



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการวิจัยเรื่อง

การสังเคราะห์และประยุกต์ใช้ตัวดูดซับจากฟางข้าวสำหรับการบำบัดน้ำทิ้ง



โดย

รองศาสตราจารย์ ดร. วารินทร์ พิมพาและคณะ

สิงหาคม 2558

อภินันทนาการ



สัญญาเลขที่ R2557B094 สำนักหอสมุด

รายงานการวิจัย

โครงการวิจัยเรื่อง

การสังเคราะห์และประยุกต์ใช้ตัวดูดซับจากฟางข้าวสำหรับการบำบัดน้ำทิ้ง

Synthesis and utilization of the rice straw based adsorbents for wastewater treatment

สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยนครสวรรค์
วันลงทะเบียน... 117 ส.ค. 2559
เลขทะเบียน... 17014661
เลขเรียกหนังสือ... อ. TD
756

คณะผู้วิจัย

รองศาสตราจารย์ ดร. วารินทร์ พิมพา

ภาควิชาอุตสาหกรรมเกษตร

คณะเกษตรศาสตร์ทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยนครสวรรค์

นายจักรกฤษณ์ พิมพา

ฝ่ายปฏิบัติการภาคเหนือ พิษณุโลก การไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย

24985
2557

สนับสนุนโครงการโดยกองทุนวิจัยมหาวิทยาลัยนครสวรรค์
งบประมาณแผ่นดิน ปี 2557

การสังเคราะห์และประยุกต์ใช้ตัวดูดซับจากฟางข้าวสำหรับการบำบัดน้ำทิ้ง

รองศาสตราจารย์ ดร. วารินทร์ พิมพา¹

นายจักรกฤษณ์ พิมพา²

¹ภาควิชาอุตสาหกรรมเกษตร คณะเกษตรศาสตร์ ทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยนเรศวร

²ฝ่ายปฏิบัติการภาคเหนือ พิษณุโลก การไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย

อุตสาหกรรมมีกิจกรรมที่มักก่อให้เกิดมลพิษที่สำคัญ โดยเฉพาะเมื่อเป็นแหล่งที่มีการปลดปล่อยมลพิษจำพวกสีย้อมที่เป็นอันตรายและโลหะหนักออกสู่สิ่งแวดล้อม ทำให้มีการปนเปื้อนของมลพิษที่มีความเข้มข้นสูงขึ้นในแหล่งน้ำ และอาจเข้าสู่ห่วงโซ่อาหารต่อไป ดังนั้นจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องลดปริมาณสารมลพิษให้อยู่ในระดับที่ยอมรับได้

สีย้อมเป็นมลพิษทางน้ำที่สำคัญที่มักพบจากน้ำทิ้งจากอุตสาหกรรมสิ่งทอ เครื่องหนัง กระดาษ ยาง พลาสติก เครื่องสำอาง ยา และอาหาร น้ำทิ้งที่ปนเปื้อนสีย้อมถ้าทิ้งสู่สิ่งแวดล้อมโดยไม่ผ่านการจัดการจะทำให้คุณภาพของน้ำในแหล่งน้ำลดลง และส่งผลกระทบต่ออย่างมากกับสุขภาพของมนุษย์ ในขณะที่โลหะหนักเป็นมลพิษที่มาจาก การปนเปื้อนในน้ำทิ้งจากอุตสาหกรรมการผลิตโลหะ ถลุงแร่ ฟอกหนัง สี และเตเตอร์ เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีแหล่งที่มาจาก การเกษตรทั้งจากการใช้ปุ๋ยและยากำจัดรา โลหะหนักไม่สามารถย่อยสลายได้ และมีแนวโน้มที่จะสะสมอยู่ในสิ่งมีชีวิต ทำให้เกิดโรคและความผิดปกติหลายประการ การบำบัดน้ำทิ้งที่ปนเปื้อนสีย้อมและโลหะหนักด้วยเทคนิคการดูดซับจัดเป็นวิธีการหนึ่งที่มีประสิทธิภาพและมีต้นทุนต่ำ

งานวิจัยนี้จึงมีความพยายามที่จะเพิ่มมูลค่าของฟางข้าว โดยใช้ประโยชน์จากฟางข้าวเพื่อเป็นอีกหนึ่งทางเลือกของตัวดูดซับ ฟางข้าวเป็นวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรที่มีมูลค่าต่ำและปริมาณมาก มีองค์ประกอบหลักในกลุ่มของสารลิกโนเซลลูโลส มีการนำฟางข้าวไปใช้ประโยชน์ไม่มากนัก ส่วนใหญ่มักถูกทิ้งหรือเผาไหม้ ซึ่งเป็นการสูญเสียทรัพยากรและก่อให้เกิดมลภาวะทางสิ่งแวดล้อม อย่างไรก็ตาม โดยทั่วไปการใช้วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรเป็นตัวดูดซับมักให้ประสิทธิภาพต่ำ ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงได้ดัดแปลงโครงสร้างของฟางข้าว โดยอาศัยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้กรดออกซาลิกยึดเหนี่ยวบนพื้นผิวของฟางข้าว และเพื่อปรับปรุงให้ฟางข้าวเป็นตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพสูงจึงทำให้หมู่ฟังก์ชันของกรดออกซาลิกอยู่ในรูปเกลือโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ ฟางข้าวดัดแปลงที่เตรียมได้ถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปีและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

เมื่อนำฟางข้าวดัดแปลงมาศึกษาความเป็นไปได้ของการใช้เป็นตัวดูดซับสำหรับกำจัดเมทิลีนบลูซึ่งใช้เป็นแม่แบบสำหรับสีย้อมสังเคราะห์แคทไอออนิก โดยทำการศึกษาผลของปัจจัยต่าง ๆ ได้แก่ พีเอชเริ่มต้นของสีย้อม ปริมาณตัวดูดซับที่เหมาะสม ความเข้มข้นของสีย้อม และเวลาที่สีย้อมสัมผัสกับตัวดูดซับโดยใช้กระบวนการแบบกะ จากการทดลองพบว่าฟางข้าวดัดแปลงเป็นตัวดูดซับที่ดีที่สุดสำหรับกำจัดเมทิลีนบลูในสถานะที่มีค่าพีเอชเริ่มต้นของสีย้อมมากกว่าหรือเท่ากับ 7.0 และปริมาณตัวดูดซับต่ำสุดที่ต้องใช้คือ 2.0 กรัม/ลิตร

เพื่อกำจัดเมทิลีนบลูในสารละลายที่เข้มข้น 250 มิลลิกรัม/ลิตร โดยมีกลไกการดูดซับสีย้อมเป็นแบบจลศาสตร์อันดับสองเทียม

สำหรับการศึกษาความเป็นไปได้ของการใช้ฟางข้าวตัดแปลงเพื่อกำจัดไอออนทองแดงในสารละลายน้ำโดยอาศัยกระบวนการดูดซับทางชีวภาพได้ทำการทดลองแบบกะ โดยศึกษาปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อประสิทธิภาพการดูดซับคือพีเอชของสารละลายไอออนโลหะและเวลาที่ตัวดูดซับสัมผัสกับไอออนโลหะ ประสิทธิภาพการดูดซับไอออนทองแดงของฟางข้าวตัดแปลงสูงสุดเท่ากับ 0.401 มิลลิโมล/กรัมที่พีเอช 5.0 และถึงสมดุลอย่างรวดเร็วที่เวลา 60 นาที ซึ่งสอดคล้องกับแบบจำลองไอโซเทอร์มของแลงเมียร์ โดยกลไกการดูดซับอาจเกี่ยวข้องทั้งกับการดูดซับที่พื้นผิวและการแลกเปลี่ยนไอออน

จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่ามีความเป็นไปได้สูงที่จะใช้ฟางข้าวตัดแปลงซึ่งเป็นตัวดูดซับที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เพื่อเป็นอีกหนึ่งทางเลือกของการกำจัดทั้งสีย้อมแคทไอออนิกและไอออนโลหะหนักจากน้ำทิ้งได้

คำสำคัญ : ฟางข้าว ตัวดูดซับ น้ำทิ้ง สีย้อมแคทไอออนิก เมทิลีนบลู ไอออนทองแดง



Synthesis and utilization of the rice straw based adsorbents for wastewater treatment

Assoc. Prof. Dr. Warin Pimpa¹
Chakkrit Pimpa²

¹Department of Agro-Industry, Faculty of Agriculture, Natural Resource and Environment, Naresuan University

²Northern Region Operation Division, Electricity Generating Authority of Thailand

The industrial activities represent an important pollutant source nowadays, mainly concerning the addition of hazardous dyes and heavy metals in the environment. This is contributing to a significant increase on the concentrations of those pollutants in water, representing an important source of contamination of the aquatic bodies, especially when it is considered that such pollutants can be disseminated through the food chain. The reduction of the pollutants to an acceptable level is necessary when they are present in the aquatic system.

Dyes are important water pollutants which are generally present in the effluents of the textile, leather, paper, rubber, plastics, cosmetics, pharmaceuticals and foodstuff industries. Dye wastewater discharge into the environmental water bodies deteriorates the water quality and may cause a significant impact on human health. Heavy metal contamination exists in aqueous waste streams from industries such as metal plating, mining, tanneries, painting, car radiator manufacturing, batteries, as well as agricultural sources where fertilizers and fungicidal sprays are intensively used. Heavy metals are not biodegradable and tend to accumulate in living organisms, causing various diseases and disorders. The adsorption has been found to be economical and effective both dyes and heavy metal wastewater treatment technology as it can remove these pollutants with lower treatment cost.

In the present investigation attempts have therefore been made to utilize rice straw as an alternative adsorbent. Rice straw, the huge lignocellulosic agricultural by-product, is considered to be low value products and a renewable resource. Because of low utilization ratio, most of this biomaterial is arbitrarily discarded or set on fire. This disposal must result in resource lose and environmental pollution. The exploitation and utilization of this biomaterial must bring obvious economic and social benefits to mankind. However, generally, adsorption capacity of crude agricultural by-products is low. Therefore, the modified rice straw was prepared by thermochemically esterifying oxalic acid onto rice straw,

and then the esterified rice straw was further loaded with sodium ion in order to yield potentially biodegradable adsorbent. The modified rice straw was characterized by Infrared spectroscopy and scanning electron microscope.

Methylene blue (MB) was used as a compound representative of the cationic dye contaminant to evaluate the feasibility of the modified rice straw adsorbent for removing this basic dye from aqueous solution. The effects of various experimental parameters (e.g. initial pH, sorbent dosage, dye concentration and contact time) were examined conducting batch experiment system. For highly efficient adsorption of MB, pH should be properly controlled at $\text{pH} \geq 7.0$. The minimum adsorbent dosage at 2.0 g/l could almost completely remove MB from 250 mg/l of dye solution. The adsorption process could be described by the pseudo-second-order kinetic model.

The potential to remove Cu^{2+} ion from aqueous solution through biosorption using modified rice straw was also studied in batch experiment. To achieve the best adsorption conditions the influence of pH and contact time were investigated. Adsorption of Cu^{2+} ion was pH dependent showing a maximum at equilibrium pH value at 5.0. This quick adsorption process reached the equilibrium at 60 min, with maximum adsorption capacity 0.401 ± 0.022 mmol/g. The adsorption data fit well with the Langmuir isotherm model and the experimental results inferred that complexation on surface adsorption and ion exchange is one of the major adsorption mechanisms for binding Cu^{2+} ion to the modified rice straw.

The results in the research demonstrated a great ability of this environment friendly modified rice straw as an attractive adsorbent which might be an alternative use for the effective removal of both cationic dyes and heavy metal ions from wastewater.

Keywords: Rice straw, adsorbent, wastewater, cationic dyes, methylene blue, copper ion

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากกองทุนสนับสนุนการวิจัย กองบริหารการวิจัย มหาวิทยาลัย
นเรศวร งบประมาณแผ่นดินปี 2557



สารบัญเรื่อง

	หน้า
บทคัดย่อ (ภาษาไทย)	1
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ)	3
กิตติกรรมประกาศ	5
สารบัญเรื่อง	6
สารบัญรูปภาพ	7
บทที่ 1 บทนำ	
- ความสำคัญ ที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย	8
- วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	9
- ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	10
บทที่ 2 การทบทวนเอกสารงานวิจัย	
- กระบวนการบำบัดน้ำทิ้งที่ปนเปื้อนสีย้อม	11
- กระบวนการบำบัดน้ำทิ้งที่ปนเปื้อนโลหะหนัก	12
- การใช้วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรเป็นตัวดูดซับ	13
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	
- การเตรียมตัวดูดซับฟางข้าวดัดแปลง	15
- การวิเคราะห์ลักษณะพิเศษของตัวดูดซับฟางข้าวดัดแปลง	15
- การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมของตัวดูดซับฟางข้าวดัดแปลง	16
- การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับไอออนทองแดงของตัวดูดซับฟางข้าวดัดแปลง	16
- การวิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติ	17
บทที่ 4 ผลและอภิปรายผลการวิจัย	
- การเตรียมและการศึกษาลักษณะพิเศษของตัวดูดซับฟางข้าวดัดแปลง	18
- ประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูของฟางข้าวดัดแปลง	22
- ประสิทธิภาพการดูดซับไอออน Cu^{2+} ของฟางข้าวดัดแปลง	29
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย	38
บรรณานุกรม	40

สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 1 อินฟราเรดสเปกตรัมของฟางข้าวและฟางข้าวตัดแปลง	20
รูปที่ 2 มอร์โฟโลยีของฟางข้าวก่อนและหลัง ผ่านกระบวนการตัดแปลง เมื่อตรวจวัดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	21
รูปที่ 3 ลักษณะที่ปรากฏของฟางข้าวและฟางข้าวตัดแปลง	21
รูปที่ 4 ประสิทธิภาพการดูดซับเมทิลีนบลูของฟางข้าวตัดแปลง	23
รูปที่ 5 กราฟของแบบจำลองการดูดซับเมทิลีนบลูที่มีจลนศาสตร์แบบ pseudo-second order ของฟางข้าวตัดแปลง	25
รูปที่ 6 ผลของพีเอชเริ่มต้นของสารละลายเมทิลีนบลูต่อประสิทธิภาพการดูดซับ ของฟางข้าวตัดแปลง	26
รูปที่ 7 ผลของปริมาณตัวดูดซับฟางข้าวตัดแปลง ต่อประสิทธิภาพการดูดซับเมทิลีนบลู	27
รูปที่ 8 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลูต่อประสิทธิภาพการดูดซับ เมื่อใช้ฟางข้าวตัดแปลงเป็นตัวดูดซับ	28
รูปที่ 9 ประสิทธิภาพการดูดซับไอออนทองแดงของฟางข้าวตัดแปลง	31
รูปที่ 10 ผลของอุณหภูมิต่อประสิทธิภาพการดูดซับไอออนทองแดงของฟางข้าวตัดแปลง	31
รูปที่ 11 กราฟของแบบจำลองการดูดซับไอออนทองแดงที่มีจลนศาสตร์แบบ pseudo-second-order ของฟางข้าวตัดแปลง	32
รูปที่ 12 ผลของ pH เริ่มต้นของสารละลายไอออนทองแดงต่อประสิทธิภาพการดูดซับ ของฟางข้าวตัดแปลง	35
รูปที่ 13 ไอโซเทอมของการดูดซับไอออนทองแดง	36
รูปที่ 14 ไอโซเทอมของการดูดซับไอออนทองแดงที่สอดคล้องกับแบบจำลองไอโซเทอมของ Langmuir	37

บทที่ 1

บทนำ

ความสำคัญ ที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

สีย้อม (dyes) เป็นสารประกอบอะโรมาติกสังเคราะห์ (synthetic aromatic compounds) ประเภทหนึ่งที่ถูกใช้เพื่อทำให้ผลิตภัณฑ์มีสี โครงสร้างเชิงซ้อนของโมเลกุลอะโรมาติกของสีย้อมมักมาจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนของน้ำมันถ่านหิน (coal-tar based hydrocarbons) เช่น เบนซีน (benzene) แนฟทาซีน (naphthalene) แอนทราซีน (anthracene) โทลูอิน (toluene) และไซลีน (xylene) ปัจจุบันมีสีย้อมมากกว่าหนึ่งหมื่นชนิดที่มีโครงสร้างแตกต่างกันที่มีจำหน่าย และมีการผลิตทั่วโลกต่อปีมากกว่า 7×10^5 ตัน (Nigram et al., 2000) เพื่อใช้ในอุตสาหกรรมหลายประเภท เช่น กระดาษ พลาสติก เครื่องหนัง ยา อาหาร เครื่องสำอาง สิ่งทอ สิ่งพิมพ์ ยาย้อมผมแบบชั่วคราว และอื่น ๆ จึงทำให้เกิดน้ำทิ้งที่มีสีปริมาณมากเกิดขึ้นจากอุตสาหกรรมเหล่านี้

สีย้อมสังเคราะห์ (synthetic dyes) จัดเป็นมลภาวะที่สำคัญ เพราะถึงแม้ว่าจะมีการปนเปื้อนของสีย้อมในความเข้มข้นต่ำมาก แต่ก็ยังทำให้น้ำทิ้งมีสีที่สังเกตเห็นได้และนอกจากจะมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมโดยจัดเป็นมลภาวะทางสุนทรียศาสตร์ (aesthetic pollution) ยังเป็นสาเหตุที่ก่อให้เกิดปรากฏการณ์ยูโทรฟิเคชัน (eutrophication) และการรบกวน (perturbation) ต่อสิ่งมีชีวิตในแหล่งน้ำ น้ำทิ้งที่ออกจากอุตสาหกรรมที่มีการปนเปื้อนของสีย้อมเหล่านี้เมื่อลงสู่น้ำลำคลองโดยไม่ได้ผ่านการบำบัดอย่างเหมาะสมจะมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสิ่งมีชีวิตและระบบนิเวศในแหล่งน้ำ ดังนั้นการกำจัดสีย้อมที่เป็นพิษออกจากน้ำทิ้งของอุตสาหกรรมดังกล่าวจึงเป็นงานที่ได้รับความสนใจ เนื่องจากเป็นการยากที่จะบำบัดน้ำทิ้งโดยอาศัยกระบวนการแบบดั้งเดิม (conventional methods) การบำบัดน้ำทิ้งที่มีสีย้อมปนเปื้อนค่อนข้างยุ่งยาก เพราะโมเลกุลสีย้อมเสถียรต่อแสงและถูกย่อยสลายได้ยากในสภาวะที่มีอากาศ (aerobic digestion) ทำให้อัตราการกำจัดสารเหล่านี้ในระหว่างกระบวนการบำบัดแบบใช้อากาศ (aerobic waste treatment) เกิดได้ช้า (Garg et al. 2003)

ในขณะที่โลหะหนักก็จัดเป็นมลพิษที่มีความสำคัญอย่างยิ่งเช่นกันโดยเฉพาะในปัจจุบันที่มีการเจริญเติบโตของอุตสาหกรรมอย่างมาก ถ้ามีการปลดปล่อยน้ำทิ้งที่ปนเปื้อนโลหะหนักออกสู่สิ่งแวดล้อมโดยไม่มี การจัดการอย่างเหมาะสม จะก่อให้เกิดผลกระทบอย่างรุนแรง เนื่องจากโลหะหนักมีอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตแม้ จะมีการปนเปื้อนในระดับความเข้มข้นต่ำก็ตาม โลหะหนักไม่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติและมีแนวโน้มที่จะเข้าสู่ห่วงโซ่อาหารและสะสมในสิ่งมีชีวิตจนเกิดโรคและความผิดปกติต่าง ๆ ในทางปฏิบัติมักนิยมใช้กระบวนการดูดซับ (adsorption) และการแลกเปลี่ยน (exchange process) ในการบำบัดน้ำทิ้งที่ปนเปื้อนโลหะหนัก แต่ก็มักมีขีดจำกัดในเรื่องของค่าใช้จ่ายสูงและมีความไม่คุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์เมื่อน้ำทิ้งมีการปนเปื้อนโลหะหนักที่ความเข้มข้นต่ำ

งานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายในการพัฒนาตัวดูดซับจากฟางข้าว เพื่อนำมาใช้ในศึกษาความเป็นไปได้ของการเป็นตัวดูดซับสำหรับกำจัดสีย้อมแคทไอออนิกและไอออนของโลหะหนัก เพื่อเป็นอีกหนึ่งทางเลือกสำหรับใช้การบำบัดน้ำทิ้งที่ปนเปื้อนมลพิษทั้งสองกลุ่มดังกล่าว โดยอาศัยเทคโนโลยีการดูดซับ (adsorption technology) ซึ่งเป็นกระบวนการที่ทำได้ง่าย มีต้นทุนต่ำเนื่องจากสามารถใช้วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรที่มีมูลค่าต่ำเป็นตัวดูดซับ (adsorbent) อย่างไรก็ตามกระบวนการดูดซับเมื่อใช้วัสดุเหลือทิ้งโดยตรงมักให้ประสิทธิภาพต่ำ ดังนั้นงานวิจัยนี้เพื่อต้องการใช้ประโยชน์จากฟางข้าวในกระบวนการบำบัดน้ำทิ้งโดยอาศัยกระบวนการดูดซับ จึงไม่ได้ใช้ฟางข้าวโดยตรงแต่นำมาผ่านการดัดแปลงทางเคมีที่เหมาะสมโดยใช้สภาวะที่ไม่รุนแรง (mild condition) และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม อีกทั้งยังสามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ จึงลดปัญหาการกำจัดทิ้งหลังใช้งาน โดยทำการดัดแปลงโครงสร้างของฟางข้าวด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยกรดออกซาลิก/โซเดียมไฮดรอกไซด์ ทำให้มีหมู่ฟังก์ชันที่เหมาะสมบนพื้นผิวของฟางข้าวกับการยึดเหนี่ยวกับอนุภาคที่มีประจุบวก

งานวิจัยนี้เลือกใช้สีย้อมเมทิลีนบลู (methylene blue) เป็นแบบจำลองในการศึกษาสำหรับสีย้อมแคทไอออนิก (cationic dyes) ซึ่งเป็นกลุ่มของสีย้อมสังเคราะห์ที่มีการใช้กันมากในหลากหลายอุตสาหกรรม โดยเฉพาะนิยมใช้สำหรับการย้อมผ้าฝ้าย ผ้าสำลี และผ้าไหม ความเป็นพิษทำให้เกิดการตายเฉพาะส่วนของเนื้อเยื่อ (tissue necrosis) ของมนุษย์ และใช้ไอออนทองแดง (Cu^{2+}) เป็นแบบจำลองในการศึกษาสำหรับโลหะหนัก ซึ่งเป็นโลหะที่เป็นพิษที่อาจพบการปนเปื้อนในน้ำทิ้งจากอุตสาหกรรมหลายประเภท เช่น electroplating การถลุงแร่ ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ กระบวนการผลิตเหล็กและเหล็กกล้า สิ่งพิมพ์และภาพถ่าย เมื่อมนุษย์ได้รับไอออนทองแดงในปริมาณสูงเกินกำหนดจะเกิดความเป็นพิษทำให้เกิดโรคและความผิดปกติ เช่น ตับถูกทำลาย Wilson disease และโรคนอนไม่หลับ (insomnia)

เนื่องจากฟางข้าวเป็นวัสดุเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมเกษตร ซึ่งเป็นแหล่งทรัพยากรทางชีวภาพที่มีมากในประเทศไทย จากการที่ประเทศไทยมีการผลิตข้าวทั้งเพื่อการบริโภคภายในประเทศและเพื่อการส่งออกในปริมาณมาก ฟางข้าวมีองค์ประกอบที่สำคัญเป็นเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน แต่มีการนำไปใช้ประโยชน์ไม่มากนัก ส่วนใหญ่ถูกใช้เป็นอาหารสัตว์ ส่วนที่เหลือใช้ก็จะถูกเผาทำลาย ซึ่งจะก่อให้เกิดปัญหาทางสิ่งแวดล้อมที่สำคัญ การนำฟางข้าวมาใช้เตรียมตัวดูดซับนอกจากเพิ่มความหลากหลายของการใช้ประโยชน์ของฟางข้าวแล้ว ยังสร้างนวัตกรรมสำหรับการสังเคราะห์ตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพสูงในการดูดซับสีย้อมจากฟางข้าว จึงจัดได้ว่าเป็นอีกหนึ่งทางเลือกของการใช้เทคโนโลยีภายในประเทศเพื่อเพิ่มมูลค่าของวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร ความสำเร็จที่ได้จะเป็นองค์ความรู้ที่สำคัญที่ก่อให้เกิดทางเลือกของการใช้ฟางข้าวสำหรับเตรียมตัวดูดซับที่สามารถเตรียมได้ง่าย ราคาถูก และมีประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมแคทไอออนิกและโลหะหนักในสารละลายน้ำที่สภาวะเหมาะสมสำหรับใช้กับกระบวนการบำบัดน้ำทิ้งจากอุตสาหกรรมต่อไป

วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. เตรียมตัวดูดซับที่ผ่านการดัดแปลงจากฟางข้าว (modified rice straw sorbent)
2. ศึกษาความเป็นไปได้ของการใช้ฟางข้าวดัดแปลงเป็นตัวดูดซับสีย้อมแคทไอออนิก
3. ศึกษาความเป็นไปได้ของการใช้ฟางข้าวดัดแปลงเป็นตัวดูดซับไอออนของโลหะหนัก

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. เป็นงานวิจัยที่ก่อให้เกิดมูลค่าเพิ่มทางเศรษฐกิจของฟางข้าว ซึ่งจัดเป็นวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรที่สำคัญของประเทศไทย จึงจัดเป็นการเสริมสร้างการพัฒนาอย่างยั่งยืน ให้มีทางเลือกของการใช้ประโยชน์จากวัสดุเหลือทิ้งจากฟางข้าวเพิ่มขึ้น อีกทั้งยังเป็นการลดปัญหาทางสิ่งแวดล้อมเนื่องจากการสะสมของวัสดุเหลือทิ้งทางอุตสาหกรรมเกษตร โดยเฉพาะลดปัญหาการเกิดแก๊สที่เกิดจากกระบวนการหมักตามธรรมชาติของสารอินทรีย์ หรือการกำจัดโดยการเผาทำลาย ซึ่งจะส่งผลกระทบต่อปัญหาโลกร้อนที่กำลังเป็นที่จับจ้องของประชากรทั่วโลก
2. เป็นการพัฒนากระบวนการผลิตตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมแคทไอออนิกและไอออนของโลหะหนักที่เป็นพิษได้ดี ซึ่งเป็นองค์ความรู้ที่ก่อให้เกิดความเข้าใจในวิทยาการของเทคโนโลยีสมัยใหม่สำหรับประยุกต์ใช้งานทางสิ่งแวดล้อม เพื่อเป็นอีกหนึ่งทางเลือกของการบำบัดน้ำทิ้งจากอุตสาหกรรมที่มีการปนเปื้อนสีย้อมแคทไอออนิกและโลหะหนักโดยใช้เทคโนโลยีการดูดซับชีวภาพ (biosorption) ในทิศทางที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมที่มีต้นทุนต่ำ
3. เป็นการพัฒนาความรู้ความสามารถของนักวิจัยซึ่งเป็นทรัพยากรมนุษย์ที่สำคัญในการพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สร้างความเข้มแข็งให้กับระบบกลไกการศึกษานอกจากนั้นนักวิจัยยังได้เรียนรู้เพื่อพัฒนาการวิจัยสำหรับการใช้เทคโนโลยีภายในประเทศ เพื่อการประยุกต์ใช้ในการแก้ปัญหาและพัฒนาประเทศต่อไป

บทที่ 2

การทบทวนเอกสารงานวิจัย

กระบวนการบำบัดน้ำทิ้งที่ปนเปื้อนสีย้อม

มลภาวะทางน้ำที่เกิดจากสารประกอบอินทรีย์จัดเป็นปัญหาที่สำคัญทางสิ่งแวดล้อม จึงจำเป็นต้องหาวิธีบำบัดน้ำทิ้งที่แตกต่างจากวิธีบำบัดน้ำทิ้งโดยทั่วไป นอกจากโลหะหนัก สารประกอบอะโรมาติกแล้ว สีย้อมก็จัดเป็นสารที่มักพบการปนเปื้อนในแหล่งน้ำเนื่องจากการใช้งานในหลากหลายอุตสาหกรรม เช่น กระดาษ พลาสติก เครื่องหนัง ยา อาหาร เครื่องสำอาง สิ่งทอ สิ่งพิมพ์ ยาฆ่าแมลงแบบชั่วคราว และอื่น ๆ เพื่อให้ผลผลิตมีสีสวย ถึงแม้ว่าจะมีการปนเปื้อนของสีย้อมในความเข้มข้นต่ำมาก แต่ก็ยังทำให้น้ำทิ้งมีสีที่สังเกตเห็นได้และมีผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิต การบำบัดน้ำทิ้งที่มีสีย้อมปนเปื้อนค่อนข้างยุ่งยาก เนื่องจากโมเลกุลสีย้อมเสถียรต่อแสงและถูกย่อยสลายได้ยากในสภาวะที่มีอากาศ (aerobic digestion) ทำให้อัตราการกำจัดสารเหล่านี้ในระหว่างกระบวนการบำบัดแบบใช้อากาศ (aerobic waste treatment) เกิดได้ช้า (Garg et al. 2003) เป็นการยากที่จะบำบัดน้ำทิ้งโดยอาศัยกระบวนการอย่างง่ายแบบดั้งเดิม (conventional methods)

นอกจากนั้นสาเหตุที่มลภาวะทางน้ำที่มาจากการปนเปื้อนสีย้อมมีความสำคัญมากเนื่องจากน้ำทิ้งที่มีสีมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมในเรื่องของการสังเคราะห์แสง (photosynthesis activity) ของสิ่งมีชีวิตในน้ำ จึงจำเป็นต้องหาวิธีบำบัดน้ำทิ้งเหล่านี้ต้องผ่านกระบวนการบำบัดที่เหมาะสม โดยเฉพาะสีย้อมแคโทดิก (basic dyes) ซึ่งจัดเป็นสีย้อมที่เป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตเนื่องจากเป็น metal complex dye (Banat et al., 1996) เป็นสีย้อมที่นิยมใช้สำหรับการย้อมผ้าฝ้าย ผ้าสำลี และผ้าไหม ก็ทำให้เกิดผลกระทบที่เป็นอันตรายหลายประการ เช่น การเพิ่มขึ้นของการเต้นของหัวใจ (heart beat increase) อาเจียน หมดสติ ตัวเขียว (cyanosis) ดีซ่าน ภาวะแขนและขาเป็นอัมพาต (quadriplegia) และการตายเฉพาะส่วนของเนื้อเยื่อ (tissue necrosis) ของมนุษย์ ดังนั้นถ้ามีการปนเปื้อนในแหล่งน้ำจะก่อให้เกิดผลกระทบต่อสุขภาพ สิ่งแวดล้อม และระบบนิเวศน์ จึงจำเป็นต้องหาวิธีบำบัดน้ำทิ้งที่มีการปนเปื้อนของสีย้อมทั้งสองจะต้องผ่านการบำบัดอย่างเหมาะสมก่อนปลดปล่อยออกสู่แหล่งน้ำ

ในทางปฏิบัติมีวิธีการบำบัดน้ำทิ้งได้หลายวิธี ได้แก่ การบำบัดทางชีววิทยา (biological treatment) กระบวนการเมมเบรน (membrane processed) กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง (advanced oxidation processes) เทคนิคทางเคมีและเคมีไฟฟ้า (chemical and electrochemical techniques) และการดูดซับ (adsorption procedures) ในระหว่างวิธีการทั้งหมด เทคนิคการดูดซับโดยใช้ตัวดูดซับเป็นวิธีที่ได้รับความนิยมมากที่สุดวิธีหนึ่ง เนื่องจากถ้าสามารถออกแบบกระบวนการดูดซับได้เหมาะสมก็จะให้ประสิทธิภาพของการกำจัดสูง และมีต้นทุนต่ำ ตัวดูดซับที่ใช้อาจเป็นได้หลายชนิด ได้แก่ แร่ธาตุ สารอินทรีย์ แอกติเวตเต็ด คาร์บอน ซีโอไลต์ วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร พอลิเมอร์เรซิน เป็นต้น ถึงแม้จะมีตัวดูดซับหลายชนิดแต่ที่

นิยมใช้คือ ถ่านกัมมันต์ (activated carbon) ทั้งที่อยู่ในรูปเม็ด (granular) และผง (powder) อย่างไรก็ตาม การใช้ถ่านกัมมันต์ก็มีข้อจำกัด เนื่องจากโดยทั่วไปถ่านกัมมันต์ทั้งหมดที่มีจำหน่ายทางการค้าจะเป็นพวก microporous ที่มีพื้นที่ผิวมาก จึงให้ประสิทธิภาพในการดูดซับได้ดีกับโมเลกุลในสถานะแก๊ส ในขณะที่ถ้าสารปนเปื้อนในน้ำซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่และมีน้ำหนักโมเลกุลสูง การดูดซับบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์กลับให้ประสิทธิภาพต่ำมาก นอกจากนี้ยังมีราคาค่อนข้างสูงและสามารถใช้งานได้ดีกับสารมลพิษที่ไม่มีประจุ (nonionic pollutants) เท่านั้น อีกทั้งยังมีข้อจำกัดในเรื่องของการนำกลับมาใช้ใหม่ (regeneration) และการกำจัดทิ้ง (disposal) ภายหลังจากการใช้งานแล้วด้วย

กระบวนการบำบัดน้ำทิ้งที่ปนเปื้อนโลหะหนัก

การปลดปล่อยโลหะหนักออกสู่สิ่งแวดล้อมทั้งจากชุมชนอุตสาหกรรมและชุมชนเมืองกำลังเป็นปัญหาสำคัญทั่วโลก ปัจจุบันเมื่อประชากรเพิ่มมากขึ้นในขณะที่แหล่งน้ำที่ที่คุณภาพกลับมีจำนวนลดลงมาก จึงจำเป็นต้องคำนึงถึงรูปแบบการใช้จากแหล่งน้ำ มลพิษพวกโลหะหนักจะแตกต่างจากมลพิษพวกสารอินทรีย์ที่สามารถย่อยสลายได้โดยกระบวนการทางชีววิทยา (biological degradation) ในขณะที่โลหะหนักไม่สามารถย่อยสลายเพื่อเปลี่ยนเป็นสารใหม่ที่ไม่เป็นอันตราย (Yu, 2005) โลหะหลายชนิดสามารถอยู่ในรูปที่แตกต่างกันซึ่งมีความเป็นพิษแตกต่างกันด้วย

ทองแดง (copper) และสารประกอบของมันมีการใช้งานในอุตสาหกรรมหลายประเภทและเป็นแหล่งของมลพิษทองแดง การได้รับทองแดงอย่างต่อเนื่องจะทำให้เกิดการเสื่อมสภาพ (necrotic changes) ในตับและไต การระคายเคืองของเยื่อเมือก (mucosal irritation) และระบบทางเดินอาหาร (gastrointestinal irritation) และมะเร็งปอด (Rengaraj et al., 2007; Theophanides and Anastassopoulou, 2002) ตามมาตรฐานของน้ำดื่มจาก Safe Drinking Water Act อนุญาตให้มีทองแดงในน้ำดื่มได้ไม่เกิน 13 มิลลิกรัม/ลิตร (Johnson et al., 2002)

การปนเปื้อนโลหะหนักในของเสียที่เป็นของเหลวพบในอุตสาหกรรมหลายประเภท เช่น กระบวนการทำโลหะ การถลุงแร่ สีและเม็ดสี การฟอกหนัง อัลลอยด์ และแบตเตอรี่ (Kadirvelu et al., 2001) กระบวนการบำบัดแบบดั้งเดิมถูกนำมาใช้เพื่อกำจัดโลหะหนักที่เป็นพิษจากน้ำทิ้ง เช่น การกรองด้วยเมมเบรน (membrane filtration) การตกตะกอนทางเคมี (chemical precipitation) การแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) และการดูดซับ (adsorption) (Molinari et al., 2004; Manaham, 2000; Gode and Pehlivan, 2006; Hu et al., 2003) อย่างไรก็ตามมักพบว่าวิธีการเหล่านี้มีข้อจำกัดในเรื่องของค่าใช้จ่ายสูงและมีประสิทธิภาพต่ำเมื่ออยู่ในสภาวะที่มีความเข้มข้นของโลหะต่ำ โดยเฉพาะในช่วง 1-100 มิลลิกรัม/ลิตร (Babel and Kurniawan, 2003; Volesky, 2000) โดยเหตุผลดังกล่าวทำให้มีความพยายามที่จะใช้ตัวดูดซับที่มีราคาถูกสำหรับกำจัดโลหะหนักจากสารละลายน้ำ

กระบวนการดูดซับทางชีวภาพ (biosorption) เป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้เพื่อกำจัดโลหะหนักจากสารละลายน้ำในสิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะเมื่อตัวดูดซับมาจากสารลิกโนเซลลูโลส (Coelho et al., 2007) ทำให้แนวโน้มของงานวิจัยมุ่งไปสู่การหาเทคโนโลยีใหม่ในการกำจัดโลหะหนักจากน้ำทิ้งโดยอาศัยกระบวนการดูดซับชีวภาพที่เป็นการเข้ายึดเหนี่ยวของโลหะกับสารชีวภาพหลายชนิด กระบวนการดูดซับชีวภาพเป็นเทคนิครวดเร็วและเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ของโลหะหนักกับชีวมวล (biomass) เนื่องจากสารลิกโนเซลลูโลสมี

ประสิทธิภาพของการแลกเปลี่ยนไอออน (ion-exchange capacity) และมักมีลักษณะการดูดซับ (sorptive characteristics) ที่มาจากองค์ประกอบพอลิเมอร์และโครงสร้างของมัน พอลิเมอร์ประกอบด้วยเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส เพคติน ลิกนิน และโปรตีน (Lazlo and Dintzis, 1994) โดยทั่วไปแล้ววัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรมีความสามารถในการกำจัดโลหะหนักด้วยประสิทธิภาพแตกต่างกัน จึงจำเป็นต้องมีการพัฒนาเพื่อให้เป็นเทคโนโลยีที่สะอาดและราคาถูกในการบำบัดน้ำทิ้งให้มีโลหะหนักเหลือน้อยกว่า 1 มิลลิกรัม/ลิตร (Chong and Volesky, 1995)

มีรายงานการใช้วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรเป็นตัวดูดซับในกระบวนการดูดซับชีวภาพเพื่อกำจัดโลหะหนักในน้ำทิ้ง ได้แก่ tea waste and coffee, hazelnut straw, peanut hull, sawdusts, pinus bark bark, husk, Ponkan mandarin peels, modified cellulosic materials, corncobs, apple wastes, wool fibers, tea leaves, banana and orange peels, sugarcane bagasse, papaya wood, maize leaf, leaf powder, grape stalk wastes และวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรอื่น ๆ (Cimino et al., 2000; Ajmal et al., 1998; Johnson et al., 2002; Vazquez et al., 1994; Seki et al., 1997; Babarinde, 2002; Pavan et al., 2006; Acemioglu and Alma, 2001; Hawthorne-Costa et al., 1995; Maranon and Sastre, 1991; Balkose and Baltacioglu, 1992; Tee and Khan, 1988; Annadurai et al., 2002; Khan et al., 2001; Saeed et al., 2005; Babarinde et al., 2006; Hanafiah et al., 2007; Villaescusa et al., 2004; Marshall and Champagne, 1995; Pehlivan et al., 2006)

การใช้วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรเป็นตัวดูดซับ

วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรมีมูลค่าทางเศรษฐศาสตร์ และมีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม (eco-friendly) เนื่องจากมีองค์ประกอบทางเคมีที่เป็นเอกลักษณ์ (unique chemical composition) มีปริมาณมาก เป็นทรัพยากรหมุนเวียน (renewable) และมีราคาถูก ปัจจุบันเมื่อทิศทางการเทคโนโลยีสะอาดเข้ามามีบทบาททางสิ่งแวดล้อมมากขึ้น ทำให้มีความพยายามที่จะพัฒนาตัวดูดซับสำหรับบำบัดน้ำทิ้งจากพอลิเมอร์ธรรมชาติที่มีราคาถูก มีประสิทธิภาพสูงและย่อยสลายได้ เพื่อลดปัญหาที่อาจเกิดขึ้นภายหลังการใช้งาน จึงทำให้มีแนวโน้มที่จะใช้วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรเป็นอีกหนึ่งทางเลือกของการประยุกต์ใช้ในการบำบัดน้ำทิ้งที่ปนเปื้อนสีย้อมและโลหะหนัก (Crini, 2006; Gupta and Ali, 2008; Gupta and Suhas, 2009; Khan et al., 2008; Sud et al., 2008; Wan Ngah and Hanafiah, 2008)

มีรายงานมากมายถึงการใช้วัสดุเหลือทิ้งจากพืชโดยไม่ผ่านการจัดการเบื้องต้นเป็นตัวดูดซับสำหรับบำบัดน้ำทิ้ง เช่น แกลบจากข้าว (rice husk) ฟางข้าวสาลี แกลบธัญพืช (cereal chaff) แกลบจากข้าวสาลี (wheat husk) เปลือกถั่วลิสง (peanut hull) เปลือกถั่วเหลือง (soybean hull) เปลือกถั่วเฮเซล (hazelnut shells) sugar beet pulp, e-oiled soya คาร์บอนจากไม้และ fallen leaf เป็นต้น สำหรับกำจัดไอออนโลหะและสีย้อมจากสารละลาย (Ahluwalia and Goyal, 2007; Cimino et al., 2000; Dang et al., 2009; Gupta et al., 2006; 2007; Han et al., 2005; 2006a,b; 2008a,b; 2009; Krishnani et al., 2008; Sud et al., 2008; Tarley and Zezzi Arruda, 2004; Daniel et al., 2007; Wu et al., 2009)

การใช้วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรเป็นตัวดูดซับสำหรับการบำบัดน้ำทิ้งมีข้อดีหลายประการ ได้แก่ เป็นเทคนิคที่ง่าย ต้องการกระบวนการไม่มาก และมีค่าใช้จ่ายต่ำ อีกทั้งยังมีข้อได้เปรียบเหนือการใช้เรซินทางการค้า (commercial resins) และถ่านกัมมันต์ (activated carbon) คือมีราคาถูกกว่า ย่อยสลายได้ และมาจากแหล่งทรัพยากรหมุนเวียน (Han et al., 2010) อย่างไรก็ตามการประยุกต์ใช้วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรที่ไม่ผ่านการจัดการก็มีข้อจำกัดหลายประการ เช่น มีค่าประสิทธิภาพของการดูดซับต่ำ มีค่า COD (chemical oxygen demand), BOD (biological oxygen demand) และ TOC (total organic carbon) สูง จากการปลดปล่อยสารประกอบอินทรีย์ที่ละลายได้ที่เป็นองค์ประกอบของพืชออกมา (Wan et al., 2008) ดังนั้นจึงจำเป็นอย่างยิ่งต้องมีการดัดแปลงหรือจัดการก่อนนำมาใช้เป็นตัวดูดซับ นอกจากนี้กระบวนการดัดแปลงของวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรจะช่วยทำให้มีโครงสร้างที่ทนทาน (durability) เพิ่มประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออน และเพิ่มมูลค่าให้กับวัสดุเหลือทิ้ง (O'Connell et al., 2008; Vaughan et al., 2001)

วิธีการจัดการเบื้องต้น (pretreatment method) ของวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรมีการดัดแปลงโดยใช้สารเคมีที่แตกต่างกัน เช่น การใช้สารละลายเบส (โซเดียมไฮดรอกไซด์) แร่ธาตุ (mineral) และสารละลายกรดอินทรีย์ (กรดไฮโดรคลอริก กรดฟอสฟอริก กรดทาร์ทริก กรดซิตริก กรดไทโอไกลคอลลิก (thioglycollic acid)) สารประกอบอินทรีย์ (เอทิลีนไดเอมีน ฟอรัมาลดีไฮด์) เป็นต้น โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อกำจัดสารประกอบอินทรีย์ที่ละลายน้ำได้ สีของสารละลายน้ำ และเพิ่มประสิทธิภาพของการดูดซับไอออนโลหะและสีย้อม (Gong et al., 2008a,b,c; Gurgel et al., 2008; Marshall et al., 1999; Ong et al., 2007; Saeiban et al., 2008; Vaughan et al., 2001; Wong et al., 2003; Dang et al., 2009; Doan et al., 2008; Robinson et al., 2002; Aksu and Isoglu, 2007; Wang and Ariyanto, 2007; Wu et al., 2009; Han et al., 2010)

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

การเตรียมตัวดูดซับฟางข้าวตัดแปลง (modified rice straw adsorbent)

ฟางข้าวที่ใช้ในการทดลองได้จากการเก็บรวบรวมจากนาข้าวในเขตจังหวัดพิษณุโลก เป็นพันธุ์ข้าวหอมมะลิ หลังจากขนส่งมาที่ห้องปฏิบัติการตัดเป็นชิ้นยาวประมาณ 10 ซม. ล้างด้วยน้ำเพื่อกำจัดดินและสิ่งปนเปื้อน นำมาอบที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำมาบดและร่อนเพื่อให้ได้ขนาดในช่วง 20-40 mesh เพื่อนำมาใช้ในปฏิกิริยาเพื่อเตรียมตัวดูดซับฟางข้าวตัดแปลงต่อไป

ตัวดูดซับฟางข้าวเตรียมได้โดยอาศัยปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ความร้อน (thermochemical modification) โดยตัดแปลงมาจากวิธีการของ Vaughan et al. (2001) โดยการนำฟางข้าวที่ผ่านการบดและอบแห้งแล้วมาผสมกับ 0.5 M กรดออกซาลิก (oxalic acid) ในอัตราส่วน 1:24 (ฟางข้าว : กรดออกซาลิก) และกวนให้เข้ากันเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 50°C หลังจากนั้นกรองแล้วลงในภาตอลูมิเนียมและอบต่อที่อุณหภูมิเป็น 120 °C อีก 90 นาที เพื่อให้เกิดปฏิกิริยา thermochemical esterification ระหว่างฟางข้าวกับกรดออกซาลิกอย่างสมบูรณ์ หลังจากทำให้เย็น นำฟางข้าวที่ผ่านการตัดแปลงมาล้างด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่งสารละลายที่ได้เมื่อนำมาหยดด้วยสารละลาย 0.1 M CaCl_2 ไม่ขุ่น กรองและนำมาผสมในสารละลาย 0.1 M NaOH ในสัดส่วนที่เหมาะสม และกวนให้เข้ากันเป็นเวลา 60 นาที ตามด้วยล้างด้วยน้ำกลั่นจนกว่าจะกำจัด NaOH ที่หลงเหลือหมด จากนั้นจึงนำไปอบที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเก็บตัวดูดซับฟางข้าวตัดแปลงที่ได้ในโถดูดความชื้นจนกว่าจะนำมาใช้ต่อไป

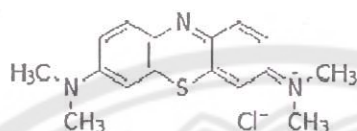
การวิเคราะห์ลักษณะพิเศษ (characterization) ของตัวดูดซับฟางข้าวตัดแปลง

IR สเปกตรัม (Infrared spectra) ของฟางข้าวก่อนและหลังการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันถูกนำมาตรวจวิเคราะห์ด้วย Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (Perkin Elmer Spectrum GX) เพื่อแสดงถึงหมู่ฟังก์ชัน (functional groups) บนพื้นผิวของฟางข้าวก่อนและหลังการเกิดเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยเตรียมตัวอย่างด้วยวิธี KBr pellet

ลักษณะทางสัณฐานวิทยา (morphology) ของฟางข้าวก่อนและหลังการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ตรวจวัดด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy; SEM) โดยตรวจวัดพื้นผิว (surface) ของฟางข้าวด้วย Leo 1455 Vp scanning electron microscope ด้วยการพ่นติดลงบน stub จากนั้นจึงฉาบด้วยทองคำโดยใช้ Sputter coating Sc-7620 ที่ความหนา 50 นาโนเมตร และตรวจวัดที่ acceleration voltage 10 kV

การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับสีของฟางข้าวตัดแปลง

ในงานวิจัยนี้ใช้เมทิลีนบลู (methylene blue; MB) ซึ่งมีชื่อตามระบบ IUPAC คือ 3,7-bis (Dimethylamino) phenothiazin-5-ium chloride เป็นแม่แบบ (model) ของสีย้อมแคทไออนิก (cationic dyes) (FW = 319.85, λ_{\max} = 665 nm) มีสูตรทางเคมีดังนี้



วิธีการเตรียมสารละลาย MB เพื่อใช้ทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับของฟางข้าวตัดแปลง ทำได้โดยเตรียม stock solution ที่ความเข้มข้น 500 มิลลิกรัม/ลิตร และสารละลายที่ใช้ในการทดลองได้มากจากการเจือจางสารละลาย stock solution ในสัดส่วนที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมสารละลาย MB ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นแตกต่างกัน

การทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับสีของตัวดูดซับฟางข้าวตัดแปลงทำการทดลองแบบกะ (batch equilibrium procedure) โดยดัดแปลงมาจากวิธีการของ Dragan and Apopei (2011) โดยเขย่าสารละลายด้วย rotary shaker ที่ 150 rpm และอุณหภูมิห้อง ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) ให้สารละลาย MB ปริมาตร 10.0 มล. ที่มีความเข้มข้นและ pH เริ่มต้นแตกต่างกันในช่วงที่ศึกษา (กำหนด สำหรับการศึกษาค่าผลของ pH ของสารละลายเมทิลีนบลูต่อประสิทธิภาพการดูดซับด้วยฟางข้าวตัดแปลง จะใช้สารละลายเมทิลีนบลูที่มีค่าพีเอชเริ่มต้น 3-11) บรรจุใน vial tube ขนาด 30 มล. โดยทำการปรับ pH เริ่มต้นของสารละลายสีด้วย 0.1 M HNO_3 หรือ 0.1 M NaOH เติมตัวดูดซับที่มีน้ำหนักแน่นอนในสัดส่วน mass loading 2 กรัม/ลิตร เก็บตัวอย่างทุกช่วงเวลาตามที่กำหนด โดยแยกสารละลายออกจากตัวดูดซับด้วยการปั่นเหวี่ยง (centrifugation) จากนั้นนำสารละลายสีไปตรวจวัดความเข้มข้นที่เหลือหลังถูกดูดซับด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy ที่ความยาวคลื่น 665 นาโนเมตร เพื่อนำมาคำนวณและรายงานผลในรูปของประสิทธิภาพของการดูดซับ (% MB adsorption) ที่สภาวะตามกำหนด

การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับไอออนทองแดงของฟางข้าวตัดแปลง

เตรียมสารละลาย Cu^{2+} เป็น stock solution โดยละลาย $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ในน้ำที่ปราศจากไอออน (deionized water) ที่ซึ่งน้ำหนักแน่นอนในสารละลายน้ำให้มีความเข้มข้น 1000 ppm จากนั้นจึงเตรียมสารละลาย Cu^{2+} ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นตามกำหนดโดยการเจือจางจากสารละลายดังกล่าว และปรับ pH เป็น 5.0 โดยใช้สารละลาย 0.1 M HNO_3 หรือ 0.1 M NaOH สำหรับการศึกษาค่าผลของ pH ของสารละลาย Cu^{2+} ต่อประสิทธิภาพการดูดซับไอออนทองแดงด้วยฟางข้าวตัดแปลง จะใช้สารละลาย Cu^{2+} ที่มีพีเอชเริ่มต้น 2-6

การทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับไอออน Cu^{2+} ด้วยตัวดูดซับฟางข้าวตัดแปลงทำได้โดยดัดแปลงจากวิธีการของ Han et al. (2010) สำหรับการศึกษากลศาสตร์ของการดูดซับ จะบรรจุสารละลาย Cu^{2+} ความเข้มข้น 1 mM ปริมาตร 10.0 มล. ใน vial tube ที่มีตัวดูดซับ โดยใช้ mass loading เท่ากับ 2 กรัม/

ลิตร เขย่าที่ความเร็วรอบ 150 rpm ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นจึงเก็บตัวอย่างเพื่อนำไปวิเคราะห์หาปริมาณ Cu^{2+} ที่หลงเหลือในสารละลายหลังจากถูกดูดซับที่เวลาตามกำหนดหรือเมื่อถึงสมดุล (ตรวจวัดจากการที่ความเข้มข้นของ Cu^{2+} ในสารละลายไม่เปลี่ยนแปลง) ด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโทรสโกปี (atomic absorption spectroscopy) ที่ความยาวคลื่น 234.8 นาโนเมตร

ข้อมูลที่ได้จะนำมาคำนวณเพื่อหาสมดุลของการดูดซับโลหะ (equilibrium metal adsorptive quantity) โดยใช้สมการดังนี้

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m}$$

เมื่อ q_e = the equilibrium uptake value เป็นปริมาณของ Cu^{2+} ที่ถูกดูดซับบนตัวดูดซับในหน่วย mmole/g; V = ปริมาตรของสารละลายตัวอย่างในหน่วย l; C_0 = ความเข้มข้นของสารละลาย Cu^{2+} เริ่มต้นในหน่วย mmol/l; C_e = ความเข้มข้นของสารละลาย Cu^{2+} เมื่อตัวดูดซับเข้าสู่สมดุล และ m = น้ำหนักแห้งของตัวดูดซับฟางข้าวตัดแปลงในหน่วย g

การวิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติ

การวางแผนการวิจัยเป็นแบบ completely randomized design (CRD) โดยทำการทดลองทำ 3 ซ้ำ/ทรีตเมนต์ ในทุกช่วงเวลาเก็บตัวอย่าง และรายงานผลเป็นค่าเฉลี่ย (mean) และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation) ของแต่ละชุดข้อมูล ทุกการทดลองใช้สารเคมีที่มีความบริสุทธิ์สูง (Analytical grade) วิเคราะห์ข้อมูลด้วยวิธีการแปรปรวนทางเดียว (One way analysis of variance) โดยใช้โปรแกรม SPSS กรณีที่ผลทดสอบทางสถิติพบนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่นที่ร้อยละ 95 จะใช้การเปรียบเทียบความแตกต่างรายคู่ด้วยวิธี Duncan's New Multiple Range Test (DMRT) เพื่อวิเคราะห์ความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญของค่าเฉลี่ยของแต่ละสภาวะการทดลอง สำหรับข้อมูลที่มีความสำคัญจะทำการทดลองซ้ำเพื่อยืนยันผลการทดลองที่ได้

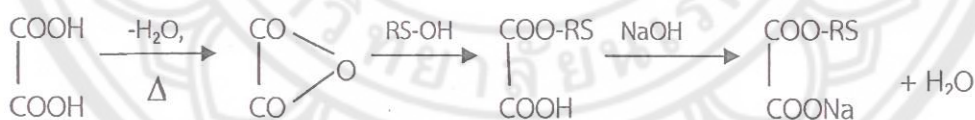
บทที่ 4

ผลและวิจารณ์ผลการวิจัย

การเตรียมและการศึกษาลักษณะของตัวดูดซับฟางข้าวดัดแปลง

วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรมีปริมาณสูง มูลค่าต่ำ และเป็นสารชีวภาพในกลุ่มลิกโนเซลลูโลสที่มีการนำไปใช้งานไม่มากนัก มีองค์ประกอบหลักเป็นเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน (Park et al., 2006) อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพการดูดซับของวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรมักมีค่าต่ำ ดังนั้นโดยทั่วไปจึงต้องมีการบวนการดัดแปลงทางเคมี (chemical modification) เพื่อปรับปรุงการดูดซับและประสิทธิภาพการแลกเปลี่ยนแคตไอออน (cation exchange capacity) ของวัสดุเหลือทิ้ง (Wong et al., 2003; Wing, 1996; Marshall et al., 1999; Wartelle and Marshall, 2000; Zhu et al., 2008) ในงานวิจัยนี้ดัดแปลงฟางข้าวโดยใช้กรดออกซาลิก ซึ่งเป็นสารที่มีการใช้งานทางอาหาร ฟางข้าวเป็นวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรในกลุ่มลิกโนเซลลูโลสที่มีปริมาณมาก ราคาถูก และเป็นแหล่งทรัพยากรหมุนเวียน แต่มีการใช้งานไม่มากนัก ส่วนใหญ่มักถูกทิ้งหรือถูกกำจัดโดยการเผาไหม้ ซึ่งเป็นการสูญเสียทรัพยากรและก่อให้เกิดมลภาวะทางสิ่งแวดล้อม ดังนั้นการศึกษาการใช้ประโยชน์จากฟางข้าวจึงนอกจากจะเป็นการเพิ่มมูลค่าแล้วยังเป็นประโยชน์ต่อมนุษยชาติด้วย (social benefit to mankind)

การเตรียมฟางข้าวดัดแปลงโดยการเติมหมู่คาร์บอกซิลจากกรดออกซาลิกที่พื้นผิวของฟางข้าวสามารถเตรียมได้ง่าย ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยสมการดังนี้



เมื่อ RS = native rice straw

จากสมการจะเห็นได้ว่า ในขั้นตอนแรกกรดออกซาลิกจะถูกกำจัดน้ำ (dehydrate) เมื่อได้รับความร้อนให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบแอนไฮไดรด์ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา (reactive anhydride) ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลที่อยู่บนพื้นผิวของฟางข้าวเกิดเป็นพันธะเอสเทอร์ (ester linkage) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสามารถยืนยันการเติมหมู่คาร์บอกซิลลงบนพื้นผิวฟางข้าวโดยอาศัยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี การเติมหมู่คาร์บอกซิลอิสระของกรดออกซาลิกลงบนเซลลูโลสที่พื้นผิวของฟางข้าว ทำให้ประจุลบบนฟางข้าวเพิ่มขึ้น ดังนั้นจึงทำให้มีโอกาส/ความชอบของการยึดเหนี่ยวสารปนเปื้อนที่เป็นแคตไอออนิกเพิ่มขึ้น (Marshall et al., 1999; Wartelle et al., 2000; Vaughan et al., 2001; Gong et al., 2001; Zhu et al., 2008)

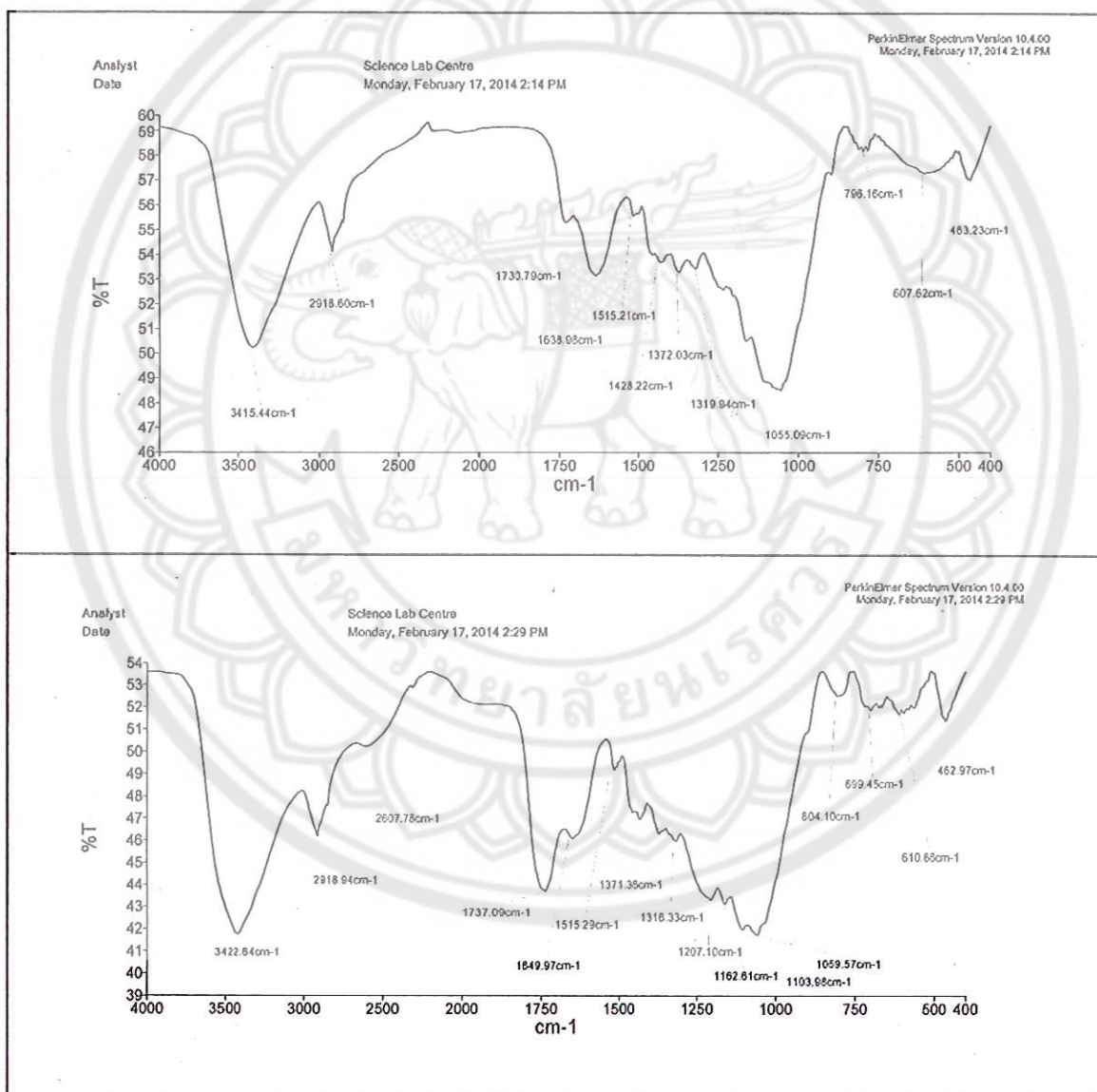
เทคนิค FTIR เป็นเครื่องมือที่สำคัญที่ใช้พิสูจน์เอกลักษณ์ (identify) หมู่ฟังก์ชัน (functional group) ของตัวดูดซับฟางข้าวตัดแปลงที่สามารถดูดซับสีย้อมและไอออนโลหะดังแสดงให้เห็นในรูปที่ 1 ซึ่งให้สเปกตรามีพีคจำนวนมากแสดงถึงธรรมชาติที่ซับซ้อนของฟางข้าว โดยพีคกว้างที่ตำแหน่ง 3422 cm^{-1} แสดงถึงหมู่ไฮดรอกซิลที่ถูกยึดเหนี่ยวบนพื้นผิวของฟางข้าว พีคนี้มาจากการเกิดการสั่น (vibration) ของหมู่ไซลันอล (xylanol group) ซึ่งมีหมู่ไฮดรอกซิลที่ยึดเหนี่ยวกับเซลลูโลสและลิกนิน และโมเลกุลน้ำจะถูกดูดซับบนพื้นผิวของฟางข้าว

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบอินฟราเรดสเปกตรัมของฟางข้าวก่อนและหลังการตัดแปลงด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้กรดออกซาลิก พบว่าเมื่อเปรียบเทียบสเปกตรัมของฟางข้าวทั้งสอง จะเห็นพีคแสดงการดูดกลืนแสงแบบยืด (stretching absorption band) ของหมู่คาร์บอกซิล ($\text{C}=\text{O}$) ที่ตำแหน่ง 1737 cm^{-1} บน IR spectrum ของฟางข้าวตัดแปลง (modified rice straw) (Tarley and Arruda, 2004) ซึ่งมีความเข้มพีคเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับฟางข้าววัตถุดิบ เป็นการยืนยันว่าฟางข้าวถูกตัดแปลงด้วยการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยกรดออกซาลิก นั่นคือมีหมู่คาร์บอกซิลถูกยึดเหนี่ยวที่พื้นผิวของฟางข้าวตัดแปลงมากกว่าฟางข้าววัตถุดิบ ทั้งนี้เนื่องจากความเข้มของพีคเป็นฟังก์ชันกับการเปลี่ยนแปลงของค่า electric dipole moment และจำนวนพันธะทั้งหมดในสารตัวอย่าง (Krishnani et al., 2008) อย่างไรก็ตามพบการเคลื่อนตำแหน่ง (shift) ของพีคบางตำแหน่งเล็กน้อยหลังจากเกิดปฏิกิริยา

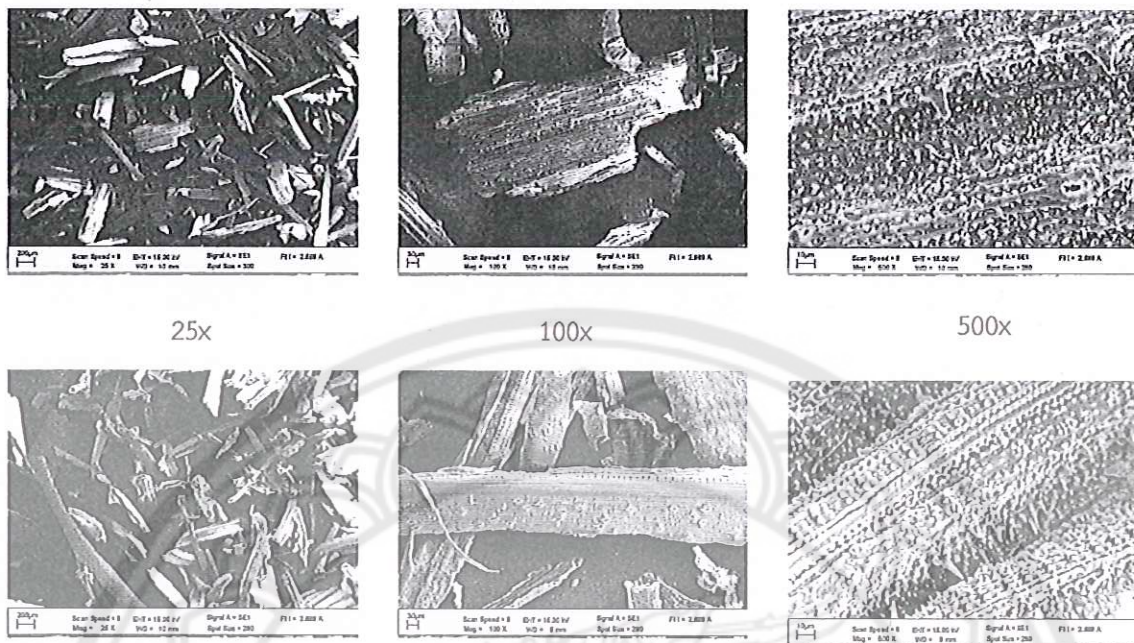
ดังนั้นจาก FTIR สเปกตรัมของฟางข้าวตัดแปลงและฟางข้าววัตถุดิบต่างก็มีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลและไฮดรอกซิลจำนวนมาก โดยหมู่ฟังก์ชันนี้จะทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน (proton donor) โดยหมู่คาร์บอกซิลและไฮดรอกซิลที่ถูกกำจัดโปรตอน (deprotonated hydroxyl and carboxyl groups) จะเข้ายึดเหนี่ยวกับไอออนโลหะและสีย้อมที่มีประจุบวก (cationic dyes) อีกทั้งจากลักษณะของฟางข้าวตัดแปลงที่มีพื้นผิวขรุขระ (rough surface) และหมู่ฟังก์ชันที่มีประจุลบบนพื้นผิว จึงทำให้ฟางข้าวตัดแปลงมีประโยชน์ต่อการดูดซับไอออนโลหะและสีย้อมแคทไอออนจากสารละลายน้ำ

เมื่อศึกษามอร์โฟโลยี (morphology) ของฟางข้าวก่อนและหลังผ่านกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชัน พบว่าถึงแม้ว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยกรดออกซาลิกจะไม่มีผลทำให้เกิดความเสียหาย/การเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างฟางข้าวอย่างรุนแรง แต่ก็พบผลกระทบต่อความหนาแน่นของโครงสร้างพื้นผิว ดังจะเห็นได้จากรูปที่ 2 มอร์โฟโลยีของตัวดูดซับมีผลต่อการดูดซับสีย้อมและไอออนโลหะ และเนื่องจากฟางข้าวมีพื้นผิวที่ไม่เป็นระเบียบ (irregular surface) จึงอาจเป็นปัจจัยหนึ่งที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับ โดยสีย้อมและไอออนของโลหะสามารถถูกดูดซับได้ที่ส่วนที่แตกต่างกันของฟางข้าว นอกจากนั้นจะเห็นได้ว่าพื้นผิวของฟางข้าวตัดแปลงมีลักษณะหยาบ (rough) มากกว่าฟางข้าววัตถุดิบ ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าฟางข้าวตัดแปลงมีรายละเอียดทางสัณฐานวิทยา (morphological profile) ที่เพียงพอสำหรับดูดซับ/เหนี่ยวรั้งสีย้อมแคทไอออนิกและไอออนโลหะไว้ได้ (Tarley and Arruda, 2004) โดยประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมแคทไอออนิกของฟางข้าวตัดแปลงนอกจากจะเป็นผลมาจากหมู่คาร์บอกซิลที่ถูกเชื่อมต่อบนพื้นผิวของฟางข้าวยึดเหนี่ยวกับสีย้อมแล้ว ยังอาจเป็นผลมาจากพื้นผิวหยาบหรือความพรุนที่มากขึ้นที่ทำให้สามารถดูดซับสีย้อมหรือไอออนของโลหะบนพื้นผิวได้ดีขึ้นด้วย

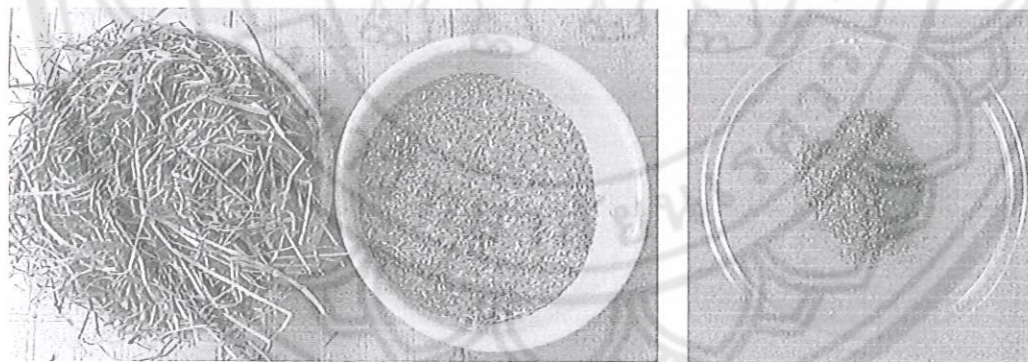
โดยทั่วไปกระบวนการดูดซับถูกควบคุมโดยการถ่ายโอนมวลจากภายนอก (external mass transfer) ในช่วงแรกของการดูดซับ และเป็นแบบการแพร่ผ่าน (diffusion) . ในช่วงหลัง โดยช่วงใกล้สมดุลจะมีการเปลี่ยนแปลงของสีย้อม/ไอออนโลหะที่ถูกดูดซับอย่างช้า ๆ เนื่องมาจากการแพร่ผ่านของโมเลกุลสีย้อมเข้าไปที่ตำแหน่ง adsorbing site ในรูพรุน (micropore) นั้นเอง ดังนั้นถ้าฟางข้าวตัดแปลงมีปริมาตรของรูพรุนสูง ก็จะมีพื้นที่ผิวที่มีตำแหน่งยึดเหนี่ยว (binding site) ของสีย้อม/ไอออนโลหะมากขึ้นด้วย (Asgher and Bhatti, 2012) อย่างไรก็ตามไม่พบการเปลี่ยนแปลงจากลักษณะที่ปรากฏของฟางข้าว และฟางข้าวตัดแปลง (รูปที่ 3) อย่างชัดเจน มีเพียงฟางข้าวตัดแปลงมีสีเข้มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับฟางข้าว



รูปที่ 1 สเปกตรานในช่วงอินฟราเรด (IR spectra) ของ (บน) ฟางข้าววัตถุดิบ (crude rice straw) และ (ล่าง) ฟางข้าวตัดแปลง (OA-modified rice straw)



รูปที่ 2 scanning electron micrograph ของฟางข้าว (บน) ก่อน และ (ล่าง) หลัง ผ่านกระบวนการดัดแปลงด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยกรดออกซาลิก



รูปที่ 3 ลักษณะที่ปรากฏของ (ซ้าย) ฟางข้าววัตถุดิบ (ขวา) ฟางข้าวดัดแปลง

ประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูของฟางข้าวตัดแปลง

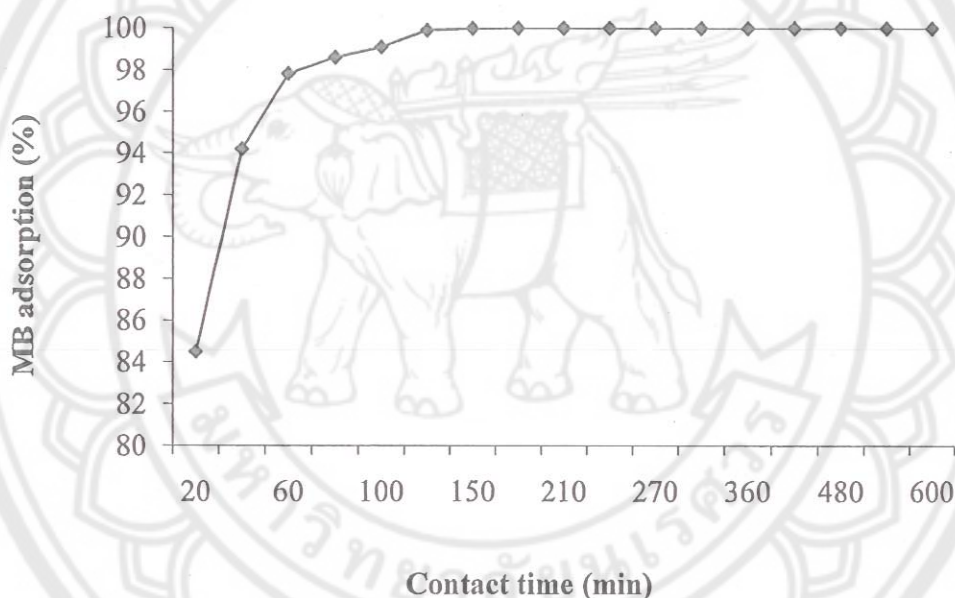
น้ำทิ้งที่ปนเปื้อนสีย้อมถึงแม้จะอยู่ในระดับความเข้มข้นต่ำ (มก./ลิตร) ก็เป็นปัญหาที่สำคัญทางสิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะปัจจุบันมีความเข้มงวดของมาตรฐานนานาชาติ (international standards) ทางสิ่งแวดล้อมกำกับ ทำให้มีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องบำบัดน้ำทิ้งเหล่านี้ก่อนปลดปล่อยสู่สิ่งแวดล้อม อย่างไรก็ตาม การบำบัดโดยอาศัยกระบวนการทางชีวภาพ (biological methods) เช่น เทคนิคการย่อยสลายทางชีวภาพ (biodegradation) โดยอาศัยกระบวนการบำบัดทางชีวภาพแบบดั้งเดิม (conventional biological wastewater treatment processes) ไม่ประสบผลสำเร็จมากนัก เนื่องจากให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมได้ต่ำ (Ciardelli and Ranieri, 2001) ในขณะที่การบำบัดโดยอาศัยกระบวนการทางเคมี (chemical treatment processes) เช่น การใช้โอโซน (ozonation) และคลอรีน (chlorination) มีประสิทธิภาพดีกว่า (Issac, 1996; Tang and Huren, 1995) แต่ก็มีค่าใช้จ่ายสูง ส่วนเทคนิคอื่นเช่น การตกตะกอน การแลกเปลี่ยนไอออน การสกัดด้วยตัวทำละลาย ล้วนแต่มีขีดจำกัดในระดับหนึ่งทั้งสิ้น

เทคโนโลยีการดูดซับ (adsorption technology) บนซัพพอร์ต (support) นับว่าเป็นเทคนิคหนึ่งที่ได้รับการยอมรับสำหรับกำจัดสีย้อมสังเคราะห์จากน้ำทิ้ง เนื่องจากมีการลงทุนต่ำ (negligible one-time investment) การแยกทำได้ง่าย (separation-easy) และสะดวกต่อการใช้งาน (use-conveniently) (Asher and Bhatti, 2012) โดยทั่วไปมักนิยมใช้ถ่านกัมมันต์ (activated carbon) เป็นตัวดูดซับ แต่มีข้อจำกัดในเรื่องของการแยกออกหลังใช้งานและการนำกลับมาใช้ใหม่ (Jiuhui, 2008) อีกทั้งถึงแม้ถ่านกัมมันต์จะเป็นตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพสูงแต่ก็มีราคาแพงเกินกว่าจะนำมาใช้ในกระบวนการบำบัดน้ำทิ้งที่ปนเปื้อนสีย้อม โดยเฉพาะในขนาดสเกลใหญ่ (Chatterjee et al., 2011)

มลภาวะที่เกิดจากการปนเปื้อนสีย้อมแคทไอออนิก (cationic dyes) กำลังเป็นปัญหาทางสิ่งแวดล้อมที่สำคัญประการหนึ่ง สีย้อมมีการใช้งานมากในหลากหลายอุตสาหกรรมเพื่อย้อมสีผลิตภัณฑ์ โดยเฉพาะในอุตสาหกรรมสิ่งทอ กระดาษ และเครื่องสำอาง ประมาณการกันว่ามีสีย้อมถึง 15% ที่สูญเสียในระหว่างกระบวนการย้อมสีที่ถูกปนเปื้อนในน้ำทิ้ง (Zollinger, 1987) โดยทั่วไปสีย้อมแคทไอออนิกจะมีความเป็นพิษมากกว่าสีย้อมแอนไอออนิก (anionic dyes) เนื่องจากสีย้อมประเภทนี้สามารถเกิดการกระทำกับประจุลบบนเซลล์เมมเบรนได้ง่าย จึงสามารถเข้าสู่ภายในเซลล์และเกิดการทำให้เข้มข้นขึ้น (concentrate) ที่ไซโตพลาสซึม (cytoplasm) (Hao and Kim, 2000)

ในงานวิจัยนี้เลือกใช้สีย้อมเมทิลีนบลู (methylene blue; MB) เป็นแบบจำลองของสีย้อมแคทไอออนิก สำหรับศึกษาประสิทธิภาพในการดูดซับของฟางข้าวตัดแปลง ทั้งนี้เนื่องจากเมทิลีนบลูเป็นสีย้อมในกลุ่มไทอาซีน (thiazine dye) ที่มีโครงสร้างประกอบด้วยโมเลกุลอะโรมาติก (aromatic molecule) และมีการใช้งานในอุตสาหกรรมหลากหลาย (Rafatullah et al., 2010) โดยเฉพาะในผลิตภัณฑ์กระดาษสี ยาย้อมผมแบบชั่วคราว ผ้าฝ้ายและไม้ย้อมสี เป็นต้น ถึงแม้ว่าเมทิลีนบลูจะไม่นับเป็นสารที่เป็นอันตรายอย่างเฉียบพลัน (strongly hazardous) แต่ก็มีผลอันตรายต่อมนุษย์ เช่น ทำให้การเดินของหัวใจเพิ่มขึ้น ตัวเขียว (cyanosis) ดีซ่าน (jaundice) และเนื้อร้าย (tissue necrosis) (Paulino et al., 2006)

สารละลายเมทิลีนบลูในน้ำมีสีฟ้าน้ำเงิน หลังจากเติมฟางข้าวตัดแปลงลงในสารละลาย และให้ตัวดูดซับสัมผัสกับสีย้อมแคทไออนิกตามระยะเวลาที่กำหนด จะได้รูปแบบการดูดซับ MB ของฟางข้าวตัดแปลงดังแสดงในรูปที่ 4 จะเห็นได้ว่าการดูดซับจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงแรก จากนั้นอัตราการดูดซับจะลดลง และเข้าสู่สมดุลในช่วงเวลาประมาณ 120 นาที ซึ่งอาจอธิบายกลไกการดูดซับ MB ของฟางข้าวตัดแปลงได้ว่า ในช่วงแรก MB จะถูกดูดซับที่พื้นที่ผิวด้านนอกของฟางข้าวตัดแปลง โดยอาศัยแรงกระทำที่เกิดจากหมู่คาร์บอกซิลของกรดออกซาลิกที่ยึดเหนี่ยวบนพื้นผิวของฟางข้าวตัดแปลง และเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น MB จะถูกแพร่ผ่าน (diffuse) เข้าไปภายในโครงสร้างที่เป็นรูพรุนของฟางข้าวตัดแปลงอย่างช้า ๆ อย่างไรก็ตามการสะสมของ MB ที่พื้นผิวจะเป็นตัวกีดขวางการแพร่ผ่านของฟางข้าวตัดแปลงสู่ภายใน (Zhou et al., 2013) โดยประสิทธิภาพของการดูดซับ MB ขึ้นกับปัจจัยหลายอย่าง ได้แก่ พีเอชเริ่มต้นของสารละลาย MB ปริมาณตัวดูดซับ ความเข้มข้นเริ่มต้นของ MB เป็นต้น ซึ่งจะกล่าวถึงรายละเอียดถัดไป



รูปที่ 4 ประสิทธิภาพการดูดซับ (adsorption capacity) MB ของฟางข้าวตัดแปลง (MB concentration 250 mg/l; adsorbent dose 2 g/l; pH 7.0)

ดังนั้นสามารถสรุปประสิทธิภาพการดูดซับเมทิลีนบลูของฟางข้าวตัดแปลงได้ว่า ในสภาวะการดูดซับเมทิลีนบลูของฟางข้าวตัดแปลงเมื่อใช้สารละลายเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้น 250 มิลลิกรัม/ลิตร ที่พีเอช 7.0 ปริมาณตัวดูดซับ 2 กรัม/ลิตร และให้ตัวดูดซับสัมผัสกับสีย้อมเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะสามารถดูดซับสีย้อมได้ 124.86 มิลลิกรัมเมทิลีนบลู/กรัมของฟางข้าวตัดแปลง นั่นคือสามารถกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูในสารละลายน้ำได้อย่างสมบูรณ์มากถึง 99.89%

จลนศาสตร์ของการดูดซับ MB ของฟางข้าวตัดแปลง

เมื่อต้องการอธิบายประสิทธิภาพการดูดซับสีของฟางข้าวตัดแปลง ในงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับ โดยเลือกทดสอบทั้งแบบจำลองจลศาสตร์แบบ pseudo-first-order และ pseudo-second-order ในเบื้องต้นพบว่าไม่สามารถใช้แบบจำลองจลศาสตร์แบบ pseudo-first-order อธิบายการดูดซับในการทดลองนี้ได้อย่างสิ้นเชิง

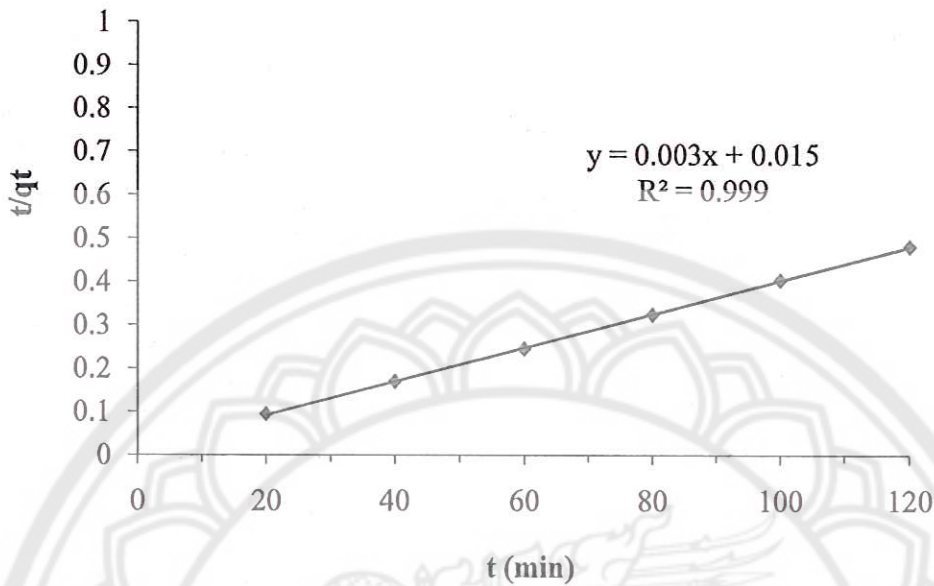
สำหรับแบบจำลองจลศาสตร์แบบ pseudo-second-order เมื่อถูกนำมาใช้เพื่ออธิบายกลไกการดูดซับ MB ของฟางข้าวตัดแปลงในช่วง 120 นาทีแรก โดยเป็นไปตามสมการดังนี้

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2$$

เมื่อ q_e (mg/g) เป็นประสิทธิภาพของการดูดซับ (adsorption capacity) ของฟางข้าวตัดแปลงที่สภาวะสมดุล และ K_2 (min^{-1}) เป็นค่าคงที่อัตรา (rate constant) เมื่อนำสมการนี้มาอินทิเกรตที่สภาวะขอบเขต $q_t = 0$ at $t=0$ and $q_t = q_t$ at $t=t$ จะได้สมการที่อยู่ในรูปของสมการเส้นตรงดังนี้

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

เมื่อพลอตกราฟระหว่าง t/q_t กับ t จะได้ความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงดังแสดงในรูปที่ 5 และสามารถคำนวณหาค่า K_2 และ q_e ได้จากค่าความชัน (slope) และจุดตัดแกน y (intercept) จะเห็นได้ว่าเมื่อใช้แบบจำลองจลศาสตร์แบบ pseudo-second-order จะได้กราฟเส้นตรงที่ให้ค่า calculated correlation coefficient (R^2) เข้าใกล้ 1 และให้ค่า q_e ที่ได้จากการคำนวณมีค่าเท่ากับ 256.41 มิลลิกรัม/กรัม ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการทดลอง ($q_{120 \text{ min}} = 249.73$ มิลลิกรัม/กรัม) และสามารถคำนวณค่าคงที่สมดุล (K_2) ได้เท่ากับ 9.88×10^{-4}



รูปที่ 5 กราฟของแบบจำลองการดูดซับ MB ที่มีจลนศาสตร์แบบ pseudo-second-order ของฟางข้าวตัดแปลง (MB concentration 250 mg/l; adsorbent dose 2 g/l; pH 7.0)

ผลของ pH เริ่มต้นของสารละลาย MB

การศึกษาผลของ pH เริ่มต้นของสารละลาย MB ต่อประสิทธิภาพการดูดซับสีของฟางข้าวตัดแปลง ได้ทำการทดลองโดยใช้สารละลาย MB ที่มีค่า pH เริ่มต้นในช่วง 3-11 ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 6 จะเห็นได้ว่าประสิทธิภาพการดูดซับ MB ของฟางข้าวตัดแปลงจะให้แนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่ม pH เริ่มต้นของสารละลาย MB โดยจะให้ค่าสูงสุดเข้าใกล้การดูดซับอย่างสมบูรณ์เมื่อสารละลาย MB มีสภาพเป็นกลางที่ pH 7.0 และไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อสารละลาย MB มีสภาพเป็นเบส

กลไกการดูดซับที่ขึ้นกับ pH ของสารละลายเมทิลีนบลูอาจอธิบายได้ง่าย ๆ ว่า สี้อมไอออนิก (ionic dyes) เมื่อนำมาละลายน้ำ จะมีการแตกตัวให้แคทไอออน/แอนไอออนในสารละลาย ประสิทธิภาพการดูดซับของสี้อมที่มีประจุบนพื้นผิวของตัวดูดซับขึ้นกับ pH ของสารละลาย สำหรับ MB เป็นสี้อมแคทไอออนิก เมื่ออยู่ในสารละลายน้ำจะแตกตัวให้สี้อมที่อยู่ในรูป cation (C^+) และ reduced ion (CH^+) ดังนั้นเมื่อฟางข้าวตัดแปลงอยู่ในสภาวะที่สารละลาย MB เป็นกรด โปรตรอนในสารละลายจะเข้าไปตรึงหมู่คาร์บอกซิลบนพื้นผิวของฟางข้าวตัดแปลง ทำให้มีหมู่คาร์บอกซิลอิสระลดลง ส่งผลให้ประสิทธิภาพของการดูดซับ MB ของฟางข้าวตัดแปลงลดลงด้วย

อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มความเบสจนถึง pH 11.0 หรือมากกว่า นอกจากจะทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับ MB ของตัวดูดซับนอกจากจะไม่เพิ่มขึ้นแล้ว ยังมีแนวโน้มของการลดลงเล็กน้อยแต่ไม่มีความแตกต่างทาง

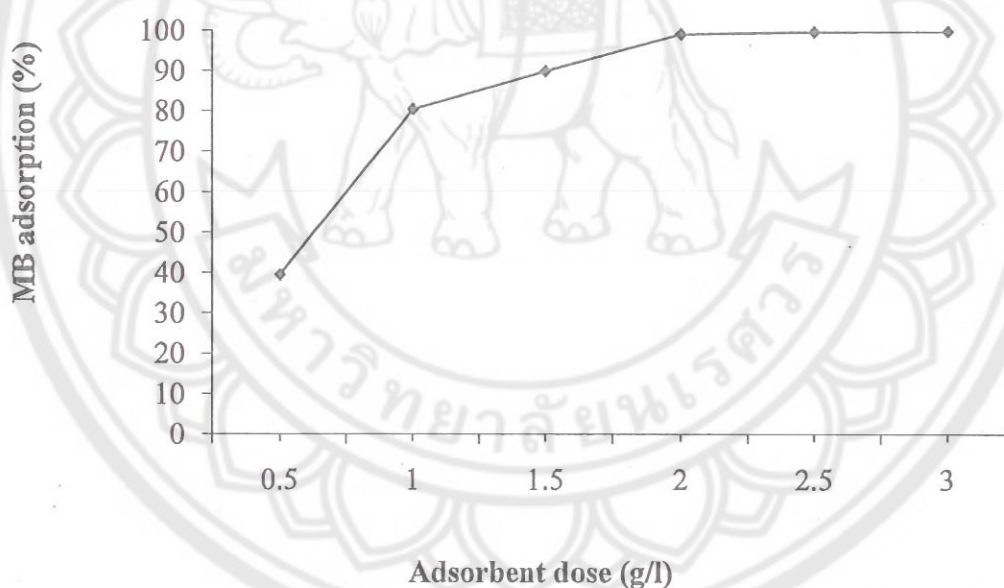
สถิติ ($P < 0.05$) ทั้งนี้เนื่องจากความหนาแน่นของประจุลบที่เพิ่มขึ้นอย่างมาก ทำให้เกิดแรงผลัทางไฟฟ้าสถิตย์ (electrostatic repulsion force) ของหมู่ที่อยู่ข้างเคียงกันบนพื้นผิวของตัวดูดซับ ทำให้มีการขัดขวางการเข้ามาของสีย้อมเพื่อดูดซับบนพื้นผิวของฟางข้าวดัดแปลง ดังนั้นเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมแคทไออนิกสูงสุดเมื่อใช้ตัวดูดซับฟางข้าวดัดแปลง จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องควบคุม pH ของสารละลายสีย้อมให้เหมาะสม



รูปที่ 6 ผลของ pH เริ่มต้นของสารละลาย MB ต่อประสิทธิภาพการดูดซับ MB ของฟางข้าวดัดแปลง (MB concentration 250 mg/l; adsorbent dose 2 g/l; contact time 6 h)

ผลของปริมาณตัวดูดซับ

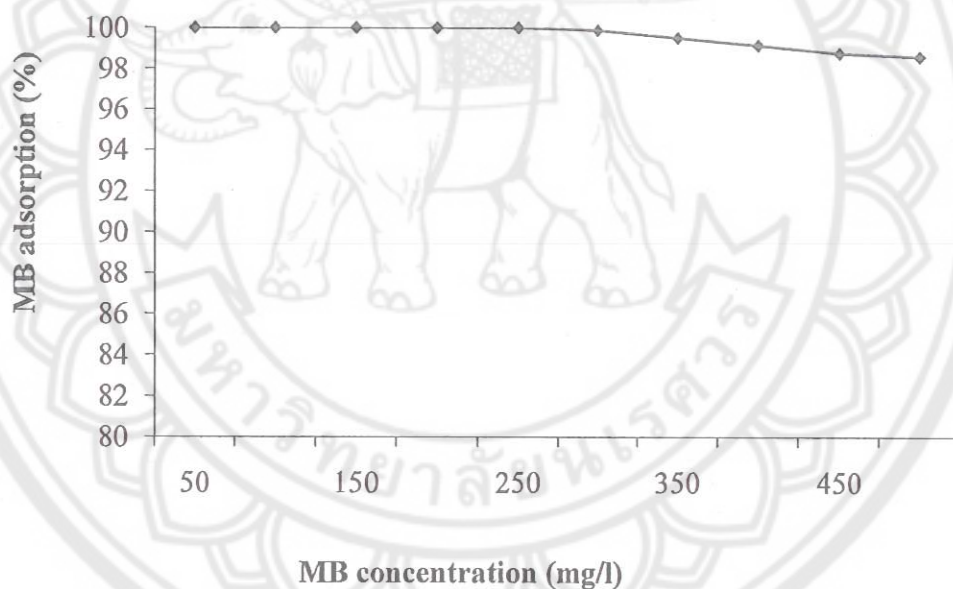
เนื่องจากประสิทธิภาพการดูดซับ MB ของฟางข้าวดัดแปลงเกี่ยวข้องกับทั้งตำแหน่งยึดเหนี่ยว พื้นที่ผิวภายนอก ปริมาตรของรูพรุนในโครงสร้างภายใน และความสามารถของการพองตัวในสารละลายน้ำของฟางข้าวดัดแปลงด้วย ดังนั้นปริมาณฟางข้าวดัดแปลงเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญที่มีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู จากรูปที่ 7 จะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มปริมาณฟางข้าวดัดแปลงจาก 0.5 กรัม/ลิตร เป็น 3.0 กรัม/ลิตร การเพิ่มปริมาณฟางข้าวดัดแปลงจะส่งผลให้มีประสิทธิภาพการดูดซับ MB ในสารละลายน้ำเพิ่มขึ้น และจะให้ค่าประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุด เข้าสู่สมดุลเมื่อใช้ตัวดูดซับที่ 2.0 กรัม/ลิตร และแทบไม่เพิ่มขึ้นเลยเมื่อเพิ่มปริมาณตัวดูดซับมากกว่า 2.0 กรัม/ลิตร ซึ่งแสดงให้เห็นว่า เมื่อใช้ฟางข้าวดัดแปลงเพียง 2.0 กรัม จะสามารถกำจัดเมทิลีนบลูในสารละลายน้ำที่ความเข้มข้น 250 มิลลิกรัม/ลิตร ได้อย่างสมบูรณ์ ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่าการใช้ฟางข้าวดัดแปลงในปริมาณที่เหมาะสมนอกจากจะให้ประสิทธิภาพสูงแล้วยังเป็นการลดต้นทุนการกำจัดสีย้อมด้วย



รูปที่ 7 ผลของปริมาณฟางข้าวดัดแปลง ต่อประสิทธิภาพการดูดซับ MB เมื่อใช้ฟางข้าวดัดแปลง (MB concentration 250 mg/l; adsorbent dose 0.5-3 g/l; contact time 6 h; initial pH of MB 7.0)

ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อม

จากการศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลูต่อประสิทธิภาพการดูดซับของฟางข้าวตัดแปลง เมื่อใช้ปริมาณตัวดูดซับ 2.0 กรัม/ลิตรได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 8 จะเห็นได้ว่าเมื่อใช้ตัวดูดซับฟางข้าวตัดแปลงที่ปริมาณดังกล่าวจะสามารถดูดซับเมทิลีนบลูในสารละลายน้ำได้อย่างสมบูรณ์ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลูมากถึง 250 มิลลิกรัม/ลิตร เมื่อใช้ความเข้มข้นของ MB มากกว่านี้กลับทำให้เข้าสู่สมดุลได้ช้าลง และให้ค่าร้อยละของการดูดซับต่ำลงเล็กน้อย ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าเมื่อใช้ปริมาณฟางข้าวตัดแปลง 2.0 กรัม/ลิตร จะสามารถกำจัดเมทิลีนบลูในสารละลายน้ำได้อย่างสมบูรณ์มากที่สุดที่ความเข้มข้นของเมทิลีนบลู 250 มิลลิกรัม/ลิตร และอาจกำจัดเมทิลีนบลูได้เกือบจะสมบูรณ์เมื่อมีเมทิลีนบลูอยู่ในสารละลายน้ำที่ความเข้มข้นมากขึ้นจนถึง 450 มิลลิกรัม/ลิตร (ช่วงความเข้มข้นของ MB สูงสุดที่ใช้ในการทดลองนี้)



รูปที่ 8 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของ MB ต่อประสิทธิภาพการดูดซับ MB เมื่อใช้ฟางข้าวตัดแปลงเป็นตัวดูดซับ (MB concentration 50-450 mg/l; adsorbent dose 2.0 g/l; contact time 6 h; initial pH of MB 7.0)

ประสิทธิภาพการดูดซับไอออน Cu^{2+} ของฟางข้าวตัดแปลง

อุตสาหกรรมหลายประเภทเป็นแหล่งของมลพิษจำพวกโลหะหนักที่สำคัญที่ปนเปื้อนในดินและแหล่งน้ำ โดยเฉพาะไอออนของโลหะที่สามารถแพร่เข้าสู่ห่วงโซ่อาหาร (Paim et al., 2003) โลหะหนักไม่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติและมีแนวโน้มที่จะสะสมในสิ่งมีชีวิต ก่อให้เกิดโรคและความผิดปกติหลายอย่าง (Friberg et al., 1974; Guo et al., 2002; Albert et al., 1995; Nuhiglu et al., 2002; Ngah et al., 2002; Maik et al., 2002; Yu, 2005; Matis et al., 2003) การลดปริมาณมลพิษให้อยู่ในระดับที่ยอมรับได้จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งเมื่อโลหะที่เป็นพิษอยู่ในระบบน้ำ (aquatic system) (Gupta et al., 2003)

สำหรับงานวิจัยนี้เลือกศึกษาทองแดง (copper) ซึ่งเป็นโลหะที่เป็นพิษที่เป็นที่ทราบดีชนิดหนึ่ง ที่อาจพบการปนเปื้อนในน้ำทั้งจากอุตสาหกรรมหลายประเภท เช่น electroplating การถลุงแร่ (mining) ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ กระบวนการผลิตเหล็กและเหล็กกล้า สิ่งพิมพ์และภาพถ่าย เป็นต้น (Mukhopadhyay et al., 2007) เช่นเดียวกับโลหะหนักหลายชนิด ทองแดงในปริมาณเล็กน้อยมาก (trace) เป็นที่สิ่งจำเป็นสำหรับกระบวนการของสิ่งมีชีวิต อย่างไรก็ตามถ้าในสิ่งแวดล้อมมีความเข้มข้นทองแดงสูง และมนุษย์ได้รับเข้าไปก็จะเกิดความเป็นพิษทำให้เกิดโรคและความผิดปกติ เช่น ตับถูกทำลาย Wilson disease และโรคนอนไม่หลับ (insomnia) (Kurniawan et al., 2006) ตามมาตรฐานที่กำหนดโดย U.S. Environmental Protection Agency (EPA) standards อนุญาตให้มีทองแดงที่ปนเปื้อนในน้ำทั้งจากอุตสาหกรรมได้ไม่เกิน 0.25 มิลลิกรัม/ลิตร (Zhu et al., 2008) ดังนั้นการกำจัดทองแดงออกจากน้ำทั้งก่อนปลดปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อมทั้งแหล่งน้ำหรือพื้นดินจึงเป็นสิ่งสำคัญ

วิธีการกำจัดโลหะแบบดั้งเดิม (conventional methods) จากน้ำทั้งอุตสาหกรรม ได้แก่ การตกตะกอนทางเคมี (chemical precipitation) อิเล็กโทรไลซิส (electrolysis) การแยกด้วยเมมเบรน (membrane separation) การแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) และการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (adsorption by activated carbon) แต่วิธีการเหล่านี้มีข้อจำกัด เช่น มีค่าใช้จ่ายในเรื่องต้นทุนการก่อสร้าง/การดำเนินงานสูง (high capital or high operation cost) ไม่เหมาะกับการใช้งานในสเกลใหญ่หรือเกิดเป็นสลัดจ์ (sludge) ที่จำเป็นต้องมีการกำจัดทิ้งต่อไป (Zhu et al., 2008; Babel and Kurniawan, 2003; Bailey et al., 1999) อย่างไรก็ตาม ในทางปฏิบัติมักนิยมใช้กระบวนการดูดซับ (adsorption) และการแลกเปลี่ยน (exchange process) ในการบำบัดโลหะหนัก โดยเลือกใช้ตัวดูดซับ (adsorbent) ที่เหมาะสมร่วมกับวิธีบำบัดแบบดั้งเดิมเพื่อให้มีประสิทธิภาพสูง (Harland, 1994; Cooney, 1999) ดังนั้นจึงก่อให้เกิดการพัฒนาตัวดูดซับที่ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันหลายชนิดเข้ายึดเหนี่ยวกับตัวดูดซับ

เมื่อไม่นานมานี้มีแนวโน้มความสนใจไปในทิศทางที่จะใช้วัสดุที่มีราคาถูก เช่น วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร ของเสียจากอุตสาหกรรม และสารชีวภาพ เป็นตัวดูดซับสำหรับกำจัดโลหะหนักจากน้ำทั้งอุตสาหกรรม (Bailey et al., 1999; Wong et al., 2003; Villaescusa et al., 2004) เพื่อเป็นทางเลือกสำหรับทดแทนตัวดูดซับที่นิยมใช้แต่ดั้งเดิมทั้งในเรื่องของต้นทุนและความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากถ้าเป็นตัวดูดซับที่มีราคาถูก เมื่อใช้งานเสร็จแล้วสามารถกำจัดทิ้งได้เลยโดยไม่จำเป็นต้องเสียค่าใช้จ่ายเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ (regeneration) ในการวิจัยนี้เลือกใช้ฟางข้าวที่ผ่านการตัดแปลงเพื่อศึกษาความเป็นไปได้สำหรับประยุกต์ใช้กำจัดไอออน Cu^{2+} ในสารละลายน้ำโดยอาศัยกระบวนการดูดซับ

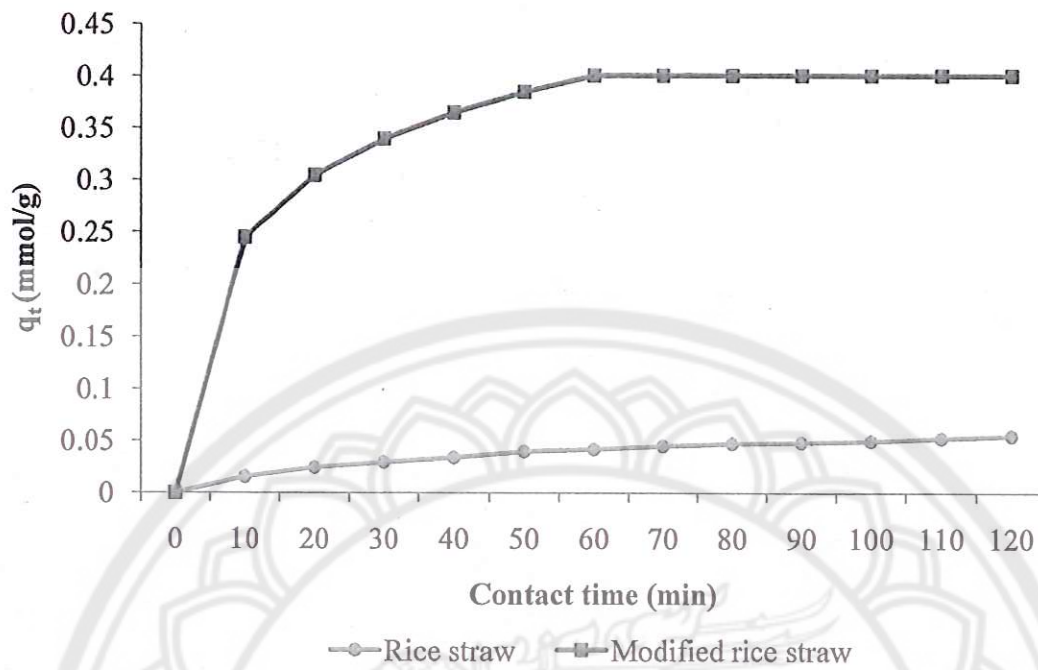
จลนศาสตร์การดูดซับไอออน Cu^{2+} ของฟางข้าวตัดแปลง

ฟางข้าวมีองค์ประกอบเป็นเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส ลิกนิน น้ำ และเถ้าแร่ธาตุ (mineral ash) ปริมาณมากที่เป็น SiO_2 และลิกนินสามารถเกิดการกระทำกับแคตไอออน โดยเริ่มแรกจะเกิดการแลกเปลี่ยนกับโปรตอนแล้วตามด้วยการเกิดคีเลชัน (chelation) กับไอออนโลหะ (Rocha et al., 2009) แต่การใช้ฟางข้าวที่ไม่ผ่านการตัดแปลงก็จะให้ประสิทธิภาพการดูดซับ Cu^{2+} ต่ำ ซึ่งเป็นขีดจำกัดของการใช้วัสดุทางการเกษตรเพื่อเป็นตัวดูดซับ โดยจะเห็นได้ความแตกต่างอย่างชัดเจนจากรูปที่ 9 ซึ่งแสดงข้อมูลการดูดซับ Cu^{2+} กับระยะเวลาที่ตัวดูดซับสัมผัสกับไอออนโลหะ (contact time) เมื่อใช้ปริมาณตัวดูดซับคงที่ (2g/l) โดยเปรียบเทียบระหว่างตัวดูดซับที่เป็นฟางข้าว กับฟางข้าวตัดแปลง

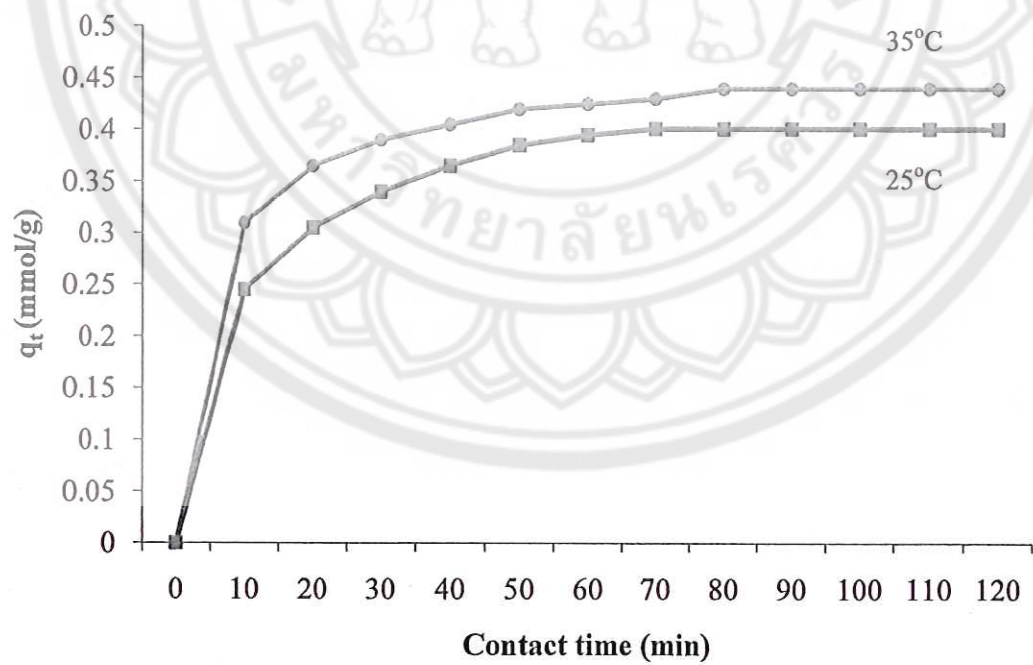
จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าตัวดูดซับฟางข้าวตัดแปลงจะดูดซับไอออนทองแดงได้เพิ่มขึ้นเมื่อเวลาที่สัมผัสกันระหว่างตัวดูดซับกับไอออนโลหะนานขึ้น นอกจากนั้นยังเห็นลักษณะการดูดซับที่เกิดขึ้น 2 ขั้นตอน โดยตอนเริ่มแรกจะมีการดูดซับเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วเข้าใกล้สมดุล และขั้นตอนถัดไปจะมีการดูดซับอย่างช้า ๆ โดย Vadivelan and Kumar (2005) เสนอแนะว่ากระบวนการดูดซับเป็นกลไกที่ซับซ้อนที่ประกอบด้วยทั้งการดูดซับที่พื้นผิว (surface adsorption) และการแพร่ของอนุภาคภายในตัวดูดซับ (intra-particle diffusion) นอกจากนั้นอาจควบคุมโดยกลไกการถ่ายโอนมวลภายนอก (external mass transfer) แล้วตามด้วยการถ่ายโอนมวลจากการแพร่ผ่านภายในของอนุภาค (intra-particle diffusion mass transfer) (Han et al., 2010)

ประสิทธิภาพการดูดซับไอออน Cu^{2+} ของฟางข้าวตัดแปลงสูงกว่าฟางข้าวอย่างมีนัยสำคัญ โดยมีค่า q_e เท่ากับ 0.401 ± 0.022 mmol/g และ 0.042 ± 0.007 mmol/g สำหรับประสิทธิภาพการดูดซับ Cu^{2+} ที่เวลา 60 นาทีของฟางข้าวตัดแปลงและฟางข้าว ตามลำดับ นั่นคือฟางข้าวเมื่อผ่านการตัดแปลงแล้วจะมีประสิทธิภาพการดูดซับมากกว่าฟางข้าวก่อนการตัดแปลงถึงประมาณ 9.4 เท่า และยังเข้าใกล้สมดุลได้เร็วกว่าด้วยโดยการดูดซับของฟางข้าวตัดแปลงเข้าสู่สมดุลที่เวลา 60 นาที ในขณะที่สำหรับฟางข้าวยังไม่เข้าสู่สมดุลแม้ที่เวลา 120 นาที ซึ่งแสดงถึงความชอบ (affinity) ของฟางข้าวตัดแปลงที่มีต่อไอออน Cu^{2+} ผลการทดลองสอดคล้องกับที่มีรายงานมาก่อนของการใช้วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรเป็นตัวดูดซับ (Amarasinghe et al., 2007; Sun and Shi, 1998; Lee et al., 1997; Zhu et al., 2008) การที่สามารถกำจัดไอออนโลหะได้รวดเร็วเป็นข้อดีที่เพิ่มความเป็นไปได้ของการประยุกต์ใช้ตัวดูดซับปริมาณน้อยที่มีประสิทธิภาพสูงและมีความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ (Villaescusa et al., 2004)

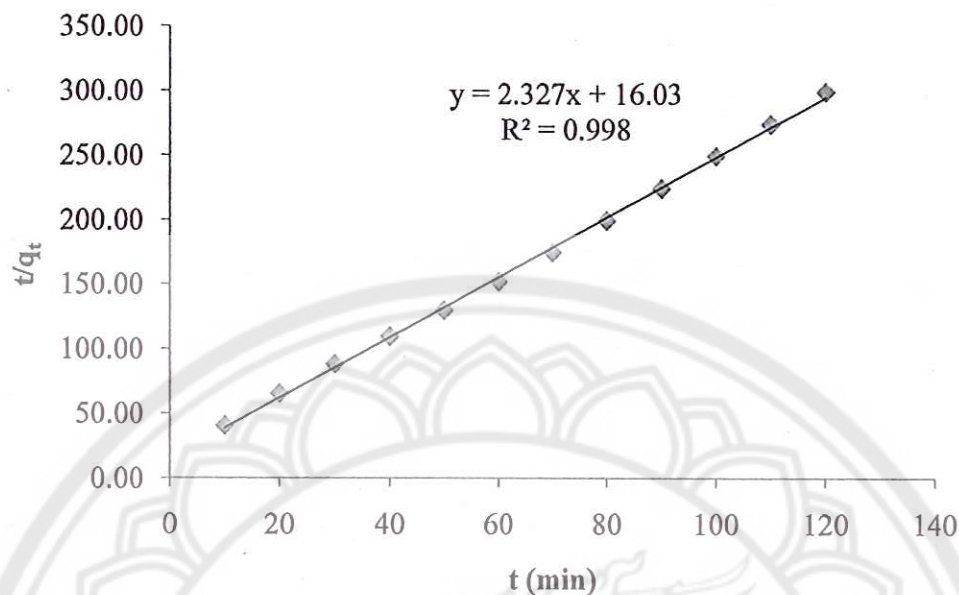
รูปที่ 10 แสดงผลของระยะเวลาที่ตัวดูดซับสัมผัสกับสารละลายไอออนโลหะ (contact time) กับการดูดซับไอออน Cu^{2+} ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน พบว่าจะมีฟางข้าวตัดแปลงจะมีประสิทธิภาพการดูดซับเพิ่มมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งแสดงว่ากระบวนการดูดซับไอออน Cu^{2+} บนฟางข้าวตัดแปลงเป็นกระบวนการแบบดูดความร้อน (endothermic in nature) (Han et al., 2010)



รูปที่ 9 ประสิทธิภาพการดูดซับ (adsorption capacity) Cu^{2+} ของฟางข้าวดัดแปลง (Cu^{2+} concentration 1 mM; adsorbent dose 2 g/l; pH 5.0)



รูปที่ 10 ผลของอุณหภูมิต่อประสิทธิภาพการดูดซับ Cu^{2+} ของฟางข้าวดัดแปลง (Cu^{2+} concentration 1 mM; adsorbent dose 2 g/l; pH 5.0)



รูปที่ 11 กราฟของแบบจำลองการดูดซับ Cu^{2+} ที่มีจลนศาสตร์แบบ pseudo-second-order ของฟางข้าวตัดแปลง (Cu^{2+} concentration 1 mM; adsorbent dose 2 g/l; pH 5.0)

แบบจำลองจลนศาสตร์ (adsorption kinetics models) ถูกใช้เพื่ออธิบายกลไกการดูดซับ (adsorption mechanism) และลักษณะการดูดซับ (adsorption characteristics) ในที่นี้จะใช้แบบจำลอง 2 ชนิดที่นิยมใช้คือ pseudo-first-order และ pseudo-second-order โดยสมการที่ใช้อธิบายแบบจำลอง pseudo-first-order kinetic (Ho et al., 2000) คือ

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$$

เมื่อ q_e และ q_t เป็นปริมาณของ Cu^{2+} ที่ถูกดูดซับ (mmole/g) ที่สมดุลและที่เวลา t (min) ตามลำดับ และ k_1 เป็นค่าคงที่อัตราของการดูดซับที่มีจลนศาสตร์แบบ pseudo-first-order (min^{-1}) เมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลาย Cu^{2+} ในหน่วย mM

สำหรับสมการที่ใช้อธิบายแบบจำลองจลนศาสตร์แบบ pseudo-second-order แสดงได้ดังนี้ (Ho and McKay, 2000)

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$$

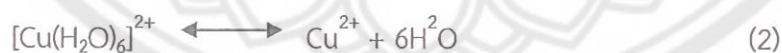
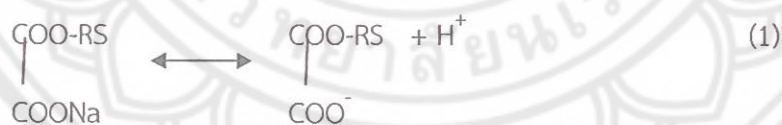
เมื่อ k_2 เป็นค่าคงที่อัตราของแบบจำลองจลนศาสตร์แบบ pseudo-second-order (mmol/g.min) เมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลาย Cu^{2+} ในหน่วย mM

จากการทดลองพบว่ารูปแบบการดูดซับ Cu^{2+} ด้วยฟางข้าวตัดแปลงเมื่อนำข้อมูลมาพลอตกราฟตามสมการแบบจำลองจลนศาสตร์แบบ pseudo-first-order พบว่าไม่สอดคล้องกับแบบจำลองดังกล่าว ในขณะที่เมื่อใช้แบบจำลองจลนศาสตร์แบบ pseudo-second order โดยนำผลการทดลองมาพลอตกราฟระหว่าง t/q_e กับ t จะได้สมการเส้นตรงดังแสดงในรูปที่ 11 จะได้กราฟเส้นตรงที่ให้ค่า calculated correlation coefficient (R^2) เข้าใกล้ 1 และให้ค่า q_e ที่ได้จากการคำนวณมีค่าเท่ากับ 0.4297 mmol/g ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการทดลอง ($q_{60 \text{ min}} = 0.401 \text{ mmol/g}$) ในขณะที่สามารถคำนวณค่าคงที่สมดุล (K_2) ได้เท่ากับ $0.3378 \text{ mmol/g.min}$

ผลของ pH ของสารละลาย Cu^{2+} ต่อประสิทธิภาพการดูดซับของฟางข้าวตัดแปลง

การแยกแยะไอออนจากเฟสสารละลายด้วยตัวดูดซับของแข็งเกี่ยวข้องกับปัจจัยที่เอชของสารละลายด้วย โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าประสิทธิภาพการดูดซับกับ pH เริ่มต้นของสารละลาย Cu^{2+} ได้ดังแสดงในรูปที่ 12 จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า pH ของสารละลาย Cu^{2+} มีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับของฟางข้าวตัดแปลงที่ผิวหน้าระหว่างเฟสของแข็งกับเฟสของเหลว (solid-liquid interfaces) จะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มค่าที่เอชของสารละลายโลหะจะทำให้ฟางข้าวตัดแปลงมีประสิทธิภาพการดูดซับเพิ่มขึ้น จนมีค่าสูงสุดที่ pH 5.0 จากนั้นเมื่อสารละลายมีค่าที่เอชเพิ่มขึ้นเป็น 6.0 กลับทำให้ตัวดูดซับฟางข้าวมีประสิทธิภาพการดูดซับ Cu^{2+} ลดลงเล็กน้อย แต่ไม่มีความแตกต่างทางสถิติกับเมื่อสารละลายมีที่เอช 5.0 ($P > 0.05$) นั่นคือเมื่อสารละลายมีค่า pH สูงขึ้น ไอออน Cu^{2+} บางส่วนจะเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นสารประกอบ $\text{Cu}(\text{OH})^+$ ทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับของฟางข้าวตัดแปลงลดลง การทดลองนี้ศึกษาผลของที่เอชของสารละลาย Cu^{2+} ในช่วง 3-6 เนื่องจากเมื่อที่เอชของสารละลาย > 6.3 จะเกิดการตกตะกอนของสารประกอบคอปเปอร์ไฮดรอกไซด์ ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) (Villaeasusa et al., 2004; Rocha et al., 2009)

ในที่นี้ประมาณการกลไกการดูดซับของไอออน Cu^{2+} ด้วยฟางข้าวตัดแปลงดังแบบแผนสมการดังนี้

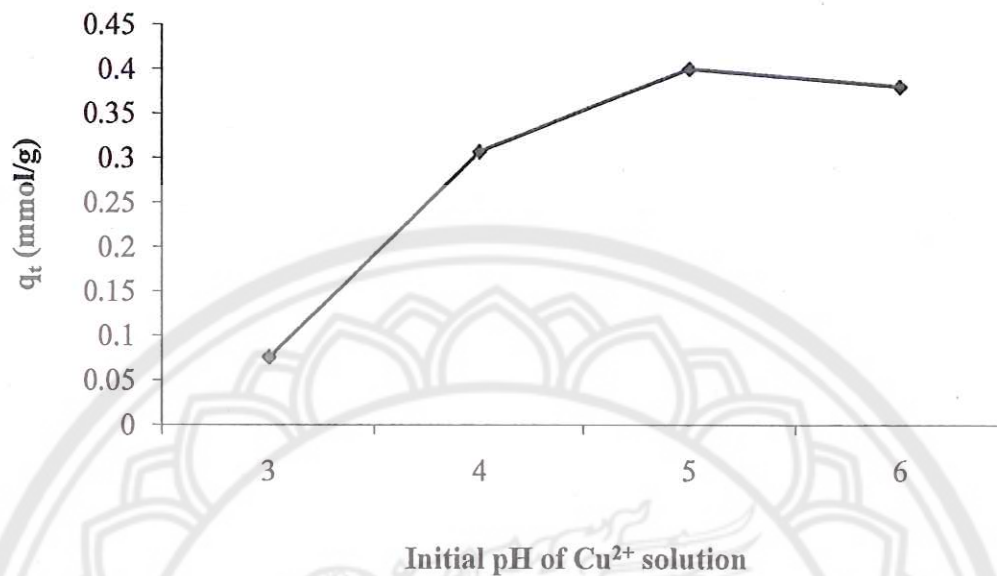


จะเห็นได้ว่าในขั้นตอนแรกหมู่คาร์บอกซิลของกรดออกซาลิกที่ยึดติดที่พื้นผิวของฟางข้าวจะเกิดการแตกตัวอยู่ในรูปของแอนไอออน ทำให้มีความชอบ (affinity) ที่จะเกิดการกระทำกับแคทไอออน Cu^{2+} ที่มาจากขั้นตอนที่ 2 ที่เกิดการกำจัดน้ำที่ล้อมรอบมันอยู่ ให้เป็นไอออน Cu^{2+} ที่มีอิสระที่จะสามารถเกิดการยึดเหนี่ยวกับหมู่คาร์บอกซิเลตในขั้นตอนที่ 3

ดังนั้นจากแบบแผนดังกล่าวอาจอธิบายสาเหตุที่ประสิทธิภาพการดูดซับ Cu^{2+} ของฟางข้าวดัดแปลงต่ำเมื่ออยู่ในสภาวะที่สารละลาย Cu^{2+} มีพีเอชเริ่มต้นน้อยกว่า 5.0 ได้ว่าในสภาวะดังกล่าวการแตกตัวของหมู่คาร์บอกซิเลตถูกขัดขวาง (hinder) จึงลดความสามารถที่จะให้อิออนของโลหะเข้ายึดเหนี่ยว/แลกเปลี่ยน (Hasany and Ahmad, 2006) นอกจากนี้เนื่องจากฟางข้าวดัดแปลงมีประจุลบบนพื้นผิวเมื่ออยู่ในสารละลาย เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงพีเอชของสารละลาย จะทำให้ประจุบนพื้นผิวของฟางข้าวดัดแปลงเปลี่ยนแปลงไปด้วย จึงส่งผลต่อการกระทำระหว่างประจุลบบนพื้นผิวฟางข้าวดัดแปลงกับประจุบวกของไอออนโลหะ ทำให้เมื่อสารละลายมีค่าพีเอชต่ำกว่า 5.0 จะทำให้พื้นผิวของฟางข้าวดัดแปลงมีประจุบวกมาก จึงส่งผลให้เกิดการผลักรกักับไอออนโลหะในสารละลายที่มีประจุบวกเช่นกัน (Ye and Yu, 2010) หรือกล่าวได้อีกอย่างหนึ่งว่า ในสภาวะที่สารละลาย Cu^{2+} มีค่าพีเอชต่ำมาก ตำแหน่งยึดเหนี่ยว (binding site) ที่อยู่บนพื้นผิวของฟางข้าวดัดแปลงจะถูกโปรโตเนต (protonated) จึงทำให้มีความสามารถในการยึดเหนี่ยวไอออนโลหะได้ต่ำ จากผลการทดลองพบว่าพีเอชที่เหมาะสมจะอยู่ในช่วง 5-6 ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าที่พีเอชในช่วงดังกล่าวตำแหน่งยึดเหนี่ยวไม่ได้ถูกโปรโตเนต จึงทำให้มีประสิทธิภาพในการดูดซับสูง (Pehlivan et al., 2009) กว่าเมื่อฟางข้าวดัดแปลงมีค่าพีเอชต่ำกว่า 5.0

Pehlivan et al. (2009) ศึกษาการดูดซับไอออนทองแดงและตะกั่วด้วยฟางข้าวบาร์เลย์ (barley straw) ได้เสนอแนะว่า โลหะไอออนจะถูกปลดปล่อยอย่างสมบูรณ์เมื่ออยู่ในสภาวะที่เป็นกรดรุนแรง การดูดซับชีวภาพ (biosorption) ของโลหะเป็นกระบวนการที่ซับซ้อนที่มีผลกระทบจากปัจจัยหลายประการ โดยกลไกการดูดซับชีวภาพเกี่ยวข้องทั้งกับการดูดซับทางเคมี (chemisorptions) การเกิดเชิงซ้อน (complexation) บนพื้นผิวและรูพรุน การแลกเปลี่ยนไอออน การตกตะกอน (microprecipitation) การรวมตัวของโลหะไฮดรอกไซด์บนพื้นผิว และการดูดซับบนพื้นผิว (Pehlivan et al., 2007) ซึ่งอาจอธิบายได้ว่าการดูดซับไอออนโลหะของฟางข้าวดัดแปลงที่พีเอชต่ำ ในสภาวะดังกล่าวจะเกิดกระบวนการแตกตัวของกรดคาร์บอกซิลิกทำให้เกิดหมู่คาร์บอกซิเลตและ H^+ และเนื่องจากกรดคาร์บอกซิลิกจะมีค่า pKa อยู่ในช่วง 3.8-5.0 (Pavan et al., 2007) ดังนั้นการที่สารละลายไอออนของโลหะมีค่าพีเอชเพิ่มขึ้นจาก 2.0 เป็น 5.0 จึงทำให้เกิดการดูดซับของไอออนโลหะได้มาก ในขณะที่เมื่อสารละลายมีค่าพีเอชเพิ่มมากกว่า 6.4 จะทำให้มีประสิทธิภาพการดูดซับลดลง ทั้งนี้เนื่องจากเกิด soluble hydroxyl complex ที่มีผลให้กระบวนการดูดซับลดลง (Ajmal et al., 2000)

Zhu et al. (2008) อธิบายผลของพีเอชของสารละลาย Cu^{2+} ที่มีต่อประสิทธิภาพการดูดซับ modified soybean straw ว่าพีเอชมีอิทธิพลอย่างมากไม่เพียงแต่ขึ้นกับตำแหน่งยึดเหนี่ยวบนตัวดูดซับเท่านั้น แต่ยังขึ้นกับรูปแบบของอนุภาคโลหะที่อยู่ในสารละลายและความพร้อมของสภาวะการดูดซับโลหะหนัก โดยทั่วไปพบว่าโลหะแคตไอออนเมื่ออยู่ในสารละลายน้ำจะสามารถเปลี่ยนแปลงให้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากไฮโดรไลซิส (hydrolysis products) ได้หลายรูปแบบ จากสภาวะที่สารละลายมีค่าพีเอชต่ำไปสูง ไอออนทองแดงจะอยู่ในรูป Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{OH})^+$ และ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ โดยเมื่ออยู่ในสารละลายที่มีพีเอช 3-5 ไอออนทองแดงส่วนใหญ่จะอยู่ในรูป Cu^{2+} และ $\text{Cu}(\text{OH})^+$ ในขณะที่เมื่ออยู่ในสารละลายที่มีพีเอชมากกว่า 6.3 ไอออนทองแดงจะอยู่ในรูป $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ที่ไม่ละลายน้ำ (Elliott et al., 1981; Asmal et al., 1998) ในขณะที่เมื่อสารละลายมีพีเอชเท่ากับ 6 ไอออนทองแดงจะอยู่ในรูป Cu^{2+} น้อยมาก แต่จะอยู่ในรูป $\text{Cu}(\text{OH})^+$ และ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Larous et al., 2005)



รูปที่ 12 ผลของ pH เริ่มต้นของสารละลาย Cu²⁺ ต่อประสิทธิภาพการดูดซับของฟางข้าวตัดแปลง (Cu²⁺ concentration 1 mM; adsorbent dose 2 g/l; contact time 60 min)

ไอโซเทอร์มของการดูดซับ Cu²⁺ ของฟางข้าวตัดแปลง

สำหรับการศึกษาสมดุลการดูดซับ Cu²⁺ ของฟางข้าวตัดแปลง พบว่าการดูดซับจะเข้าสู่ภาวะสมดุลที่อุณหภูมิ 25 °C เมื่อให้ตัวดูดซับสัมผัสกับสารละลาย Cu²⁺ ที่ความเข้มข้น 1 mM เป็นเวลา 60 นาทีและ pH เริ่มต้นของสารละลาย Cu²⁺ เท่ากับ 5.0 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของ Cu²⁺ ต่อประสิทธิภาพการดูดซับแสดงในรูปที่ 13 จะเห็นได้ว่าค่า q_t เพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้น (C₀) เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากความเข้มข้นเริ่มต้นของ Cu²⁺ จะเป็นแรงขับเคลื่อน (driving force) ที่จะเอาชนะการต้านทานของการถ่ายโอนมวลของตัวดูดซับระหว่างเฟสน้ำกับเฟสของแข็ง นอกจากนี้การเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นเริ่มต้นยังช่วยเพิ่มการกระทำระหว่างตัวดูดซับกับไอออนของโลหะ ดังนั้นเมื่อ C₀ เพิ่มขึ้นจึงส่งผลให้มีการดูดซับเพิ่มขึ้น

ในที่นี้เลือกใช้แบบจำลองสมการไอโซเทอมสมดุล (equilibrium isotherm equation) 2 สมการเพื่อใช้ทดสอบเพื่อบอกความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นที่สมดุลของ Cu²⁺ ในเฟสของเหลวและเฟสของแข็ง สมการไอโซเทอมสมดุลประกอบด้วย (Gharaibeh et al., 1998; Gupta and Bhattacharyya, 2006)

1. Freundlich isotherm:

$$q_e = K_f C_e^n$$

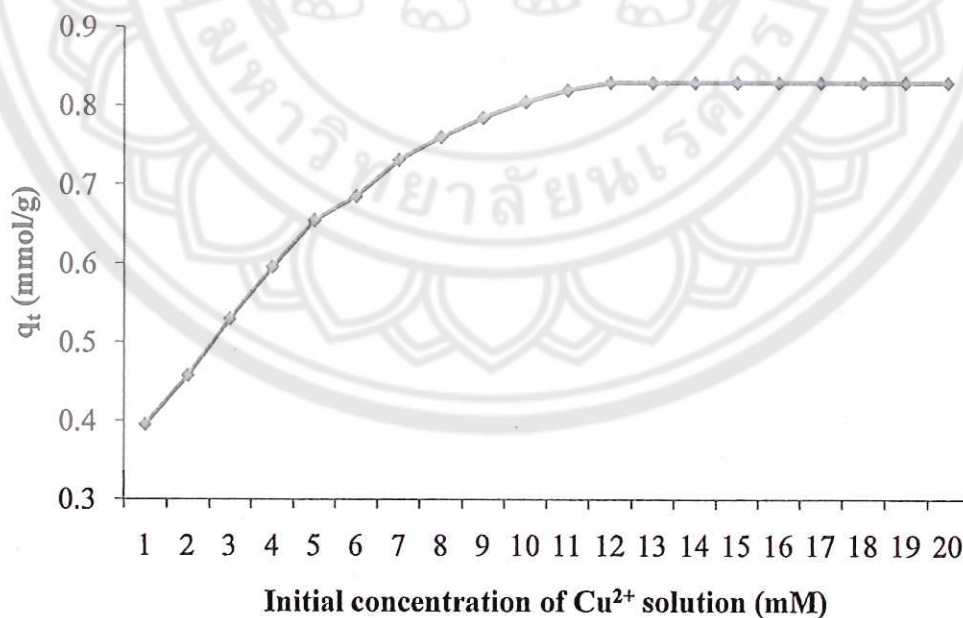
เมื่อ C_e และ q_e เป็นความเข้มข้นของ Cu^{2+} ที่สมดุลในเฟสของเหลวแลเฟสของแข็ง ตามลำดับ K_f และ n เป็น Freundlich coefficients

2. Langmuir isotherm:

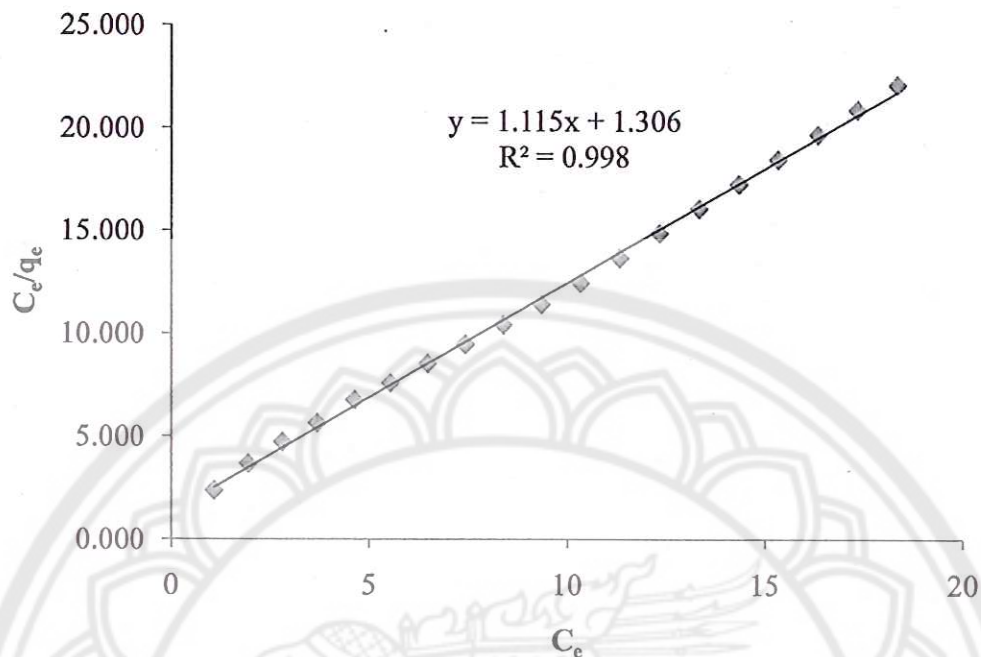
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{nq_m} + \left(\frac{1}{q_m}\right)C_e$$

เมื่อ n และ q_m เป็น Langmuir coefficients ที่แสดงถึงค่าคงที่สมดุลของสมดุลระหว่าง Cu^{2+} -ตัวดูดซับ และ monolayer capacity ตามลำดับ

สมการเส้นตรงที่สอดคล้องกับแบบจำลองไอโซเทอมของ Freundlich และ Langmuir แสดงได้ด้วยการพลอตกราฟระหว่าง $\log q_e$ กับ $\log C_e$ สำหรับสมการไอโซเทอมของ Freundlich และพลอตกราฟระหว่าง C_e/q_e กับ C_e สำหรับสมการไอโซเทอมของ Langmuir จากผลการทดลองพบว่าข้อมูลการดูดซับ Cu^{2+} ของฟางข้าวตัดแปลงไม่เหมาะสมกับแบบจำลองไอโซเทอมของ Freundlich แต่ให้สมการเส้นตรงกับแบบจำลองไอโซเทอมของ Langmuir ที่มีค่า $R^2 = 0.0998$ ดังแสดงในรูปที่ 14 ซึ่งแสดงว่าสมดุลการดูดซับ Cu^{2+} ของฟางข้าวตัดแปลงสามารถอธิบายได้ด้วยแบบจำลองไอโซเทอมสมดุลของ Langmuir โดยมีค่าสัมประสิทธิ์ของ Langmuir คือ $q_m = 0.897$ และ $n = 0.854$ โดยทั่วไปแบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับของ Langmuir มักใช้ได้กับกระบวนการดูดซับมลพิษหลายชนิดและมักนิยมใช้เพื่ออธิบายกระบวนการดูดซับตัวถูกละลายจากสารละลายน้ำ (Langmuir, 1916)



รูปที่ 13 ไอโซเทอมของการดูดซับไอออน Cu^{2+} (adsorbent dose 2 g/l; contact time 60 min; temperature 25°C; initial pH 5.0)



รูปที่ 14 ไอโซเทอมของการดูดซับไอออน Cu^{2+} ที่สอดคล้องกับแบบจำลองไอโซเทอมของ Langmuir (adsorbent dose 2 g/l; contact time 60 min; temperature 25°C; initial pH 5.0)

การศึกษาการคาย (Desorption studies)

ในงานวิจัยส่วนนี้เป็นการศึกษาการผันกลับของกระบวนการดูดซับ (the reversibility of the adsorption process) ข้อมูลการคายที่ได้จะเป็นประโยชน์สำหรับความเป็นไปได้ของการนำตัวดูดซับกลับมาใช้ใหม่ และการแยกกลับคืนโลหะ วิธีทำได้โดยผสมตัวดูดซับฟางข้าวดัดแปลง 0.1 กรัมกับ 50.0 มิลลิลิตรของสารละลาย 1mM Cu^{2+} (adsorbent load 2 g/l) หลังจากนั้นจึงนำมาศึกษากระบวนการคายโดยใช้ 0.1M HCl เป็น stripping agent โดยนำฟางข้าวดัดแปลงที่ดูดซับไอออน Cu^{2+} แล้วไปใส่ในขวดที่บรรจุกรดไฮโดรคลอริกปริมาตร 50 มล. เขย่าเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำตัวดูดซับออกจากสารละลายแล้วล้างด้วยน้ำที่ปราศจากไอออน นำสารละลายที่ได้ไปวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณ Cu^{2+} ที่คายออกมาจากตัวดูดซับ ทำซ้ำติดต่อกันของกระบวนการดูดซับ-กระบวนการคาย 3 ครั้ง โดยใช้ตัวดูดซับเดิม พบว่าปริมาณไอออน Cu^{2+} ที่ปลดปล่อยออกจากตัวดูดซับสูญหายไปทั้งหมดประมาณ $15 \pm 5\%$

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

ประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรม มีข้าวเป็นสินค้าส่งออกที่มีมูลค่าสูง จึงก่อให้เกิดฟางข้าวที่เป็นวัสดุเหลือทิ้งปริมาณมาก ซึ่งอาจก่อให้เกิดปัญหาที่สำคัญทางสิ่งแวดล้อม ฟางข้าวเหล่านี้ส่วนหนึ่งถูกนำไปใช้เป็นอาหารสัตว์ พลังงาน หรือหมักเป็นปุ๋ย แต่ก็มีอีกเป็นจำนวนมากที่ถูกทิ้งไม่ถูกนำไปใช้ประโยชน์ ดังนั้นจึงควรหาวิธีใช้ประโยชน์จากวัสดุเหลือทิ้งฟางข้าว โดยทั่วไปวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรมีมูลค่าทางเศรษฐศาสตร์ต่ำ และมีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม (eco-friendly) เนื่องจากมีองค์ประกอบทางเคมีที่เป็นเอกลักษณ์ (unique chemical composition) สำหรับฟางข้าวมีองค์ประกอบทางเคมีประกอบด้วย เซลลูโลส (37%) เฮมิเซลลูโลส (24%) และลิกนิน (14%) (http://www.compete-bioafrica.net/events/events2/seminar_india/ppt/4-5-Subramanium.pdf) มีปริมาณมาก เป็นทรัพยากรหมุนเวียน (renewable) ราคาถูก งานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะนำฟางข้าวมาเพิ่มมูลค่า โดยการศึกษาความเป็นไปได้ของการใช้ฟางข้าวสำหรับกำจัดสีย้อมและโลหะหนักในสารละลายน้ำ เพื่อประยุกต์ใช้สำหรับบำบัดน้ำทิ้งจากอุตสาหกรรมที่มีการปนเปื้อนมลพิษทั้งสองชนิดดังกล่าว

จากที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่า มีการใช้สีย้อมสังเคราะห์และโลหะหนักที่เป็นอันตรายในอุตสาหกรรมหลายประเภท ทำให้เกิดน้ำทิ้งที่ปนเปื้อนสีย้อมสังเคราะห์และโลหะหนักที่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมสูงและเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตถึงแม้จะในระดับความเข้มข้นต่ำก็ตาม โดยทั่วไปการบำบัดน้ำทิ้งด้วยกระบวนการทางเคมีและชีววิทยาแบบดั้งเดิมเพื่อกำจัดสีย้อมและโลหะหนักออกจากน้ำทิ้งจากอุตสาหกรรมดังกล่าวสามารถทำได้เช่นกัน แต่ไม่เพียงพอที่จะกำจัดสีย้อมที่ปนเปื้อนออกได้อย่างสมบูรณ์ ดังนั้นในทางปฏิบัติจึงไม่เหมาะสมอย่างยิ่งในการใช้วิธีการบำบัดแบบดั้งเดิมเพื่อกำจัดสีย้อมและโลหะหนักในน้ำทิ้งโดยเฉพาะเมื่อมีระดับความเข้มข้นต่ำมาก ทั้งในเรื่องของประสิทธิภาพและความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ ในงานวิจัยนี้เลือกใช้วิธีการดูดซับเพื่อกำจัดสีย้อมแคทไอออนิกและไอออนของโลหะหนักจากสารละลายน้ำ เนื่องจากวิธีการดูดซับนับได้ว่าเป็นวิธีการที่ง่ายและมีต้นทุนในกระบวนการถูก อย่างไรก็ตามถึงแม้จะเป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่า ถ่านกัมมันต์เป็นตัวดูดซับที่มีการใช้งานกันมากแต่ก็มีราคาแพงและยากแก่การนำกลับมาใช้ใหม่จึงไม่เหมาะกับการนำมาใช้ในกระบวนการบำบัดน้ำทิ้ง

งานวิจัยนี้จึงได้พัฒนาฟางข้าวตัดแปลงเป็นตัวดูดซับ วิธีการที่ตัดแปลงมาใช้ในงานวิจัยนี้สำหรับเตรียมฟางข้าวตัดแปลง เป็นวิธีการง่ายที่ไม่รุนแรง เมื่อผ่านการทำให้แห้งจะมีความเสถียรจึงง่ายต่อการนำไปใช้งานให้ฟางข้าวตัดแปลงที่มีสีและมอร์โฟโลยีไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก นั่นคือไม่เกิดการล่มสลายของเครือข่ายพอลิเมอร์ภายในโครงสร้าง จึงทำให้ยังคงสมบัติการดูดซับน้ำได้ ทั้งนี้เนื่องจาก ฟางข้าวมีโครงสร้างหลักเป็นสารประกอบลิกโนเซลลูโลส จึงทำให้สามารถดูดซับและเหนียวรั้งน้ำและโมเลกุลของตัวถูกละลายไว้ได้ และเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพและความจำเพาะของการดูดซับสีย้อมแคทไอออนิกและไอออนของโลหะที่เป็นกลุ่มของมลพิษที่มีประจุบวก งานวิจัยนี้เลือกใช้วิธีการตัดแปลงหมู่ฟังก์ชันที่พื้นผิวของฟางข้าวให้มีประจุลบ โดยอาศัย

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในสภาวะที่อุณหภูมิสูงกับกรดออกซาลิก ทำให้มีการเชื่อมต่อของหมู่คาร์บอกซิลที่พื้นผิวของฟางข้าว ซึ่งเมื่ออยู่ในสารละลายน้ำจะเกิดการแตกตัวของหมู่คาร์บอกซิลทำให้สามารถยึดเหนี่ยวกับสีย้อมแคทไออนิกหรือไอออนของโลหะได้ดี ซึ่งยืนยันได้ด้วยผลการทดลองการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับเมื่อใช้เมทิลีนบลูและไอออนทองแดง (Cu^{2+}) เป็นแม่แบบสำหรับสีย้อมแคทไออนิกและไอออนของโลหะหนัก

ตัวดูดซับฟางข้าวดัดแปลงสามารถกำจัดเมทิลีนบลูในสารละลายน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพโดยใช้เวลาให้ตัวดูดซับสัมผัสกับสีย้อมไม่นานนัก กระบวนการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูของฟางข้าวดัดแปลงสามารถใช้งานได้ในช่วงพีเอชกว้าง (7-11) ซึ่งเป็นข้อดีที่จะประยุกต์ใช้งานตัวดูดซับฟางข้าวในการกำจัดสีย้อมแคทไออนิกที่ปนเปื้อนในน้ำทิ้งจากอุตสาหกรรมหลายประเภทที่มีน้ำทิ้งที่มีพีเอชแตกต่างกัน โดยเมื่อใช้สภาวะที่เหมาะสม ปริมาณตัวดูดซับ 2 กรัม/ลิตรจะสามารถกำจัดเมทิลีนบลูได้อย่างสมบูรณ์ออกจากสารละลายเมทิลีนบลูที่มีพีเอช 7.0 ที่ความเข้มข้น 250 มิลลิกรัม/ลิตรได้ในเวลาที่ตัวดูดซับสัมผัสกับสีย้อม 120 นาที ให้ค่าประสิทธิภาพการดูดซับเท่ากับ 124.86 มิลลิกรัม MB/กรัมของตัวดูดซับ โดยมีแบบจำลองจลนศาสตร์การดูดซับเป็นแบบ pseudo-second order

ในขณะเดียวกัน ฟางข้าวดัดแปลงก็มีประสิทธิภาพสูงกับการดูดซับไอออน Cu^{2+} เช่นกัน โดยมีปัจจัยพีเอชของสารละลาย Cu^{2+} มีอิทธิพลอย่างมากต่อประสิทธิภาพการดูดซับของฟางข้าวดัดแปลง ทั้งนี้เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงพีเอชของสารละลายจะก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของทั้งปริมาณประจุลบบนพื้นผิวของฟางข้าวดัดแปลง ตำแหน่งยึดเหนี่ยว และรูปของอนุภาคทองแดงที่เหมาะสมต่อการดูดซับ ดดยในที่นี้พบว่าที่สภาวะที่เหมาะสมที่ให้ประสิทธิภาพการดูดซับไอออน Cu^{2+} ของฟางข้าวดัดแปลงสูงสุดเท่ากับ 0.401 มิลลิโมล/กรัมที่พีเอช 5.0 และถึงสมดุลอย่างรวดเร็วที่เวลา 60 นาที และสอดคล้องกับแบบจำลองไอโซเทอร์มสมดุลของแลงเมียร์ และแบบจำลองจลนศาสตร์การดูดซับแบบ pseudo-second order

จากผลการทดลองพบว่าฟางข้าวดัดแปลง มีประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูและไอออน Cu^{2+} ได้ดีเมื่ออยู่ในสภาวะที่เหมาะสม และเนื่องจากในงานวิจัยนี้ใช้เมทิลีนบลูเป็นแบบจำลองในการศึกษาสีย้อมสังเคราะห์แคทไออนิก และใช้ไอออน Cu^{2+} เป็นแบบจำลองของโลหะหนัก จึงอาจเป็นไปได้ว่าฟางข้าวดัดแปลง ก็สามารถกำจัดสีย้อมสังเคราะห์ในกลุ่มนี้ และไอออนของโลหะหนักตัวอื่นได้ดีเช่นกัน อย่างไรก็ตาม ยังจำเป็นต้องมีการพัฒนางานวิจัยต่อเนื่องเพื่อให้สามารถใช้งานได้จริงในขนาดสเกลใหญ่สำหรับบำบัดน้ำทิ้งจากอุตสาหกรรมต่อไป

ดังนั้นจึงกล่าวโดยสรุปได้ว่า ตัวดูดซับฟางข้าวดัดแปลงเป็นอีกหนึ่งทางเลือกที่น่าสนใจสำหรับใช้เป็นตัวดูดซับสีย้อมแคทไออนิก/และไอออนของโลหะหนักที่ปนเปื้อนในน้ำทิ้งจากอุตสาหกรรม เพราะนอกจากจะเป็นตัวดูดซับที่เตรียมได้ง่าย ต้นทุนต่ำ แต่มีประสิทธิภาพในการดูดซับสูงแล้ว ยังเป็นการใช้วัสดุเหลือทิ้งจากทั้งทางการเกษตรเพื่อเพิ่มมูลค่า และลดการสะสมของขยะของแข็งอันก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม และเนื่องจากตัวดูดซับฟางข้าวเป็นวัสดุทางธรรมชาติ โครงสร้างหลักเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพที่ประกอบด้วยสารประกอบลิกโนเซลลูโลสเป็นหลัก ดังนั้นจึงไม่มีความเป็นพิษ และง่ายต่อการเสื่อมสลายโดยจุลินทรีย์หลังใช้งาน โดยสายโซ่พอลิเมอร์ถูกทำลายโดยปัจจัยบางประการ เช่น การย่อยสลายด้วยเอนไซม์ของแบคทีเรียตามธรรมชาติได้ จึงลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมที่อาจเกิดขึ้นภายหลังการใช้ฟางข้าวดัดแปลง

บรรณานุกรม

- Acemioglu, B. and Alma, M.H. (2001) Equilibrium studies on the adsorption of Cu(II) from aqueous solution onto cellulose. *Journal of Colloid Interface Science*, 243, 81-84.
- Ahluwalia, S.S. and Goyal, D. (2007) Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*, 98, 2243-2257.
- Ajmal, M., Rao, R.A.K., Ahmad, R. and Ahmad, J. (2000) Adsorption studies on citrus reticulate (fruit pee of orange): removal and recovery of Ni(II) from electroplating wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, B79, 117-124.
- Albert, M., Demesmay, C. and Rocca, J.L. (1995) Analysis of organic and nonorganic at serious or selenious compounds by capillary electrophoresis. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 351, 426-432.
- Amarasinghe, B.M. and Williams, R.A. (2007) Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 132, 299-309.
- Annadurai, G., Juang, R.S. and Lee, D.L. (2002) Adsorption of heavy metals from water using banan and orange peels. *Water Science and Technology*, 47, 185-190.
- Asgher, M and Bhatti, H.N. (2012) Evaluation of thermodynamics and effect of chemical treatments on sorption potential of *Citrus* waste biomass for removal of anionic dyes from aqueous solutions. *Ecological Engineering*, 38, 79-85.
- Asmal, M., Khan, A.H., Ahmad, S. and Ahmad, A. (1998) Cole of sawdust in the removal of copper(II) from industrial wastes. *Water Research*, 32, 3085-3091.
- Babarinde, N.A.A., Babalola, J.O. and Sanni, R.A. (2006) Biosorption of lead ions from aqueous solution by maize leaf. *International Journal of Physical Science*, 1, 23-26.
- Babel, S. and Kurniawan, T.A. (2003) Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 97, 219-243.
- Baik, W.Y., Bae, J.H., Cho, K.W. and Hartmeier, W.W. (2002) Biosorption of heavy metals using whole mold mycelia and parts thereof. *Bioresource Technology*, 81, 167-170.
- Bailey, S.E., Olin, T.I., Bricka, M. and Adrian, D. (1999) A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, 33, 2469-2479.
- Balkose, D. and Baltacioglu, H., (1992) Adsorption of heavy metal cations from aqueous solutions by wool fibers. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 54, 393-397.
- Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D. and Marchant, R. (1996) *Bioresour. Technol.*, 58, 217-277.

- Bubacz, K., Choina, J., Dolat, D. and Morawski, A. (2010) Methylene blue and phenol photocatalytic degradation on nanoparticles of anatase TiO₂. *Polish Journal of Environmental Study*, 19, 685-691.
- Chatterjee, S., Chatterjee, T., Lim, S.R. and Woo, S.H. (2011) Effect of the addition mode of carbon nanotubes for the production of chitosan hydrogel corshell beads on adsorption of congo red from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 102, 4402-4409.
- Chong, K.H. and Volesky, B. (1995) Description of two metal biosorption equilibria by Langmuir-type models. *Biotechnology and Bioengineering*, 47, 451-460.
- Ciardelli, G. and Ranieri, N. (2001) The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation. *Water Research*, 35, 567-572.
- Cimino, G., Passerini, A. and Toscano, G. (2000) Removal of toxic cations and Cr (VI) from aqueous solution by hazelnut shell. *Water Research*, 34, 2955-2962.
- Coelho, T.C., Laus, R., Mangrich, A.S., deFavere, V.T and Laranjeira, C.M. (2007) *Reactive and Functional Polymers*, 67, 468-475.
- Cooney, D.O. (1999) *Adsorption Design for Wastewater Treatment*, Lewis Publishing, Boca Raton, FL, p. 189.
- Crini, G. (2006) Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, 97, 1061-1085.
- Dang, V.B.H., Doan, H.D., Dang-Vuc, T. and Lohi, A. (2009) Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. *Bioresource Technology*, 100, 211-219.
- Daniel, C.W.T., Hu, J., Mei, Y.L., Zhang, W.H., Keith, C.K.L. and Irene, M.C.L. (2007) Activated carbon produced from waste wood pallets: Adsorption of three classes of dyes. *Water, Air and Soil Pollution*, 184, 141-155.
- Dragan, A.A. and Apopei, D.F. (2011) Synthesis and swelling behavior of pH-sensitive semi-interpenetrating polymer network composite hydrogels based on native and modified potatoes starch as potential sorbent for cationic dyes. *Chemical Engineering Journal*, 178, 252-263.
- Elliott, H.A. and Huang, C.P. (1981) Adsorption characteristic of some Cu(II) complexes on aluminosilicates. *Water Research*, 15, 849-855.
- Garg, V.K., Gupta, R., Yadav, A.B. and Kumar, R. (2003) Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Bioresource Technology* 89: 121-124.
- Gharaibeh, S.H., Abu-El-Shar, W.Y. and Al-Kofarhi, M.M. (1998) *Water Research*, 32, 498-502.

- Gode, F. and Pehlivan, E. (2006) Removal of chromium(III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: the effect of pH, time, metal concentration and temperature. *Journal of Hazardous Materials*, 136(2), 330-337.
- Gong, R., Jin, Y., Chen, F., Chen, J. and Liu, Z. (2006) Enhanced malachite green removal from aqueous solution by citric acid modified rice straw. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 865-870.
- Guo, Y., Qi, J., Yang, S., Yu, K., Wang, Z. and Xu, H. (2002) Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. *Materials Chemistry and Physics*, 78, 132-137.
- Gupta, V.K. and Ali, I. (2008) Removal of endosulfan and methoxychlor from water on carbon slurry. *Environmental and Science Technology*, 42, 766-770.
- Gupta, S.S. and Bhattacharyya, K.G. (2006) *Journal of Colloid and Interface Science*, 295, 21-32.
- Gupta, V.K., Jain, C.K. and Varshney, S. (2007) Removal of Reactofix golden yellow 3 RFN from aqueous solution using wheat husk-An agricultural waste. *Journal of Hazardous Materials*, 142, 443-448.
- Gupta, V.K., Jain, C.K., Ali, I., Sharma, M. and Saint, V.K. (2003) Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash-a sugar industry waste. *Water Research*, 37, 4038-4044.
- Gupta, V.K., Mittal, A., Krishana, I. and Mittal, J. (2006) Adsorption treatment and recovery of the hazardous dye, Brilliant Blue FCF, over bottom ash and de-oiled soya. *Journal of Colloid and Interface Science*, 293, 16-26.
- Gupta, V.K. and Suhas, M. (2009) Application of low-cost adsorbents for dye removal-A review. *Journal of Environmental Management*, 90, 2313-2342.
- Han, R., Zhang, L., Song, C., Zhang, M., Zhu, H. and Zhang, L. (2010) Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. *Carbohydrate Polymers*, 79, 1140-1149.
- Han, R.P., Ding, D.D., Xu, Y.F., Zou, W.H., Wang, Y.F., Li, Y.F. et al. (2008) Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. *Bioresource Technology*, 99, 2938-2946.
- Han, R.P., Han, P., Cai, Z.H., Zhao, Z.H. and Tang, M.S. (2008) Kinetics and isotherms of neutral red adsorption on peanut husk. *Journal of Environmental Science*, 20, 1035-1041.
- Han, R.P., Wang, Y.F., Han, P., Shi, J., Yang, J. and Lu, Y.S. (2005) Removal of methylene blue from aqueous solution by craft in batch mode. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 550-557.

- Han, R.P., Zhang, J.J., Han, P., Wang, Y.F., Zhao, Z.H. and Tang, M.S. (2009) Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 145, 496-504.
- Han, R.P., Zhang, J.H., Zhu, L., Zou, W.H. and Shi, J. (2006) Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of copper(II) ions onto Chaff. *Life Science Journal*, 3, 81-88.
- Han, R.P., Zou, W.H., Yu, W.H., Cheng, S.J., Wang, Y.F. and Shi, J. (2007) Biosorption of methylene blue from aqueous solution by fallen phoenix tree's leaves. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 156-162.
- Hanafiah, M.A.K., Ngah, W.S.W., Zakaria, H. and Ibrahim, S.C. (2007) Batch study of liquid phase adsorption of lead ions using Lalang (*Imperata cylindrical*) leaf powder. *Journal of Biological Science*, 7(2), 222-230.
- Hao, O.J. and Kim, P.C. (2000) Decolorization of wastewater. *Environmental Science and Technology*, 30, 449-505.
- Harland, C.E. (1994) Ion Exchange Theory and Practice, 2nd ed., Royal Society of chemistry, Cambridge, United Kingdom, p. 285.
- Hasany, S.M. and Ahmad, R. (2006) *Journal of Environmental Management*, 81, 286-295.
- Hawrhorne-Costa, E.T., Winkler Hechenleitner, A.A. and Gomez-Pineda, E.A. (1995) Removal of cupric ions from aqueous solutions by contact with corn cobs. *Separation Science and Technology*, 30, 2593.
- Ho, Y.S. and McKay, G. (1999) Pseudo-second-order model for sorption process. *Process Biochemistry*, 34, 451-465.
- Ho, Y.S., Ng, J.C.Y. and McKay, G. (2000) Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review. *Separation and Purification Methods*, 29, 189-232.
- Hu, Z., Lei, I., Li, Y. and Ni, Y. (2003) Chromium adsorption on high-performance activated carbons from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 31, 13-18.
- Issac, R.A. (1996) Disinfection chemistry. *Water Environment and Technology*, 8, 47-51.
- Jiuhui, Q.U. (2008) Research progress of novel adsorption process in water purification: A review, *Journal of Environmental Science* 20, 1-13.
- Johnson, P.D., Watson, M.A., Brown, J. and Jefcoat, I.A. (2002) Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu(II) from wastewater. *Waste Manage*, 22, 471-480.
- Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K. and Namasivayam, C. (2001) Removal of heavy metal from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. *Bioresource Technology*, 76, 63-65.
- Khan, N.A., Ali, S.I. and Ayub, S. (2001) Effect of pH on the removal of chromium (Cr(VI)) by sugarcane bagasse. *Science and Technology*, 6, 13-19.

- Khan, E., Li, M. and Huang, C.P. (2008) Hazardous waste treatment technologies. *Water Environmental Research*, 80, 1654-1708.
- Krishnani, K.K. Meng, X.G., Christodoulatos, C. and Boddu, V.M. (2008) Biosorption mechanism of nine heavy metals onto biomatrix from rice husk. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 1222-1234.
- Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W. and Babel, S. (2006) Comparison of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of The Total Environment*, 366, 409-426.
- Langmuir, I. (1916) The construction and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of America Chemical Society*, 38, 2221-2295.
- Larous, S., Meniai, A.H. and Lehocine, M.B. (2005) Experimental study of the removal of copper from aqueous solution by adsorption sawdust. *Desalination*, 185, 483-490.
- Laszlo, J.A. and Dintzis, F.R. (1994) Crop residues as ion-exchange materials. Treatment of soybean hull and sugar beet fiber (pulp) with epichlorohydrin to improve cation-exchange capacity and physical stability. *Journal of Applied Polymers*, 52, 521-528.
- Lee, S.H. and Yang, J.W. (1997) Removal of copper in aqueous solution by apple wastes. *Separation Science and Technology*, 32, 1371-1387.
- Manaham, S.E. (2000) Environmental Chemistry, 7nd ed., CRC Press, Boca Raton.
- Maranon, E. and Sastre, H. (1991) Heavy metal removal in packed beds using apple wastes. *Bioresource Technology*, 38, 39-43.
- Marshall, W.E. and Champagne, E.T. (1995) Agricultural byproducts as adsorbents for metal ions in laboratory prepared solutions and manufacturing wastewater. *Journal of Environmental Science and Health Part A: Environmental Science and Engineering*, 30, 241-261.
- Marshall, W.E., Wartelle, L.H., Boler, D.E., Johns, M.M. and Toles, C.A. (1999) Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid. *Bioresource Technology*, 69, 263-268.
- Matis, K.A., Zouboulis, A.I. and Lazaridis, N.K. (2003) Heavy metals remove by biosorption and flotation. *Water Air Soil and Pollution*, 3, 143-151.
- Molinari, R., Argurio, P. and Poerio, T. (2004) Comparison of polyethylenimine, polyacrylic acid and poly(dimethylamine-co-epichlorohydrin-co-ethylenediamine) in Cu^{2+} removal from wastewaters by polymer-assisted ultrafiltration. *Desalination*, 162, 217-228.
- Mukhopadhyay, M., Noronha, S.H. and Suraishkumar, G.K. (2007) Kinetic modeling for the bioadsorption of copper by pretreated *Aspergillus niger* biomass. *Bioresource Technology*, 98, 1781-1787.

- Ngah, W.S.W., Endud, C.S. and Mayanar, R. (2002) Removal of Copper (II) ions from aqueous onto chitosan and cross-linked chitosan beads. *Reactive and Functional Polymers*, 50, 181-190.
- Nigram, P., Armour, G., Banat, I.M., Singh, D. and Marchant, R. (2000) Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. *Bioresource Technology*, 72, 219-226.
- Nuhoglu, Y., Malkoc, E., Guuses, A. and Canpolat, N. (2002) The removal of Cu(II) aqueous solution by *Ulothrix zonata*. *Bioresource Technology*, 85, 331-333.
- O'Connell, D.W., Birkinshaw, C. and O'Dwyer, T.F. (2008) Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. *Bioresource Technology*, 99, 6709-6724.
- Orhan, Y. and Buyukgungor, H. (1993) The removal of heavy metals by using agricultural wastes. *Water Science and Technology*, 28, 247-255.
- Paim, L.A., Carvalho, R., Melo, W.C. and Neto, A.E.F. (2003) Effect of silicon and phosphorus in heavy metal ground availability for the Mehlich-1 extractor. *Ciencia and Agrotechnologia*, 27, 780-787.
- Park, D., Yun, Y. and Park, J.M. (2006) Comment on "Chromate ion adsorption by agricultural by-products modified with dimethyloldihydroxyethylene urea and choline chloride:" by Wartelle and Marshall. *Water Resource*, 40, 1501-1504.
- Paulino, A.T., Guiherme, M.R., Reis, A.V., Campese, G.M., Muniz, E.C. and Nozaki, J. (2006) Removal of methylene blue dye from an aqueous media using supersorbent hydrogel supported on modified polysaccharide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 301, 55-62.
- Pavan, F.A., Lima, I.S., Lima, E.C., Airoidi, C. and Gushikem, Y. (2006) Use of Ponkan mandarin peels as biosorbent for toxic metals uptake from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 527-533.
- Pehlivan, E., Cetin, S. and Yanik, B.H. (2006) Equilibrium studies for the sorption of zinc and copper from aqueous solutions using sugar beet pulp and fly ash. *Journal of Hazardous Materilas*, B135, 193-199.
- Pehlivan, E. and Arslan, G. (2007) Removal of metal ions using lignite in aqueous solution-low cost biosorbents. *Fuel Processing Technology*, 88, 99-106.
- Pehlivan, E., Altun, T. and Parlayici, S. (2009) Utilization of barley straws as biosorbents for Cu^{2+} and Pb^{2+} ions. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 982-986.
- Rafatullah, R., Sulaiman, O., Hashim, R. and Ahmad, A. (2010) Adsorption of methylene blue on low cost adsorbents: a review. *Journal of Harzadous Materials*, 177, 70-80.
- Rengaraj, S., Yeon, J.W., kim, Y., jung, Y., Ha, Y.K. and Kim, W.H. (2007) Adsorption characteristics of Cu(II) onto ion exchange resins 252H and 1500H: kinetics, isotherms and error analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 143, 469-477.

- Rocha, C.G., Zaia, D.A.M., da Silva Alfaya, R.V. and da Silva Alfaya, A.A. (2009) Use of rice straw as biosorbent for removal of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) ions in industrial effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 383-388.
- Saeed, A.M., Waheed, A.M. and Iqbal, M. (2005) Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbents. *Separation and Purification Technology*, 45, 25-31.
- Srivastava, V.C., Swamy, M.M., Mall, I.D., Prasad, B. and Mishra, I.M. (2006) Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272, 89-104.
- Sud, D., Mahajan, G. and Kaur, M.P. (2008) Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions-A review. *Bioresource Technology*, 99, 6017-6027.
- Sun, G. and Shi, W. (1998) Sunflower stalks as adsorbents for the removal of metal ions from wastewater. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37, 1324-1328.
- Tang, W. and Huren, A. (1995) UV/TiO₂ photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions. *Chemosphere*, 31, 4157-4170.
- Tarley, C.R.T. and Arruda, M.A.Z. (2004) Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterization and application for removal of metals from aqueous effluents. *Chemosphere*, 54, 987-995.
- Tee, T.W. and Khan, R.M. (1988) Removal of lead, cadmium and zinc by waste tea leaves. *Environmental Technology Letters*, 9, 1223-1232.
- Theophanides, T. and Anastassopoulou, J. (2002) Copper and carcinogenesis, critical reviews. *Oncology/Haematology*, 42(1), 57-64.
- Vativalan, V. and Kumar, K.V. (2005) Equilibrium, kinetics, mechanism and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 90-100.
- Vaughan, T. Seo, C.W. and Marshall, W.E. (2001) Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs. *Bioresource Technology*, 78, 133-139.
- Villaescusa, I., Fiol, N., Martinez, M., Niralles, N., Poci, J. and Serarols, J. (2004) Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes. *Water Research*, 38, 992-1002.
- Volesky, B. (2000) *Biosorption of Heavy Metals*, CRC Press, Florida.
- Wan Ngah, W.S. and Hanafiah, M.A.K.M. (2008) Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant waste as adsorbents: A review. *Bioresource Technology*, 99, 3935-3948.

- Wartelle, L.H. and Marshall, W.E. (2000) Citric acid modified agricultural by-products as copper ion adsorbents. *Advanced Environmental Research*, 4, 1-7.
- Wing, R.E. (1996) Corn fiber citrate: preparation and ion exchange properties, *Industrial Crops and Products*, 5, 301-305.
- Wong, K.K., Lee, C.K., Low, K.S. and Haron, M.J. (2003) Removal of Cu and Pb from electroplating wastewater using tartaric acid modified rice husk. *Process Biochemistry*, 39, 437-445.
- Wu, Y.J., Zhang, I.J., Gao, C.L., Ma, J.Y., Ma, X.H. and Han, R.P. (2009) Adsorption of copper ions and methylene blue in single and binary system on wheat straw. *Journal of Chemical and Engineering Data*.doi:10.1021/jc900220q.
- Ye, H. and Yu, Z. (2010) Adsorption of Pb(II) onto modified rice bran. *Natural Resources*, 1, 104-109.
- Yu, M.H. (2005) *Environmental Toxicology-Biological and Health Effects of Pollutants*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
- Zhou, C., Lee, S., Dooley, K. and Qinglin, W. (2013) A facile approach to fabricate porous nanocomposite gels based on partially hydrolyzed polyacrylamide and cellulose nanocrystals for adsorbing methylene blue at low concentration. *Journal of Hazardous Materials*, xxx, xxx-xxx.
- Zhu, B., Fan, T. and Zhang, D. (2008) Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 300-306.
- Zollinger, H. (1987) *Color chemistry-synthesis, projects and applications of orange dyes and pigments*. VCH publisher, New York, 92-102.



เลขทะเบียน.....

หนังสือยินยอมการเผยแพร่ผลงานทางวิชาการบนเว็บไซต์
ฐานข้อมูล NU Digital Repository (<http://nuir.lib.nu.ac.th/dspace/>)
สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยนเรศวร

ตามที่ข้าพเจ้า รศ.ดร.วารินทร์ พิมพา (ภาควิชาอุตสาหกรรมเกษตร คณะเกษตรศาสตร์ ทรัพยากร
ธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม) ได้ส่งผลงานทางวิชาการการรายงานการวิจัย (เรื่อง) รายงานการวิจัยโครงการวิจัย
เรื่องการสังเคราะห์และประยุกต์ใช้ตัวประดุดซับจากฟางข้าวสำหรับการบำบัดน้ำทิ้ง

ปีที่พิมพ์ 2558

ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ผลงานทางวิชาการเป็นลิขสิทธิ์ของข้าพเจ้า รศ.ดร.วารินทร์ พิมพา และ
นายจักรกฤษณ์ พิมพา (ผู้วิจัยร่วม) เป็นเจ้าของลิขสิทธิ์ร่วม และเพื่อให้ผลงานทางวิชาการของข้าพเจ้าเป็น
ประโยชน์ต่อการศึกษาและสาธารณชน จึงอนุญาตให้เผยแพร่ผลงาน ดังนี้

- อนุญาตให้เผยแพร่
- ไม่อนุญาตให้เผยแพร่ เนื่องจาก.....

ลงชื่อ *วารินทร์ พิมพา*
(.....)
วันที่.....

หมายเหตุ ลิขสิทธิ์ใดๆ ที่ปรากฏอยู่ในผลงานนี้เป็นความรับผิดชอบของเจ้าของผลงาน ไม่ใช่ของสำนักหอสมุด