

การเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมเมทิลีน บลู ในน้ำด้วยถ่าน กัมมันต์ที่มีรูพรุน เมโซพอร์จากเหง้ามันสำปะหลังที่เตรียมด้วย กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันแบบหม้อเดียว Enhancing adsorption efficiency of methylene blue from water using cassava rhizome-derived mesoporous activated carbons prepared via one-pot hydrothermal carbonization

เจนจิรา ภูริรักษ์พิติกร^{1**}, กิตติยา ปลุ่มใจ¹, วรินดา เฟื่องชูณัฐ¹, แลลมทอง ชื่นชม²

Jenjira Phuriragpitikhon^{1**}, Kittiya Pluamjai¹, Warinda Fuangchoonuch¹, Laemthong Chuenchom²

รับบทความ: 1 กุมภาพันธ์ 2565 แก้ไขบทความ: 5 พฤษภาคม 2565 ยอมรับตีพิมพ์: 14 มิถุนายน 2565

บทคัดย่อ

อุตสาหกรรมฟอกย้อมเป็นหนึ่งในอุตสาหกรรมกลางน้ำที่สำคัญของอุตสาหกรรมสิ่งทอในประเทศไทย กระบวนการผลิตนั้นต้องใช้สีย้อมเป็นวัตถุดิบหลัก เมื่อน้ำเสียที่ปนเปื้อนไปด้วยสีย้อมถูกปล่อยลงสู่แหล่งน้ำสาธารณะ จะส่งผลกระทบต่อระบบนิเวศและสุขภาพของมนุษย์ในพื้นที่ข้างเคียง งานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์ในการพัฒนาประสิทธิภาพวัสดุดูดซับจำพวกถ่านกัมมันต์ที่ได้จากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรให้มีความสามารถในการกำจัดสีย้อมออกจากน้ำทิ้งมากขึ้น ด้วยการสร้างรูพรุนเมโซพอร์เพิ่มเติมในโครงสร้างของถ่านกัมมันต์ ในงานศึกษาวิจัยนี้ถ่านกัมมันต์เตรียมได้จากเหง้ามันสำปะหลัง โดยใช้ $ZnCl_2$ เป็นตัวกระตุ้นผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันแบบหม้อเดียวตามด้วยการคาร์บอนไนเซชันของไฮโดรชาร์ที่ได้ ณ อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ซึ่งพบว่า สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมถ่านกัมมันต์จากเหง้ามันสำปะหลังให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุด คือ การใช้ $ZnCl_2$ ในอัตราส่วนต่อเหง้ามันสำปะหลังเท่ากับ 3 โดยมวล (3.0Z-AC) ถ่านกัมมันต์ที่ได้มีโครงสร้างรูพรุนแบบสองลักษณะในช่วงไมโครพอร์และเมโซพอร์ โดยมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงถึง 1,405 ตารางเมตรต่อกรัม และมีปริมาตรรูพรุนไมโครพอร์และเมโซพอร์มากถึง 0.42 และ 0.54 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ตามลำดับจากการศึกษาการดูดซับสีย้อมเมทิลีน บลู ในน้ำสีสังเคราะห์ด้วยถ่านกัมมันต์ดังกล่าว พบว่า มีพฤติกรรมการดูดซับแบบชั้นเดียวสอดคล้องกับแบบจำลองการดูดซับของแลงเมียร์ ($R^2 = 0.9993$) โดยมีระยะเวลาสมดุลในการดูดซับเมทิลีน บลู 210 นาที และมีค่าความจุการดูดซับเมทิลีน บลู สูงสุดถึง 274 มิลลิกรัมต่อกรัม ขณะที่ถ่านกัมมันต์ทางการค้าใช้เวลาในการดูดซับถึง 270 นาที และมีค่าการดูดซับสูงสุดเพียง 260 มิลลิกรัมต่อกรัม

Abstract

The textile dyeing industry is one of the important midstream industries for textile industry in Thailand. This production process requires dyes as the main components. When such contaminated wastewater is discharged into public water, this negatively affects surrounding ecosystems and human health. The present work aims to improve the adsorption efficiency of agricultural residues derived activated carbons in removing dyes from textile dyeing effluent by the creation of the mesopores into the carbon structure. The activated carbons were prepared from cassava rhizome using $ZnCl_2$ as an activating agent and were fabricated by onepot hydrothermal carbonization, followed by the carbonization of the obtained hydrochars at 800 °C. The result demonstrated that the optimal condition to obtain activated carbons with a high specific surface area and the largest mesopore volume was using the mass ratio of $ZnCl_2$ to cassava rhizome of 3 (3.0Z-AC). The 3.0Z-AC possessed bimodal pore size distribution in the range of the micro and mesopores and had the specific surface area, the micropore- and mesopore volumes of 1,405 m²/g, 0.42 cm³/g and 0.54 cm³/g, respectively. Such a mesoporous activated carbon was used as the adsorbent to investigate the adsorption efficiency of methylene blue in dye-contaminated water. The adsorption behavior of methylene blue on 3.0Z-AC was monolayer adsorption based on the Langmuir isotherm model ($R^2 = 0.9993$). The equilibrium time of 210 minutes and adsorption capacity of 274 mg/g were found for this sample, while the equilibrium time of the commercial activated carbon is 270 minutes and its maximum adsorption capacity is 260 mg/g.

คำสำคัญ: การดูดซับ ถ่านกัมมันต์ ไฮโดรชาร์ เหง้ามันสำปะหลัง รูพรุนเมโซพอร์ เมทิลีน บลู

Keywords: Adsorption, Activated carbons, Hydrochar, Cassava rhizome, Mesopores, Methylene blue

¹ กรมวิทยาศาสตร์บริการ

² สาขาวิชาวิทยาศาสตร์กายภาพ (เคมี) คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

Corresponding author e-mail address: Jenjira@dss.go.th

1. บทนำ (Introduction)

อุตสาหกรรมฟอกย้อมเป็นอุตสาหกรรมกลางน้ำที่สำคัญของอุตสาหกรรมสิ่งทอและเครื่องนุ่งห่ม เป็นกระบวนการเปลี่ยนวัสดุสิ่งทอในรูปวัตถุดิบที่เป็นเส้นด้ายหรือผ้าดิบให้เป็นวัสดุสำเร็จ เพื่อนำไปจำหน่ายแก่ผู้บริโภคได้โดยตรงหรือจำหน่ายเป็นวัตถุดิบให้กับอุตสาหกรรมปลายน้ำต่อไป เช่น อุตสาหกรรมเสื้อผ้าสำเร็จรูป และเครื่องนุ่งห่ม เป็นต้น กระบวนการฟอกย้อมส่วนใหญ่เป็นกระบวนการทางเคมีที่อาศัยการปรับเปลี่ยนสมบัติของเส้นใยโดยการใช้สารเคมีและสีย้อมที่เหมาะสมโดยอาศัยน้ำเป็นตัวกลาง อุตสาหกรรมฟอกย้อมจึงเป็นอุตสาหกรรมที่ต้องใช้น้ำปริมาณมากในกระบวนการผลิต โดยอาจมากถึง 1,300 ลูกบาศก์เมตรต่อวัน [1-2] ทั้งนี้ปัญหาหนึ่งที่พบ คือ การปล่อยน้ำเสียที่มีสี แม้ว่าสีที่อยู่ในน้ำทิ้งจะมีปริมาณเพียงเล็กน้อย แต่ก็สามารถมองเห็นได้ชัดเจน และเกิดทัศนียภาพที่ไม่ชวนมองแก่ผู้ใช้แหล่งน้ำ สีย้อมทั่วไปแม้ว่าจะมีความเป็นพิษต่ำ แต่สารประกอบและการสลายตัวของผลิตภัณฑ์ในสีย้อมสามารถทำให้ความเป็นพิษเพิ่มขึ้นได้ [3] สีที่ใช้ในอุตสาหกรรมฟอกย้อมมีหลายชนิด เช่น สีย้อมแอซิก, สีย้อมรีด, สีย้อมเบสิก, สีย้อมรีด และสีย้อมซูเปอร์ เป็นต้น [1] สีย้อมสังเคราะห์เหล่านี้ส่วนใหญ่จะละลายน้ำได้ดี มีโครงสร้างโมเลกุลขนาดใหญ่และซับซ้อนจึงไม่สามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติในสภาวะปกติ [4] อีกทั้งพบว่า สีที่พบในน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อมส่วนใหญ่เป็นอนุภาคคอลลอยด์สามารถบดบังแสงอาทิตย์ที่ส่องผ่านลงสู่ผิวน้ำ จนพืชน้ำไม่สามารถสังเคราะห์ด้วยแสงได้ ทำให้ปริมาณออกซิเจนที่ละลายน้ำลดลง ส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตต่าง ๆ ในน้ำตลอดจนห่วงโซ่อาหารของสิ่งมีชีวิตในระบบนิเวศ ดังนั้นน้ำทิ้งจากโรงงานฟอกย้อมต้องผ่านระบบบำบัดเพื่อกำจัดสารต่าง ๆ รวมทั้งสีที่ตกค้างก่อนปล่อยลงสู่แหล่งน้ำสาธารณะหรือแหล่งน้ำตามธรรมชาติ ทั้งนี้มาตรฐานควบคุมการระบายน้ำทิ้งจากโรงงานตามที่กระทรวงอุตสาหกรรมกำหนด กำหนดไว้ว่า สีของน้ำทิ้ง (Color) จากโรงงานจะต้องไม่เกิน 300 ADMI [5] ซึ่งพบว่า โรงงานอุตสาหกรรมสิ่งทอไทยจำนวนมากยังไม่สามารถกำจัดสีจากน้ำทิ้งให้เป็นไปตามมาตรฐานดังกล่าวได้ (มีค่าเฉลี่ยอยู่ที่ 400-700 ADMI) [6] การกำจัดสีย้อมที่ปนเปื้อนในน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมฟอกย้อมทำได้หลายวิธีทั้งทางกายภาพทางเคมี และทางชีวภาพ วิธีบำบัดทางเคมีและชีวภาพ เช่น การตกตะกอนด้วยสารเคมี การออกซิไดซ์ด้วยโอโซน หรือการบำบัดแบบใช้ออกซิเจน เป็นต้น [7] ถึงแม้จะมีประสิทธิภาพสูงในการกำจัดสีย้อม และใช้ได้กับสีย้อมหลากหลายชนิด แต่จำเป็นต้องใช้ร่วมกับเครื่องมือที่มีลักษณะจำเพาะที่ใช้พลังงานสูง และเกิดผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่ต้องนำไปกำจัดเพิ่มเติม วิธีทางกายภาพจึงเป็นวิธีที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย เช่น การดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ และ

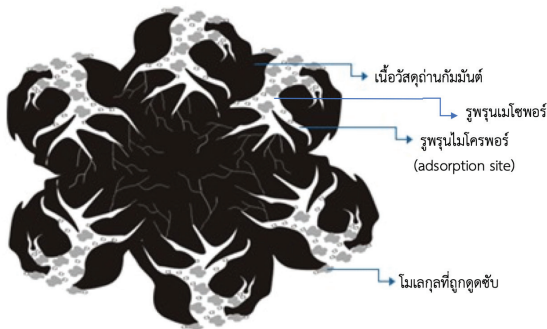
การกรองผ่านด้วยเยื่อกรอง [1,8] และเป็นเทคโนโลยีที่มีความเป็นไปได้ที่จะพัฒนาให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น เทคโนโลยีที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการกรองผ่านด้วยเยื่อกรอง วิธีดูดซับสีด้วยถ่านกัมมันต์เป็นวิธีที่ได้รับความนิยมมากกว่า เนื่องจากสามารถใช้ได้กับการกำจัดสีย้อมในน้ำทิ้งที่มีความเข้มข้นสูงในสภาวะปกติ กระบวนการไม่ซับซ้อน และต้นทุนต่ำ

ถ่านกัมมันต์สามารถผลิตจากวัตถุดิบตั้งต้นหลายชนิด เช่น พอลิเมอร์/เรซิน เศษวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร และถ่านหิน เป็นต้น วัตถุดิบตั้งต้นเหล่านี้จะผ่านกระบวนการ 2 ขั้นตอน ได้แก่ การคาร์บอนไนซ์ (Carbonization) เป็นกระบวนการทำให้ปริมาณคาร์บอนในวัตถุดิบตั้งต้นสูงขึ้น โดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 500-800 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะไร้อากาศ หรือจำกัดอากาศทำให้มีออกซิเจนน้อย จากนั้นถ่านจะถูกเพิ่มพื้นที่ผิว (Surface area) และปริมาตรรูพรุน (Pore volume) ด้วยขั้นตอนการกระตุ้น (Activation) จนได้ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) โดยการกระตุ้น (Activation) มี 2 ประเภท ได้แก่ 1) การกระตุ้นด้วยสารเคมี (Chemical activation) ตัวกระตุ้นที่นิยมใช้ เช่น ซิงค์คลอไรด์ (Zinc chloride; $ZnCl_2$) กรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid; H_3PO_4) และโปตัสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide; KOH) เป็นต้น 2) การกระตุ้นทางกายภาพ (Physical activation) โดยใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) หรือไอน้ำ เป็นตัวออกซิไดส์ภายใต้อุณหภูมิสูงประมาณ 800-1,000 องศาเซลเซียส [9] กระบวนการกระตุ้นโดยทั่วไปมักจะถูกดำเนินการหลังวัตถุดิบตั้งต้นเปลี่ยนสภาพเป็นวัสดุคาร์บอนจากการ Carbonization แล้ว (Post-activation) การกระตุ้นนี้จะทำให้โครงสร้างทางกายภาพของถ่านเกิดรูพรุนหรือรอยแตกขนาดเล็กมากขึ้น ด้วยกลไกที่แตกต่างกันขึ้นกับชนิดของตัวกระตุ้น

กระบวนการดูดซับ (Adsorption) บนวัสดุดูดซับ (Adsorbent) ที่เป็นของแข็ง เป็นกระบวนการที่ทำให้โมเลกุลของสาร (Adsorbate) ติดบนผิวของตัววัสดุดูดซับ โดยทั่วไปประสิทธิภาพการดูดซับจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณรูพรุนใน adsorbent [10] เนื่องจากถ่านกัมมันต์มีรูพรุนขนาดเล็กผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 2 นาโนเมตร ที่เรียกว่า รูพรุนไมโครพอร์ (Micropore) เป็นจำนวนมาก รูพรุนชนิดนี้จะทำหน้าที่เป็นตำแหน่งดูดซับ Adsorbate (Adsorption site) ดังนั้น ถ่านกัมมันต์โดยทั่วไปจึงมีพื้นที่ผิวจำเพาะ (Surface area) ในการดูดซับ Adsorbate มากนั่นเอง [11] การดูดซับของ Adsorbate ภายในรูพรุนเป็นได้ทั้งการดูดซับทางกายภาพที่เกิดจากแรงดึงดูดระหว่าง Adsorbate และรูพรุนของ Adsorbent อย่างอ่อน ๆ ด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ และการดูดซับทางเคมี หากบนวัสดุดูดซับมีหมู่ไฮดรอกซิล หมู่คาร์บอกซิล หรือหมู่อะมิโน (ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของวัตถุดิบที่นำมาใช้ในการผลิตวัสดุดูดซับ) ที่สามารถยึดจับไอออน

หรือโมเลกุลที่มีประจุลบและบวกของ Adsorbate ได้ [3]

เนื่องด้วยถ่านกัมมันต์เป็นวัสดุที่มีรูพรุนไมโครพอร์จำนวนมาก จึงมักถูกใช้เป็นวัสดุดูดซับสารต่าง ๆ อย่างไรก็ตาม วัสดุที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะมาก ไม่ได้มีค่าความจุการดูดซับ (Adsorption capacity) สูงเสมอไป โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารที่มีโครงสร้างโมเลกุลขนาดใหญ่ ดังเช่น สีย้อม (ในงานศึกษาวิจัยนี้ Adsorbate คือ โมเลกุลสีย้อม) เนื่องจากหากมีการสะสมของโมเลกุลสีบนพื้นผิวของตัวถ่านกัมมันต์บางจุดระหว่างการดูดซับ จะเกิดการอุดตันของรูพรุนไมโครพอร์ ทำให้โมเลกุลสีไม่สามารถแพร่เข้าสู่ Adsorption site ในรูพรุนไมโครพอร์ได้อย่างทั่วถึง [12] ส่งผลให้อัตราการแพร่ผ่าน (Diffusion rate) ของโมเลกุลสีย้อมไปตาม Adsorption site ช้า ประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมของถ่านกัมมันต์จึงถูกลดทอนลง [10] ข้อจำกัดดังกล่าวนี้สามารถปรับปรุงได้โดยการเพิ่มรูพรุนที่ใหญ่ขึ้นที่เรียกว่า รูพรุนเมโซพอร์ (Mesopores) ซึ่งเป็นรูพรุนที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางระหว่าง 2-50 นาโนเมตร ในโครงสร้างของถ่านกัมมันต์ (รูปที่ 1) เพื่อช่วยอำนวยความสะดวกในการแพร่ผ่านของโมเลกุลสีไปยัง Adsorption site ให้ทั่วถึงและ เร็วขึ้น ซึ่งจะช่วยพัฒนาประสิทธิภาพโดยรวมของถ่านกัมมันต์ในการดูดซับสีย้อมให้ดียิ่งขึ้น [13]



รูปที่ 1 แบบจำลองการแพร่ผ่านของโมเลกุลสีในวัสดุดูดซับ (ดัดแปลงจาก [14])

มีงานวิจัยมากมายที่กล่าวถึงบทบาทของรูพรุนเมโซพอร์ต่อประสิทธิภาพในการดูดซับ Adsorbate ชนิดต่าง ๆ เช่น Asouhidou และคณะ [15] พบว่า Adsorption capacity ของถ่านกัมมันต์ที่มีรูพรุนเมโซพอร์ในการดูดซับสีย้อม Rhodamine blue และ Remazol red 3BS สูงกว่าถ่านกัมมันต์ทางการค้าที่มีรูพรุนไมโครพอร์เพียงอย่างเดียว ต่อมา Libbrecht และคณะ [16] ได้ทดสอบความสามารถในการดูดซับ Bisphenol-A (BPA) ของคาร์บอนรูพรุนเมโซพอร์ (Mesoporous carbon) และถ่านกัมมันต์ทางการค้า พบว่าคาร์บอนรูพรุนเมโซพอร์ใช้เวลาในการดูดซับ BPA จนเข้าสู่สภาวะสมดุลประมาณ 20-60 นาที (ขึ้นกับรูปทรงของรูพรุน) ขณะที่ถ่านกัมมันต์ทางการค้าใช้เวลาถึง 90 นาที นอกจากการดูดซับของ Adsorbate ในของเหลว แล้วการมีโครงสร้าง

รูพรุนเมโซพอร์ในถ่านกัมมันต์ยังเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับแก๊สอีกด้วย เช่น รูพรุนเมโซพอร์ทำให้การดูดซับ CO_2 (Equilibrium time) ของถ่านกัมมันต์เข้าสู่สมดุลได้เร็วขึ้นโดยเฉลี่ย 30-40% [17] รวมทั้งยังทำให้ Adsorption capacity ของ CO_2 เพิ่มขึ้นอีกด้วย นอกจากนี้การที่ถ่านกัมมันต์มีรูพรุนเมโซพอร์ในโครงสร้าง ยังทำให้การปรับแต่งหมู่ฟังก์ชันทางเคมีที่เป็นประโยชน์ต่อการดูดซับมีประสิทธิภาพมากขึ้นโดยที่ยังคงคุณลักษณะของถ่านกัมมันต์ที่มี Surface area สูงไว้ได้เช่นเดิม เนื่องจากรูพรุนเมโซพอร์มีปริมาตรของรูพรุน (Pore volume) มาก ทำให้มีพื้นที่ให้หมู่ฟังก์ชันถูกเพิ่มเติมเข้าไปได้ง่าย ลดโอกาสที่รูพรุนไมโครพอร์จะถูกบล็อกด้วยหมู่ฟังก์ชันที่เติมแต่ง ซึ่งการอุดตันของรูพรุนไมโครพอร์เป็นสาเหตุทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับลดลง [18] การเพิ่มรูพรุนเมโซพอร์ในถ่านกัมมันต์สามารถทำได้โดยการเติมสารกำหนดโครงสร้าง (Templates) เช่น ตัวกระตุ้นที่ก่อให้เกิดรูพรุน ซิลิกาที่มีรูพรุนเมโซพอร์ โคพอลิเมอร์แบบบล็อก และโลหะออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคระหว่าง 2-50 นาโนเมตร เป็นต้น [14] ระหว่างการเตรียมถ่านกัมมันต์ เมื่อสารดังกล่าวถูกกำจัดออกด้วยความร้อนหรือสารเคมี (ขึ้นอยู่กับชนิดของ Template ที่ใช้) จะทิ้งรูพรุนเมโซพอร์ไว้ในโครงสร้างของถ่านกัมมันต์นั่นเอง

ในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นพัฒนาถ่านกัมมันต์จากเศษวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร คือ เหน้จามันสำปะหลัง ให้มีความสามารถในการดูดซับสีย้อมดีขึ้น ด้วยการเติมรูพรุนเมโซพอร์ในโครงสร้างถ่านกัมมันต์ เนื่องจากวัสดุชีวมวลมีองค์ประกอบที่หลากหลายและโครงสร้างที่ซับซ้อน ทำให้ถ่านกัมมันต์ที่ได้ส่วนใหญ่มักมีรูพรุนไมโครพอร์ที่เล็กมาก และมีลักษณะปิดตาย [19] เมื่อใช้เป็นวัสดุดูดซับจะทำให้การสัมผัสระหว่างพื้นผิวของ Adsorbent และ Adsorbate ไม่ทั่วถึง เป็นเหตุให้ประสิทธิภาพการดูดซับโดยรวมลดลง การสร้างรูพรุนเมโซพอร์จะดำเนินการโดยการเติมซิงค์คลอไรด์ (ZnCl_2) ที่เป็นสารก่อรูพรุนในปริมาณต่าง ๆ ระหว่างการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนในเซชันแบบหม้อเดียว กล่าวคือ วัตถุดิบตั้งต้นคาร์บอนและตัวกระตุ้นจะถูกผสมรวมกันตั้งแต่ต้นในขั้นตอนเดียวในตุ๋นกลางที่เป็นน้ำ ดังนั้นกระบวนการกระตุ้นและการคาร์บอนในเซชันเกิดขึ้นพร้อมกัน ไม่จำเป็นต้องกระตุ้นถ่านไฮโดรคาร์บอนด้วยสารเคมีอีกครั้งเหมือนดังวิธีทั่วไป ทำให้ลดขั้นตอนในการทำงาน สะดวกรวดเร็ว และลดการใช้พลังงานในการสังเคราะห์ สีย้อมที่ใช้เป็นต้นแบบในการศึกษาครั้งนี้ คือ เมทิลีนบลู (Methylene blue) ซึ่งเป็นสีที่ละลายน้ำได้ดี และใช้ทั่วไปในการฟอกย้อมผ้า กระดาษ ขนสัตว์ ผ้าบาติก เป็นต้น ดังนั้น งานวิจัยนี้นอกจากจะได้ถ่านกัมมันต์ที่มีประสิทธิภาพสูงในการดูดซับสีย้อมด้วยวิธีที่รวดเร็วแล้ว ยังเป็นการช่วยเพิ่มมูลค่าของวัสดุที่เหลือทิ้งทางการเกษตรอีกด้วย

2. วิธีการวิจัย (Experimental methods)

2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

2.1.1 X-ray Powder Diffraction (XRD), ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Advance

2.1.2 High throughput surface area and porosity analyzer, ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ASAP2460

2.1.3 CHN determinator, ยี่ห้อ Leco รุ่น TruSpec

2.1.4 Scanning electron microscopy-Energy dispersive spectrometer (SEM-EDS), ยี่ห้อ JEOL

รุ่น JSM-6610LV

2.1.5 ตู้อบลมร้อน, ยี่ห้อ Binder รุ่น FD 115

2.1.6 Teflon chamber autoclave ขนาด 125 ml

2.1.7 เครื่องชั่งดิจิตอล, ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น XPE 50

2.1.8 เครื่องปั่นเหวี่ยงตกตะกอน, ยี่ห้อ Eppendorf รุ่น 5418R

2.1.9 เครื่องเขย่าสารละลายแบบควบคุมอุณหภูมิ (Shaking Incubator), ยี่ห้อ SSERIKER II รุ่น VS-8480SFN

2.1.10 เครื่อง UV-Visible Spectrometers, ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น U-2700

2.2 สารเคมี

2.2.1 เมทิลีนบลู (Methylene blue hydrate) ความบริสุทธิ์อย่างน้อย 95%, ผลิตโดยบริษัท Sigma Aldrich

2.2.2 ซิงค์คลอไรด์ (Zinc chloride: $ZnCl_2$, reagent grade) ความบริสุทธิ์อย่างน้อย 98%, ผลิตโดยบริษัท Sigma Aldrich

2.2.3 กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid fuming 37%: HCl, ACS grade) 37%, ผลิตโดยบริษัท Merck

2.3 วัตถุดิบตัวอย่าง

เหง้ามันสำปะหลัง จากบริษัท ทรัพย์ทิพย์ จำกัด จังหวัดลพบุรี

2.4 การเตรียมตัวอย่างเหง้ามันสำปะหลังก่อนนำไปผลิตเป็นไฮโดรซาร์และถ่านกัมมันต์

นำเหง้ามันสำปะหลังล้างผึ่งแห้งแล้วมาบดให้มีขนาดประมาณ 1X1 มิลลิเมตร (ดังรูปที่ 2) ด้วยเครื่องตัดประเภท Universal cutting mill (FRITSCH, Germany) แล้วเก็บไว้ในภาชนะที่แห้งและปิดสนิท



รูปที่ 2 เหง้ามันสำปะหลังแห้งที่บดเป็นผงละเอียด

2.5 การเตรียมถ่านไฮโดรซาร์และถ่านกัมมันต์จากเหง้ามันสำปะหลังด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันแบบหม้อเดียว (One-pot hydrothermal carbonization synthesis; One pot-HTC)

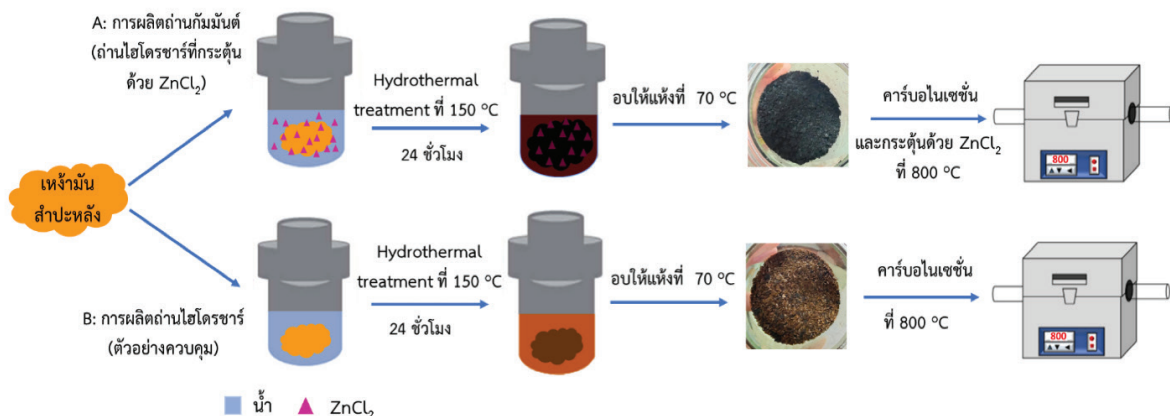
2.5.1 ถ่านกัมมันต์จากเหง้ามันสำปะหลังจะถูกเตรียมด้วยกระบวนการ one pot-HTC ตามที่แสดงในรูปที่ 3A กล่าวคือ ผสมเหง้ามันสำปะหลังแห้งและซิงค์คลอไรด์ ($ZnCl_2$) เข้าด้วยกันในอัตราส่วนโดยมวลระหว่าง $ZnCl_2$ ต่อเหง้ามันสำปะหลัง เท่ากับ 0.25, 0.5, 1, 2 และ 3 ในน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 50 มิลลิลิตร กวนอย่างต่อเนื่อง ณ อุณหภูมิห้องด้วยแท่งคนแม่เหล็กเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

2.5.2 จากนั้นถ่ายเทสารผสมทั้งหมดลงในหม้อแรงดันสูงที่ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิมขนาด 125 มิลลิลิตร และให้ความร้อนในเตาอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

2.5.3 หลังจากนำหม้อแรงดันสูงออกจากเตาอบและทิ้งให้เย็น จากนั้นนำสารผสมที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิประมาณ 70 องศาเซลเซียส จากนั้นนำไปเผากระตุ้นภายใต้บรรยากาศการไหลของแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

2.5.4 จากนั้นล้างถ่านกัมมันต์ที่ได้ด้วยกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1 N โดยการกวนด้วยแท่งคนแม่เหล็กเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำไปปั่นเหวี่ยงเป็นเวลา 30 นาที ที่ความเร็ว 11,000 รอบต่อนาที และตามด้วยล้างน้ำร้อนปราศจากไอออนตามขั้นตอนเดียวกับการล้างด้วยกรดประมาณ 2-3 ครั้ง จนกระทั่งน้ำล้างมีสภาวะ pH ที่เป็นกลาง หรือเท่ากับ pH ของน้ำปราศจากไอออนเพื่อการเปรียบเทียบโครงสร้างรูพรุน ถ่านไฮโดรซาร์จะถูกเตรียมด้วยขั้นตอนเดียวกันกับถ่านกัมมันต์เพียงแต่ $ZnCl_2$ จะไม่ถูกผสมไปกับเหง้ามันสำปะหลัง ดังรูป 3B

2.5.5 ตัวอย่างทั้งหมดจะถูกนำไปวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะตามทฤษฎีของ Brunauer-Emmette-Teller (SBET), การกระจายตัวของรูพรุน (Pore size distribution; PSD), ปริมาตรรูพรุนรวม, ปริมาตรรูพรุนไมโครพอร์ และปริมาตรรูพรุนเมโซพอร์ เพื่อหาอัตราส่วนระหว่างเหง้ามันสำปะหลังต่อ $ZnCl_2$ ในการเตรียมถ่านกัมมันต์ที่ให้พื้นที่ผิวจำเพาะสูงและปริมาตรรูพรุนเมโซพอร์มากที่สุด



รูปที่ 3 ภาพรวมขั้นตอนการเตรียม (A) ถ่านกัมมันต์ และ (B) ถ่านไฮโดรคาร์บอน (ตัวอย่างควบคุม)

2.6 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของวัสดุดูดซับ

วัสดุดูดซับคาร์บอนที่ได้จะถูกวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ ได้แก่

2.6.1 พื้นที่ผิวจำเพาะตามทฤษฎีของเบท (S_{BET}), ปริมาตรรูพรุน และการกระจายของรูพรุนขนาดต่าง ๆ โดยใช้ทฤษฎีการคำนวณ The 2D-Non-local density functional theory (2D-NLDFT)

2.6.2 ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)

2.6.3 โครงสร้างออสซิลโลกราฟีของตัวอย่างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction; XRD)

2.7 ศึกษาประสิทธิภาพของการดูดซับสีย้อมในน้ำ

2.7.1 การหาเวลาเข้าสู่สมดุล (Equilibrium time) ของการดูดซับ

ซึ่งตัวอย่างถ่านกัมมันต์ปริมาณ 70 มิลลิกรัม เติมลงในสารละลายเมทิลีน บลู ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัม ต่อลิตร ปริมาตร 250 มิลลิลิตร ในขวดรูปชมพู่ปริมาตร 500 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปเขย่าด้วยความเร็ว 250 รอบต่อนาที ณ อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 330 นาที เก็บตัวอย่าง ณ เวลาต่าง ๆ เพื่อหาระยะเวลาที่เข้าสู่ภาวะสมดุล ทำการแยกถ่านกัมมันต์ออกจากสารละลายด้วยการปั่นเหวี่ยงแล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-Visible spectrometer ที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร จากนั้นสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมเมทิลีน บลู และปริมาณของเมทิลีน บลู ที่ถูกดูดซับบนถ่านกัมมันต์ กับเวลาที่ใช้ในการดูดซับ โดยประสิทธิภาพการดูดซับและปริมาณของเมทิลีน บลู

ที่ถูกดูดซับบนถ่านกัมมันต์สามารถคำนวณได้ตามสมการที่ (1) และ (2) ตามลำดับ [20]

$$\text{ประสิทธิภาพการดูดซับ} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

(ร้อยละ)

$$\text{ปริมาณเมทิลีน บลู ที่ถูกดูดซับบนตัวดูดซับ (q_e)} = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (2)$$

โดยที่ q_e คือ ปริมาณเมทิลีนบลูที่ถูกดูดซับบนถ่านกัมมันต์ (มิลลิกรัมต่อกรัมของวัสดุดูดซับ; mg/g), V คือ ปริมาตรของสารละลาย (ลิตร; L) และ m คือ ปริมาณของถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการทดลองการดูดซับ (กรัม; g), C₀ คือ ค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีน บลู (มิลลิกรัมต่อลิตร; mg/L) หาได้จากสมการที่ได้กราฟมาตรฐานของสารละลายเมทิลีน บลู ที่สร้างขึ้น และ C_e คือ ค่าความเข้มข้นของเมทิลีน บลู ณ ภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร; mg/L) หาได้จากสมการที่ได้กราฟมาตรฐานของสารละลายเมทิลีน บลู ที่สร้างขึ้น

2.7.2 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับและการหาค่าการดูดซับสูงสุดเมทิลีน บลู

การวิเคราะห์ไอโซเทอมการดูดซับจะใช้อธิบายรูปแบบของการดูดซับเมทิลีน บลู บนถ่านกัมมันต์ เริ่มจากการชั่งตัวอย่างถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้ ประมาณ 70 มิลลิกรัม จากนั้นเติมลงในสารละลายเมทิลีน บลู ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ได้แก่ 20, 50, 100 150, และ 200 มิลลิกรัม ต่อลิตร ปริมาตร 250 มิลลิลิตร ในขวดรูปชมพู่ปริมาตร 500 มิลลิลิตร นำไปเขย่าด้วยอัตรา 250 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส จนเข้าสู่ภาวะสมดุลการดูดซับ ทำการแยกถ่านกัมมันต์ ออกจากสารละลายด้วยการปั่นเหวี่ยงแล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-visible spectrometer ที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร

การอธิบายพฤติกรรมของการดูดซับและค่าการดูดซับ เมทิลลีน บลู สูงสุดจะอาศัยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ไอโซเทอมการดูดซับ (Isotherm model) ของแลงเมียร์ (Langmuir) และฟรุนดลิช (Freundlich) ซึ่งได้ถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์ผลการทดลองของการดูดซับไอโซเทอมแลงเมียร์ มีสมมติฐานว่า ตัวถูกดูดซับจะเข้าปกคลุมพื้นที่ผิวของตัวดูดซับเพียงชั้นเดียว (Monolayer formation) พื้นผิวของตัวดูดซับมีลักษณะแบบเดียวกันทั้งหมด และไม่มีแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของตัวถูกดูดซับ โดยสมการเส้นตรงของแลงเมียร์ไอโซเทอม แสดงดังสมการที่ (3) [21]

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

จากสมการดังกล่าว เมื่อเขียนกราฟระหว่าง C_e/q_e กับ C_e ค่า q_m และ K_L สามารถหาได้จากความชัน (Slope) และจุดตัดแกน Y ตามลำดับ โดยที่ q_m คือ ค่าการดูดซับสูงสุดแบบแลงเมียร์ไอโซเทอมของวัสดุดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัมของวัสดุดูดซับ), ขณะที่ K_L คือค่าคงที่ของแลงเมียร์ไอโซเทอมที่อุณหภูมิหนึ่ง (ลิตรต่อมิลลิกรัม)

ขณะที่ไอโซเทอมแบบฟรุนดลิช มีสมมติฐานว่า ตัวถูกดูดซับจะเข้าไปยึดติดเป็นชั้น ๆ (Multilayer formation) บนพื้นผิวของตัวดูดซับ เนื่องจากพื้นที่ผิวของตัวดูดซับมีความไม่เป็นเนื้อเดียวกัน โดยสมการเส้นตรงของฟรุนดลิชไอโซเทอม แสดงดังสมการที่ (4) [21]

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

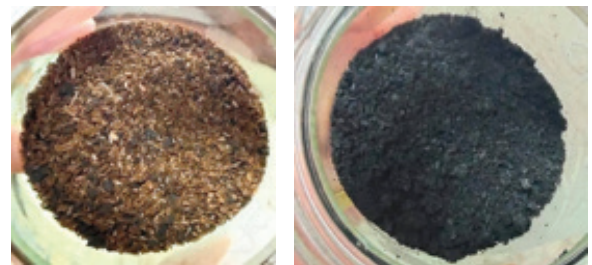
เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $\log q_e$ กับ $\log C_e$ จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $1/n$ และมีจุดตัดแกน Y เท่ากับ $\log K_f$ โดยค่า n และ K_f คือ ค่าคงที่แสดงถึงความแข็งแรงในการดูดซับ และค่าคงที่ของฟรุนดลิชที่แสดงถึงความสามารถในการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม) ตามลำดับ ถ้า $1/n$ น้อยกว่า 1 แสดงว่า ปริมาณพื้นผิวบนตัวดูดซับมีปริมาณที่จำกัดที่จะใช้ในการดูดซับ [22]

3. ผลและวิจารณ์ (Results and discussion)

3.1 ลักษณะทางกายภาพของไฮโดรซาร์ และถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการกระบวนการ One-pot HTC

ไฮโดรซาร์ที่ได้จากการกระบวนการ HTC (รูป 4A, ตัวอย่างก่อนคาร์บอนไนเซชันที่ 800 องศาเซลเซียส) มีสีเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลเข้มขึ้นจากวัตถุดิบเหง้ามันสำปะหลัง (รูปที่ 2) เนื่องจากเกิดการรวมตัวของสารประกอบออกซิเจนเป็นสารประกอบใหม่ที่มีขนาดใหญ่ภายในโครงสร้าง [23] ขณะที่

ที่ถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วย $ZnCl_2$ (รูป 4B) มีสีดำ เป็นผลมาจากตัวกระตุ้นที่ใช้ คือ $ZnCl_2$ มีฤทธิ์ในการเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลายสารอินทรีย์โมเลกุลขนาดใหญ่ ส่งผลให้สารอินทรีย์ดังกล่าวถูกเปลี่ยนเป็นคาร์บอนได้มากขึ้น จึงปรากฏเป็นสีดำของสารคาร์บอน [24]

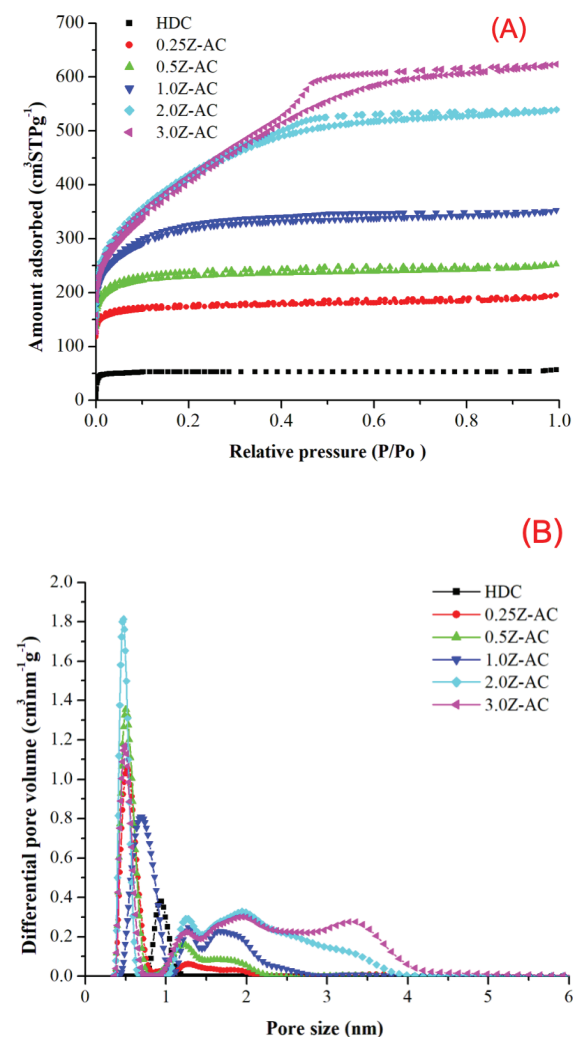


รูปที่ 4 ลักษณะทางกายภาพของ (A) ไฮโดรซาร์ และ (B) ถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วย $ZnCl_2$ ที่ได้จากการกระบวนการ One-pot HTC

3.2 ลักษณะโครงสร้างรูพรุนของถ่านกัมมันต์

รูปที่ 5A และ 5B แสดงไอโซเทอมของการดูดซับแก๊สไนโตรเจน (Nitrogen adsorption isotherm) ที่อุณหภูมิ 77 K และความหนาแน่นของรูพรุนขนาดต่าง ๆ ที่กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของถ่านไฮโดรซาร์จากเหง้ามันสำปะหลัง (HDC) และถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วย $ZnCl_2$ (xZ-AC) พบว่า ไอโซเทอมของถ่านไฮโดรซาร์เป็นแบบ I โดยจำแนกตามระบบของ IUPAC [25] อธิบายได้ว่า HDC ประกอบไปด้วยรูพรุนขนาดเล็กในช่วงไมโครพอร์เป็นส่วนใหญ่ สอดคล้องกับการกระจายตัวของรูพรุนที่แสดงดังรูป 5B โดยรูพรุนที่มีความหนาแน่นมากที่สุดในตัวอย่างนี้มีขนาดประมาณ 0.95 นาโนเมตร โดยมีพื้นผิวจำเพาะ, ปริมาตรรูพรุนรวม และปริมาตรรูพรุนไมโครพอร์ เท่ากับ $207 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.09 \text{ cm}^3/\text{g}$ และ $0.08 \text{ cm}^3/\text{g}$ ตามลำดับ (ตารางที่ 1) ขณะที่ถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วย $ZnCl_2$ ต่อเหง้ามันสำปะหลังในอัตราส่วนเท่ากับ 0.25 (0.25Z-AC), 0.5 (0.5Z-AC) และ 1.0 (1.0Z-AC) โดยมวล พบไอโซเทอมเป็นแบบผสมระหว่าง I และ IV ปรากฏ Hysteresis loop ขนาดเล็กบนไอโซเทอมการดูดซับ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะดังกล่าวนี้นี้เป็นลักษณะของวัสดุที่มีรูพรุนเมโซพอร์ (ขนาดระหว่าง 2-50 นาโนเมตร) ไอโซเทอมเป็นแบบผสมนี้ บ่งบอกว่าพื้นผิวของทั้งสามตัวอย่างประกอบไปด้วยรูพรุนไมโครพอร์เกือบทั้งหมด และเริ่มมีการก่อตัวของรูพรุนเมโซพอร์อยู่บ้างแต่ในปริมาณที่น้อยมาก ดังแสดงในรูปที่ 5B โดยพื้นผิวจำเพาะ, ปริมาตรรูพรุนรวม, ปริมาตรรูพรุนไมโครพอร์ และปริมาตรรูพรุนเมโซพอร์ของ 0.25Z-AC, 0.5Z-AC และ 1.0Z-AC อยู่ในช่วง $678\text{-}1172 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.30\text{-}0.54 \text{ cm}^3/\text{g}$, $0.28\text{-}0.44 \text{ cm}^3/\text{g}$ และ $0.02\text{-}0.10 \text{ cm}^3/\text{g}$ ตามลำดับ สำหรับถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการกระตุ้นไฮโดรซาร์ด้วย $ZnCl_2$ ในอัตราส่วนที่มากขึ้น คือ 2 (2.0Z-AC) และ 3 (3.0Z-AC) เกิดเป็นไอโซเทอมเป็นแบบ IV ปรากฏ

Hysteresis loop ที่ชัดเจนบนไอโซเทอมการดูดซับ สอดคล้องกับการกระจายตัวของรูพรุนที่เกิดขึ้น และพบว่า ทั้งสองตัวอย่างมีปริมาตรรูพรุนเมโซพอร์มากกว่า HDC, 0.25Z-AC, 0.5Z-AC และ 1.0Z-AC โดยพื้นที่ผิวจำเพาะ, ปริมาตรรูพรุนรวม, ปริมาตรรูพรุนไมโครพอร์ และปริมาตรรูพรุนเมโซพอร์ของ 2.0Z-AC และ 3.0Z-AC อยู่ในช่วง 1405-1425 m²/g, 0.83-0.96 cm³/g, 0.42-0.49 cm³/g และ 0.34-0.54 cm³/g ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบ HDC พบว่า ถ่านกัมมันต์ทั้งหมดที่เตรียมด้วยวิธี One-pot HTC มีพื้นที่ผิวจำเพาะ, ปริมาตรรูพรุนทั้ง ไมโครพอร์และเมโซพอร์เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเจน กล่าวได้ว่า การสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ ด้วยวิธี One-pot HTC นี้เป็นวิธีหนึ่งทีรวดเร็ว ลดขั้นตอนการทำงาน และมีประสิทธิภาพ



รูปที่ 5 (A) ไอโซเทอมการดูดซับและคายของแก๊สไนโตรเจน และ (B) การกระจายตัวของขนาดรูพรุนในตัวอย่างถ่านไอโซธราล์, HDC และถ่านกัมมันต์; x-Z-AC

ตารางที่ 1 ตัวแปรที่บ่งบอกลักษณะโครงสร้างรูพรุนของตัวอย่างที่ศึกษาวิจัย

ชื่อตัวอย่าง	พื้นที่ผิวจำเพาะแบบเบ็ต (m ² /g)	ปริมาตรรูพรุนรวม (cm ³ /g)	ปริมาตรรูพรุนไมโครพอร์ (cm ³ /g)	ปริมาตรรูพรุนเมโซพอร์ (cm ³ /g)	ร้อยละปริมาตรรูพรุนเมโซพอร์ต่อปริมาตรรูพรุนรวมในวัสดุดูดซับ
HDC	207	0.09	0.08	0.01	11
0.25Z-AC	678	0.30	0.28	0.02	7
0.50Z-AC	888	0.39	0.37	0.02	5
1.0Z-AC	1172	0.54	0.44	0.10	19
2.0Z-AC	1425	0.83	0.49	0.34	41
3.0Z-AC	1405	0.96	0.42	0.54	56
Com-PAC	1078	0.49	0.45	0.04	8

หมายเหตุ: ร้อยละปริมาตรรูพรุนเมโซพอร์ต่อปริมาตรรูพรุนรวมในวัสดุดูดซับ เท่ากับ

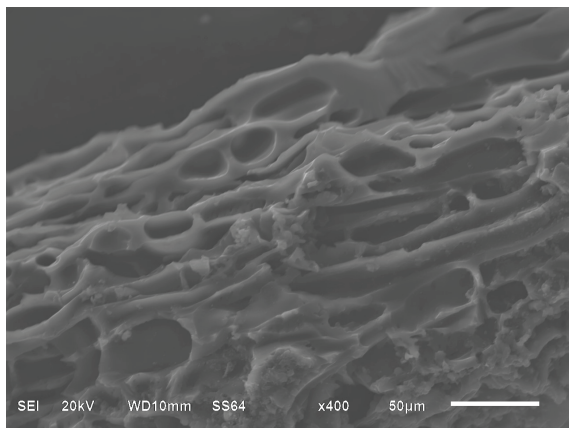
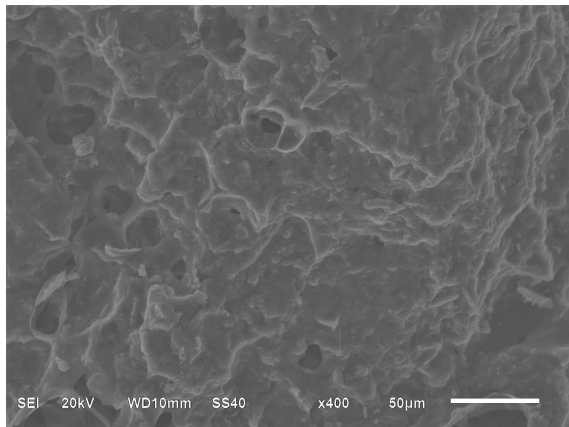
$$\frac{\text{ปริมาตรรูพรุนเมโซพอร์}}{\text{ปริมาตรรูพรุนรวม}} \times 100 \quad [26]$$

จะเห็นได้ว่า การปรับเปลี่ยนปริมาณของ ZnCl₂ มีผลต่อความเป็นรูพรุนของถ่านกัมมันต์ กล่าวคือ ZnCl₂ จะช่วยเพิ่มปริมาตรรูพรุนไมโครพอร์ในตัวอย่าง สังเกตได้จากปริมาณการดูดซับไนโตรเจนในช่วง p/p₀ ต่ำของถ่านกัมมันต์ที่ถูกกระตุ้นด้วย ZnCl₂ ในทุกอัตราส่วนมากกว่า HDC เนื่องจากมีปริมาณไมโครพอร์มีมากกว่า ส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะมากขึ้นตามไปด้วย นอกจากรูพรุนไมโครพอร์แล้ว การเติม ZnCl₂ ยังทำให้เกิดรูพรุนเมโซพอร์ในโครงสร้างของถ่านกัมมันต์อีกด้วยเมื่อเติมในปริมาณที่มากพอ โดยรูพรุนเมโซพอร์ที่เกิดขึ้นมีขนาดอยู่ในช่วง 2-4.5 นาโนเมตร การเพิ่มของรูพรุนทั้งไมโครพอร์และเมโซพอร์ด้วยการกระตุ้นด้วยสารเคมีจะเกิดขึ้นผ่าน 2 กระบวนการ คือ การสร้างรูใหม่ (Pore drilling) และการขยายรูพรุนเดิมที่มีอยู่ก่อน (Pore widening) ทั้งนี้กระบวนการหลัง มักจะเกิดขึ้นเมื่อปริมาณของตัวกระตุ้นมากพอจนถึงจุด ๆ หนึ่ง [9]

จากผลการศึกษา พบว่าการใช้อัตราส่วน ZnCl_2 ต่อเหง้ามันสำปะหลัง เท่ากับ 3.0 (3.0Z-AC) ในการเตรียมถ่านกัมมันต์ จะให้ถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะค่อนข้างสูง และปริมาณรูพรุนเมโซพอร์มากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างอื่น ๆ และมีค่ามากกว่าถ่านกัมมันต์ทางการค้า (พื้นที่ผิวจำเพาะ, ปริมาตรรูพรุนรวม, ปริมาตรรูพรุนไมโครพอร์ และปริมาตรรูพรุนเมโซพอร์ของ Com-PAC เท่ากับ $1078 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.49 \text{ cm}^3/\text{g}$, $0.45 \text{ cm}^3/\text{g}$ และ $0.04 \text{ cm}^3/\text{g}$ ตามลำดับ) ดังนั้น 3.0Z-AC จะถูกนำไปศึกษาคุณลักษณะต่าง ๆ ต่อไป

3.3 ผลการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM)

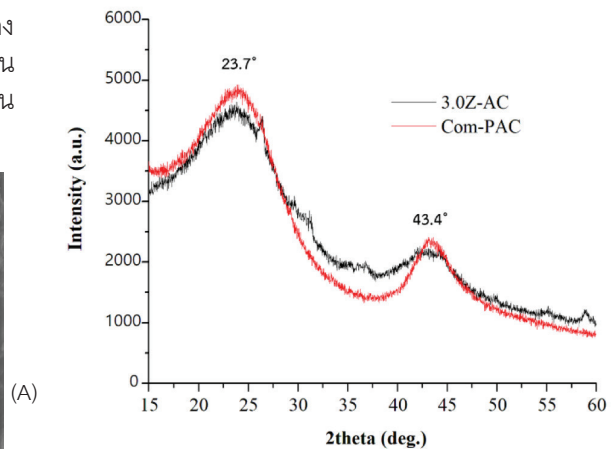
ภาพถ่าย SEM ดังแสดงในรูปที่ 6 พบว่า ตัวอย่างถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วย ZnCl_2 มีพื้นที่ผิวขรุขระ รูพรุน และรอยแยกบนพื้นผิวมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับถ่านไฮโดรคาร์บที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการกระตุ้น เนื่องจากการระเหยของ ZnCl_2 ที่ผสมอยู่ในเหง้ามันสำปะหลังระหว่างการคาร์บอนไเซชันที่ 800°C ส่งผลให้เกิดรูพรุนมากขึ้นบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ [27]



รูปที่ 6 ภาพสัณฐานวิทยาถ่ายด้วย SEM ที่กำลังขยาย 400 เท่า ของ (A) ถ่านจากไฮโดรคาร์บ (HDC) และ (B) ถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วย ZnCl_2 (3.0Z-AC)

3.4 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างและเฟสขององค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD analysis

จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังรูปที่ 7 พบว่า ถ่านกัมมันต์จากเหง้ามันสำปะหลังที่ใช้ ZnCl_2 เป็นตัวกระตุ้น (3.0Z-AC) ปรากฏพีคกว้าง (Broad peak) ที่ตำแหน่งมุม 2θ ประมาณ 23.7° และ 43.4° เช่นเดียวกับถ่านกัมมันต์ทางการค้า (Com-PAC) แสดงให้เห็นว่า เกิดคาร์บอนอสัณฐาน (Amorphous carbon) ที่ระนาบ (0 0 2) และ (1 0 0) ตามลำดับ [9] มีลักษณะคล้ายแกรไฟต์ที่จัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ (Turbostratic carbon structure) จากการซ้อนกันของชั้นอะโรมาติก (Aromatic layer) ภายในโครงสร้าง [28] กล่าวได้ว่า การเตรียมถ่านกัมมันต์จากเหง้ามันสำปะหลังด้วยวิธี One pot-HTC โดยใช้ ZnCl_2 เป็นตัวกระตุ้นประสบความสำเร็จ

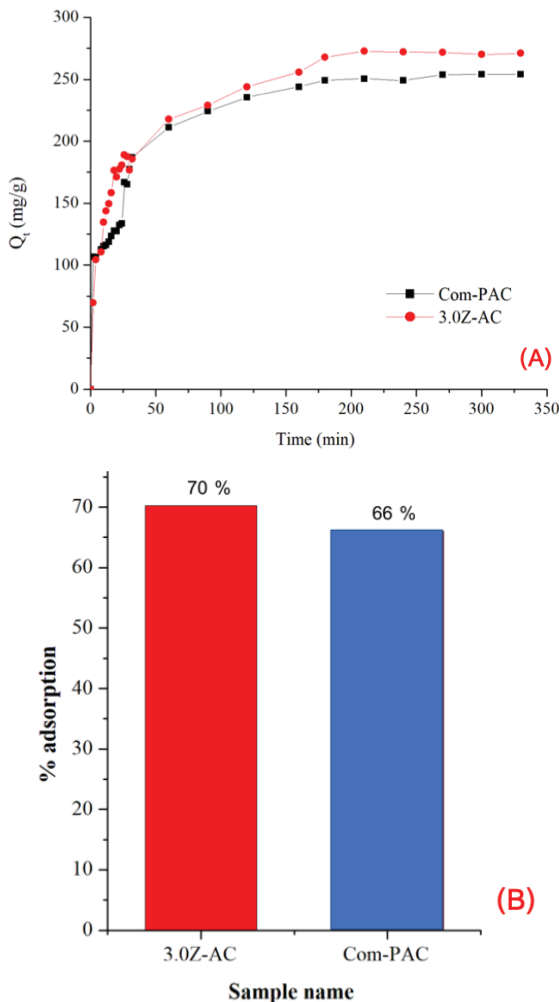


รูปที่ 7 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD patterns) ของ 3.0Z-AC และ Com-PAC

3.5 ความสามารถในการดูดซับเมทิลีน บลู ของถ่านกัมมันต์จากเหง้ามันสำปะหลังที่กระตุ้นด้วย ZnCl_2

3.5.1 ระยะเวลาที่มีผลต่อการดูดซับเมทิลีน บลู รูปที่ 8A แสดงอิทธิพลของเวลาในการสัมผัสต่อการดูดซับเมทิลีน บลู บนถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วย ZnCl_2 (3.0Z-AC) และถ่านกัมมันต์ทางการค้า (Com-PAC) พบว่า ปริมาณการดูดซับบนตัวอย่างทั้งสองชนิดเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง 30 นาทีแรก เนื่องจากตัวอย่างยังมีพื้นที่ผิวที่เป็นบริเวณที่เกิดการดูดซับอยู่มาก จึงทำให้ดูดยึดโมเลกุลของสีย้อมในบริเวณดังกล่าวได้ง่ายและรวดเร็ว แต่เมื่อระยะเวลาผ่านไปช่วงหนึ่ง พื้นที่ผิวนอกบางส่วนถูกปกคลุมไปด้วยโมเลกุลของสีย้อม ทำให้โมเลกุลสีย้อมแพร่เข้าสู่พื้นผิวภายในรูพรุนของ 3.0Z-AC และ Com-PAC ได้ยากมากขึ้น ส่งผลให้มีอัตราการดูดซับช้าลง จนเข้าสู่สภาวะสมดุลที่เวลา 210 และ 270 นาที โดยคิดเป็นประสิทธิภาพการดูดซับ ณ สมดุลเท่ากับ ร้อยละ 70 และ 66 ตามลำดับ โดย 3.0Z-AC มี

ประสิทธิภาพการดูดซับเมทิลลีน บลู ที่ดีกว่า Com-PAC ณ สภาวะสมดุล (รูปที่ 8B) ทั้งนี้เป็นเพราะตัวอย่างนี้มีพื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่า ประกอบกับมีทั้งรูพรุนไมโครพอร์และเมโซพอร์ (ตารางที่ 1) นอกจากนี้ ยังพบว่า การดูดซับเมทิลลีน บลู ของ 3.0Z-AC ยังเข้าสู่สภาวะสมดุลได้เร็วกว่า Com-PAC อีกด้วย อาจเป็นเพราะ 3.0Z-AC มีโครงสร้างรูพรุนเมโซพอร์ร้อยละ 56 ของปริมาตรรูพรุนทั้งหมด และมีขนาดของรูพรุนเมโซพอร์ตั้งแต่ 2-4.5 นาโนเมตร ดังแสดงในตารางที่ 1



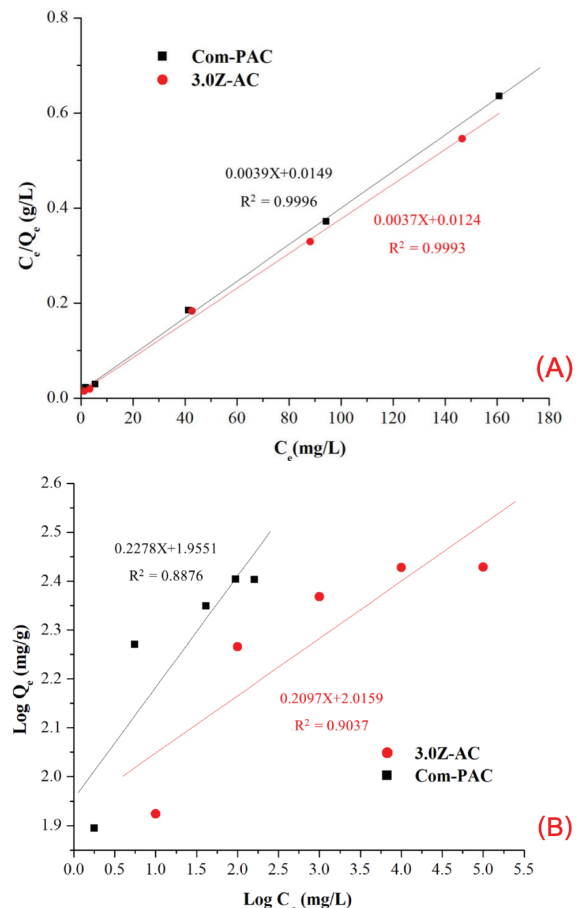
รูปที่ 8 (A) อิทธิพลของเวลาในการสัมผัสต่อการดูดซับเมทิลลีน บลู และ (B) ประสิทธิภาพการดูดซับ ณ ระยะเวลาสมดุลของ 3.0Z-AC นาที่ที่ 210 นาที และ Com-PAC นาที่ที่ 270 (C_0 : 100 mg/L, 250 rpm, pH ประมาณ 10)

ขณะที่ Com-PAC มีโครงสร้างรูพรุนเมโซพอร์เพียงร้อยละ 8 เท่านั้น การมีรูพรุนเมโซพอร์ในโครงสร้างของถ่านกัมมันต์นั้นจะช่วยเร่งการเคลื่อนที่ของเมทิลลีน บลู ที่มีโมเลกุลค่อนข้างใหญ่ (ขนาดรัศมีโมเลกุลของเมทิลลีน บลู ประมาณ 1.6 นาโนเมตร [29]) เข้าสู่รูพรุนที่มีขนาดเล็กกว่าภายในโครงสร้างที่เป็นบริเวณที่เกิดการดูดซับได้เร็วขึ้น สอดคล้อง

กับผลวิจัยของ Libbrecht และคณะ [16] โดยได้ทดสอบความสามารถในการดูดซับสารอินทรีย์โมเลกุลใหญ่ เช่น Bisphenol-A (BPA) ของคาร์บอนที่มีรูพรุนเมโซพอร์และถ่านกัมมันต์ทางการค้า พบว่า คาร์บอนที่มีรูพรุนเมโซพอร์ใช้เวลาในการดูดซับ BPA ของจนเข้าสู่สภาวะสมดุลประมาณ 20-60 นาที ขณะที่ถ่านกัมมันต์ทางการค้าใช้เวลาถึง 90 นาที

3.5.2 ไอโซเทอมการดูดซับและการหาค่าการดูดซับสูงสุดเมทิลลีน บลู

จากผลการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความจุในการดูดซับเมทิลลีน บลู ของถ่านกัมมันต์ (q_e) และความเข้มข้นของเมทิลลีน บลู ที่สภาวะสมดุล (C_e) ในรูปแบบสมการเส้นตรงของไอโซเทอมด้วยการดูดซับแบบแลงเมียร์ (รูปที่ 9A) และฟรอนดลิช (รูปที่ 9B) พบว่าผลการทดลองของทั้ง 2 ตัวอย่าง สอดคล้องกับไอโซเทอมของแลงเมียร์มากกว่าฟรอนดลิช โดยเปรียบเทียบจากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) เข้าใกล้ 1 มากกว่า (ตารางที่ 2 และ 3) แสดงว่า กลไกการดูดซับของเมทิลลีน บลู บนวัสดุดูดซับทั้ง 2 ชนิดเกิดกลไกการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer formation) ที่มีความสม่ำเสมอ (Homogenous) [3]



รูปที่ 9 (A) ไอโซเทอมการดูดซับสีย้อมเมทิลลีน บลูของ 3.0Z-AC และ Com-PAC แบบแลงเมียร์ และ (B) แบบฟรอนดลิช

จากผลการทดลอง พบว่า 3.OZ-AC ที่ได้ในงานวิจัยนี้ มีค่าการดูดซับเมทิลลีน บลู สูงสุด (q_m) 274 มิลลิกรัม ต่อกรัม ซึ่งมากกว่าถ่านกัมมันต์ทางการค้า (Com-PAC) โดยมี q_m เท่ากับ 260 มิลลิกรัมต่อกรัม โดย 3.OZ-AC และ Com-PAC มีค่าคงที่แลงเมียร์ (K_L) เท่ากับ 0.294 และ 0.259 ลิตรต่อมิลลิกรัม ตามลำดับ

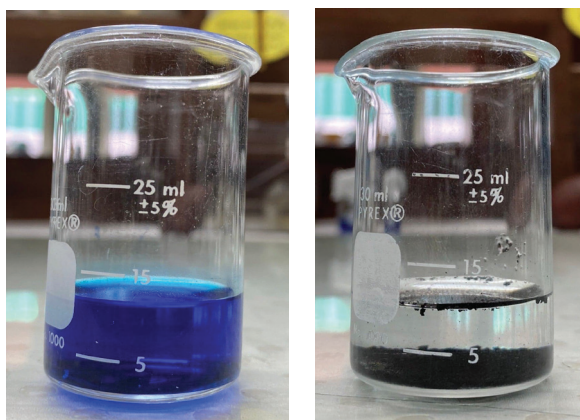
ตารางที่ 2 ค่าคงที่ไอโซเทอรัมแบบแลงเมียร์ของการดูดซับเมทิลลีน บลู

ชนิดวัสดุดูดซับ	ไอโซเทอรัมแบบแลงเมียร์		
	R^2	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)
3.OZ-AC	0.9993	274	0.294
Com-PAC	0.9996	260	0.259

ตารางที่ 3 ค่าคงที่ไอโซเทอรัมแบบฟรุนดลิชของการดูดซับเมทิลลีน บลู

ชนิดวัสดุดูดซับ	ไอโซเทอรัมแบบฟรุนดลิช		
	R^2	$1/n$	K_F (mg/g)
3.OZ-AC	0.9037	0.2097	103.72
Com-PAC	0.8876	0.2278	90.18

จากผลการทดลองสรุปได้ว่า ถ่านกัมมันต์จากเหง้ามันสำปะหลังที่ได้ในงานศึกษาวิจัยนี้ สามารถดูดซับสีย้อมเมทิลลีน บลู ได้ดี (รูปที่ 10) ถึงแม้ว่าค่าความจุการดูดซับสูงสุดของสีย้อมเมทิลลีน บลู ของ 3.OZ-AC จะไม่แตกต่างจาก Com-PAC มากนัก เนื่องจากปริมาณรูพรุนไมโครพอร์ของทั้งสองตัวอย่างใกล้เคียงกัน แต่ระยะการเข้าสู่สมดุลของ Com-PAC ช้ากว่าถึง 60 นาที อาจเป็นเพราะ 3.OZ-AC มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่าและมีรูพรุนเมโซพอร์ในโครงสร้าง



รูปที่ 10 (A) รูปถ่ายสารละลายเมทิลลีนบลูก่อนเติม 3.OZ-AC และ (B) สารละลายเมทิลลีนบลูภายหลังเติม 3.OZ-AC เป็นเวลา 2 นาที

4. สรุป (Conclusions)

วิธี One-pot HTC เป็นวิธีหนึ่งที่รวดเร็ว และช่วยลดการใช้พลังงานในการเตรียมถ่านกัมมันต์จากวัสดุชีวมวล เนื่องจากวัตถุดิบตั้งต้นคาร์บอนและตัวกระตุ้นจะถูกผสมรวมกันตั้งแต่ต้นในขั้นตอนเดียวในตัวกลางที่เป็นน้ำ อีกทั้งกระบวนการกระตุ้นและการคาร์บอนไนเซชันจะเกิดขึ้นพร้อมกัน จากผลการศึกษา พบว่า วิธีนี้ประสบความสำเร็จในการใช้เตรียมถ่านกัมมันต์จากเหง้ามันสำปะหลังให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง (1,405 ตารางเมตรต่อกรัม) และมากกว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของถ่านกัมมันต์ทางการค้า (1,078 ตารางเมตรต่อกรัม) ทั้งนี้ ถ่านกัมมันต์ที่ได้ยังมีโครงสร้างรูพรุนเมโซพอร์อีกด้วย โดยสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมถ่านกัมมันต์จากเหง้ามันสำปะหลังให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงและมีปริมาตรรูพรุนเมโซพอร์มากที่สุดด้วยวิธี One pot-HTC ตามด้วยการคาร์บอนไนเซชันที่ 800 องศาเซลเซียส คือ การใช้ $ZnCl_2$ ในอัตราส่วนต่อเหง้ามันสำปะหลังเท่ากับ 3 โดยมวล (3.OZ-AC) ตัวอย่างดังกล่าวสามารถดูดซับสีย้อมเมทิลลีน บลู ในน้ำสีสังเคราะห์ได้สูงสุดและสูงกว่าถ่านกัมมันต์ทางการค้าในด้านอัตราเร็วในการดูดซับ และค่าความจุการดูดซับสูงสุด โดยมีระยะเวลาสมดุลในการดูดซับสีย้อมเมทิลลีน บลู เพียง 210 นาที และมีค่าความจุการดูดซับเมทิลลีนบลูสูงสุดถึง 274 มิลลิกรัมต่อกรัม ขณะที่ถ่านกัมมันต์ทางการค้าใช้เวลาในการดูดซับถึง 270 นาที และมีค่าการดูดซับสูงสุดเพียง 260 มิลลิกรัมต่อกรัม จากงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่า ถ่านกัมมันต์ที่มีคุณลักษณะดังกล่าว ยังสามารถประยุกต์ใช้เป็นวัสดุดูดซับสารพิษหรือสารปนเปื้อนอื่น ๆ นอกจากสีย้อมได้อีกด้วย เช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ [9], โทลูอีน [31] และโลหะหนัก [32] เป็นต้น

5. กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

งานวิจัยนี้สำเร็จได้ด้วยการสนับสนุนด้านเครื่องมือวิเคราะห์จากกลุ่มผลิตภัณฑ์เครื่องใช้ในครัวเรือนและกลุ่มเคมีเพื่ออุตสาหกรรม กรมวิทยาศาสตร์บริการ, สาขาวิชาวิทยาศาสตร์กายภาพ (เคมี) คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ และภาควิชาวิทยาศาสตร์สังคมและสิ่งแวดล้อม คณะวิทยาศาสตร์เขตร้อน มหาวิทยาลัยมหิดล

6. เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] กรมโรงงานอุตสาหกรรม กระทรวงอุตสาหกรรม. แนวทางที่ดีด้านการป้องกันและลดมลพิษสำหรับอุตสาหกรรม. [ออนไลน์]. เข้าถึงจาก: http://www.diw.go.th/hawk/job/1_8.pdf [อ้างถึงวันที่ 5 พฤษภาคม 2564]
- [2] ไพฑิพย์ ธีรเวชญาณ, สิริพรเทพ เต่าประยูร, ดวงรัตน์ อินทร, เพ็ชรพร เขาวกิจเจริญ และประไพ ธุรกิจ. การกำจัดสีในน้ำทิ้งจากโรงงานฟอกย้อมสิ่งทอโดย

ใช้วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร และของเหลือทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมต่าง ๆ [ออนไลน์]. เข้าถึงจาก: http://www.tnrr.in.th/2558/?page=result_search&record_id=83216 [อ้างถึงวันที่ 29 ธันวาคม 2564].

- [3] ศิริพรรณ พกธรรมา, ภาวดี ช่วยบำรุง, ชุตินันท์ พูลเกิด และสิทธิสุนทร สุโพธิณะ. การบำบัดน้ำสีรีแอคทีฟที่พบความเข้มข้นสูงด้วยปฏิกิริยาเฟนตันและเสมือนเฟนตันที่ใช้ผงตะไบเหล็ก. *วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี*. 2562, 27(4), 27661-27674.
- [4] ALI, H. Biodegradation of Synthetic Dyes-a Review. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2010, 213, 251-273.
- [5] กรมโรงงานอุตสาหกรรม กระทรวงอุตสาหกรรม. *ประกาศกระทรวงอุตสาหกรรมเรื่อง กำหนดมาตรฐานควบคุมการระบายน้ำทิ้งจากโรงงานที่ประกอบกิจการเกี่ยวกับการฟอก ขีด หรือเคลือบสีหนังสัตว์ พ.ศ. 2561* [ออนไลน์]. เข้าถึงจาก: <https://www.diw.go.th/webdiw/wp-content/uploads/2021/07/law-fac-env-12022562.pdf> [อ้างถึงวันที่ 29 ธันวาคม 2564]
- [6] ปิณฑน์ ธรรมมงคล. *การประยุกต์ใช้ไบโอเทคโนโลยีกำจัดสีในน้ำทิ้งจากโรงงานฟอกย้อม* [ออนไลน์]. เข้าถึงจาก: https://www.atdp-textiles.org/blog_biotech_environment [อ้างถึงวันที่ 5 พฤษภาคม 2564].
- [7] CHOOAKSORN, W. Color Removal Technology in Industrial Wastewater. *Burapha Science Journal*. 2012, 17(1), 181-191.
- [8] พัชรินทร์ จันทร์พลอย, กฤติยาภรณ์ หลวงดี และ นภารัตน์ จิवालักษณ์. การดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูของถ่านเปลือกส้มโอที่เตรียมจากการเผาแบบเตาลาน. *วารสารวิชาการและวิจัย มทร. พระนคร*. 2563, 14(1), 15-25
- [9] PHURIRAGPITIKHON, J., P. GHIMIRE, and M. JARONIEC. Tannin-Derived Micro-Mesoporous Carbons Prepared by One-Step Activation with Potassium Oxalate and CO₂. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2020, 558, 55-67.
- [10] วรินดา ศรีมูล. การบำบัดสีย้อมในน้ำเสียด้วยกระบวนการดูดซับ. *วารสารวิทยาศาสตร์ มข.* 2559, 44(3), 419-434.
- [11] THABUOT, M. Development of Heavy Metal and Dye Adsorbents to Substitute for the Commercial Activated Carbon. *Naresuan University Journal: Science and Technology*. 2553, 18(2), 17-27.
- [12] MUNTEAN, S.G., N. MARIA ANDREEA, E. MUNTEAN, A. TODEA, R. IANOS, and C. PĂCURARIU. Removal of Colored Organic Pollutants from Wastewaters by Magnetite/Carbon Nanocomposites: Single and Binary Systems. *Journal of Chemistry*. 2018, 2018, 6249821.
- [13] SZCZĘŚNIAK, B., J. PHURIRAGPITIKHON, J. CHOMA, and M. JARONIEC. Recent Advances in the Development and Applications of Biomass-Derived Carbons with Uniform Porosity. *Journal of Materials Chemistry A*. 2020, 8, 18464-18491.
- [14] CARBON FILTRATION SOLUTIONS PTY LTD. *Carbon information*. [ออนไลน์]. เข้าถึงจาก: <https://carbonfiltrationsolutions.com.au/carbon-information/> [อ้างถึงวันที่ 12 พฤษภาคม 2564]
- [15] ASOUHIDOU, D. D., K.S. TRIANTAFYLIDIS, N. K. LAZARIDIS, K. A. MATIS, S. S. KIM, and T. J. PINNAVAIA. Sorption of Reactive Dyes from Aqueous Solutions by Ordered Hexagonal and Disordered Mesoporous Carbons. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009, 117(1-2), 257-267.
- [16] LIBBRECHT, W., K. VANDAELE, K. DE BUYSSER, A. VERBERCKMOES, J.W. THYBAUT, H. POELMAN, J. DE CLERCQ, and P. VAN DER VOORT. Tuning the Pore Geometry of Ordered Mesoporous Carbons for Enhanced Adsorption of Bisphenol-A. *Materials*. 2015, 8(4), 1652-1665.
- [17] MARSZEWSKA, J. and M. JARONIEC, Tailoring Porosity in Carbon Spheres for Fast Carbon Dioxide Adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2017, 487, 162-174.
- [18] JIANG, Y., Q. XIE, Y. ZHANG, C. GENG, B. YU, and J. CHI, Preparation of Magnetically Separable Mesoporous Activated Carbons from Brown Coal with Fe₃O₄. *International Journal of Mining Science and Technology*. 2019, 29(3), 513-519.
- [19] GUO, F., X. JIANG, X. JIA, S. LIANG, L. QIAN, and Z. RAO, Synthesis of Biomass Carbon Electrode Materials by Bimetallic Activation for the Application in Supercapacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2019, 844, 105-115.

- [20] JIN, Q., Y. LI, D. YANG, and J. CUI. Chitosan-Derived Three-Dimensional Porous Carbon for Fast Removal of Methylene Blue from Wastewater. *RSC Advances*. 2018, 8(3), 1255-1264.
- [21] CHEN S., S. TANG, Y. SUN, G. WANG, H. CHEN, X. YU, Y. SU, and G. CHEN. Preparation of a Highly Porous Carbon Material Based on Quinoa Husk and Its Application for Removal of Dyes by Adsorption. *Materials (Basel, Switzerland)*. 2018, 11(8), 1407.
- [22] สุภาวดี น้อยน้ำใส และสมสกุล รัตนบุญชร, การปรับปรุงตัวดูดซับฟอสเฟตในน้ำเสียด้วยตะกอนจากระบบผลิตน้ำประปา, *วารสารวิทยาศาสตร์ มช.* 2559, 44(3), 542-552.
- [23] BALOU, S., S. E. BABAK, and A. PRIYE. Synergistic Effect of Nitrogen Doping and Ultra-Microporosity on the Performance of Biomass and Microalgae-Derived Activated Carbons for CO₂ Capture. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020, 12(38), 42711-42722.
- [24] GALE, M., T. NGUYEN, M. MORENO, and K. L. GILLIARD-ABDULAZIZ. Physiochemical Properties of Biochar and Activated Carbon from Biomass Residue: Influence of Process Conditions to Adsorbent Properties. *ACS Omega*. 2021, 6(15), 10224-10233.
- [25] SING, K. S. W. Reporting Physisorption Data for Gas/solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure & Applied Chemistry*. 1985, 57(4), 603-619,
- [26] SZCZĘŚNIAK, B., J. PHURIRAGPITIKHON, J. CHOMA, and M. JARONIEC. Mechanochemical Synthesis of Three-Component Graphene Oxide/ordered Mesoporous Carbon/metal-Organic Framework Composites. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2020, 577, 163-172.
- [27] SHOKRY, H., M. ELKADY, and E. SALAMA. Eco-Friendly Magnetic Activated Carbon Nano-Hybrid for Facile Oil Spills Separation. *Scientific Reports*. 2020, 10, 10265.
- [28] ธิรดิษฐ์ โพธิ์ตันติมงคล และปิยธิดา อูระชื่น, การกำจัดตะกั่วในน้ำเสียอุตสาหกรรมโดยใช้ถ่านกัมมันต์จากไม้มะขามที่ผ่านการกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริก. *วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี*. 2560, 25(2), 191-209.
- [29] EL-HALWANY, M. M. Study of Adsorption Isotherms and Kinetic Models for Methylene Blue Adsorption on Activated Carbon Developed from Egyptian Rice Hull (Part II). *Desalination*. 2010, 250(1), 208-213.
- [30] ชานัญชัย คหาปนะ และณภัทร โพธิ์วัน, การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูโดยใช้วัสดุดูดซับที่เตรียมจากผักตบชวา, *วารสารวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ*. 2563, 15(2), 58-70.
- [31] ZHANG, G., B. LEI, S. CHEN, H. XIE, and G. ZHOU. Activated Carbon Adsorbents with Micro-Mesoporous Structure Derived from Waste Biomass by Stepwise Activation for Toluene Removal From Air, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021, 9(4), 105387.
- [32] MANDAL, S., J. CALDERON, S.B. MARPU, M.A. OMARY, and S.Q. SHI. Mesoporous Activated Carbon as a Green Adsorbent for the Removal of Heavy Metals and Congo Red: Characterization, adsorption kinetics, and isotherm studies, *Journal of Contaminant Hydrology*. 2021, 243, 103869.