



การสังเคราะห์วัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเกล็ดปลานิลคอมโพสิตกับไคโตซาน
สำหรับการดูดซับมาลาไคท์กรีนเพื่อศึกษาจลนศาสตร์ ไอโซเทอม และอุณหพลศาสตร์

A SYNTHESIS OF CHITOSAN-SUPPORTED NILE TILAPIA FISH SCALE-BASED
HYDROXYAPATITE COMPOSITES FOR MALACHITE GREEN ADSORPTION STUDIES
ON KINETICS, ISOTHERMS, AND THERMODYNAMICS

ณัฐพร แก่นจันทร์

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

การสังเคราะห์วัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเกล็ดปลานิลคอมโพสิตกับไคโตซาน
สำหรับการดูดซับมาลาไคท์กรีนเพื่อศึกษาจลนศาสตร์ ไอโซเทอม และอุณหพลศาสตร์



ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
ปีการศึกษา 2567
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

A SYNTHESIS OF CHITOSAN-SUPPORTED NILE TILAPIA FISH SCALE-BASED
HYDROXYAPATITE COMPOSITES FOR MALACHITE GREEN ADSORPTION STUDIES
ON KINETICS, ISOTHERMS, AND THERMODYNAMICS



NATTAPORN KEANJUN

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of MASTER OF SCIENCE
(Chemistry)

Faculty of Science, Srinakharinwirot University

2024

Copyright of Srinakharinwirot University

ปริญญานิพนธ์

เรื่อง

การสังเคราะห์วัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเกล็ดปลานิลคอมโพสิตกับไคโตซาน
สำหรับการดูดซับมาลาไคท์กรีนเพื่อศึกษาจลนศาสตร์ไอโซเทอม และอุณหพลศาสตร์

ของ

ณัฐพร แก่นจันทร์

ได้รับอนุมัติจากบัณฑิตวิทยาลัยให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี

ของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

(รองศาสตราจารย์ นายแพทย์ฉัตรชัย เอกปัญญาสกุล)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบปากเปล่าปริญญานิพนธ์

ที่ปรึกษาหลัก

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นันทิชา ลิ้มชูวงศ์)

ประธาน

(รองศาสตราจารย์ ดร.ยลพัทธ์ อารีรบ)

กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.เกรียงศักดิ์ ส่งศรีโรจน์)

ชื่อเรื่อง	การสังเคราะห์วัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเกล็ดปลานิลคอมโพสิตกับไคโตซาน สำหรับการดูดซับมาลาไคท์กรีนเพื่อศึกษาจลนศาสตร์ไอโซเทอม และอุณหพลศาสตร์
ผู้วิจัย	ณัฐพร แก่นจันทร์
ปริญญา	วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต
ปีการศึกษา	2567
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นันทิชา ลิ้มขวงค์

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นการสังเคราะห์วัสดุคอมโพสิตชนิดใหม่ที่ประกอบด้วยไคโตซานและสารสกัดไฮดรอกซีอะพาไทต์ (FHAP/CTS) จากเกล็ดปลานิลด้วยเทคนิคอัลตราโซนิก (Ultrasonic-assisted extraction) เพื่อประยุกต์ใช้ในกระบวนการดูดซับมาลาไคท์กรีน ตรวจวัดประสิทธิภาพการดูดซับด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตเมทรีที่มีความยาวคลื่น 618 นาโนเมตร ทำการวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของวัสดุดูดซับ FHAP/CTS ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ได้แก่ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), X-ray Diffraction (XRD), X-ray Fluorescence (XRF), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), Transmission Electron Microscopy (TEM) และ Thermogravimetric Analysis (TGA) ในการศึกษาไอโซเทอม (Isotherm modeling) ของกระบวนการดูดซับพบว่า FHAP/CTS มีความสามารถในการดูดซับมาลาไคท์กรีนในน้ำ โดยมีประสิทธิภาพในการดูดซับสูงสุด (q_{max}) เท่ากับ 285.7 มิลลิกรัมต่อกรัม ผลการวิเคราะห์จลนศาสตร์ของกระบวนการดูดซับ พบว่าสอดคล้องกับแบบจำลองปฏิกิริยาลำดับที่สองเทียม (Pseudo-second-order model) โดยมีค่า R^2 เท่ากับ 0.9851 แสดงให้เห็นว่าพฤติกรรมการดูดซับสอดคล้องกับแบบจำลองของ Langmuir อย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนี้ การวิเคราะห์ปัจจัยทางอุณหพลศาสตร์ยังแสดงให้เห็นว่ากระบวนการดูดซับดังกล่าว เป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นได้เอง (Spontaneous) และเป็นปฏิกิริยาแบบคายความร้อน (Exothermic) การใช้วัสดุเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมสัตว์น้ำมาเพิ่มมูลค่าในรูปแบบของวัสดุดูดซับที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ถือเป็นแนวทางการจัดการของเสียอย่างยั่งยืน ซึ่งไม่เพียงช่วยลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม แต่ยังสร้างความสัมพันธ์ที่ดีระหว่างอุตสาหกรรมและชุมชนโดยรอบอีกด้วย

คำสำคัญ : การดูดซับ, เกล็ดปลานิล, ไฮดรอกซีอะพาไทต์, ไคโตซาน, ไอโซเทอม, อุณหพลศาสตร์, จลนศาสตร์, มาลาไคท์กรีน

Title	A SYNTHESIS OF CHITOSAN-SUPPORTED NILE TILAPIA FISH SCALE-BASED HYDROXYAPATITE COMPOSITES FOR MALACHITE GREEN ADSORPTION STUDIES ON KINETICS, ISOTHERMS, AND THERMODYNAMICS
Author	NATTAPORN KEANJUN
Degree	MASTER OF SCIENCE
Academic Year	2024
Thesis Advisor	Assistant Professor Dr. Nunticha Limchoowong

This research focuses on the synthesis of a novel composite material consisting of chitosan and hydroxyapatite (FHAP/CTS), extracted from tilapia fish scales using an ultrasonic-assisted technique. The composite was modified for enhanced performance in the adsorption of malachite green dye. The adsorption efficiency was evaluated using UV-Visible spectrophotometry at a wavelength of 618 nm. The physical and chemical properties of the FHAP/CTS adsorbent were characterized using various techniques, including Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), X-ray Diffraction (XRD), X-ray Fluorescence (XRF), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), Transmission Electron Microscopy (TEM), and Thermogravimetric Analysis (TGA). Isotherm modeling was employed to investigate the sorption process of malachite green. The results revealed that the adsorbent could be used to remove malachite green in aqueous media, with a maximum adsorption capacity of 285.7 mg/g. A pseudo-second-order model was then fitted to the kinetic data. The R^2 value of 0.9851 obtained indicated that the adsorption behavior was consistent with the Langmuir model. Analysis of the computed thermodynamic parameters revealed that the adsorption of the dye was a spontaneous and exothermic process. The utilization of fishery industry waste for the development of environmentally friendly adsorbent materials represents a sustainable waste management approach. This not only helps mitigate environmental impact but also fosters positive relationships between industries and surrounding communities.

Keyword : adsorption, fish scale, hydroxyapatite, chitosan, isotherm, thermodynamic, kinetic, malachite green

กิตติกรรมประกาศ

ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี เนื่องจากผู้วิจัยได้รับความเมตตาและความช่วยเหลือจากผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นันทิชา ลิ้มชวงค์ อาจารย์ที่ปรึกษาหลักของปริญญานิพนธ์ที่ให้คำปรึกษาและชี้แนะแนวทางในการแก้ปัญหาต่างๆระหว่างการดำเนินงานวิจัย ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งและขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างยิ่งไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบคุณรองศาสตราจารย์ ดร. ยลพัทธ์ อารีรบ เป็นอย่างยิ่งที่ให้ความอนุเคราะห์มาเป็นประธานในการสอบปากเปล่าปริญญานิพนธ์ และรองศาสตราจารย์ ดร. เกรียงศักดิ์ ส่งศรีโรจน์ กรรมการควบคุมการสอบปากเปล่าปริญญานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำและชี้ให้เห็นถึงข้อบกพร่องเพื่อให้ปริญญานิพนธ์มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณอาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒทุกท่านที่ได้ถ่ายทอดองค์ความรู้ต่างๆ ความเอาใจใส่ รวมถึงให้ความช่วยเหลือตลอดระยะเวลาที่เข้ารับการศึกษ อีกทั้งยังให้คำแนะนำแก่ผู้วิจัยเป็นอย่างดีเสมอมา ทำให้ผู้วิจัยสามารถนำความรู้ที่ได้รับไปประยุกต์ใช้ในงานวิจัยได้เป็นอย่างดี

สุดท้ายนี้ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ บิดามารดา ครอบครัว และผู้มีพระคุณทุกท่าน ที่คอยส่งกำลังใจและอบรมเลี้ยงดูผู้วิจัยมาเป็นอย่างดี อีกทั้งยังให้การสนับสนุนผู้วิจัยในทุกๆด้าน ทำให้ผู้วิจัยประสบความสำเร็จในการศึกษาครั้งนี้

ณัฐพร แก่นจันทร์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูปภาพ	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
ความมุ่งหมายของการวิจัย	2
ความสำคัญของการวิจัย	3
ขอบเขตของการวิจัย	3
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 เอกสารที่เกี่ยวข้องกับไฮดรอกซีอะพาไทต์.....	5
2.2 เอกสารที่เกี่ยวข้องกับโคโคซาน.....	6
2.3 เอกสารที่เกี่ยวข้องกับมาลาไคท์กรีน.....	7
2.4 เอกสารที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับ.....	8
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวัสดุดูดซับ	13
2.6 ประเด็นของงานวิจัย	18
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	19
3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือในการทดลอง	20
3.1.1 วัสดุอุปกรณ์.....	20

3.1.2 เครื่องมือ	20
3.1.3 สารเคมี	20
3.2 วิธีการสังเคราะห์วัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเกล็ดปลานิลคอมโพสิตกับไคโตซาน.....	21
3.2.1 วิธีการเตรียมสารละลายไคโตซาน	21
3.2.2 วิธีการเตรียมไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเกล็ดปลานิล	21
3.2.3 วิธีการสังเคราะห์วัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเกล็ดปลานิลคอมโพสิตกับ ไคโตซาน	21
3.3 การระบุเอกลักษณ์ของวัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเกล็ดปลานิลคอมโพสิตกับ ไคโตซาน	22
3.4 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับ	22
3.4.1 การศึกษาประจุที่ผิวของวัสดุดูดซับ	22
3.4.2 การศึกษาผลของความเป็นกรด-เบส.....	23
3.4.3 การศึกษาผลของปริมาณของวัสดุดูดซับ	23
3.4.4 การศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการดูดซับ	23
3.4.5 การศึกษาผลของอุณหภูมิ.....	23
บทที่ 4 ผลการดำเนินงานวิจัย	24
4.1 ผลการระบุเอกลักษณ์ของวัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเกล็ดปลานิลคอมโพสิตกับ ไคโตซาน.....	24
4.1.1 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)	24
4.1.2 X-ray diffraction (XRD).....	25
4.1.3 X-ray fluorescence (XRF)	25
4.1.4 Field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS)	26
4.1.5 Transmission electron microscopy (TEM).....	27

4.1.6 Thermogravimetric analysis (TGA).....	28
4.2. ผลการศึกษาประสิทธิภาพ จลนศาสตร์ไอโซเทอม และอุณหพลศาสตร์ของวัสดุ ไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเกล็ดปลาไนลคอมโพสิตกับไคโตซานในการดูดซับมาลาไคท์ กรีนด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตเมทรี (UV-Visible Spectrophotometry)	30
4.2.1 ผลการศึกษาประจุที่ผิวของวัสดุดูดซับและผลการศึกษาผลของความเป็นกรด-เบส	30
4.2.2 ผลการศึกษาผลของปริมาณของวัสดุดูดซับ	31
4.2.3 ผลการศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการดูดซับ	32
4.2.4 ผลการศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับ	33
4.2.5 กลไกการดูดซับ.....	34
4.2.6 การนำกลับมาใช้ใหม่.....	34
4.2.7 จลนศาสตร์การดูดซับ.....	35
4.2.8 ไอโซเทอมการดูดซับ.....	35
4.2.9 อุณหพลศาสตร์การดูดซับ.....	37
บทที่ 5 สรุปผลการดำเนินงานวิจัย.....	38
บรรณานุกรม	39
ประวัติผู้เขียน.....	43

สารบัญตาราง

	หน้า
ตาราง 1 จลนศาสตร์การดูดซับมาลาไคท์กรีนของ FHAP/CTS.....	35
ตาราง 2 ไอโซเทอมการดูดซับมาลาไคท์กรีนของ FHAP/CTS	36
ตาราง 3 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการดูดซับสูงสุด ($q_{\max}$) ของมาลาไคท์กรีน (MG) โดยใช้ วัสดุดูดซับชนิดต่าง ๆ	36
ตาราง 4 อุณหพลศาสตร์การดูดซับมาลาไคท์กรีนของ FHAP/CTS.....	37



สารบัญรูปภาพ

หน้า

ภาพประกอบ 1 โครงสร้างทางเคมีของไฮดรอกซีอะพาไทต์ (HAP).....	5
ภาพประกอบ 2 โครงสร้างทางเคมีของโคโตซาน (CTS)	6
ภาพประกอบ 3 โครงสร้างทางเคมีของมาลาไคท์ กรีน (MG) และลูโคมาลาไคท์ กรีน (LMG).....	7
ภาพประกอบ 4 การดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี	9
ภาพประกอบ 5 FTIR spectrum ของ FHAP/CTS.....	24
ภาพประกอบ 6 XRD patterns ของ FHAP/CTS	25
ภาพประกอบ 7 XRF mapping ของ FHAP/CTS	26
ภาพประกอบ 8 FE-SEM (a), EDS spectrum (b) และ EDS mapping (c) ของ FHAP/CTS....	27
ภาพประกอบ 9 TEM micrographs ของ FHAP/CTS.....	28
ภาพประกอบ 10 TGA และ dTGA curve ของ FHAP/CTS	29
ภาพประกอบ 11 ผลการศึกษาประจุที่พื้นผิวของวัสดุดูดซับ (a) และผลการศึกษาผลของความเป็นกรด-เบสต่อความสามารถในการดูดซับมาลาไคท์กรีน (b) ที่สภาวะ FHAP/CTS 0.020 กรัมในสารละลายมาลาไคท์กรีนความเข้มข้น 200 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 10.0 มิลลิลิตร อุณหภูมิ 28 องศาเซลเซียส เวลาในการดูดซับ 10 นาที.....	31
ภาพประกอบ 12 ผลการศึกษาผลของปริมาณของวัสดุดูดซับต่อความสามารถในการดูดซับมาลาไคท์กรีนที่สภาวะสารละลายมาลาไคท์กรีนความเข้มข้น 200 มิลลิกรัมต่อลิตรในพีเอชบัฟเฟอร์ 10.0 ปริมาตร 10.0 มิลลิลิตร อุณหภูมิ 28 องศาเซลเซียส เวลาในการดูดซับ 10 นาที.....	32
ภาพประกอบ 13 ผลการศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการดูดซับต่อความสามารถในการดูดซับมาลาไคท์กรีนที่สภาวะ FHAP/CTS 0.020 กรัม ในสารละลายมาลาไคท์กรีนความเข้มข้น 200 มิลลิกรัมต่อลิตรในพีเอชบัฟเฟอร์ 10.0 ปริมาตร 10.0 มิลลิลิตร อุณหภูมิ 28 องศาเซลเซียส.....	33
ภาพประกอบ 14 ผลการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อความสามารถในการดูดซับมาลาไคท์กรีนที่สภาวะ FHAP/CTS 0.020 กรัม ในสารละลายมาลาไคท์กรีนความเข้มข้น 200 มิลลิกรัมต่อลิตรในพีเอชบัฟเฟอร์ 10.0 ปริมาตร 10.0 มิลลิลิตร เวลาในการดูดซับ 10 นาที.....	34

ภาพประกอบ 15 ปฏิกริยาอันดับหนึ่งเทียม (a) และปฏิกริยาอันดับสองเทียม (b)..... 35



บทที่ 1

บทนำ

ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ไฮดรอกซีอะพาไทต์ (Hydroxyapatite; HAP) เป็นวัสดุชีวภาพที่ไม่มีความเป็นพิษ มีโครงสร้างคล้ายกับกระดูกของมนุษย์ นิยมใช้ทดแทนกระดูกหรือรากฟันเทียม และใช้ในการบำบัดน้ำเสีย ในการสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์ทำได้โดยการเตรียมจากแคลเซียมไนเตรด ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) และแอมโมเนียมฟอสเฟต ($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$) ซึ่งเป็นการสังเคราะห์โดยใช้กระบวนการทางเคมี ทำให้สามารถควบคุมขนาดและรูปร่างของไฮดรอกซีอะพาไทต์ได้ แต่วิธีการนี้มีค่าใช้จ่ายสูง และใช้ระยะเวลาการสังเคราะห์นาน ผู้วิจัยจึงมีแนวคิดที่จะสกัดไฮดรอกซีอะพาไทต์จากธรรมชาติ นั่นก็คือการสกัดจากเกล็ดปลานิลเหลืองทิ้ง (Nile tilapia fish scales) เนื่องจากเกล็ดปลานิลมีองค์ประกอบของธาตุแคลเซียมและธาตุฟอสฟอรัสเป็นจำนวนมาก ซึ่งธาตุดังกล่าวเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์

ปลานิลเป็นปลาน้ำจืดที่ได้รับความนิยมอย่างแพร่หลายในประเทศไทย เนื่องจากการรับประทานปลานิลมีประโยชน์มากมาย ได้แก่ ปลานิลมีโอเมก้า 3 ช่วยเพิ่มการทำงานของประสาทและสมอง ไม่มีไขมัน สามารถป้องกันโรคหลอดเลือดและหัวใจ มีโซเดียมต่ำ มีคอลลาเจนที่ช่วยชะลอความแก่ อีกทั้งปลานิลยังเป็นปลาที่มีความสำคัญทางเศรษฐกิจของไทย โดยประเทศไทยมีการส่งออกผลิตภัณฑ์แปรรูปจากปลานิล เช่น ปลานิลแช่แข็ง ปลานิลแบบฟิลเลอร์ม้วน และปลานิลอบแห้ง ซึ่งส่งไปยังประเทศต่างๆ ได้แก่ สหรัฐอเมริกา ไนจีเรีย กัมพูชา ออสเตรเลีย และประเทศอื่นๆอีกมากมาย ปลานิลมีลักษณะที่พิเศษหลายอย่าง คือ เลี้ยงง่าย สามารถกินอาหารได้ทุกชนิด เช่น ไรน้ำ ตะไคร่น้ำ และสัตว์น้ำเล็กๆ ขยายพันธุ์ได้อย่างรวดเร็ว ทนทานต่อโรคที่เกิดจากเชื้อราและแบคทีเรีย จากเหตุผลข้างต้นทำให้ผู้คนบริโภคและเลี้ยงปลานิลเป็นจำนวนมาก ส่งผลให้เกิดขยะชีวภาพที่เกิดจากปลานิลจำนวนมากเช่นกัน หากไม่มีการกำจัดขยะชีวภาพที่เป็นแหล่งเพาะพันธุ์เชื้อโรค อาจก่อให้เกิดปัญหาขยะล้นเมืองและอาจปนเปื้อนลงสู่แหล่งน้ำ ลำคลองที่ผู้คนใช้ในการอุปโภคบริโภคได้ ดังนั้นการนำเกล็ดปลานิลเหลืองทิ้งซึ่งเป็นขยะชีวภาพที่เกิดจากปลานิลมาใช้ประโยชน์จึงเป็นการลดปัญหาขยะล้นเมืองที่ส่งกลิ่นเหม็นและเป็นการทำลายความสวยงามของทัศนียภาพ อีกทั้งยังเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับขยะชีวภาพเหลือทิ้งอีกด้วย

โพลีเมอร์อีกชนิดหนึ่งที่นิยมนำมาใช้ในการบำบัดน้ำเสียคือ ไคโตซาน (Chitosan; CTS) ซึ่งเป็นไบโโพลีเมอร์ธรรมชาติที่ได้จากเปลือกกุ้ง ไคโตซานมีคุณสมบัติเด่น คือ ไม่มีความเป็นพิษ สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ อีกทั้งไคโตซานยังมีหมู่ฟังก์ชัน คือ หมู่เอมีน (Amine group,

R-NH₂) และหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group, R-OH) จำนวนมาก ทำให้มีประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมจากน้ำเสียได้เป็นอย่างดี

งานวิจัยนี้มีการศึกษาหาวิธีการสกัดเอาสารประกอบหรือแร่ธาตุที่เป็นประโยชน์จากเกล็ดปลานิลเหลือทิ้งมาใช้ประโยชน์เป็นวัสดุดูดซับสารตกค้างในสิ่งแวดล้อม โดยเน้นน้ำเสียจากการเกษตรกรรมฟาร์มสัตว์น้ำ โดยการทำฟาร์มสัตว์น้ำสร้างปัญหามลภาวะ ทั้งจากน้ำเสียที่เกิดจากการให้อาหารกับสัตว์เลี้ยงปริมาณมากที่ถูกจำกัดบริเวณ ทำให้มีอาหารเหลือตกค้าง ปัญหาโรคระบาดจากการที่สัตว์น้ำมีสุขภาพอ่อนแอ ความเครียดสะสม โรคระบาดจากความแออัด ปัญหาการตกค้างของยาในระบบนิเวศน์ที่ใช้รักษาปลาที่ป่วยด้วยโรคระบาด ซึ่งเป็นตัวอย่างหนึ่งที่กระทบอุตสาหกรรมการทำฟาร์มสัตว์น้ำอย่างมีนัยสำคัญ สิ่งเหล่านี้ล้วนแต่สร้างปัญหาทั้งต่อการผลิตสัตว์น้ำที่มีคุณภาพ และปัญหาต่อสภาพแวดล้อมในแหล่งน้ำนั้นๆ อีกด้วย ในการกำจัดของเสีย ยา สารเคมีที่ตกค้างสู่สิ่งแวดล้อมโดยไม่ผ่านการบำบัดที่เหมาะสมจะพบการปนเปื้อนซึ่งเป็นปัญหาสำคัญที่เราจะต้องเผชิญ มาลาไคท์กรีนก็เป็นยาตัวหนึ่งที่ใช้ในการรักษาโรคปลาต่างๆ มีฤทธิ์ในการต่อต้านเชื้อรา แม้ว่ามาลาไคท์กรีนจะมีประโยชน์ แต่ก็ก็จะเกิดการตกค้างในสิ่งแวดล้อมทำให้เกิดปัญหามลพิษตามมา จึงได้มีการประยุกต์ใช้เทคนิคที่หลากหลายในการกำจัดมาลาไคท์กรีน นั่นคือ การดูดซับด้วยวัสดุดูดซับที่ได้จากธรรมชาติ ราคาถูก สังเคราะห์ง่าย และมีประสิทธิภาพสูง จึงเป็นที่มาของงานวิจัยเรื่องการสังเคราะห์วัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเกล็ดปลานิลคอมโพสิตกับไคโตซานสำหรับการดูดซับมาลาไคท์กรีนเพื่อศึกษาจลนศาสตร์ไอโซเทอม และอุณหพลศาสตร์

ความมุ่งหมายของการวิจัย

ในการวิจัยครั้งนี้ผู้วิจัยได้ตั้งความมุ่งหมายไว้ดังนี้

1. เพื่อศึกษาวิธีการเตรียมไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเกล็ดปลานิลเหลือทิ้ง
2. เพื่อศึกษาวิธีการสังเคราะห์วัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเกล็ดปลานิลคอมโพสิตกับไคโตซาน
3. เพื่อศึกษาการระบุเอกลักษณ์ของวัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเกล็ดปลานิลคอมโพสิตกับไคโตซาน
4. การศึกษาประสิทธิภาพ จลนศาสตร์ ไอโซเทอม และอุณหพลศาสตร์ของวัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเกล็ดปลานิลคอมโพสิตกับไคโตซานสำหรับการดูดซับมาลาไคท์กรีน

ความสำคัญของการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาวิธีการสังเคราะห์วัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเกล็ดปลานิลคอมโพสิตกับไคโตซานสำหรับการดูดซับมาลาโคท็อกซิน โดยวัสดุดูดซับที่สังเคราะห์ขึ้นใหม่นั้นสามารถสังเคราะห์ได้ง่าย ใช้เวลาน้อย และสามารถลดต้นทุนในการสังเคราะห์ได้ เนื่องจากไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ขึ้นมาใหม่นั้นได้จากการสกัดเกล็ดปลานิลเหลือทิ้งซึ่งเป็นขยะชีวภาพเหลือทิ้งจากครัวเรือน การใช้ประโยชน์จากขยะชีวภาพดังกล่าวเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับเกล็ดปลานิลเหลือทิ้ง และช่วยลดปัญหาขยะชีวภาพได้ อีกทั้งวัสดุดูดซับที่สังเคราะห์ขึ้นใหม่นี้ยังเป็นมิตรกับแวดล้อมอีกด้วย

ขอบเขตของการวิจัย

1. การศึกษาวิธีการสังเคราะห์วัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเกล็ดปลานิลคอมโพสิตกับไคโตซานสำหรับการดูดซับมาลาโคท็อกซิน
2. การระบุเอกลักษณ์ของวัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเกล็ดปลานิลคอมโพสิตกับไคโตซานโดยใช้เทคนิคต่างๆ เช่น Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray Diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), Field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS), Transmission electron microscopy (TEM) และ Thermogravimetric Analysis (TGA) เป็นต้น
3. การศึกษาประสิทธิภาพ จลนศาสตร์ ไอโซเทอม และอุณหพลศาสตร์ของวัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเกล็ดปลานิลคอมโพสิตกับไคโตซานสำหรับการดูดซับมาลาโคท็อกซินด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตเมทรี (UV-visible spectrophotometry) เช่น การศึกษาผลของความเข้มข้น กรด-เบส การศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการดูดซับมาลาโคท็อกซิน และการศึกษาผลของอุณหภูมิ เป็นต้น

บทที่ 2

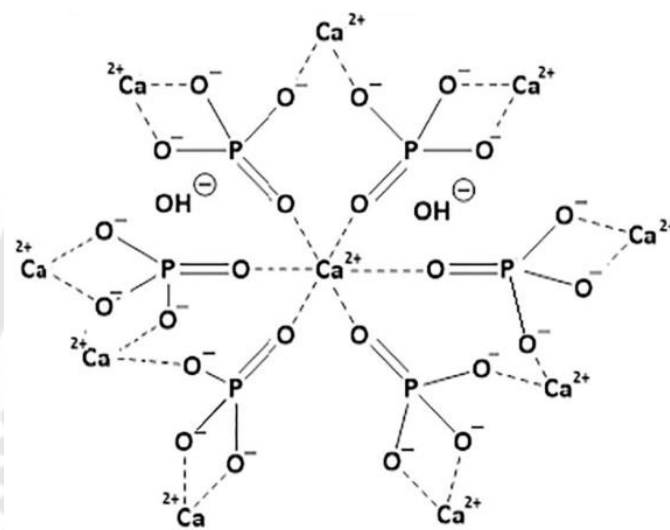
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในงานวิจัยเรื่อง การสังเคราะห์วัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเกล็ดปลานิลคอมโพสิตกับไคโตซานสำหรับการดูดซับมาลาไคท์กรีนเพื่อศึกษาจลนศาสตร์ไอโซเทอม และอุณหพลศาสตร์ โดยผู้วิจัยได้ศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องเพื่อเป็นพื้นฐานของงานวิจัย และได้นำเสนอตามหัวข้อต่อไปนี้

- 2.1 เอกสารที่เกี่ยวข้องกับไฮดรอกซีอะพาไทต์
- 2.2 เอกสารที่เกี่ยวข้องกับไคโตซาน
- 2.3 เอกสารที่เกี่ยวข้องกับมาลาไคท์กรีน
- 2.4 เอกสารที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับ
- 2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับ
- 2.6 ประเด็นของงานวิจัย

2.1 เอกสารที่เกี่ยวข้องกับไฮดรอกซีอะพาไทต์

ไฮดรอกซีอะพาไทต์ (Hydroxyapatite; HAP) เป็นวัสดุชีวภาพที่ไม่มีพิษ มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ Hexagonal rhombic prisms มีสูตรทางเคมี คือ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ โครงสร้างทางเคมีของไฮดรอกซีอะพาไทต์แสดงดังภาพประกอบ 1 มีลักษณะคล้ายคลึงกับโครงสร้างกระดูกของมนุษย์ จึงได้มีการนำมาประยุกต์ใช้ทดแทนกระดูกเทียมหรือรากฟันเทียม (Ong et al., 2017) และมีการนำมาประยุกต์ใช้ในการบำบัดน้ำเสียอีกด้วย (Liaw et al., 2020)



ภาพประกอบ 1 โครงสร้างทางเคมีของไฮดรอกซีอะพาไทต์ (HAP)

ที่มา: (Pai et al., 2021)

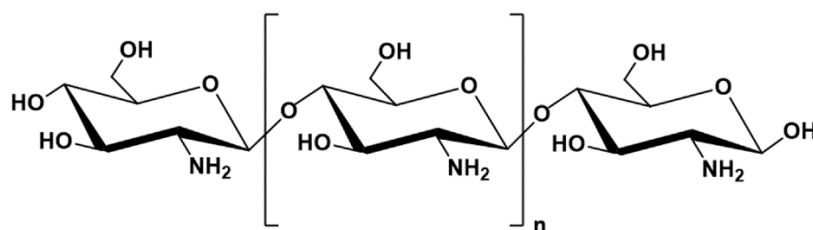
การสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์สามารถเตรียมได้จากวิธีการที่หลากหลาย เช่น การเคลือบเชิงเคมีแบบเปียก (Wet chemical deposition) การสังเคราะห์วัสดุชีวภาพ และการเลียนแบบธรรมชาติ (Biomimetic deposition) กระบวนการชุบเคลือบด้วยไฟฟ้า (Electro-deposition) หรือกระบวนการโซลเจล (Sol-gel method) เป็นต้น ในการติดตามปฏิกิริยาของการสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมทางเคมี (Wet chemical precipitation) แสดงดังสมการที่ (1) (Ferraz et al., 2004)



การสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยกระบวนการเคมีข้างต้น ทำให้สามารถควบคุมขนาดและรูปร่างของอนุภาคได้ แต่อย่างไรก็ตามกระบวนการนี้ต้องใช้เครื่องมือขั้นสูง ราคาแพง ต้องใช้ผู้เชี่ยวชาญในการทำ และใช้เวลาในการสังเคราะห์นาน ต่อมาจึงมีการพัฒนาวิธีการสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์โดยวิธีการสกัดไฮดรอกซีอะพาไทต์จากสิ่งมีชีวิต เช่น กระดุกวัว (Bazargan-Lari et al., 2013) ก้างปลา (Trung et al., 2022) และเกล็ดปลา (Liaw et al., 2020) เป็นต้น ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ได้จากสิ่งมีชีวิตจะมีความปลอดภัย เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และสามารถลดปัญหาขยะชีวภาพลงได้อีกด้วย

2.2 เอกสารที่เกี่ยวข้องกับไคโตซาน

ไคโตซาน (Chitosan; CTS) หรือ poly(β -(1,4))-2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose คือ พอลิเมอร์ชีวภาพที่ประกอบด้วย N-acetyl-D-glucosamine และ D-glucosamine แสดงดังภาพประกอบ 2 โดยไคโตซานได้จากการกำจัดหมู่อะซิติกของไคตินภายใต้สภาวะเบสที่พบได้จากเปลือกกุ้ง กุ้งก้ามกราม กระดองปู แกนปลาหมึก รวมทั้งแพลงตอน และผนังเซลล์ของเชื้อรา ไคโตซานมีคุณสมบัติที่มีประโยชน์มากมาย เช่น มีความเข้ากันทางชีวภาพ (Biocompatibility) มีความสามารถในการย่อยสลายทางชีวภาพ (Biodegradability) และมีคุณสมบัติในการต้านแบคทีเรีย (Antibacterial properties) เป็นต้น (Wu et al., 2000) ไคโตซานเมื่ออยู่ในรูปสารละลายจะมีประจุเป็นบวก เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ และเป็นวัสดุที่มีราคาถูก พอลิเมอร์ชีวภาพชนิดนี้เป็นที่รู้จักกันดีในการใช้เป็นวัสดุดูดซับ เนื่องจากมีหมู่อะมิโนที่ทำหน้าที่เป็น Coordination sites อยู่เป็นจำนวนมาก จึงทำให้มีประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะทรานซิชันและสีย้อมได้ดี (Onsøyen et al., 1990; Wu et al., 2000) อย่างไรก็ตาม การใช้ไคโตซานอย่างเดียวเป็นวัสดุดูดซับยังมีความเสถียรทางโครงสร้างทางเคมีที่ต่ำ มีความเปราะบาง มีความต้านทานความร้อนต่ำ และมีพื้นที่ผิวสัมผัสน้อย (Pereira et al., 2020)

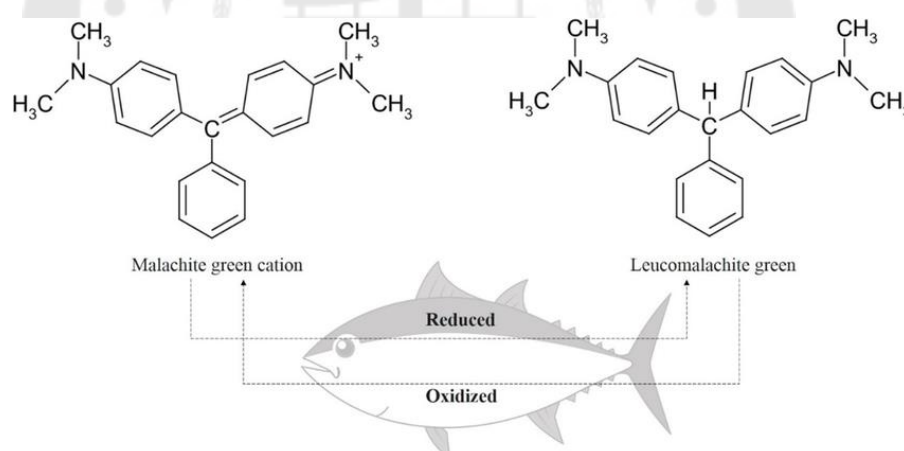


ภาพประกอบ 2 โครงสร้างทางเคมีของไคโตซาน (CTS)

ที่มา: (Sami El-banna et al., 2019)

2.3 เอกสารที่เกี่ยวข้องกับมาลาไคท์กรีน

มาลาไคท์กรีน (Malachite green; MG) คือ สารประกอบอินทรีย์และเป็นสีย้อมประจุบวก (Cationic dye) มีลักษณะเป็นผงสีเขียวแต่เมื่อละลายน้ำจะได้สารละลายสีน้ำเงิน มีสูตรทางเคมี คือ $C_{23}H_{25}N_2$ โครงสร้างทางเคมีของมาลาไคท์กรีนแสดงดังภาพประกอบ 3 มีคุณสมบัติที่สำคัญ คือ สามารถละลายน้ำได้ดี (Solubility) (Zadvarzi, 2020) อีกทั้งยังมีฤทธิ์ในการต้านเชื้อรา (Antifungal) ต้านแบคทีเรีย (Antibacterial) และต้านปรสิต (Antiparasitical therapeutic agent) (Hamdaoui, 2008) มาลาไคท์กรีนที่นิยมใช้กันในปัจจุบันมีอยู่ 2 รูป คือ มาลาไคท์กรีนออกซาเลต (malachite green oxalate) และมาลาไคท์กรีนไฮโดรคลอไรด์ (Malachite green hydrochloride) ซึ่งในอุตสาหกรรมเคมีนิยมนำมาใช้มาลัย้อมวัสดุต่างๆ เช่น ผ้าขนสัตว์ ผ้าฝ้าย และกระดาษ เป็นต้น ส่วนในอุตสาหกรรมเพาะเลี้ยงสัตว์น้ำนิยมนำมาใช้รักษาโรคในสัตว์น้ำใช้ในการรักษาปลาที่ป่วยด้วยโรคเชื้อรา โรคจุดขาว หรือใช้ในการป้องกันการติดเชื้อราเมื่อมาลาไคท์กรีน ถูกดูดซึมเข้าสู่เนื้อเยื่อของสัตว์น้ำจะเปลี่ยนรูปไปเป็นลูโคมาลาไคท์กรีน (Leucomalachite green; LMG) ซึ่งเป็นสารละลายไม่มีสี และจะตกค้างเป็นระยะเวลานาน



ภาพประกอบ 3 โครงสร้างทางเคมีของมาลาไคท์ กรีน (MG)
และลูโคมาลาไคท์ กรีน (LMG)

ที่มา: (S. Gharavi-Nakhjavani et al., 2023)

ความเป็นพิษของมาลาไคท์กรีน สามารถก่อให้เกิดมะเร็งที่ต่อมไทรอยด์ และตับในสัตว์ทดลอง เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางพันธุกรรมในการก่อให้เกิดเนื้องอกในสัตว์ทดลอง ทำให้เกิดความผิดปกติทางพันธุกรรม และยังเป็นพิษอย่างรุนแรงต่อสาหร่าย

พืชน้ำ และสัตว์ไม่มีกระดูกสันหลังในน้ำ ปี 2533 ประเทศสหรัฐอเมริกา โดยสำนักงานคณะกรรมการอาหารและยา (USFDA) ได้ประกาศห้ามใช้มาลาไคท์กรีนในการรักษาโรคสัตว์น้ำ ไม่อนุญาตให้มีการตกค้างในสัตว์น้ำเพื่อการบริโภคในประเทศออสเตรเลีย ซึ่งหน่วยงานตรวจสอบและกักกันของประเทศออสเตรเลีย (AQIS) ได้เริ่มสุ่มตรวจหา มาลาไคท์กรีน ในสัตว์น้ำนำเข้าเพื่อการบริโภค ประเทศในกลุ่มสหภาพยุโรปไม่อนุญาตให้ใช้มาลาไคท์กรีน ในการรักษาโรคสัตว์น้ำ (ตามกฎหมายข้อบังคับ Council Regulation 2377/90) ในประเทศฮ่องกง มาลาไคท์กรีนถูกจัดอยู่ในกลุ่มของสารที่ก่ออันตรายและห้ามพบในอาหารทุกชนิดที่ขายภายในประเทศ ในประเทศเกาหลี ประกาศห้ามใช้มาลาไคท์กรีนในสินค้าสัตว์น้ำจากการเพาะเลี้ยง และกำหนดมาตรการตรวจสอบเข้มงวดในผลิตภัณฑ์สัตว์น้ำนำเข้า

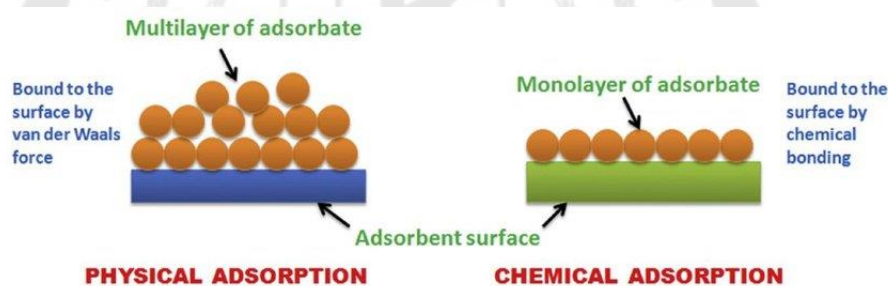
วิธีการกำจัดมาลาไคท์กรีนจากน้ำเสียสามารถทำได้หลายวิธีทั้งกระบวนการทางกายภาพ (Physical method) และกระบวนการทางเคมี (Chemical method) เช่น การเคลือบเชิงเคมี (Chemical deposition) การสกัดด้วยตัวทำละลาย (Extraction by solvent) รีเวอร์สออสโมซิส (Reverse osmosis) เรซินแลกเปลี่ยนประจุบวก (Cation exchange resin) และการดูดซับ (Adsorption) เป็นต้น (Jawad et al., 2019; Kaushik et al., 2009)

2.4 เอกสารที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับ

การดูดซับ (Adsorption) หมายถึง การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารที่พื้นผิวของตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) ที่สัมผัสโดยตรงกับวัสดุดูดซับ (Adsorbent) กระบวนการดูดซับจะเกิดขึ้นเมื่อมีการสัมผัสกันโดยตรงระหว่างตัวถูกดูดซับกับวัสดุดูดซับ โดยปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวของวัสดุดูดซับ พลังงานกระตุ้นของวัสดุดูดซับ และสภาวะการดูดซับ อาทิ อุณหภูมิ ความเข้มข้น ความดัน และพลังงานศักย์ของอันตรกิริยาระหว่างตัวถูกดูดซับกับวัสดุดูดซับ การดูดซับจะเกิดขึ้นเฉพาะบริเวณผิวสัมผัส (Interface) โดยที่มีวัฏภาคหนึ่งเป็นของแข็งเสมอและโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับจะเกาะอยู่บนผิวหน้าของของแข็งของวัสดุดูดซับ ดังนั้นการดูดซับด้วยของแข็งจะขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวสัมผัสของของสารดูดซับ กระบวนการดูดซับบนผิวของแข็งแบ่งออกเป็น 2 ชนิด ตามแรงที่ดูดซับระหว่างพื้นผิวโมเลกุล คือ การดูดซับทางกายภาพ และการดูดซับทางเคมี แสดงดังภาพประกอบ 4

1) การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption หรือ Physisorption) อาศัยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าอย่างอ่อนๆ เรียกว่า แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals) หรือพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bond) การดูดซับทางกายภาพไม่มีแรงกระตุ้น (Activation energy) มาเกี่ยวข้อง ความร้อนของการดูดซับมีค่าน้อยทำให้การกำจัดตัวถูกดูดซับออกจากผิววัสดุดูดซับได้ง่ายและการดูดซับสามารถเกิดขึ้นกันได้หลายชั้น (Multilayer)

2) การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption หรือ Chemisorption) เกิดขึ้นเมื่อตัวถูกดูดซับทำปฏิกิริยาเคมีกับวัสดุดูดซับ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีของตัวถูกดูดซับ คือ มีการทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอม แล้วมีการจัดเรียงอะตอมขึ้นมาใหม่ โดยมีการสร้างพันธะเคมีที่แข็งแรง ซึ่งแรงที่ใช้ในการดูดซับเป็นพันธะโควาเลนต์ (Covalent bond) กระบวนการดูดซับชนิดนี้มีพลังงานกระตุ้น (Activation energy) เข้ามาเกี่ยวข้อง ความร้อนของการดูดซับมีค่าสูงทำให้การกำจัดตัวถูกดูดซับออกจากผิววัสดุดูดซับได้ยากและการดูดซับเป็นแบบชั้นเดียว (Monolayer)



ภาพประกอบ 4 การดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี

ที่มา: (Sarkar et al., 2016)

การวิเคราะห์ปริมาณมาลาไคท์กรีน สามารถทำได้โดยนำสารละลายมาลาไคท์กรีนไปตรวจวัดที่ความยาวคลื่น 618 นาโนเมตร ด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-visible spectrophotometer) จากนั้นคำนวณหาความสามารถการดูดซับมาลาไคท์กรีน (Q_e , มิลลิกรัมต่อกรัม) แสดงดังสมการที่ (2)

$$Q_e = \left(\frac{C_0 - C_e}{m} \right) v \quad (2)$$

เมื่อ Q_e คือ ค่าความสามารถการดูดซับมาลาไคท์กรีน ณ สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)

C_0 คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของมาลาไคท์กรีน (มิลลิกรัมต่อลิตร)

C_e คือ ความเข้มข้นของมาลาไคท์กรีน ณ สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)

v คือ ปริมาตรของมาลาไคท์กรีน (ลิตร)

m คือ น้ำหนักของวัสดุคอมโพสิต (กรัม)

การวิเคราะห์ไอโซเทอมของการดูดซับ (Adsorption isotherms) เพื่อใช้อธิบายรูปแบบของการดูดซับมาลาไคท์กรีน ประกอบด้วยสมการไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์ (Langmuir adsorption isotherm) การสร้างกราฟไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์ทำได้โดยการศึกษาการดูดซับมาลาไคท์กรีนที่ความเข้มข้นต่างๆ แล้วนำมาพลอตกราฟระหว่างค่า C_e/Q_e (แกน Y) กับค่า C_e (แกน X) จะได้ความชันของเส้นตรง เท่ากับ $1/Q_m$ และจุดตัดแกน Y เท่ากับ $1/(K_L Q_m)$ โดยค่าความสามารถการดูดซับมาลาไคท์กรีนสูงสุด (Q_m) และค่าคงที่ไอโซเทอมของการดูดซับแบบแลงเมียร์ (K_L) สามารถคำนวณได้จากความชันและจุดตัดแกน Y ของสมการเส้นตรงแสดงดังสมการที่ (3) ซึ่งไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์ใช้สำหรับการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer) โดยมีสมมติฐานดังต่อไปนี้

- โมเลกุลจะถูกดูดซับบนพื้นที่ที่จำกัดของผิววัสดุดูดซับ
- แต่ละพื้นที่ของวัสดุดูดซับเหมาะกับโมเลกุลที่เป็นแบบชั้นเดียว
- พื้นที่ผิวของวัสดุดูดซับจะจำกัดปริมาณของโมเลกุลที่จะถูกดูดซับ
- พลังงานของการดูดซับจะเหมือนกันทุกๆ ที่ของวัสดุดูดซับ
- โมเลกุลที่ถูกดูดซับไม่สามารถเกิดปฏิกิริยากับโมเลกุลเคียงได้

$$\frac{C_e}{Q_e} = \left(\frac{1}{K_L Q_m} \right) + \left(\frac{1}{Q_m} \right) C_e \quad (3)$$

เมื่อ Q_e คือ ค่าความสามารถการดูดซับมาลาไคท์กรีน ณ สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)

Q_m คือ ค่าความสามารถการดูดซับมาลาไคท์กรีน สูงสุด (มิลลิกรัมต่อกรัม)

C_e คือ ความเข้มข้นของมาลาไคท์กรีน ณ สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)

K_L คือ ค่าคงที่ไอโซเทอมของการดูดซับแบบแลงเมียร์ (ลิตรต่อมิลลิกรัม)

และสมการไอโซเทอมการดูดซับของฟรουνดิช (Freundlich adsorption isotherm) การสร้างกราฟไอโซเทอมการดูดซับของฟรουνดิชทำได้โดยการศึกษากการดูดซับมาลาไคท์กรีนที่ความเข้มข้นต่างๆ แล้วนำมาพลอตกราฟระหว่างค่า $\ln Q_e$ (แกน Y) กับค่า $\ln C_e$ (แกน X) จะได้ความชันของเส้นตรง เท่ากับ $1/n$ และจุดตัดแกน Y เท่ากับ $\ln K_F$ โดยความหนาแน่นการดูดซับ (n) และค่าคงที่ไอโซเทอมของการดูดซับแบบฟรουνดิช (K_F) สามารถคำนวณได้จากความชันและจุดตัดแกน Y ของสมการเส้นตรง แสดงดังสมการที่ (4) ซึ่งไอโซเทอมการดูดซับของฟรουνดิชใช้ได้ทั้งการดูดซับทางเคมีและการดูดซับทางกายภาพ โดยมีสมมติฐานดังต่อไปนี้ พื้นผิวของวัสดุดูดซับเป็นแบบวิวิธพันธ์หรือพื้นผิวที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (Heterogeneous adsorption surface) และการดูดซับบนพื้นผิวของตัวถูกดูดซับจะเป็นแบบหลายชั้น (Multilayer)

$$\ln Q_e = \ln k_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (4)$$

เมื่อ Q_e คือ ค่าความสามารถการดูดซับมาลาไคท์กรีน ณ สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)

C_e คือ ความเข้มข้นของมาลาไคท์กรีน ณ สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)

K_F คือ ค่าคงที่ไอโซเทอมของการดูดซับแบบฟรουνดิช (ลิตรต่อมิลลิกรัม)

n คือ ความหนาแน่นการดูดซับ (Adsorption intensity)

โดย $n = 1$ หมายถึง ไอโซเทอมของการดูดซับเป็นแบบเส้นตรง
 $n < 1$ หมายถึง ความสามารถในการดูดซับของวัสดุดูดซับสูง
 หรือมีปริมาณพื้นผิวบนวัสดุดูดซับในปริมาณที่มากสำหรับการดูดซับ
 $n > 1$ หมายถึง ความสามารถในการดูดซับของวัสดุดูดซับต่ำ
 หรือมีปริมาณพื้นผิวบนวัสดุดูดซับในปริมาณที่น้อยสำหรับการดูดซับ

การวิเคราะห์จลนศาสตร์ของการดูดซับ (Adsorption kinetics) เพื่อใช้อธิบายอัตราเร็วของการดูดซับที่ผิวของสารดูดซับ ประกอบด้วย อัตราการดูดซับอันดับที่หนึ่งเทียม (pseudo-first-order) การสร้างกราฟอัตราการดูดซับอันดับที่หนึ่งเทียมทำได้โดยการศึกษากการดูดซับมาลาไคท์กรีนที่เวลาต่างๆ แล้วนำมาพลอตกราฟระหว่างค่า $\ln(C_e - Q_e)$ (แกน Y) กับค่า t (แกน X) จะได้ความชันของเส้นตรง เท่ากับ $-K_1$ และจุดตัดแกน Y เท่ากับ $\ln C_e$ โดยค่าอัตราการดูดซับอันดับที่

หนึ่งเทียม (K_1) สามารถคำนวณได้จากความชันของสมการเส้นตรง แสดงดังสมการที่ (5) ซึ่งอัตราการดูดซับอันดับที่หนึ่งเทียมใช้อธิบายสมมุติฐานของกระบวนการดูดซับทางเคมีที่เป็นผลมาจากแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต (Electrostatic interaction) ระหว่างวัสดุดูดซับกับตัวถูกดูดซับ

$$\ln(C_e - Q_e) = \ln C_e - k_1 t \quad (5)$$

เมื่อ C_e คือ ความเข้มข้นของมาลาไคท์กรีน ณ สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)

Q_e คือ ค่าความสามารถการดูดซับมาลาไคท์กรีน ณ สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)

K_1 คือ ค่าคงที่อัตราการดูดซับอันดับที่หนึ่งเทียม

t คือ เวลา (นาท)

และอัตราการดูดซับอันดับที่สองเทียม (Pseudo-second-order) การสร้างกราฟอัตราการดูดซับอันดับที่หนึ่งเทียมทำได้โดยการศึกษากการดูดซับมาลาไคท์กรีนที่เวลาต่างๆ แล้วนำมาพลอตกราฟระหว่างค่า t/Q_t (แกน Y) กับค่า t (แกน X) จะได้ความชันของเส้นตรง เท่ากับ $1/Q_e$ และจุดตัดแกน Y เท่ากับ $1/K_2 Q_e^2$ โดยค่าอัตราการดูดซับอันดับที่สองเทียม (K_2) สามารถคำนวณได้จากจุดตัดแกน Y ของสมการเส้นตรง แสดงดังสมการที่ (6) ซึ่งอัตราการดูดซับอันดับที่สองเทียมใช้อธิบายสมมุติฐานของกระบวนการดูดซับทางเคมีที่เป็นผลมาจากตำแหน่งของการเกิดปฏิกิริยา (Active site)

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (6)$$

เมื่อ Q_e คือ ค่าความสามารถการดูดซับมาลาไคท์กรีน ณ สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)

Q_t คือ ค่าความสามารถการดูดซับมาลาไคท์กรีนที่เวลาต่างๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม)

K_2 คือ ค่าคงที่อัตราการดูดซับอันดับที่สองเทียม

t คือ เวลา (นาท)

การวิเคราะห์เทอร์โมไดนามิกส์ของการดูดซับ (Adsorption thermodynamics) ทำได้โดยการศึกษากการดูดซับมาลาไคท์กรีนที่อุณหภูมิต่างๆ แล้วนำมาพลอตกราฟระหว่างค่า $\log Q_e/t, C_e/t$ (แกน Y) กับค่า $1/T$ (แกน X) จะได้ความชันของเส้นตรง เท่ากับ $\Delta H^0/2.303R$

และจุดตัดแกน Y เท่ากับ $\Delta S^\circ/2.303R$ โดยค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีและค่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีสามารถคำนวณได้จากความชันและจุดตัดแกน Y ของสมการเส้นตรง ส่วนค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์ (ΔG°) สามารถคำนวณได้ดังสมการที่ (7)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (7)$$

เมื่อ ΔG° คือ การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์ (จูลต่อโมล)

ΔH° คือ ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี (จูล)

ΔS° คือ ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (จูลต่อเคลวิน)

T คือ อุณหภูมิ (เคลวิน)

โดย $\Delta G^\circ < 0$ หมายถึง ปฏิกริยาเกิดขึ้นได้เองในทิศทางไปข้างหน้า

$\Delta G^\circ > 0$ หมายถึง ปฏิกริยาเกิดขึ้นเองไม่ได้ แต่จะเกิดได้เองในทิศทางย้อนกลับ

$\Delta G^\circ = 0$ หมายถึง ระบบอยู่ในสมดุล ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวัสดุดูดซับ

(Abdel-Ghani et al., 2019) ได้ศึกษาการกำจัดสีย้อม Coomassie brilliant blue dye โดยใช้ Magnetized activated carbon nanocomposite (MNSA) ที่เตรียมจาก *Nigella sativa* L. (NS) เหลือทิ้ง มีการใช้เทคนิคต่าง ๆ ในการระบุเอกลักษณ์และคุณสมบัติของนาโนคอมโพสิต เช่น IR, SEM และ Nitrogen adsorption/desorption เป็นต้น จากการทดลองพบว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการดูดซับสีย้อม Coomassie brilliant blue ในสารละลายน้ำ คือ pH เท่ากับ 2.00 ความเข้มข้นของสีย้อม เท่ากับ 40.0 mg L^{-1} ปริมาณวัสดุดูดซับ เท่ากับ 30.0 มิลลิกรัม และเวลาที่ใช้ในการดูดซับ เท่ากับ 3.0 ชั่วโมง สามารถดูดซับสีย้อมได้สูงถึง 85.54% จากผลการทดลองดังกล่าวทำให้คาดการณ์ได้ว่าสามารถเพิ่มมูลค่าให้กับของเสียจากอุตสาหกรรมเกษตรได้ มีประสิทธิภาพ และยังเป็นวัสดุดูดซับที่มีราคาถูกเพื่อใช้สำหรับการบำบัดน้ำเสีย

(Guan et al., 2018) ได้ศึกษาไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่เคลือบด้วยโพลีแอลกอฮอล์เพื่อการดูดซับที่รวดเร็วของสีย้อมอินทรีย์โดยสังเคราะห์จาก D-fructose-1,6-phosphate trisodium salt octahydrate (DFP) ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ง่ายและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เมื่อได้ผลิตภัณฑ์ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่เคลือบด้วยโพลีแอลกอฮอล์ จากนั้นทำการพิสูจน์

เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค Comprehensive X-ray powder diffraction (XRD) และ Fourier transform infrared (FT-IR) และ solid state nuclear magnetic resonance (SSNMR) อนุภาคนาโน HAP ที่ถูกปรับปรุงผิวหน้าได้ถูกเตรียมจาก DFP โมเลกุลผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล HA nanocomposites สร้างโครงสร้างแกน/เปลือกคล้ายแกนที่เคลือบนาโน HAP โดยสารอินทรีย์ที่เป็นส่วนประกอบของแอลกอฮอล์ Amorphous ที่มีส่วนประกอบของแอลกอฮอล์ Nanocomposite HA มีพื้นที่ผิว BET สูง ($203.18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) และมีความสามารถในการดูดซับที่ดีเยี่ยมสำหรับ Methyl orange (MO) และสี Congo red (CR) ในสารละลายน้ำที่ pH ต่างๆ เวลาสมดุลของการดูดซับนั้นใช้เวลาไม่เกิน 1 ชั่วโมงเร็วกว่าวัสดุ HAP อื่น ๆ ลักษณะทั้งหมดบ่งชี้ว่า HAP nanocomposite ที่เคลือบด้วยโพลีแอลกอฮอล์สามารถใช้เป็นวัสดุดูดซับที่มีประสิทธิภาพและต้นทุนต่ำสำหรับการบำบัดน้ำเสีย

(Guesmi et al., 2018) ได้ศึกษาการสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์-โพลีแอลกอฮอล์ (HAP-Alg) โดยใช้เทคนิคการตกตะกอนร่วมเพื่อดูดซับสีย้อมเมธิลีนบลู (MB) ผลการศึกษาระบุเอกลักษณ์ด้วยเทคนิค IR, XRD, DTA, TGA และ SEM แสดงให้เห็นว่ามีอัลจินตเคลือบอยู่บนพื้นผิวของไฮดรอกซีอะพาไทต์ เวลาที่ใช้ในการดูดซับที่สภาวะสมดุลสามารถทำได้ภายในเวลา 60 นาทีสำหรับ HAP และภายในเวลา 30 นาที สำหรับ HAP-Alg จลนพลศาสตร์ของการดูดซับสอดคล้องกับอัตราการดูดซับอันดับที่สองเทียม ไอโซเทอมของการดูดซับเป็นไปตามโมเดลการดูดซับของแลงเมียร์ แสดงการดูดซับแบบชั้นเดียวของโมเลกุลสีย้อมที่พื้นผิวด้านนอกของ HAP หรือ HAP-Alg ความสามารถในการดูดซับที่คำนวณได้ของ HAP และ CaHAp-Alg 10 สำหรับการดูดซับสีย้อมเมธิลีนบลู ที่ 25 องศาเซลเซียส เท่ากับ 77.51 และ 142.85 mg g^{-1} ตามลำดับ ผลที่ได้บ่งชี้ว่าไฮดรอกซีอะพาไทต์ดัดแปลงมีความสามารถในการกำจัดสีย้อมดีกว่าไฮดรอกซีอะพาไทต์บริสุทธิ์ การศึกษาทางอุณหพลศาสตร์ชี้ให้เห็นว่าการดูดซับทางกายภาพเป็นกลไกสำคัญสำหรับกระบวนการดูดซับสีย้อมบนพื้นผิว HAP-Alg ซึ่งเป็นกระบวนการที่สามารถเกิดขึ้นได้เองและเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน กระบวนการดูดซับสีย้อมเมธิลีนบลูบน HAP-Alg สามารถอธิบายได้จากกระบวนการดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตระหว่างหมู่คาร์บอกซิลเลตของอัลจินตและหมู่ฟังก์ชันที่มีประจุบวก ผลการวิจัยพบว่าไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ผ่านการดัดแปลงมีความสามารถในการดูดซับสีย้อมเมธิลีนบลูได้ดีและสามารถใช้เป็นวัสดุดูดซับต้นทุนต่ำในการกำจัดสีย้อมจากน้ำเสีย

(Barka et al., 2008) ได้ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับสีย้อม Disperse Blue SBL ในโหมดแบทช์ โดยใช้ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ผลึกจัดเรียงตัวแบบไม่เป็นระเบียบ ซึ่งสังเคราะห์จากการตกตะกอนร่วมระหว่าง $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ และ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ในน้ำที่อุณหภูมิห้อง ในการทดลองการ

ดูดซับถูกดำเนินการเพื่อตรวจสอบปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับสีย้อมโดยวัสดุดูดซับ เช่น เวลาของการบั่นเหวียง ปริมาณของวัสดุดูดซับ ความเข้มข้นของสีย้อมเริ่มต้น อุณหภูมิ ปริมาณสารละลาย และค่าความเป็นกรด-เบส เป็นต้น ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าร้อยละของการกำจัดสีย้อมเพิ่มขึ้นตามปริมาณวัสดุดูดซับที่เพิ่มขึ้น จนกระทั่งสีของสารละลายเปลี่ยนไปทั้งหมด ไอโซเทอมของการดูดซับเป็นไปตามโมเดลการดูดซับของแลงเมียร์ ซึ่งมีความสามารถในการดูดซับสูง และกระบวนการดูดซับที่เกิดขึ้นขึ้นอยู่กับค่า pH และอุณหภูมิ

(Shi et al., 2017) ได้ศึกษาลักษณะเฉพาะของไคโตซาน (CS) เช่น ความเข้ากันได้ทางชีวภาพที่ดี ความสามารถในการขึ้นรูปฟิล์ม และพื้นผิว (NH_2 และ OH) สำหรับการดูดซับโลหะหนักโดยใช้ไคโตซาน/ไฮดรอกซีอะพาไทต์เมมเบรน (CS/HAP) ที่มีรูพรุน ซึ่งมีพื้นผิวคล้ายฟองน้ำ และมีโครงสร้างรูพรุนแบบสามมิติ ข้อได้เปรียบที่โดดเด่นที่สุดของเมมเบรนที่เสนอนั้นอยู่ที่ความสามารถในการดูดซับที่สูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัด (เมื่อเทียบกับเมมเบรนในปัจจุบันที่ใช้ CS 2.5 เท่าและ 4 เท่ามีความสามารถในการดูดซับสูงกว่าเมมเบรน CS / HAP ที่ไม่มีรูพรุน) และการกำจัดสีย้อมแบบไดนามิกความเร็วสูง (กำจัดได้มากกว่า 98% และใช้เวลาน้อยกว่า 15 นาที) นอกจากนี้ต้นแบบการสังเคราะห์เมมเบรนที่เสนอสามารถทำได้ง่าย เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ราคาถูก และเมมเบรนที่ศึกษายังมีคุณสมบัติในการกำจัดสีย้อมซ้ำ (มากกว่า 80% หลังจากทำการดูดซับสีย้อมแบบไดนามิกที่ความเข้มข้น 150 mg L^{-1} จำนวน 5 รอบ) ซึ่งข้อได้เปรียบข้างต้นทั้งหมดแสดงให้เห็นถึงศักยภาพที่น่าสนใจของเมมเบรนที่มีรูพรุนในการบำบัดน้ำเสีย

(Pereira et al., 2020) ได้ศึกษาการสังเคราะห์วัสดุไฮบริดอะมิโน-ไฮดรอกซีอะพาไทต์ ($\text{NH}_2\text{-HA}$) และไคโตซาน (CS) โดยใช้ sodium tripolyphosphate (TPP) เป็นรีเอเจนต์ช่วยให้เกิดการยึดติดเพื่อใช้ในการดูดซับ reactive violet 5R และ organic dye จากสารละลายน้ำ จากการศึกษาคุณสมบัติต่างๆของวัสดุไฮบริดด้วยเทคนิค FTIR, ^{13}C NMR, CHN และ TGA พบว่า มีอันตรกิริยาทางไฟฟ้าสถิตที่เกิดขึ้นระหว่างประจุลบของ TPP และ NH_3^+ ของ CS กับ HA-NH_2 จากการทดสอบฤทธิ์ทางเภสัชวิทยาบ่งชี้ว่าตัวอย่างมีความเป็นพิษต่ำ การศึกษาศักย์ไฟฟ้าชี้ว่าพื้นผิวของวัสดุไฮบริดเป็นประจุบวกที่ pH ต่ำกว่า 7 จุดไอโซอิเล็กทริก เท่ากับ pH 7.1 และ pH ที่ดีที่สุดในการดูดซับสีย้อม คือ 3 การทดลองนี้เลือกอัตราส่วนของวัสดุไฮบริด คือ 25HA-NH₂/CS ซึ่งมีค่าความสามารถในการดูดซับสูงสุด เท่ากับ 365 mg g^{-1} หลังจากดูดซับ 240 นาที

(Pooladi et al., 2020) ได้ศึกษาการสังเคราะห์วัสดุอนุภาคแม่เหล็กนาโนคอมโพสิต Chitosan/Hydroxyapatite/nano-Magnetite (Fe_3O_4) เพื่อใช้ในการดูดซับไอออนของทองแดง (Cu^{2+}) และไอออนของสังกะสี (Zn^{2+}) จากสารละลายน้ำ ไคโตซานและไฮดรอกซีอะพาไทต์เป็น

วัสดุที่ราคาถูกและหาได้ง่าย สามารถสกัดได้จากเปลือกกุ้ง และก้างปลา ตามลำดับ การสังเคราะห์วัสดุดูดซับเป็นอนุภาคแม่เหล็กนาโนเพื่อใช้ในการแยกวัสดุดูดซับกับตัวถูกดูดซับออกจากสารละลายได้ง่ายและรวดเร็ว ศึกษาการระบุเอกลักษณ์ของวัสดุอนุภาคแม่เหล็กนาโนคอมโพสิตด้วยเทคนิค SEM, EDAX, BET และ TEM เป็นต้น การทดลองนี้ตรวจวัดความเข้มข้นของสารละลาย Cu^{2+} และสารละลาย Zn^{2+} ด้วยเทคนิค FAAS จากการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับชนิดต่างๆ บ่งชี้ว่ากระบวนการดูดซับสารละลาย Zn^{2+} สอดคล้องกับไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ ($R^2 = 0.987$) และกระบวนการดูดซับสารละลาย Cu^{2+} สอดคล้องกับไอโซเทอมการดูดซับแบบเทมคิน ($R^2 = 0.987$) การศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูดซับทั้งสารละลาย Cu^{2+} และสารละลาย Zn^{2+} สอดคล้องกับอัตราการดูดซับอันดับที่สองเทียม การศึกษาเทอร์โมไดนามิกส์ พบว่ากระบวนการดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นการดูดซับเชิงกายภาพและปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นเองได้ สภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการดูดซับ คือ เวลาที่ใช้ในการดูดซับ เท่ากับ 65 นาที ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย Cu^{2+} เท่ากับ 2.87 mg L^{-1} ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย Zn^{2+} เท่ากับ 2.61 mg L^{-1} pH ของสารละลาย เท่ากับ 5.5 และปริมาณวัสดุดูดซับ เท่ากับ 0.018 g

(Saber-Samandari et al., 2014) ได้ศึกษาการสังเคราะห์วัสดุคอมโพสิตที่ chitosan/Fe-substituted hydroxyapatite โดยเตรียมจากอัตราส่วนของไฮดรอกซีอะพาไทต์ในสารละลายไคโตซานที่แตกต่างกัน เพื่อใช้ในการดูดซับสีย้อมเมธิลีนบลู (MB) และไอออนของตะกั่ว (Pb^{2+}) จากสารละลายน้ำ ทำการศึกษาองค์ประกอบและสัณฐานวิทยาของวัสดุคอมโพสิตด้วยเทคนิค FTIR และ SEM การศึกษาความจำเพาะ พบว่า วัสดุคอมโพสิตที่ดูดซับสีย้อมเมธิลีนบลูและไอออนของตะกั่ว ตามลำดับ การทดลองเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับสีย้อมและไอออนของตะกั่ว พบว่า ตัวอย่าง CB-7 มีประสิทธิภาพในการดูดซับสูงที่สุด โดยมีค่าความสามารถในการดูดซับสูงสุด เท่ากับ 1324 และ 1385 mg g^{-1} ตามลำดับ กระบวนการดูดซับ สอดคล้องกับไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ ซึ่งแสดงว่าเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียวหรือการดูดซับเชิงเคมี

(Yildirim et al., 2020) ได้ศึกษาการใช้ปริมาณ Methylenebisacrylamide (MBA) และ Acrylic acid (Saad) ที่แตกต่างกันในการสังเคราะห์ chitosan/polyacrylic acid/bentonite composites (CCS/PAA/BNTs) เพื่อใช้ในการดูดซับสีย้อมมาลาไคท์กรีน (MG) ศึกษาโครงสร้างของคอมโพสิตด้วยเทคนิค FTIR, TG/DTA และ SEM ศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้น เวลาในการดูดซับ อุณหภูมิ และค่าความเป็นกรด-เบส ผลของการศึกษาจลนศาสตร์บ่งชี้ว่าสอดคล้องกับอัตราการดูดซับอันดับที่สองเทียม ($R^2 > 0.98$) และกระบวนการดูดซับที่สภาวะสมดุลสอดคล้องกับ

ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ มีค่าความสามารถในการดูดซับสูงสุด เท่ากับ $384.62\text{--}454.55\text{ mg g}^{-1}$ สำหรับการดูดซับมาลาไคท์กรีนที่อุณหภูมิ $298\text{--}318\text{ K}$ ผลการศึกษาเทอร์โมไดนามิกส์ พบว่า กระบวนการดูดซับมาลาไคท์กรีนเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน เนื่องจากปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติและเอนโทรปีมีค่าเพิ่มขึ้นในช่วงอุณหภูมิระหว่าง $298\text{--}318\text{ K}$

(Khawaja et al., 2021) ได้ศึกษาการดัดแปลงพื้นผิวของแกรไฟีนออกไซด์ด้วยนาโนเซลลูโลสและอนุภาคนาโนของทองแดง (GO-CEL-Cu) เพื่อเพิ่มประจุที่พื้นผิวและประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมมาลาไคท์กรีน (MG) ทำการศึกษาโครงสร้างและระบุเอกลักษณ์ของ GO-CEL-Cu ด้วยเทคนิค UV/Vis, SEM, TEM, EDX และ FTIR เป็นต้น ศึกษาอันตรกิริยาแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตและพันธะไฮโดรเจนระหว่าง GO, CEL และ Cu-NPs ภาพถ่ายจากกล้อง TEM ยืนยันว่า Cu-NPs มีขนาดตั้งแต่ $24\text{ ถึง }37\text{ nm}$ อยู่บนพื้นผิว GO โดยการทดลองการหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการดูดซับสีย้อมมาลาไคท์กรีน เช่น ปริมาณวัสดุดูดซับ ความเข้มข้นของมาลาไคท์กรีน ค่าความเป็นกรด-เบส เวลาในการดูดซับ และอุณหภูมิ เป็นต้น ผลการทดลองพบว่ากระบวนการดูดซับสอดคล้องกับไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ และมีค่าความสามารถในการดูดซับของ GO, GO-Cu, GO-CEL, GO-CEL-Cu คือ $127.3, 149.2, 156.8\text{ and }207.1\text{ mg g}^{-1}$ ตามลำดับ พลังงานอิสระกิบส์ที่มีค่าเป็นลบยืนยันว่ากระบวนการดูดซับสามารถเกิดขึ้นได้เอง เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน และกระบวนการดูดซับสอดคล้องกับอัตราการดูดซับอันดับที่สองเทียม จึงสรุปได้ว่านาโนคอมโพสิตที่สังเคราะห์ขึ้นมาใหม่นั้นสามารถดูดซับที่ข้อมที่เป็นพิษได้ เป็นวัสดุดูดซับที่ราคาประหยัด เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม มีอัตราการดูดซับที่ดี และสามารถใช้ซ้ำได้หลายครั้ง

(Wang et al., 2023) ได้ศึกษาการสังเคราะห์ Magnetic bioinspired hierarchical porous MOFs (BHP-MOFs) เพื่อใช้สำหรับการดูดซับสีย้อมคองโกเรด (CR) และสีย้อมมาลาไคท์กรีน (MG) การศึกษาฐานฐานวิทยาศาสตร์และโครงสร้างทางเคมีกายภาพของ BHP-MOFs ด้วยเทคนิคต่างๆ เช่น SEM, TEM, FT-IR, XRD, ศักย์ไฟฟ้าซีต้า, TGA และ VSM เป็นต้น จากการทดลองพบว่าพื้นที่ผิวของ BHP-MOFs มีขนาดใหญ่ถึง $225.522\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ มีปริมาตรรูพรุนสูงถึง $0.248\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ และมีสนามแม่เหล็กแบบซูเปอร์พาราแมกเนติก การศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับของ CR และ MG พบว่า สอดคล้องกับอัตราการดูดซับอันดับที่สองเทียม และกระบวนการดูดซับสอดคล้องกับไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ การศึกษาเทอร์โมไดนามิกส์ พบว่า กระบวนการดูดซับสามารถเกิดขึ้นเองได้และเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ค่าความสามารถในการดูดซับสูงสุดของ CR และ MG คือ $176.06\text{ และ }448.43\text{ mg g}^{-1}$ ตามลำดับ ภายใต้สภาวะที่ดีที่สุดของ BHP-

MOFs ที่ใช้ในการดูดซับ CR และ MG ในน้ำจากสิ่งแวดล้อมและน้ำผลไม้ พบว่า ประสิทธิภาพการดูดซับอยู่ในช่วง 97.09-76.00% อีกทั้ง BHP-MOFs สามารถใช้ซ้ำได้ถึง 7 ครั้ง และยังคงมีประสิทธิภาพการดูดซับถึง 63.01% และ 82.20% สำหรับ CR และ MG ตามลำดับ

2.6 ประเด็นของงานวิจัย

การสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์สามารถทำได้หลายวิธี เช่น การสังเคราะห์โดยใช้กระบวนการทางเคมีโดยการตกตะกอนร่วมระหว่างแคลเซียมไนเตรตและแอมโมเนียมฟอสเฟต วิธีการนี้มีค่าใช้จ่ายสูงและใช้ระยะเวลาการสังเคราะห์นาน อีกวิธีที่น่าสนใจคือการสกัดไฮดรอกซีอะพาไทต์จากธรรมชาติ เพราะช่วยลดต้นทุนในการสังเคราะห์ วิธีการสกัดไม่ยุ่งยาก และมีประสิทธิภาพสูง งานวิจัยนี้ได้สกัดไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเกล็ดปลานิลเหลือทิ้ง ซึ่งเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับขยะชีวภาพเหลือทิ้ง อีกทั้งยังช่วยลดปัญหาขยะล้นเมือง และนำมาประยุกต์เป็นวัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเกล็ดปลานิลคอมโพสิตกับไคโตซานสำหรับการดูดซับมาลาไคท์กรีน

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

ในงานวิจัยเรื่อง การสังเคราะห์วัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเกล็ดปลานิลคอมโพสิตกับไคโตซานสำหรับการดูดซับมาลาไคท์กรีนเพื่อศึกษาจลนศาสตร์ไอโซเทอม และอุณหพลศาสตร์ โดยผู้วิจัยได้ดำเนินการตามขั้นตอนดังนี้

3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือในการทดลอง

3.1.1 วัสดุอุปกรณ์

3.1.2 เครื่องมือ

3.1.3 สารเคมี

3.2 วิธีการสังเคราะห์วัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเกล็ดปลานิลคอมโพสิตกับไคโตซาน

3.2.1 วิธีการเตรียมสารละลายไคโตซาน

3.2.2 วิธีการเตรียมไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเกล็ดปลานิล

3.2.3 วิธีการสังเคราะห์วัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเกล็ดปลานิลคอมโพสิตกับไคโตซาน

3.3 การระบุเอกลักษณ์ของวัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเกล็ดปลานิลคอมโพสิตกับไคโตซาน

3.4 การศึกษาประสิทธิภาพ จลนศาสตร์ ไอโซเทอม และอุณหพลศาสตร์ ของวัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเกล็ดปลานิลคอมโพสิตกับไคโตซานในการดูดซับมาลาไคท์กรีนด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตเมทรี (UV-Visible Spectrophotometry)

3.4.1 การศึกษาประจุที่ผิวของวัสดุดูดซับ

3.4.2 การศึกษาผลของความเป็นกรด-เบส

3.4.3 การศึกษาผลของปริมาณของวัสดุดูดซับ

3.4.4 การศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการดูดซับ

3.4.5 การศึกษาผลของอุณหภูมิ

3.4.6 การศึกษาผลของความเข้มข้นของมาลาไคท์กรีน

3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือในการทดลอง

3.1.1 วัสดุอุปกรณ์

- 1) อุปกรณ์พื้นฐานในห้องปฏิบัติการ

3.1.2 เครื่องมือ

- 1) เครื่องชั่งน้ำหนักอย่างละเอียด 3 ตำแหน่ง (Weight Scale) รุ่น PR-series จากบริษัท Ohaus
- 2) เครื่องปั่นเหวี่ยง (Centrifuge) รุ่น EBA III จากบริษัท Hettich
- 3) เครื่องล้างอัลตราโซนิค (Cavitor Ultrasonic cleaner) รุ่น Model 5.5S จากบริษัท Mettler Electronics Corp.
- 4) เครื่องวัดค่ากรดด่าง (pH meter) รุ่น AD-11 จากบริษัท Adwa
- 5) เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-VIS Spectrophotometer) รุ่น V-5100 จากบริษัท Metash
- 6) เครื่อง Field emission scanning electron microscope (FE-SEM) รุ่น SU5000 จากบริษัท HITACHI and energy dispersive spectrometer (EDS) จากบริษัท Oxford Instruments
- 7) เครื่อง Fourier transform Infrared Spectrometer (FT-IR) รุ่น Spectra Two จากบริษัท PerkinElmer Scientific
- 8) เครื่อง Thermogravimetric Analyzer (TGA) รุ่น TGA/DSC2/LF/1100 จากบริษัท Mettler Toledo
- 9) เครื่อง X-ray Diffraction spectrometer (XRD) รุ่น AXS D8 ADVANCE จากบริษัท Bruker Optics
- 10) เครื่อง Micro X-ray Fluorescence spectroscopy (XRF) รุ่น M4 Tornado Plus จากบริษัท Absotec
- 11) ตู้อบลมร้อน (Oven) จากบริษัท Memmert
- 12) เครื่อง Transmission electron microscope (TEM) รุ่น Tecnai G2 20 จากบริษัท FEI

3.1.3 สารเคมี

- 1) ไคโตซาน จากบริษัท ELAND CORPORATION CO.,LTD
- 2) กรดอะซิติก (CH_3COOH) จากบริษัท Merck
- 3) เกล็ดปลานิล

- 4) กรดไฮโดรคลอริก (HCl) จากบริษัท Aldrich
- 5) แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH₃OH) จากบริษัท Aldrich
- 6) โซเดียมอะซิเตต (CH₃COONa)
- 7) ไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ไดไฮเดรต (Na₂HPO₄ · 2H₂O)
- 8) โซเดียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ไดไฮเดรต (NaH₂PO₄ · 2H₂O)
- 9) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)
- 10) โซเดียมคลอไรด์ (NaCl)
- 11) มาลาไคท์กรีน ออกซาลเอท จากบริษัท Aldrich

3.2 วิธีการสังเคราะห์วัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเกล็ดปลานิลคอมโพสิตกับไคโตซาน

3.2.1 วิธีการเตรียมสารละลายไคโตซาน

ละลายไคโตซาน 2.5 กรัม ด้วยสารละลายกรดอะซิติก 2 เปอร์เซ็นต์ปริมาตร 100.00 มิลลิลิตร จากนั้นทำการกวนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้สารละลายไคโตซาน

3.2.2 วิธีการเตรียมไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเกล็ดปลานิล

นำเกล็ดปลานิลมาล้างด้วยน้ำสะอาด จากนั้นนำไปผึ่งแดดให้แห้งสนิท จะได้เกล็ดปลานิลสำหรับนำไปสกัด ต่อมาซึ่งเกล็ดปลานิลที่แห้งสนิท 2.5 กรัม ลงในปิกเกอร์ เติมกรดไฮโดรคลอริก 0.8 โมลาร์ ปริมาตร 100.00 มิลลิลิตร ลงไปแล้วทำการเขย่าด้วยเครื่องอัลตราโซนิกอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นกรองสารละลายออกจากเกล็ดปลานิล จะได้สารละลายไฮดรอกซีอะพาไทต์

3.2.3 วิธีการสังเคราะห์วัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเกล็ดปลานิลคอมโพสิตกับไคโตซาน

เทสารละลายไฮดรอกซีอะพาไทต์จากขั้นตอน 3.2.2 ลงในสารละลายไคโตซานจากขั้นตอน 3.2.1 แล้วทำการเขย่าด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 30 นาที ต่อมาเติมสารละลายแอมโมเนียม ไฮดรอกไซด์ 28 เปอร์เซ็นต์ ปริมาตร 5 มิลลิลิตร แล้วทำการเขย่าต่ออีก 1 ชั่วโมง จากนั้นล้างวัสดุคอมโพสิตให้เป็นกลางด้วยน้ำกลั่น นำไปอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ต่อมานำคอมโพสิตที่ได้ไปบดให้ละเอียด แล้วร่อนด้วยตะแกรงที่มีขนาดเล็ก จะได้วัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเกล็ดปลานิลคอมโพสิตกับไคโตซาน หรือ FHAP/CTS

3.3 การระบุเอกลักษณ์ของวัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเกลือปลานิลคอมโพสิตกับไคโตซาน

การวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานวิทยาและวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี ได้แก่ ธาตุคาร์บอน (C) ธาตุออกซิเจน (O) ธาตุไนโตรเจน (N) ธาตุแคลเซียม (Ca) และธาตุฟอสฟอรัส (P) ของวัสดุคอมโพสิตก่อนและหลังการดูดซับมาลาไคท์กรีน ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุ (Field emission scanning electron microscope and energy dispersive spectrometer; FE-SEM-EDS) เครื่องไมโครเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี (Micro X-ray fluorescence spectroscopy; Micro-XRF) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy; TEM)

การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของวัสดุคอมโพสิตเทียบกับไคโตซานบริสุทธิ์ และไฮดรอกซี-อะพาไทต์บริสุทธิ์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform Infrared Spectrometer; FT-IR) และเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction spectrometer; XRD) อีกทั้งยังวิเคราะห์ความเสถียรทางความร้อนของวัสดุคอมโพสิตด้วยเครื่องวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารตัวอย่างเมื่อได้รับความร้อน (Thermogravimetric Analyzer; TGA)

3.4 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับ

3.4.1 การศึกษาประจุที่ผิวของวัสดุดูดซับ

พีเอชประจุที่ผิวของวัสดุดูดซับเป็นศูนย์ (Point of zero charge; pH_{pzc}) หมายถึงค่า pH ที่ทำให้ประจุที่ผิวของวัสดุดูดซับมีค่าเป็นกลางหรือประจุรวมที่ผิวมีค่าเป็นศูนย์ (Wang et al., 2008) โดยเมื่อ $pH < pH_{pzc}$ ประจุบนพื้นผิวของวัสดุดูดซับจะเป็นประจุบวก แต่ถ้า $pH > pH_{pzc}$ ประจุบนพื้นผิวของวัสดุดูดซับจะเป็นประจุลบ (Yang et al., 2004)

การศึกษาประจุที่ผิวของวัสดุดูดซับทำได้โดยการนำ FHAP/CTS ปริมาณ 0.05 กรัม ใส่ลงในสารละลายไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ แล้วปรับความเป็นกรด-เบสให้อยู่ในช่วง pH 2.0 ถึง 12.0 ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ บันทึกค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้น จากนั้นตั้งทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง แล้ววัดค่าความเป็นกรด-เบสสุดท้าย นำผลการทดลองที่ได้มาพลอตกราฟระหว่างค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้น (Initial pH) และค่าความเป็นกรด-เบสสุดท้าย (Final pH) กับค่ากรด-เบสเริ่มต้น

3.4.2 การศึกษาผลของความเป็นกรด-เบส

ชั่ง FHAP/CTS น้หนัก 0.020 กรัม ใส่ลงในสารละลายมาลาไคท์กรีน ความเข้มข้น 200 มิลลิกรัมต่อลิตร ในพีเอชบัฟเฟอร์ 2.0 – 12.0 ปริมาตร 10.0 มิลลิลิตร แล้วนำไปเขย่าด้วยเครื่องอัลตราโซนิกที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 10 นาที ต่อมานำสารละลายไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 618 นาโนเมตร ทั้งนี้จากนั้นคำนวณหาค่าความสามารถในการดูดซับมาลาไคท์กรีน (Q_e)

3.4.3 การศึกษาผลของปริมาณของวัสดุดูดซับ

ชั่ง FHAP/CTS น้หนัก 0.020, 0.050, 0.100, 0.125 และ 0.150 กรัม ใส่ในสารละลายมาลาไคท์กรีนความเข้มข้น 200 มิลลิกรัมต่อลิตร ในพีเอชบัฟเฟอร์ 10.0 ปริมาตร 10.0 มิลลิลิตร แล้วนำไปเขย่าด้วยเครื่องอัลตราโซนิกที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 10 นาที ต่อมานำสารละลายไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 618 นาโนเมตร ทั้งนี้จากนั้นคำนวณหาค่าความสามารถในการดูดซับมาลาไคท์กรีน (Q_e)

3.4.4 การศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการดูดซับ

ชั่ง FHAP/CTS น้หนัก 0.020 กรัม ใส่ลงในสารละลายมาลาไคท์กรีนความเข้มข้น 200 มิลลิกรัมต่อลิตร ในพีเอชบัฟเฟอร์ 10.0 ปริมาตร 10.0 มิลลิลิตร แล้วนำไปเขย่าด้วยเครื่องอัลตราโซนิกที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1, 5, 10, 15 และ 20 นาที ต่อมานำสารละลายไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 618 นาโนเมตร ทั้งนี้และคำนวณหาค่าความสามารถในการดูดซับมาลาไคท์กรีน (Q_e) จากนั้นนำไปศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ

3.4.5 การศึกษาผลของอุณหภูมิ

ชั่ง FHAP/CTS น้หนัก 0.020 กรัม ใส่ลงในสารละลายมาลาไคท์กรีนความเข้มข้น 200 มิลลิกรัมต่อลิตรในพีเอชบัฟเฟอร์ 10.0 ปริมาตร 10.0 มิลลิลิตร แล้วนำไปเขย่าด้วยเครื่องอัลตราโซนิกที่อุณหภูมิห้อง, 40, 50 และ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที ต่อมานำสารละลายไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 618 นาโนเมตร ทั้งนี้และคำนวณหาค่าความสามารถในการดูดซับมาลาไคท์กรีน (Q_e) จากนั้นนำไปศึกษาเทอร์โมไดนามิกส์การดูดซับ

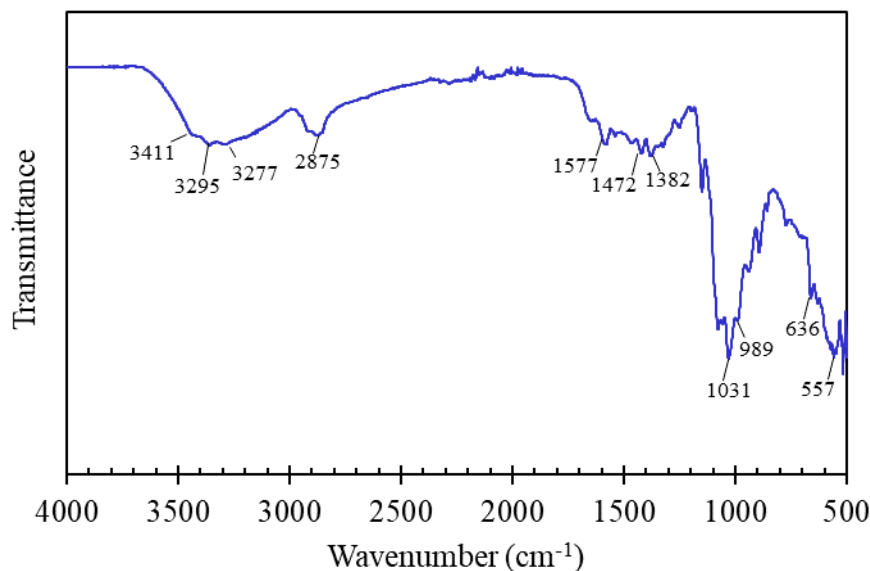
บทที่ 4

ผลการดำเนินงานวิจัย

4.1 ผลการระบุเอกลักษณ์ของวัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเกล็ดปลานิลคอมโพสิตกับไคโตซาน

4.1.1 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

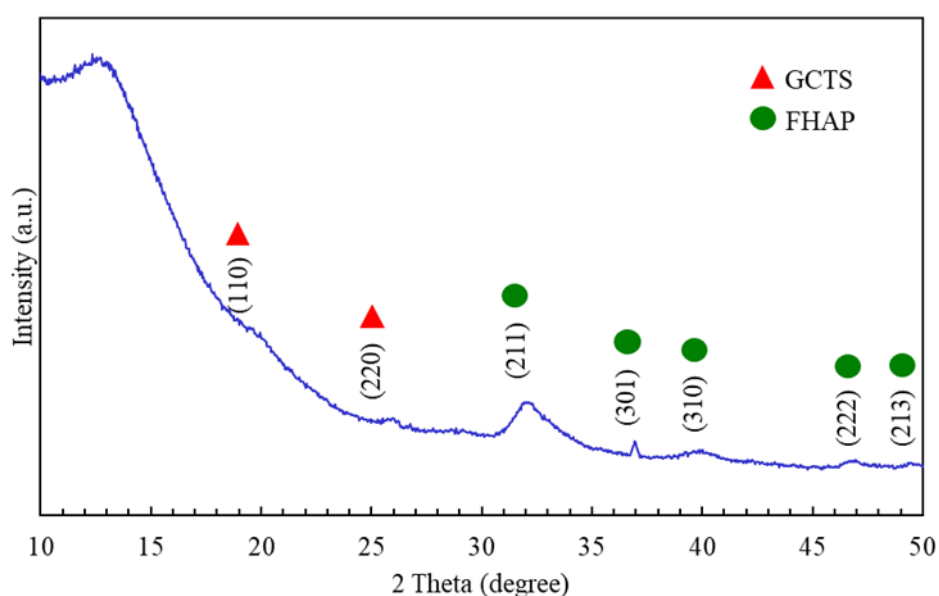
ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันทางเคมีของวัสดุดูดซับ FHAP/CTS ด้วยเทคนิค FTIR ดังภาพประกอบ 5 พบว่า Characteristic peaks ที่พบมีความเกี่ยวข้องกับทั้งไคโตซานและไฮดรอกซีอะพาไทต์ ซึ่งในส่วนของไคโตซานพบหมู่ฟังก์ชัน O-H และ N-H stretching ที่เลขคลื่น 3411 และ 3295 cm^{-1} พบหมู่ฟังก์ชัน C-H stretching ที่เลขคลื่น 2875 cm^{-1} พบหมู่ฟังก์ชัน N-H stretching ที่เลขคลื่น 1577 cm^{-1} พบหมู่ฟังก์ชัน C=O และ C-O stretching ที่เลขคลื่น 1472 และ 1382 cm^{-1} ในส่วนของไฮดรอกซีอะพาไทต์พบหมู่ฟังก์ชัน O-H stretching ที่เลขคลื่น 3277 cm^{-1} และพบหมู่ฟังก์ชัน PO_4^{3-} ที่เลขคลื่น 1031 cm^{-1} (Asymmetrical P-O stretching) ที่เลขคลื่น 989 cm^{-1} (Symmetrical P-O stretching) ที่เลขคลื่น 636 และ 557 cm^{-1} (O-P-O bending) ที่เลขคลื่น 1031 cm^{-1} คาดการณ์ว่าเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างไคโตซานและหมู่ฟังก์ชัน PO_4^{3-} ของไฮดรอกซีอะพาไทต์ ดังนั้นจึงบ่งชี้ได้ว่าอาจเกิดปฏิกิริยาทางกายภาพ แรงดึงดูดทางไฟฟ้า และพันธะไฮโดรเจนของไคโตซานกับไฮดรอกซีอะพาไทต์



ภาพประกอบ 5 FTIR spectrum ของ FHAP/CTS

4.1.2 X-ray diffraction (XRD)

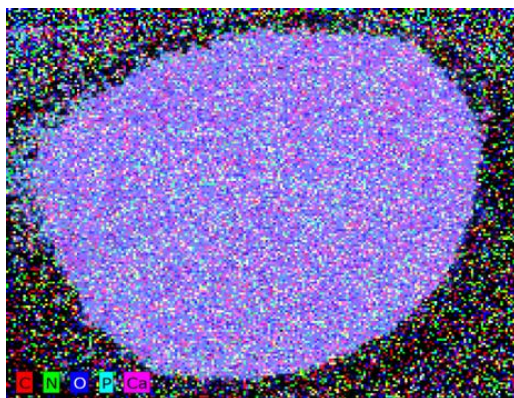
ผลการศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึกของวัสดุดูดซับ FHAP/CTS ด้วยเทคนิค XRD ดังภาพประกอบ 6 พบพีคการเลี้ยวเบนที่ 19.68° และ 26.09° สอดคล้องกับระนาบ (110) และ (220) ของโคโตซาน บ่งชี้ว่าเกิดการรวมตัวกันของวัสดุดูดซับที่มีความเป็นผลึกค่อนข้างต่ำ และพบพีคที่เห็นชัดเจนที่ 32.31° , 37.17° , 40.09° , 47.25° และ 49.54° สามารถยืนยันได้ว่าเป็นโครงสร้างผลึกปฐมภูมิของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ได้มาจากสารสกัดจากเกล็ดปลา เนื่องจากมีการจัดเรียงตัวเหมือนกับไฮดรอกซีอะพาไทต์มาตรฐาน JCPDS 00-009-0432 พีคเหล่านี้สอดคล้องกับระนาบ (211), (301), (310), (222) และ (213) ของไฮดรอกซีอะพาไทต์ของวัสดุดูดซับ FHAP/CTS



ภาพประกอบ 6 XRD patterns ของ FHAP/CTS

4.1.3 X-ray fluorescence (XRF)

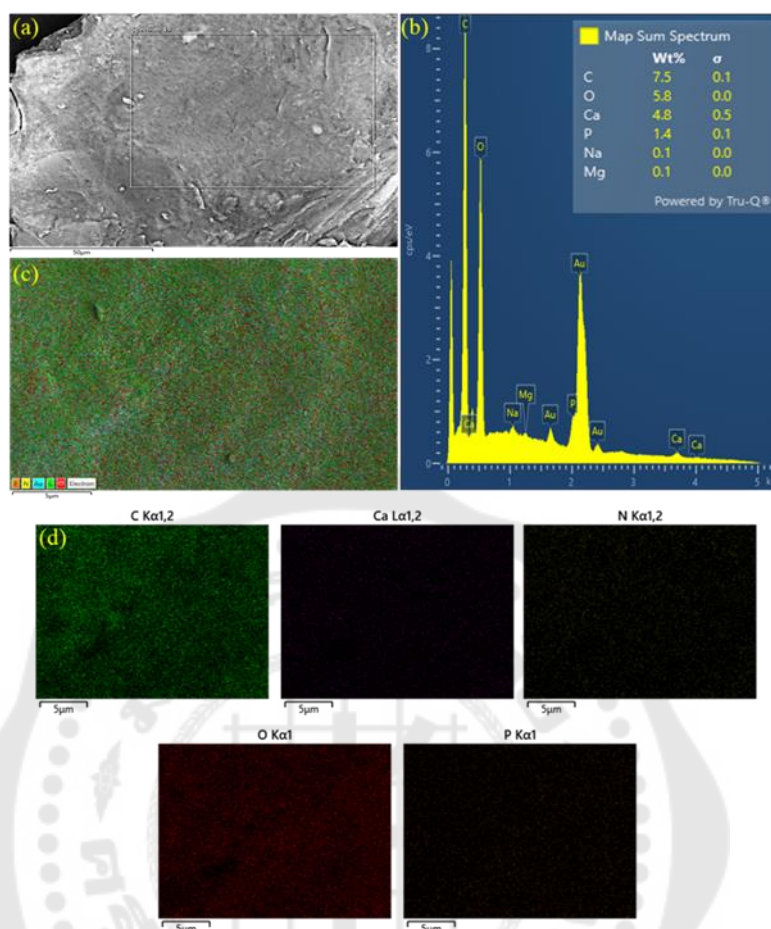
ผลการศึกษาร่องรอยประกอบของธาตุด้วยเทคนิค XRF ดังภาพประกอบ 7 แสดงผลการวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของวัสดุดูดซับ FHAP/CTS พบว่ามีธาตุออกซิเจน (O) ธาตุแคลเซียม (Ca) และธาตุฟอสฟอรัส (P) ซึ่งเป็นธาตุเฉพาะในไฮดรอกซีอะพาไทต์ รวมไปถึงธาตุคาร์บอน (C) และธาตุไนโตรเจน (N) ซึ่งเป็นธาตุเฉพาะในโคโตซาน จากภาพ XRF mapping จะเห็นได้ว่าการกระจายตัวของโคโตซานและไฮดรอกซีอะพาไทต์ครอบคลุมทั่วทั้งพื้นผิวของวัสดุดูดซับ FHAP/CTS



ภาพประกอบ 7 XRF mapping ของ FHAP/CTS

4.1.4 Field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS)

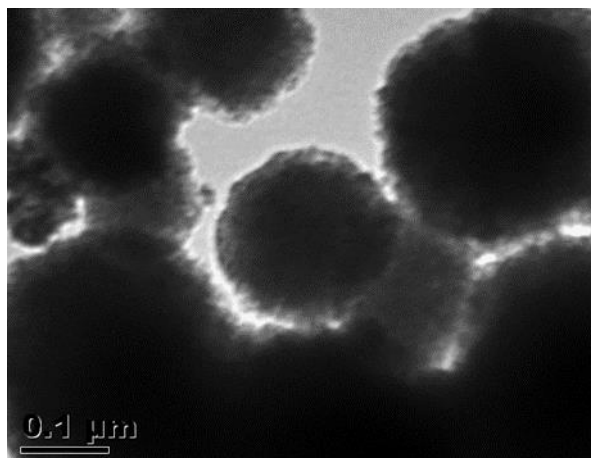
ผลการศึกษาลักษณะพื้นผิวของวัสดุดูดซับ FHAP/CTS ด้วยเทคนิค FE-SEM ดังภาพประกอบ 8a แสดงให้เห็นว่าพื้นผิวของ FHAP/CTS มีลักษณะเรียบ ไม่ขรุขระ และผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุบนพื้นผิวของ FHAP/CTS ด้วยเทคนิค EDS ที่มักใช้ร่วมกับเทคนิค SEM ดังภาพประกอบ 8b แสดง EDS spectrum ของ FHAP/CTS ดังนี้ ธาตุคาร์บอน (C, 7.5) ธาตุออกซิเจน (O, 5.8) ธาตุแคลเซียม (Ca, 4.8) และธาตุฟอสฟอรัส (P, 1.4) โดยธาตุคาร์บอนและธาตุออกซิเจนที่พบสอดคล้องกับองค์ประกอบของไคโตซาน ส่วนธาตุแคลเซียมและธาตุฟอสฟอรัสที่พบสอดคล้องกับองค์ประกอบของไฮดรอกซีอะพาไทต์ ภาพประกอบ 8c และภาพประกอบ 8d แสดง EDS mapping ของ FHAP/CTS มีการกระจายตัวของธาตุคาร์บอน ธาตุออกซิเจน ธาตุไนโตรเจน ธาตุแคลเซียม และธาตุฟอสฟอรัสซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของ FHAP/CTS โดยการกระจายตัวของธาตุดังกล่าวเป็นการยืนยันว่าวัสดุดูดซับ FHAP/CTS ที่สังเคราะห์ขึ้นมานั้นเกิดจากการรวมตัวกันของทั้งไคโตซานและไฮดรอกซีอะพาไทต์



ภาพประกอบ 8 FE-SEM (a), EDS spectrum (b) และ EDS mapping (c) ของ FHAP/CTS

4.1.5 Transmission electron microscopy (TEM)

ผลการวิเคราะห์ลักษณะภายในของวัสดุดูดซับ FHAP/CTS ด้วยเทคนิค TEM ดังภาพประกอบ 9 แสดง TEM images ของ FHAP/CTS พบว่ามีลักษณะเป็นทรงกลม มีขนาดแตกต่างกันอยู่ในช่วง 0.15-3 ไมโครเมตร ซึ่งขนาดและสัณฐานวิทยาของ FHAP/CTS ที่แปรผันนี้สามารถเกิดได้จากหลายปัจจัยทั้งกระบวนการสังเคราะห์และสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ จากการศึกษาสัณฐานของวัสดุดูดซับที่สังเคราะห์จากไฮดรอกซีอะพาไทต์ก่อนหน้านี้ พบว่ามีโครงสร้างหลากหลายรูปแบบ เช่น รูปเข็ม รูปแท่ง รูปข้าว และรูปวงกลม เป็นต้น จากความหลากหลายของสัณฐานวิทยาข้างต้นเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับงานวิจัยนี้ที่ใช้วิธีการสังเคราะห์แบบ Chosen one-pot ultrasonic เป็นการใส่สารละลายไฮดรอกซีอะพาไทต์ร่วมกับสารละลายไคโตซาน ทำให้เกิดกระบวนการรวมตัวกัน (Co-assembly) และเกิดการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) ในขั้นตอนสุดท้าย

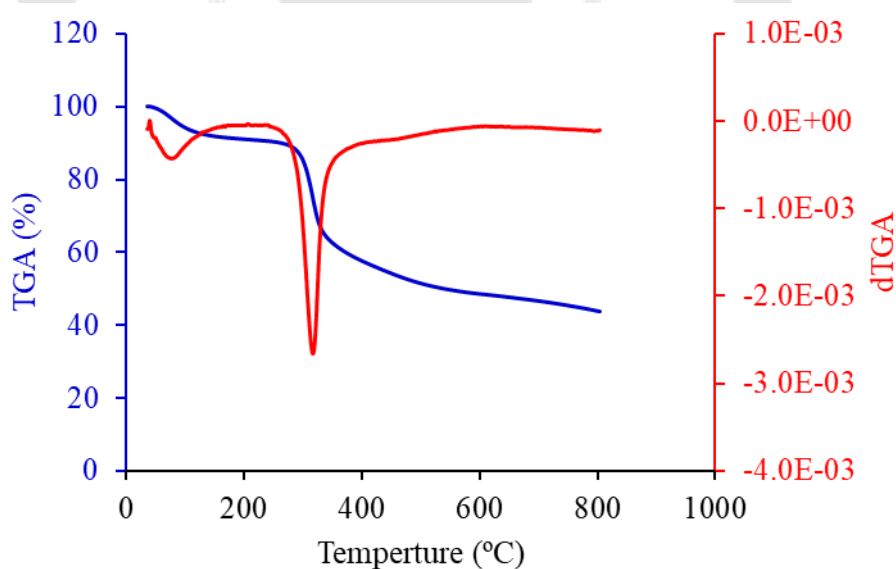


ภาพประกอบ 9 TEM micrographs ของ FHAP/CTS

4.1.6 Thermogravimetric analysis (TGA)

ผลการศึกษาพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนและการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันที่เกี่ยวข้องกับวัสดุดูดซับ FHAP/CTS ด้วยเทคนิค TGA ดังภาพประกอบ 10 แสดงกราฟ TGA (เส้นสีน้ำเงิน) ภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจน (Air atmosphere) ในช่วงอุณหภูมิ 50-800 องศาเซลเซียส ในช่วง 50-100 องศาเซลเซียส พบการสูญเสียน้ำหนักเกิดจากการระเหยของน้ำที่อยู่ภายในวัสดุดูดซับที่จับกันแบบหลวม (Loosely bound water) และน้ำที่อยู่ในโครงผลึก (Crystal-bound water) ช่วงอุณหภูมิ 228-400 องศาเซลเซียส เกิดการสลายตัวของโซ่พอลิเมอร์ (Main chain) ร่วมกับการกระบวนการกำจัดหมู่แอซิติล (Deacetylation) ของโมเลกุลไคโตซาน จึงเป็นสาเหตุสำคัญของการสูญเสียน้ำหนักในไคโตซาน เมื่อเปรียบเทียบกับไคโตซาน (CTS) กับวัสดุดูดซับ FHAP/CTS พบว่า FHAP/CTS เริ่มสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า CTS ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าอนุภาคของ FHAP ที่กระจายตัวอยู่บนพื้นผิววัสดุดูดซับช่วยส่งผ่านความร้อนไปยังเมทริกซ์ของไคโตซาน CTS ได้ดีขึ้น ส่งผลให้การสลายตัวของคอมโพสิตไคโตซานเกิดได้เร็วขึ้น ในช่วงอุณหภูมิ 280-600 องศาเซลเซียส พบว่าวัสดุดูดซับ FHAP/CTS มีการสูญเสียน้ำหนักเพิ่มขึ้น ซึ่งอาจมีสาเหตุจากการสลายตัวอย่างต่อเนื่องของสารอินทรีย์ร่วมกับการเกิดออกซิเดชันของคาร์บอน (Char oxidation) ที่ยังคงค้างจากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ในขั้นสุดท้ายที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 องศาเซลเซียส พบการสูญเสียน้ำหนักที่สัมพันธ์กับกระบวนการกำจัดหมู่ไฮดรอกซิล (De-hydroxylation) ของ FHAP ซึ่งเป็นการสลายตัวทางความร้อนขั้นสุดท้ายของวัสดุดูดซับ

เพื่อเพิ่มความแม่นยำในการวิเคราะห์พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อน จึงได้ตรวจสอบผลการวิเคราะห์ร่วมกับกราฟ dTGA (เส้นสีแดง) ซึ่งแสดงอัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักต่อเวลา/อุณหภูมิ (Derivative weight loss) เพื่อระบุลักษณะของกระบวนการที่เกิดขึ้นในแต่ละช่วงอุณหภูมิอย่างชัดเจน จากกราฟ พบพีคแรกที่อุณหภูมิประมาณ 100-200 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับกระบวนการอบแห้งของสารตัวอย่าง โดยเป็นการระเหยของน้ำที่ยึดจับกันอย่างหลวมๆ และน้ำที่ถูกกักเก็บในโครงสร้างผลึกของวัสดุดูดซับ พีคสองปรากฏในช่วงอุณหภูมิ 200-500 องศาเซลเซียส บ่งชี้ถึงการสูญเสียน้ำเชิงโครงสร้าง (Structure bound water) และการเปลี่ยนเฟสของไฮดรอกซีอะพาไทต์ (Hydroxyapatite) ไปเป็นเฟสอื่น เช่น อะพาไทต์ (Apatite) ออกซีอะพาไทต์ (Oxyhydroxyapatite) หรือไตรแคลเซียมฟอสเฟต (Tricalcium phosphate, TCP) การวิเคราะห์พีคต่าง ๆ ในกราฟ dTGA ดังกล่าว ทำให้สามารถเข้าใจกลไกการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของวัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเกล็ดปลานิลคอมโพสิตกับไคโตซาน อีกทั้งยังสามารถระบุช่วงอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงเชิงโครงสร้างได้อย่างแม่นยำและชัดเจนมากยิ่งขึ้น



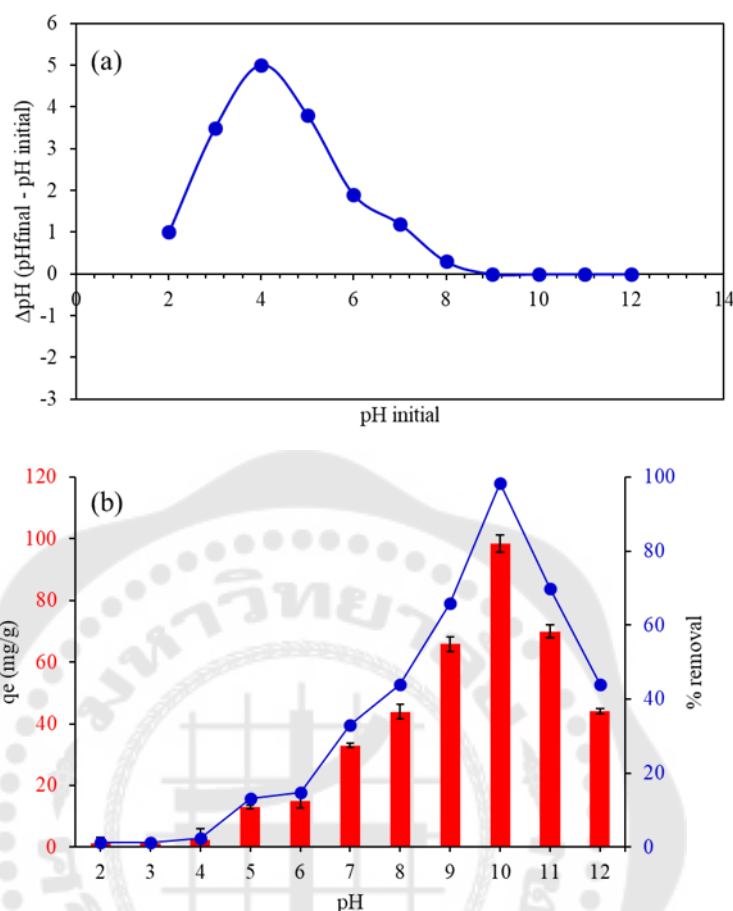
ภาพประกอบ 10 TGA และ dTGA curve ของ FHAP/CTS

4.2. ผลการศึกษาประสิทธิภาพ จลนศาสตร์ ไอโซเทอม และอุณหพลศาสตร์ของวัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเกล็ดปลานิลคอมโพสิตกับไคโตซานในการดูดซับมาลาไคท์กรีนด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตเมทรี (UV-Visible Spectrophotometry)

4.2.1 ผลการศึกษาประจุพื้นผิวของวัสดุดูดซับและผลการศึกษาผลของความเป็นกรด-เบส

การวิเคราะห์ค่า pH_{pzc} (Point of zero charge) เป็นการหาค่า pH ที่ทำให้พื้นผิวของวัสดุดูดซับไม่มีประจุสุทธิ หรือกล่าวอีกอย่างคือเป็นกลาง โดยทำการพล็อตกราฟระหว่างความต่างของค่า pH สุดท้ายและค่า pH เริ่มต้น (ΔpH) กับค่า pH เริ่มต้นของสารละลาย ดังแสดงในภาพประกอบ 6a ผลการทดลองพบว่าในช่วงที่ค่า pH เริ่มต้นอยู่ในระดับต่ำ ค่า ΔpH มีค่าเป็นบวก หมายความว่าวัสดุดูดซับแสดงฤทธิ์เป็นเบส ทำให้ค่า pH ของสารละลายเพิ่มขึ้น เมื่อค่า pH เริ่มต้นเพิ่มขึ้น ค่า ΔpH ก็เพิ่มตามไปจนถึงจุดสูงสุด ซึ่งแสดงถึงฤทธิ์เบสที่มากที่สุดของวัสดุดูดซับ หลังจากจุดสูงสุด ค่า ΔpH เริ่มลดลง และเมื่อตัดแกน x ($\Delta pH = 0$) จุดนี้เรียกว่าค่า pH_{pzc} ซึ่งเป็นจุดที่พื้นผิววัสดุมีสภาพเป็นกลาง หลังจากจุด pH_{pzc} ค่า ΔpH กลายเป็นลบ แสดงว่าวัสดุเริ่มมีฤทธิ์เป็นกรด คือสามารถลดค่า pH ของสารละลายได้

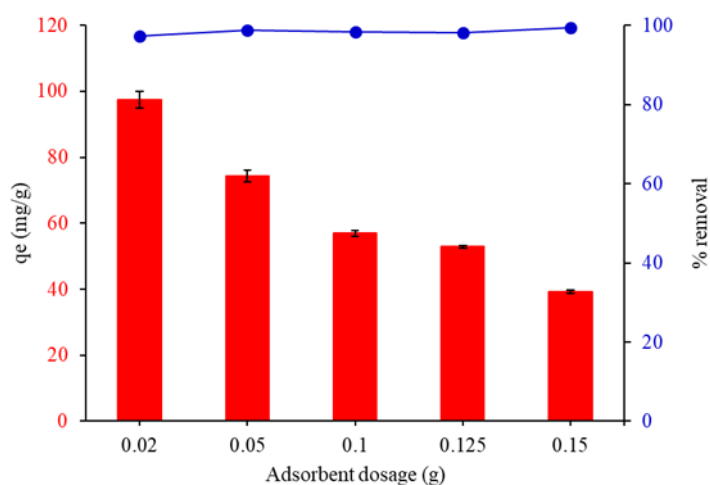
การศึกษาผลของค่า pH เริ่มต้นที่มีต่อประสิทธิภาพการดูดซับทำโดยการทดลองแบบชุด (Batch) และคำนวณประสิทธิภาพในการดูดซับ (q_e , มิลลิกรัมต่อกรัม) พบว่าค่า pH มีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับมาลาไคท์กรีน (MG) อย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากสายโซ่ของไคโตซานมีหมู่ฟังก์ชัน ($-NH_2$, $-COOH$, $-OH$) ซึ่งมีคู่อิเล็กตรอนเดี่ยว ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของประจุที่ค่า pH ต่างกัน ดังแสดงในภาพประกอบ 6b พบว่า ที่ค่า pH ต่ำ หมู่อะมิโนในไคโตซานเกิดการโปรตอนเนต (มีประจุบวก) ส่งผลให้เกิดแรงผลักไฟฟ้ากับ MG ซึ่งมีประจุบวกเช่นกัน และยังเกิดการแข่งขันระหว่าง H^+ กับ MG ในการยึดเกาะกับพื้นผิววัสดุดูดซับ นอกจากนี้วัสดุ FHAP/CTS ยังมีเสถียรภาพจำกัดในสภาวะที่เป็นกรด โดยเมื่อค่า pH ต่ำกว่า 7 พื้นผิวของวัสดุเริ่มเกิดการโปรตอนเนตและอาจละลายง่ายขึ้น และโดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ pH ต่ำกว่า 5 วัสดุ FHAP/CTS อาจเสื่อมสภาพทำให้ไม่เหมาะสมต่อการใช้งานในสภาวะที่เป็นกรดเข้มข้น ในทางกลับกันที่ pH 10 พื้นผิวของวัสดุจะมีประจุลบเพิ่มขึ้น เชื้อต่อการดูดซับมาลาไคท์กรีนอย่างมีประสิทธิภาพ ดังนั้นจึงเลือกใช้ค่า pH 10 เป็นสภาวะที่เหมาะสมในการทดลองขั้นตอนต่อไป



ภาพประกอบ 11 ผลการศึกษาประจุที่พื้นผิวของวัสดุดูดซับ (a) และผลการศึกษาผลของความเป็นกรด-เบสต่อความสามารถในการดูดซับมาลาไคท์กรีน (b) ที่สภาวะ FHAP/CTS 0.020 กรัมในสารละลายมาลาไคท์กรีนความเข้มข้น 200 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 10.0 มิลลิลิตร อุณหภูมิ 28 องศาเซลเซียส เวลาในการดูดซับ 10 นาที

4.2.2 ผลการศึกษาผลของปริมาณของวัสดุดูดซับ

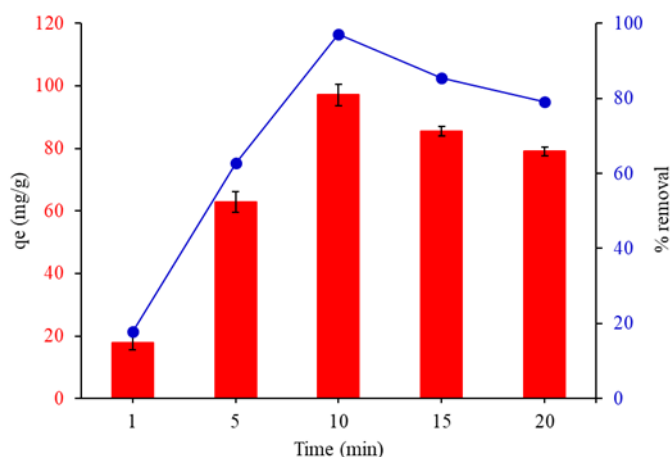
ผลการศึกษาปริมาณของวัสดุดูดซับที่มีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับ (q_e) ดังภาพประกอบ 12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง q_e และปริมาณของวัสดุดูดซับ พบว่าประสิทธิภาพในการดูดซับมาลาไคท์กรีนมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณของวัสดุดูดซับเพิ่มขึ้น ซึ่งการลดลงของประสิทธิภาพในการดูดซับอาจเกิดจาก FHAP/CTS รวมตัวกันหรือทับซ้อนกันในระหว่างกระบวนการดูดซับ จากการทดลองสรุปได้ว่าปริมาณของวัสดุดูดซับที่เหมาะสมเท่ากับ 0.02 กรัม เนื่องจากมีค่าประสิทธิภาพในการดูดซับที่สภาวะสมดุลสูงที่สุด ดังนั้นจึงเลือกปริมาณของวัสดุดูดซับเท่ากับ 0.02 กรัม เป็นสภาวะที่เหมาะสมในการทดลองขั้นตอนต่อไป



ภาพประกอบ 12 ผลการศึกษาผลของปริมาณของวัสดุดูดซับต่อความสามารถในการดูดซับมาลาไคท์กรีนที่สภาวะสารละลายมาลาไคท์กรีนความเข้มข้น 200 มิลลิกรัมต่อลิตรในพีเอชบัฟเฟอร์ 10.0 ปริมาตร 10.0 มิลลิลิตร อุณหภูมิ 28 องศาเซลเซียส เวลาในการดูดซับ 10 นาที

4.2.3 ผลการศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการดูดซับ

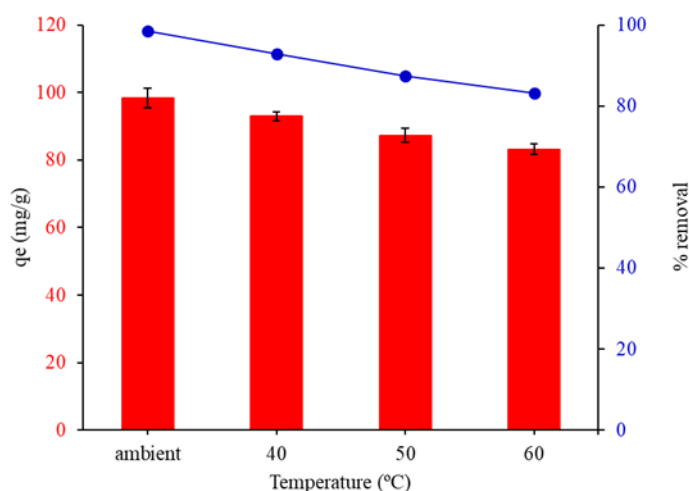
ผลการศึกษาเวลาที่ใช้ในการดูดซับที่มีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับ (q_e) ดังภาพประกอบ 13 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง q_e และเวลาที่ใช้ในการดูดซับ พบว่าประสิทธิภาพในการดูดซับมาลาไคท์กรีนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อเวลาที่ใช้ในการดูดซับเพิ่มขึ้น จนกระทั่งกระบวนการดูดซับถึงสภาวะสมดุลที่เวลา 10 นาที จากนั้นประสิทธิภาพในการดูดซับมีแนวโน้มลดลง เนื่องจากการใช้เวลาในการเขย่าเพิ่มขึ้นทำให้น้ำที่เป็นตัวกลางในเครื่องอัลตราโซนิกเกิดความร้อนขึ้นทำให้อุณหภูมิของสารละลายตัวอย่างเพิ่มขึ้นด้วย ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการดูดซับลดลง จากการทดลองสรุปได้ว่าเวลาที่เหมาะสมที่ใช้ในการดูดซับเท่ากับ 10 นาที เนื่องจากมีค่าประสิทธิภาพการดูดซับที่สภาวะสมดุลสูงที่สุด ดังนั้นจึงเลือกเวลาในการดูดซับเท่ากับ 10 นาที เป็นสภาวะที่เหมาะสมในการทดลองขั้นตอนต่อไป



ภาพประกอบ 13 ผลการศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการดูดซับต่อความสามารถในการดูดซับมาลาไคท์กรีนที่สภาวะ FHAP/CTS 0.020 กรัม ในสารละลายมาลาไคท์กรีนความเข้มข้น 200 มิลลิกรัมต่อลิตรในพีเอชบัฟเฟอร์ 10.0 ปริมาตร 10.0 มิลลิลิตร อุณหภูมิ 28 องศาเซลเซียส

4.2.4 ผลการศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับ

ผลการศึกษาอุณหภูมิที่มีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับ (q_e) ดังภาพประกอบ 14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง q_e และอุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับ พบว่า ประสิทธิภาพในการดูดซับมาลาไคท์กรีนมีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับเพิ่มขึ้น บ่งชี้ว่ากระบวนการดูดซับมาลาไคท์กรีนของ FHAP/CTS เป็นกระบวนการดูดซับทางกายภาพ ซึ่งลักษณะเด่นของกระบวนการดูดซับชนิดนี้คือกระบวนการดูดซับจะเกิดได้ดีในสภาวะที่อุณหภูมิต่ำ จากการทดลองจึงสรุปได้ว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมที่ใช้ในการดูดซับเท่ากับ 28 องศาเซลเซียส เนื่องจากมีค่าประสิทธิภาพการดูดซับที่สภาวะสมดุลสูงที่สุด ดังนั้นจึงเลือกอุณหภูมิในการดูดซับเท่ากับ 28 องศาเซลเซียส เป็นสภาวะที่เหมาะสมในการทดลองขั้นตอนต่อไป



ภาพประกอบ 14 ผลการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อความสามารถในการดูดซับมาลาไคท์กรีนที่สภาวะ FHAP/CTS 0.020 กรัม ในสารละลายมาลาไคท์กรีนความเข้มข้น 200 มิลลิกรัมต่อลิตรในพีเอชบัฟเฟอร์ 10.0 ปริมาตร 10.0 มิลลิลิตร เวลาในการดูดซับ 10 นาที

4.2.5 กลไกการดูดซับ

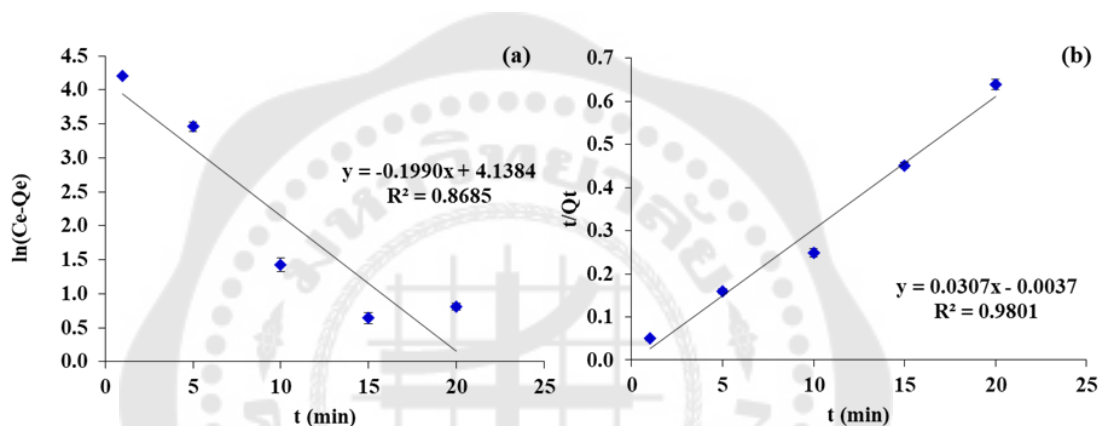
กลไกการดูดซับมาลาไคท์กรีนของ FHAP/CTS เป็นการทำงานร่วมกันที่เกี่ยวข้องกับ 2 ปฏิกริยา คือ แรงดึงดูดทางไฟฟ้าและพันธะไฮโดรเจน ซึ่งการทำงานร่วมกันของปฏิกริยาเหล่านี้เป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับสีของวัสดุดูดซับ อันดับแรกจะกล่าวถึงบทบาทสำคัญของแรงดึงดูดทางไฟฟ้า เมื่อค่า pH ของสารละลายมีค่ามากกว่า pH_{pzc} ส่งผลให้พื้นผิวของ FHAP/CTS เป็นประจุลบ ซึ่งประจุลบที่เกิดขึ้นเกิดจากการสูญเสียโปรตรอนของหมู่ฟังก์ชัน เช่น หมู่ไฮดรอกซิล และหมู่ฟอสเฟตของไฮดรอกซีอะพาไทต์ และหมู่เอมีนของโคโคซาน โดยธรรมชาติโมเลกุลของมาลาไคท์กรีนมีพื้นผิวเป็นประจุบวก เมื่อเจอกับประจุลบของ FHAP/CTS จึงเกิดแรงดึงดูดทางไฟฟ้าได้ดี กลไกการดูดซับนี้เกิดขึ้นตอนเริ่มต้นของกระบวนการดูดซับ จากนั้นจะเป็นกลไกการดูดซับโดยการเกิดพันธะไฮโดรเจน

4.2.6 การนำกลับมาใช้ใหม่

หลังจากทำการสกัดด้วยเอทานอล สามารถนำ FHAP/CTS มาใช้ซ้ำได้ ซึ่งการนำกลับมาใช้ใหม่เป็นตัวแปรสำคัญในการประเมินประสิทธิภาพของวัสดุดูดซับ เพราะเหตุนี้จึงได้ทำการทดลองการดูดซับและการคายการดูดซับจำนวน 3 ครั้ง พบว่า ตลอดการทดลอง FHAP/CTS สามารถรักษาเสถียรภาพและมีประสิทธิภาพในการดูดซับมากกว่า 95 เปอร์เซ็นต์ จึงสรุปได้ว่าสามารถนำ FHAP/CTS มาใช้ใหม่ได้อย่างน้อย 3 ครั้ง

4.2.7 จลนศาสตร์การดูดซับ

จากการศึกษาจลนศาสตร์ในกระบวนการดูดซับด้วย FHAP/CTS ดังภาพประกอบ 15 แสดงปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียมและปฏิกิริยาอันดับสองเทียม และในตาราง 1 แสดงจลนศาสตร์การดูดซับมาลาไคนกรีนของ FHAP/CTS พบว่า ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียมมีค่าความเป็นเส้นตรงเท่ากับ 0.8685 และปฏิกิริยาอันดับสองเทียมมีค่าความเป็นเส้นตรง เท่ากับ 0.9801 ดังนั้น จึงคาดการณ์ได้ว่าปฏิกิริยาอันดับสองเทียมจะสามารถอธิบายกลไกการดูดซับมาลาไคนกรีนของ FHAP/CTS ได้แม่นยำมากกว่าปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม



ภาพประกอบ 15 ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (a) และปฏิกิริยาอันดับสองเทียม (b)

ตาราง 1 จลนศาสตร์การดูดซับมาลาไคนกรีนของ FHAP/CTS

$q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	Pseudo-first order kinetic model			Pseudo-second order kinetic model		
	$q_{e, \text{cal}}$ (mg/g)	k_1 (h^{-1})	R^2	$q_{e, \text{cal}}$ (mg/g)	k_2 (g/mg h)	R^2
40.20	62.70	0.20	0.8685	32.57	0.02	0.9801

4.2.8 ไอโซเทอมการดูดซับ

จากการศึกษาไอโซเทอมในกระบวนการดูดซับด้วย FHAP/CTS ดังตาราง 2 แสดงไอโซเทอมการดูดซับมาลาไคนกรีนของ FHAP/CTS พบว่า ไอโซเทอมการดูดซับของ แลงเมียร์สามารถคำนวณประสิทธิภาพการดูดซับแบบชั้นเดียวสูงสุดได้เท่ากับ 285.7 มิลลิกรัมต่อกรัม และมีค่า R_L อยู่ระหว่าง 0 ถึง 1 บ่งชี้ว่าการดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นที่น่าสนใจ อีกทั้งกระบวนการดูดซับมาลาไคนกรีนของ FHAP/CTS เป็นแบบเนื้อเดียวกันและเป็นแบบชั้นโมเลกุลเดี่ยว

ตาราง 3 แสดงผลการเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับ MG ของวัสดุดูดซับที่หลากหลาย จากงานวิจัยก่อนหน้านี้พบว่า วัสดุดูดซับชีวภาพคาร์บอนมีค่า $q_{\max}$ อยู่ในช่วง 166.7-176.0 มิลลิกรัมต่อกรัม ในขณะที่วัสดุดูดซับ FHAP/CTS มีค่า $q_{\max}$ (285.7 มิลลิกรัมต่อกรัม) สูงเป็นประมาณ 3 เท่าของวัสดุดูดซับนาโนชีวภาพคาร์บอน ($q_{\max}$ เท่ากับ 104.2 มิลลิกรัมต่อกรัม) แสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพที่ดีในการดูดซับ MG และศักยภาพในการประยุกต์ใช้เพื่อกำจัดมลพิษ MG ในน้ำอย่างมีประสิทธิภาพ

ตาราง 2 ไอโซเทอมการดูดซับมาลาโคไนท์กรีนของ FHAP/CTS

Langmuir model			Freundlich model		
$q_{\max}$ (mg/g)	K_L	R^2	$1/n$	K_F	R^2
285.7	0.00361	0.9851	0.5537	192.753	0.9848

ตาราง 3 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการดูดซับสูงสุด ($q_{\max}$) ของมาลาโคไนท์กรีน (MG) โดยใช้ วัสดุดูดซับชนิดต่าง ๆ

Adsorbent	$q_{\max}$ (mg/g)	Reference
Almond shell-based biocarbon	166.7	(Chouli et al., 2024)
Fugus-Based Biocarbons	176.0	(Bazan-Wozniak et al., 2023)
Amine-terminated succinic acid-modified magnetic nanoparticles (MSA@TEPA)	282.7	(Melhi et al., 2023)
Fe-Zn-PVA nanocomposites	92.6	(Saad et al., 2023)
Iron modified silica/polyurethane composite (FMS/PU)	34.3	(Ahmad et al., 2022)
Carbon nanospheres (CNSs) derived from oil palm leaves	104.2	(Krishnappa et al., 2022)
4AZW zeolite	45.6	(Imessaoudene et al., 2022)
FHAP-GCTS	285.7	This work

4.2.9 อุณหพลศาสตร์การดูดซับ

จากการศึกษาอุณหพลศาสตร์ในกระบวนการดูดซับด้วย FHAP/CTS ดังตาราง 4 แสดงอุณหพลศาสตร์การดูดซับมาลาไคไนท์กรีนของ FHAP/CTS พบว่า ΔH° มีค่าเท่ากับ -231.36 กิโลจูลต่อโมล ซึ่งมีค่าเป็นลบ หมายความว่า กระบวนการดูดซับเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน อีกทั้งกระบวนการนี้ยังคายพลังงานออกมาในปริมาณที่มาก บ่งชี้ว่าจะต้องมีแรงดึงดูดที่แข็งแกร่งระหว่างโมเลกุลของมาลาไคไนท์กรีนและ FHAP/CTS ซึ่งสอดคล้องกับการดูดซับทางเคมี ต่อมา ΔS° มีค่าเท่ากับ -368.22 จูลต่อเคลวิน ซึ่งมีค่าเป็นลบ หมายความว่า ในระหว่างกระบวนการดูดซับที่บริเวณผิวหน้ามีการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบ สุดท้าย ΔG° ในทุกอุณหภูมิที่ทำการศึกษา (301-333 เคลวิน) มีค่าเป็นลบทั้งหมด บ่งชี้ว่ากระบวนการดูดซับนี้สามารถเกิดขึ้นได้เอง สรุปได้ว่าการดูดซับมาลาไคไนท์กรีนของ FHAP/CTS สามารถเกิดขึ้นได้เองและเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน

ตาราง 4 อุณหพลศาสตร์การดูดซับมาลาไคไนท์กรีนของ FHAP/CTS

$\Delta G^\circ(\text{kJ/mol})$				$\Delta H^\circ (\text{kJ/mol})$	$\Delta S^\circ (\text{J mol/K})$
301 K	313 K	323 K	333K		
-8.49	-4.81	-3.25	-2.46	-231.36	-368.22

บทที่ 5

สรุปผลการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการประยุกต์ใช้วัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมอาหาร โดยนำเกล็ดปลานิล มาใช้เป็นแหล่งผลิตไฮดรอกซีอะพาไทต์ร่วมกับไคโตซานเพื่อสังเคราะห์วัสดุคอมโพสิตชนิดใหม่ (FHAP/CTS) สำหรับใช้เป็นวัสดุดูดซับสีย้อมมาลาไคน์กรีน ซึ่งช่วยลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม อีกทั้งยังเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับวัสดุเหลือใช้ จากผลการดำเนินงานวิจัยพบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับมาลาไคน์กรีนของ FHAP/CTS คือ ความเข้มข้นของสารละลายมาลาไคน์กรีน 200 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตรของสารละลายมาลาไคน์กรีน 10 มิลลิลิตร พีเอชของสารละลายมาลาไคน์กรีน 10.0 ปริมาณของ FHAP/CTS 0.02 กรัม เวลาที่ใช้ในการดูดซับ 10 นาที อุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับ 28 องศาเซลเซียส ซึ่งสภาวะดังกล่าว พบว่า ประสิทธิภาพในการดูดซับมาลาไคน์กรีนที่สภาวะสมดุลสูงสุดมีค่าเท่ากับ 285.7 มิลลิกรัมต่อกรัม กระบวนการดูดซับมาลาไคน์กรีนเป็นการผสมผสานระหว่างแรงดึงดูดทางไฟฟ้าและพันธะไฮโดรเจน อีกทั้งกระบวนการดูดซับที่เกิดขึ้นยังสอดคล้องกับไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์ เนื่องจากมีค่า $R^2 = 0.9851$ จากการศึกษาอุณหภูมิศาสตร์การดูดซับ พบว่า กระบวนการดูดซับสอดคล้องกับปฏิกิริยาคายความร้อนและกระบวนการดูดซับสามารถเกิดขึ้นได้เอง จากการศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับ พบว่า กระบวนการดูดซับสอดคล้องกับปฏิกิริยาอันดับสองเทียม จากที่กล่าวมาข้างต้นชี้ให้เห็นว่า วัสดุดูดซับ FHAP/CTS เป็นอีกหนึ่งทางเลือกสำหรับการกำจัดมาลาไคน์กรีนออกจากน้ำเสียอย่างมีประสิทธิภาพและยังเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมอีกด้วย

บรรณานุกรม

- Abdel-Ghani, N. T., El-Chaghab, G. A., Rawash, E.-S. A., Lima, E. C. (2019). Magnetic activated carbon nanocomposite from *Nigella sativa* L. waste (MNSA) for the removal of Coomassie brilliant blue dye from aqueous solution: Statistical design of experiments for optimization of the adsorption conditions. *Journal of Advanced Research*, 17, 55-63.
- Ahmad, A., Jamil, S. N. A. M., Choong, T. S. Y., Abdullah, A. H., Faujan, N. H., Adeyi, A. A., Daik, R., Othman, N. (2022). Removal of Cationic Dyes by Iron Modified Silica/Polyurethane Composite: Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Analyses, and Regeneration via Advanced Oxidation Process. *Polymers*, 14(24), 5416.
- Barka, N., Qourzal, S., Assabbane, A., Nounah, A., Aït-Ichou, Y. (2008). Adsorption of Disperse Blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxyapatite. *Journal of environmental sciences (China)*, 20, 1268-1272.
- Bazan-Wozniak, A., Yagmur-Kabas, S., Nosal-Wiercińska, A., Pietrzak, R. (2023). Microwave-Assisted Fabrication of Fugus-Based Biocarbons for Malachite Green and NO₂ Removal. *Materials*, 16(24), 7553.
- Bazargan-Lari, R., Zafarani, H. R., Bahrololoom, M., Nemati, A. (2013). Removal of Cu(II) ions from aqueous solutions by low-cost natural hydroxyapatite/chitosan composite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45.
- Chouli, F., Ezzat, A. O., Sabantina, L., Benyoucef, A., Zehhaf, A. (2024). Optimization Conditions of Malachite Green Adsorption onto Almond Shell Carbon Waste Using Process Design. *Molecules*, 29(1), 54.
- Ferraz, M. P., Monteiro, F. J., Manuel, C. M. (2004). Hydroxyapatite Nanoparticles: A Review of Preparation Methodologies. *Journal of Applied Biomaterials and Biomechanics*, 2(2), 74-80.
- Guan, Y., Cao, W., Guan, H., Lei, X., Wang, X., Tu, Y., Marchetti, A., Kong, X. (2018). A Novel Polyalcohol-coated Hydroxyapatite for the Fast Adsorption of Organic Dyes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 548.
- Guesmi, Y., Agougui, H., Lafi, R., Jabli, M., Hafiane, A. (2018). Synthesis of hydroxyapatite-sodium alginate via a co-precipitation technique for efficient

- adsorption of Methylene Blue dye. *Journal of Molecular Liquids*, 249, 912-920.
- Hamdaoui, O., Saoudi, F., Chiha, M., Naffrechoux, E. (2008). Sorption of malachite green by a novel sorbent, dead leaves of plane tree: Equilibrium and kinetic modeling. *Chemical Engineering Journal*, 143, 73-84.
- Imessaoudene, A., Cheikh, S., Bollinger, J.-C., Belkhiri, L., Tiri, A., Bouzaza, A., El Jery, A., Assadi, A., Amrane, A., Mouni, L. (2022). Zeolite Waste Characterization and Use as Low-Cost, Ecofriendly, and Sustainable Material for Malachite Green and Methylene Blue Dyes Removal: Box–Behnken Design, Kinetics, and Thermodynamics. *Applied Sciences*, 12(15), 7587.
- Jawad, A. H., Mamat, N. F. H., Hameed, B. H., Ismail, K. (2019). Biofilm of cross-linked Chitosan-Ethylene Glycol Diglycidyl Ether for removal of Reactive Red 120 and Methyl Orange: Adsorption and mechanism studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(2), 102965.
- Kaushik, P., Malik, A. (2009). Fungal dye decolourization: Recent advances and future potential. *Environment International*, 35(1), 127-141.
- Khawaja, H., Zahir, E., Asghar, M. A., Asghar, M. A. (2021). Graphene oxide decorated with cellulose and copper nanoparticle as an efficient adsorbent for the removal of malachite green. *International Journal of Biological Macromolecules*, 167, 23-34.
- Krishnappa, B., Bhat, V. S., Ancy, V., Joshi, J. C., S, J. M., Naik, M., Hegde, G. (2022). Biowaste-Derived, Highly Efficient, Reusable Carbon Nanospheres for Speedy Removal of Organic Dyes from Aqueous Solutions. *Molecules*, 27(20), 7017.
- Liaw, B. S., Chang, T. T., Chang, H. K., Liu, W. K., Chen, P. Y. (2020). Fish scale-extracted hydroxyapatite/chitosan composite scaffolds fabricated by freeze casting- An innovative strategy for water treatment. *Journal of hazardous materials*, 382, 121082.
- Melhi, S. (2023). Amine-Terminated Modified Succinic Acid-Magnetite Nanoparticles for Effective Removal of Malachite Green Dye from Aqueous Environment. *Crystals*, 13(9), 1301.
- Ong, J. L., Chan, D. C. N. (2017). A Review of Hydroxapatite and its use as a Coating in Dental Implants. *Crit Rev Biomed Eng*, 45(1-6), 411-451.
- Onsøyen, E., Skaugrud, O. (1990). Metal recovery using chitosan. *Journal of chemical technology and biotechnology (Oxford, Oxfordshire : 1986)*, 49(4), 395-404.
- Pai, S., Kini, M. S., Selvaraj, R. (2021). A review on adsorptive removal of dyes from

- wastewater by hydroxyapatite nanocomposites. *Environ Sci Pollut Res Int*, 28(10), 11835-11849.
- Pereira, M. B. B., Honório, L. M. C., Lima-Júnior, C. G., Silva Filho, E. C., Gaslain, F., Rigaud, B., Fonseca, M. G., Jaber, M. (2020). Modulating the structure of organofunctionalized hydroxyapatite/tripolyphosphate/chitosan spheres for dye removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103980.
- Pooladi, A., Bazargan-Lari, R. (2020). Simultaneous removal of copper and zinc ions by Chitosan/Hydroxyapatite/nano-Magnetite composite. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(6), 14841-14852.
- S. Gharavi-Nakhjavani, M., Niazi, A., Hosseini, H., Aminzare, M., Dazaji, R., Tajdar-oranj, B., Mirza Alizadeh, A. (2023). Correction to: Malachite green and leucomalachite green in fish: a global systematic review and meta-analysis. *Environmental Science and Pollution Research*, 30, 1-1.
- Saad, M., Tahir, H., Mustafa, S., Attala, O. A., El-Saoud, W. A., Attia, K. A., Filfilan, W. M., Zeb, J. (2023). Polyvinyl Alcohol Assisted Iron–Zinc Nanocomposite for Enhanced Optimized Rapid Removal of Malachite Green Dye. *Nanomaterials*, 13(11), 1747.
- Saber-Samandari, S., Saber-Samandari, S., Nezafati, N., Yahya, K. (2014). Efficient removal of lead (II) ions and methylene blue from aqueous solution using chitosan/Fe-hydroxyapatite nanocomposite beads. *Journal of Environmental Management*, 146, 481-490.
- Sami El-banna, F., Mahfouz, M. E., Leporatti, S., El-Kemary, M., A. N. Hanafy, N. (2019). Chitosan as a Natural Copolymer with Unique Properties for the Development of Hydrogels. *Applied Sciences*, 9(11).
- Sarkar, A., Paul, B. (2016). The global menace of arsenic and its conventional remediation - A critical review. *Chemosphere*, 158, 37-49.
- Shi, C., Lv, C., Wu, L., Hou, X. (2017). Porous chitosan/hydroxyapatite composite membrane for dyes static and dynamic removal from aqueous solution. *Journal of hazardous materials*, 338, 241-249.
- Trung, T. S., Minh, N. C., Cuong, H. N., Phuong, P. T. D., Dat, P. A., Nam, P. V., Hoa, N. V. (2022). Valorization of fish and shrimp wastes to nano-hydroxyapatite/chitosan biocomposite for wastewater treatment. *Journal of Science: Advanced Materials*

and Devices, 7(4), 100485.

- Wang, M., Zhou, J., Zhang, M., Li, S., Li, L., Chen, G., Huang, X., Liu, G., Wang, J., Xu, D. (2023). Facile fabrication of bioinspired hierarchical porous MOFs for selective adsorption of Congo red and Malachite green from vegetables and fruits juices. *Environmental Technology & Innovation*, 30, 103132.
- Wang, S.-G., Sun, X.-F., Liu, X.-W., Gong, W.-X., Gao, B.-Y., Bao, N. (2008). Chitosan hydrogel beads for fulvic acid adsorption: Behaviors and mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, 142, 239-247. doi:10.1016/j.cej.2007.11.025
- Wu, F. C., Tseng, R. L., Juang, R. S. (2000). Comparative adsorption of metal and dye on flake- and bead-types of chitosans prepared from fishery wastes. *Journal of hazardous materials*, 73(1), 63-75.
- Yang, Y., Chun, Y., Sheng, G., Huang, M. (2004). pH-dependence of pesticide adsorption by wheat-residue-derived black carbon. *Langmuir*, 20(16), 6736-6741.
- Yildirim, A., Bulut, Y. (2020). Adsorption behaviors of malachite green by using crosslinked chitosan/polyacrylic acid/bentonite composites with different ratios. *Environmental Technology & Innovation*, 17, 100560.
- Zadvarzi, S. B., Maryam, K., Vahdat, S. M., Baghbanian, S. M., Rad, A. S. (2020). Synthesis of Fe₃O₄@chitosan@ZIF-8 towards removal of malachite green from aqueous solution: Theoretical and experimental studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 168.

ประวัติผู้เขียน

