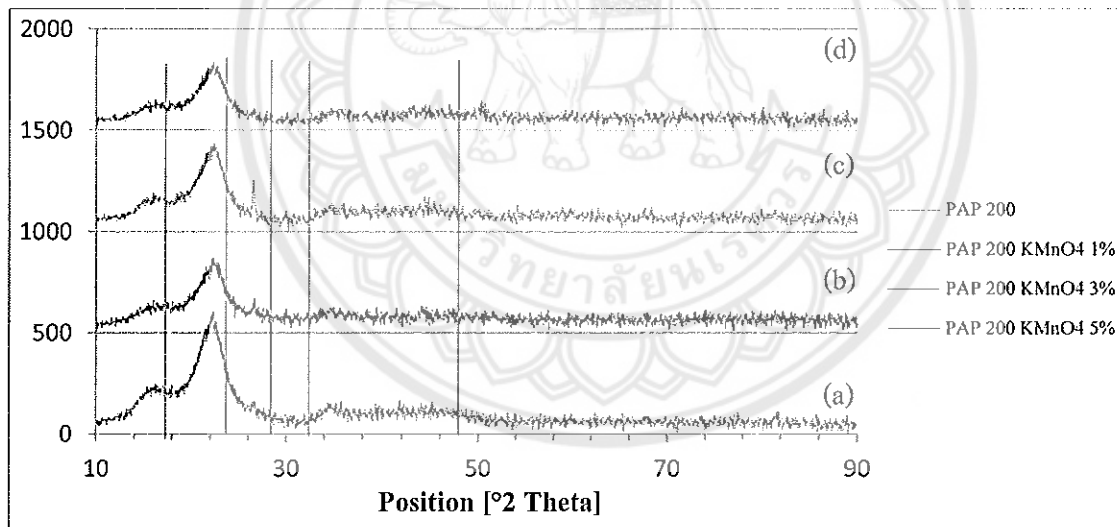
รูป 4.6 สเปกตรัม FTIR ของไฟโรไลซิสไบสับปะรดเสริม 3.0 wt%  $\text{KMnO}_4$  ที่ (a)  $200^\circ\text{C}$  (b)  $300^\circ\text{C}$  (c)  $400^\circ\text{C}$  และ (d)  $500^\circ\text{C}$

#### 4.2.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

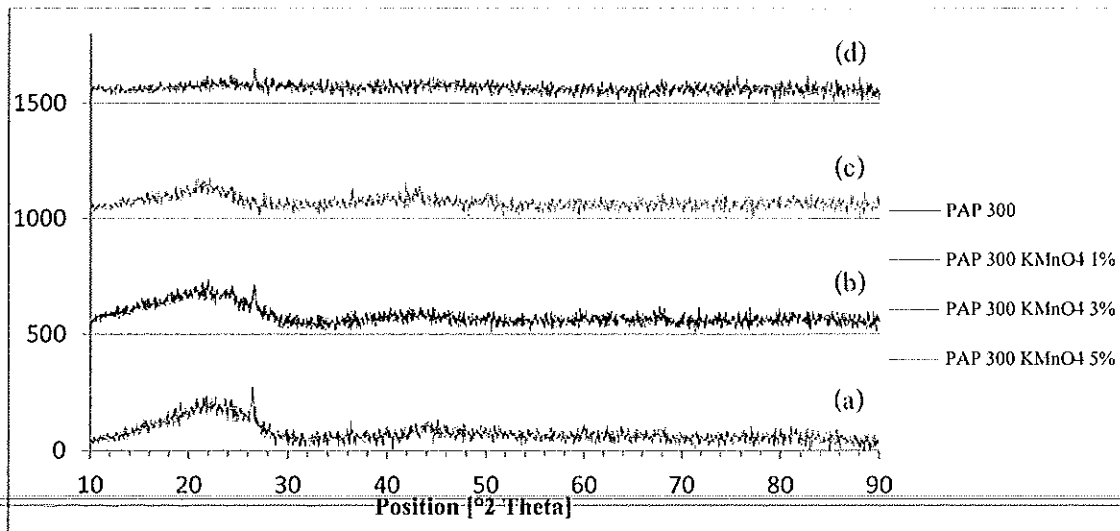
รูป 4.7a แสดงพีคการเลี้ยวเบนของไบสับปะรดแห้งที่  $2\theta = 15.5^\circ$ ,  $22.1^\circ$  (ความเข้มสูง) และ  $34.6^\circ$  ซึ่งสอดคล้องกับเซลลูโลส I (cellulose I) (Xu *et al.*, 2012) อีกพีคหนึ่งที่  $26.4^\circ$  สอดคล้องกับเอมิเซลลูโลส (Mohtar *et al.*, 2017) พีคเหล่านี้ยังคงอยู่หลังจากเสริมด้วย 1.0-5.0 wt%  $\text{KMnO}_4$  และไฟโรไลซิสที่  $200^\circ\text{C}$  แต่ความเข้มลดลง (รูป 4.8 b-e) ซึ่งให้เห็นว่าสารอินทรีย์บางส่วนได้สลายเชิงความร้อนไป อย่างไรก็ตามรูปแบบการเลี้ยวเบนของสารประกอบโพแทสเซียมและแมงกานีสยังไม่ชัดเจนแม้ว่าจะเสริมด้วย 5.0 wt%  $\text{KMnO}_4$  ขณะที่รูปแบบการเลี้ยวเบนของไฟโรไลซิสไบสับปะรดเสริมด้วย  $\text{KMnO}_4$  ที่  $300^\circ\text{C}$ - $500^\circ\text{C}$  ได้เปลี่ยนแปลงไป ยกเว้นพีคที่  $26.4^\circ$  ซึ่งเป็น  $\text{SiO}_2$  ที่เสถียร (รูป 4.9-4.12) มันได้แสดงว่าผลิตภัณฑ์ไฟโรไลซิสที่เสริม  $\text{KMnO}_4$  ที่  $300^\circ\text{C}$  ค่อนข้างเป็นสารคาร์บอนที่เสถียร รวมทั้งยังได้แสดงพีคต่างๆของสารอนินทรีย์และการเกิดผลึกแร่ เช่น พีคที่  $24.5^\circ$ ,  $43.3^\circ$  และ  $26.4^\circ$  ด้วย ที่สอดคล้องกับคาร์บอนแกรไฟต์ (Beltrame *et al.*, 2018; Tian *et al.*, 2017) ยิ่งกว่านั้น มันยังได้แสดงการคงอยู่ของ  $\text{MnO}_2$  ในผลิตภัณฑ์ไฟโรไลซิสเสริม  $\text{KMnO}_4$  ด้วยรูปแบบการเลี้ยวเบนที่  $2\theta = 18.29^\circ$ ,  $29.3^\circ$ ,  $38.8^\circ$ ,  $50^\circ$ , และ  $68.6^\circ$  (Wang *et al.*, 2012) ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยารีดอกซ์ ผลเหล่านี้สอดคล้องกับผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย FTIR รวมทั้งยังมี  $\text{CaO}$  และ  $\text{K}_2\text{O}$  ที่คงอยู่ด้วยรูปแบบการเลี้ยวเบนของ  $\text{CaO}$  ที่มุม  $2\theta$  ที่  $26.4^\circ$ ,  $28.5^\circ$  และของ  $\text{K}_2\text{O}$  ที่มุม  $2\theta$  ที่  $26.4^\circ$ ,  $29.3^\circ$  และ  $40.7^\circ$  (Istadi *et al.*, 2015) ตามลำดับ



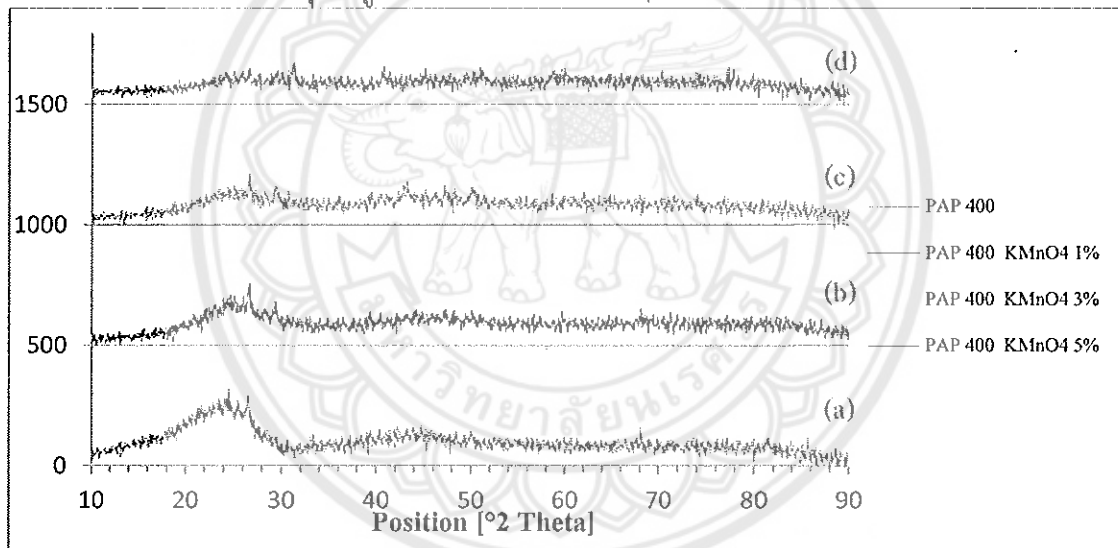
รูป 4.7 รูปแบบ XRD ของ (a) ไบสัปเปอร์ดแห้ง (b) ไบสัปเปอร์ดไพโรไลซิสที่  $200^{\circ}\text{C}$  (c) ไบสัปเปอร์ดเสริม 1.0 wt%  $\text{KMnO}_4$  ไพโรไลซิสที่  $200^{\circ}\text{C}$  (d) ไบสัปเปอร์ดเสริม 3.0 wt%  $\text{KMnO}_4$  ไพโรไลซิสที่  $200^{\circ}\text{C}$  และ (e) ไบสัปเปอร์ดเสริม 5.0 wt%  $\text{KMnO}_4$  ไพโรไลซิสที่  $200^{\circ}\text{C}$



รูป 4.8 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสี X-ray ของ (a) คาร์บอนไบสัปเปอร์ดที่อุณหภูมิ  $200^{\circ}\text{C}$  (b) คาร์บอนไบสัปเปอร์ดที่อุณหภูมิ  $200^{\circ}\text{C}$  เสริม  $\text{KMnO}_4$  1% (c) คาร์บอนไบสัปเปอร์ดที่อุณหภูมิ  $200^{\circ}\text{C}$  เสริม  $\text{KMnO}_4$  3% (d) คาร์บอนไบสัปเปอร์ดที่อุณหภูมิ  $200^{\circ}\text{C}$  เสริม  $\text{KMnO}_4$  5%

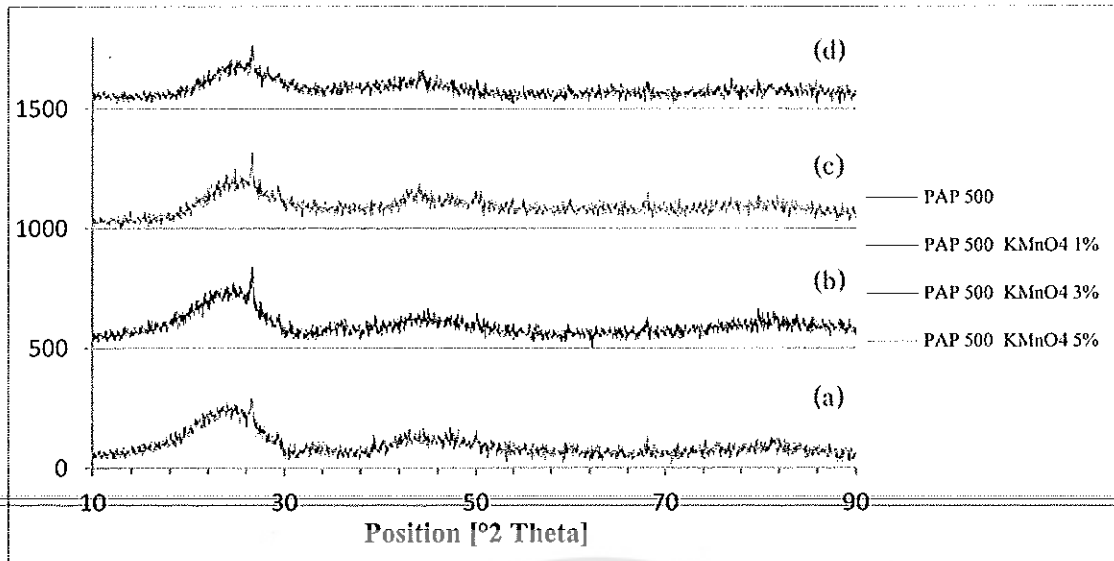


รูป 4.9 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสี X-ray ของ (a) คาร์บอนใบสับประรดที่อุณหภูมิ 300 °C (b) คาร์บอนใบสับประรดที่อุณหภูมิ 300 °C เสริม KMnO<sub>4</sub> 1% (c) คาร์บอนใบสับประรดที่อุณหภูมิ 300 °C เสริม KMnO<sub>4</sub> 3% (d) คาร์บอนใบสับประรดที่อุณหภูมิ 300 °C เสริม KMnO<sub>4</sub> 5%

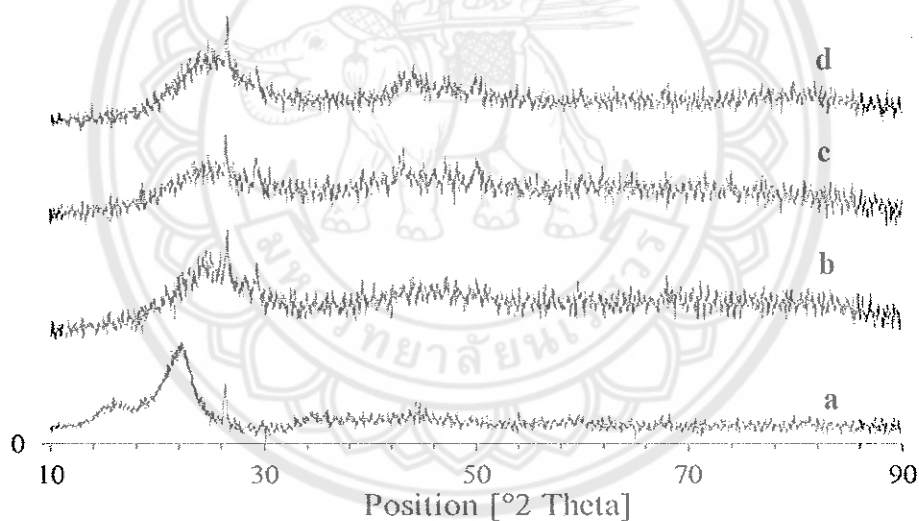


รูป 4.10 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสี X-ray ของ (a) คาร์บอนใบสับประรดที่อุณหภูมิ 400 °C (b) คาร์บอนใบสับประรดที่อุณหภูมิ 400 °C เสริม KMnO<sub>4</sub> 1% (c) คาร์บอนใบสับประรดที่อุณหภูมิ 400 °C เสริม KMnO<sub>4</sub> 3% (d) คาร์บอนใบสับประรดที่อุณหภูมิ 400 °C เสริม KMnO<sub>4</sub> 5%





รูป 4.11 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสี X-ray ของ (a) คาร์บอนไฟเบอร์ที่อุณหภูมิ 500 °C (b) คาร์บอนไฟเบอร์ที่อุณหภูมิ 500 °C เสริม  $\text{KMnO}_4$  1% (c) คาร์บอนไฟเบอร์ที่อุณหภูมิ 500 °C เสริม  $\text{KMnO}_4$  3% (d) คาร์บอนไฟเบอร์ที่อุณหภูมิ 500 °C เสริม  $\text{KMnO}_4$  5%



รูป 4.12 รูปแบบ XRD ของไฟโรไลซิสไฟเบอร์เสริม 3.0 wt%  $\text{KMnO}_4$  ที่ (a) 200°C (b) 300°C (c) 400°C และ (d) 500°C

#### 4.2.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDS

##### การวิเคราะห์ด้วย EDS

ผลการวิเคราะห์ด้วย EDS ซึ่งให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์ไฟโรไลซิสเสริม  $\text{KMnO}_4$  มีธาตุ K และ Mn ในปริมาณที่สูง (ตาราง 4.2) ซึ่งยึดติดบนพื้นผิวด้วยการแลกเปลี่ยนไอออน (Moyo *et al.*, 2012) จากการวิจัยนี้จะได้เห็นได้ชัดว่า  $\text{KMnO}_4$  สามารถเปลี่ยนไปเป็นอนุภาค  $\text{MnO}_2$  ที่ 300°C ขณะที่ Ca, Si และ K มาจากวัตถุดิบตั้งต้นองค์ประกอบเหล่านี้ได้ยืนยันด้วยผลของสเปกตรัม FTIR (รูป 4.3) และรูปแบบ XRD (รูป 4.9) จะเห็นได้ว่าผลิตภัณฑ์ไฟโรไลซิสเสริมด้วย  $\text{KMnO}_4$  มีปริมาณคาร์บอนที่สูงด้วยอัตราส่วน 0.20-0.25 O/C มันได้แสดงว่า

สารระเหยง่ายในใบสับปะรดได้ถูกขจัดออกไปในระหว่างกระบวนการไพโรไลซิส แต่ปริมาณคาร์บอนซึ่งเป็นส่วนที่เสถียรมากกว่า ยังคงถูกตรึงไว้ในผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิส โดยทั่วไปอัตราส่วน O/C ของลิกนินและเซลลูโลสเท่ากับ 0.45 และ 0.83 ตามลำดับ (Ahuja *et al.*, 2018) รวมทั้งได้มีการรายงานว่าผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสที่มีอัตราส่วน O/C น้อยกว่า 0.2 จะเป็นสารคาร์บอนที่เสถียร (Usman *et al.*, 2015) ดังนั้น สามารถอนุมานได้ว่าไพโรไลซิสใบสับปะรดเสริม 3.0-5.0 wt%  $\text{KMnO}_4$  ที่  $300^\circ\text{C}$  เพียงพอสำหรับการเสถียรที่มีสมบัติความเป็นถ่าน

ตาราง 4.2 องค์ประกอบธาตุของผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสที่  $300^\circ\text{C}$  ที่วิเคราะห์ด้วย EDS

ตัวอย่างไพโรไลซิส			wt% ของธาตุและอัตราส่วน O/C						
			C	O	O/C	Si	K	Ca	Mn
ไพโรไลซิสใบสับปะรด			75.67	19.26	0.25	2.24	0.17	2.05	-
ไพโรไลซิสใบสับปะรดเสริม $\text{KMnO}_4$	1.0 wt%		76.87	17.84	0.23	1.54	0.78	1.87	1.13
ไพโรไลซิสใบสับปะรดเสริม $\text{KMnO}_4$	3.0 wt%		77.98	15.98	0.20	1.42	1.51	1.34	1.46
ไพโรไลซิสใบสับปะรดเสริม $\text{KMnO}_4$	5.0 wt%		78.55	15.47	0.20	0.81	1.82	0.87	2.57

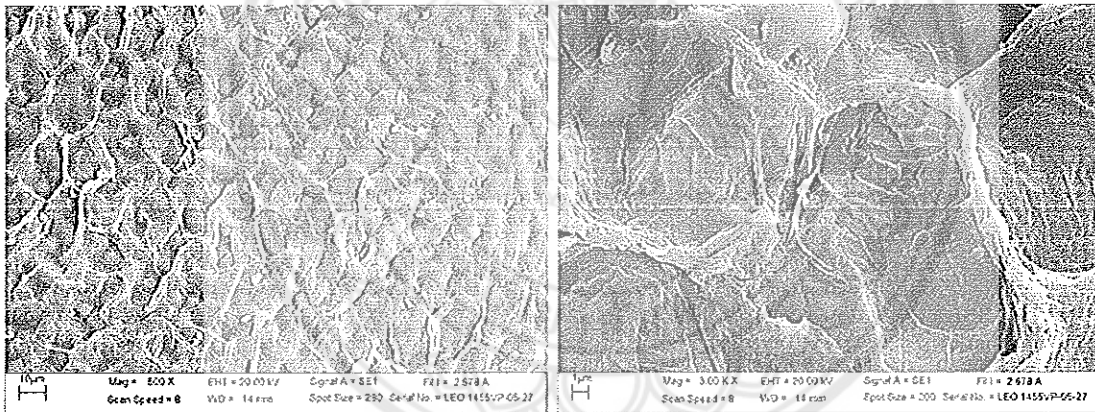
#### การวิเคราะห์ด้วย SEM

ผลของการเสริม  $\text{KMnO}_4$  ต่อผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสที่  $300^\circ\text{C}$  ได้แสดงในรูป 4.13-4.16 ผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสที่ไม่ได้เสริม  $\text{KMnO}_4$  (รูป 4.13) แสดงพื้นผิวที่ค่อนข้างสม่ำเสมอและเรียบที่มีรูพรุนเล็กน้อย และจะเห็นได้ว่าพื้นผิวผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสจะถูกทำลายมากขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ  $\text{KMnO}_4$  โดยหลังจากเสริม  $\text{KMnO}_4$  ผนังเซลล์ของผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสที่เสริม  $\text{KMnO}_4$  ถูกทำลายมากขึ้นและปกคลุมด้วยอนุภาคขนาดเล็กบนพื้นผิว อนุภาคขนาดเล็กคาดว่าเป็น  $\text{MnO}_2$  และสารประกอบออกไซด์อื่นๆ ยิ่งกว่านั้นยังได้แสดงว่าพื้นผิวของผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสเสริม  $\text{KMnO}_4$  มีรูพรุนและหยาบมากขึ้น เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ  $\text{KMnO}_4$  (รูป 4.14-4.16) การเปลี่ยนแปลงเหล่านี้เกิดจากการกระทำต่อโครงสร้างของใบสับปะรดโดย  $\text{KMnO}_4$  การขจัดสารอินทรีย์โดย  $\text{KMnO}_4$  และการไพโรไลซิสมีผลในการทำให้เกิดรูพรุน อย่างไรก็ตาม อนุภาคขนาดเล็กเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มความเข้มข้นของ  $\text{KMnO}_4$  อนุภาคเหล่านี้มีผลต่อพื้นที่ผิวของผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสเสริม  $\text{KMnO}_4$  ดังแสดงในตาราง 4.3 ซึ่งชี้ให้เห็นว่าพื้นที่ผิว BET และปริมาตรรูพรุนลดลงตามการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้น  $\text{KMnO}_4$  ขณะที่ขนาดรูพรุนเฉลี่ยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เพราะว่าความเข้มข้น  $\text{KMnO}_4$  ที่สูงขึ้น จะทำให้ผนังรูพรุนเริ่มต้นของใบสับปะรดที่เสริม  $\text{KMnO}_4$  ถูก รวมทั้งรูพรุนขนาดเล็ก (micropore) ไมโครเริ่มต้นขยายขนาดอย่างต่อเนื่องและขอบผนังที่ชิดกันถูกเผาไหม้ จึงทำให้ได้รูพรุนขนาดกลาง (mesoporous) และรูพรุนขนาดใหญ่ (macropores) ปรากฏการณ์เหล่านี้มีผลไปลดทั้งความจุรูพรุนและพื้นที่ผิวจำเพาะของผลิตภัณฑ์ที่เสริม  $\text{KMnO}_4$  และจะเห็นได้ว่าขนาดรูพรุนเฉลี่ยกลายเป็นรูพรุนขนาดเล็ก (เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนน้อยกว่า 3 nm พิจารณาเป็นรูพรุนขนาดเล็ก) (Foroushani *et al.*, 2016) รวมทั้งได้ยืนยันว่า  $\text{KMnO}_4$  ได้ทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ในใบสับปะรดในระหว่างกระบวนการไพโรไลซิสและตามด้วยการตกตะกอนของ  $\text{MnO}_2$  ซึ่ง  $\text{MnO}_2$  ไปขวางหรืออุดรูพรุนบนพื้นผิวของผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสที่เสริม  $\text{KMnO}_4$  พร้อมกับไปลดพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสที่เสริม  $\text{KMnO}_4$  (Ahmed *et al.*, 2016) แม้ว่า พื้นที่ผิวและ

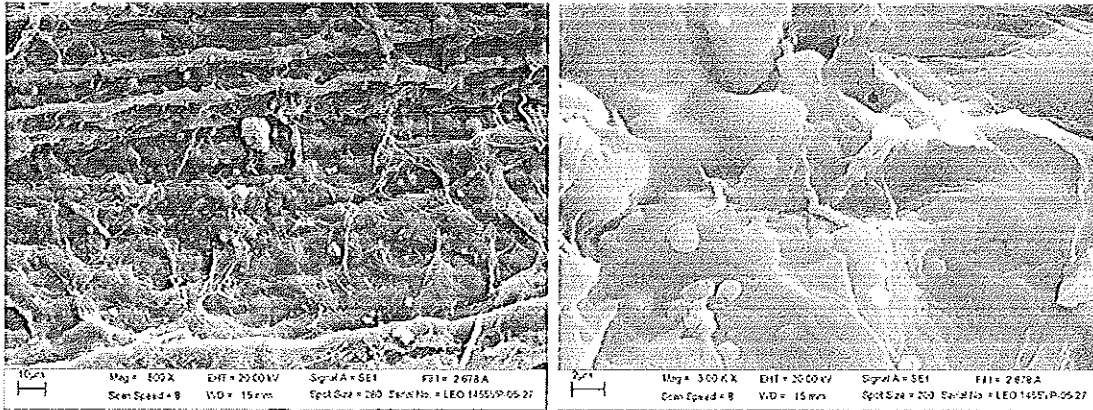
ปริมาณรูพรุนของผลิตภัณฑ์ไฟโรไลซิสใบสับประรดเสริม  $\text{KMnO}_4$  มีค่อนข้างต่ำ แต่การเสริม  $\text{KMnO}_4$  กับผลิตภัณฑ์ไฟโรไลซิสอาจเพิ่มการจัดความกระด้างจากน้ำได้ด้วยหมู่ฟังก์ชันพื้นผิว

ตาราง 4.3 พื้นที่ผิว BET ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของไฟโรไลซิสใบสับประรดและไฟโรไลซิสใบสับประรดเสริม 1.0-5.0 wt%  $\text{KMnO}_4$  ที่  $300^\circ\text{C}$

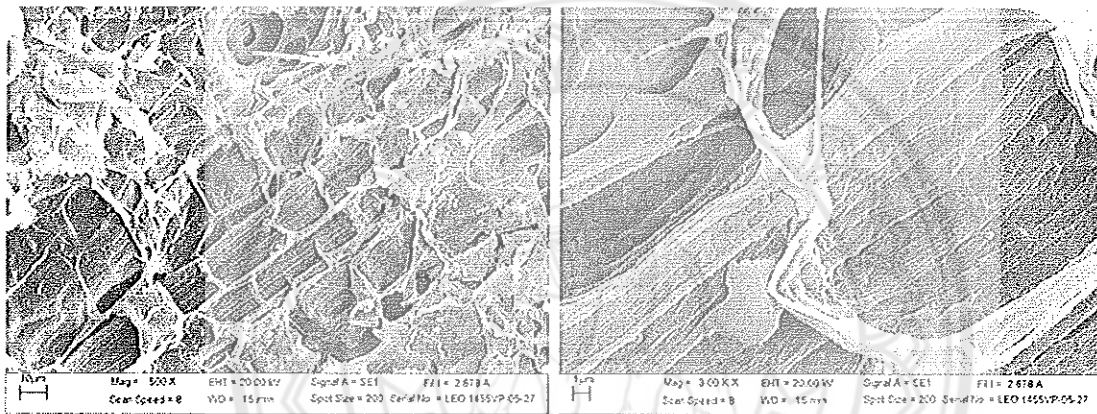
ตัวอย่างไฟโรไลซิส	พื้นที่ผิว BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	ปริมาตรรูพรุน ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (nm)
ไฟโรไลซิสใบสับประรด	3.2304	0.003234	2.9295
ไฟโรไลซิสใบสับประรดเสริม 1.0 wt% $\text{KMnO}_4$	2.5063	0.002932	3.0066
ไฟโรไลซิสใบสับประรดเสริม 3.0 wt% $\text{KMnO}_4$	1.9832	0.002353	3.0869
ไฟโรไลซิสใบสับประรดเสริม 5.0 wt% $\text{KMnO}_4$	1.7587	0.001963	3.1603



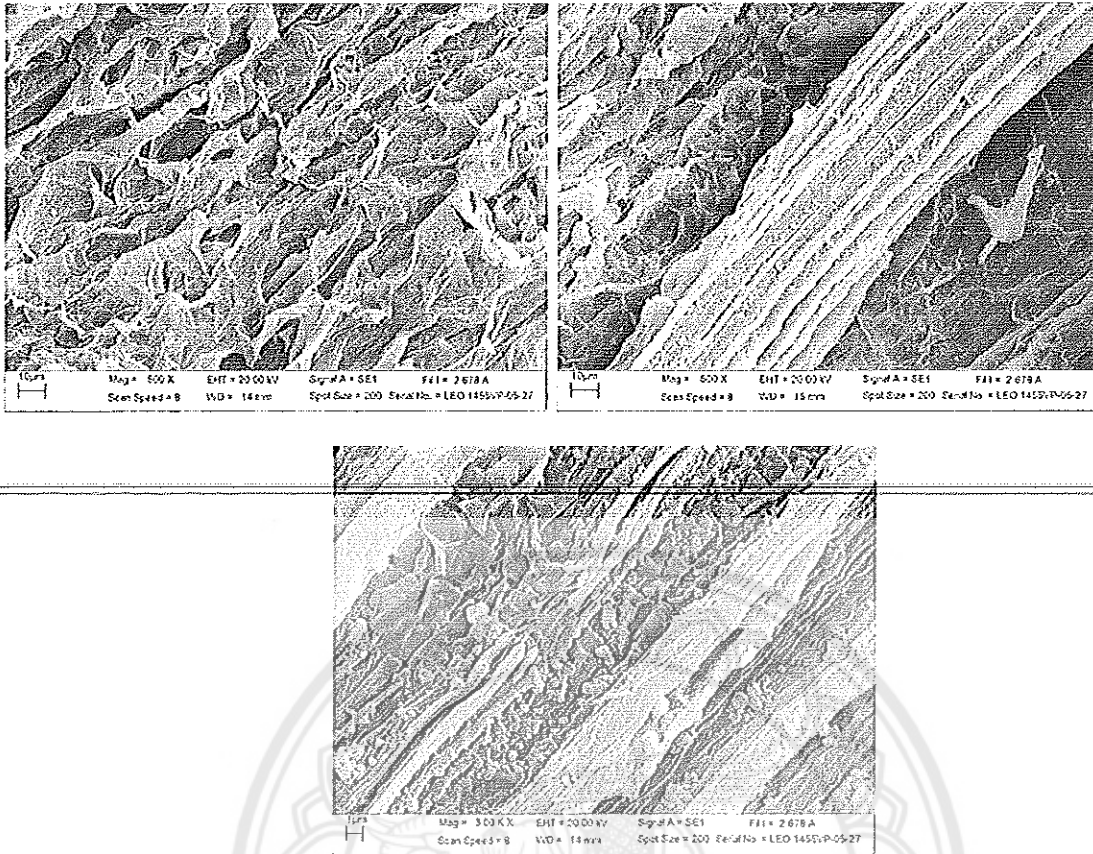
รูป 4.13 พื้นผิวจากเทคนิค SEM ของใบสับประรดที่  $300^\circ\text{C}$



รูป 4.14 พื้นผิวจากเทคนิค SEM ของใบสับปรดที่ 300 °C เสริม  $\text{KMnO}_4$  1%



รูป 4.15 พื้นผิวจากเทคนิค SEM ของใบสับปรดที่ 300 °C เสริม  $\text{KMnO}_4$  3%wt



รูป 4.16 พื้นผิวจากเทคนิค SEM ของใบสับปะรดที่ 300 °C เสริม  $\text{KMnO}_4$  5%

### 4.3 ผลของการจัดความกระด้าง

สำหรับการทดลองการดูดซับ จะเลือกใช้เฉพาะไฟโรไลซิสใบสับปะรดเสริม 3.0 wt%  $\text{KMnO}_4$  ในการดูดซับเทียบกับไฟโรไลซิสใบสับปะรดที่ไม่ได้เสริม ในปริมาณ 0.05, 0.1, 0.5, 1.0 และ 1.5 g ในน้ำกระด้างรวม 40, 100 และ 200  $\text{mg}/\text{dm}^3$  ปริมาตร 25  $\text{cm}^3$  ที่ pH 7 เป็นเวลา 60 นาที ทั้งนี้เพราะว่าไฟโรไลซิสใบสับปะรดเสริม 3.0 wt%  $\text{KMnO}_4$  มีความเสถียรเพียงพอสำหรับการบำบัดน้ำ ซึ่งผลิตได้ด้วยอุณหภูมิการไฟโรไลซิสที่ต่ำสุด แต่เป็นที่สังเกตได้ว่าผลิตภัณฑ์ไฟโรไลซิสที่ไม่ได้เสริม  $\text{KMnO}_4$  ค่อนข้างละลายในสารละลายน้ำกระด้างได้น้อย จำเป็นต้องคนหรือกวนอย่างแรงถึงจะเข้ากันได้ มันแสดงได้ว่าพื้นผิวผลิตภัณฑ์ไฟโรไลซิสที่ไม่ได้เสริมค่อนข้างเป็นพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic surface)

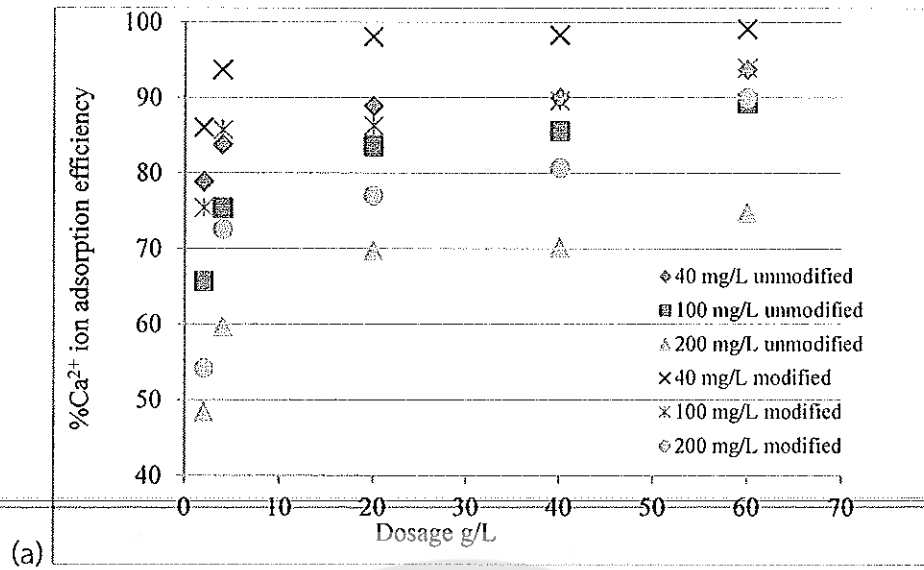
#### 4.3.1 ประสิทธิภาพการดูดซับ $\text{Ca}^{2+}$ ไอออน และ $\text{Mg}^{2+}$ ไอออน

รูป 4.17 แสดงประสิทธิภาพการดูดซับของ  $\text{Ca}^{2+}$  (รูป 4.17a) และ  $\text{Mg}^{2+}$  (รูป 4.17b) ไอออนโดยไฟโรไลซิสใบสับปะรดที่ไม่ได้เสริม  $\text{KMnO}_4$  และไฟโรไลซิสใบสับปะรดเสริม 3.0 wt%  $\text{KMnO}_4$  ในปริมาณ 2.0-60.0 g/L ของสารละลายน้ำกระด้างรวม 40-200  $\text{mg}/\text{L}$  จะเห็นได้ว่าประสิทธิภาพการดูดซับของ  $\text{Ca}^{2+}$  และ  $\text{Mg}^{2+}$  ไอออนเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มปริมาณของสารดูดซับในความเข้มข้นของความกระด้างเท่ากัน และลดลงตามการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นของน้ำกระด้างในปริมาณสารดูดซับที่เท่ากัน การเพิ่มขึ้นของการดูดซับโลหะด้วยการเพิ่มปริมาณตัวดูดซับที่ความเข้มข้นของความกระด้างเท่ากันสัมพันธ์กับการเพิ่มพื้นที่ผิวของผลิตภัณฑ์ไฟโรไลซิสและการมีตำแหน่งการดูดซับที่มากขึ้น ขณะที่ประสิทธิภาพการดูดซับของโลหะไอออนลดลงเมื่อความ

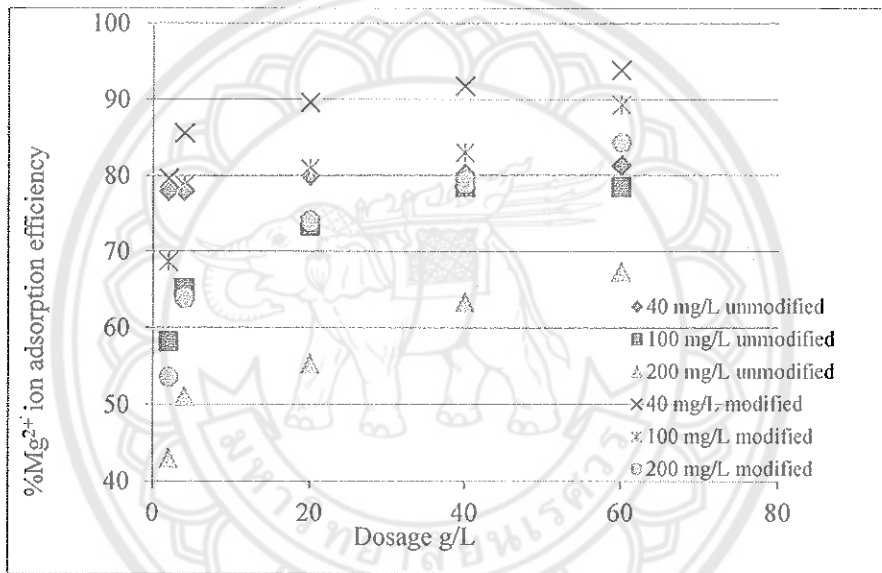
เข้มข้นของความกระด้างเพิ่มขึ้น ซึ่งสัมพันธ์กับตำแหน่งการยึดเหนี่ยวที่มีจำนวนจำกัดของผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิส (Chowdhury *et al.*, 2011) อย่างไรก็ตาม ความจุในการดูดซับ (adsorption capacity) เพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นเริ่มต้นของความกระด้าง เนื่องจากความเข้มข้นเริ่มต้นเป็นแรงขับในการเอาชนะความต้านทานของการถ่ายโอนมวลระหว่างโลหะไอออนและตัวดูดซับ (Ma *et al.*, 2009) ยิ่งกว่านั้นจะเห็นได้ว่าประสิทธิภาพการดูดซับของ  $\text{Ca}^{2+}$  และ  $\text{Mg}^{2+}$  ไอออนของผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสไบสับปะรดเสริม 3.0 wt%  $\text{KMnO}_4$  สูงกว่าเมื่อเทียบกับ ค่าที่ได้จากไพโรไลซิสไบสับปะรดที่ไม่เสริม  $\text{KMnO}_4$  เมื่อความเข้มข้นของความกระด้างและปริมาณตัวดูดซับเท่ากัน ผลเหล่านี้ชี้ให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสไบสับปะรดเสริม  $\text{KMnO}_4$  แสดงสัมพรรคภาพการยึดเหนี่ยว (binding affinity) กับ  $\text{Ca}^{2+}$  และ  $\text{Mg}^{2+}$  ไอออนที่แรงกว่าผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสที่ไม่ได้เสริม  $\text{KMnO}_4$  ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าเป็นจากการทดลองได้ทำที่ pH ของน้ำในช่วง 8.0 ถึง 8.7 ซึ่งทั้ง  $\text{MnO}_2$  และพื้นผิวผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสมีประจุเป็นลบ และการดูดซับเกิดขึ้นภายใต้แรงผลักทางไฟฟ้า (electric repulsive force) (Chen & Yeh, 2005) ทั้งหมู่ฟังก์ชันและอนุภาค  $\text{MnO}_2$  สามารถทำหน้าที่เป็นตำแหน่งการดูดซับหลักสำหรับ  $\text{Ca}^{2+}$  และ  $\text{Mg}^{2+}$  ไอออน ในสารละลายน้ำ รวมทั้งพื้นผิวของผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสที่ไม่ได้เสริม  $\text{KMnO}_4$  ค่อนข้างไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) มันได้แสดงว่า  $\text{KMnO}_4$  ไปกระตุ้นให้เกิดสภาพชอบน้ำ (hydrophilic) เกิดขึ้นบนพื้นผิวของผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสไบสับปะรดเสริม  $\text{KMnO}_4$  ยิ่งกว่านั้น  $\text{Ca}^{2+}$  ไอออน (รูป 4.17a) ได้แสดงประสิทธิภาพการดูดซับที่สูงกว่าเมื่อเทียบกับ  $\text{Mg}^{2+}$  ไอออน (รูป 4.17b) สำหรับปริมาณตัวดูดซับและความเข้มข้นของความกระด้างที่เท่ากัน ซึ่งชี้ให้เห็นว่ามีความจำเพาะของผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสที่สูงกว่าสำหรับ  $\text{Ca}^{2+}$  ไอออน

เมื่อพิจารณาการดูดซับ  $\text{Ca}^{2+}$  ไอออน และ  $\text{Mg}^{2+}$  ไอออน โดยค่าทางความจุการดูดซับ (mg/g) ของผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสที่ไม่เสริมกับที่ผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสที่เสริม 3.0%  $\text{KMnO}_4$  (ตาราง 4.4) ซึ่งจะเห็นได้ว่าค่าความจุการดูดซับ (adsorption capacity value) มีแนวโน้มตรงข้ามกับประสิทธิภาพการดูดซับ (adsorption efficiency) ความจุการดูดซับโลหะไอออน ของผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสทั้งที่เสริมและไม่เสริม  $\text{KMnO}_4$  เพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นของความกระด้างเมื่อมีปริมาณตัวดูดซับเท่ากัน มันสัมพันธ์กับแรงขับสำหรับการถ่ายโอนมวล (mass transfer) (Ping *et al.*, 2012) ซึ่งเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของความกระด้างเพิ่มขึ้นและอัตราปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ดังนั้นความจุการดูดซับของ  $\text{Ca}^{2+}$  และ  $\text{Mg}^{2+}$  ไอออน จึงเพิ่มขึ้น ขณะที่ความจุการดูดซับโลหะของผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสลดลงตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิส (pyrolyzed products dosage) เมื่อความเข้มข้นของความกระด้างเท่ากัน ซึ่งเกี่ยวข้องกับจำนวนที่จำกัดของโลหะไอออนในน้ำ ในขณะที่ตำแหน่งที่สามารถใช้ในการดูดซับบนพื้นผิวผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสมีมากเกินไป

อย่างไรก็ตาม ผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสเสริม  $\text{KMnO}_4$  มีความจุในการดูดซับ  $\text{Ca}^{2+}$  ไอออน (11.21 mg/g) ได้สูงกว่า เมื่อเทียบกับไบสับปะรดที่เสริม 3.0 wt%  $\text{KMnO}_4$  ซึ่งคาร์บอนที่ 500°C (Mopung & Bunterm, 2016) และสามารถดูดซับ  $\text{Ca}^{2+}$  ไอออนในช่วง 4.37 mg/g ถึง 8.95 mg/g สำหรับความเข้มข้นความกระด้างรวมเท่ากับ 100 mg/L ที่ปริมาณตัวดูดซับ 2.0 g/L ซึ่งอาจเกี่ยวข้องกับปริมาณหมู่ฟังก์ชันกรดพื้นผิว (surface functional acid groups) ที่มีสูงและคงอยู่ของผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่ำ



(a)



(b)

รูป 4.17 ประสิทธิภาพการดูดซับ  $\text{Ca}^{2+}$  ไอออน (a) และ  $\text{Mg}^{2+}$  ไอออน (b) ของผลิตภัณฑ์ไฟโรไลซิสที่ไม่เสริม (unmodified) และเสริม 3.0%  $\text{KMnO}_4$  (modified) ที่ปริมาณตัวดูดซับ (dosage) (2.0-60.0 g/L) และความเข้มข้นน้ำกระด้างรวม 40-200 mg/L





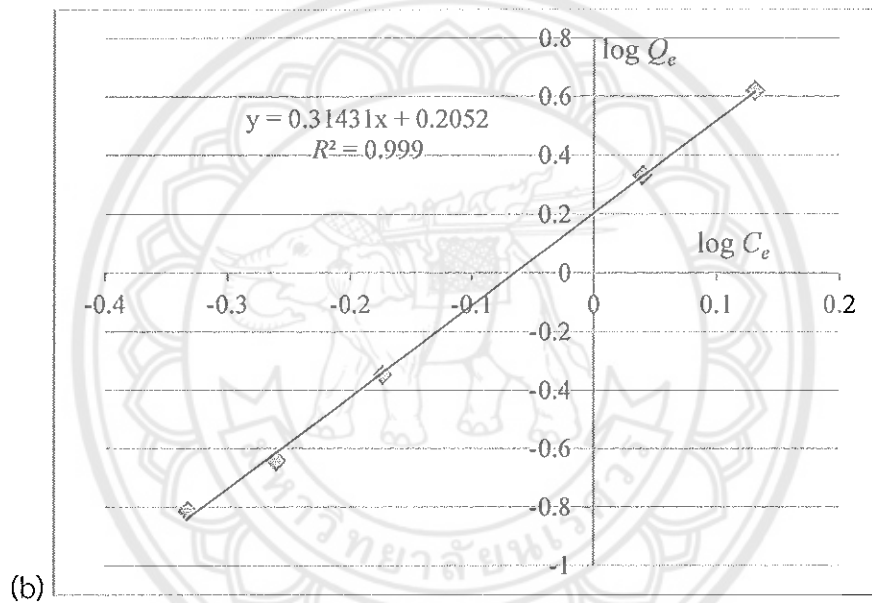
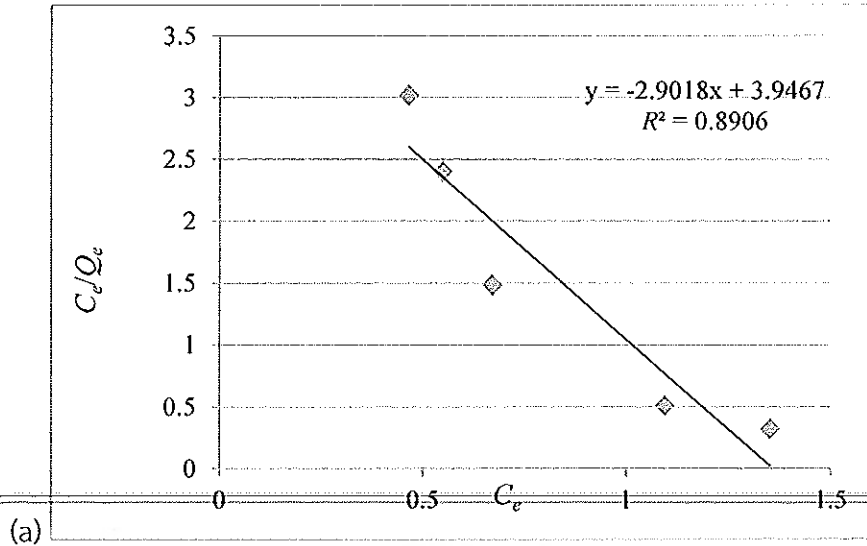
ตาราง 4. 4 ความจุการดูดซับ  $\text{Ca}^{2+}$  และ  $\text{Mg}^{2+}$  (mg/g) โดยปริมาณต่างๆของไพโรไลซิสใบสับประดไม่เสริม และเสริม 3.0 wt%  $\text{KMnO}_4$  ของความเข้มข้นความกระด้างรวม 40-200 mg/L

ปริมาณตัวดูดซับ (g/L)	ความจุการดูดซับ $\text{Ca}^{2+}$ (mg/g) ที่ความเข้มข้นความกระด้างรวม (mg/L)			ความจุการดูดซับ $\text{Mg}^{2+}$ (mg/g) ที่ความเข้มข้นความกระด้างรวม		
	40	100	200	40	100	200
<b>ไม่เสริม</b>						
2.0	4.067475	11.18647	23.04931	1.032772	3.714897	8.398925
4.0	2.031502	5.589386	11.52267	0.518100	1.858318	4.202478
20.0	0.407172	1.119030	2.305171	0.104177	0.372513	0.849480
40.0	0.203428	0.559419	1.152556	0.052092	0.186525	0.426299
60.0	0.135675	0.373299	0.768061	0.034729	0.124366	0.284442
<b>เสริม</b>						
2.0	4.174364	11.20610	23.04404	1.043317	3.740120	8.560783
4.0	2.151086	5.615516	11.52883	0.524485	1.872902	4.280543
20.0	0.451432	1.148838	2.307905	0.105591	0.374836	0.856305
40.0	0.228774	0.586575	1.160241	0.052858	0.187595	0.428695
60.0	0.153915	0.396612	0.778987	0.035341	0.125689	0.286205

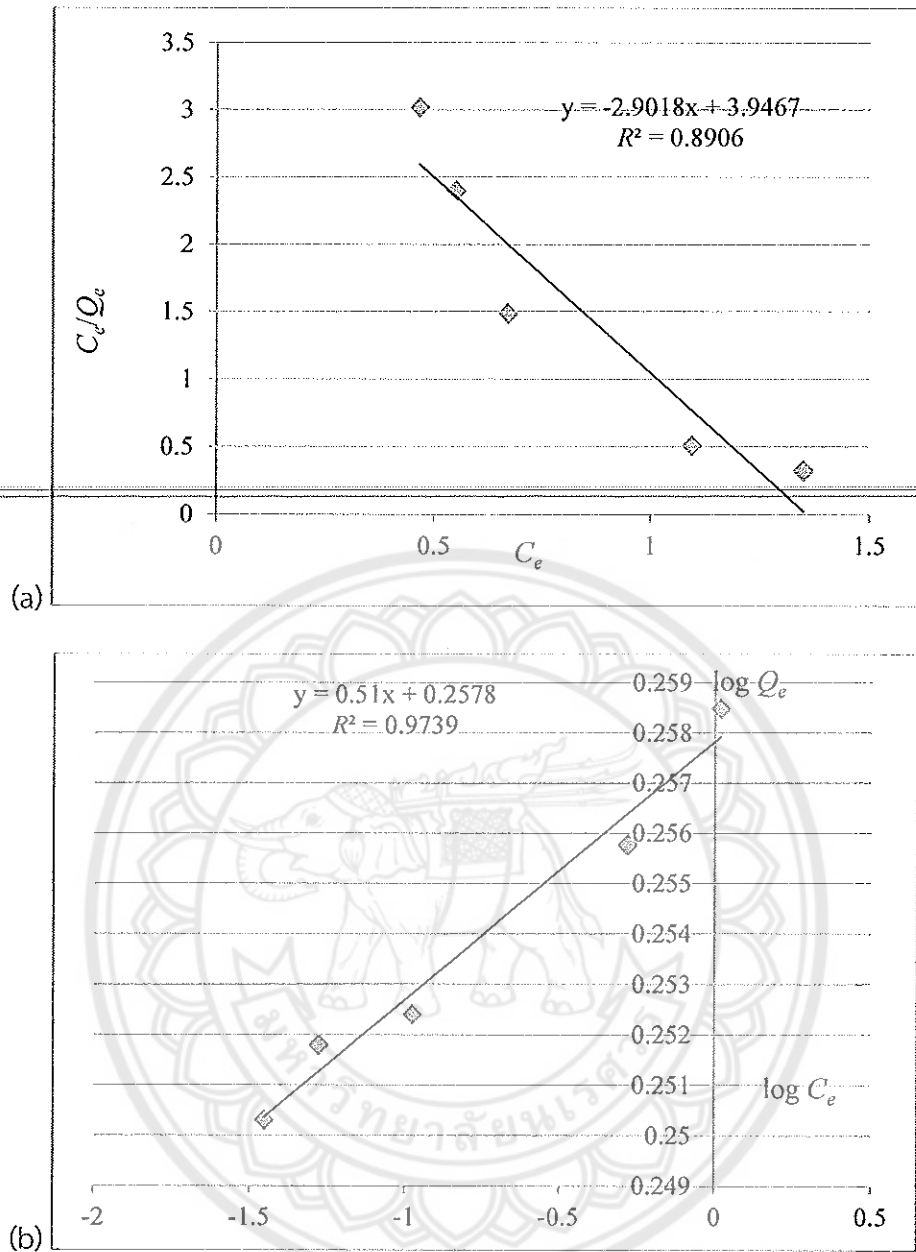
#### 4.3.2 ไอโซเทอมการดูดซับ $\text{Ca}^{2+}$ ไอออน และ $\text{Mg}^{2+}$ ไอออน

การดูดซับทั้ง  $\text{Ca}^{2+}$  และ  $\text{Mg}^{2+}$  ไอออน เหมาะสมกับ Freundlich isotherm มากกว่า Langmuir isotherm (รูป 4.18 และ 4.19) เมื่อพิจารณาจากค่า  $R^2$  แสดงว่า การดูดซับ  $\text{Ca}^{2+}$  และ  $\text{Mg}^{2+}$  ไอออนเป็นการดูดซับแบบหลายชั้น (multilayer adsorption) และมีการกระจายที่ไม่สม่ำเสมอของความร้อนของการดูดซับบนพื้นผิวตัวดูดซับวิวิธพันธ์ (heterogeneous adsorbent surface) (Kumar *et al.*, 2017) ซึ่งสอดคล้องกับ ภาพ SEM ของผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิส (รูป 4.15) ซึ่งแสดงพื้นผิววิวิธพันธ์หรือไม่สม่ำเสมอ ดังนั้นรูปแบบ Freundlich จึงถูกเลือกใช้สำหรับการอธิบายพฤติกรรมดูดซับของ  $\text{Ca}^{2+}$  และ  $\text{Mg}^{2+}$  ไอออน บนไพโรไลซิสใบสับประดเสริม  $\text{KMnO}_4$  ค่า Freundlich factor ( $n$ ) ของ  $\text{Ca}^{2+}$  ไอออน และ  $\text{Mg}^{2+}$  ไอออนบนผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสเสริม  $\text{KMnO}_4$  ซึ่งเป็นการวัดความเข้มข้นการดูดซับที่กำหนดความเข้มข้นในการดูดซับและชนิดของไอโซเทอม (isotherm) (Chen *et al.*, 2013) เท่ากับ 3.182 และ 1.96078 ตามลำดับ ค่าเหล่านี้อยู่ในช่วง 1-10 ซึ่งชี้ให้เห็นว่าเหมาะสมกับ Freundlich isotherm (Sepehr *et al.*, 2013) และจะเห็นได้ว่าค่า  $n$  ของการดูดซับ  $\text{Mg}^{2+}$  ต่ำกว่าการดูดซับ  $\text{Ca}^{2+}$  ซึ่งสอดคล้องกับผลของประสิทธิภาพการดูดซับ แสดงว่าการดูดซับ  $\text{Mg}^{2+}$  ไอออนต่ำกว่าการดูดซับ  $\text{Ca}^{2+}$  ไอออน โดยผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสที่เสริม  $\text{KMnO}_4$





รูป 4.18 (a) Langmuir isotherm ของการดูดซับ  $\text{Ca}^{2+}$  โดยไพโรไลซิสไบสับปรดเสริม 3.0 wt%  $\text{KMnO}_4$  ที่  $300^\circ\text{C}$  และ (b) Freundlich isotherm ของ  $\text{Ca}^{2+}$  โดยไพโรไลซิสไบสับปรดเสริม 3.0 wt%  $\text{KMnO}_4$  ที่  $300^\circ\text{C}$



รูป 4.19 (a) Langmuir isotherm ของการดูดซับ  $Mg^{2+}$  โดยไฟโรไลซิสไบสัปประดเสริม 3.0 wt%  $KMnO_4$  ที่  $300^{\circ}C$  และ (b) Freundlich isotherm ของ  $Mg^{2+}$  โดยไฟโรไลซิสไบสัปประดเสริม 3.0 wt%  $KMnO_4$  ที่  $300^{\circ}C$

## บทที่ 5

## สรุปผล

ร้อยละผลผลิตของผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสเสริม  $\text{KMnO}_4$  ลดลงตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิไพโรไลซิสและลดลงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ  $\text{KMnO}_4$  ที่เสริม จาก 1.0-5.0 wt% ที่มีค่าอยู่ในช่วงร้อยละ 42.78-74.03 ที่ 200-300°C ร้อยละผลผลิตเหล่านี้มีค่าสูงกว่าการผลิตที่อุณหภูมิสูงกว่านี้ที่ใช้โดยทั่วไป โครงสร้างพื้นผิวของผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสจะถูกทำลายและมีความหยาบมากขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ  $\text{KMnO}_4$  ขณะที่ขนาดรูพรุนเฉลี่ยเกือบเป็นรูพรุนขนาดเล็ก (micropore) และยังพบว่า  $\text{KMnO}_4$  สามารถควมแน่นผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสที่เสริม ที่อุณหภูมิไพโรไลซิสที่ต่ำกว่าได้ เมื่อเทียบกับผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสที่ไม่เสริม และยังพบว่า

อุณหภูมิไพโรไลซิสที่ 300°C เพียงพอกับการเตรียมคาร์บอนกัมมันต์เสริม  $\text{KMnO}_4$  ที่มีความเสถียร ที่ยังคงมีหมู่ฟังก์ชันกรดของไบสับประรดเริ่มต้นและ  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CaO}$  และ  $\text{K}_2\text{O}$  อุณหภูมิการไพโรไลซิสที่ต่ำด้วยการผลิตขั้นตอนเดียวสามารถลดค่าใช้จ่ายทางด้านพลังงานและต้นทุนการผลิตคาร์บอนกัมมันต์จากไบสับประรดได้ด้วย ร้อยผลผลิตที่สูง ยิ่งกว่านั้น  $\text{KMnO}_4$  ยังกระตุ้นให้เกิดลักษณะการชอบน้ำบนพื้นผิวผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสเสริม  $\text{KMnO}_4$  ด้วย ซึ่งไปเพิ่มความสามารถในการขจัดความกระด้างจากน้ำ และยังได้แสดงว่าความจุในการดูดซับ  $\text{Ca}^{2+}$  และ  $\text{Mg}^{2+}$  ของผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสเสริม 3.0 wt%  $\text{KMnO}_4$  สามารถดูดซับ  $\text{Ca}^{2+}$  และ  $\text{Mg}^{2+}$  ไอออน อยู่ในช่วง 4.17-23.04 mg/g และ 1.04-8.56 mg/g ตามลำดับ ยืนยันได้ว่าทั้งหมู่ฟังก์ชันกรดพื้นผิวที่เหลือและอนุภาค  $\text{MnO}_2$  เป็นส่วนการดูดซับหลักสำหรับ  $\text{Ca}^{2+}$  และ  $\text{Mg}^{2+}$  ไอออนในสารละลายน้ำ เป็นผลทำให้ผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสเสริม  $\text{KMnO}_4$  แสดงสัมพรรคภาพการดูดซับที่แข็งแรงขึ้นต่อโลหะทั้งสองมากกว่าผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสที่ไม่ได้เสริม ซึ่งเข้าได้ดีกับรูปแบบไอโซเทอม แสดงว่าการดูดซับ  $\text{Ca}^{2+}$  และ  $\text{Mg}^{2+}$  ไอออนเป็นการดูดซับแบบหลายชั้น ที่มีการกระจายความร้อนแบบไม่สม่ำเสมอบนพื้นผิววิวิธพันธ์ของผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสที่เสริม  $\text{KMnO}_4$

## เอกสารอ้างอิง

- Ahmed, M.B., Zhou, J.L., Ngo, H.H., Guo, W., Chen, M. Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater. *Bioresource Technology* 214 (2016) 836–851.
- Ahmed, K.A.M. Exploitation of  $\text{KMnO}_4$  material as precursors for the fabrication of manganese oxide nanomaterials. *Journal of Taibah University for Science*, 10 (2016) 412–429.
- Ahuja, D., Kaushik, A., Singh, M. Simultaneous extraction of lignin and cellulose nanofibrils from waste jute bags using one pot pre-treatment. *International Journal of Biological Macromolecules*, 107, Part A, 2018, 1294–1301.
- Apelt, J.N., Boyer, T.H. Combined ion exchange treatment for removal of dissolved organic matter and hardness. *Water Research*, 44 (2010) 2419–2430.
- ASTM, 1994. Standard test method for fixed carbon in activate carbon. ASTM D 3172-89. American Standard of Testing Material.
- ASTM, 1996a. Standard test method for total ash content of activate carbon. ASTM D 2866-94. American Standard of Testing Material.
- ASTM, 1996b. Standard test method for volatile matter content of activate carbon. ASTM D 5832-95. American Standard of Testing Material.
- Becerra, M.E., Arias, N.P., Giraldo, O.H., Suárez, F.E.L., Gómez, M.J.I., López, A.B. Soot combustion manganese catalysts prepared by thermal decomposition of  $\text{KMnO}_4$ . *Applied Catalysis B: Environmental*, 102(1–2) (2011) 260–266.
- Beltrame, K.K., Cazetta, A.L., de Souza, P.S.C., Spessato, L., Silva, T.L., Almeida, V.C. Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 147 (2018) 64–71.
- Ceyhan, A.A., Şahin, Ö., Baytar, O., Saka, C. Surface and porous characterization of activated carbon prepared from pyrolysis of biomass by two-stage procedure at low activation temperature and it's the adsorption of iodine. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104 (2013) 378–383.
- Chen, J., Chena Q., Ma, Q., Li, Y., Zhu, Z. Chemical treatment of CNTs in acidic  $\text{KMnO}_4$  solution and promoting effects on the corresponding Pd–Pt/CNTs catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 356 (2012) 114–120.
- Chen, J-J., Yeh, H.-H. The mechanisms of potassium permanganate on algae removal. *Water Research* 39 (2005) 4420–4428.
- Chen, Y., Zhai, S.-R., Liu, N., Song, Y., An, Q.-D., Song, X.-W. Dye removal of activated carbons prepared from NaOH-pretreated rice husks by low-temperature solution-processed carbonization and  $\text{H}_3\text{PO}_4$  activation. *Bioresource Technology* 144 (2013) 401–409.

- Chowdhury, S., Chakraborty, S., Saha, P. Biosorption of Basic Green 4 from aqueous solution by *Ananas comosus* (pineapple) leaf powder. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 84 (2011) 520–527.
- Daifullah, A.A.M., Yakout, S.M., Elreefy, S.A. Adsorption of fluoride in aqueous solutions using  $\text{KMnO}_4$ -modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw. *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 633–643.
- Dash, S., Patel, S., Mishra, B.K. Oxidation by permanganate: synthetic and mechanistic aspects. *Tetrahedron*, 65 (2009) 707–739.
- Dizbay-Onat, M., Vaidya, U.K., Lungu, C.T. Preparation of industrial sisal fiber waste derived activated carbon by chemical activation and effects of carbonization parameters on surface characteristics. *Industrial Crops and Products*, 95 (2017) 583–590.
- Dutta, S. and Bhattacharyya, D. Enzymatic, antimicrobial and toxicity studies of the aqueous extract of *Ananas comosus* (pineapple) crown leaf. *Journal of Ethnopharmacology*, 150 (2013) 451–457.
- Ellis, D., Bouchard, C., Lantagne, G. Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration. *Desalination* 130 (2000) 255–264.
- Fávaro, S.L., Rubira, A.F., Muniz, E.C., Radovanovic, E. Surface modification of HDPE, PP, and PET films with  $\text{KMnO}_4/\text{HCl}$  solutions. *Polymer Degradation and Stability*, 92(7) (2007) 1219–1226.
- Foroushani, F.T., Tavanai, H., Hosseini, F.A. An investigation on the effect of  $\text{KMnO}_4$  on the pore characteristics of pistachio nut shell based activated carbon. *Microporous and Mesoporous Materials* 230 (2016) 39–48.
- Fu, F., Wang, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92 (2011) 407–418.
- He, F., He, X., Yang, W., Zhang, X., Zhou, L. In-situ synthesis and structural characterization of cellulose-silica aerogels by one-step impregnation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 488, 2018, 36–43.
- Istadi, I., Prasetyo, S.A., Nugroho, T.S. Characterization of  $\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}-\text{ZnO}$  catalyst for transesterification of soybean oil to biodiesel, *Procedia Environmental Sciences*, 23 (2015) 394–399
- Kaur, P., Bhardwaj, N.K., Sharma, J. Pretreatment with xylanase and its significance in hemicellulose removal from mixed hardwood kraft pulp as a process step for viscose. *Carbohydrate Polymers*, 145 (2016) 95–102.
- Kengkhetkit, N. and Amornsakchai, T. A new approach to “Greening” plastic composites using pineapple leaf waste for performance and cost effectiveness. *Materials and Design*, 55 (2014) 292–299.
- Ketnawa, S., Chaiwut, P., Rawdkuen, S. Pineapple wastes: A potential source for bromelain extraction. *Food and Bioproducts Processing*, 90 (2012) 385–391.

- Kumar, R., Kr. Sharma, R., Singh, A.P. Cellulose based grafted biosorbents - Journey from lignocellulose biomass to toxic metal ions sorption applications - A review. *Journal of Molecular Liquids* 232 (2017) 62–93.
- Laftah, W.A., Rahaman, W.A.W.A. Chemical pulping of waste pineapple leaves fiber for kraft paper production. *Journal of Materials Research and Technology*, 4(3) (2015) 254-261.
- Lee, E.S., Schwartz, F.W. Characteristics and applications of controlled-release  $\text{KMnO}_4$  for groundwater remediation. *Chemosphere*, 66 (2007) 2058–2066.
- Leng, L.Y., Husni, M.H.A., Samsuri, A.W. Comparison of the carbon-sequestering abilities of pineapple leaf residue chars produced by controlled combustion and by field burning. *Bioresource Technology*, 102 (2011) 10759–10762.
- 
- Liang, S.H., Chen, K.F., Wu, C.S., Lin, Y.H., Kao, C.M. Development of  $\text{KMnO}_4$ -releasing composites for in situ chemical oxidation of TCE-contaminated groundwater. *Water Research*, 54 (2014) 149-158.
- Lee, N.K., Koh, K.T., Kim, M.O., Ryu, G.S. Uncovering the role of micro silica in hydration of ultra-high performance concrete (UHPC), *Cement and Concrete Research*, 104 (2018) 68-79.
- Li, H., Dai, Q., Ren, J., Jian, L., Liu, G. Effect of structural characteristics of corncob hemicellulose fractionated by graded ethanol precipitation on furfural production. *Carbohydrate Polymers*, 136 (2016) 203-209.
- Li, Y., Li, G., Lu, Y., Hao, W., Wei, Z., Liu, J., Zhang, Y. Denitrification performance of non-pitch coal-based activated coke by the introduction of  $\text{MnO}_x$ - $\text{CeO}_x$ - $\text{M}(\text{FeO}_x, \text{CoO}_x)$  at low temperature. *Molecular Catalysis*, 445 (2018) 21–28.
- Liu, K. Zhang, Y., Zhang, W., Zheng, H., Su, G. Charge-discharge process of  $\text{MnO}_2$  supercapacitor. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17(3) (2007) 649-653.
- Lu, Z.J., Lin, T., Chen, W., Zhang, X.B. Influence of  $\text{KMnO}_4$  reoxidation on ultrafiltration performance and membrane material characteristics. *Journal of Membrane Science*, 486 (2015) 49–58.
- Ma, Y., Wang, S.-G., Fan, M., Gong, W.-X., Gao, B.-Y. Characteristics and defluoridation performance of granular activated carbons coated with manganese oxides. *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 1140–1146.
- Mahajan, A.P., Kondawar, S.B., Mahore, R.P., Meshram, B.H., Virutkar, P.D. Polyaniline/ $\text{MnO}_2$  nanocomposites based stainless steel electrode modified enzymatic urease biosensor. *Procedia Materials Science*, 10, 2015, 699-705.
- Mahmoud, M.A. Kinetics and thermodynamics of aluminum oxide nanopowder as adsorbent for Fe(III) from aqueous solution. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, 4(2) (2015) 142–149.

- Manaf, S.F.A., Md Jahim, J., Harun, S., Luthfi, A.A.I. Fractionation of oil palm fronds (OPF) hemicellulose using dilute nitric acid for fermentative production of xylitol. *Industrial Crops and Products*, 115 (2018) 6-15.
- Mahamad, M.N., Zaini, M.A.A., Zakaria, Z.A. Preparation and characterization of activated carbon from pineapple waste biomass for dye removal. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 102 (2015) 274-280.
- Mathew, S., Zakaria, Z.A. and Musa, N.F. Antioxidant property and chemical profile of pyroligneous acid from pineapple plant waste biomass. *Process Biochemistry*, 50(11) (2015) 1985-1992.
- Mohtar, S.S., Busu, T.N.Z.T.M., Md Noor, A.M., Shaari, N., Mat, H. An ionic liquid treatment and fractionation of cellulose, hemicellulose and lignin from oil palm empty fruit bunch. *Carbohydrate Polymers*, 166 (2017) 291-299.
- Mopoung, S., Pornsawan Amornsakchai, P., Somroop, S. Characterization of phosphoric acid modified activated carbon fiber from fiber waste of pineapple leaf fiber production processing. *Carbon – Science and Technology*. 8/1 (2016) 1-12.
- Mopoung, S., Bunterm, T. Calcium ion removal by  $\text{KMnO}_4$  modified pineapple leaf waste carbon prepared from waste of pineapple leaf fiber production processing. *Carbon – Science and Technology*, 8/4 (2016) 13-19.
- Moyo, M., Motchelaho, M.A.M., Xiong, H., Jewell, L.L., Coville, N.J. Promotion of Co/carbon sphere Fischer-Tropsch catalysts by residual K and Mn from carbon oxidation by  $\text{KMnO}_4$ . *Applied Catalysis A: General*, 413– 414 (2012) 223– 229.
- Najafpour, M.M., Ebrahimi, F., Hołyńska, M. Nanolayered Mn oxide obtained in the reaction of  $\text{KMnO}_4$  and  $\text{Mn}_2\text{CO}_{10}$ : Conflict between extremes toward an efficient water-oxidizing catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(4) (2016) 2583-2591.
- Outram, J.G., Couperthwaite, S.J., Millar, G.J. Comparative analysis of the physical, chemical and structural characteristics and performance of manganese greensands. *Journal of Water Process Engineering*, 13 (2016) 16–26.
- Pastrana-Martinez, L.M., Lopez-Ramon, M.V., Fontecha-Camara, M.A., Moreno-Castilla, C. Batch and column adsorption of herbicide fluroxypyr on different types of activated carbons from water with varied degrees of hardness and alkalinity. *Water Research*, 44(3) (2010) 879–885.
- Perkin, M.R., Craven, J., Logan, K., Strachan, D., Marrs, T., Radulovic, S., Campbell, L.E., MacCallum, S.F., Irwin McLean, W.H., Lack, G., Flohr, C. Association between domestic water hardness, chlorine, and atopic dermatitis risk in early life: A population-based cross-sectional study. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 138(2) (2016) 509-516.

- Ping, F., Chao-ping, C., Zi-jun, T. Experimental study on the oxidative absorption of  $\text{Hg}^0$  by  $\text{KMnO}_4$  solution. *Chemical Engineering Journal*, 198–199 (2012) 95–102.
- Ponou, J., Kim, J., Wang, L.P., Dodbibba, G., Fujita, T. Sorption of Cr(VI) anions in aqueous solution using carbonized or dried pineapple leaves. *Chemical Engineering Journal*, 172 (2011) 906–913.
- Qambrani, N.A., Rahman, Md.M., Won, S., Shim, S., Ra, C. Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 79 (2017) 255–273.
- Rasheed, A., Howe, J.Y., Dadmun, M.D., Britt, P.F. The efficiency of the oxidation of carbon nanofibers with various oxidizing agents. *Carbon*, 45 (2007) 1072–1080.
- 
- Rashidi, N.A., Yusup, S. Potential of palm kernel shell as activated carbon precursors through single stage activation technique for carbon dioxide adsorption. *Journal of Cleaner Production*, 168 (2017) 474–486.
- Razvigorova, M., Budinova, T., Petrov, N. and Minkova, V. Purification of water by activated carbons from apricot stones, lignites and anthracite. *Water Research*. 32(7) (1998) 2135–2139.
- Reinert, F., Steiner, P., Hlifer, S. Electrons spectroscopy on  $\text{KMnO}_4$ . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 140–144 (1995) 177–178.
- Santos, R.M.d., Neto, W.P.F., Silvério, H.A., Martins, D.F., Dantas, N.O., Pasquini, D. Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new approach for the reuse of this agro-waste. *Industrial Crops and Products*, 50 (2013) 707–714.
- Sepehr, M.N., Zarrabi, M., Kazemian, H., Amrane, A., Yaghmaian, K., Ghaffari, H.R. Removal of hardness agents, calcium and magnesium, by natural and alkaline modified pumice stones in single and binary systems. *Applied Surface Science*, 274 (2013) 295–305.
- Shrestha, S., Son, G., Lee, S.H., Lee, T.G. Isotherm and thermodynamic studies of Zn(II) adsorption on lignite and coconut shell-based activated carbon fiber. *Chemosphere*, 92(8) (2013) 1053–1061.
- Shi, Q., Zhang, J., Zhang, C., Nie, W., Zhang, B., Zhang, H. Adsorption of Basic Violet 14 in aqueous solutions using  $\text{KMnO}_4$ -modified activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science* 343 (2010) 188–193.
- Song, Y., Zhang, J., Zhang, X., Tan, T. The correlation between cellulose allomorphs (I and II) and conversion after removal of hemicellulose and lignin of lignocellulose. *Bioresource Technology*, 193, 2015, 164–170.
- Tian, Z., Wang, C., Si, Z., Ma, L., Chen, L., Liu, Q., Zhang, Q., Huang, H. Fischer-Tropsch synthesis to light olefins over iron-based catalysts supported on  $\text{KMnO}_4$  modified activated carbon by a facile method. *Applied Catalysis A, General*, 541 (2017) 50–59.



- Tizaoui, C., Dj Rachmawati, S., Hilal, N. The removal of copper in water using manganese activated saturated and unsaturated sand filters. *Chemical Engineering Journal* 209 (2012) 334–344.
- Tran, A.V. Chemical analysis and pulping study of pineapple crown leaves. *Industrial Crops and Products*, 24 (2006) 66–74.
- Usman, A.R.A., Abduljabbar, A., Vithanage, M., Ok, Y.S., Ahmad, M., Ahmad, M., Elfaki, J., Abdulazeem, S.S., Al-Wabel, M.I. Biochar production from date palm waste: Charring temperature induced changes in composition and surface chemistry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 115 (2015) 392–400.
- Van der Bruggen, B., Everaert, K., Wilms, D. and Vandecasteele, C. Application of nanofiltration for removal of pesticides, nitrate and hardness from ground water: rejection properties and economic evaluation. *Journal of Membrane Science*, 193 (2001) 239–248.
- Wang, H., Gao, B., Wang, S., Fang, J., Xue, Y., Yang, K. Removal of Pb(II), Cu(II), and Cd(II) from aqueous solutions by biochar derived from  $\text{KMnO}_4$  treated hickory wood. *Bioresource Technology* 197 (2015) 356–362.
- Wang, L., Qiao, J., Hu, Y., Wang, L., Zhang, L., Zhou, Q., Gao, N. Pre-oxidation with  $\text{KMnO}_4$  changes extra-cellular organic matter's secretion characteristics to improve algal removal by coagulation with a low dosage of polyaluminium chloride. *Journal of Environmental Sciences*, 25(3) (2013) 452–459.
- Wang, M., Liu, H., Huang, Z.-H., Kang, F. Activated carbon fibers loaded with  $\text{MnO}_2$  for removing NO at room temperature. *Chemical Engineering Journal*, 256 (2014) 101–106.
- Wang, M., Zhang, P., Li, J., Jiang, C. The effects of Mn-loading on the structure and ozone decomposition activity of  $\text{MnO}_x$  supported on activated carbon. *Chinese Journal of Catalysis*, 35 (2014) 335–341.
- Wang, Y., Wang, X., Wang, X., Liu, M., Yang, L., Wu, Z., Xia, S., Zhao, J. Adsorption of Pb(II) in aqueous solutions by bamboo charcoal modified with  $\text{KMnO}_4$  via microwave irradiation. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 414 (2012) 1–8.
- Weng, C.-H., Lin, Y.-T., Tzeng, T.-W. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder. *Journal of Hazardous Materials*, 170 (2009) 417–424.
- Xia, C., Wiltowski, T., Harpalani, S., Liang, Y. Coal depolymerization using permanganate under optimal conditions. *International Journal of Coal Geology*, 168 (2016) 214–221.
- Xu, Y., Hu, L., Huang, H., Tong, D., Hu, C. Simultaneous separation and selective conversion of hemicellulose in Pubescen in water-cyclohexane solvent. *Carbohydrate Polymers*, 88(4) (2012) 1342–1347.

- Yahya, M.A., Al-Qodah, Z. and ZanariahNgah, C.W. (2015). Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46 (2015) 218–235.
- Yan, W., Zhang, H., Sheng, K., Mustafa, A.M., Yu, Y. Evaluation of engineered hydrochar from  $\text{KMnO}_4$  treated bamboo residues: Physicochemical properties, hygroscopic dynamics, and morphology. *Bioresource Technology*, 250 (2018) 806–811.
- Yang, D., Zhong, L.-X., Yuan, T.-Q., Peng, X.-W., Sun, R.-C. Studies on the structural characterization of lignin, hemicellulose and cellulose fractionated by ionic liquid followed by alkaline extraction from bamboo. *Industrial Crops and Products*, 43, (2013) 141-149.
- 
- Yusof, Y., Yahya, S.A., Adam, A. Novel technology for sustainable pineapple leaf fibers productions. *Procedia CIRP*, 26 (2015) 756 – 760.
- Zainuddin, M.F., Rosnah, S., Mohd Noriznan, M., Dahlan, I. Effect of moisture content on physical properties of animal feed pellets from pineapple plant waste. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, 2 (2014) 224–230.
- Zarei-Baygi, A., Moslemi, M., Mirzaei, S.H. The combination of  $\text{KMnO}_4$  oxidation and polymeric flocculation for the mitigation of membrane fouling in a membrane bioreactor. *Separation and Purification Technology*, 159 (2016) 124–134.
- Zhang, G., Sun, Y., Zhao, P., Xu, Y., Su, A., Qu, J. Characteristics of activated carbon modified with alkaline  $\text{KMnO}_4$  and its performance in catalytic reforming of greenhouse gases  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ . *Journal of  $\text{CO}_2$  Utilization*, 20 (2017) 129–140.
- Zhang, X., Sun, X., Zhang, H., Zhang, D., Ma, Y. Development of redox deposition of birnessite-type  $\text{MnO}_2$  on activated carbon as high-performance electrode for hybrid supercapacitors. *Materials Chemistry and Physics*, 137 (2012) 290-296.
- Zhang, Y., Wang, Y., Zhou, L. Influence of excess  $\text{KMnO}_4$  on the adsorption of powdered activated Carbon. *Chemical Engineering Journal*, 226 (2013) 279–285.

ภาคผนวก



## ก-ง

## การวิเคราะห์

ก) วิเคราะห์ด้วยเครื่อง Fourier transform infrared spectrometer (Spectrum GX, Perkin Elmer) ในช่วง  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  เพื่อหาหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของสารตัวอย่าง โดยเตรียมเป็นแผ่นผสมด้วย KBr (Yang et al., 2011)

ข) X-ray powder diffractometer พร้อม Cu tube anode (PW 3040/60, X' Pert Pro MPD) ได้ใช้ในการหาลักษณะรูปแบบ ผลึก

ค) Scanning electron microscopy (PHILIPS LEO 1455 VP) ใช้ในการศึกษาลักษณะรูปร่างสัญญาณพื้นผิวของผลิตภัณฑ์คาร์บอนโนเชชันและผลิตภัณฑ์กัมมันต์ โดยการเคลือบด้วยทองด้วยวิธี sputtering เพื่อให้เห็นภาพพื้นผิวที่ชัดเจน พร้อมกับหาองค์ประกอบของธาตุโดยใช้ SEM-EDS (scanning electron microscopy equipped with energy dispersive spectrometer) สเปคตรัม EDS ได้แสดงองค์ประกอบธาตุโดยการสแกนผ่านตลอดพื้นผิวตัวอย่าง ภาพพื้นผิวจาก SEM เลือกจากกำลังขยายขนาดต่างๆ

ง) พื้นผิว BET ปริมาตรรูพรุนรวมและปริมาตรรูพรุนไมโครและมีโซ

ลักษณะเนื้อสารตัวอย่างอย่างได้หาโดยการดูดซับ  $\text{N}_2$  ที่  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  ด้วย Brunauer Emmett Teller surface area analyzer (Micromeritics TriStar II) โดยการไล่อากาศออกสารตัวอย่างที่  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ก่อนการตรวจวัด พื้นผิวจำเพาะหาได้จากสมการ multipoint Brunauere Emmette Teller (BET)

ตารางเปรียบเทียบวัตถุประสงค์ กิจกรรมที่วางไว้และกิจกรรมที่ดำเนินการมา

กิจกรรมที่วางไว้	กิจกรรมที่ดำเนินการมา
1. ศึกษาสถานะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมคาร์บอนกัมมันต์เสริมต่างทับทิม (ร้อยละ 1, 3 และ 5) จากใบสับปะรดโดยใช้อุณหภูมิ 200, 250, และ 300 °C จำนวนตัวอย่าง 1 วัตฤติบ x (1 x 3 อุณหภูมิกระตุ้น) x (1 x 3 ระดับร้อยละต่างทับทิม = 9 ตัวอย่าง เลือกที่ดีที่สุด มา 1 ตัวอย่าง เพื่อให้ได้สมบัติที่ดีที่สุด โดยทำการวิเคราะห์ องค์ประกอบ (โดยวิธีประมาณและ EDS) หมู่ฟังก์ชันพื้นผิว (ด้วย FTIR) สภาพพื้นผิวและความพรุน (ด้วย SEM) ลักษณะผลึก (ด้วย XRD) พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน (ด้วยวิธี BET) เป็นต้น	1. ศึกษาสถานะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมคาร์บอนกัมมันต์เสริมต่างทับทิม (ร้อยละ 1, 3 และ 5) จากใบสับปะรดโดยใช้อุณหภูมิ 200, 250, และ 300 °C จำนวนตัวอย่าง 1 วัตฤติบ x (1 x 3 อุณหภูมิกระตุ้น) x (1 x 3 ระดับร้อยละต่างทับทิม = 9 ตัวอย่าง เลือกที่ดีที่สุด มา 1 ตัวอย่าง เพื่อให้ได้สมบัติที่ดีที่สุด โดยทำการวิเคราะห์ องค์ประกอบ (โดยวิธีประมาณและ EDS) หมู่ฟังก์ชันพื้นผิว (ด้วย FTIR) สภาพพื้นผิวและความพรุน (ด้วย SEM) ลักษณะผลึก (ด้วย XRD) พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน (ด้วยวิธี BET) เป็นต้น
2. การทดลองการดูดซับความกระต่างของน้ำในสารละลายน้ำ ที่ความเข้มข้นของน้ำกระต่าง 50, 100, 200 ppm โดยดูผลของปริมาณคาร์บอนกัมมันต์ 3 ระดับ	2. การทดลองการดูดซับความกระต่างของน้ำในสารละลายน้ำ ที่ความเข้มข้นของน้ำกระต่าง 50, 100, 200 ppm โดยดูผลของปริมาณคาร์บอนกัมมันต์ 3 ระดับ
3. สรุปผล และเผยแพร่ ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ	3. สรุปผล และเผยแพร่ ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ
4. สรุปรายงาน	4. สรุปรายงาน

### ผลที่ได้รับตลอดโครงการ

1. ได้สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการผลิตคาร์บอนกัมมันต์เสริมต่างทับทิมในสภาพกรดจากใบสับปะรดโดยใช้อุณหภูมิการกระตุ้นต่ำในบรรยากาศอัด ที่ 300 °C ด้วยการเสริม  $\text{KMnO}_4$  ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก โดยสามารถนำไปกำจัดความกระด้างจากสารละลายน้ำได้ดี
2. ผลงานตีพิมพ์เผยแพร่ในวารณานาชาติ 1 เรื่อง

2.1 Sumrit Mopoung, Pornsawan Amornsakchai, Rerngnaporn Mopoung and Phruetsaya Thianggam, The production of  $\text{KMnO}_4$  loaded activated carbon from pineapple leaf by single stage activation at low pyrolysis temperature for water hardness removal. Asian Journal of Scientific Research, 11(5), XXX-XXX, 2018. อยู่ในฐาน scopus และ ใน Q3 ของ SJR

