



การใช้ผงเปลือกไข่เปิดเป็นตัวดูดซับจากธรรมชาติในการกำจัด สีย้อมแอซิดและสีย้อมเบสิกในน้ำ

Utilization of Duck Eggshell Powder as Natural Adsorbent for the Removal of Acid and Basic Dye from Water

ชณิภรณ์ วดีศิริศักดิ์, สุพรรณณี ฉายะบุตร และ จิตนภา ศิริรักษ์

Chaniporn Vadeesirisak, Supanee Chayabutra and Jitnapa Sirirak

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร

Department of Chemistry, Faculty of Science, Silpakorn University

Received : 27 May 2020

Revised : 23 August 2020

Accepted : 15 September 2020

บทคัดย่อ

ปัจจุบันมีการนำสีย้อมสังเคราะห์เข้ามาใช้ในอุตสาหกรรมหลากหลายประเภท ทำให้มีการปนเปื้อนของสีย้อมดังกล่าวในน้ำทิ้งที่ปล่อยออกมา ผู้ประกอบการจึงต้องมีกระบวนการกำจัดสีย้อมเหล่านี้เพื่อไม่ให้ปนเปื้อนออกสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ อันจะส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตในน้ำ และอาจเป็นอันตรายต่อสุขภาพของผู้บริโภคด้วย เปลือกไข่เปิดเป็นวัสดุเหลือทิ้งที่สามารถหาได้ง่ายจากร้านอาหารและโรงงานขนมไทย ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยสนใจที่จะกำจัดสีย้อมสังเคราะห์ประเภทสีย้อมแอซิด (acid dye) ที่มีชื่อว่า Titan yellow และสีย้อมสังเคราะห์ประเภทสีย้อมเบสิก (basic dye) ที่มีชื่อว่า Crystal violet ด้วยกระบวนการดูดซับโดยใช้ผงเปลือกไข่เปิดเป็นตัวดูดซับ ผู้วิจัยได้ศึกษาผลของปริมาณตัวดูดซับ pH ของสารละลาย และความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมที่มีต่อความสามารถในการดูดซับ รวมทั้งศึกษาจลนศาสตร์และไอโซเทอร์มของการดูดซับ จากผลการทดลองพบว่า ร้อยละการดูดซับ Titan yellow จากสารละลายที่ pH 5-8 มีค่าอยู่ในช่วง 84-92 % ในขณะที่ร้อยละการดูดซับ Crystal violet จากสารละลายที่ pH 5-10 มีค่าใกล้เคียงกันคืออยู่ในช่วง 87-92 % ทั้งนี้ความสามารถในการดูดซับจะลดลงเมื่อปริมาณตัวดูดซับเพิ่มขึ้นหรือความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมลดลง นอกจากนี้ จลนศาสตร์ของการดูดซับสีย้อมทั้ง 2 ชนิด ด้วยผงเปลือกไข่เปิด สอดคล้องกับแบบจำลองจลนศาสตร์อันดับสองเทียม และไอโซเทอร์มของการดูดซับ Titan yellow และ Crystal violet สอดคล้องกับไอโซเทอร์มของฟรุนดลิช และแลงเมียร์ ตามลำดับ

คำสำคัญ : ผงเปลือกไข่เปิด ; titan yellow ; crystal violet ; จลนศาสตร์ของการดูดซับ ; ไอโซเทอร์มของการดูดซับ



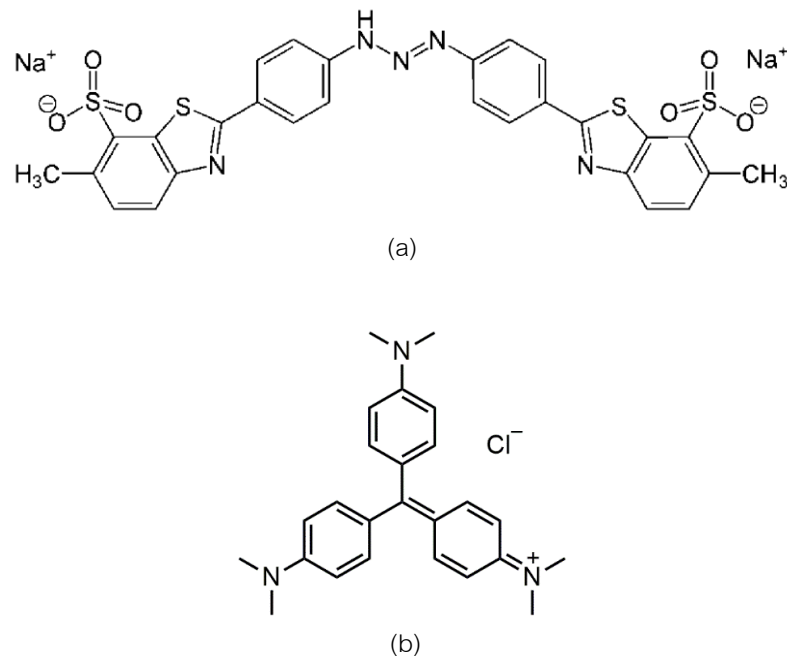
Abstract

Synthetic dyes have been widely used in various industries. The wastewater contaminated with such dyes are then released to surface water, resulting in water pollution and human health. Hence, the dye removal is required in order to prevent the problems caused by the contamination of synthetic dye in water. Duck eggshells are waste material, which can be easily obtained from restaurant and Thai dessert factory. In this work, duck eggshells were used as adsorbent for the removal of titan yellow (acid dye) and crystal violet (basic dye) in aqueous solution. The effects of the pH of dye solution, adsorbent dosage and initial dye concentration on the adsorption were investigated. It was found that the adsorption percentages were 84-92% and 87-92% for the titan yellow solutions at pH 5-8 and the crystal violet solutions at pH 5 -10, respectively. Either the increase of adsorption dosage or the decrease of dye concentration decreased the adsorption ability at equilibrium. The adsorption kinetics of both dyes fit well to the pseudo-second-order model. The equilibrium adsorption amounts of titan yellow and crystal violet followed the Freundlich and Langmuir isotherms, respectively.

Keywords : duck eggshell ; titan yellow ; crystal violet ; adsorption kinetics ; adsorption isotherm

บทนำ

ปัจจุบันสีย้อมสังเคราะห์ที่ใช้ในอุตสาหกรรม ได้ก่อให้เกิดปัญหาแหล่งน้ำธรรมชาติเน่าเสียและส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมอย่างมาก เนื่องจากน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมส่วนใหญ่มีการปนเปื้อนของสีย้อมสังเคราะห์ ซึ่งสีย้อมสังเคราะห์นั้นจะมีอนุภาคขนาดเล็กมากและอยู่ในรูปของสารละลาย จึงไม่สามารถตกตะกอนได้เองตามธรรมชาติและถูกกำจัดออกจากน้ำเสียได้ยาก (Weisburger, 2002, Lellis *et al.*, 2019) สีย้อมสังเคราะห์ในโรงงานอุตสาหกรรม สามารถจำแนกตามโครงสร้างทางเคมีออกเป็น 5 ประเภท ได้แก่ สีย้อมอะโซ (Azo dye) สีย้อมแอนทราควิโนน (Anthraquinone dye) สีย้อมไตรฟีนิลมีเทน (Triphenylmethane dye) สีย้อมซัลเฟอร์ (Sulphur dye) และสีย้อมอินดิโกอยด์ (Indigoids) (Benkhaya *et al.*, 2020) ในงานวิจัยนี้ ได้ศึกษาการดูดซับสีย้อมสังเคราะห์ประเภทสีย้อมอะโซและสีย้อมไตรฟีนิลมีเทน ได้แก่ Titan yellow และ Crystal violet ตามลำดับ ซึ่งมีโครงสร้างทางเคมีดังแสดงในภาพที่ 1



ภาพที่ 1 สูตรโครงสร้างของ (a) Titan yellow และ (b) Crystal violet

Titan yellow เป็นสีย้อมที่มีสีเหลือง มีหมู่อะโซ (-N=N-) 1 หมู่และมีประจุเป็นลบที่หมู่กรดซัลโฟนิคจึงเรียกว่าสีย้อมแอซิด (acid dye) สีย้อมชนิดนี้จะถูกใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องหนัง สิ่งทอ และกระดาษ เป็นต้น (Shi *et al.*, 2020) นอกจากนี้ Titan yellow ยังถูกใช้เป็นตัวบ่งชี้ความสกปรกและแสงจุลทรรศน์ในกล้องจุลทรรศน์ เป็นตัวทำปฏิกิริยาสำหรับตรวจจับแมงกนีเซียม และสามารถเปลี่ยนสีจากสีเหลืองเป็นสีแดงระหว่าง pH 12 ถึง pH 13 ส่วน Crystal violet เป็นสีย้อมที่มีสีม่วงหรือน้ำเงิน จัดอยู่ในประเภทสีย้อมไตรฟีนิลมีเทน เมื่อละลายน้ำ โมเลกุลสีจะมีประจุบวกจึงเรียกว่าสีย้อมเบสิก (basic dye) นิยมใช้ย้อมเส้นใยโปรตีน ไนลอน และใยอะคริลิกได้ดี สีย้อมชนิดนี้ยังเป็นสารที่ก่อให้เกิดมะเร็ง เนื่องจากเป็นสีย้อมทางชีวภาพสามารถทำให้เกิดอันตรายต่อร่างกายได้ เช่น ผิวหนัง ดวงตา และระบบทางเดินหายใจ เป็นต้น ในกรณีที่รุนแรงอาจทำให้เกิดภาวะแทรกซ้อนในระบบทางเดินหายใจและตาบอดได้ (Cheruiyot *et al.*, 2020)

เปลือกไข่ เป็นวัสดุเหลือใช้ที่ได้จากระบวนการผลิตอาหาร โดยทั่วไปจะถูกกำจัดโดยการฝังกลบและก่อให้เกิดแก๊สมีเทนขึ้น ส่วนประกอบที่สำคัญในผงเปลือกไข่คือ แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นตัวดูดซับที่ดีได้ (De Angelis *et al.*, 2017; Habeeb *et al.*, 2014; Mittal *et al.*, 2016; Ngadi & Jusoh, 2013; Tsai *et al.*, 2008) ผู้วิจัยจึงสนใจนำผงเปลือกไข่มาก่อให้เกิดประโยชน์โดยการนำมาใช้เป็นตัวดูดซับสีย้อม โดยผู้วิจัยได้เลือกใช้ผงเปลือกไข่เปิดเนื่องจากมีสีขาว สามารถหาได้จากร้านอาหารหรือร้านขนมไทยทั่วไป

ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาความสามารถในการดูดซับสีย้อมด้วยผงเปลือกไข่เปิด โดยเลือกใช้สีย้อม Titan yellow และ Crystal violet เป็นแบบจำลองในการศึกษา โดยศึกษาผลของ pH ผลของปริมาณตัวดูดซับ และผลของความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมที่มีต่อการดูดซับ เพื่อเป็นการนำเปลือกไข่เปิดซึ่งเป็นวัสดุเหลือใช้มาก่อให้เกิดประโยชน์และช่วยลดปัญหาสิ่งแวดล้อม

วิธีดำเนินการวิจัย

1. การเตรียมผงเปลือกไข่เปิด

นำเปลือกไข่เปิดมาล้างให้สะอาด ผึ่งให้แห้งเป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วลอกเยื่อเปลือกไข่ออก หลังจากนั้นนำเปลือกไข่เปิดไปบดจนเป็นผงละเอียด และร่อนด้วยตะแกรงขนาด 160 mesh จะได้ผงไข่เปิดที่พร้อมนำไปใช้ในการดูดซับ ดังแสดงในภาพที่ 2



ภาพที่ 2 ผงเปลือกไข่เปิด

2. การศึกษาการดูดซับสารละลาย Titan yellow และ Crystal violet ด้วยผงเปลือกไข่เปิด

เตรียม Stock solution ของสีย้อม Titan yellow (Asia Pacific Specialty Chemicals Ltd., Australia) และสีย้อม Crystal violet (Carlo Erba Reagents SAS, France) ที่ความเข้มข้น 5 g/L จากนั้นเตรียมสารละลายสีย้อมที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ ด้วยวิธีเจือจางและใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย โดยค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดของสารละลาย Titan yellow และ Crystal violet มีค่าเท่ากับ 407 และ 590 nm ตามลำดับ นอกจากนี้ ร้อยละการดูดซับสีย้อมจากสารละลายและความสามารถในการดูดซับที่สมดุล (q_e , mg/g) จะคำนวณโดยใช้สมการที่ 1 และสมการที่ 2 ตามลำดับ โดย C_0 คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อม (mg/L), C_t คือ ความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมหลังการดูดซับที่เวลาใด ๆ (mg/L), C_e คือ ความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมหลังการดูดซับที่สมดุล (mg/L), V คือ ปริมาตรของสารละลาย (L) และ W คือ ปริมาณของตัวดูดซับ (g) (Shakeri *et al.*, 2020)

$$\% \text{ Adsorption} = \frac{(C_0 - C_t) \times 100}{C_0} \quad \text{สมการที่ 1}$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{W} \quad \text{สมการที่ 2}$$

2.1 การศึกษาอิทธิพลของ pH ของสารละลายสีย้อม Titan yellow และ Crystal violet ที่มีต่อการดูดซับ

ซึ่งผงเปลือกไข่เป็ด 2.00 กรัม (2% w/v) ไปปั่นกวนในสารละลายสีย้อมที่มีความเข้มข้น 40 mg/L ปริมาตร 100.00 mL ที่มีค่า pH เท่ากับ 5, 7, 8, 9 และ 10 ตามลำดับ โดยใช้ความเร็วรอบระดับ 300 rpm เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง แล้วทำการกรองสารละลายผ่านกระดาษกรอง Whatman เบอร์ 1 ด้วยเครื่องกรองแบบลดความดัน จากนั้นนำสารละลายที่กรองได้ไปวิเคราะห์ความเข้มข้นที่เหลือหลังจากการดูดซับโดยวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วงค่าความยาวคลื่น 300-800 nm ด้วยเครื่องมือ UV-Vis spectrophotometer (รุ่น Agilent Cary 60)

2.2 การศึกษาอิทธิพลของปริมาณผงเปลือกไข่เป็ดที่มีต่อการดูดซับ

นำผงเปลือกไข่เป็ด 1, 2, 3, 4 และ 5 % w/v ตามลำดับ ปั่นกวนในสารละลายสีย้อมที่มีความเข้มข้น 40 mg/L ปริมาตร 100.00 mL โดยใช้ความเร็วรอบระดับ 300 rpm เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง แล้วกรองสารละลายผ่านกระดาษกรอง Whatman เบอร์ 1 ด้วยเครื่องกรองแบบลดความดัน จากนั้นนำสารละลายที่กรองได้ไปวิเคราะห์ความเข้มข้นที่เหลือหลังจากการดูดซับโดยวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วงค่าความยาวคลื่น 300-800 nm ด้วยเครื่องมือ UV-Vis spectrophotometer (รุ่น Agilent Cary 60)

2.3 การศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลาย Titan yellow และ Crystal violet ที่มีต่อการดูดซับ

นำผงเปลือกไข่เป็ด 2 % w/v ปั่นกวนในสารละลายสีย้อมที่มีความเข้มข้น 20, 40, 60, 80 และ 100 mg/L ตามลำดับ ปริมาตร 250.00 mL โดยใช้ความเร็วรอบระดับ 300 rpm เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง โดยระหว่างปั่นกวนที่เวลา 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 80, 100 และ 120 นาที ตามลำดับ จะทำการเปิดสารละลาย Titan yellow ออกมา 200 μ L ผสมกับน้ำกลั่น 3.8 mL pH 8 แล้วนำไปหมუნเหวี่ยง แล้วนำสารละลายส่วนใสไปวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วงค่าความยาวคลื่น 300-800 nm ด้วยเครื่องมือ UV-Vis spectrophotometer (รุ่น Agilent Cary 60) เพื่อวิเคราะห์และติดตามความเข้มข้นของสารละลายสีระหว่างการดูดซับที่เวลาต่าง ๆ

2.4 การศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับ Titan yellow และ Crystal violet ด้วยผงเปลือกไข่เป็ด

นำค่า q_t ที่ได้จากการทดลองในข้อ 2.3 มาแทนค่าลงใน Pseudo-first order model (สมการที่ 3), Pseudo-second order model (สมการที่ 4) และสมการปฏิกิริยาการแพร่เข้าสู่รูพรุน (สมการที่ 5) โดย k_1 คือค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยา Pseudo-first order model (min^{-1}), k_2 คือ ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยา Pseudo-second order model ($\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$), k_p คือ ค่าคงที่ของการเข้าสู่รูพรุน ($\text{g}/\text{mg}\cdot\text{min}^{1/2}$), q_e คือ ความสามารถในการดูดซับสีย้อมที่สมดุล (mg/g), q_t คือ ความสามารถในการดูดซับสีย้อมที่เวลาใด ๆ (mg/g) และ C คือ ค่าคงที่ (mg/g) จากนั้นทำการเปรียบเทียบค่า R^2 และค่าอื่น ๆ ที่ได้จากสมการเส้นตรงของ Pseudo-first order model, Pseudo-second order model และสมการปฏิกิริยาการแพร่เข้าสู่รูพรุน (Zhou *et al.*, 2019)

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad \text{สมการที่ 3}$$

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

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad \text{สมการที่ 5}$$

2.5 การศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับ Titan yellow และ Crystal violet ด้วยผงเปลือกไข่เป็ด

นำค่า q_e ที่ได้จากการทดลองในขั้นที่ 2.3 มาแทนค่าลงในสมการของ Langmuir isotherm (สมการที่ 6) และ Freundlich isotherm (สมการที่ 7) โดย C_e คือ ความเข้มข้นของสารละลาย Titan yellow ที่สมดุล (mg/L), Q_{max} คือ ค่าความจุการดูดซับของตัวดูดซับแบบชั้นเดียว (mg/g), K_L คือ ค่าคงที่ของแลงเมียร์ (L/mg), K_F คือ ค่าคงที่ของ ฟรอนด์ลิช (mg/g), $1/n$ คือ ปัจจัยที่แสดงความไม่เป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นเปรียบเทียบค่า R^2 และค่าอื่น ๆ ที่ได้จากสมการ เส้นตรงของ Langmuir isotherm และ Freundlich isotherm (Somayeh Shakeri *et al.*, 2020)

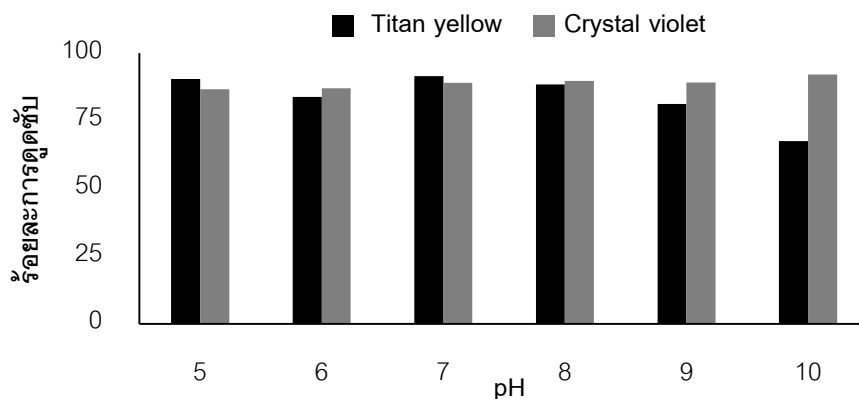
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{max} K_L} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad \text{สมการที่ 6}$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{สมการที่ 7}$$

ผลการวิจัย

ผลการศึกษาอิทธิพลของ pH ของสารละลาย Titan yellow และ Crystal violet ที่มีต่อการดูดซับ

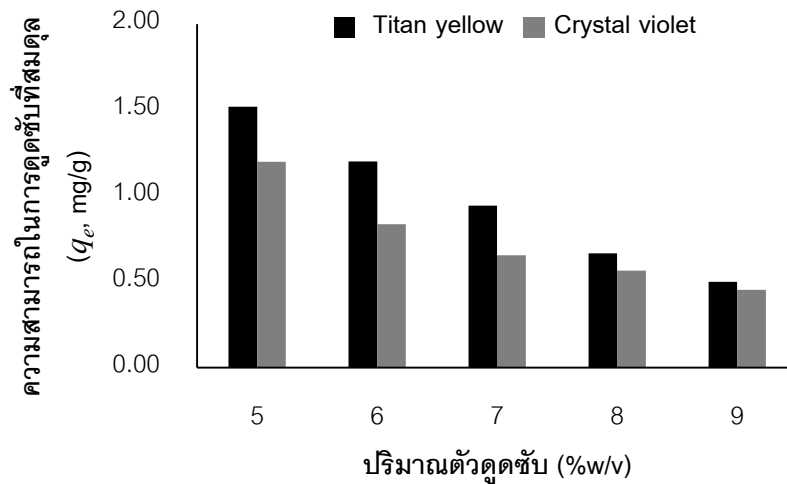
จากผลการศึกษาอิทธิพลของ pH ของสารละลาย Titan yellow และ Crystal violet ที่มีต่อการดูดซับ แสดงใน ภาพที่ 3 พบว่า เมื่อสารละลาย Titan yellow มีค่า pH 5-8 ร้อยละการดูดซับ Titan yellow ด้วยผงเปลือกไข่เป็ด มีค่าอยู่ในช่วง 84-92% ทั้งนี้ร้อยละการดูดซับมีแนวโน้มลดลง เมื่อ pH ของสารละลาย Titan yellow เพิ่มขึ้นเป็น 9 และ 10 และ ผงเปลือกไข่เป็ดหลังการดูดซับมีสีเหลืองอย่างชัดเจน ในขณะที่ ร้อยละการดูดซับ Crystal violet ด้วยผงเปลือกไข่เป็ด ที่ pH 5-10 มีค่าใกล้เคียงกันที่ 87-92% และผงเปลือกไข่เป็ดหลังการดูดซับมีสีน้ำตาลอมม่วง



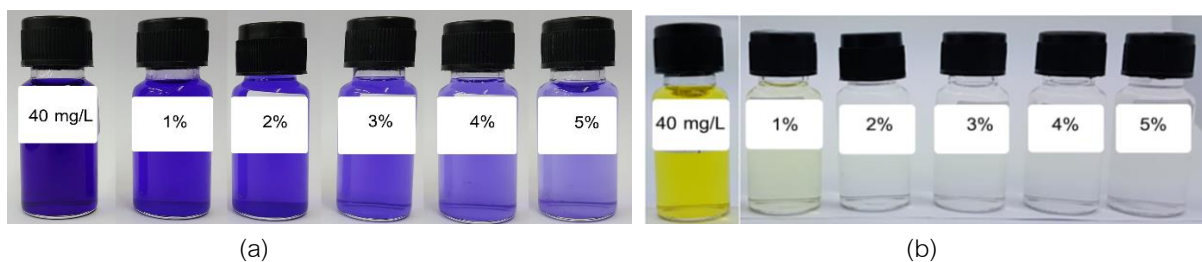
ภาพที่ 3 ร้อยละการดูดซับ Titan yellow และ Crystal violet ด้วยผงเปลือกไข่เป็ด เมื่อใช้สารละลายสีย้อมที่ pH ต่าง ๆ

ผลการศึกษาอิทธิพลของปริมาณผงเปลือกไข่เปิดที่มีต่อการดูดซับ

จากผลการศึกษาอิทธิพลของปริมาณตัวดูดซับที่มีต่อการดูดซับ ที่แสดงในภาพที่ 4 พบว่า เมื่อปริมาณผงเปลือกไข่เปิดที่ใช้ในการดูดซับสารละลาย Titan yellow และ Crystal violet เพิ่มขึ้นจาก 1 เป็น 5 % w/v ค่าความสามารถในการดูดซับที่สมดุลของสารละลาย Titan yellow และ Crystal violet จะลดลงจาก 1.52 เป็น 0.50 mg/g และ 1.20 เป็น 0.45 mg/g ตามลำดับ และสีของผงเปลือกไข่เปิดหลังการดูดซับอ่อนลง นอกจากนี้ จากการเปรียบเทียบสีของสารละลาย Titan yellow และ Crystal violet หลังการดูดซับ ที่แสดงในภาพที่ 5 พบว่า เมื่อใช้ผงเปลือกไข่เปิดปริมาณ 1 % w/v จะทำให้สารละลาย Titan yellow หลังการดูดซับจะมีสีเหลืองอ่อน และเมื่อปริมาณผงเปลือกไข่เปิดที่ใช้เพิ่มขึ้นเป็น 2-5 % w/v สารละลาย Titan yellow หลังจากดูดซับจะมีลักษณะใส ไม่มีสี ในขณะที่ สารละลาย Crystal violet หลังการดูดซับมีสีน้ำเงินม่วงอ่อนลงเมื่อมีปริมาณผงเปลือกไข่เปิดที่ใช้ในการดูดซับมากขึ้น



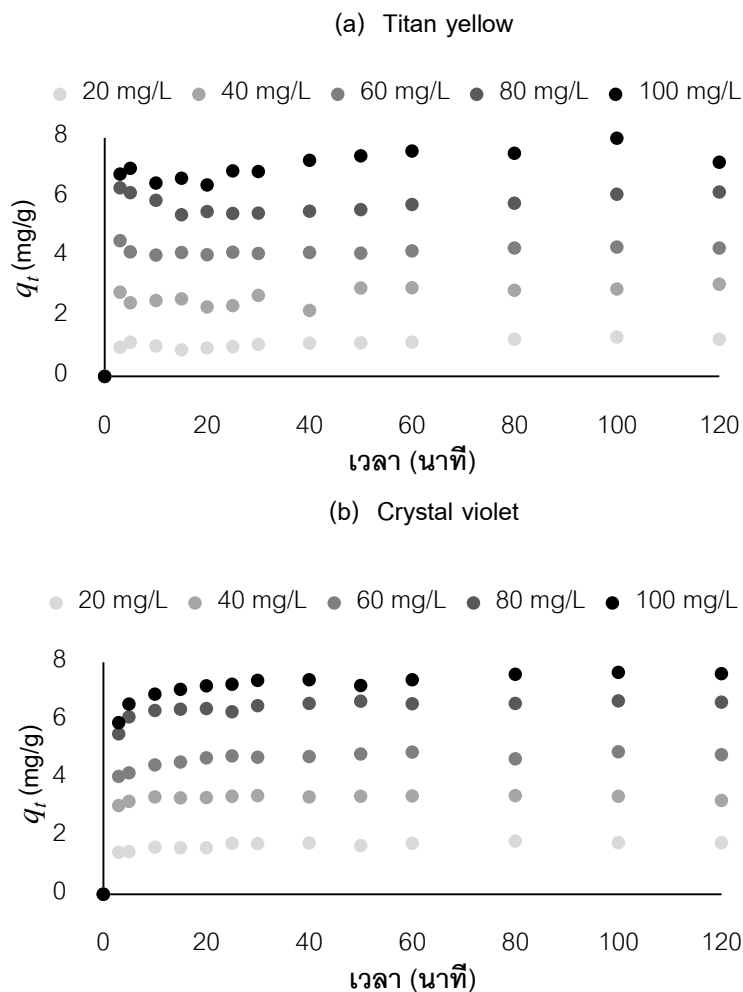
ภาพที่ 4 ค่าความสามารถในการดูดซับสารละลาย Titan yellow และ Crystal violet ที่สมดุล (q_e , mg/g) ที่ได้จากการใช้ปริมาณตัวดูดซับแตกต่างกัน



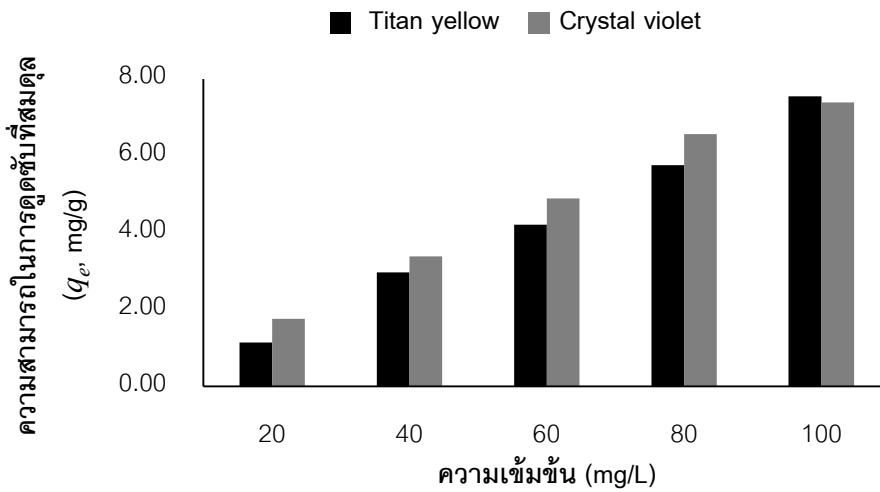
ภาพที่ 5 (a) สารละลาย Titan yellow และ (b) สารละลาย Crystal violet ก่อนการดูดซับ (40 mg/L) และหลังการดูดซับด้วยผงเปลือกไข่เปิดปริมาณ (1, 2, 3, 4 และ 5 % w/v ตามลำดับ)

ผลการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลาย Titan yellow และ Crystal violet

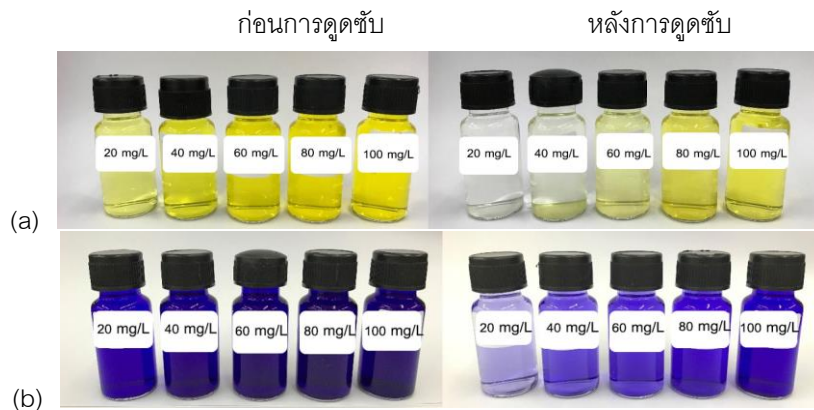
จากผลการศึกษาอิทธิพลของผลความเข้มข้นของสารละลาย Titan yellow และ Crystal violet แสดงในภาพที่ 6 พบว่า ความสามารถในการดูดซับสารละลาย Titan yellow และ Crystal violet ที่ความเข้มข้น 20, 40, 60, 80 และ 100 mg/L ตามลำดับ มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง 10 นาทีแรกของการดูดซับ หลังจากนั้นจะเพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ จนเข้าสู่สมดุลการดูดซับที่เวลา 60 นาที โดยความสามารถในการดูดซับที่สมดุลของสารละลาย Titan yellow และ Crystal violet ได้แสดงในภาพที่ 7 และภาพที่ 8 นอกจากนี้จากการเปรียบเทียบสีของผงเปลือกไข่เปิดและสีของสารละลาย Titan yellow และ Crystal violet หลังจากดูดซับ ที่แสดงในตารางที่ 3 และ ภาพที่ 8 พบว่า เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย Titan yellow และ Crystal violet ที่ให้เพิ่มขึ้น สีของผงเปลือกไข่เปิดและสีของสารละลาย Titan yellow และ Crystal violet หลังจากดูดซับจะมีสีเข้มขึ้น



ภาพที่ 6 ผลของอิทธิพลของผลความเข้มข้นของสารละลาย (a) Titan yellow และ (b) Crystal violet ที่มีต่อการดูดซับด้วยผงเปลือกไข่เปิด



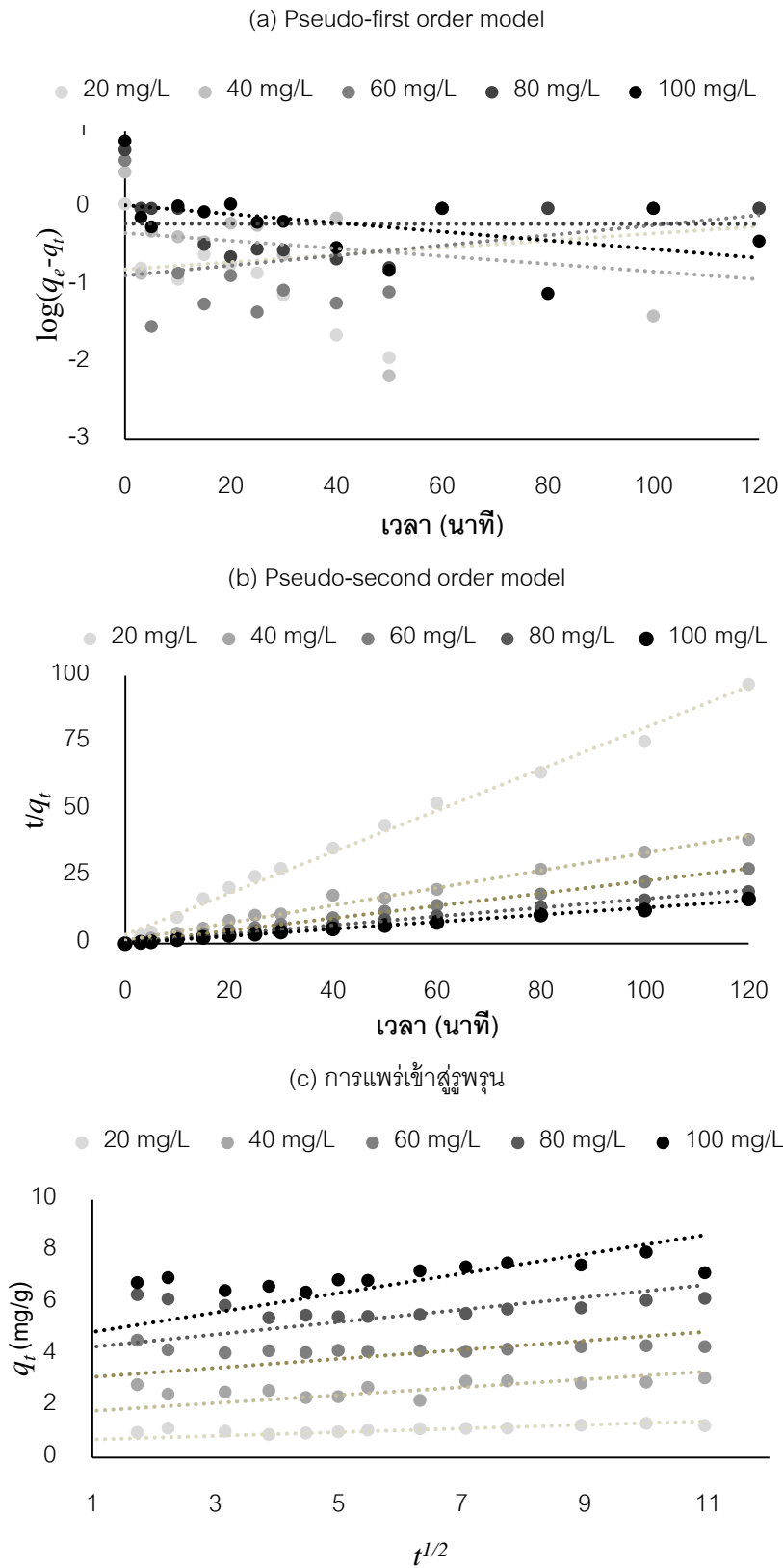
ภาพที่ 7 ค่าความสามารถในการดูดซับที่สมดุล (q_e , mg/g) ที่ได้จากการใช้สารละลายสีย้อม Titan yellow และ Crystal violet ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นที่แตกต่างกัน



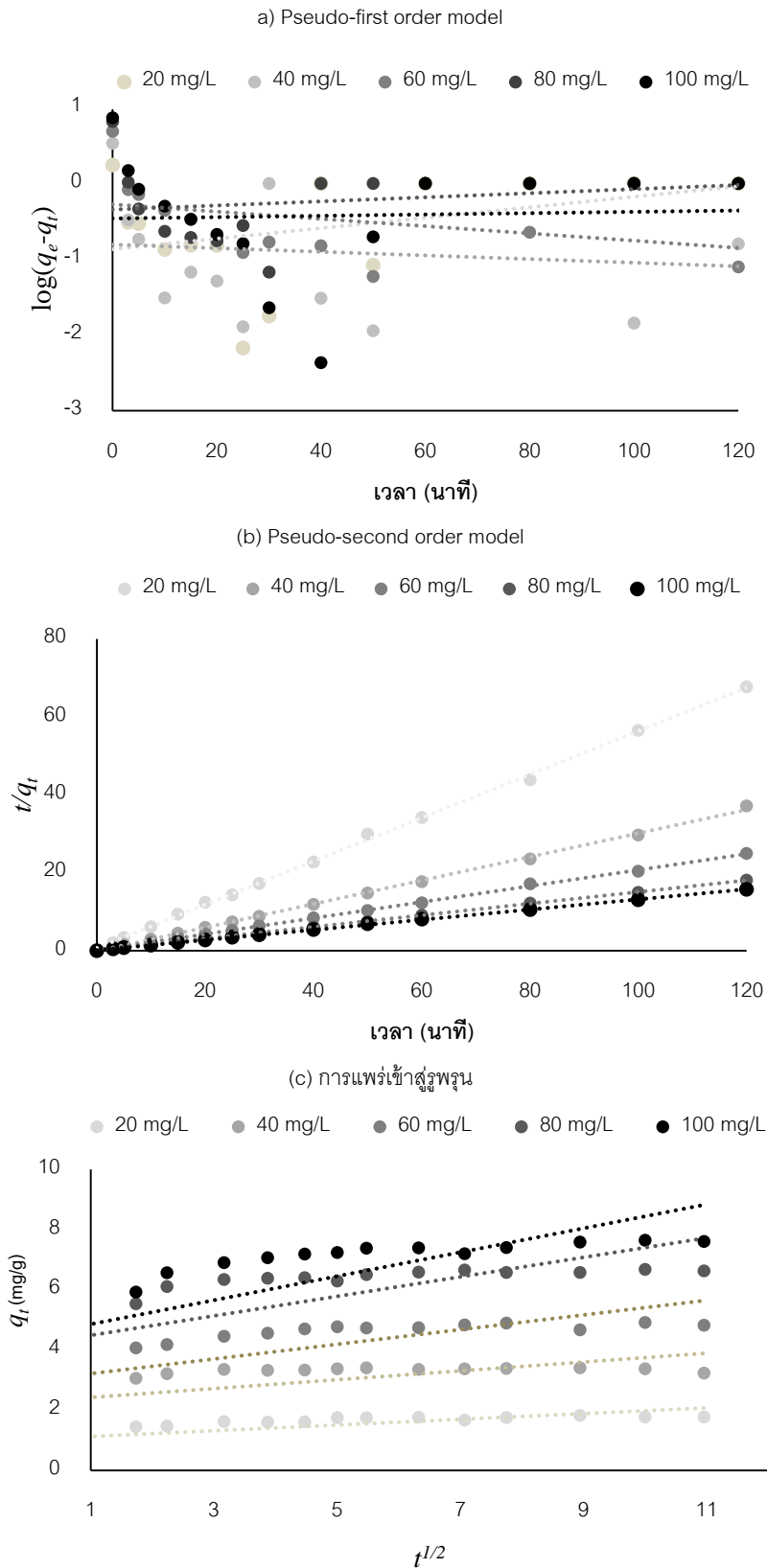
ภาพที่ 8 (a) สารละลาย Titan yellow และ (b) สารละลาย Crystal violet ก่อนและหลังการดูดซับโดยใช้สารละลายสีย้อมที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นที่แตกต่างกัน (20, 40, 60, 80, 100 mg/L)

ผลจากการศึกษาจลนศาสตร์และไอโซเทอร์มของการดูดซับ Titan yellow และ Crystal violet ด้วยผงเปลือกไข่เป็ด

ภาพที่ 9 ภาพที่ 10 และตารางที่ 1 แสดงผลการศึกษาด้านจลนศาสตร์ของการดูดซับโดยใช้สมการปฏิกิริยา Pseudo-first order, ปฏิกิริยา Pseudo-second order และสมการปฏิกิริยาการแพร่เข้าสู่รูพรุน เมื่อเปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เชิงเส้น (R^2) ที่ได้จากแบบจำลองการดูดซับของปฏิกิริยา Pseudo-first order แบบจำลองการดูดซับของปฏิกิริยา Pseudo-second order และแบบจำลองการแพร่เข้าสู่รูพรุน พบว่า ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เชิงเส้นของปฏิกิริยา Pseudo-second order ของการดูดซับ Titan yellow และ Crystal violet ด้วยผงเปลือกไข่เป็ดมีค่าเท่ากับ 0.994 และ 0.999 ตามลำดับ ซึ่งมีค่าใกล้เคียง 1 มากที่สุด นอกจากนี้ ความสามารถในการดูดซับสารละลาย Titan yellow และ Crystal violet ที่สมดุลที่ได้จากการคำนวณด้วยสมการปฏิกิริยา Pseudo-second order มีค่าใกล้เคียงกับผลการทดลองมากกว่าค่าที่ได้จากการคำนวณด้วยสมการปฏิกิริยา Pseudo-first order และสมการปฏิกิริยาการแพร่เข้าสู่รูพรุน ดังนั้นจะเห็นว่าจลนศาสตร์ของการดูดซับ Titan yellow ด้วยผงเปลือกไข่เป็ด สอดคล้องกับ Pseudo-second order



ภาพที่ 9 ความสัมพันธ์ตามแบบจำลองการดูดซับของปฏิกิริยา (a) Pseudo-first order model (b) แบบจำลองการดูดซับของปฏิกิริยา Pseudo-second order model และ (c) การแพร่เข้าสู่รูพรุน ของการดูดซับ Titan yellow ด้วยผงเปลือกไข่เป็ด



ภาพที่ 10 ความสัมพันธ์ตามแบบจำลองการดูดซับของปฏิกิริยา (a) Pseudo-first order model (b) แบบจำลองการดูดซับของปฏิกิริยา Pseudo-second order model และ (c) การแพร่เข้าสู่รูพรุน ของการดูดซับ Crystal violet ด้วยผงเปลือกไข่เป็ด

ตารางที่ 1 ค่าตัวแปรของ Pseudo-first order model, Pseudo-second order model และการแพร่เข้าสู่รูพรุนของการดูดซับ Titan yellow และ Crystal violet ด้วยผงเปลือกไข่เปิด

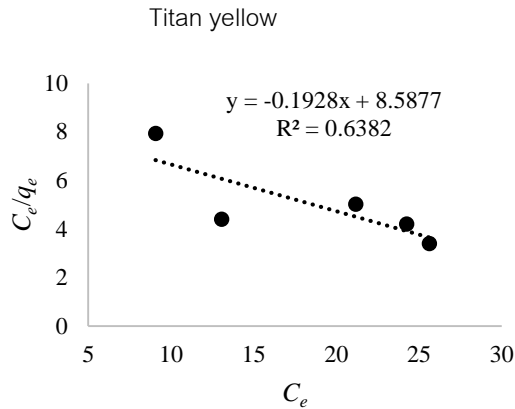
สีย้อม	ความเข้มข้น (mg/L)	q_e (exp)	Pseudo-first order model			Pseudo-second order model			การแพร่เข้าสู่รูพรุน	
			R^2	k_1 (min^{-1})	q_e (cal)	R^2	k_2 (kg/g min)	q_e (cal)	R^2	k_p (g/mg. $\text{min}^{1/2}$)
Titan yellow	20	1.24	0.073	-0.011	0.161	0.992	0.184	1.29	0.515	0.056
	40	3.09	0.079	0.012	0.479	0.988	0.089	3.06	0.414	0.132
	60	4.30	0.129	-0.015	0.134	0.999	0.304	4.32	0.251	0.124
	80	6.18	0.000	0.0001	0.632	0.997	0.090	6.11	0.242	0.194
	100	7.18	0.221	0.013	1.098	0.995	0.097	7.56	0.394	0.246
Crystal violet	20	1.77	0.133	-0.016	0.135	0.999	0.487	1.79	0.436	0.067
	40	3.23	0.012	0.006	0.156	0.999	-0.756	3.30	0.281	0.087
	60	4.81	0.120	0.011	0.529	0.999	0.325	4.85	0.386	0.169
	80	6.62	0.043	-0.006	0.452	1.000	0.246	6.66	0.361	0.225
	100	7.60	0.002	-0.002	0.345	1.000	0.110	7.66	0.424	0.287

จากผลการศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับ Titan yellow และ Crystal violet ด้วยผงเปลือกไข่เปิด ที่แสดงในตารางที่ 2 และภาพที่ 10 พบว่าไอโซเทอร์มของการดูดซับที่เหมาะสมสำหรับการดูดซับสีย้อม Titan yellow ด้วยผงเปลือกไข่เปิดคือแบบจำลองไอโซเทอร์มการดูดซับของ Freundlich แต่สีย้อม Crystal violet มีไอโซเทอร์มของการดูดซับที่เหมาะสมคือแบบจำลองไอโซเทอร์มการดูดซับของ Langmuir เนื่องจากสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) ที่ได้จากไอโซเทอร์มนี้มีค่าใกล้เคียง 1 มากที่สุด แสดงให้เห็นว่าการดูดซับ Titan yellow ด้วยผงเปลือกไข่เปิดเป็นการดูดซับแบบพื้นผิวหลายชั้น (heterogeneous surface) และการดูดซับ Crystal violet เป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer adsorbed model)

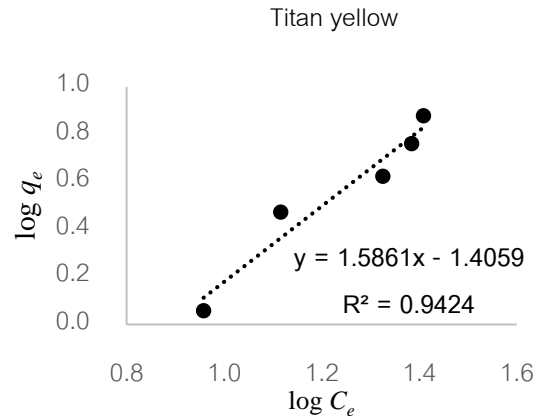
ตารางที่ 2 ค่าตัวแปรของแบบจำลองไอโซเทอร์มการดูดซับของ Langmuir และแบบจำลองไอโซเทอร์มการดูดซับของ Freundlich ของการดูดซับสีย้อม Titan yellow และ Crystal violet ด้วยผงเปลือกไข่เปิด

สีย้อม	Langmuir adsorption isotherm	Freundlich adsorption isotherm
Titan yellow	$R^2 = 0.638$	$R^2 = 0.942$
	$K_L = -0.023$	$K_F = 0.039$
	$Q_{max} = -5.19$	$n = 0.631$
Crystal violet	$R^2 = 0.840$	$R^2 = 0.815$
	$K_L = 0.062$	$K_F = 1.111$
	$Q_{max} = 11.45$	$n = 1.74$

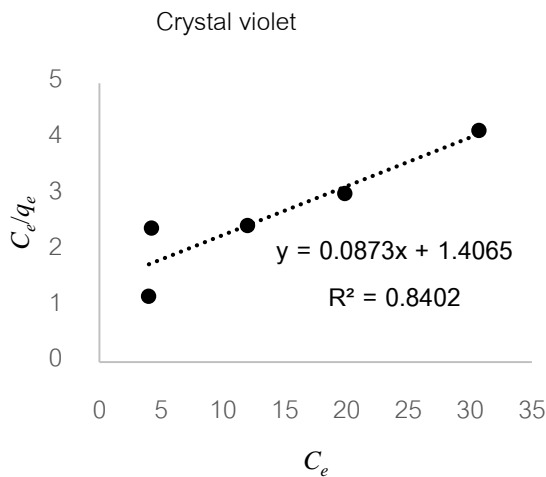
(a) แบบจำลองไอโซเทอรั่มการดูดซับของ Langmuir



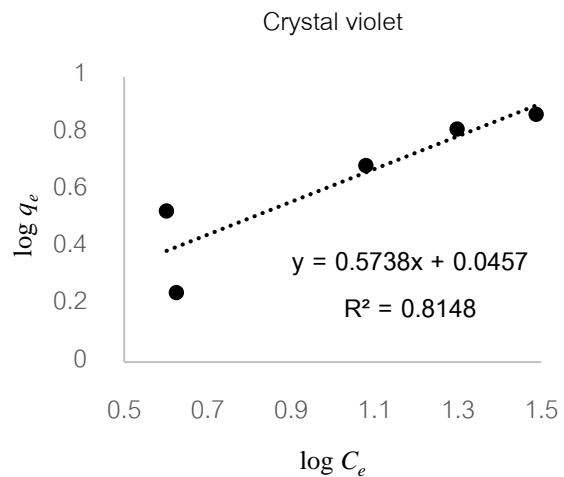
(b) แบบจำลองไอโซเทอรั่มการดูดซับของ Freundlich



(c) แบบจำลองไอโซเทอรั่มการดูดซับของ Langmuir



(d) แบบจำลองไอโซเทอรั่มการดูดซับของ Freundlich



ภาพที่ 11 ความสัมพันธ์ตามแบบจำลองไอโซเทอรั่มการดูดซับของ Langmuir และแบบจำลองไอโซเทอรั่มการดูดซับของ Freundlich ของการดูดซับสีย้อม Titan yellow (a, b) และ Crystal violet (d, e) ด้วยผงเปลือกไข่เป็ด

วิจารณ์ผลการวิจัย

จากการศึกษาผลของ pH ที่มีต่อความสามารถในการดูดซับสีย้อม Titan yellow และ Crystal violet ด้วยผงเปลือกไข่เป็ด พบว่า pH ที่เหมาะสมต่อการดูดซับสารละลาย Titan yellow คือ pH 5-8 โดยมีร้อยละการดูดซับอยู่ที่ 84-92% เมื่อ pH ของสารละลาย Titan yellow เพิ่มขึ้นเป็น pH 9-10 ส่งผลให้ร้อยละการดูดซับลดลง เนื่องมาจากที่ pH 9-10 ผิวนอกของผงเปลือกไข่เป็ดจะมีประจุเป็นลบมากขึ้น (pH_{zpc} ของผงเปลือกไข่ = 8.30) ทำให้ความสามารถในการดูดซับ Titan yellow ที่มีประจุลบน้อยลง ในขณะที่ร้อยละการดูดซับสีย้อม Crystal violet มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อย จาก 87% เป็น 92% เมื่อ pH เพิ่มขึ้นจาก pH 5 เป็น pH 10 โดยในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของ pH ของสารละลายสีย้อมที่มีต่อการดูดซับ ในช่วง pH 5-10 เท่านั้น เนื่องจากถ้า pH ของสารละลายสีย้อมสูงหรือต่ำเกินไป จะทำให้ผงเปลือกไข่เป็ดซึ่งมี $CaCO_3$ เป็นองค์ประกอบหลัก ทำปฏิกิริยากับกรดหรือเบสในสารละลายสีย้อม นอกจากนี้จากการศึกษาผลของปริมาณผงเปลือกไข่เป็ดที่ใช้ที่มีต่อการดูดซับ พบว่าเมื่อปริมาณตัวดูดซับเพิ่มขึ้นจาก 1 %w/v เป็น 5 %w/v จะส่งผลให้ค่าความสามารถในการดูดซับสีย้อม Titan yellow และ Crystal violet ที่สภาวะสมดุลมีค่าลดลงจาก 1.52 mg/g เป็น 0.50 mg/g และจาก 1.20

mg/g เป็น 0.45 mg/g ตามลำดับ เนื่องจากเมื่อปริมาณตัวดูดซับมากขึ้นทำให้อัตราส่วนระหว่างสีย้อมต่อตัวดูดซับมีค่าลดลง ทำให้ค่าความสามารถในการดูดซับสีย้อมลดลง ในขณะที่ถ้าความเข้มข้นของสารละลาย Titan yellow และ Crystal violet ที่ใช้มีค่ามากขึ้น ความสามารถในการดูดซับจะมีค่ามากขึ้นด้วย และเมื่อนำค่าความสามารถในการดูดซับ Titan yellow และ Crystal violet ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ไปศึกษาจลนศาสตร์และไอโซเทอร์มของการดูดซับ พบว่าการดูดซับสีย้อม Titan yellow ด้วยผงเปลือกไข่เป็ด มีความสอดคล้องกับแบบจำลองปฏิกิริยา Pseudo-second order และแบบจำลองไอโซเทอร์มการดูดซับแบบ Freundlich ซึ่งเป็นการดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับแบบหลายชั้น แต่การดูดซับสีย้อม Crystal violet ด้วยผงเปลือกไข่เป็ด มีความสอดคล้องกับแบบจำลองปฏิกิริยา Pseudo-second order และแบบจำลองไอโซเทอร์มการดูดซับแบบ Langmuir ซึ่งเป็นการดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับแบบชั้นเดียว

สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้นำผงเปลือกไข่เป็ดมาประยุกต์เป็นตัวดูดซับเพื่อใช้กำจัดสีย้อมโดยเลือก Titan yellow และ Crystal violet เป็นแบบจำลอง จากผลการทดลอง พบว่า pH 5-8 มีความเหมาะสมต่อการดูดซับสีย้อม Titan yellow โดยมีค่าร้อยละการดูดซับอยู่ที่ 84-92 % และร้อยละการดูดซับสีย้อม Crystal violet มีค่าเท่ากับ 87-92 % ที่ pH 5-10 และเมื่อปริมาณตัวดูดซับที่ใช้เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุลมีค่าน้อยลง ในขณะที่ความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุลจะมีค่ามากขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลาย Titan yellow และ Crystal violet ที่ใช้มีค่ามากขึ้น โดยเมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมเริ่มต้นเท่ากับ 100 mg/L ที่ pH 8 และผงเปลือกไข่เป็ด 2% w/v ความสามารถในการดูดซับสีย้อม Titan yellow และ Crystal violet มีค่าสูงสุดที่ 7.18 mg/g และ 7.60 mg/g ตามลำดับ นอกจากนี้จลนศาสตร์ของการดูดซับสีย้อม Titan yellow และ Crystal violet สอดคล้องกับ pseudo-second order และไอโซเทอร์มการดูดซับสีย้อม Titan yellow และ Crystal violet สอดคล้องกับแบบจำลองไอโซเทอร์มการดูดซับแบบ Freundlich และแบบจำลองไอโซเทอร์มการดูดซับแบบ Langmuir ตามลำดับ จากผลการทดลองที่กล่าวมานี้ทำให้ทราบสภาวะที่เหมาะสมในการใช้ผงเปลือกไข่เป็ดเป็นตัวดูดซับสีย้อมสังเคราะห์ประเภทสีย้อมแอซิดและสีย้อมเบสิกในน้ำ ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้ร่วมกับวิธีการบำบัดน้ำเสียในปัจจุบัน เป็นการช่วยลดต้นทุนในการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม อีกทั้งยังการนำของเหลือทิ้งมาทำให้เกิดประโยชน์

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณทุนอุดหนุนการวิจัยเพื่อผลิตผลงานวิจัยตีพิมพ์ในวารสารวิชาการจากกองทุนสนับสนุนการวิจัย นวัตกรรมและการสร้างสรรค์ คณะวิทยาศาสตร์ ประจำปีงบประมาณ 2562 (SRF-PRG-2562-03)

เอกสารอ้างอิง

Benkhaya, S., Mrabet, S., & El Harfi, A. (2020). A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, 115, 107891.

Cheruiyot, G. K., Wanyonyi, W. C., Kiplimo, J. J., & Maina, E. N. (2019). Adsorption of toxic crystal violet dye using coffee husks: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *Scientific African*, 5, 116-126.



- De Angelis, G., Medeghini, L., Conte, A. M., & Mignardi, S. (2017). Recycling of eggshell waste into low-cost adsorbent for Ni removal from wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 164, 1497-1506.
- Habeeb, O. A., Yasin, F. M., & Danhassan, U. A. (2014). Characterization and application of chicken eggshell as green adsorbents for removal of H₂S from wastewaters. *Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*, 8(11), 7-12.
- Lellis, B., Fávoro-Polonio, C. Z., Pamphile, J. A., & Polonio, J. C. (2019). Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*, 3, 275-290.
- Mittal, A., Teotia, M., Soni, R. K., & Mittal, J. (2016). Applications of eggshell and eggshell membrane as adsorbents: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 223, 376-387.
- Ngadi, N., & Jusoh, W. N. S. W. (2013). Removal of ethyl orange dye using waste eggshell. *Journal Teknologi*, 64(1), 101-107.
- Shakeri, S., Rafiee, Z., & Dashtian, K. (2020). Fe₃O₄ - Based Melamine-Rich Covalent Organic Polymer for simultaneous removal of Auramine O and Rhodamine B. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 65, 696-705.
- Shi, Q. X., Li, Y., Wang, L., Wang, J., & Cao, Y. L. (2020). Preparation of supported chitosan adsorbent with high adsorption capacity for Titan Yellow removal. *International Journal of Biological Macromolecules*, 152, 449-455.
- Tsai, W. T., Yang, J. M., Lai, C. W., Cheng, Y. H., Lin, C. C., & Yeh, C. W. (2006). Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane. *Bioresource Technology*, 97(3), 488-493.
- Weisburger, J.H. (2002). Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health. *Mutation Research Fundamental of Molecular Mechanisms and Mutagenesis*, 506-507, 9-20.
- Zhou, L., Zhou, H., Hu, Y., Yan, S., & Yang, J. (2019). Adsorption removal of cationic dyes from aqueous solutions using ceramic adsorbents prepared from industrial waste coal gangue. *Journal of environmental management*, 234, 245-252.