

การสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์เพื่อกำจัดสีย้อมในน้ำเสียสังเคราะห์

SYNTHESIS OF METAL ORGANIC FRAMEWORKS FOR DYE REMOVAL
FROM SYNTHETIC WASTEWATERพิชญากค์ แสงศรี¹ และ วณิดา ชูอักษร^{1*}Pichayaphak Sangsri¹ and Wanida Chooaksorn^{1*}¹คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี, มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์¹ Faculty of Science and Technology, Thammasat University

*E-mail ผู้รับผิดชอบบทความ (Corresponding Author): E-mail: cwanida@tu.ac.th

วันที่รับบทความ 15 พฤศจิกายน 2568 วันที่แก้ไขบทความ 17 เมษายน 2569 วันที่ตอบรับบทความ 17 เมษายน 2569

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Metal Organic Frameworks; MOF) สองชนิด ได้แก่ MOF-Ni-DMF และ MOF-Ni-DI เพื่อประยุกต์ใช้ในการดูดซับสีย้อมเมทิลออเรนจ์ในน้ำเสียสังเคราะห์ กระบวนการสังเคราะห์ใช้เทคนิคไฮโดรเทอร์มอลและกรดเบนซีน-1,3,5-ไตรคาร์บอกซิลิก โดยที่ MOF-Ni-DMF ใช้ไดเมทิลฟอร์มาไรม์เป็นตัวทำละลาย ขณะที่ MOF-Ni-DI ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย ภายใต้อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ผลการทดลองพบว่า วัสดุ MOF ที่สังเคราะห์ได้ทั้งสองชนิด มีลักษณะเป็นผงสีขาวอ่อน เมื่อวิเคราะห์ลักษณะสมบัติด้วยเทคนิค FTIR ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าพีกของ Ni-O บริเวณ 720 cm^{-1} พีกหมู่คาร์บอกซิเลต ($-\text{COO}$) กับโลหะนิกเกิล ในช่วง $1650\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ พีกหมู่คาร์บอนิล ($\text{C}=\text{O}$) บริเวณ 1720 cm^{-1} และพีกหมู่ไฮดรอกซิล ($-\text{OH}$) บริเวณ 3400 cm^{-1} โลหะและสารอินทรีย์มีการสร้างพันธะกันโดยมีทั้งโลหะนิกเกิล และมี BTC อยู่ในโครงสร้างของทั้งสอง จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่า MOF-Ni-DMF มีโครงสร้างผลึกที่เป็นระเบียบ (Crystalline) และ MOF-Ni-DI มีลักษณะเป็นโครงสร้างอสัณฐาน (Amorphous) โดยวัสดุมีค่า Zeta potential ของ MOF-Ni-DMF เท่ากับ -12.7 mV และ MOF-Ni-DI เท่ากับ -15.2 mV ตามลำดับ เมื่อทำการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับเมทิลออเรนจ์ในน้ำเสียสังเคราะห์ ที่ pH 5.6 และอุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ผลการทดลองพบว่า กระบวนการดูดซับเข้าสู่สมดุลภายในเวลา 40 นาที โดย MOF-Ni-DMF แสดงสมรรถนะการดูดซับสูงกว่า MOF-Ni-DI ในทุกระดับความเข้มข้นของเมทิลออเรนจ์ที่ระดับ 20, 50 และ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่น่าสนใจคือ ที่ความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อลิตร MOF-Ni-DMF สามารถดูดซับได้สูงสุด 141.73 มิลลิกรัมต่อกรัม (99.52%) ขณะที่ MOF-Ni-DI ดูดซับได้ 98.67 มิลลิกรัมต่อกรัม (69.28%) พฤติกรรมดูดซับของวัสดุทั้งสองสอดคล้องกับแบบจำลองไอโซเทอรัมของ Freundlich

โดยเฉพาะ MOF-Ni-DMF ที่มีค่า R^2 สูงถึง 0.99937 แสดงให้เห็นถึงศักยภาพของ MOF ที่สังเคราะห์ด้วย DMF ในการบำบัดน้ำเสียจากสีย้อมอย่างมีประสิทธิภาพ

คำสำคัญ: อุตสาหกรรมสิ่งทอ; วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์; เมทิลออเรนจ์; การดูดซับ

ABSTRACT

This research focuses on the synthesis of two types of Metal Organic Frameworks (MOF), including MOF-Ni-DMF and MOF-Ni-DI, for application in the adsorption of methyl orange dye from synthetic wastewater. Both were synthesized by using nickel (II) chloride hexahydrate and 1,3,5-benzenetricarboxylic as precursors. N, N-Dimethylformamide (DMF) was used as the solvent for MOF-Ni-DMF, while deionized water was used for MOF-Ni-DI. The synthesis was conducted at 120 °C for 24 h. The results showed that both synthesized MOF appeared as light green powders. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis revealed the presence of Ni–O vibration at around 720 cm^{-1} , carboxylate groups (–COO) coordinated with nickel in the range of 1650–1350 cm^{-1} , carbonyl (C=O) groups at approximately 1720 cm^{-1} , and hydroxyl (–OH) groups around 3400 cm^{-1} . These results confirm the successful coordination between nickel ions and organic ligands (BTC) in the framework structures of both materials. crystallinity was examined using X-ray diffraction (XRD) analysis indicated that MOF-Ni-DMF possessed a well-defined crystalline structure, whereas MOF-Ni-DI exhibited an amorphous structure. The zeta potential values of MOF-Ni-DMF and MOF-Ni-DI were –12.7 mV and –15.2 mV, respectively. The adsorption performance of both materials was evaluated for methyl orange removal from synthetic wastewater at pH 5.6 and 25 °C. The adsorption process reached equilibrium within 40 min. MOF-Ni-DMF demonstrated superior adsorption performance compared to MOF-Ni-DI at all initial dye concentrations (20, 50, and 100 mg/L). Notably, at an initial concentration of 20 mg/L, MOF-Ni-DMF achieved a maximum adsorption capacity of 141.73 mg/g (99.52%), whereas MOF-Ni-DI showed a capacity of 98.67 mg/g (69.28%). The adsorption behavior of both materials was well described by the Freundlich isotherm model, with MOF-Ni-DMF exhibiting a high correlation coefficient ($R^2 = 0.99937$). These findings highlight the strong potential of DMF-synthesized MOF for efficient dye removal in wastewater treatment applications.

Keywords: Textile Industry; Metal Organic Framework (MOF); Methyl orange; Adsorption

1. บทนำ

อุตสาหกรรมสิ่งทอเป็นอุตสาหกรรมหลักที่มีความสำคัญต่อระบบเศรษฐกิจ ผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้จากอุตสาหกรรมนี้ตอบสนองความต้องการพื้นฐานในการดำรงชีวิตของมนุษย์ รวมถึงการเพิ่มคุณภาพชีวิตหรือความหรูหราในชีวิตประจำวันของเรา เช่น เสื้อผ้า เครื่องนุ่งห่ม เพอร์นิเจอร์ในบ้าน สิ่งทอสำหรับยานยนต์ เป็นต้น อย่างไรก็ตามกระบวนการผลิตสิ่งทอก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมและส่งผลกระทบต่อแหล่งน้ำ อากาศ และดิน โดยเฉพาะอย่างยิ่งมลพิษทางน้ำ [1] เนื่องจากในกระบวนการผลิตสิ่งทอมีการใช้น้ำในหลายขั้นตอน เช่น การจัดสิ่งสกปรก การฟอก การย้อม และการล้าง ทำให้เกิดน้ำเสียที่มีสารปนเปื้อนจำนวนมาก โดยเฉพาะสีย้อม ซึ่งหากถูกปล่อยสู่แหล่งน้ำโดยปราศจากการบำบัดที่เหมาะสม จะส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมโดยตรง สีย้อมในน้ำเสียมักประกอบด้วยสารอินทรีย์ที่ย่อยสลายได้ยาก และมีผลต่อระบบนิเวศทางน้ำ โดยสีที่อยู่ในน้ำทำให้ปริมาณแสงที่ส่องผ่านลงสู่ได้น้ำลดลง ส่งผลกระทบต่อกระบวนการสังเคราะห์ด้วยแสงของพืชน้ำ อีกทั้งความเป็นพิษของสีย้อมยังส่งผลโดยตรงต่อการเจริญเติบโตของพืชน้ำและสัตว์น้ำอีกด้วย เช่น สีย้อมสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดความเครียดออกซิเดชัน (Oxidative Stress) ซึ่งส่งผลเสียต่อโครงสร้างและการทำงานของเซลล์ของสิ่งมีชีวิตในระบบนิเวศน้ำ อีกทั้งยังทำให้แหล่งน้ำมีทัศนียภาพที่ไม่น่ามอง [2] หนึ่งในสีย้อมที่พบในอุตสาหกรรมสิ่งทอคือ เมทิลออเรนจ์ ซึ่งเป็นสีย้อมชนิดอะโซ (Azo Dye) เป็นสีที่มีพันธะอะโซ ($-N=N-$) อาจมีมากกว่าหนึ่งพันธะในโมเลกุลของสีย้อม สีย้อมอะโซเป็นกลุ่มสีย้อมที่มีปริมาณการผลิตมากที่สุดในอุตสาหกรรมเคมีสีย้อมในปัจจุบัน และมีแนวโน้มที่จะเพิ่มสูงขึ้นในอนาคต สีย้อมอะโซได้รับความนิยมเนื่องจากหลายปัจจัย เช่น ความหลากหลายของโครงสร้างที่สามารถปรับแต่งให้เหมาะสมกับการใช้งานที่หลากหลาย

ตามประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม พ.ศ. 2560 ได้กำหนดให้ค่าสีในน้ำทิ้งต้องไม่เกิน 300 ADMI [3] ดังนั้น โรงงานอุตสาหกรรมจึงจำเป็นต้องมีระบบบำบัดที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดสีในน้ำเสียก่อนปล่อยสู่สิ่งแวดล้อม ซึ่งในปัจจุบันมีวิธีการกำจัดสีในน้ำเสียทั้งวิธีทางกายภาพ เคมี และชีวภาพ ซึ่งแต่ละวิธีมีข้อจำกัดที่แตกต่างกัน เช่น วิธีทางชีวภาพ เป็นการใช้จุลินทรีย์ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสีย มีข้อดีคือเป็นวิธีที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมและต้นทุนต่ำ แต่มีข้อจำกัดในเรื่องของระยะเวลาการบำบัดที่นานและประสิทธิภาพอาจลดลงหากมีสารพิษสูงในน้ำเสีย วิธีทางกายภาพ เช่น การใช้เทคโนโลยีเมมเบรน สามารถแยกสารปนเปื้อนได้อย่างมีประสิทธิภาพและรวดเร็ว แต่ต้นทุนอุปกรณ์และการบำรุงรักษาที่สูง และวิธีทางเคมี ได้แก่ กระบวนการออกซิเดชันการตกตะกอน ซึ่งสามารถบำบัดน้ำเสียได้รวดเร็วและมีประสิทธิภาพสูง แต่มีค่าใช้จ่ายสูงและอาจก่อให้เกิดสารตกค้างที่เป็นอันตราย เกิดกากตะกอน ซึ่งเป็นภาระในการจัดการ [4] [5]

แนวทางที่ได้รับความสนใจในปัจจุบันสำหรับการบำบัดน้ำเสีย คือการใช้วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Metal-Organic Frameworks: MOF) ซึ่งเป็นวัสดุเชิงโครงสร้างประกอบด้วยหน่วยโลหะและลิแกนด์อินทรีย์ที่สามารถปรับแต่งให้มีโครงสร้างและคุณสมบัติให้เป็นไปตามที่ต้องการได้ ซึ่งคุณสมบัติเด่นคือ พื้นที่ผิวสูง ความพรุนขนาดเล็ก และความสามารถในการปรับแต่งโครงสร้างนี้ทำให้ MOF มีบทบาทในด้านการกำจัดสารปนเปื้อนในน้ำเสียทั้งโลหะหนัก รวมถึงสีย้อม [6] จึงเป็นที่น่าสนใจในการพัฒนาศักยภาพของ MOF สำหรับใช้ในการกำจัดสีย้อมในน้ำเสียจากอุตสาหกรรมสิ่งทอ

2. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 เอกสารที่เกี่ยวข้อง

สีย้อมเป็นสารประกอบเคมีที่สามารถให้สีโดยการดูดกลืนแสงในช่วงสเปกตรัมที่มองเห็นได้ และสะท้อนแสงในช่วงสเปกตรัมอื่น ๆ กลับออกมา ทำให้วัตถุที่ถูกย้อมมีสีที่มองเห็นได้ คุณสมบัติสำคัญของสีย้อมคือความสามารถในการละลายหรือกระจายตัวในตัวกลาง และสามารถสร้างพันธะกับวัสดุที่จะย้อมได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งวัสดุที่มีโครงสร้างโมเลกุลซึ่งเอื้อต่อการแทรกซึมของโมเลกุลสีย้อมเข้าไป เช่น เส้นใยผ้า หนัง หรือเส้นใยสังเคราะห์ ในอดีตสีย้อมส่วนใหญ่ได้จากแหล่งธรรมชาติ เช่น คราม ขมิ้น ครั่ง เป็นต้น แต่เนื่องด้วยข้อจำกัดด้านความคงทนต่อแสง การซีดจาง และต้นทุนการผลิต จึงมีการพัฒนาสีย้อมสังเคราะห์ขึ้นสามารถผลิตในปริมาณมาก มีความหลากหลายของสี และสามารถควบคุมคุณสมบัติได้ตามต้องการ [7] ส่วนใหญ่มีผลกระทบต่อสุขภาพของสิ่งมีชีวิต นอกจากนั้นการปล่อยสีย้อมสังเคราะห์ที่ไม่ได้รับการบำบัดลงสู่สิ่งแวดล้อมอาจก่อให้เกิดความเสี่ยงต่อระบบนิเวศและก่อให้เกิดผลกระทบต่อสุขภาพของมนุษย์ได้ ผ่านเส้นทางการแพร่กระจายจากแหล่งน้ำ สูดิน และปนเปื้อนเข้าสู่ห่วงโซ่อาหารสำหรับการบริโภคของมนุษย์ [2] การระบายน้ำที่มีการปนเปื้อนสีย้อมลงสู่แหล่งน้ำก่อให้เกิดการเปลี่ยนสีของแหล่งน้ำที่รับน้ำเสียส่งผลให้แสงที่จำเป็นต่อกระบวนการสังเคราะห์แสงไม่สามารถส่องผ่านไปได้เพียงพอ และเป็นการขัดขวางกระบวนการสังเคราะห์แสงของพืชน้ำ นอกจากนี้ สีย้อมยังสามารถสะสมอยู่ในเหงือก, เส้นข้างลำตัว หรือสมองของปลา นำไปสู่ผลกระทบทางพิษวิทยายิ่งไปกว่านั้น สีย้อมที่เป็นพิษยังสามารถสะสมในเนื้อเยื่อไขมันของปลา (Bioaccumulation) ซึ่งเพิ่มความเสี่ยงต่อสุขภาพของมนุษย์และสัตว์ที่บริโภคผ่านห่วงโซ่อาหาร [8] การสัมผัสกับสีย้อมสังเคราะห์มีความเป็นไปได้ที่จะก่อให้เกิดโรคตั้งแต่ผิวหนังอักเสบ (Dermatitis) ไปจนถึงความผิดปกติของระบบประสาทส่วนกลาง รวมถึงความผิดปกติของอวัยวะต่าง ๆ และความเสี่ยงต่อการเกิดมะเร็ง ผ่านการสัมผัสโดยตรงกับสีย้อม น้ำดื่มที่ปนเปื้อนสีย้อม และการบริโภคอาหารที่ปนเปื้อนการสัมผัสโดยตรง หรือการสูดดมผงสีย้อม [9] นอกจากนั้น การระบายน้ำเสียที่ปนเปื้อนสีย้อมลงสู่แหล่งรองรับน้ำธรรมชาติส่งผลต่อภาคการเกษตร โดยเฉพาะการทำประมง ซึ่งเป็นเสาหลักทางเศรษฐกิจของหลายประเทศ สัตว์น้ำได้รับผลกระทบโดยตรงต่อการเจริญเติบโต และสุขภาพของสัตว์น้ำ เกิดการสะสมในห่วงโซ่อาหาร ส่งผลให้ผลผลิตทางลดลง การปนเปื้อนของสีย้อมในแหล่งน้ำยังทำลายศักยภาพด้านการท่องเที่ยว ทำให้นักท่องเที่ยวลดลง ส่งผลกระทบต่อธุรกิจที่เกี่ยวข้องกับการท่องเที่ยว เช่น โรงแรม ร้านอาหาร และธุรกิจบริการอื่น ๆ [10]

วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Metal Organic Framework; MOF) เป็นสารประกอบที่มีโครงสร้างประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ส่วนที่เป็นโลหะ (Metal) ที่ทำหน้าที่เป็นจุดต่อ (Nodes) และส่วนที่เป็นตัวเชื่อมอินทรีย์ (Organic ligands) ทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อม (linkers) ส่งผลให้เกิดโครงสร้างผลึกที่เป็นโครงข่ายอย่างเป็นระเบียบ มีรูพรุนสูงและพื้นที่ผิวมาก ซึ่งคุณสมบัติเหล่านี้ส่งเสริมศักยภาพในการประยุกต์ใช้งานในหลากหลายอีกทั้งยังสามารถที่ปรับเปลี่ยนได้ตามความต้องการขึ้นอยู่กับสถานะและวิธีการในการสังเคราะห์ มีคุณสมบัติโดดเด่น เช่น พื้นที่ผิวสูงความสามารถในการปรับแต่งโครงสร้าง และรูพรุนขนาดนาโน ซึ่งเอื้อต่อการดูดซับสารมลพิษ เช่น สีย้อม โลหะหนัก หรือสารเคมี MOF จึงมีศักยภาพในการนำมาใช้ในงานบำบัดน้ำเสีย การขนส่งยา หรือแม้แต่ในระบบเก็บพลังงาน [11] ความหลากหลายทางโครงสร้างนี้เหมาะสมสำหรับการประยุกต์ใช้งานในหลากหลายด้าน ดังนั้นวิธีการสังเคราะห์ MOF จึงเป็นขั้นตอนสำคัญที่ส่งผลต่อคุณสมบัติและประสิทธิภาพของวัสดุโดยงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้วิธีการสังเคราะห์แบบโซลโวเทอร์มอล (Solvothermal Method) เป็นวิธีที่นิยมใช้อย่างแพร่หลายในการเตรียม MOF อาศัยการละลายของโลหะและ ตัวเชื่อมอินทรีย์ ในตัวทำละลายโดยผสมสารตั้งต้นเข้าด้วยกันในตัวทำละลาย หากในการ

สังเคราะห์ MOF ใช้น้ำเป็นตัวทำละลายเพียงอย่างเดียว จะเรียกรวมกันว่า hydrothermal method ซึ่งถือเป็นวิธีหนึ่งที่อยู่ในกลุ่มเดียวกับ solvothermal method จากนั้นนำสารละลายไปใส่ในภาชนะปฏิกิริยาแบบปิด การสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้ สามารถดำเนินการสังเคราะห์ได้ภายในกระบวนการเดียว (one pot synthesis) โดยไม่จำเป็นต้องใช้ขั้นตอนเตรียมหรือแยกสารตั้งต้นที่ซับซ้อน ให้ผลึกที่มีลักษณะเป็นระเบียบและมีความเป็นผลึกเดี่ยว (single crystalline) แต่ใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยานานมักใช้เวลาหลายชั่วโมง และต้องมีการใช้ตัวทำละลายปริมาณมาก อาจเพิ่มต้นทุนและปริมาณของเสียจากตัวทำละลายหลังการสังเคราะห์

คุณสมบัติด้านโครงสร้างที่สามารถปรับเปลี่ยนโครงสร้างได้ มีความเป็นผลึก มีรูพรุน มีพื้นที่ผิวสูง และมีโครงสร้างที่แข็งแรง จึงทำให้ MOF เป็นวัสดุที่มีศักยภาพในการนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุดูดซับในระบบบำบัดน้ำเสีย (MOF as adsorbent in wastewater treatment) ซึ่งเทคโนโลยีการดูดซับนั้นใช้ต้นทุนต่ำ การใช้งานสะดวก จึงเป็นที่นิยมในการกำจัดสารต่างๆออกจากน้ำเสีย ประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมของสารดูดซับนั้นขึ้นอยู่กับปัจจัยในการดูดซับ เช่น อุณหภูมิ, ปริมาณสารดูดซับ, ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อม และเวลาสัมผัสอีกด้วย [12]

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Chen และคณะ [13] ได้มีการสังเคราะห์ MOF โดยนำ Nickel (II) nitrate 1,3,5-benzenetricarboxylic (BTC) และ N, N-Dimethylformamide (DMF) ไปให้ความร้อนพบว่ามีตะกอนสีเขียวตกตะกอนอยู่ จากนั้นล้างด้วยเอทานอล และอบแห้ง และศึกษาลักษณะสมบัติของวัสดุโดยเทคนิค FTIR และ XRD พบว่าวัสดุที่สังเคราะห์ได้เป็น MOF Radhika และคณะ [14] ได้สังเคราะห์ MOF จาก Nickel (II) chloride hexahydrate BTC ละลายใน DMF จากนั้นนำไปให้ความร้อนพบว่ามีตะกอนสีเขียวตกตะกอนอยู่ จากนั้นล้างด้วยเอทานอล และอบแห้ง นำไปศึกษาลักษณะสมบัติของวัสดุโดยเทคนิค FTIR และ XRD พบว่าวัสดุที่สังเคราะห์ได้เป็น MOF Haque และคณะ [15] ศึกษาการดูดซับเมทิลออเรนจ์และเมทิลีนบลูโดยสังเคราะห์ MOF-235 จาก Ferric Chloride Hexahydrate BDC เป็นสารตั้งต้นโดยใช้ DMF เป็นตัวทำละลาย นำสารละลายผสมกับเอทานอล และให้ความร้อน จะพบผงสีส้ม จากนั้นนำไปทดสอบการดูดซับเมทิลออเรนจ์ที่มีประจุเป็นลบ และเมทิลีนบลูที่มีประจุเป็นบวก โดยที่อุณหภูมิ 25, 35 และ 45 องศาเซลเซียส พบว่าในการดูดซับเมทิลออเรนจ์มีการดูดซับได้ดีที่สุดที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส และที่ความเข้มข้นของเมทิลออเรนจ์ 20 30 และ 40 mg/L ดูดซับได้ดีที่ความเข้มข้น 40 mg/L ลักษณะการดูดซับสอดคล้องกับ pseudo second-order kinetic models และพบว่า MOF-235 มีความสามารถในการดูดซับมากกว่าถ่านกัมมันต์ ส่วน Ragui และคณะ [16] สังเคราะห์ MOF N@BTC โดยนำ Nickel (II) nitrate hexahydrate และ 1,3,5-benzenetricarboxylic acid (BTC) เป็นสารตั้งต้น โดยมีเอทานอล (Ethanol) เป็นตัวทำละลาย ให้ความร้อนอุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่ามีตะกอนสีเขียวย่อนตกตะกอนอยู่ ลักษณะสมบัติของวัสดุโดยใช้เทคนิค FTIR และ XRD พบว่าวัสดุที่สังเคราะห์ได้เป็น MOF ประจุพื้นผิวของ N@BTC มีค่าความต่างศักย์ซีตาเป็นบวก (+3.1 mV) ทำให้เกิดแรงผลักทางไฟฟ้าสถิต (Electrostatic repulsion) ต่อโมเลกุลของสีย้อมที่มีประจุบวก พื้นที่ผิวจำเพาะค่อนข้างต่ำ (62.9 ตารางเมตรต่อกรัม) และมีปริมาตรรูพรุนน้อย จึงมีพื้นที่จำกัดในการรองรับสารปนเปื้อน สามารถกำจัดสีย้อม Rhodamine B ได้ 2.93% สีย้อม Toluidine Blue 41.2% และสีย้อม Rose Bengal 19.93% Zhao และคณะ [17] สังเคราะห์ MOF โดยนำ Nickel และ 1,3,5-trimesic acid เป็นสารตั้งต้น โดยใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย และกระตุ้นด้วยคลื่นอัลตราโซนิกร่วมกับการบด (Ultrasonic wave-assisted ball milling) ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส พบว่ามีการตกตะกอน โดย

ลักษณะสมบัติของวัสดุ เป็น MOF มีพฤติกรรมการดูดซับสอดคล้องกับแบบจำลอง pseudo second-order kinetic models และ Freundlich Isotherm บ่งชี้ถึงการดูดซับทางเคมีแบบหลายชั้น นอกจากนี้กระบวนการดูดซับยังเกิดได้ดีในสภาวะกรดเนื่องจากมีไอออนนิกเกิล (Ni^{2+}) บนพื้นผิววัสดุทำหน้าที่เป็นกรดลิวอิส (Lewis acid) ในการเข้าจับกับสีย้อม โดย วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์แบบโลหะเดียนิกเกิล (Ni-MOF) สามารถดูดซับสีย้อมคองโกเรด (Congo red) ได้สูงสุด 2,046 มิลลิกรัมต่อกรัม นอกจากนี้ Arroussi และคณะ [18] สังเคราะห์ MOF โดยนำ Nickel (II) nitrate และ BTC ในตัวทำละลาย DMF เอทานอล และน้ำ โดยเติม Triethylamine กวนผสมที่อุณหภูมิห้อง ล้างด้วย DMF และไดคลอโรมีเทน (CH_2Cl_2) นำไปศึกษาสมบัติของวัสดุโดยเทคนิค XRD, FTIR และ TGA พบว่าวัสดุที่สังเคราะห์ได้เป็น MOF มีพฤติกรรมการดูดซับสอดคล้องกับแบบจำลอง pseudo first-order kinetic models และ Langmuir Isotherm ซึ่งบ่งชี้ถึงการดูดซับแบบชั้นเดียว

3. วิธีการวิจัย

3.1 สังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Metal–Organic Frameworks: MOF)

สังเคราะห์ MOF 2 ชนิด ได้แก่ MOF-Ni-DMF และ MOF-Ni-DI โดยที่ MOF-Ni-DMF จะ N, N-Dimethylformamide (DMF) เป็นตัวทำละลายและ MOF-Ni-DI ใช้น้ำปราศจากไอออนเป็นตัวทำละลาย

3.1.1 การสังเคราะห์ MOF-Ni-DMF

ละลาย 1,3,5-benzenetricarboxylic (BTC) 5 mmol N, N-Dimethylformamide (DMF) 40 mL จากนั้นเติม Nickel (II) Chloride Hexahydrate 5 mmol ลงไปผสม แล้วให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง กวนตลอดเวลาและใช้อ่างน้ำมัน (Oil bath) ที่บรรจุน้ำมันซิลิโคน (Silicone oil) ในการให้ความร้อน นำสารที่ได้ไปปั่นเหวี่ยงด้วยความเร็ว 5,000 rpm 5 นาที เพื่อแยกสารที่เป็นของแข็ง จากนั้นล้างด้วยเอทานอล และทำให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส [19] [20]

3.1.2 การสังเคราะห์ MOF-Ni-DI

ละลาย BTC 5 mmol ในน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) 40 mL เติม Nickel (II) Chloride Hexahydrate 5 mmol ผสมให้เข้ากัน ปรับค่า pH ของสารละลายให้อยู่ที่ประมาณ 7 โดย 0.1 M NaOH จากนั้นนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง กวนตลอดเวลาและใช้อ่างน้ำมันที่บรรจุน้ำมันซิลิโคนในการให้ความร้อน นำสารที่ได้ไปปั่นเหวี่ยงด้วยความเร็ว 5,000 rpm 5 นาที เพื่อแยกสารที่เป็นของแข็ง จากนั้นล้างด้วยเอทานอล และทำให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส [19] [20]

3.2 การศึกษาสมบัติของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Metal–Organic Frameworks; MOF)

วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของ MOF-Ni-DMF และ MOF-Ni-DI ด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์อินฟราเรดแบบฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer; FTIR) ยี่ห้อ Thermo Scientific รุ่น NICOLET iS5 วิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer ที่ช่วงมุม 2θ ระหว่าง 10 ถึง 80 องศา ยี่ห้อ Rigaku รุ่น Miniflex 6G และวัดค่าศักย์ซีตา (Zeta Potential) ด้วยเครื่องวิเคราะห์ศักย์ซีตา ยี่ห้อ Malvern รุ่น ZEN2600 Nano-ZS

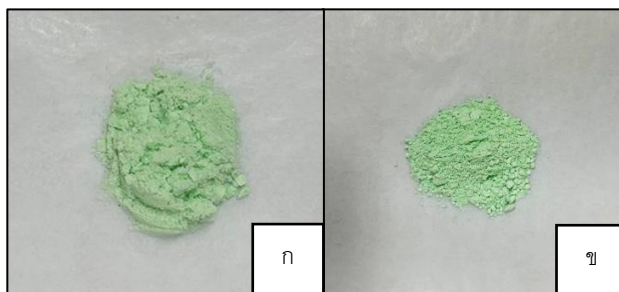
3.3 การศึกษาความสามารถในการดูดซับสีย้อมในน้ำเสียสังเคราะห์

การศึกษาความสามารถในการดูดซับสีย้อมเมทิลออเรนจ์ ของ MOF-Ni-DMF และ MOF-Ni-DI โดยใช้ น้ำเสียสังเคราะห์ซึ่งเตรียมขึ้นโดยละลายเมทิลออเรนจ์ในน้ำปราศจากไอออน เพื่อจำลองน้ำเสียจากอุตสาหกรรมสิ่งทอ โดยมีความเข้มข้นของเมทิลออเรนจ์ในระดับ 20, 50 และ 100 mg/L ปริมาตร 30 mL ใช้วัสดุดูดซับปริมาณ 10 mg ที่ค่า pH 5.6 และอุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ทดสอบภายใต้ช่วงเวลาการสัมผัส 20, 40, 60 และ 80 นาที โดยมีการกวนตลอดระยะเวลาสัมผัส จากนั้นนำสารละลายไปวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสง เพื่อนำไปศึกษาความสามารถในการดูดซับโดยคำนวณได้จากประสิทธิภาพในการดูดซับ และการวิเคราะห์ไอโซเทอร์มการดูดซับ

4. ผลการวิจัย

4.1 ผลการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Metal–Organic Frameworks; MOF)

วัสดุ MOF ที่สังเคราะห์ได้ทั้งสองชนิด ได้แก่ MOF-Ni-DMF และ MOF-Ni-DI มีลักษณะเป็นผงสีเขียวอ่อน แสดงดังภาพที่ 1 โดยพบว่า MOF-Ni-DI มีลักษณะเกาะกลุ่มแน่นมากกว่า MOF-Ni-DMF ซึ่งอาจเนื่องมาจากการเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เพื่อปรับ pH ระหว่างการสังเคราะห์

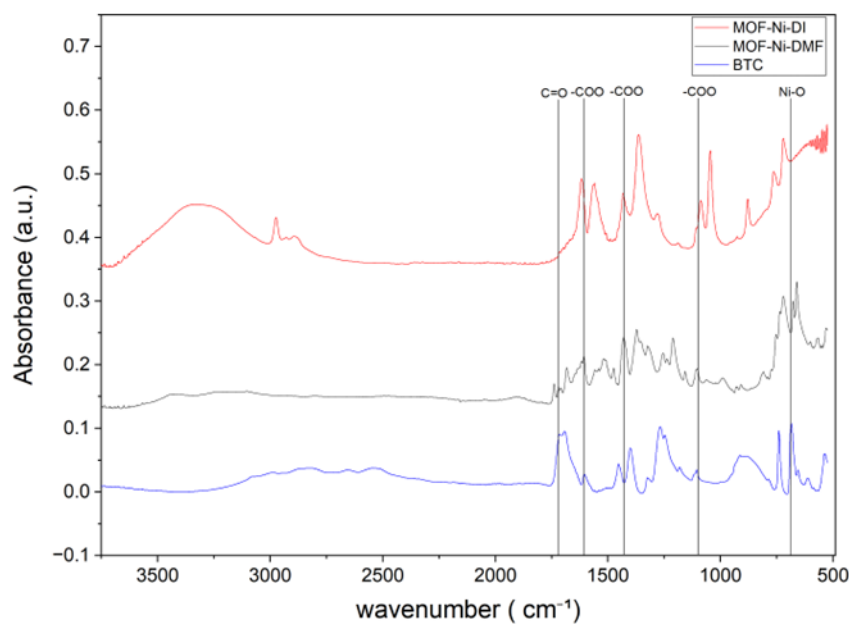


ภาพที่ 1 (ก) MOF-Ni-DMF และ (ข) MOF-Ni-DI

4.2 การศึกษาลักษณะสมบัติของวัสดุ

4.2.1 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FTIR)

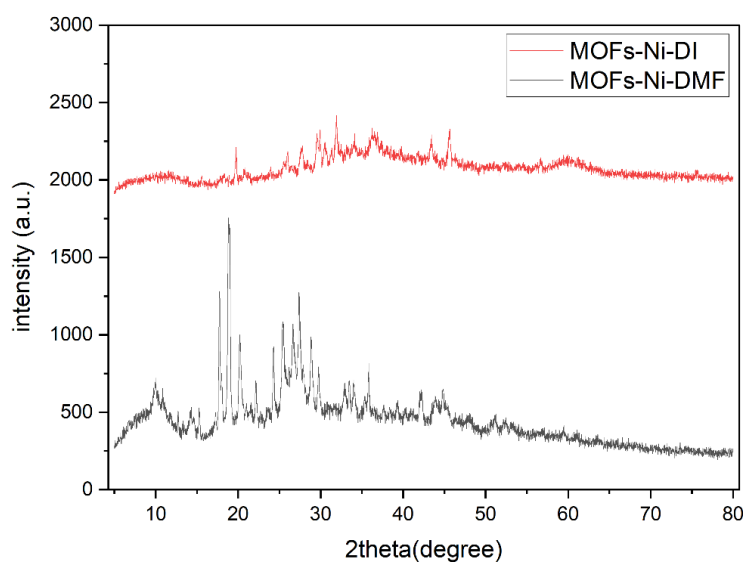
การศึกษาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FTIR) พบว่า MOF-Ni-DMF และ MOF-Ni-DI ปรากฏสเปกตรัมแสดงดังภาพที่ 2 โดยปรากฏสเปกตรัมของ Ni-O บริเวณ 720 cm^{-1} สเปกตรัมหมู่คาร์บอกซิเลต (-COO) กับโลหะนิกเกิล ในช่วง $1650\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ สเปกตรัมหมู่คาร์บอนิล (C=O) บริเวณ 1720 cm^{-1} และสเปกตรัมหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) บริเวณ 3400 cm^{-1} จะเห็นได้ว่าโลหะและสารอินทรีย์มีการสร้างพันธะกันโดยมีทั้งโลหะนิกเกิล และ BTC อยู่ในโครงสร้างของทั้งสองจึงมีโอกาเป็น MOF



ภาพที่ 2 สเปกตรัมจากการเทคนิค FTIR ของ MOF-Ni-DMF และ MOF-Ni-DI

4.2.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยรังสีเอ็กซ์เรย์ (XRD)

จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยรังสีเอ็กซ์เรย์ (XRD) พบว่า MOF-Ni-DMF ที่ใช้ DMF ปรากฏพีกที่มีความคมชัดแสดงถึงโครงสร้างผลึกที่เป็นระเบียบ (Crystalline Structure) โดยปรากฏพีกที่ตำแหน่ง 2θ ที่ 9.99° , 17.74° , 18.85° , 20.20° , 27.38° , และ 35.84° และ MOF-Ni-DI ที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลายปรากฏพีกที่มีลักษณะไม่คมชัดที่ตำแหน่ง 2θ ประมาณ $10-50^\circ$ (ภาพที่ 3) ซึ่งแสดงถึงลักษณะของวัสดุที่มีการจัดเรียงตัวของผลึกที่เป็นโครงสร้างอสัณฐาน (Amorphous Structure)



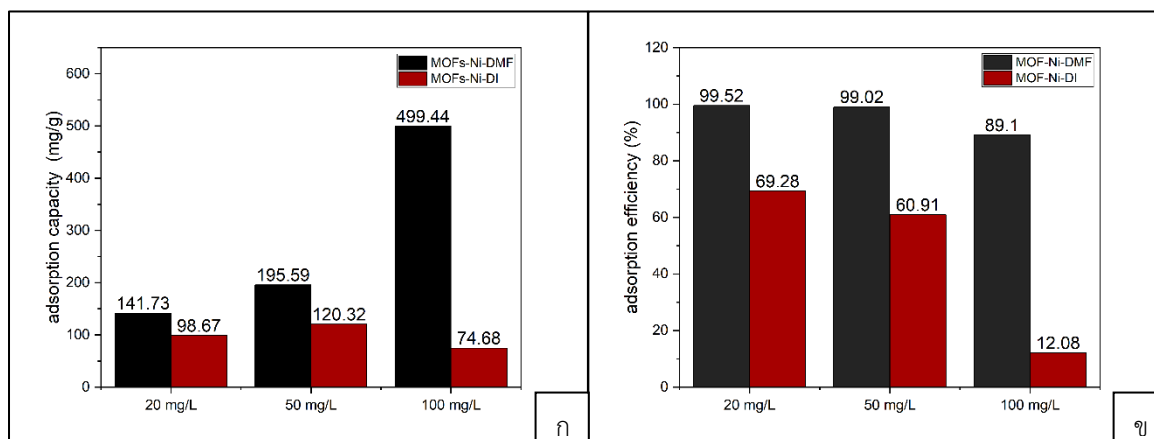
ภาพที่ 3 การวิเคราะห์ลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของ MOF-Ni-DMF และ MOF-Ni-DI

4.2.3 การวิเคราะห์ค่าศักย์ไฟฟ้าผิว (Zeta Potential)

การวิเคราะห์ค่าศักย์ไฟฟ้าผิว (Zeta Potential) ที่ pH 5 แสดงว่า MOF-Ni-DMF มีค่า -12.7 mV และ MOF-Ni-DI มีค่า -15.2 mV ซึ่งมีประจุลบที่ผิวสูงกว่าเล็กน้อย เนื่องจากตัวทำละลายมีผลต่ออัตราการตกผลึก (Crystallization Rate) ขนาดผลึก (Crystal Size) โครงสร้างผลึก (Crystal Structure)

4.3. การดูดซับสีย้อมเมทิลออเรนจ์

การศึกษาการดูดซับสีย้อมเมทิลออเรนจ์โดยใช้ MOF-Ni-DMF และ MOF-Ni-DI ในน้ำเสียสังเคราะห์ ที่มีความเข้มข้นของเมทิลออเรนจ์เท่ากับ 20, 50 และ 100 mg/L โดยใช้วัสดุดูดซับในปริมาณ 10 mg ต่อปริมาตรน้ำเสียสังเคราะห์ 30 mL ที่ค่า pH 5.6 และอุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ทดสอบในช่วงเวลา 20, 40, 60 และ 80 นาที ผลการศึกษาพบว่า การดูดซับเข้าสู่สภาวะสมดุลภายในเวลา 40 นาที เมื่อพิจารณาความสามารถในการดูดซับ ณ เวลาดังกล่าวพบว่า MOF-Ni-DMF มีความสามารถในการดูดซับสูงกว่า MOF-Ni-DI ในทุกระดับความเข้มข้นของเมทิลออเรนจ์ โดยที่ความเข้มข้น 20 mg/L MOF-Ni-DMF และ MOF-Ni-DI ดูดซับได้ 141.73 และ 98.67 mg/g ตามลำดับ ความเข้มข้น 50 mg/L MOF-Ni-DMF และ MOF-Ni-DI ดูดซับได้ 195.59 และ 120.32 mg/g และความเข้มข้น 100 mg/L MOF-Ni-DMF ดูดซับได้ 499.44 mg/g ในขณะที่ MOF-Ni-DI ดูดซับได้ 74.68 mg/g (ภาพที่ 4ก) การดูดซับเมทิลออเรนจ์ MOF-Ni-DMF มีประสิทธิภาพสูงกว่า MOF-Ni-DI ในทุกความเข้มข้น โดยที่ความเข้มข้น 20, 50 และ 100 mg/L วัสดุ MOF-Ni-DMF มีประสิทธิภาพในการดูดซับเท่ากับ 99.52%, 99.02% และ 89.10% ตามลำดับ ขณะที่ MOF-Ni-DI มีประสิทธิภาพเท่ากับ 69.28%, 60.91% และ 12.08% ตามลำดับ (ภาพที่ 4ข)

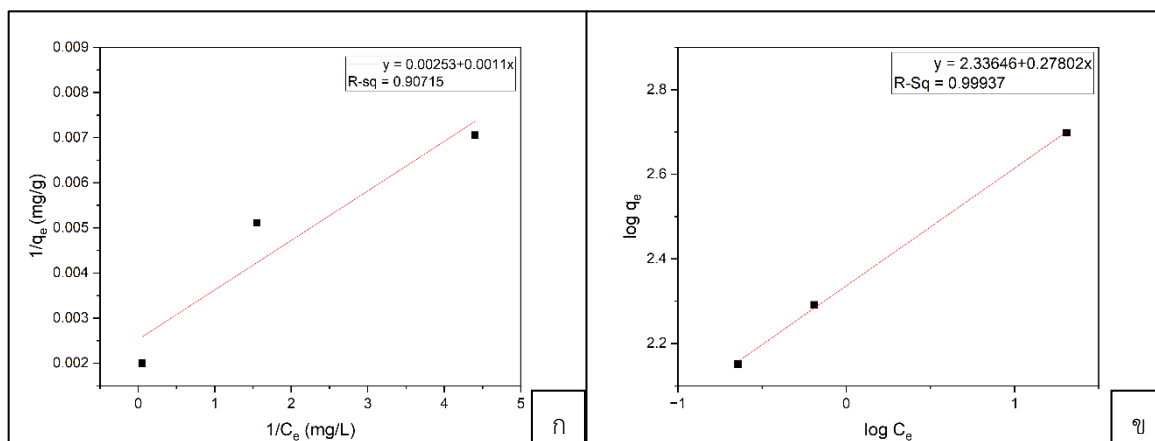


ภาพที่ 4 (ก) ความสามารถในการดูดซับของ MOF-Ni-DMF และ MOF-Ni-DI

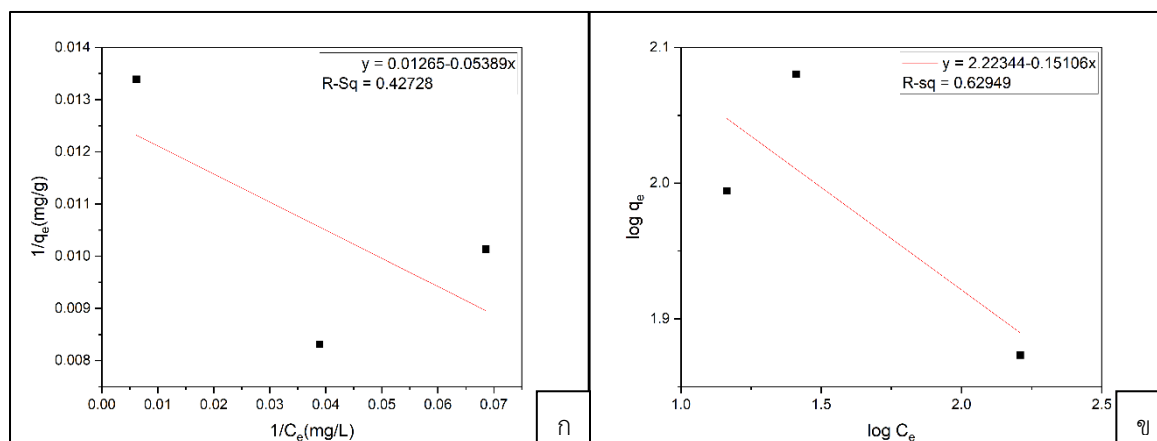
(ข) ประสิทธิภาพในการดูดซับของ MOF-Ni-DMF และ MOF-Ni-DI

นอกจากนี้ การวิเคราะห์ไอโซเทอร์มการดูดซับพบว่า MOF-Ni-DMF ในแบบจำลอง Langmuir Isotherm ให้ค่า R^2 เท่ากับ 0.90715 และแบบจำลอง Freundlich Isotherm ให้ค่า R^2 เท่ากับ 0.99937 (ภาพที่ 5ข) ในขณะที่ MOF-Ni-DI ในแบบจำลอง Langmuir Isotherm ให้ค่า R^2 เท่ากับ 0.42728 และแบบจำลอง Freundlich Isotherm ให้ค่า R^2 เท่ากับ 0.62949 (ภาพที่ 6ข) ซึ่งแบบจำลองไอโซเทอร์มการดูดซับเมื่อเริ่มต้นการดูดซับ

สารละลายจะไปเกาะกับพื้นที่บนพื้นผิวของวัสดุดูดซับในช่วงนี้การดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เนื่องจากมีพื้นที่ว่างบนพื้นผิวมาก และเมื่อพื้นที่บนพื้นผิวของวัสดุดูดซับเริ่มเต็มการดูดซับจะเริ่มชะลอตัวลง (ตารางที่ 1)



ภาพที่ 5 Adsorption Isotherm ของ MOF-Ni-DMF (ก) Langmuir Isotherm และ (ข) Freundlich Isotherm



ภาพที่ 6 Adsorption isotherm ของ MOF-Ni-DI (ก) Langmuir model และ (ข) Freundlich model

ตารางที่ 1 ค่าคงที่ของการดูดซับแบบ Langmuir Isotherm และ Freundlich Isotherm

Adsorbent	Langmuir Isotherm			Freundlich Isotherm		
	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	$1/n$ (L/mg)	K_f (mg/g)	R^2
MOF-Ni-DMF	27.690	22.567	0.907	0.278	10.345	0.9994
MOF-Ni-DI	40.130	0.193	0.427	-0.1511	9.2387	0.6295

5. อภิปรายผลและข้อเสนอแนะการวิจัย

5.1 อภิปรายผล

5.1.1 ผลการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Metal–Organic Frameworks; MOF)

วัสดุ MOF ที่สังเคราะห์ได้ทั้งสองชนิด ได้แก่ MOF-Ni-DMF และ MOF-Ni-DI มีลักษณะเป็นผงสีขาวอ่อนพบว่า MOF-Ni-DI มีลักษณะเกาะกลุ่มแน่นมากกว่า MOF-Ni-DMF ซึ่งอาจเนื่องมาจากการเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เพื่อปรับ pH ระหว่างการสังเคราะห์

5.1.2 การศึกษาลักษณะสมบัติของวัสดุ

(1) การศึกษาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FTIR)

การศึกษาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FTIR) พบว่า MOF-Ni-DMF และ MOF-Ni-DI ปรากฏสเปกตรัมแสดงดังภาพที่ 2 โดยปรากฏสเปกตรัมของ Ni-O บริเวณ 720 cm^{-1} สเปกตรัมหมู่คาร์บอกซิเลต ($-\text{COO}$) กับโลหะนิกเกิล ในช่วง $1600\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ สเปกตรัมหมู่คาร์บอนิล ($\text{C}=\text{O}$) บริเวณ 1720 cm^{-1} และสเปกตรัมหมู่ไฮดรอกซิล ($-\text{OH}$) บริเวณ 3400 cm^{-1} จะเห็นได้ว่าโลหะและสารอินทรีย์มีการสร้างพันธะกันโดยมีทั้งโลหะนิกเกิล และ BTC อยู่ในโครงสร้างของทั้งสองจึงมีโอกาสเป็น MOF โดยมีโครงสร้างสอดคล้องกับงานวิจัยของ Du และคณะ [19] รายงานว่าการสังเคราะห์ MOF ที่ใช้โลหะนิกเกิลและ BTC เป็นลิงเกอร์อินทรีย์ร่วมกับตัวทำละลาย DMF และน้ำ โดยจากการศึกษาพบว่า MOF 1-1 ที่สังเคราะห์ได้ มีตำแหน่งสเปกตรัมจากการตรวจวัด FTIR ที่สอดคล้องกับตำแหน่งสเปกตรัมของหมู่คาร์บอกซิเลต ที่ช่วง $1620\text{--}1380\text{ cm}^{-1}$ และหมู่ไฮดรอกซิล ($-\text{OH}$) บริเวณ 3400 cm^{-1} ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการเกิดพันธะระหว่างไอออนโลหะนิกเกิลและตัวเชื่อมสารอินทรีย์ ซึ่งในการสังเคราะห์ MOF-Ni-DMF และ MOF-Ni-DI ปรากฏสเปกตรัมใกล้เคียงกับงานวิจัยนี้ และในส่วนของ MOF-Ni-DI ที่มีการใช้น้ำเป็นตัวทำละลายนั้นปรากฏสเปกตรัมของหมู่ไฮดรอกซิล ($-\text{OH}$) บริเวณ 3400 cm^{-1} เช่นเดียวกับงานวิจัยดังกล่าวนอกจากนี้ยังปรากฏสเปกตรัมที่สอดคล้องกับงานวิจัยของ Herlina, Krisnandi และ Ridwan [20] ที่มีการสังเคราะห์ Ni-BTC พบสเปกตรัมในช่วง $1400\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นบริเวณที่แสดงถึงหมู่คาร์บอกซิเลต ($-\text{COO}$) ที่เกิดจากการสร้างพันธะระหว่างหมู่คาร์บอกซิเลตของ BTC กับโลหะนิกเกิล โดยพีคที่ประมาณ $1570\text{--}1625\text{ cm}^{-1}$ และที่ประมาณ $1380\text{--}1440\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึงหมู่คาร์บอกซิเลต ($-\text{COO}$) และงานวิจัยของ Chen และคณะ [13] พบสเปกตรัมของการสังเคราะห์ Ni-MOF ของหมู่คาร์บอกซิเลต ($-\text{COO}$) ที่ตำแหน่งประมาณ 1608 cm^{-1} นอกจากนี้ยังพบที่ตำแหน่ง 720 cm^{-1} ซึ่งเป็นแถบการสั่นของพันธะ Ni-O ซึ่งในการสังเคราะห์ทั้ง MOF-Ni-DMF และ MOF-Ni-DI ต่างก็ปรากฏสเปกตรัมช่วงเดียวกันกับงานวิจัยดังกล่าว (ภาพที่ 2)

(2) การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยรังสีเอ็กซ์เรย์ (XRD)

จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยรังสีเอ็กซ์เรย์ (XRD) พบว่า MOF-Ni-DMF ที่ใช้ DMF ปรากฏพีคที่มีความคมชัดแสดงถึงโครงสร้างผลึกที่เป็นระเบียบ (Crystalline Structure) โดยปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 2θ ที่ 9.99° , 17.74° , 18.85° , 20.20° , 27.38° , และ 35.84° และ MOF-Ni-DI ที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลายปรากฏพีคที่มีลักษณะไม่คมชัดที่ตำแหน่ง 2θ ประมาณ $10\text{--}50^\circ$ (ภาพที่ 3) ซึ่งแสดงถึงลักษณะของวัสดุที่มีการจัดเรียงตัวของผลึกที่เป็นโครงสร้างอสัณฐาน (Amorphous Structure) พีคที่ปรากฏมีลักษณะคล้ายกับงานวิจัยของ Radhika และคณะ โดยนำ Nickel (II) nitrate, BTC และ DMF นำไปศึกษาลักษณะสมบัติของวัสดุโดยเทคนิค XRD ปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 2θ 11.8° , 18.01° , 20.83° , 22.28° , 23.83° และ 33.48° ซึ่งปรากฏพีคที่ใกล้เคียงกับ MOF-Ni-DMF

[14] และจากงานวิจัยของ Du และคณะที่มีการใช้น้ำเป็นตัวทำละลายพบว่าพิกมัลักษณะเป็นแถบกว้างและไม่คมชัด เช่นเดียวกับ MOF-Ni-DI [19]

(3) การวิเคราะห์ค่าศักย์ไฟฟ้าผิว (Zeta Potential)

การวิเคราะห์ค่าศักย์ไฟฟ้าผิวที่ pH 5 แสดงว่า MOF-Ni-DMF มีค่า -12.7 mV และ MOF-Ni-DI มีค่า -15.2 mV ซึ่งมีประจุลบที่ผิวสูงกว่าเล็กน้อย เนื่องจากตัวทำละลายมีผลต่ออัตราการตกผลึก (Crystallization Rate) ขนาดผลึก (Crystal Size) โครงสร้างผลึก (Crystal Structure) [21] โดยจากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกพบว่าชนิดของตัวทำละลายมีผลต่อความเป็นผลึกของ MOF ที่สังเคราะห์ได้ซึ่ง MOF-Ni-DMF ที่ใช้ DMF เป็นตัวทำละลายนั้นมีโครงสร้างผลึกที่เป็นระเบียบเนื่องจาก DMF เป็นสารที่มีคุณสมบัติเป็น Polar Aprotic Solvents คือเป็นตัวทำละลายที่สามารถละลายทั้งโลหะและลิแกนด์อินทรีย์ได้ดี ไม่ทำให้เกิดพันธะไฮโดรเจนซึ่งจะทำให้การเกิดผลึกนั้นไม่มีการรบกวน ทำให้ได้ผลึกขนาดใหญ่และเป็นระเบียบ ในขณะเดียวกัน MOF-Ni-DI ที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลายนั้นมีการจัดเรียงตัวของผลึกที่เป็นโครงสร้างอสัณฐานเนื่องจากน้ำเป็นสารที่มีคุณสมบัติเป็น Polar Protic Solvents คือเป็นตัวทำละลายที่เกิดพันธะไฮโดรเจนได้ดี ซึ่งจากการศึกษาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปีจะแสดงให้เห็นถึงพันธะไฮโดรเจนของ MOF-Ni-DI (ภาพที่ 2) และน้ำจะส่งเสริมการเกิดพันธะไฮโดรเจนกับลิแกนด์อินทรีย์และโลหะ ทำให้เกิดกลุ่มคาร์บอกซิเลตที่ผิวมากขึ้น และทำให้ค่า Zeta Potential เป็นลบมากกว่า ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาในครั้งนี้ที่ MOF-Ni-DI ซึ่งใช้น้ำเป็นตัวทำละลายมีค่า Zeta Potential เป็น -15.2 mV มีความเป็นลบมากกว่า MOF-Ni-DMF ที่ใช้ DMF ซึ่งมีค่า -12.7 mV

5.1.3 การดูดซับสีย้อมเมทิลออเรนจ์

การศึกษาการดูดซับสีย้อมเมทิลออเรนจ์โดยใช้ MOF-Ni-DMF และ MOF-Ni-DI ในน้ำเสียสังเคราะห์ ที่มีความเข้มข้นของเมทิลออเรนจ์เท่ากับ 20, 50 และ 100 mg/L โดยใช้วัสดุดูดซับในปริมาณ 10 mg ต่อปริมาตรน้ำเสียสังเคราะห์ 30 mL ที่ค่า pH 5.6 และอุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ทดสอบในช่วงเวลา 20, 40, 60 และ 80 นาที โดยมีการกวนตลอดระยะเวลาสัมผัส ผลการศึกษาพบว่า การดูดซับเข้าสู่สภาวะสมดุลภายในเวลา 40 นาที เมื่อพิจารณาความสามารถในการดูดซับ ณ เวลาดังกล่าวพบว่า MOF-Ni-DMF มีความสามารถในการดูดซับสูงกว่า MOF-Ni-DI ในทุกระดับความเข้มข้นของเมทิลออเรนจ์ โดยที่ความเข้มข้น 20 mg/L MOF-Ni-DMF และ MOF-Ni-DI ดูดซับได้ 141.73 และ 98.67 mg/g ตามลำดับ ความเข้มข้น 50 mg/L MOF-Ni-DMF และ MOF-Ni-DI ดูดซับได้ 195.59 และ 120.32 mg/g และความเข้มข้น 100 mg/L MOF-Ni-DMF ดูดซับได้ 499.44 mg/g ในขณะที่ MOF-Ni-DI ดูดซับได้ 74.68 mg/g (ภาพที่ 4ก) การดูดซับเมทิลออเรนจ์ MOF-Ni-DMF มีประสิทธิภาพสูงกว่า MOF-Ni-DI ในทุกความเข้มข้น โดยที่ความเข้มข้น 20, 50 และ 100 mg/L วัสดุ MOF-Ni-DMF มีประสิทธิภาพในการดูดซับเท่ากับ 99.52%, 99.02% และ 89.10% ตามลำดับ ขณะที่ MOF-Ni-DI มีประสิทธิภาพเท่ากับ 69.28%, 60.91% และ 12.08% ตามลำดับ (ภาพที่ 4ข) ซึ่งในงานวิจัยของ Tran และคณะ [22] พบว่า MOF-Ni-DMF มีความสามารถในการดูดซับมากกว่า Fe-MOF ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 mg/L Fe-MOF สามารถดูดซับเมทิลออเรนจ์ได้ 130.5 mg/g นอกจากนี้นงานวิจัยของ Haque และคณะ [15] พบว่า MOF-235 ซึ่งเป็น Fe-based MOF มีค่าความสามารถในการดูดซับสูงมากถึง 477 mg/g ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่ได้จาก MOF-Ni-DMF

การศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับมีเพื่ออธิบายความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารที่ถูกดูดซับและปริมาณสารที่เหลืออยู่ในสารละลายที่สภาวะสมดุล โดยทั่วไปเมื่อเริ่มต้นกระบวนการดูดซับ โมเลกุลของสารละลายจะเข้าไปยึดเกาะกับพื้นที่ว่างบนพื้นผิวของวัสดุดูดซับ ส่งผลให้การดูดซับเพิ่มขึ้นและเมื่อพื้นที่ในการดูดซับบนพื้นผิวเริ่มเต็ม

อัตราการดูดซับจะชะลอตัวจนเข้าสู่จุดอิ่มตัว จากการศึกษาพบว่าพฤติกรรมการดูดซับของวัสดุ MOF-Ni-DMF และ MOF-Ni-DI มีความแตกต่างกัน สำหรับวัสดุ MOF-Ni-DMF ผลการทดลองมีความสอดคล้องกับแบบจำลองของ Freundlich โดย R^2 เท่ากับ 0.99937 (ภาพที่ 5ข) บ่งชี้ว่ากระบวนการดูดซับเกิดขึ้นบนพื้นผิวของวัสดุที่มีความไม่สม่ำเสมอ (Heterogeneous Surface) และมีลักษณะการดูดซับแบบหลายชั้น (Multilayer Adsorption) [23] ส่วน MOF-Ni-DI นั้นไม่สัมพันธ์กับแบบจำลองทั้งสองแบบ เนื่องจากค่า R^2 อยู่ในระดับที่ต่ำ ในส่วนของแบบจำลอง Langmuir ให้ค่า R^2 เท่ากับ 0.42728 (ภาพที่ 6ก) และแบบจำลอง Freundlich ค่า R^2 เท่ากับ 0.62949 (ภาพที่ 6ข) ซึ่งการดูดซับแบบจำลอง Freundlich Isotherm เป็นการดูดซับบนพื้นผิวที่มีความไม่สม่ำเสมอ และมีลักษณะการดูดซับแบบหลายชั้น (Multilayer Adsorption) จากสมการพบว่าค่าความชัน ($1/n$) มีค่าน้อยกว่า 1 ซึ่งบ่งชี้ถึงพฤติกรรมการดูดซับที่เกิดได้ดีในช่วงความเข้มข้นต่ำ และจะลดลงเมื่อความเข้มข้นสูงขึ้น [23] โดยผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าความสามารถในการดูดซับเมทิลออเรนจ์มีค่าสูงที่สุดที่ความเข้มข้น 20 mg/L ทั้ง MOF-Ni-DMF ซึ่งสอดคล้องกับสมการการดูดซับที่มีการดูดซับได้ดีที่ความเข้มข้นต่ำ โดยมีประสิทธิภาพในการดูดซับเท่ากับ 99.52% จากงานวิจัยของ Karami และคณะ [24] พบว่าปัจจัยที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับเมทิลออเรนจ์ ได้แก่ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อม ซึ่งในงานวิจัยนี้ MOF-Ni-DMF และ MOF-Ni-DI สามารถดูดซับได้สูงสุดเมื่อความเข้มข้นเมทิลออเรนจ์สูงขึ้น วัสดุดูดซับเมทิลออเรนจ์มักจะเข้าสู่สมดุลได้รวดเร็วภายในระยะเวลา 60 นาที [25] ซึ่งมีความสอดคล้องกับงานวิจัยนี้ที่การดูดซับเมทิลออเรนจ์เข้าสู่สมดุลในเวลา 40 นาที จากบทความวิจัยของ Tran และคณะพบว่า ในส่วนแบบจำลอง Freundlich Isotherm ค่า $1/n$ มีค่าติดลบ (-0.1511) ซึ่งตามทฤษฎีการดูดซับแล้ว เมื่อความเข้มข้นของสารละลายที่สมดุลเพิ่มขึ้น ปริมาณการดูดซับกลับลดลง มักมีสาเหตุหลักมาจากการที่ระบบการทดลองยังไม่เข้าสู่ภาวะสมดุลจริง หรือมีปรากฏการณ์อื่นแทรกซ้อน เช่น การจับตัวกันเองของโมเลกุลสีย้อมเนื่องจากการเพิ่มความเข้มข้นของสีย้อมให้สูงขึ้น หรือการเกิดการคายซับ ทำให้ความสามารถในการดูดซับลดลง จึงสามารถสรุปได้ว่าข้อมูลการดูดซับของ MOF-Ni-DI ไม่สอดคล้องกับแบบจำลอง Langmuir และ Freundlich [26]

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ควรมีการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการดูดซับเพิ่มเติม เช่น อุณหภูมิ (Temperature) ความเป็นกรด-ด่าง (pH) รวมถึงปริมาณที่เหมาะสมของตัวดูดซับ (Adsorbent Dosage) เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุด (Optimum Condition) ในการกำจัดสีย้อม

5.2.2 ควรมีการศึกษาคุณสมบัติของ MOF ที่สังเคราะห์ได้เพิ่มเติม โดยเฉพาะสมบัติที่มีผลโดยตรงต่อกลไกการดูดซับ เช่น การวิเคราะห์พื้นผิว (Surface Analysis) เช่น การวิเคราะห์พื้นที่ผิว (Surface Area) ความพรุน (Pore Size Distribution) เป็นต้น เพื่ออธิบายความสัมพันธ์ระหว่างคุณสมบัติของวัสดุกับความสามารถในการดูดซับได้ชัดเจนยิ่งขึ้น

5.2.3 ควรมีการประยุกต์ใช้กับน้ำเสียจากอุตสาหกรรมสิ่งทอจริง เพื่อทดสอบประสิทธิภาพของ MOF ที่สังเคราะห์ได้ ในการดูดซับสีย้อมในสภาวะน้ำเสียจริง ซึ่งมีองค์ประกอบอื่น ๆ ปะปนอยู่ เพื่อประเมินความเป็นไปได้ในการนำไปใช้งานจริง รวมถึงการศึกษาความสามารถในการนำกลับมาใช้เพื่อประเมินความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ในการนำไปใช้งานในระดับอุตสาหกรรม

คำขอบคุณ

ขอขอบคุณงบประมาณสนับสนุนจากกองทุนส่งเสริมวิทยาศาสตร์ วิจัยและนวัตกรรม โดยหน่วยบริหารและจัดการทุนด้านการพัฒนากำลังคน และทุนด้านการพัฒนาสถาบันอุดมศึกษา การวิจัย และสร้างนวัตกรรม สัญญาเลขที่ B40G660035

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] Norarmi, N. F. B., Tajudin, N. H. B., Hafizo, N. S. H. B., Luzi, W. N. S. B. W. M., Amin, N. A. B. M., Aziz, S. F. N. B., & Musa, A. B. H. (2022). A Review on Textile and Clothing Industry Impacts on the Environment. *International Journal of Academic Research in Business and Social Sciences*, 12(10), 2137 – 2146.
- [2] Lin, J., Ye, W., Xie, M., Seo, D.H., Luo, J., Wan, Y., Bruggen, B.V. (2023). Environmental Impacts and Remediation of Dye-Containing Wastewater. *Nature Reviews Earth & Environment*, 4(2023), 785–803.
- [3] กระทรวงอุตสาหกรรม. (2560). *ประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม เรื่อง กำหนดมาตรฐานควบคุมการระบายน้ำทิ้งจากโรงงาน พ.ศ. 2560*. ราชกิจจานุเบกษา, 134 (ตอนพิเศษ 253 ง), 11–15.
- [4] วนิดา ชูอักษร. (2555). เทคโนโลยีการกำจัดสีในน้ำเสียอุตสาหกรรม. *วารสารวิทยาศาสตร์บูรพา*, 17(1), 181–191.
- [5] Periyasamy, A. P. (2024). Recent Advances in the Remediation of Textile-dye-containing Wastewater: Prioritizing Human Health and Sustainable Wastewater Treatment. *Sustainability*, 16(2), 495.
- [6] Thakur, S., & Bharti, S. (2024). Unlocking the Potential of Metal–Organic Frameworks: A Review on Synthesis, Characterization, and Multifaceted Applications. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 34, 4477–4508.
- [7] Ali, A. N. (2024). A comprehensive study of natural and synthetic dyes: their properties, methods of preparation, and uses. *SHIFAA*, 2024, 1-17. <https://doi.org/10.70470/SHIFAA/2024/001>
- [8] Tkaczyk, A., Mitrowska, K., & Posyniak, A. (2020). Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Science of The Total Environment*, 717, 137222. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222>
- [9] Al-Tohamy, R., Ali, S. S., Li, F., Okasha, K. M., Mahmoud, Y. A.-G., Elsamahy, T., Jiao, H., Fu, Y., & Sun, J. (2022). A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 231, 113160. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113160>

-
- [10] Azanaw, A., Birlie, B., Teshome, B., & Jemberie, M. (2022). Textile effluent treatment methods and eco-friendly resolution of textile wastewater. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 6, 100230. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100230>
- [11] Yusuf, V. F., Malek, N. I., & Kailasa, S. K. (2022). Review on metal–organic framework classification, synthetic approaches, and influencing factors: Applications in energy, drug delivery, and wastewater treatment. *ACS Omega*, 7(49), 44507–44531. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05310>
- [12] Dutta, S., Gupta, B., Srivastava, S. K., & Gupta, A. K. (2021). Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: A critical review. *Materials Advances*, 2(14), 4497–4531. <https://doi.org/10.1039/D1MA00354B>
- [13] Chen, J., Wang, C., Li, X., & Zhang, Z. (2023). Metal Organic Framework Derived NiOx Nanoparticles for Application as a Hole Transport Layer in Perovskite Solar Cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 11(7), 3314–3325.
- [14] Radhika, M., Gopalakrishna, B., Chaitra, K., Bhatta, L.K.G., Venkatesh, K., Kamath, M.K.S., & Kathyayini, N. (2020). Electrochemical studies on Ni, Co & Ni/Co-MOF for High-performance Hybrid Supercapacitors. *Materials Research Express*, 7(5), 054003.
- [15] Haque, E., Jun, J. W., & Jhung, S. H. (2011). Adsorptive Removal of Methyl Orange and Methylene Blue from Aqueous Solution with a Metal-organic Framework Material, Iron Terephthalate (MOF-235). *Journal of Hazardous Materials*, 185(1), 507-511.
- [16] Ragui, P., Yadav, A., Goyal, S., Rani, S., Goel, V. K., & Sharma, R. K. (2025). Bimetallic MOFs for the effective removal of organic contaminants: Dyes and antibiotics. *Colloids and Surfaces C: Environmental Aspects*, 3, 100070.
- [17] Zhao, S., Chen, D., Wei, F., Chen, N., Liang, Z., & Luo, Y. (2017). Removal of Congo red dye from aqueous solution with nickel-based metal-organic framework/graphene oxide composites prepared by ultrasonic wave-assisted ball milling. *Ultrasonics Sonochemistry*, 39, 845–852.
- [18] Arroussi, A., Laksaci, H., Mokri, H., & Boukli-Hacene, L. (2025). Synthesis and Characterization of Ni based Metal Organic Framework for Enhancing the Removal of Typical Organic Dyes. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 64(7), 785–800.
- [19] Du, P., Dong, Y., Liu, C., Wei, W., Liu, D., & Liu, P. (2018). Fabrication of Hierarchical Porous Nickel Based Metal-Organic Framework (Ni-MOF) Constructed with Nanosheets as Novel Pseudo-Capacitive Material for Asymmetric Supercapacitor. *Journal of Colloid and Interface Science*, 518, 57-68.
- [20] Herlina, I., Krisnandi, Y.K., & Ridwan, M. (2024). MOF-199 and Ni-BTC: Synthesis, Physicochemical Properties, and Catalytic Activity in Oxidation of 5 -Hydroxymethylfurfural. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 18 (4), 724-735.

- [21] Soni, S., Bajpai, P.K. & Arora, C. (2019). A Review on Metal-Organic Framework: Synthesis, Properties and Application. *Characterization and Application of Nanomaterials*, 3(2), 87-106.
- [22] Tran, K. N. T., Phan, C. P. K., Ho, V. T., Chau, H. D., & Nguyen, T. N. D. (2023). Adsorption of Methyl Orange Dyes on Oriented Co/Fe-MOF Bimetallic Organic Framework in Wastewater Treatment. *Indonesian Journal of Chemistry*, 23(2), 533–541.
- [23] Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10.
- [24] Karami, A., Shomal, R., Sabouni, R., Al-Sayah, M. H., & Aidan, A. (2022). Parametric Study of Methyl Orange Removal Using Metal–Organic Frameworks Based on Factorial Experimental Design Analysis. *Energies*, 15(13), 4642.
- [25] Hasanzadeh, M., Simchi, A., & Far, H. S. (2019). Kinetics and Adsorptive Study of Organic Dye Removal Using Water-Stable Nanoscale Metal Organic Frameworks. *Materials Chemistry and Physics*, 233, 267-275.
- [26] Tran, H. N., You, S. J., Hosseini-Bandegharai, A., & Chao, H. P. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, 120, 88-116