

การศึกษาจลนศาสตร์และไอโซเทอมของการดูดซับบราซิลีน จากฝางด้วยมอนต์มอริลโลไนท์

Kinetics and Isotherm Study of the Adsorption of Brazilien from Sappanwood on Montmorillonite

พลอยพัทธ์ ศุภรัตน์ธัญญา, สุมนมาลย์ จันทร์เอี่ยม,

ภาณุพันธ์ ลิ้มปชยาพร และจิตนภา ศิริรักษ์*

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร วิทยาเขตพระราชวังสนามจันทร์

ถนนราชมรรคาใน อำเภอเมือง จังหวัดนครปฐม 73000

Ployphat Suppharathanya, Sumonmarn Chaneam,

Panupun Limpachayaporn and Jitnapa Sirirak*

Department of Chemistry, Faculty of Science, Silpakorn University, Sanamchandra Palace Campus,

Rachamakka Nai Road, Muang, Nakhon Pathom 73000

บทคัดย่อ

ฝาง (*Caesalpinia sappan* L.) เป็นไม้ย้อมสีธรรมชาติที่มีรงควัตถุชื่อว่าบราซิลีน (brazilin) ซึ่งสามารถเปลี่ยนรูปเป็นสารสีแดงชื่อว่าบราซิลีน (brazilein) เมื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน บราซิลีนมักนำมาใช้ในรูปสารสกัดหยาบหรือสารสกัดบริสุทธิ์ในอุตสาหกรรมสิ่งทอและอุตสาหกรรมเครื่องสำอาง สารสกัดหยาบบราซิลีนสามารถเปลี่ยนให้อยู่ให้รูปผงสีด้วยวิธีดูดซับลงบนตัวดูดซับ ทำให้ผงสีที่ได้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงานหลากหลายประเภทมากขึ้น งานวิจัยนี้ได้ศึกษากลไกการดูดซับบราซิลีนลงบนมอนต์มอริลโลไนท์ โดยศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการดูดซับ ได้แก่ พีเอชของสารละลายบราซิลีน ปริมาณตัวดูดซับ และความเข้มข้นของสารละลายบราซิลีน ผลการวิจัยพบว่า pH 5-7 เหมาะสมต่อการดูดซับ โดยความสามารถในการดูดซับบราซิลีนเพิ่มสูงขึ้นเมื่อปริมาณตัวดูดซับน้อยลง และการเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายบราซิลีนจะมีผลทำให้ความสามารถในการดูดซับบราซิลีนเพิ่มสูงขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่ากลไกการดูดซับบราซิลีนด้วยมอนต์มอริลโลไนท์สอดคล้องกับแบบจำลองการดูดซับของปฏิกิริยาอันดับสองและแบบจำลองไอโซเทอมของการดูดซับแบบแลงเมียร์

คำสำคัญ : มอนต์มอริลโลไนท์; บราซิลีน; จลนศาสตร์การดูดซับ; ไอโซเทอมการดูดซับ

Abstract

Sappanwood is natural dye containing pigment named brazilin. Brazilin can be oxidized to brazilein yielding red color. Generally, brazilein extract or pure brazilein are used in textile and

*ผู้รับผิดชอบบทความ : jitnapasirirak@gmail.com

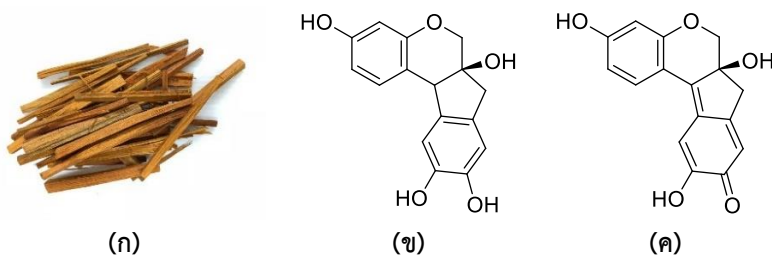
cosmetics industry. Using adsorption method, brazilein extract can be transformed to lake pigment which can be applied in many more applications. In this study, the adsorption of brazilein on montmorillonite and its adsorption mechanisms were investigated. The effect of pH, the amount of adsorbents and the concentration of brazilein solutions on the adsorption as well as the adsorption kinetics and adsorption isotherm were explored. It was found that high adsorption percentage can be obtained at pH 5-7. The lower adsorption capacity of montmorillonite at equilibrium was observed when the higher amount of the adsorbent was used. Moreover, the adsorption capacity of montmorillonite at equilibrium was increased with the increase of the concentration of brazilein. In addition, adsorption kinetics and adsorption isotherm were fitted well with a pseudo-second order kinetics model and Langmuir adsorption isotherm, respectively.

Keywords: montmorillonite; brazilein; adsorption kinetic; adsorption isotherm

1. บทนำ

ฝาง (*Caesalpinia sappan* L.) เป็นไม้ยืนต้นขนาดกลาง พบมากในประเทศแถบเอเชียตะวันออกเฉียงใต้ โดยเฉพาะประเทศไทย ฝางมีสรรพคุณทางยา และสามารถนำมาใช้เป็นสีย้อมผ้า [1-2] โดยฝางจะมี

รงควัตถุชื่อบราซิลิน (brazilin) ซึ่งเมื่อออกซิไดซ์จะเป็นสารที่ให้สีแดงมีชื่อว่าบราซิลิน (brazilein) ดังแสดงในรูปที่ 1 [3-4] ปัจจุบันนิยมนำฝางมาใช้ในภาคอุตสาหกรรมสิ่งทอ อุตสาหกรรมเครื่องสำอาง และอุตสาหกรรมอาหาร [5]



รูปที่ 1 (ก) ไม้ฝาง (ข) โครงสร้างของบราซิลิน (brazilin) และ (ค) บราซิลิน (brazilein)

สีธรรมชาติ (รวมทั้งฝาง) ส่วนใหญ่จะใช้ในรูปน้ำย้อมหรือสารสกัดหยาบ ทำให้การสลายตัวบนผลิตภัณฑ์และการนำไปใช้ในผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ค่อนข้างจำกัด (รูปที่ 2) ถ้าน้ำย้อมธรรมชาติอยู่ในรูปของผงสีจะสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงานหลากหลายประเภทมากขึ้น [6] เช่น ใช้เป็นสารให้สีในเครื่องสำอางและพลาสติก ใช้เป็นส่วนผสมของสีสกรีนและสีพ่น

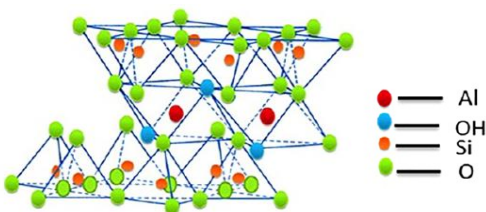
การศึกษางานวิจัยก่อนหน้านี้นี้พบว่าการดูดซับเป็นหนึ่งในวิธีที่ใช้เปลี่ยนน้ำย้อมธรรมชาติให้มาอยู่ในรูปของผงสี และมีตัวดูดซับหลายประเภทที่สามารถนำมาใช้เป็นตัวดูดซับสีย้อมได้ ได้แก่ มอนต์มอริลโลไนท์ (montmorillonite) [7] อะลูมิเนียมออกไซด์ [8] เกาลิน [9] ดิน [10] ไคโตซาน [11] เป็นต้น โดยงานวิจัยนี้จะใช้มอนต์มอริลโลไนท์เป็นตัวดูดซับน้ำย้อมจากฝาง ซึ่ง

มีบราซึลินเป็นรงควัตถุหลัก



รูปที่ 2 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการย้อมฝาง [12-13]

มอนต์มอริลโลไนท์อยู่ในกลุ่มดินสมεκไตต์ (smectite) ซึ่งเป็นแร่ดินเหนียว ผลึกมอนต์มอริลโลไนท์ (รูปที่ 3) มีลักษณะเป็นแผ่นหกเหลี่ยมที่มีชั้นที่ซ้อนกันซ้ำ มีขนาด 200-300 nm โครงสร้างพื้นฐานของแร่มอนต์มอริลโลไนท์จะเป็นแผ่นขนาดเล็กซ้อนกัน 3 ชั้น มีแผ่นกลางเป็นแผ่นของกลุ่มโมเลกุลอะลูมิเนียมไฮดรอกซิล โมเลกุลแปดระนาบ (octahedral aluminum hydroxyl) อยู่ตรงกลางระหว่างแผ่นของกลุ่มโมเลกุลซิลิกอนออกไซด์ โมเลกุลสี่เหลี่ยมพีรามิด (siliconoxygen tetrahedral) โดยอะตอมของอะลูมิเนียมบางส่วนจะแทนที่ด้วยอะตอมของแมกนีเซียมหรืออะตอมของธาตุเหล็ก ซึ่งช่วยสร้างประจุลบ มอนต์มอริลโลไนท์นำมาใช้เป็นตัวดูดซับในการดูดซับสีย้อมชนิดต่าง ๆ เช่น เมทิลออเรนจ์ [14] โรดามีน 6 จี [15] เมทิลลิ้นบลู [16] เป็นต้น



รูปที่ 3 โครงสร้างของมอนต์มอริลโลไนท์ [17]

งานวิจัยนี้ศึกษาสีกาโลกและพฤติกรรมการดูดซับบราซึลินด้วยมอนต์มอริลโลไนท์ โดยศึกษาจลนพลศาสตร์และไอโซเทอมของการดูดซับ ทั้งยังศึกษาอิทธิพลของปริมาณตัวดูดซับ อิทธิพลของพีเอชของสารละลายบราซึลิน และอิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลายบราซึลินที่มีต่อการดูดซับบราซึลินด้วยมอนต์มอริลโลไนท์ ซึ่งจะเป็นประโยชน์ต่อการนำไปใช้เตรียมผงสีจากสารสกัดหยาบจากฝางด้วยวิธีการดูดซับต่อไป

2. วิธีการทดลอง

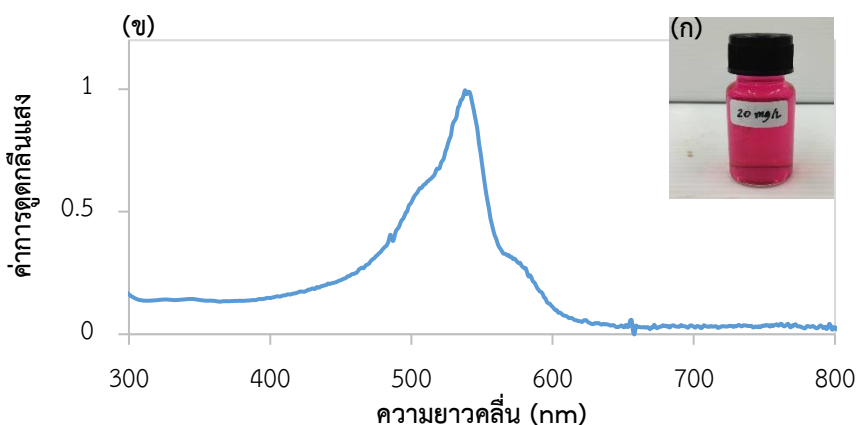
2.1 การเตรียมบราซึลิน

การเตรียมบราซึลินมีขั้นตอนตามงานวิจัยที่รายงานไว้ก่อนหน้านี้ [18] โดยเริ่มจากการแช่ไม้ฝางสับหยาบ 500 g ในเมทานอลบริสุทธิ์ปริมาตร 1,800 mL เป็นเวลา 3 วัน แล้วกรองไม้ฝางออกจากสารละลายผ่านผ้าขาวบาง และกรองซ้ำโดยใช้กระดาษกรอง จากนั้นนำน้ำฝางไประเหยตัวทำละลายออกโดยใช้เครื่องกลั่นระเหยแบบหมุนภายใต้สุญญากาศ จนเหลือน้ำฝางปริมาตรประมาณ 150 mL และนำน้ำฝางที่ได้ไปเก็บที่อุณหภูมิ 4-5 °C เป็นเวลา 4 วัน เพื่อให้บราซึลินตกผลึกออกมา แล้วกรองตะกอนออกด้วยเครื่องกรองแบบลดความดัน และล้างตะกอนด้วยเมทานอลบริสุทธิ์เย็น ผึ่งตะกอนให้แห้ง จะได้ผงบราซึลินเก็บไว้ใช้ในการทดลองต่อไป

2.2 การเตรียมสารละลายบราซึลิน

สารละลายสต็อก (stock solution) เข้มข้น 300 mg/L เตรียมโดยละลายบราซึลิน จำนวน 0.03 g ในเมทานอลต่อน้ำ (20:80 v/v) ปริมาตร 100 mL และเตรียมสารละลายบราซึลินที่มีความเข้มข้นอื่น ๆ โดยวิธีการเจือจางด้วยเมทานอลต่อน้ำ (20:80 v/v) ซึ่งสารละลายบราซึลินที่ pH 7 มีสีชมพูดังรูปที่ 4 และดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น (λ_{max}) 540 nm

ดั่งสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในรูปที่ 4ข



รูปที่ 4 (ก) สารละลายบราซิลินความเข้มข้น 20 mg/L ที่ pH 7 และ (ข) สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารละลายบราซิลินความเข้มข้น 10 mg/L ที่ pH 7

2.3 การดูดซับสารละลายบราซิลิน

มอนต์มอริลโลไนท์ที่ใช้ในการทดลองเป็นผงละเอียดสีขาว มีความบริสุทธิ์เป็นเกรดสำหรับวิเคราะห์ (analytical grade) สั่งซื้อจากบริษัท Sigma Aldrich ร้อยละการดูดซับบราซิลินและความสามารถในการดูดซับที่สมดุล (q_e , mg/g) สามารถคำนวณโดยใช้สมการที่ 1 และสมการที่ 2 ตามลำดับ โดย C_0 คือ ความเข้มข้นของสารละลายบราซิลินเริ่มต้น (mg/L), C_t คือ ความเข้มข้นของสารละลายบราซิลินที่ดูดซับเวลาใด ๆ (mg/L), C_e คือ ความเข้มข้นของสารละลายบราซิลินที่สมดุลเริ่มต้น (mg/L), V คือ ปริมาตรของสารละลายบราซิลิน (ml) และ W คือ ปริมาณของตัวดูดซับ (g)

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

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

2.3.1 อิทธิพล pH ของสารละลายบราซิลิน

นำมอนต์มอริลโลไนท์ปริมาณ 0.25 % (w/v) มาปั่นกวนกับสารละลายบราซิลินความเข้มข้น

20 mg/L ที่มีค่า pH 5-9 ปริมาตร 50 mL เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วกรองแบบลดความดันผ่านกระดาษกรองขนาด 11 ไมครอน จากนั้นนำสารละลายบราซิลินส่วนใสไปวิเคราะห์หาความเข้มข้นที่เหลือหลังการดูดซับโดยวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องอัลตราไวโอเลต วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis spectrophotometer, Agilent, HP-8453, USA) นอกจากนี้ผงสีที่ได้นำไปวิเคราะห์ค่า CIELAB ซึ่งเป็น color space ที่กำหนดโดย The Commission Internationale de l'Eclairage และค่าการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคดิฟฟิวรีฟเลกแตนซ์ (diffuse reflectance spectroscopy) ด้วยเครื่อง Agilent Cary 60 UV-Vis spectrophotometer (USA)

2.3.2 อิทธิพลของปริมาณตัวดูดซับ

โดยทดลองเหมือนข้อ 2.3.1 แต่เปลี่ยนเปอร์เซ็นต์ของปริมาณตัวดูดซับเป็น 0.1, 0.25, 0.5, 1 และ 2 % (w/v) และปั่นกวนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้ววิเคราะห์ผลความเข้มข้นที่เหลือหลังการดูดซับ นำผงสีไปวิเคราะห์ค่า CIELAB และค่าการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคดิฟฟิวรีฟเลกแตนซ์

2.3.3 อิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลายบราซิลิน

โดยทดลองเหมือนข้อ 2.3.1 แต่เปลี่ยนความเข้มข้นของสารละลายบราซิลินเป็น 10, 20, 40, 80 และ 100 mg/L และติดตามความเข้มข้นที่เหลือหลังการดูดซับระหว่างการปั่นกววนเป็นเวลา 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 150, 180 นาที โดยเปิดสารละลายบราซิลินออกมา 500 ไมโครลิตร ผสมกับน้ำกลั่น 3.5 mL pH 7 แล้วนำไปหมุนเหวี่ยง แล้วนำสารละลายส่วนใสไปวิเคราะห์หาความเข้มข้นที่เหลือหลังการดูดซับ และนำผลไปวิเคราะห์ค่า CIELAB และค่าการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคดิฟฟิวรีเฟลกแดนซ์

2.3.4 จลนศาสตร์ของการดูดซับบราซิลินด้วยมอนต์มอริลโลไนท์

ทำได้โดยนำผลการทดลองข้อ 2.3.3 มาพล็อตกับสมการปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (สมการที่ 3) สมการปฏิกิริยาอันดับสองเทียม (สมการที่ 4) และสมการการแพร่เข้าสู่รูพรุน (สมการที่ 5) โดย K_1 คือ ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (min^{-1}), K_2 คือ ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาอันดับสองเทียม [$\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$], K_p คือ ค่าคงที่ของการเข้าสู่รูพรุน ($\text{g}/\text{mg}\cdot\text{min}^{1/2}$), q_e คือ ความสามารถในการดูดซับบราซิลินที่สมดุล (mg/g), q_t คือ ความสามารถในการดูดซับบราซิลินที่เวลาใด ๆ (mg/g) และ C คือ ค่าคงที่ (mg/g) จากนั้นเปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เฉลี่ย (R^2) ที่ได้จากทั้ง 3 สมการ และเปรียบเทียบค่าความสามารถในการดูดซับบราซิลินที่สมดุลที่ได้จากการคำนวณด้วยสมการกับค่าที่ได้จากการทดลอง

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

$$q_t = K_p t^{1/2} + C \quad (5)$$

สำหรับการศึกษาไอโซเทอมของการดูดซับบราซิลินด้วยมอนต์มอริลโลไนท์ ทำได้โดยนำค่าความสามารถในการดูดซับบราซิลินที่สมดุลเมื่อใช้สารละลายบราซิลินที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ได้จากการทดลองข้อ 2.3.3 มาพล็อตกับแบบจำลองไอโซเทอมของการดูดซับแบบแลงเมียร์ (สมการที่ 6) และแบบจำลองไอโซเทอมของการดูดซับแบบฟรุนดลิช (สมการที่ 7) โดย C_e คือ ความเข้มข้นของสารละลายบราซิลินที่สมดุล (mg/L), Q_{\max} คือ ค่าความจุการดูดซับของตัวดูดซับแบบชั้นเดียว (mg/g), K_L คือ ค่าคงที่ของแลงเมียร์ (L/mg), K_F คือ ค่าคงที่ของฟรุนดลิช (mg/g), $1/n$ คือ ปัจจัยที่แสดงความไม่เป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นเปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เฉลี่ย (R^2) ที่ได้จากทั้ง 2 สมการ

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (6)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (7)$$

3. ผลการทดลองและวิจารณ์

3.1 อิทธิพล pH ของสารละลายบราซิลิน

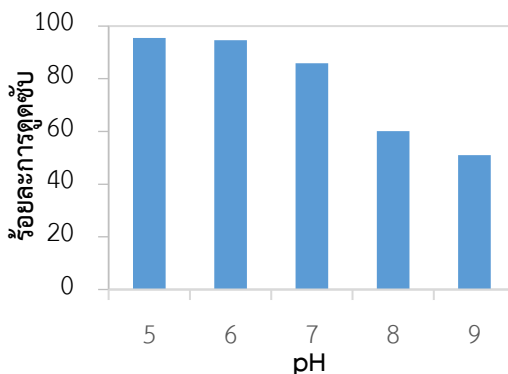
ในรูปที่ 5 จะเห็นว่าที่ pH 5-7 เปอร์เซ็นต์การดูดซับที่ได้จะมีค่าสูง โดยมีค่ามากกว่า 86 % และเปอร์เซ็นต์การดูดซับจะมีค่าต่ำลงเหลือ 50-60 % ที่ pH 8 และ 9 ในตารางที่ 1 และรูปที่ 6 ซึ่งแสดงสี ค่า CIELAB และค่าการดูดกลืนแสงของผงสีที่ได้ พบว่า pH ของสารละลายบราซิลินมีผลต่อสีของผงสีที่ได้ โดยที่ pH 5-6 ผงสีที่ได้มีสีชมพูอมแดง ในขณะที่ pH 7 และ 8 ผงสีที่ได้มีสีชมพูอมม่วงและชมพูอมม่วงอ่อน ตามลำดับ และที่ pH 9 ผงสีที่ได้มีสีขาว ดังนั้น pH ที่เหมาะสมในการในการดูดซับบราซิลินลงบนมอนต์มอริลโลไนท์ควรอยู่ในช่วง 5-7 ทั้งนี้เป็นเพราะที่ pH 5-7

บราซิลีนจะรับไฮโดรเจน (protonate) [4] และมีประจุเป็นบวก ทำให้สามารถยึดติดบนผิวของมอนต์มอริลโลไนท์ ซึ่งมีประจุลบด้วยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าได้ดี (electrostatic interaction) ในทางตรงกันข้ามที่ pH 8-9 บราซิลีนจะสูญเสียไฮโดรเจน (deprotonate) และมีประจุเป็นลบ ทำให้ยึดติดบนผิวของมอนต์มอริลโลไนท์ที่มีประจุลบเหมือนกันไม่ดี โดยยึดเหนี่ยวด้วยแรงยึดเหนี่ยวที่อ่อน เช่น แรง van der Waals เท่านั้น

3.2 อิทธิพลของปริมาณตัวดูดซับ

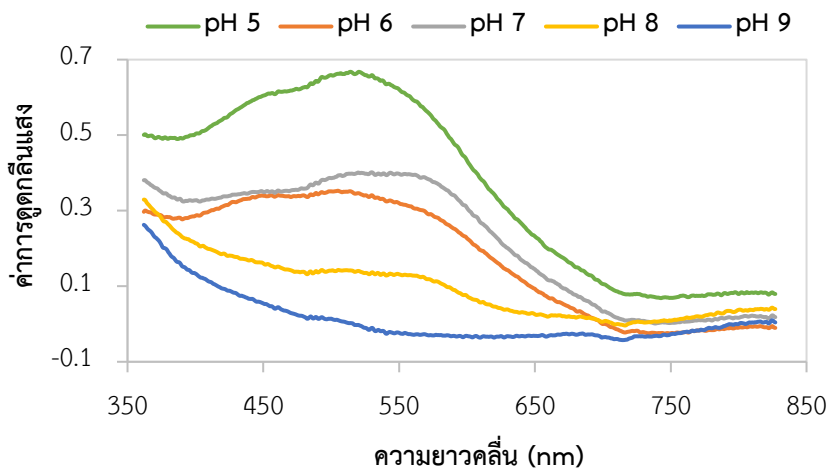
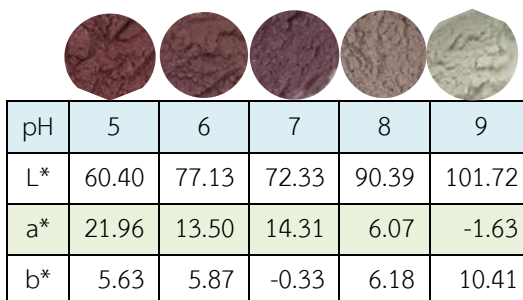
ผลการศึกษาอิทธิพลของปริมาณตัวดูดซับ แสดงในรูปที่ 7 พบว่าความสามารถในการดูดซับที่สมดุลลดลงเมื่อใช้ปริมาณตัวดูดซับมากขึ้น โดยเมื่อใช้ปริมาณมอนต์มอริลโลไนท์ 0.1 % (w/v) ค่าความสามารถในการดูดซับที่สมดุลมีค่า 12,459 mg/g และค่าความสามารถในการดูดซับที่สมดุลลดลงเป็น 925 mg/g เมื่อใช้ปริมาณมอนต์มอริลโลไนท์ 2 % (w/v) นอกจากนี้สีและค่า CIELAB ของผงสีที่ได้แสดงในตารางที่ 2 พบว่าปริมาณมอนต์มอริลโลไนท์ที่ใช้มีผลต่อความเข้มของสีของผงสี โดยเมื่อเปอร์เซ็นต์มอนต์มอริลโลไนท์ที่ใช้เพิ่มขึ้น สีชมพูอมม่วงของผงสีจะอ่อนลงและค่าการดูดกลืนแสงของผงสีลดลงอย่างชัดเจนดัง

แสดงในรูปที่ 8

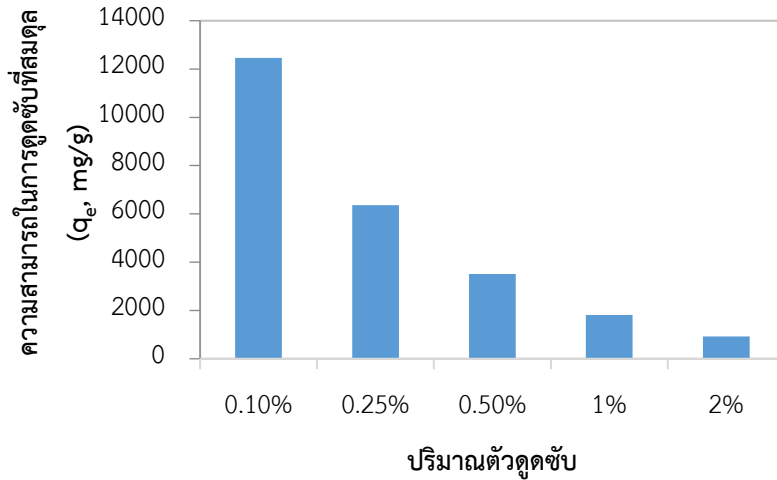


รูปที่ 5 ผลของอิทธิพล pH ของสารละลายบราซิลีนด้วยมอนต์มอริลโลไนท์

ตารางที่ 1 CIELAB ของผงสีที่เตรียมโดยใช้สารละลายบราซิลีนที่มีค่า pH ต่าง ๆ



รูปที่ 6 ค่าการดูดกลืนแสงของผงสีที่เตรียมโดยใช้สารละลายบราซิลีนที่มีค่า pH ต่าง ๆ



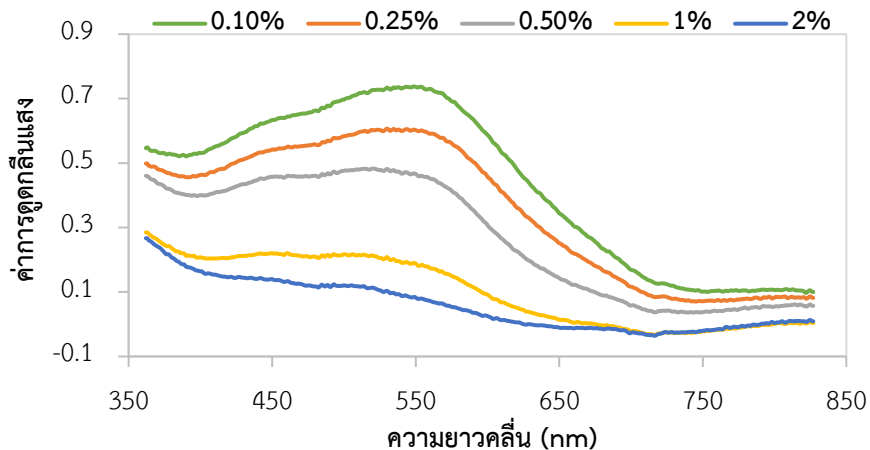
รูปที่ 7 ผลของอิทธิพลของปริมาณตัวดูดซับที่มีต่อความสามารถในการดูดซับบราซิลินด้วยมอนต์มอริลโลไนท์

ตารางที่ 2 CIELAB ของผงสีที่เตรียมโดยการใช้ปริมาณตัวดูดซับที่ต่างกัน

เปอร์เซ็นต์มอนต์มอริลโลไนท์ (w/v)	สีผง				
	0.10	0.25	0.50	1.00	2.00
L*	54.01	61.01	69.25	86.91	94.01
a*	18.71	18.12	18.88	11.95	6.44
b*	-2.37	0.55	5.60	7.77	9.13

3.3 อิทธิพลของผลความเข้มข้นของสารละลายบราซิลิน

รูปที่ 9 แสดงผลของอิทธิพลของผลความเข้มข้นของสารละลายบราซิลิน พบว่าในช่วง 20 นาทีแรกของการดูดซับ ความสามารถในการดูดซับบราซิลินจะมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว แล้วค่อย ๆ เพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ จนเข้าสู่สมดุลการดูดซับที่เวลา 50 นาที โดยความสามารถในการดูดซับที่สมดุลมีค่า 3033, 5895, 9772, 14282 และ 17396 mg/g สำหรับความเข้มข้น 10, 20, 40, 80 และ 100 mg/L ตามลำดับ ซึ่งแสดง



รูปที่ 8 ค่าการดูดกลืนแสงของผงสีที่เตรียมโดยใช้ปริมาณตัวดูดซับที่ต่างกัน

ให้เห็นว่าการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายบราซิลิน มีผลทำให้ความสามารถในการดูดซับบราซิลินเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายบราซิลินเป็นผลทำให้เกิดความแตกต่างกันระหว่างความเข้มข้นในสารละลายกับบริเวณผิวของตัวดูดซับ นอกจากนี้สีและค่า CIELAB ของผงสีที่แสดงในตารางที่ 3 พบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลายบราซิลินเพิ่มขึ้น สีของผงสีที่ได้จะเข้มข้นด้วยและค่าการดูดกลืนแสงของผงสีเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน ดังแสดงในรูปที่ 10

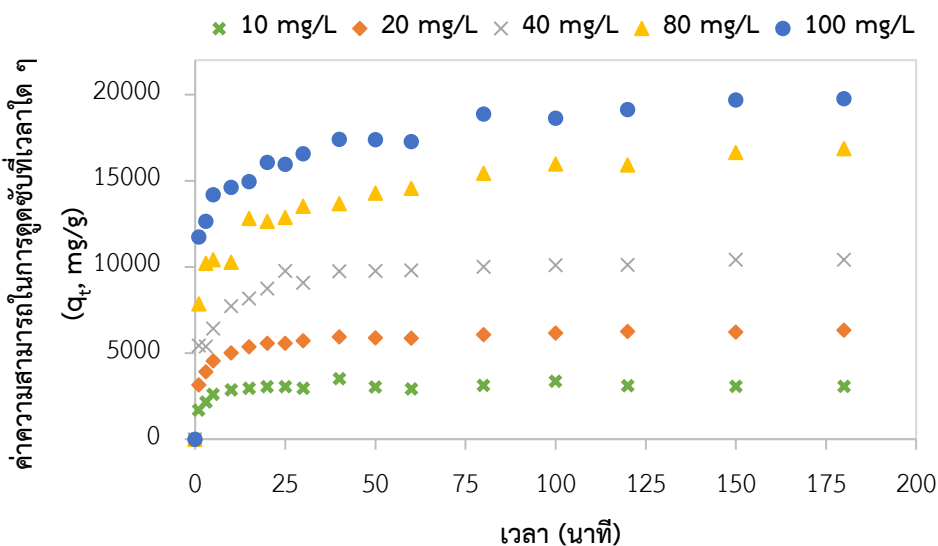
3.4 จลนศาสตร์ของการดูดซับ

การศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับโดยใช้สมการปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียมและปฏิกิริยาอันดับสองเทียม ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 11 และค่าตัวแปรที่ได้แสดงในตารางที่ 4 เมื่อเปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เฉลี่ย (R^2) ที่ได้จากแบบจำลองการดูดซับของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม แบบจำลองการดูดซับของปฏิกิริยาอันดับสองเทียม และแบบจำลองการแพร่เข้าสู่รูพรุน พบว่าค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เฉลี่ย (R^2) ของปฏิกิริยาอันดับสองเทียมมีค่า 0.9982 ให้ผล

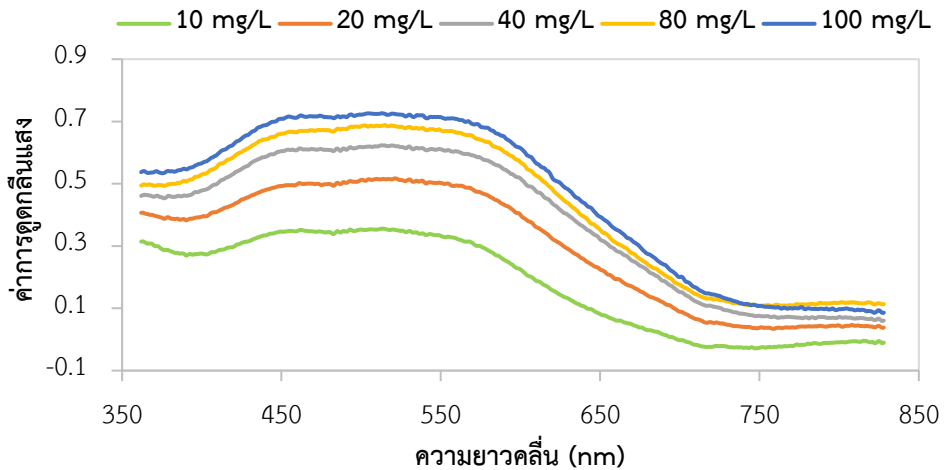
การทดลองที่สอดคล้องมากกว่าค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เฉลี่ยของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียมและการแพร่เข้าสู่รูพรุน ซึ่งมีค่า 0.8191 และ 0.5685 นอกจากนี้ค่าความสามารถในการดูดซับสารละลายบราซิลินที่สมดุลที่ได้จากการคำนวณด้วยสมการปฏิกิริยาอันดับสองเทียมมีค่าใกล้เคียงกับผลที่ได้จากการทดลองมากกว่าค่าที่ได้จากการคำนวณด้วยสมการปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

ตารางที่ 3 CIELAB ของผงสีที่เตรียมโดยการใช้ความเข้มข้นของสารละลายบราซิลินที่ต่างกัน

ความเข้มข้นของสารละลายบราซิลิน (mg/L)	10	20	40	80	100
L*	76.78	65.64	59.11	53.60	55.86
a*	15.09	14.32	13.14	13.52	14.31
b*	5.65	2.95	2.68	2.80	2.59



รูปที่ 9 ผลของอิทธิพลของผลความเข้มข้นของสารละลายบราซิลินที่มีต่อการดูดซับบราซิลินด้วยมอนต์มอริลโลไนท์ที่เวลาต่าง ๆ



รูปที่ 10 ค่าการดูดกลืนแสงของผงสีที่เตรียมโดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายบราซิลินที่ต่างกัน

ตารางที่ 4 ค่าตัวแปรของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม ปฏิกิริยาอันดับสองเทียม และการแพร่เข้าสู่รูพรุน

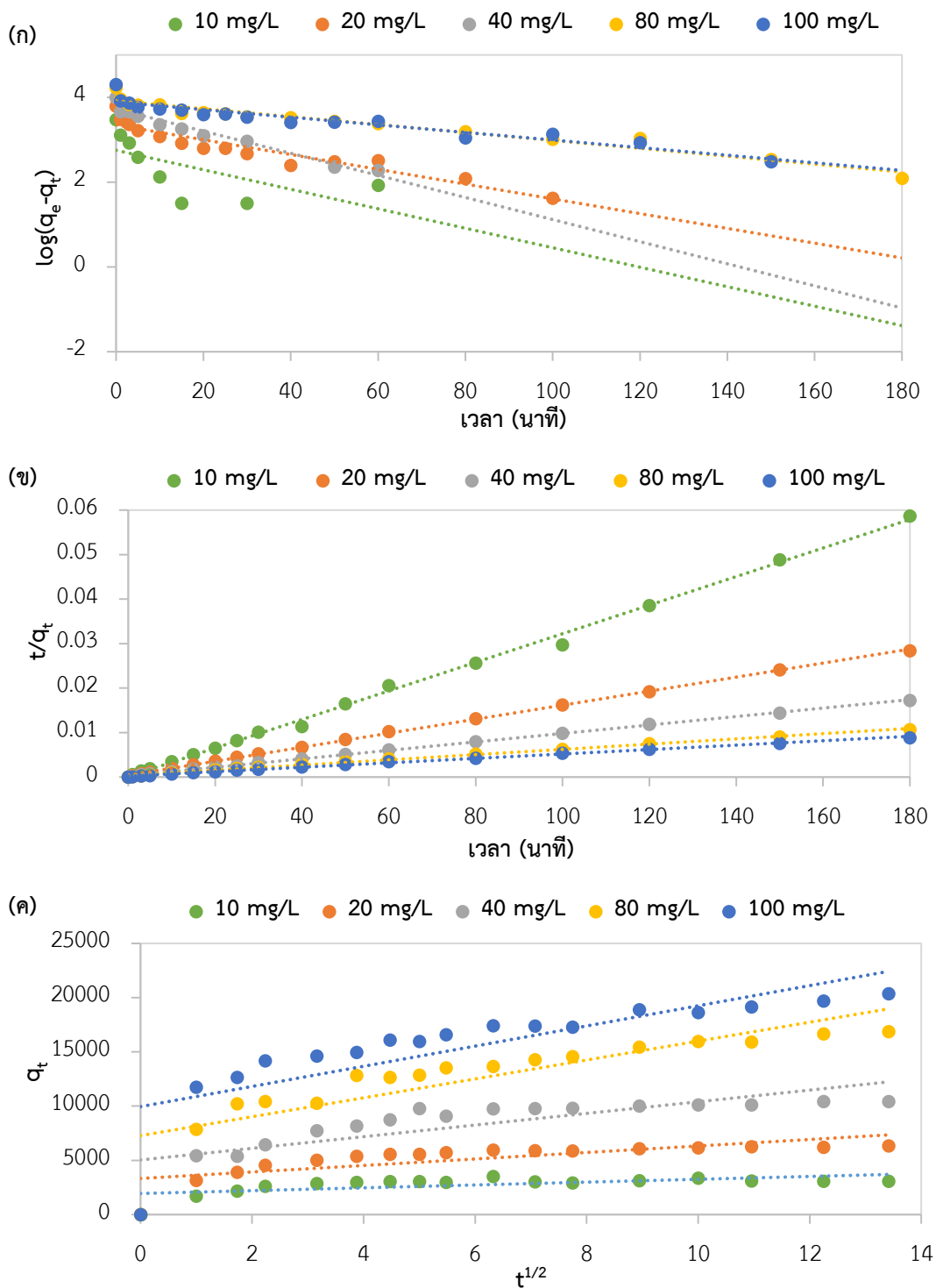
ความเข้มข้นของสารละลายบราซิลิน (mg/L)	q _e (exp)	ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม			ปฏิกิริยาอันดับสองเทียม			การแพร่เข้าสู่รูพรุน	
		R ²	K ₁ (min ⁻¹)	q _e (cal)	R ²	K ₂ [g/(mg.min)]	q _e (cal)	R ²	K _p (g/mg.min ^{1/2})
10	3033	0.3997	5.29 × 10 ⁻²	564	0.9822	1.55 × 10 ⁻³	3333	0.3470	98.26
20	5895	0.8921	4.01 × 10 ⁻²	2228	0.9997	5.76 × 10 ⁻⁵	5000	0.5548	246.70
40	9772	0.9556	6.01 × 10 ⁻²	5302	0.9996	5.24 × 10 ⁻⁵	10000	0.5771	424.38
80	14282	0.9482	2.14 × 10 ⁻²	8243	0.9998	1.23 × 10 ⁻⁵	16667	0.7251	753.86
100	17396	0.9000	2.07 × 10 ⁻²	7754	0.9999	1.10 × 10 ⁻⁵	20000	0.6384	796.80

3.5 ไอโซเทอมของการดูดซับ

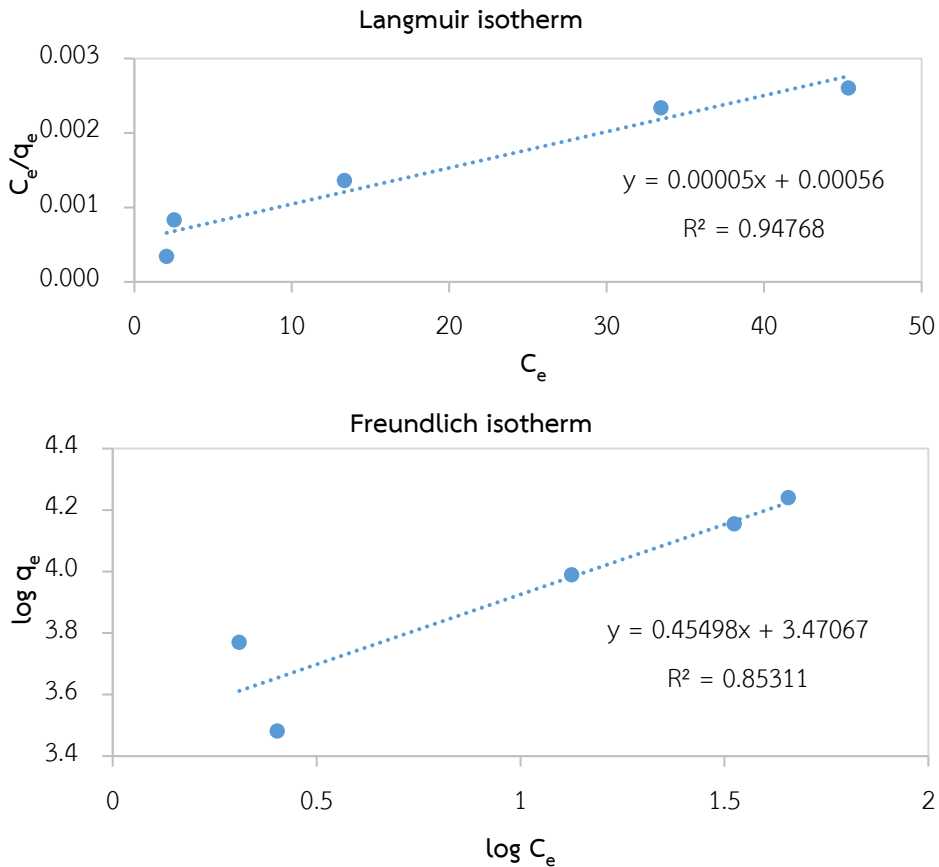
ผลการทดลองที่แสดงในรูป 12 และตารางที่ 5 พบว่าไอโซเทอมของการดูดซับที่เหมาะสมกับการดูดซับบราซิลินด้วยมอนตมอริลโลไนท์ คือ แบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์ เนื่องจากสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R²) ที่ได้จากไอโซเทอมนี้นี้มีค่าใกล้เคียงหนึ่งมากที่สุด แสดงให้เห็นว่าการดูดซับเกิดขึ้นจากแรงดึงดูดเป็นแรงทางเคมีที่เป็นแบบขั้นเดียว

ตารางที่ 5 ค่าตัวแปรของแบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์และแบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับของฟรุนดลิช

แบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์	แบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับของฟรุนดลิช
R ² = 0.9477	R ² = 0.8531
K _L = 0.0877	K _F = 2955
Q _{max} = 20408	n = 2.198



รูปที่ 11 ความสัมพันธ์ตามแบบจำลองการดูดซับของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (ก) แบบจำลองการดูดซับของปฏิกิริยาอันดับสองเทียม (ข) และแบบจำลองการแพร่เข้าสู่รูพรุน (ค) ของการดูดซับบราซิลีนบนมอนต์มอริลโลไนท์



รูปที่ 12 ความสัมพันธ์ตามแบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์ และแบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับของฟรอนด์ลิช

4. สรุป

การศึกษากลไกการดูดซับบราซิลินโดยใช้มอนต์มอริลโลไนท์เป็นตัวดูดซับ พบว่าสารละลายบราซิลินที่ pH 5-7 มีความเหมาะสม และมีประสิทธิภาพในการดูดซับมากกว่า 86 % และเมื่อใช้ปริมาณมอนต์มอริลโลไนท์ 0.1 % (w/v) จะได้ค่าความสามารถในการดูดซับสูงสุดที่ 12,459 mg/g โดยค่าความสามารถในการดูดซับจะลดลงเมื่อปริมาณตัวดูดซับเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ การศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลายบราซิลินที่มีต่อการดูดซับ พบว่าความสามารถในการดูดซับบราซิลินจะแปรผันตรงกับความเข้มข้นของสารละลายบราซิลิน และเมื่อนำค่าความสามารถในการดูด

ซับบราซิลินที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ไปศึกษาจลนศาสตร์และไอโซเทอมของการดูดซับ พบว่ามีความสอดคล้องกับแบบจำลองปฏิกิริยาอันดับสองเทียมและแบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ จากผลการทดลองที่กล่าวนี้ทำให้ทราบสถานะที่เหมาะสมต่อการดูดซับบราซิลินด้วยมอนต์มอริลโลไนท์ และสามารถประยุกต์กับน้ำย้อมผางจากธรรมชาติต่อไป

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ ทุนสนับสนุนการวิจัยสำหรับ บัณฑิต พสวท. แรกบรรจุ ปี 2557 (005/2557) และ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร

ที่เอื้อเพื่ออุปกรณ์ สารเคมี และสถานที่ในการทำวิจัย

6. รายการอ้างอิง

- [1] Cardon, D., 2007, Natural Dyes: Sources, Tradition, Technology and Science, Archetype Publications, London.
- [2] Badami, S., Moorkoth, S. and Suresh, B., 2004, *Caesalpinia sappan*: A medical and dye yielding plant, Nat. Prod. Radiance 3(2): 75-82.
- [3] de Oliveira, L.F.C., Edwards, H.G.M., Velozo, E.S. and Nesbitt, M., 2002, Vibrational spectroscopic study of brazilin and brazilein, the main constituents of brazilwood from Brazil, Vib. Spectrosc. 28: 243-249.
- [4] Rondao, R.J., de Melo, S.S., Pina, J. and Parola, J., 2013, Brazilwood reds: The (photo)chemistry of brazilin and brazilein, J. Phys. Chem. A 117: 10650-10660.
- [5] Nirmal, N.P., Rajput, M.S., Prasad, R.G.S.V. and Ahmad, M., 2015, Brazilin from *Caesalpinia sappan* heartwood and its pharmacological activities: A review, Asian Pac. J. Trop. Med. 8: 421-430.
- [6] Kirby, J., 2012, Red Lake Pigments: Sources and Characterisation, In Fatto d'Archimia - Los Pigmentos Artificiales en las Técnicas Pictóricas, del Egido, M., Kroustallis, S. (Eds.), Ministerio de Educación, Culturay Deporte, Madrid.
- [7] คชินท์ สายอินทวงศ์, Montmorillonite (Smectite), แหล่งที่มา : http://www.thaiceramicsociety.com/rm_soil_montmorillonite.php, 22 พฤษภาคม 2561.
- [8] Kasprzyk-Hordern, B., 2004, Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment, Adv. Colloid Interface Sci. 110: 19-48.
- [9] Kim, M. and Chung, J.G., 2002, Removal of copper(II) ion by kaolin in aqueous solutions, Environ. Eng. Res. 7: 49-57.
- [10] Gürses, A. Doğar, Ç., Yalçın, M., Açıkıldız, M., Bayrak, R. and Karac, S., 2006, The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay, J. Hazard Mater 131: 217-228.
- [11] Annadurai, G., Ling, L.Y., Lee, J.F., 2008, Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: Isotherm, kinetic and thermodynamic analysis, J. Hazard. Mater. 152: 337-346.
- [12] แหล่งที่มา : <https://portal.weloveshopping.com/product/L91107574>, 28 มิถุนายน 2561
- [13] แหล่งที่มา : <http://www.lib2.ubu.ac.th/ubu-art-culture/?p=94>. 28 มิถุนายน 2561
- [14] Bendaho, D., Tabet Ainad, D. and Djillali, B., 2015, Removal of anionic dye by natural algerian montmorillonite, J. Environ. Anal. Chem. 2: 2380-2391.
- [15] Almeida, C.A.P., Debacher, N.A., Downs, A.J., Cottet, L. and Mello, C.A.D., 2009, Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay, J. Colloid Interface Sci. 332: 46-53.

- [16] Grauer, Z., Avnir, D. and Yariv, S., 1984, Adsorption characteristics of rhodamine 6G on montmorillonite and laponite, elucidated from electronic absorption and emission spectra, J. Chem. 62: 1889-1894.
- [17] แหล่งที่มา : <http://www.trendnet.me/montmorillonite.html>, 22 มิถุนายน 2561.
- [18] Berger, S. and Sicker, D., 2009, Classics in Spectroscopy: Isolation and Structure Elucidation of Natural Products, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.