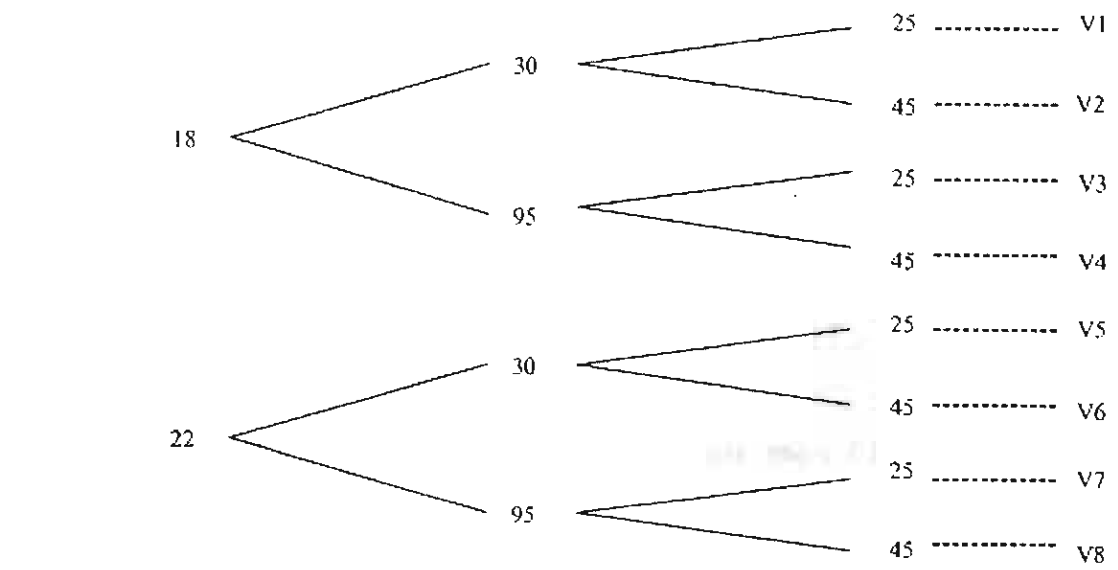
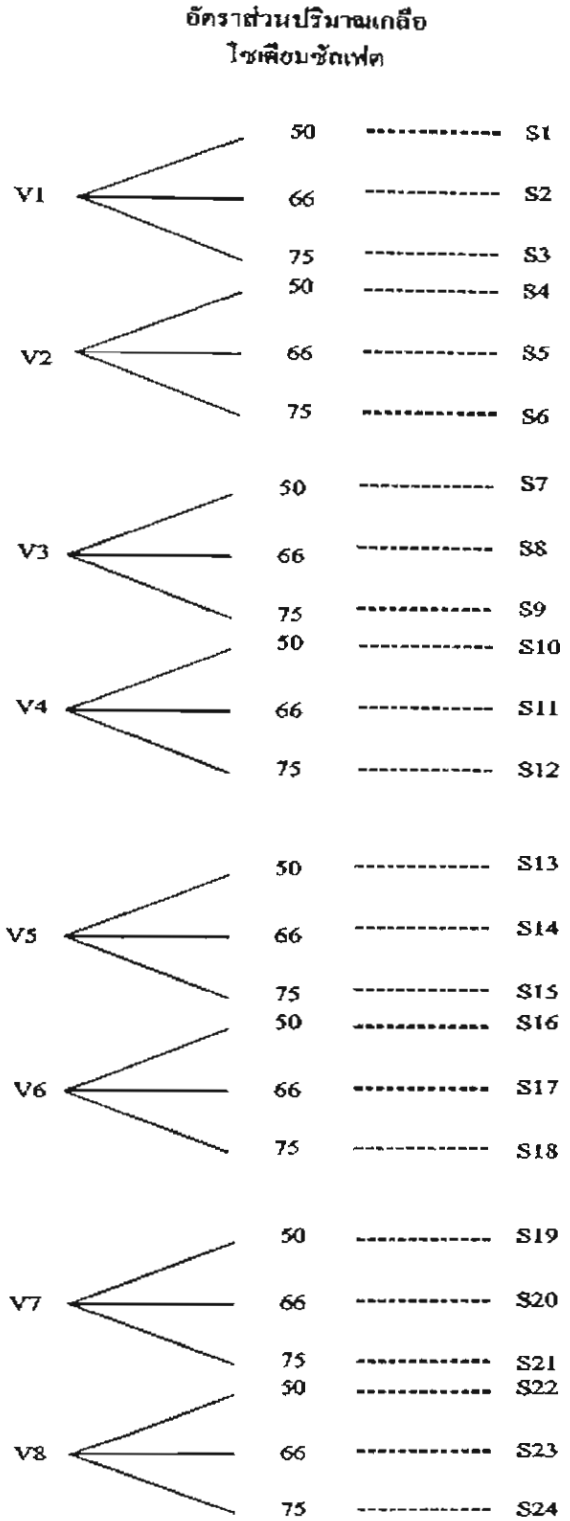
ซึมด้วยวิธีการที่แสดงในขั้นตอนที่ 4 แล้ววิเคราะห์หาปัจจัยที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซึมด้วยโปรแกรมมินิแทบ

การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซึมของฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติ

เมื่อได้ทำการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรมมินิแทบเพื่อหาปัจจัยที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซึมของฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติแล้ว จึงทำการทดลองเพื่อศึกษาผลของปัจจัยเหล่านั้น ด้วยการทำการทดลองใหม่ตั้งแต่ขั้นตอนการเตรียมชานอ้อย การเตรียมของผสมหนืด การขึ้นรูปเป็นฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติและการทดสอบความสามารถในการดูดซึม โดยกำหนดสภาวะต่างๆของปัจจัยที่มีผลซึ่งวิเคราะห์จากโปรแกรมมินิแทบ



<u>ภาพที่ 11</u> สภาวะที่ใช้ในการทดลองเพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อค่าความหนืดของของผสมหนืด



<u>ภาพที่ 12</u> สภาวะที่ใช้ในการทดลองเพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซึม

ผลและวิจารณ์

การทดลองเพื่อเตรียมฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติเพื่อใช้เป็นวัสดุดูดซึมน้ำมัน สามารถแบ่งได้เป็น 2 ส่วน ส่วนที่หนึ่งเป็นการเตรียมของผสมหนืดจากชานอ้อยซึ่งมีเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบหลัก ในส่วนนี้ได้ทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อความหนืดของของผสมหนืดได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ อุณหภูมิที่ใช้ในการบ่มอัลคาไลเซลลูโลส และปริมาตรคาร์บอนไดซัลไฟด์ ส่วนที่สองเป็นการขึ้นรูปของผสมหนืดให้เป็นฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติ โดยใช้ผลึกเกลือโซเดียมซัลเฟตภายใต้สภาวะกรด แล้วนำฟองน้ำที่เตรียมได้ไปทดสอบความสามารถในการดูดซึม ในส่วนที่สองนี้ได้ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซึมของฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติ ได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ อุณหภูมิที่ใช้ในการบ่มอัลคาไลเซลลูโลส ปริมาตรคาร์บอนไดซัลไฟด์ และปริมาณเกลือโซเดียมซัลเฟต

การคัดเลือกปัจจัยที่มีผลต่อค่าความหนืดของของผสมหนืด

ดังที่กล่าวแล้วว่าการทดลองนี้ส่วนหนึ่งได้ทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อความหนืดของของผสมหนืดซึ่งได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปริมาตรคาร์บอนไดซัลไฟด์ และอุณหภูมิที่ใช้ในการบ่มอัลคาไลเซลลูโลส เมื่อนำของผสมหนืดที่เตรียมได้ไปวัดความหนืดโดยใช้เครื่อง Brookfield Digital Viscometer รุ่น RVDV-III ค่าความหนืดที่วัดได้แสดงดังตารางที่4 นำของผสมหนืดที่ได้ผสมกับผลึกเกลือโซเดียมซัลเฟตด้วยอัตราส่วนต่างกัน 3 อัตราส่วนแล้วนำไปขึ้นรูปเป็นฟองน้ำ จากนั้นนำไปทดสอบการดูดซึมน้ำมันดิบและน้ำทะเล

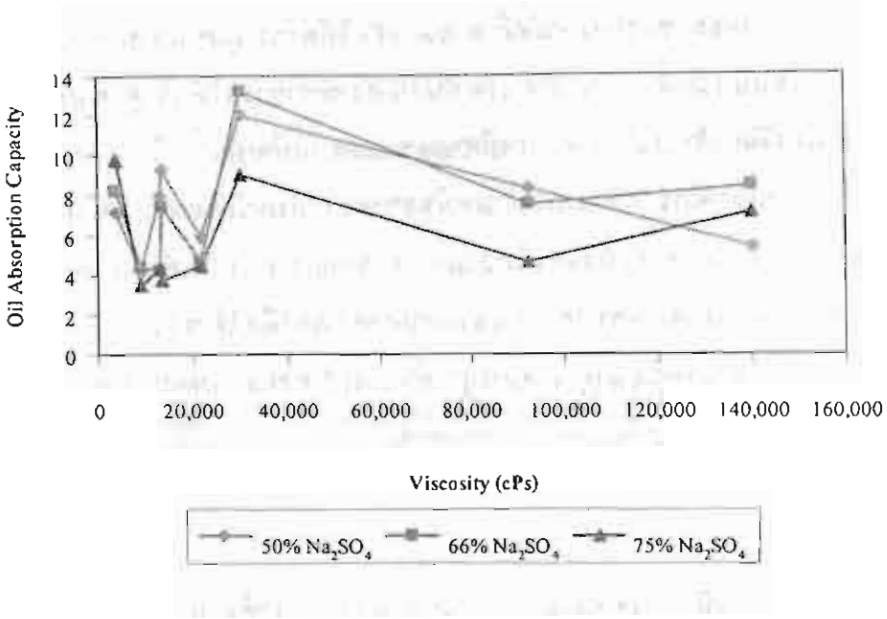
เมื่อทำการวิเคราะห์ค่าความหนืดด้วยโปรแกรมมินิแทบพบว่าความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปริมาตรคาร์บอนไดซัลไฟด์และอุณหภูมิที่ใช้ในการบ่มอัลคาไลเซลลูโลสมีผลต่อค่าความหนืดของของผสมหนืด ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนืดของของผสมหนืดกับความสามารถในการดูดซึมน้ำมันดิบและน้ำทะเลของฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติแสดงได้ดังภาพที่14 และภาพที่15 ตามลำดับ

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนืดของของผสมหนืดกับความสามารถในการดูดซึมน้ำมันดิบดังแสดงในภาพที่13 จากภาพพบว่าที่ความหนืดต่ำกว่า 30,000 cPs ไม่สามารถอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการดูดซึมน้ำมันดิบของฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติกับค่าความ

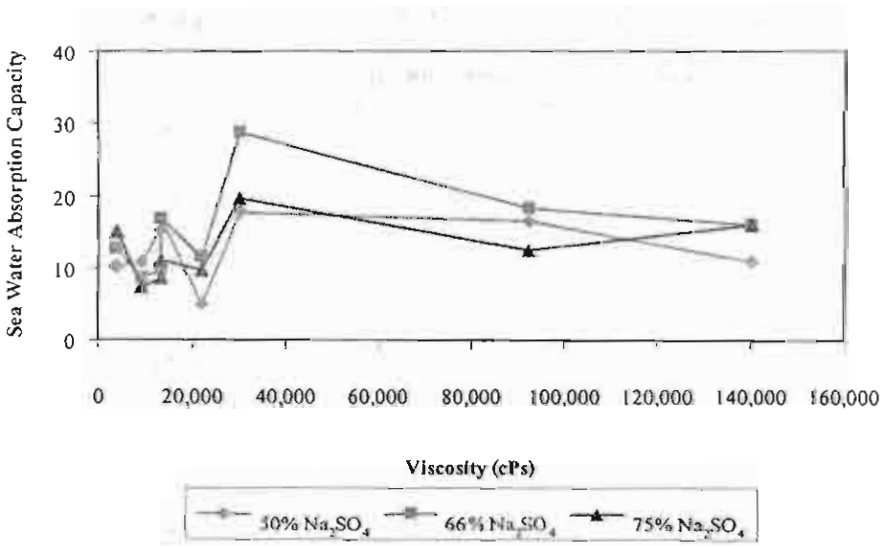
หนืดได้ ความหนืดของของผสมหนืดที่ 30,094 cPs ให้ค่าการดูดซึมน้ำมันดิบที่ดีที่สุด และที่ความหนืดของของผสมหนืดตั้งแต่ 30,094 cPs ขึ้นไป ความสามารถในการดูดซึมน้ำมันดิบของฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติมีค่าต่ำลงเมื่อค่าความหนืดของของผสมหนืดเพิ่มขึ้น ในทำนองเดียวกัน จากภาพที่ 14 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนืดของของผสมหนืดกับความสามารถในการดูดซึมน้ำทะเล ที่ความหนืดต่ำกว่า 30,094 cPs ไม่สามารถอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการดูดซึมน้ำทะเลของฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติกับค่าความหนืดได้ ความหนืดของของผสมหนืดที่ 30,094 cPs ให้ค่าการดูดซึมน้ำทะเลที่ดีที่สุด ที่ความหนืดของของผสมหนืดตั้งแต่ 30,094 cPs ขึ้นไป ความสามารถในการดูดซึมน้ำทะเลของฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติมีค่าต่ำลงเมื่อค่าความหนืดของของผสมหนืดเพิ่มขึ้น

<u>ตารางที่ 4</u> ค่าความหนืดของของผสมหนืดที่เตรียมจากสภาวะที่ต่างกัน

รหัส	ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	อุณหภูมิที่ใช้ในการบ่มอัลคาไลเซลลูโลส (องศาเซลเซียส)	ปริมาณคาร์บอนซัลไฟด์ (มิลลิลิตร)	ความหนืด (CPs)
V1	18	30	25	12,954
V2	18	30	45	140,815
V3	18	95	25	30,094
V4	18	95	45	92,434
V5	22	30	25	8,780
V6	22	30	45	21,777
V7	22	95	25	3,606
V8	22	95	45	13,240



<u>ภาพที่ 13</u> ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนืดของของผสมหนืดกับความสามารถในการดูดซึมน้ำมันดิบ



<u>ภาพที่ 14</u> ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนืดของของผสมหนืดกับความสามารถในการดูดซึมน้ำทะเล

จากผลการทดสอบความสามารถในการดูดซึมน้ำมันดิบและน้ำทะเล พบว่าของผสมหนืดที่มีค่าความหนืด 30,094 cPs สามารถเตรียมฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติที่มีค่าความสามารถในการดูดซึม

น้ำมันดิบและน้ำทะเลได้ดีที่สุด นอกจากนี้ในระหว่างทำการทดลองพบว่าค่าความหนืดมีผลต่อความยากง่ายในการขึ้นรูปฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติ ของผสมหนืดที่มีค่าความหนืดต่ำสามารถขึ้นรูปได้ง่ายกว่าของผสมหนืดที่มีค่าความหนืดสูง เนื่องจากเมื่อผสมผลึกเกลือโซเดียมซัลเฟตกับของผสมหนืดจะทำให้ค่าความหนืดเพิ่มขึ้น ดังนั้นของผสมหนืดที่มีค่าความหนืดต่ำจึงสามารถเทลงในแม่พิมพ์ได้ง่ายทำให้โอกาสเกิดฟองอากาศมีน้อยกว่า

การคัดเลือกปัจจัยที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซึมของฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติ

ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ อุณหภูมิที่ใช้ในการบ่มอัลคาไลเซลลูโลส ปริมาตรคาร์บอนไดซัลไฟด์ และอัตราส่วนปริมาณเกลือโซเดียมซัลเฟตเป็นปัจจัยที่ได้ศึกษาผลต่อความสามารถในการดูดซึมของฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติดังที่กล่าวแล้ว ในการทดลองเพื่อคัดเลือกปัจจัยที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซึมได้ทำการทดลองที่สภาวะต่างกันทั้งสิ้น 24 สภาวะแสดงดังภาพที่ 12 โดยมีขอบเขตในการศึกษาผลของปัจจัยแต่ละตัว ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในช่วงร้อยละ 18-22 โดยน้ำหนัก ศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการบ่มอัลคาไลเซลลูโลสในช่วง 30-95 องศาเซลเซียส ศึกษาผลของปริมาตรคาร์บอนไดซัลไฟด์ในช่วง 25-45 มิลลิลิตร และศึกษาอัตราส่วนปริมาณเกลือโซเดียมซัลเฟต 3 ค่าคือร้อยละ 50 ร้อยละ 66 และร้อยละ 75

ความสามารถในการดูดซึมน้ำมันดิบแสดงในหน่วยกรัมของน้ำมันดิบที่ถูกดูดซึมต่อวัสดุดูดซึม 1 กรัม เมื่อทดสอบความสามารถในการดูดซึมของฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติที่เตรียมจาก 24 สภาวะเทียบกับวัสดุดูดซึมพอลิพรอพิลีน พบว่าพอลิพรอพิลีนมีความสามารถในการดูดซึมน้ำมันดิบได้เท่ากับ 9.64 เท่าของน้ำหนักแห้ง ในขณะที่ฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติได้มีความสามารถในการดูดซึมน้ำมันดิบในช่วงตั้งแต่ 3.50 เท่า ถึง 12 เท่าของน้ำหนักแห้ง โดยฟองน้ำที่สามารถดูดซึมน้ำมันดิบได้มากที่สุดได้แก่ฟองน้ำที่เตรียมจากสภาวะที่ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นร้อยละ 18 โดยน้ำหนัก ใช้อุณหภูมิในการบ่มอัลคาไลเซลลูโลสที่ 95 องศาเซลเซียส ปริมาตรคาร์บอนไดซัลไฟด์ 25 มิลลิลิตร และปริมาณเกลือโซเดียมซัลเฟตร้อยละ 50 (S7)

เมื่อวิเคราะห์ผลของค่าการดูดซึมน้ำมันดิบด้วยโปรแกรมมินิแทบ พบว่าปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซึมน้ำมันดิบของฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติได้แก่ อุณหภูมิที่ใช้ในการบ่มอัลคาไลเซลลูโลสและปริมาตรของคาร์บอนไดซัลไฟด์

เมื่อพิจารณาผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ อุณหภูมิที่ใช้ในการบ่มอัลคาไลน์เซลลูโลส ปริมาตรคาร์บอนไดซัลไฟด์ และอัตราส่วนปริมาณเกลือโซเดียมซัลเฟตที่มีต่อความสามารถในการดูดซึมน้ำมันดิบทีละปัจจัยโดยพิจารณาจากค่าเฉลี่ย พบว่าการเตรียมฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นร้อยละ 18 ให้ค่าการดูดซึมน้ำมันดิบที่ดีกว่าสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นร้อยละ20 การเตรียมฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติด้วยการบ่มอัลคาไลเซลลูโลสที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียสให้ค่าการดูดซึมน้ำมันดิบที่ดีกว่าการบ่มอัลคาไลเซลลูโลสที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส การเตรียมฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติด้วยการเติมปริมาตรคาร์บอนไดซัลไฟด์ 25 มิลลิลิตรให้ค่าการดูดซึมน้ำมันดิบที่ดีกว่าการเติมปริมาตรคาร์บอนไดซัลไฟด์ 45 มิลลิลิตร และการเตรียมฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติด้วยอัตราส่วนปริมาณเกลือโซเดียมซัลเฟตร้อยละ 50 ให้ค่าการดูดซึมน้ำมันดิบที่สูงกว่าการเตรียมด้วยอัตราส่วนปริมาณเกลือโซเดียมซัลเฟตร้อยละ 66 และร้อยละ 75

ในทำนองเดียวกันกับการดูดซึมน้ำมันดิบ ความสามารถในการดูดซึมน้ำทะเลแสดงในหน่วยกรัมของน้ำทะเลที่ถูกดูดซึมต่อวัสดุดูดซึม 1 กรัม จากการทดลองพบว่าฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติที่เตรียมได้สามารถดูดซึมน้ำทะเลได้สูงถึง 28.83 เท่าของน้ำหนักแห้ง โดยเป็นฟองน้ำที่เตรียมจากสภาวะที่ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นร้อยละ 18 โดยน้ำหนัก ใช้อุณหภูมิในการบ่มที่ 95 องศาเซลเซียส ปริมาตรคาร์บอนไดซัลไฟด์ 25 มิลลิลิตร และปริมาณเกลือโซเดียมซัลเฟตร้อยละ 66 (S8)

เมื่อวิเคราะห์ผลของค่าการดูดซึมน้ำทะเลด้วยโปรแกรมมินิแทบ พบว่าทุกปัจจัยที่ศึกษาเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซึมน้ำทะเลของฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติ

จากผลการทดลองดูดซึมของฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติที่เตรียมได้ พบว่าสามารถดูดซึมได้ทั้งน้ำทะเลและน้ำมันดิบ แม้ว่าฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติสามารถดูดซึมน้ำทะเลได้ดีกว่าน้ำมันดิบ แต่เมื่อพิจารณาถึงการประยุกต์นำไปใช้งานเมื่อเกิดน้ำมันรั่วในทะเลซึ่งน้ำมันดิบจะแพร่กระจายเกิดเป็นฟิล์มปกคลุมผิวหน้าน้ำทะเล ฟองน้ำจะสัมผัสกับน้ำมันดิบก่อนที่จะสัมผัสกับน้ำทะเล นั่นหมายความว่าฟองน้ำจะมีโอกาสดูดซึมน้ำมันดิบได้มากกว่า

ในระหว่างการทดสอบการดูดซึมน้ำมันดิบในห้องทดลอง เมื่อใส่ฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติลงในบีกเกอร์ที่บรรจุน้ำมันดิบ ฟองน้ำจะดูดซึมน้ำมันดิบทันทีและจะลอยตัวอยู่ติดกับผิวหน้า

น้ำมันโดยไม่จมลงที่ก้นบีกเกอร์แม้จะนำเข้าเครื่องเขย่าที่ความเร็วรอบ 120 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 30 นาทีก็ตาม ในทางกลับกัน เมื่อใส่ฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติลงในบีกเกอร์ที่บรรจุน้ำทะเล ฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติจะลอยอยู่บนน้ำทะเล เมื่อนำเข้าเครื่องเขย่าที่ความเร็วรอบ 120 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 30 นาที ฟองน้ำจะลอยตัวอยู่ในน้ำทะเลโดยไม่จมลงที่ก้นบีกเกอร์ จากสาเหตุดังกล่าวทำให้ง่ายต่อการเก็บฟองน้ำที่ดูดซึมเพื่อนำมากำจัดเมื่อนำไปประยุกต์ใช้งาน

เนื่องจากวัตถุประสงค์หนึ่งของงานวิจัยนี้ได้แก่การลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติที่เตรียมจากทุกสภาวะจึงไม่มีการเติมสารก่อให้เกิดพันธะเชื่อมโยง (Cross linking Agent) เพื่อทำให้ฟองน้ำคงสภาพ แม้ว่าฟองน้ำที่เตรียมได้จะมีความยืดหยุ่นแต่ก็เกิดการฉีกขาดเมื่อทดลองฉีกด้วยมือ แต่จากการทดลองพบว่าฟองน้ำที่ดูดซึมน้ำมันดิบแล้วจะแข็งกว่าก่อนดูดซึม ไม่เกิดการเปื่อยยุ่ยหรือฉีกขาดในระหว่างการดูดซึมซึ่งจะสะดวกในการเก็บฟองน้ำเพื่อกำจัด

ปัจจัยที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซึมของฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติ

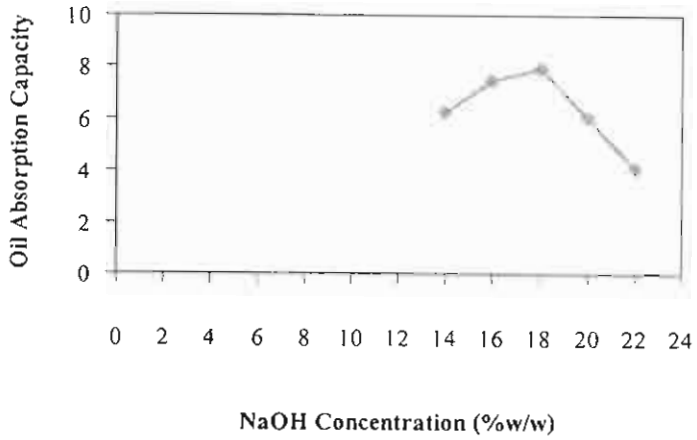
จากการทดลองการดูดซึม พบว่าฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติที่เตรียมได้สามารถดูดซึมได้ทั้งน้ำมันดิบและน้ำทะเล แม้ว่าฟองน้ำสามารถดูดซึมน้ำทะเลได้ดีกว่าน้ำมันดิบ แต่จากเหตุผลที่กล่าวแล้วว่าเมื่อนำไปใช้งาน ฟองน้ำจะสัมผัสกับน้ำมันดิบที่ลอยอยู่บนผิวน้ำทะเลได้ก่อนจึงดูดซึมน้ำมันดิบได้ก่อนดูดซึมน้ำทะเล ในการทดลองส่วนนี้จึงไม่ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซึมน้ำทะเลของฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติ จะศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซึมน้ำมันดิบเท่านั้น

จากผลการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรมมินิแทบแสดงในภาคผนวก ข ได้ทำการศึกษาเพื่อตรวจสอบหาความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทำให้ฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติที่เตรียมได้มีค่าการดูดซึมน้ำมันดิบที่ดีที่สุด โดยทำการทดลองเตรียมฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติที่ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ต่างกัน แต่ใช้อุณหภูมิในการบ่มอัลคาไลเซลลูโลสปริมาตรคาร์บอนไดซัลไฟด์ และอัตราส่วนปริมาณเกลือโซเดียมซัลเฟตเท่ากันแสดงดังตารางที่ 5

ตารางที่ 5 สภาวะที่ใช้ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

รหัส	ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	อุณหภูมิที่ใช้ในการบ่มอัลคาไลเซลลูโลส (องศาเซลเซียส)	ปริมาณคาร์บอนซัลไฟด์ (มิลลิลิตร)	อัตราส่วนปริมาณเกลือโซเดียมซัลเฟต
N1	12	30	25	50
N2	14	30	25	50
N3	16	30	25	50
N4	18	30	25	50
N5	20	30	25	50
N6	22	30	25	50

เมื่อทำการทดลองเตรียมฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นร้อยละ 12 โดยน้ำหนัก ไม่สามารถขึ้นรูปของผสมหนืดเป็นฟองน้ำได้ สำหรับผลการดูดซึมน้ำมันดิบของฟองน้ำที่เตรียมด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นต่างๆ แสดงดังภาพที่ 15 จากภาพพบว่าที่สภาวะเดียวกัน ฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติที่เตรียมด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นร้อยละ 18 โดยน้ำหนักมีความสามารถในการดูดซึมน้ำมันดิบได้ดีที่สุด ความสามารถในการดูดซึมน้ำมันดิบของฟองน้ำจะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 14 ร้อยละ 16 ถึงร้อยละ 18 โดยดูดซึมน้ำมันดิบได้เท่ากับ 6.25 เท่า 7.44 เท่า และ 7.96 เท่าของน้ำหนักแห้งตามลำดับ จากนั้นความสามารถในการดูดซึมของฟองน้ำลดลงเมื่อเตรียมด้วยความเข้มข้นร้อยละ 20 และมีค่าต่ำสุดเมื่อเตรียมด้วยสารละลายเข้มข้นร้อยละ 22 โดยดูดซึมได้ 6.06 เท่า และ 4.13 เท่าของน้ำหนักแห้งตามลำดับ

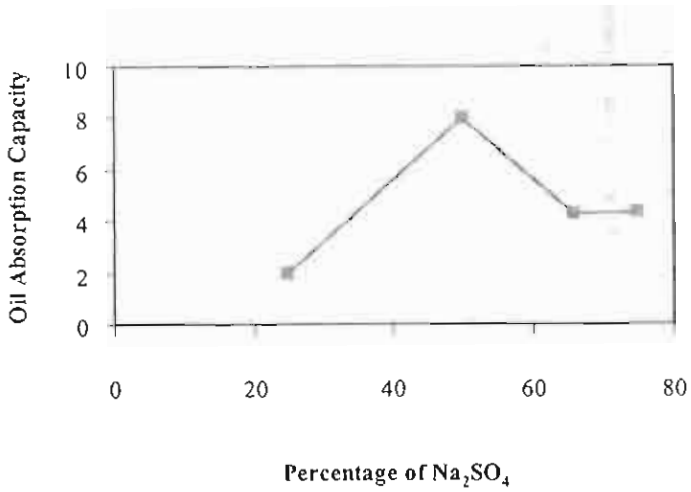


<u>ภาพที่ 15</u> ผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อความสามารถในการดูดซึมน้ำมันดิบของฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติที่เตรียมได้

และเพื่อศึกษาผลของอัตราส่วนปริมาณเกลือโซเดียมซัลเฟต ที่ทำให้ฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติที่เตรียมได้มีค่าการดูดซึมน้ำมันดิบที่ดีที่สุด หลังจากวิเคราะห์ด้วยโปรแกรมมินิแทบ จึงได้ทดลองเตรียมฟองน้ำด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นเท่ากัน ใช้อุณหภูมิเดียวกันในการบ่มอัลคาไลเซลลูโลส และใช้ปริมาตรคาร์บอนไดซัลไฟด์เท่ากัน ต่างกันที่อัตราส่วนปริมาณเกลือโซเดียมซัลเฟต ตารางที่ 6 แสดงสภาวะที่ใช้ทดลองเพื่อศึกษาผลของอัตราส่วนปริมาณเกลือโซเดียมซัลเฟต

<u>ตารางที่ 6</u> สภาวะที่ใช้ศึกษาผลของความเข้มข้นของอัตราส่วนปริมาณเกลือโซเดียมซัลเฟต

รหัส	ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	อุณหภูมิที่ใช้ในการบ่ม (องศาเซลเซียส)	ปริมาณคาร์บอนซัลไฟด์ (มิลลิลิตร)	อัตราส่วนปริมาณเกลือโซเดียมซัลเฟต
NA1	18	30	25	25
NA2	18	30	25	50
NA3	18	30	25	66
NA4	18	30	25	75



<u>ภาพที่ 16</u> ผลของอัตราส่วนปริมาณเกลือโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อความสามารถในการดูดซึมน้ำมันดิบของฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติที่เตรียมได้

ฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติซึ่งเตรียมจากอัตราส่วนปริมาณเกลือโซเดียมซัลเฟตร้อยละ25 มีความสามารถในการดูดซึมต่ำที่สุดโดยดูดซึมได้เพียง 1.98 เท่าของน้ำหนักแห้ง ฟองน้ำที่เตรียมจากอัตราส่วนปริมาณเกลือโซเดียมซัลเฟตร้อยละ66 และร้อยละ75 มีความสามารถในการดูดซึมน้ำมันดิบได้ใกล้เคียงกันคือ 4.25 เท่าและ 4.33 เท่าของน้ำหนักแห้งตามลำดับ ฟองน้ำที่เตรียมด้วยอัตราส่วนปริมาณเกลือโซเดียมซัลเฟตที่ร้อยละ50 มีความสามารถดูดซึมน้ำมันดิบได้ 7.97 เท่าของน้ำหนักแห้ง จึงสามารถสรุปได้ว่าอัตราส่วนปริมาณเกลือโซเดียมซัลเฟตที่ทำให้ฟองน้ำสามารถดูดซึมน้ำมันดิบได้ดีที่สุดคือที่ร้อยละ 50

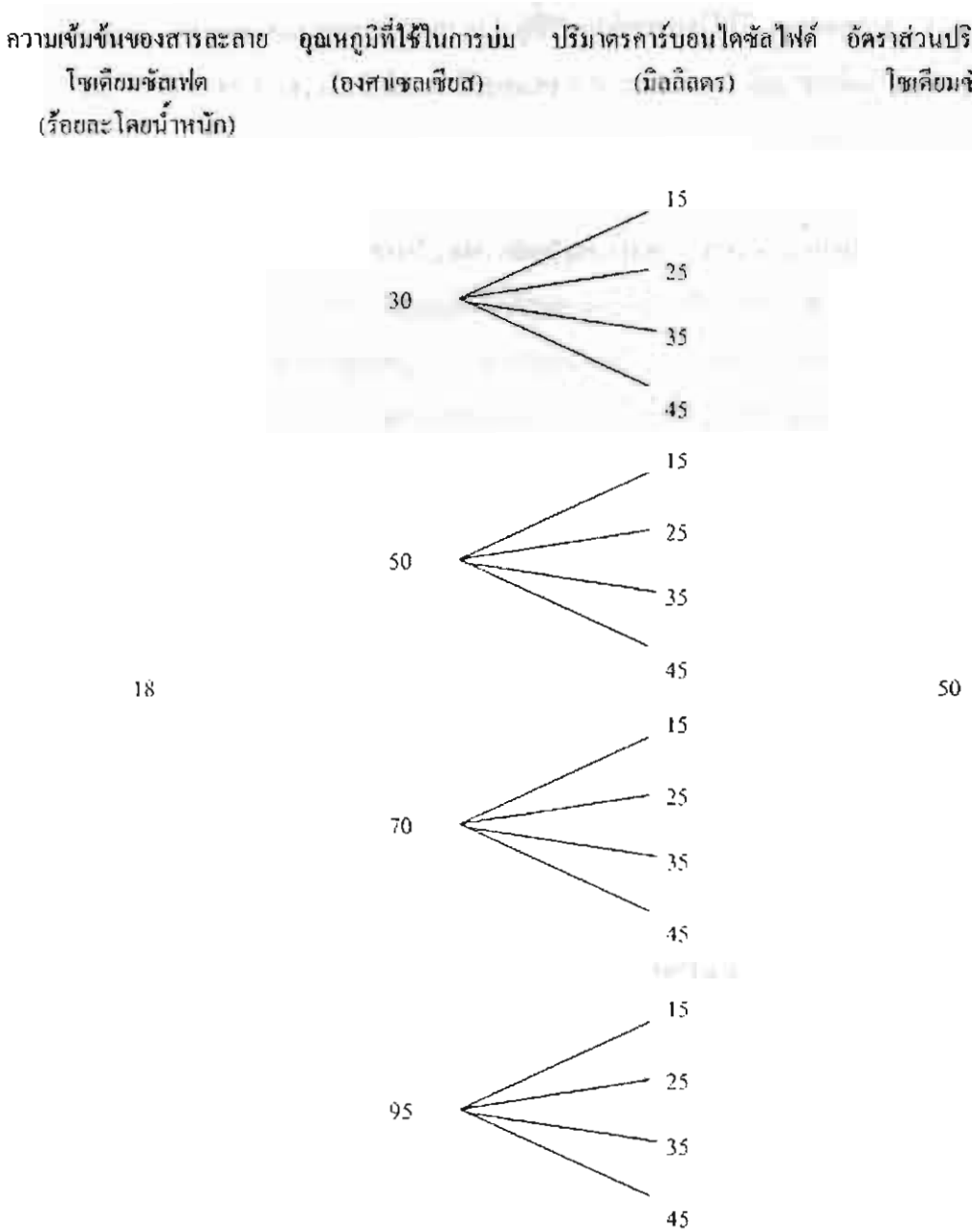
และจากการคัดเลือกปัจจัยที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซึมของฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติโดยใช้การวิเคราะห์ข้อมูลการดูดซึมด้วยโปรแกรมมินิแทบ ทำให้ทราบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการบ่มอัลคาไลเซลลูโลสและปริมาตรคาร์บอนไดซัลไฟด์มีผลต่อการดูดซึมน้ำมันดิบของฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติ จึงได้ทำการทดลองเพื่อศึกษาถึงผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการบ่มอัลคาไลเซลลูโลสและปริมาตรคาร์บอนไดซัลไฟด์ที่มีผลต่อการดูดซึมน้ำมันดิบของฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติ โดยทำการทดลองที่สภาวะต่างๆ แสดงดังภาพที่ 17

เมื่อเตรียมฟองน้ำโดยด้วยคาร์บอนไดซัลไฟด์ 15 มิลลิลิตร ใช้อุณหภูมิในการบ่มอัลคาไลเซลลูโลสที่ 30 เซลเซียส ฟองน้ำที่ได้สามารถดูดซึมน้ำมันดิบได้ดีที่สุด โดยดูดซึมได้ 6.94 เท่าของ

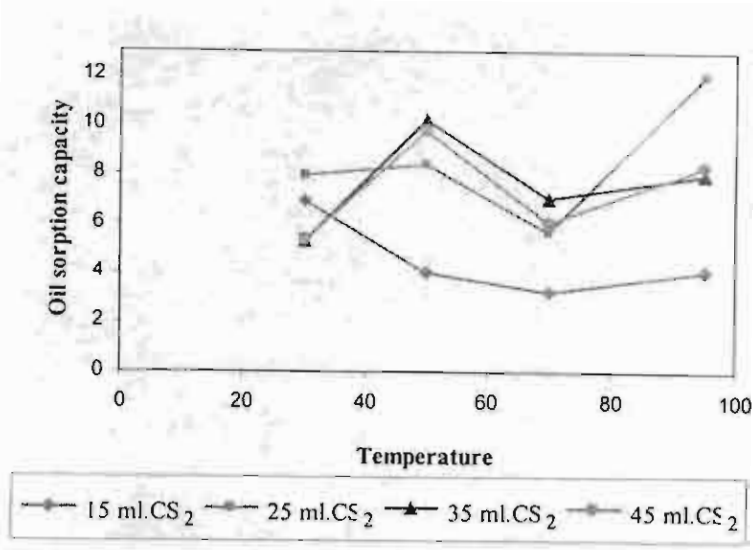
น้ำหนักแห้ง เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการบ่มเพิ่มขึ้น ค่าการดูดซึมจะลดลงโดยค่าการดูดซึมน้ำมันดิบของฟองน้ำที่บ่มที่อุณหภูมิ 50 70 และ 95 องศาเซลเซียส เท่ากับ 4 เท่า 3.24 เท่าและ 4.05 เท่าของน้ำหนักแห้งตามลำดับ

สำหรับฟองน้ำที่เตรียมด้วยคาร์บอนไดซัลไฟด์ปริมาตร 35 มิลลิลิตรและ 45 มิลลิลิตร มีค่าการดูดซึมน้ำมันดิบใกล้เคียงกันในแต่ละอุณหภูมิที่ใช้บ่มอัลคาไลเซลลูโลส โดยดูดซึมน้ำมันดิบได้น้อยเมื่อบ่มที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ประมาณ 5.3 เท่าของน้ำหนักแห้ง เมื่อบ่มที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ค่าการดูดซึมเพิ่มขึ้นเป็น 10.2 เท่าและ 9.8 เท่าของน้ำหนักแห้งตามลำดับ เมื่อบ่มที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ค่าการดูดซึมจะลดลง และเพิ่มขึ้นอีกเมื่อบ่มที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส

เมื่อเตรียมฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติด้วยคาร์บอนไดซัลไฟด์ปริมาตร 25 มิลลิลิตร พบว่าการบ่มอัลคาไลเซลลูโลสที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส และ 50 องศาเซลเซียส ฟองน้ำที่ได้มีค่าการดูดซึมน้ำมันดิบใกล้เคียงกัน ประมาณ 8 เท่าของน้ำหนักแห้ง เมื่อบ่มที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสทำให้ค่าการดูดซึมน้ำมันดิบของฟองน้ำลดลงเหลือเพียง 5.7 เท่าของน้ำหนักแห้ง แต่เมื่อบ่มที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียสฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติที่เตรียมด้วยคาร์บอนไดซัลไฟด์ปริมาตร 25 มิลลิลิตรมีค่าการดูดซึมน้ำมันดิบสูงที่สุด ประมาณ 12 เท่าของน้ำหนักแห้ง เมื่อใช้อุณหภูมิในการบ่มสูงขึ้นอาจส่งผลให้ค่าการดูดซึมน้ำมันดิบของฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติที่เตรียมด้วยคาร์บอนไดซัลไฟด์ปริมาตร 25 มิลลิลิตรมีค่าการดูดซึมน้ำมันดิบสูงขึ้น แต่เนื่องด้วยขีดจำกัดของเครื่องมือ จึงทำการทดสอบได้ที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียสเท่านั้น

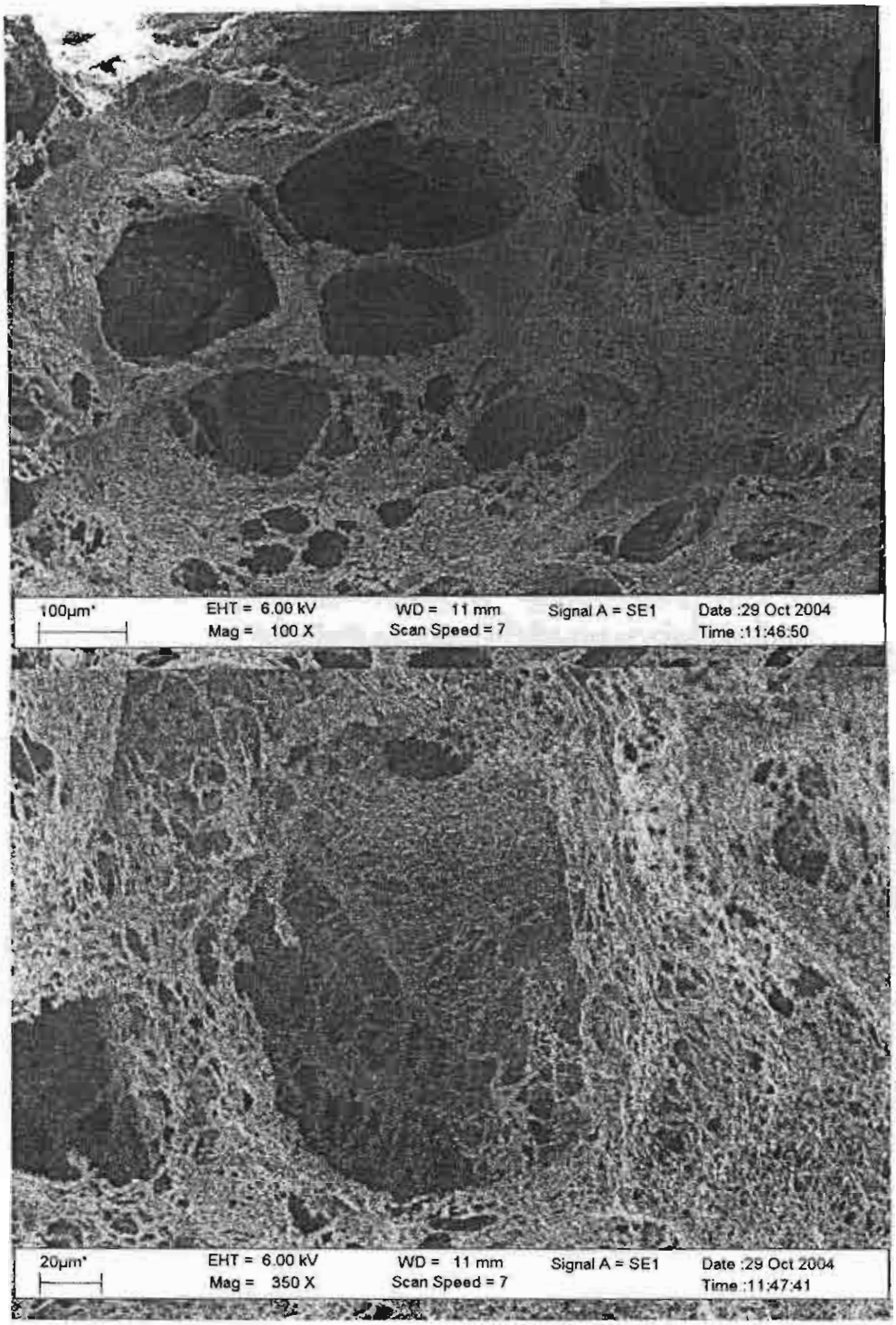


ภาพที่ 17 สภาวะการทดลองเพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการบ่มและปริมาตรคาร์บอนไดซัลไฟด์



ภาพที่ 18 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการบ่มและปริมาตรคาร์บอนไดซัลไฟด์ต่อความสามารถในการดูดซึมน้ำมันดิบของฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติที่เตรียมได้

จากที่กล่าวมาแล้ว สรุปได้ว่าฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติที่มีความสามารถในการดูดซึมน้ำมันดิบดีที่สุด เตรียมได้จากสภาวะที่ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นร้อยละ 18 โดยน้ำหนัก บ่มอัลคาไลเซลลูโลสที่ 95 องศาเซลเซียส ใช้คาร์บอนไดซัลไฟด์ 25 มิลลิลิตร และอัตราส่วนปริมาณเกลือโซเดียมซัลเฟตร้อยละ 50 เมื่อนำฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติดังกล่าวมาทดสอบหาค่าความหนาแน่นโดยใช้พิกคาโนมิเตอร์ (pyccanometer) พบว่าฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติที่เตรียมจากสภาวะดังกล่าวมีความหนาแน่นเท่ากับ 0.0630 กิโลกรัมต่อลิตร และเมื่อนำฟองน้ำไปศึกษาลักษณะรูพรุนโดยใช้เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) แสดงได้ดังภาพที่ 19



ภาพที่ 19 ลักษณะรูพรุนของฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติที่เตรียมได้

จากภาพพบว่ารูพรุนที่ได้มีทั้งขนาดใหญ่และเล็ก ซึ่งเกิดจากในขั้นตอนการรีเจนเนอเรตเซลลูโลสเพื่อขึ้นรูป การเกิดปฏิกิริยาระหว่างของผสมหนืดกับกรดซัลฟิวริกเป็นรีเจนเนอเรต

เซลลูโลสมีเกลือโซเดียมซัลเฟตเกิดขึ้น โดยเกลือที่เกิดขึ้นนี้มีขนาดเล็กแทรกอยู่ในฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติ เมื่อล้างฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติด้วยน้ำสะอาด เกลือโซเดียมซัลเฟตซึ่งมีขนาดเล็กก็จะละลายน้ำก่อให้เกิดรูพรุน ในทำนองเดียวกัน ก่อนการขึ้นรูปของผสมหนืดเป็นฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติ ได้ทำการเติมเกลือโซเดียมซัลเฟตเพื่อเพิ่มรูพรุน เกลือที่เติมลงไปนี้มีขนาดใหญ่กว่าเกลือที่เกิดจากการทำปฏิกิริยา เมื่อขึ้นรูปของผสมหนืดเป็นฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติ เกลือที่เติมลงไปนี้ยังคงแทรกตัวอยู่ในฟองน้ำ และเมื่อล้างฟองน้ำด้วยน้ำสะอาด เกลือก็จะละลายและทิ้งรูพรุนขนาดใหญ่ที่ฟองน้ำเส้นใยธรรมชาติ

National Renewable Energy Laboratory. Available Source: http://www.nrel.gov/biomass/photos.html, December 1, 2002.

Powell, E. 1997. Shrimp Hatchery Tour. Thailand.

Van Oudenhaven, J.A.C.M. 1983. Characteristics of Petroleum and the Behaviour at sea. Report no. 8/83 The Hagae : CONCAWE.

สัญญาเลขที่ RTA4580007
โครงการ: เทคโนโลยีอนุภาคและกระบวนการวัสดุ
สรุปรายงานฉบับสมบูรณ์

ชื่อหัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน
รศ.ดร. วิโรจน์ บุญอำนวยวิทยา

รายงานในช่วงตั้งแต่วันที่ 1 สิงหาคม 2545 ถึงวันที่ 31 กรกฎาคม 2548

1. กิจกรรมที่ได้ดำเนินการ
   1.1 ศึกษาวิธีการผลิตถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ
   1.2 ศึกษาสมบัติการดูดซับไอระเหยโทลูอีนด้วยถ่านกัมมันต์ที่สกัดได้ภายใต้สภาวะความชื้น

2. ผลงาน

   2.1 ผลงานตีพิมพ์ในวาสารนานาชาติ/หนังสือ/สิทธิบัตร

   V. Boonamnuayvitaya, C. Chaiya, W. Tanthapanichakoon, S. Jarudilokkul, and. REMOVAL OF HEAVY METALS BY ADSORBENT PREPARED FROM PYROLYZED COFFEE RESIDUES AND CLAY. Separation and Purification Technology. 35:11-22, 2004.

   Virote Boonamnuayvitaya, Chaiyan Chaiya and Wiwut Tanthapanichakoon. The Preparation and Characterization of Activated Carbon from Coffee Residue. Journal of Chemical Engineering of Japan. 37: 1504-1512, 2004.

   Virote Boonamnuayvitaya, Srisuda Sae-ung and Wiwut Tanthapanichakoon. Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde. Separation and Purification Technology, 42: 159-168, 2005.

   2.2 ความก้าวหน้าในการสร้างทีมวิจัย

   ผลิตนักศึกษาระดับปริญญาเอก 1 คน ปริญญาโท 1 คน

3 ความเห็นของผู้วิจัย

การได้เป็นนักวิจัยในโครงการเมธีวิจัยอาวุโส สกว. – ศ.ดร.วิวัฒน์ ตัณฑะพานิชกุล ช่วยทำให้มองเห็นภาพฉายของงานวิจัยทางด้านที่ตัวเองมีส่วนเกี่ยวข้องได้ชัดเจน เกิดวิสัยทัศน์ในการทำวิจัย นอกจากนั้น ยังได้รับคำชี้แนะด้านต่างๆ ในการทำวิจัย ซึ่งก่อให้เกิดประโยชน์ต่อนักวิจัยและนักศึกษาในทีมงานเป็นอย่างยิ่ง

4 เอกสารแนบ (ถ้ามี)

สำเนาเอกสารในข้อ 2.1 ผลงานตีพิมพ์ในวาสารนานาชาติ

ลงนาม.....

(.....)

หัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน

สัญญาเลขที่ RTA4580007

โครงการ: เทคโนโลยีอนุภาคและกระบวนการวัสดุ

สรุปรายงานฉบับสมบูรณ์

ชื่อหัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน

รศ.ดร. วิโรจน์ บุญอำนวยวิทยา

รายงานในช่วงตั้งแต่วันที่ 1 สิงหาคม 2545 ถึงวันที่ 31 กรกฎาคม 2548

1. กิจกรรมที่ได้ดำเนินการ

   1.1 ศึกษาวิธีการผลิตถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ

   1.2 ศึกษาสมบัติการดูดซับไอระเหยโทลูอีนด้วยถ่านกัมมันต์ที่สกัดได้ภายใต้สภาวะความชื้น

2. ผลงาน

   2.1 ผลงานตีพิมพ์ในวาสารนานาชาติ/หนังสือ/สิทธิบัตร

   V. Boonamnuayvitaya, C. Chaiya, W. Tanthapanichakoon, S. Jarudilokkul, and. REMOVAL OF HEAVY METALS BY ADSORBENT PREPARED FROM PYROLYZED COFFEE RESIDUES AND CLAY. Separation and Purification Technology. 35:11-22, 2004. (ตามเอกสารแนบ 6.2.10)

   Virote Boonamnuayvitaya, Chaiyan Chaiya and Wiwut Tanthapanichakoon. The Preparation and Characterization of Activated Carbon from Coffee Residue. Journal of Chemical Engineering of Japan. 37: 1504-1512, 2004.

   Virote Boonamnuayvitaya, Srisuda Sae-ung and Wiwut Tanthapanichakoon. Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde. Separation and Purification Technology, 42: 159-168, 2005. (ตามเอกสารแนบ 6.2.19)

   2.2 ความก้าวหน้าในการสร้างทีมวิจัย

   ผลิตนักศึกษาระดับปริญญาเอก 1 คน ปริญญาโท 1 คน

3 ความเห็นของผู้วิจัย

การได้เป็นนักวิจัยในโครงการเมธีวิจัยอาวุโส สกว. – ศ.ดร.วิวัฒน์ ตัณฑะพานิชกุล ช่วยทำให้มองเห็นภาพฉายของงานวิจัยทางด้านที่ตัวเองมีส่วนเกี่ยวข้องได้ชัดเจน เกิดวิสัยทัศน์ในการทำวิจัย นอกจากนั้น ยังได้รับคำชี้แนะด้านต่างๆ ในการทำวิจัย ซึ่งก่อให้เกิดประโยชน์ต่อนักวิจัยและนักศึกษาในทีมงานเป็นอย่างยิ่ง

4 เอกสารแนบ (ถ้ามี)

สำเนาเอกสารในข้อ 2.1 ผลงานตีพิมพ์ในวาสารนานาชาติ

ลงนาม.....

(.....)

หัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน

The Preparation and Characterization of Activated Carbon from Coffee Residue

Virote BOONAMNUAYVITAYA[1], Chaiyan CHAIYA[2]
and Wiwut TANTHAPANICHAKOON[3]
[1]*Department of Chemical Engineering, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Pracha-Utit Road, Bangmod, Bangkok, 10140, Thailand*
[2]*The Joint Graduate School of Energy and Environment Technology, KMUTT, Pracha-Utit Road, Bangmod, Bangkok, 10140, Thailand*
[3]*Department of Chemical Engineering, Chulalongkorn University, 254 Phyathai Road Pathumwan, Bangkok 10330, Thailand*

Reprinted from
JOURNAL OF
CHEMICAL ENGINEERING
OF
JAPAN
Vol. 37, No. 12 (2004)
Pages 1504–1512

Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 37, No. 12, pp. 1504–1512, 2004

The Preparation and Characterization of Activated Carbon from Coffee Residue

Virote BOONAMNUAYVITAYA[1], Chaiyan CHAIYA[2] and Wiwut TANTHAPANICHAKOON[3]

[1]*Department of Chemical Engineering, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Pracha-Utit Road, Bangmod, Bangkok, 10140, Thailand*

[2]*The Joint Graduate School of Energy and Environment Technology, KMUTT, Pracha-Utit Road, Bangmod, Bangkok, 10140, Thailand*

[3]*Department of Chemical Engineering, Chulalongkorn University, 254 Phyathai Road Patumwan, Bangkok 10330, Thailand*

Keywords: Activated Carbon, Coffee Residue, Adsorption, BET Surface Area, Functional Groups

Coffee residues from instant coffee plants were used to produce mesoporous activated carbon. A series of carbonization and activation conditions were examined to elucidate the effect of each condition. The specific surface area, mesopore and total pore volumes were evaluated by nitrogen adsorption at 77 K, and the surface chemistry was characterized by FTIR. The activated carbon derived in the conditions of a $ZnCl_2$/coffee weight ratio of 3, an activation temperature of 600°C and a CO_2 activation time of 4 h (R30T600H4) yielded a surface area of 900 m^2/g, a total pore volume of 1.01 cm^3/g with a mesopore content of 92%. The FTIR results demonstrated that the C–H group was the main functional group on the surface of coffee-derived activated carbon. The adsorptive capacities of R30T600H4 compared with a commercial activated carbon CAL for phenol, methylene blue and erythrosine red. We found that for small molecules such as phenol and methylene blue the adsorption capacity of R30T600H4 was lower than that of CAL, whereas, for larger molecules such as erythrosine red R30T600H4 was higher. The mesoporous structure and the surface chemistry of coffee-derived activated carbon associated in the adsorption were discussed.

Introduction

Activated carbon has been widely used as adsorbents, catalysis and catalyst supports in a variety of industrial and environmental application such as removing hazardous compounds from industrial waste gases or waste water (Nagano *et al.*, 2000; Guo and Lua, 2000). The matching of the pore size in adsorbent with the molecules of adsorbate is a critical point for effective adsorption operation. In general, pore size distribution of the activated carbon ranges widely. According to the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) (Bansal, 1998), the pores of a porous material are classified into three groups: macropores (diameter > 50 nm), mesopores (2 < diameter < 50 nm) and micropores (diameter < 2 nm). Conventional activated carbons with micro-pores are used for the adsorption of gases and vapors, while the existence of mesopores enhances the adsorption capacity of large adsorbates (Tamon *et al.*, 1999; Hsieh and Teng, 2000).

Received on May 31, 2004. Correspondence concerning this article should be addressed to V. Boonamnuayvitaya (E-mail address: virote.boo@kmutt.ac.th).

Almost any carbonaceous material can be converted into activated carbon. Conventionally, activated carbon is produced from wood, peat and coal. Wastes of agricultural origin, i.e. coconut shells (Hu and Srinivasan, 1999), palm oil shells (Hussein *et al.*, 1996; Vitidsan *et al.*, 1999), sugar cane and rice husks, have been widely investigated. Activated carbon derived from waste coffee beans have recently reported. Evans *et al.* (1999) used KOH to activate coffee grounds and obtained the high surface area around 2030 m^2/g. Nakagawa *et al.* (2001) converted waste coffee beans into activated carbon by using steam and several types of metal salts. They attained surface area over 1000 m^2/g and pore volume 0.50 cm^3/g. Baquero *et al.* (2003) activated the coffee bean husks by using phosphoric acid. They attained a surface area as large as 1,400 m^2/g and a pore volume of 1.25 cm^3/g. Coffee residues are solid wastes discarded from the extraction process of instant coffee manufacturing. In Thailand, annually 21,000 tons of these wastes are currently disposed of by burning as fuel or mixed as fertilizer.

Production of activated carbons involves two steps: the carbonization of raw carbonaceous materials in an inert atmosphere and the activation of carbonized carbon. Activation can be carried out by

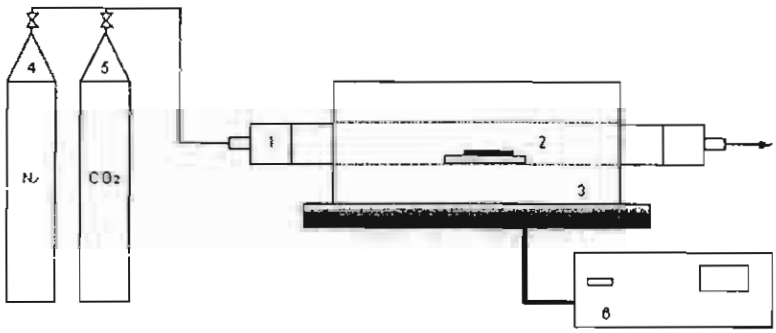


Fig. 1 A scheme of experimental set-up of physicochemical activation for the production of activated carbon: 1, stainless steel cylindrical tube; 2, ceramic crucible for sample loading; 3, tube furnace; 4, N_2-cylinder; 5, CO_2-cylinder; 6, temperature controller

physical (hydro-thermal) or chemical means. In physical activation process, generally the precursors are activated with high temperature steam (H_2O) or CO_2 in the range of 800–1100°C (Toles *et al.*, 1998) while chemical activation processes, or acidic reagents ($ZnCl_2$, H_3PO_4, HCl, H_2SO_4, etc.) (Philip and Girgis, 1996) and the precursors are mixed with basic reagents (KOH, NaOH, etc.) (Evans, 1999; Guo and Lua, 2000) and activated in the temperature ranging from 300 to 800°C. The purpose of activation is to enlarge diameters of fine pores and derive new pores after the carbonization step. However, the carbonization and activation steps can be accomplished in a single step by carrying out thermal decomposition of raw material impregnated with chemical agents. Zhonghua and coworkers (Hu *et al.*, 2001) carbonized coconut shell impregnated with $ZnCl_2$ at nitrogen atmosphere and activated with CO_2, respectively. They found that CO_2 enlarged fine pore and mesoporous content of activated carbon from coconut and palm seed were 71% and 94%, respectively. However, based on our knowledge, the application of coffee residues, as activated carbons by $ZnCl_2$ and CO_2 has never been reported.

In this work, we aim to produce mesoporous activated carbons from coffee residues. Coffee residues are impregnated with $ZnCl_2$ and carbonized under the nitrogen conditions and activated with CO_2 respectively. The surface area and pore volume of the derived activated is evaluated by nitrogen adsorption at 77 K, and the chemical functional groups on the surface is characterized by FTIR. The adsorptive capacities of coffee-derived activated carbon are compared with that of commercial activated carbon (CAL) for adsorbates of different molecular sizes, i.e. phenol (molecular size ≈ 1.0 nm), methylene blue (molecular size ≈ 1.5 nm) and erythrosine red (≈1.9 nm). The mesoporous structure and the surface chemistry of coffee-derived activated carbon are discussed.

1. Experimental

1.1 Raw materials and pretreatment

Coffee residues produced from an instant coffee manufacturing process (Quality Coffee Product (Nestle) Company) were used as raw materials for the preparation of activated carbon in the present study. The coffee residues as received contained 45 wt% moisture. We washed the residues with tap water, which was sun-dried for 2 days and stored in a desiccator. The approximation analysis according to ASTM 3172-89, demonstrates that the coffee residues contain 13.27 wt% fixed carbon, 82.81 wt% volatile, 0.41 wt% ash and 3.51 wt% moisture. Zinc chloride of purity higher than 98% was purchased from Ajax. Nitrogen of 99.99% purity by volume and carbon dioxide of 99.80% purity were obtained from TIG (Thailand). Phenol, methylene blue and erythrosine red were purchased from Merck. All chemicals were used without further purification. The commercial activated carbon, CAL (Calgon Co., Ltd.) which made from bituminous coal (Ariyadejwanich *et al.*, 2003) was used in this study. The specification of CAL is as follows: surface area, 956 m^2/g; iodine number, 746; particle size, under 70 mesh.

1.2 Preparation of activated carbon

Coffee residue was dried in an oven at 110°C for 24 h prior to all experiments. $ZnCl_2$ in the form of powder and some water were added to the coffee residues to provide the weight ratios of $ZnCl_2$ to coffee residue (R) of 2.5, 3, and 3.5. The mixtures were dried in an oven overnight at 110°C for 48 h and then carbonized in a tube furnace (CTF12/65/550, Carbolite) under a nitrogen flow of 0.12 dm^3/min as shown in **Figure 1**. The temperature was ramped at 10°C/min up to a preset temperature (600, 700 or 800°C). Nitrogen was replaced by CO_2 when the temperature reached the preset temperature and the activation was continued for 2 or 4 h. After activation, the activated products were cooled to room temperature and washed with deionized

Table 1 Sample identification

Sample identification	Weight ratio of $ZnCl_2$ to coffee residue (R)	CO_2 activation	
		Temperature [°C]	Time [h]
R25T600H2	2.5	600	2
R30T600H2	3	600	2
R35T600H2	3.5	600	2
R25T600H3	2.5	600	3
R25T600H4	2.5	600	4
R30T600H4	3:1	600	4
R30T700H4	3:1	700	4
R30T800H4	3:1	800	4

water to remove remaining $ZnCl_2$. Subsequently, the samples were transferred to a beaker containing a 250-cm^3 solution of 0.1 M HCl, stirred for 1 h, and washed with hot deionized water until the washed solution was free of zinc cations or water pH was neutral (≈6.5–7.5). The samples were dried in an oven at 110°C for 24 h and weighed. The sample identification with preparing conditions were designated as shown in **Table 1**, for example, R25T600H2 means coffee residue impregnated with $ZnCl_2$ at R 2.5, activated with CO_2 at 600°C for 2 h. Coffee residue that was not activated by $ZnCl_2$ is designated as "coffee carbon". It was prepared by carbonizing dried coffee residue in a tube furnace (CTF12/65/550, Carbolite) under a nitrogen condition at 600°C for 4 h.

1.3 N_2 adsorption-desorption (BET)

The N_2 adsorption-desorption isotherms of the coffee-derived activated carbons were measured using an automatic adsorption instrument (Gas Sorption Analyzer model Nova-1200, Quantachrome Corp.) in order to determine the mesoporous area, microporous area, pore volume and pore size distribution. Prior to analysis, the samples were outgassed at 250°C under nitrogen flow for 2 h. The N_2 adsorption-desorption data were recorded at the liquid nitrogen temperature of 77 K. All surface areas were calculated from the nitrogen adsorption isotherms by assuming the area of a nitrogen molecule to be 0.162 nm^2. In addition, the microporous volume and mesoporous surface area were calculated by a t-plot method (Hu *et al.*, 2001).

1.4 Residual zinc content analysis

Some $ZnCl_2$ after the activation process remained on the surface of coffee derived activated carbon was washed out as stated in the step of activated carbon preparation. However, there exists some residual Zn content in the pores of coffee-derived activated carbon. To study the effect of $ZnCl_2$ dose on the activation and texture characteristics we have to quantitatively analyze these residual zinc content. The sample of coffee-derived activated carbon 0.5 g was put into a ceramic crucible and burnt in a muffle furnace at 600°C for 1 h. The samples were cooled to room temperature. After cooling, the ashes were transferred into a 500-cm^3 Erlenmeyer flask with 15 cm^3 of 6 M HCl and 5 cm^3 of 7 M HNO_3. The mixtures were then put on a hot plate for 2 h. Any insoluble residue was removed by vacuum filter. The solutions were then diluted in volume to 50 cm^3. The residual zinc content was analyzed by the conventional AAS (Atomic absorption spectrometer) method in an air-acetylene flame.

1.5 Thermo gravimetric analysis (TGA)

Five samples, i.e. raw coffee residue dried at 110°C, coffee residue impregnated with $ZnCl_2$ at three weight ratios (R 2.5, 3 and 3.5) and pure $ZnCl_2$ were subjected to thermo-gravimetric experiments carried out with a thermo-gravimetric analyzer (TGA-50, Shimadzu Corp.). The weight loss was recorded in the range of 30–800°C at a ramping rate of 10°C/min under flowing nitrogen and held at 800°C for 10 min.

1.6 Fourier transforms infrared (FTIR) spectra

Each sample was mixed with KBr (analytical grade IR) in order to prepare a 0.5% (w/w) dispersion sample in KBr. Infrared spectra of the samples were determined using an FTIR spectrometer (FTS 175, Bio-Rad Laboratories, Inc.) and automatically corrected for an air background. For each run, 32 scans were taken at a resolution of 4 cm^{-1}. During the scans, the FTIR chamber was continuously purged with a flow of nitrogen to remove moisture.

1.7 Adsorption of phenol, methylene blue and erythrosine red

Adsorption is an effective method for assessment of adsorptive capacity. Phenol (molecular size ≈ 1.0 nm), methylene blue (≈1.5 nm) and erythrosine red (≈1.9 nm) (Hu *et al.*, 2001) were chosen as adsorbates to test the adsorptive capability of the coffee-derived activated carbons. Adsorption experiments were carried out using batch equilibrium techniques. Initial concentrations of phenol, methylene blue and erythrosine red were prepared in the range of 50–1200 mg/dm^3. A series of 0.5 g carbon samples in 100 cm^3 solutions in 250-cm^3 Erlenmeyer flasks were sealed and shaken at room temperature until equilibrium was obtained (around 1 h). Then the adsorbents were removed by filtration. The concentrations of the adsorbate in the

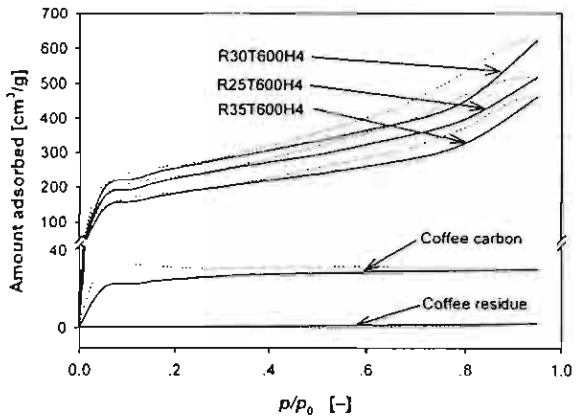


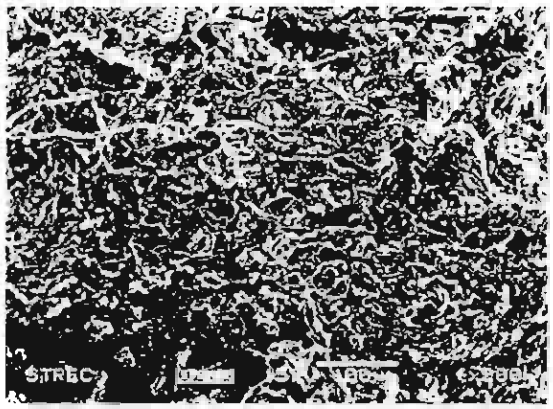
Fig. 2 The nitrogen adsorption-desorption isotherms of coffee residue, coffee carbon, and CAL and coffee residue-derived activated carbons of R25T600H4, R30T600H4 and R35T600H4. The solid and dotted lines represent adsorption and desorption respectively

solution were determined by a UV/visible spectrophotometer (ultraspec LKB 4050, Biochrom) at a wave length of 285 nm for phenol, 525 nm for methylene blue and 610 nm for erythrosine red. Calibration curves were used to calculate the concentrations of adsorbate in the equilibrated solutions. For comparison, the same experiments were also carried out with a commercial activated carbon (CAL).

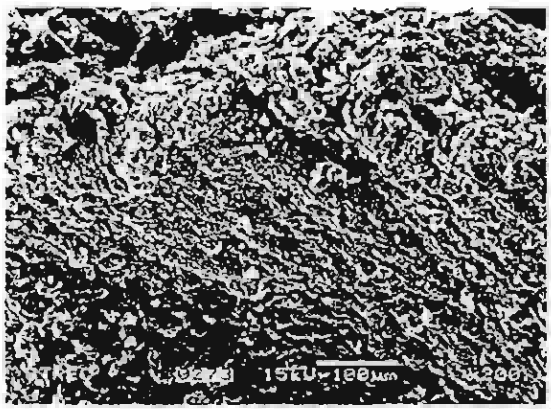
2. Results and Discussion

2.1 Nitrogen isotherm

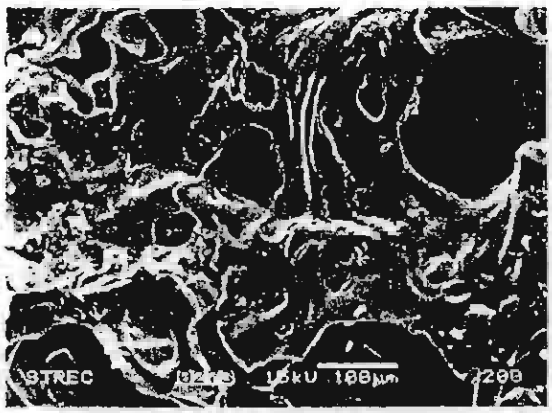
Figure 2 shows the nitrogen adsorption isotherms obtained at 77 K on R25T600H4, R30T600H4, R35T600H4, virgin coffee residue, coffee carbon and commercial activated carbon (CAL). The isotherms of coffee residue, coffee carbon exhibit a type I isotherm of BDDT classification (Bruch, 1997), characterized by a plateau which is nearly or quite horizontal and which may cut the $p/p_0 = 1$ axis sharply. In the case of coffee residue the isotherm exhibits no hysteresis at all, while that of coffee carbon exhibits a hysteresis persisting to the lowest pressure. However, the isotherms of the coffee-derived activated carbons prepared with $ZnCl_2$ (R25T600H4, R30T600H4, R35T600H4) exhibit type IV adsorption isotherms characterized by hysteresis loops where the amount adsorbed are always greater at any given relative pressure along the "desorption branch" (dot line) than along the "adsorption branch" (solid line). These isotherms are attributed to the physical adsorption of gases by mesoporous materials and the initial pores are widened to mesoporous range (Benkhedda *et al.*, 2000; Chiang *et al.*, 2001).



(a)



(b)



(c)

Fig. 3 SEM of coffee residue before carbonization (a), after carbonization as coffee carbon (b) and after activation as R30T600H4 (c)

The morphology of coffee residue, coffee carbon and R30T600H4 are shown in **Figure 3**. These samples were observed by a scanning electron microscopy

Table 2 Surface areas and pore volumes of coffee-derived activated carbons and CAL (commercial activated carbons)

Samples	V_T [cm³/g]	V_{me} [cm³/g]	V_{mi} [cm³/g]	S_T [m²/g]	S_{me} [m²/g]	S_{mi} [m²/g]	% V_{me}/V_T	D [nm]	Residual Zn content [%]	Burn-off [%]
R25T600H4	0.80	0.69	0.11	761	479	282	87	4.2	0.80	63.78
R30T600H4	1.01	0.93	0.08	913	629	284	92	4.4	1.76	72.00
R35T600H4	0.72	0.66	0.05	613	442	171	92	4.7	10.67	50.28
R30T600H2	0.93	0.83	0.10	842	558	283	89	4.4	5.25	65.18
R30T600H3	0.96	0.87	0.10	858	582	276	90	4.5	3.38	67.40
R30T600H4	1.01	0.93	0.08	913	629	284	92	4.4	1.76	72.00
R30T600H4	1.01	0.93	0.08	913	629	284	92	4.4	1.76	72.00
R30T700H4	0.42	0.36	0.06	403	240	162	85	4.2	11.33	70.10
R30T800H4	0.18	0.18	0.00	141	119	22	100	5.2	12.32	65.20
CAL	0.63	0.24	0.39	956	740	216	38	2.4	—	—

(SEM, JSM-5800LV) at 15 kV. Coffee residue is non-porous material and has low surface area as analyzed by BET. While in the cases of coffee carbon and carbonized coffee residue, the surface is changed to a graphite structure. Patrick (1995) reported that the graphite structure consists of parallel layers of condensed regular hexagonal rings spaced by 0.34 nm. However after the activation process of R30T600H4, the surface structure is created for the new pores and enlarged fine pores that contribute to the increment of surface area.

2.2 BET analysis

Surface area, pore volume and burn-off percentage of coffee-derived activated carbons derived from BET measurements are tabulated in **Table 2**. Mesoporous surface area (S_{me}) was calculated by a t-plot method (Hu *et al.*, 2001). The microporous surface area (S_{mi}) was obtained by subtracting mesoporous surface area from corresponding total surface area.

With increasing R from 2.5 to 3.0 as shown in the samples R25T600H4 and R30T600H4, total surface area (S_T), total pore volume (V_T) and burn-off percentage increase. However, when R is beyond 3.0 as in R35T600H4, the values of S_T, V_T and burn-off percentage decrease significantly. Taking the residual Zn content into consideration we found that the residual zinc increased with the initial zinc dose. The residual Zn is ascribed to the excess $ZnCl_2$ dose. In particular, in the sample of R 3.5, the residual Zn is considered to plug pores and sequentially decreases the surface area and pore volume. As a result, the burn-off percentage of R35T600H4 dropped to 50.28%.

From the viewpoint of CO_2-activation times found in R30T600H2, R30T600H3 and R30T600H4, total surface area, total pore volume and burn-off percentage increase with increasing CO_2-activation times. These results demonstrate that activation time affects the conversion of $ZnCl_2$ in the carbon structure. The decrement of residual zinc content supports this evidence.

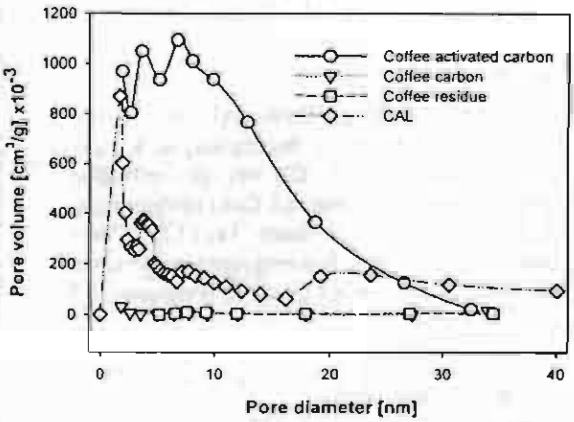


Fig. 4 Pore size distribution of the tested samples

From the viewpoint of temperature as shown in R30T600H4, R30T700H4 and R30T800H4, we found total surface area, pore volume and burn-off percentage decreased with increasing activation temperature. The residual zinc content consequently increased either. This may be ascribed to the boiling point of $ZnCl_2$ at 570°C as shown in the TG and DTG results (see Figure 6) and that at the activation temperature around 700°C and 800°C, $ZnCl_2$ evaporates and the vapor may diffuse deeply into the pore structure of coffee carbon than at temperature of 600°C. Thus, these zinc may obstruct the pore creation and block the adsorption sites. The burn-off percentages that decrease with increasing temperature supports the above discussion.

The pore size distributions of coffee residue, coffee carbon, CAL and coffee residue activated carbon of R30T600H4 were measured as shown in **Figure 4**. The average pore diameters were automatically calculated by the software equipped with a gas sorption analyzer (model Nova-1200, Quantachrome

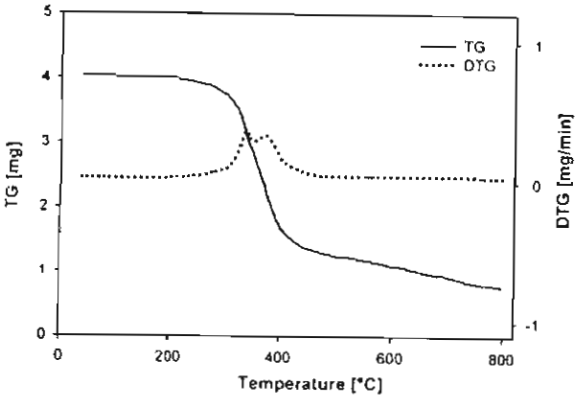


Fig. 5 TG and DTG results of coffee residue

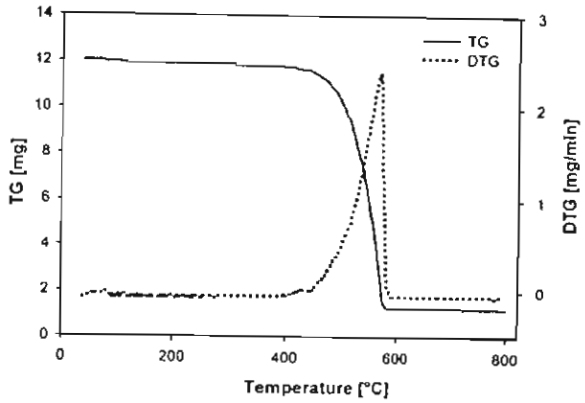


Fig. 6 TG and DTG results of $ZnCl_2$

Corp.). R30T600H4 predominance of 4.4-nm-diameter pores indicates that R30T600H4 is a mesoporous carbon. Since CAL's maximum pore volume is predominant at a pore diameter of 2.4 nm, we consider that CAL falls in the range between microporous and mesoporous carbon. It should be noticed that the average pore diameter of coffee residue is 4.1 nm and pore volume is as low as around 3.90×10^{-3} cm^3/g. Coffee carbon is microporous since the average pore diameter is around 1.8 nm.

2.3 Thermo gravimetric analysis (TGA)

$ZnCl_2$ is a dehydrating agent, which may alter the carbonization behavior of carbonaceous materials. This may be explained that the presence of $ZnCl_2$ alters the course of reaction in the carbonization so that less of the objectionable tarry products are formed. Zinc chloride causes hydrogen and oxygen atoms in the source materials to be stripped away as water rather than as hydrocarbons or as oxygenated organic compounds. Therefore, the carbon yield is much higher than that from physical activation (Hu *et al.*, 2001).

In this study, TGA was used to monitor the course of carbonization. **Figures 5–7** shows the weight loss (TG) (solid lines) and DTG curves (dotted lines) of three samples: coffee residue, pure $ZnCl_2$, and R25T600H4.

Figure 5 shows thermal decomposition behavior of coffee residue: the first range from 50 to 257°C presents a little weight loss due to the moisture released; the next range from 257 to 400°C presents a significant weight loss due to the volatile released. We observed that there are two sharp peaks of DTG curve in the range, from 300 to 400°C. These results suggested that at the temperature higher than 400°C, the coffee residue was formed as a graphite structure with fine pores.

Figure 6 shows TG and DTG curves of pure zinc chloride. A plateau at temperatures below 444°C is the weight loss due to the release of moisture. At a temperature about 570°C, the weight lost significantly as

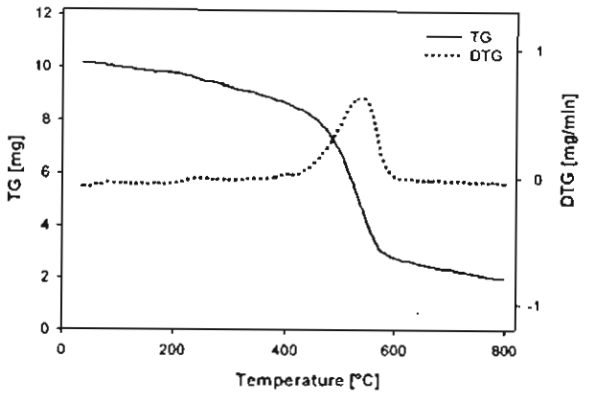


Fig. 7 TG and DTG results of R25T600H4

shown by a sharp DTG peak. These results suggested that zinc chloride may be melted at temperatures higher than 570°C to form a mobile liquid. These decompositions could take place as described by the below equation (Hu and Vansant, 1995).

$$ZnCl_2 \cdot H_2O \rightarrow Zn(OH)Cl + HCl \quad (1)$$

Figure 7 shows the TG and DTG results of coffee residue impregnated with $ZnCl_2$ at R 2.5 (R25T600H4). The TG and DTG results of R30T600H4 and R35T600H4 are almost the same as that of R25T600H4 (data not shown). $ZnCl_2$ added to coffee residue acts as a dehydrating agent, which may alter the pyrolysis behavior of carbonaceous materials. As shown in Figure 7, the weight loss at temperature below 393°C was gradual and different from that in Figure 5. The weight loss in this range should be caused by moisture release.

2.4 Chemical characteristics by Fourier transform infrared (FTIR) spectra

Fourier transform infrared (FTIR) spectra of coffee residue, coffee carbon, CAL, and coffee-derived activated carbon (R30T600H4) at 1000–4000 cm^{-1}

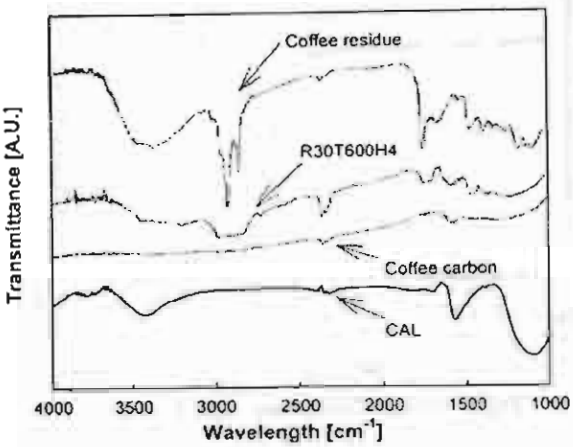


Fig. 8 FTIR spectra of tested samples

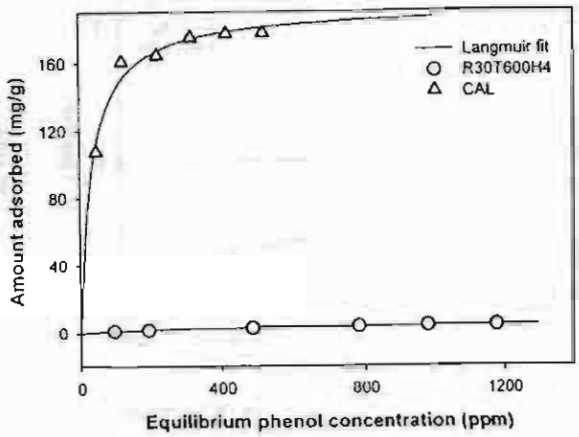


Fig. 9 Adsorption isotherms for phenol of R30T600H4 and CAL

wave-lengths are shown in **Figure 8**.

In the spectrum of coffee residue, the band at 3400 cm^{-1} could be assigned to the hydroxyl group (O–H) which is probably the adsorbed water, the bands at 2922 cm^{-1} and 2855 cm^{-1} are assigned to the C–H stretching vibration in aromatics, the band at 1746 cm^{-1} is assigned to the C=O stretching vibration in amides, and the band at 1464 cm^{-1} is assigned to the N–H stretching vibration in amides. In the spectrum of coffee carbon, there was no band detected. In the spectrum of CAL, the band at 3400 cm^{-1} could be assigned to the hydroxyl group (O–H), the band at 1571 cm^{-1} is assigned to the phosphate compound and the band at 1099 cm^{-1} to the silicate compound. In the spectrum of R30T600H4, we detected a main functional C–H group stretching vibration at 2981 cm^{-1}. The hydrophobicity owing to the C–H functional group affects the adsorption which will be discussed later.

2.5 Adsorptive capacity

The adsorptive capacity of derived activated carbons were tested with three adsorbates of different molecular sizes, i.e. phenol (molecular size ≈ 1.0 nm), methylene blue (≈1.5 nm) and erythrosine red (≈1.9 nm). Commercial activated carbon, CAL was used to compare the adsorption efficiency of R30T600H4 since CAL's textural characteristics is a mesoporous sample as confirmed by the pore size distribution in Figure 4. The adsorption isotherms for phenol, methylene blue and erythrosine red on R30T600H4 and CAL are shown in **Figures 9–11** respectively. It is obvious that R30T600H4 is inferior to CAL for the adsorption of small molecules of phenol and methylene blue, while the former is superior to the latter for the adsorption of large molecules of erythrosine red. The Langmuir isotherm model is employed for a quantitative analysis of adsorptive capacities as shown in Eq. (2).

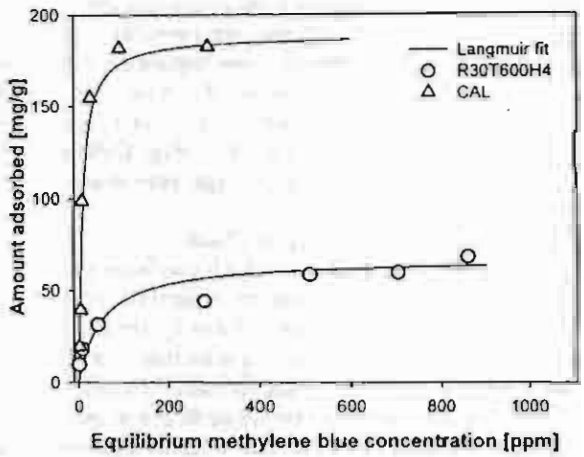


Fig. 10 Adsorption isotherms for methylene blue of R30T600H4 and CAL

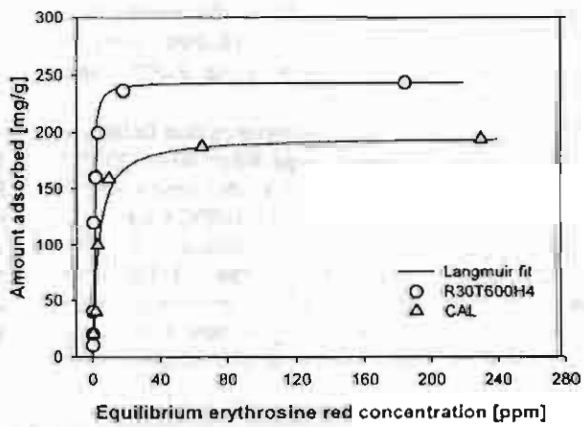


Fig. 11 Adsorption isotherms for erythrosine red of R30T600H4 and CAL

Table 3 Parameters of the Langmuir equation for adsorption of phenol, methylene blue and erythrosine red

Carbon sample	Adsorbate	Q_M [mg/g]	K [dm³/mg]	r^2
R30T600H4	phenol	6.4	1.9×10^{-1}	0.99
CAL	phenol	192.3	0.03	0.99
R30T600H4	methylene blue	66.7	2.0×10^{-2}	0.98
CAL	methylene blue	188.7	0.12	0.99
R30T600H4	erythrosine red	243.9	2.9	0.98
CAL	erythrosine red	196.1	0.31	0.98

$$\frac{C}{Q} = \frac{C}{Q_M} + \frac{1}{KQ_M} \quad (2)$$

where C is the equilibrium concentration of an adsorbate in a solution [mg/dm³], Q is the equilibrium adsorption [mg/g-adsorbent], Q_M is the maximum adsorption capacity [mg/g-adsorbent] and K is the Langmuir constant for a given adsorption system [dm³/mg].

The Langmuir isotherm equation was chosen because it has been commonly used for model data of wastewater adsorption treatment systems and especially for dyes (Martin *et al.*, 2003). The Langmuir parameters were determined for both adsorbents and shown in **Table 3**. The Langmuir model gave satisfactory correlation coefficients ($r^2 > 0.98$) for the adsorbates-activated carbon systems evaluated. The adsorption isotherms fit by Langmuir equation, Eq. (2), with parameters in Table 3 are plotted on Figures 9–11. The maximum adsorption capacities of R30T600H4 and CAL (Q_M) for these adsorbates can quantitatively support the above-mentioned results. Q_M of R30T600H4 for phenol and methylene blue are 6.4 and 66.7 mg/dm³, while those of CAL are 192.3 and 188.7 mg/dm³ respectively. However, Q_M of R30T600H4 for erythrosine red is 243.9, while that of CAL is 196.1 mg/dm³.

The adsorptive capacities for phenol and methylene blue on R30T600H4 were lower than that of CAL. This is ascribed to the molecular sizes of phenol (1.0 nm) and methylene blue (1.5 nm) and the porous structure of CAL which is superior to R30T600H4 as shown in Table 2.

However, the adsorptive capacity for erythrosine red of which molecular size is 1.9 nm on R30T600H4 was slightly higher than that of CAL. Since, the adsorption of erythrosine red was controlled by the mesoporous content (V_{me}/V_T) and most pores of R30T600H4 are mesoporous. From Table 3 it is clear that the Langmuir constant, K, for the adsorption of erythrosine red on R30T600H4 (2.9 dm³/mg) is greater than that of CAL (0.31 dm³/mg). This implies that the adsorption of erythrosine on R30T600H4 is associated with high affinity than that on CAL. The hydrophobic functional group of C–H on the surface of R30T600H4 also supports this evidence. CAL demonstrates an extreme stronger affinity and higher adsorptive capacity for phenol not only due to its pore size but also the hydrophilic functional group of O–H on the surface which has affinity for phenol molecules (Rouquerol *et al.*, 1999).

Conclusions

The mesoporous activated carbon was derived from coffee residue by $ZnCl_2$ impregnation and activation of CO_2. We obtained, under the condition of $R = 3$, activation time 4 h and activation temperature 600°C, an activated carbon with, respectively, a total surface area, total pore volume, mesoporous surface area and mesoporous content (V_{me}/V_T) of 913.50 m²/g, 1.01 cm³/g, 629.13 m²/g and 92%.

The average pore diameter and pore volume of coffee-derived activated carbon R30T600H4 are 4.40 nm and 1.01 cm³/g respectively. There are few pores of which diameter larger than 20 nm. This suggests that the activation process ($ZnCl_2$ impregnation and CO_2 activation) affected the increment of pore volume and the enlargement of pore width.

The main functional group of R30T600H4 is mainly the hydrophobic C–H group, whereas those of CAL are the hydrophobic O–H group.

The derived activated carbon was a mesoporous structure confirmed by pore size distribution curves. The adsorptive capacities were compared with commercial activated carbon (CAL). The coffee-derived activated carbon has the adsorption affinity with large molecules such as erythrosine red owing to the mesoporous structure and the hydrophobic surface chemistry.

Acknowledgment

This research is financially supported by the Joint Graduate School of Energy and Environment (JGSEE), the Thailand Research Fund (TRFRTA of Dr. Wiwut Tanthapanichakoon, 2002–2005) and by a University Linkage Grant, Chulalongkorn University. The authors acknowledge Nestle Products Inc. (Thailand) for providing the raw coffee residues. We thank Department of Chemical

Engineering, Faculty of Engineering, Burapa University for facilitating the Gas Sorption Analyzer equipment.

Nomenclature

C	=	equilibrium concentration of an adsorbate in a solution	[mg/dm³]
D	=	average pore diameter	[nm]
K	=	isotherm constant	[dm³/mg]
p	=	partial vapor pressure	[Pa]
Q	=	adsorbed amount on the adsorbent	[mg/g]
R	=	weight ratio of $ZnCl_2$ to coffee residue	[—]
S	=	pore surface area	[m²/g]
V	=	amount of gas adsorbed on adsorbent	[cm³/g]

<Subscript>

M	=	maximum
me	=	mesopore
mi	=	micropore
T	=	total

Literature Cited

Ariyadejwanich, P., W. Tanthapanichakoon, K. Nakagawa, S. R. Mukai and H. Tamon; "Preparation and Characterization of Mesoporous Activated Carbon from Waste Tires," *Carbon*, 41, 157–164 (2003)

Bansal, R. C.; Active Carbon, pp. 119–151, Marcel Dekker, New York, U.S.A. (1998)

Baquero, M. C., L. Giraldo, J. C. Moreno, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso and J. M. D. Tascón; "Activated Carbons by Pyrolysis of Coffee Bean Husks in Presence of Phosphoric Acid," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 70, 779–784 (2003)

Benkhedda, J., J.-N. Jaubert, D. Barth, L. Perrin and M. Bailly; "Adsorption Isotherm of *m*-Xylene on Activated Carbon: Measurements and Correlation with Different Models," *J. Chem. Thermodyn.*, 32, 401–411 (2000)

Bruch, L. W.; Physical Adsorption: Forces and Phenomena, pp. 107–114, Oxford University Press, New York, U.S.A. (1997)

Chiang, Y. C., P. C. Chiang and C. P. Huang; "Effects of Pore Structure and Temperature on VOC Adsorption on Activated Carbon," *Carbon*, 39, 523–534 (2001)

Evans, M. J. B., E. Halliop and J. A. F. MacDonald; "The Production of Chemically-Activated Carbon," *Carbon*, 37, 269–274 (1999)

Guo, J. and A. C. Lua; "Effect of Surface Chemistry on Gas-Phase Adsorption by Activated Carbon Prepared from Oil-Palm Stone with Pre-impregnation," *Sep. Purif. Technol.*, 18, 47–55 (2000)

Hsieh, C.-T. and H. Teng; "Influence of Mesopore Volume and Adsorbate Size on Adsorption Capacities of Activated Carbons in Aqueous Solutions," *Carbon*, 38, 863–869 (2000)

Hu, Z. and E. F. Vansant; "A New Composite Adsorbent Produced by Chemical Activation of Elutrilithe with Zinc Chloride," *J. Colloid Interface Sci.*, 176, 422–431 (1995)

Hu, Z. and M. P. Srinivasan; "Preparation of High-Surface-Area Activated Carbons from Coconut Shell," *Microporous Mesoporous Mater.*, 27, 11–18 (1999)

Hu, Z., M. P. Srinivasan and Y. Ni; "Novel Activation Process for Preparing Highly Microporous and Mesoporous Activated Carbons," *Carbon*, 39, 877–886 (2001)

Hussein, M. Z., R. S. H. Tarmizi, Z. Zainal, R. Ibrahim and M. Badri; "Preparation and Characterization of Active Carbons from Oil Palm Shells," *Carbon*, 34, 1447–1449 (1996)

Martin, M. J., A. Artola, M. D. Balaguer and M. Rigola; "Activated Carbons Developed from Surplus Sewage Sludge for the Removal of Dyes from Dilute Aqueous Solutions," *Chem. Eng. J.*, 94, 231–239 (2003)

Nagano, S., H. Tamon, T. Adzumi, K. Nakagawa and T. Suzuki; "Activated Carbon from Municipal Waste," *Carbon*, 38, 915–920 (2000)

Nakagawa, K., A. Fuke, T. Suzuki, H. Tamon and S. Nagano; "Preparation of Activated Carbon from Waste Coffee Beans," *Japan Journal of Food Engineering*, 2, 141–146 (2001)

Patrick, J. W.; Porosity in Carbons: Characterization and Applications, pp. 2–45, Edward Arnold, London, U.K. (1995)

Philip, C. A. and B. S. Girgis; "Adsorption Characteristics of Microporous Carbons from Apricot Stones Activated by Phosphoric Acid," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 67, 248–254 (1996)

Rouquerol, F., J. Rouquerol and K. Sing; Adsorption by Powers and Porous Solids, pp. 237–242, Academic Press, London, U.K. (1999)

Tamon, H., K. Nakagawa, T. Suzuki and S. Nagano; "Improvement of Mesoporosity of Activated Carbon from PET by Novel Pretreatment for Steam Activation," *Carbon*, 37, 1643–1645 (1999)

Toles, C. A., W. E. Marshall and M. M. Johns; "Phosphoric Acid Activation of Nutshells for Metals and Organic Remediation: Process Optimization," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 72, 255–263 (1998)

Vitidsan, T., T. Suravattanasakul and S. Damronglerd; "Production of Activated Carbon from Palm-Oil Shell by Pyrolysis and Steam Activation in a Fixed Bed Reactor," *Sci. Asia*, 25, 211–222 (1999)

สัญญาเลขที่ RTA4580007

โครงการ: เทคโนโลยีอนุภาคและกระบวนการวัสดุ

สรุปรายงานฉบับสมบูรณ์

ชื่อโครงการย่อย: Synthesis of Desiccant by the Sol-Gel Method

ชื่อหัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน: รศ. ดร. อัญชลีพร วาริทสวัสดิ์ หล่อทองคำ

รายงานในช่วงตั้งแต่วันที่ 1 สิงหาคม 2545 ถึงวันที่ 31 กรกฎาคม 2548

1. กิจกรรมที่ได้ดำเนินการ

1.1 ศึกษาทฤษฎีเกี่ยวกับการสังเคราะห์สารดูดความชื้นด้วยวิธีโซลเจล

1.2 สังเคราะห์สารดูดความชื้นด้วยวิธีโซลเจลโดยการเติมสารอนินทรีย์ที่มีความสามารถในการดูดความชื้นสูง ได้แก่ NaCl, KCl, $CaCl_2$, $ZnCl_2$, $MgCl_2$, $MgSO_4$, Mg $(ClO_4)_2$

1.3 สังเคราะห์สารดูดความชื้นด้วยวิธีโซลเจลโดยการเติมสารอนินทรีย์ที่มีความสามารถในการดูดความชื้นสูง และเติมซีโอไลต์เพื่อคุณสมบัติด้านความพรุนและความแข็งแรง

1.4 ตรวจสอบคุณสมบัติทางกายภาพของสารดูดความชื้นที่สังเคราะห์ได้ในข้อ 1.2 และ 1.3 ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Scanning Electron Microscope: SEM) และ Thermalgravimetric Analyzer (TGA)

1.5 วัดอัตราการคายซับ (Desorption) สูงสุด และปริมาณความชื้นที่ดูดซับได้สูงสุดจากการวิเคราะห์การดูดซับที่อุณภูมิคงที่ (Adsorption Isotherms) เปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดความชื้นระหว่าง ก. ซิลิกาเจล ข. ซิลิกาเจล-สารอนินทรีย์ และ ค. ซิลิกาเจล-สารอนินทรีย์-ซีโอไลต์

1.6 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดความชื้นของสารดูดความชื้นที่สังเคราะห์ได้ที่ความชื้นสัมพัทธ์ 40%, 60%, 85% และ 100%

1.7 นำเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการนานาชาติดังนี้

ANCHALEEPORN W. LOTHONGKUM, VIROTE BOONAMNUAYVITAYA, SRISUDA SAE-UNG, BENJAWAN TONSAK, PRAPON THANAJINDANON, TIPPAWAN SRIKRAISIT, and WIWUT TANTHAPANICHAKOON, "Synthesis of Inorganic and Zeolite-Hybrid Desiccant by Sol-Gel Method", Proceedings of the 10th Congress of Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering , Session Material and Surfaces 1C-03, October 17-21, 2004, Kitakyushu, Japan.

1.8 นำเสนอผลงานในการประชุมวิชาการ ดังนี้

Materials Development and Particle Technology 2005 (MaDParT 2005) 5 August 2005, The Mandarin Hotel, Bangkok Thailand.

2. ผลงาน

2.1 ผลงานตีพิมพ์ในวาสารนานาชาติ/หนังสือ/สิทธิบัตร

ANCHALEEPORN W. LOTHONGKUM, VIROTE BOONAMNUAYVITAYA, SRISUDA SAE-UNG, BENJAWAN TONSAK, PRAPON THANAJINDANON, TIPPAWAN SRIKRAISIT, and WIWUT TANTHAPANICHAKOON, "Synthesis of Inorganic and Zeolite-Hybrid Desiccant by Sol-Gel Method", Proceedings of the 10th Congress of Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering , Session Material and Surfaces 1C-03, October 17-21, 2004, Kitakyushu, Japan.

2.2 ความก้าวหน้าในการสร้างทีมวิจัย

มีนิสิตระดับปริญญาโท 1 คน

มีนิสิตระดับปริญญาตรี 3 คน

3. ความเห็นของผู้วิจัย

ได้แนวทางการสังเคราะห์สารดูดความชื้นด้วยวิธีโซลเจล เพื่อทดแทนการนำเข้าสารดูดความชื้นบางชนิดที่ยังไม่มีการสังเคราะห์ขึ้นในประเทศและมีราคาค่อนข้างสูง

4. เอกสารแนบ

4.1 Full Paper in Proceedings of the 10th Congress of Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering, Session Material and Surfaces 1C-03, October 17-21, 2004, Kitakyushu, Japan.

4.2 Full Paper and Powerpoint in MaDParT 2005.

ลงนาม.....

(รศ.ดร. อัญชลีพร วาริทสวัสดิ์ หล่อทองคำ)

หัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน

PROGRAM & ABSTRACTS

10th THE APCChE CONGRESS

The Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering

October 17(Sun.)-21(Thu.), 2004 Kitakyushu, Japan

EArth Sustainable Technologies (EAST)

Chemical Engineers' Challenge

The Society of Chemical Engineers, Japan
The Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering
http://www.scej.org/apcche2004/

With the cooperation of the city of Kitakyushu
With the assistance of Kitakyushu Convention Bureau

October 18 (Monday) 13:30-17:00

07; Materials and Surfaces

Chair : **Kouichi Miura** (Kyoto University)
Chair : **Misook Kang** (Kyung Hee University)

1C-01 Macroporous Structure of Silica-Polymer Composite Generated by Phase Separation
Takeshi Higuchi, Koya Matsukawa, Masayasu Ichikawa, Shuichi Sakamoto, Tadahiro Murakata, Shimio Sato
(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Yamagata University, Japan)

1C-02 Development of a Method for Increasing BET Surface Area of Rapid Anodic Alumina Layers Used as Catalyst Supports
Thanh Phong Tran, Hideo Kameyama
(Department of Chemical Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Japan)

1C-03 Synthesis of Inorganic and Zeolite-Hybrid Desiccant by Sol-Gel Method
Anchaleeporn W. Lothongkum[1], Virote Boonamnuayvitaya[2], Srisuda Sae-ung[2], Benjawan Tonsak[1], Prapon Thanajindanon[1], Tippawan Srikraisit[1], Wiwut Tanthapanichakoon[3]
([1]King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Thailand, [2]King Mongkut's University of Technology Thonburi, Thailand, [3]Chulalongkorn University, Thailand)

1C-04 Heterogeneous Fluorometric Sensing of pH and Metal Cations by Functionalized Zeolite
Go Nishimura, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai
(Division of Chemical Engineering, Osaka University, Japan)

1C-05 Synthesis of Highly Monodisperse Silica Particles in the Hydrolysis of Tetraethyl Orthosilicate with Amine Catalysts
Daisuke Nagao, Eiichi Mine, Yoshio Kobayashi, Mikio Konno
(Department of Chemical Engineering, Tohoku University, Japan)

Chair : **Anchaleeporn Waritswat Lothongkum** (King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang)
Chair : **TBA**

1C-06 Preparation of Highly Dispersed $BaTiO_3$ Nanoparticles by Surfactant with High Density of Hydrophilic Group
Kenjiro Gomi[1], Yuich Iida[1], Kenji Tanaka[1], Takashi Yoshiyasu[2], Toshihito Kakiuchi[2], Kenji Ogino[3], Hidehiro Kamiya[3]
([1]Murata Manufacturing Co., Ltd., Japan, [2]Chemical Products Research Laboratory, Fujisawa Pharmaceutical Co., Ltd., Japan, [3]Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering, Tokyo University of Agriculture & Technology, Japan)

15:00-15:30 Tea Break

1C-07 Control of TiO_2 Morphology via Hydrothermal Route
Fumin Wang, Jinting Jiu, Motonari Adachi
(Institute of Advanced Energy, Kyoto University, Japan)

1C-08 Synthesis and Characterization of Bi/TiO_2, V/TiO_2, and Bi-V/TiO_2 Nano-Sized Particles
Misook Kang[1], Won-Jong Hong[2], Mi-Hae Lee[2], Sung-Chul Lee[2], Suk-Jin Choung[2]
([1]Industrial Liaison Research Institute, KyungHee University, South Korea, [2]College of environmental and applied chemistry, KyungHee University, South Korea)

1C-09 Preparation of TiO_2 Thin Film Photocatalyst by Sol-Gel Method in Low Temperature Processing
Leo Chau-Kuang Liau, Hsuan Chang
(Department of Chemical Engineering, Yuan Ze University, Taiwan)

1C-10 Continuous Precipitation of Inorganic Salt Particles by Tubular Reactor
Motoaki Kawase, Tsukasa Kitagawa, Yosuke Tomoshige, Kouichi Miura
(Department of Chemical Engineering, Kyoto University, Japan)

Synthesis of Inorganic and Zeolite-Hybrid Desiccant by Sol-Gel Method

On-Line Number 1012

Anchaleeporn W. Lothongkum,[1] Virote Boonamnuayvitaya,[2] Srisuda Sae-ung,[2] Benjawan Tonsak,[1] Prapon Thanajindanon,[1] Tippawan Srikraisit,[1] and Wiwut Tanthapanichakoon[3]

[1] King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Lampatew, Ladkrabang, Bangkok 10520 Thailand E-mail: kwanchal@kmitl.ac.th

[2] King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangmod, Toongkru, Bangkok 10140 Thailand E-mail: virote.boo@kmutt.ac.th

[3]Chulalongkorn University, Patumwan, Bangkok 10330 Thailand E-mail: fchwtt@eng.chula.ac.th

ABSTRACT

In this work the inorganic and zeolite-hybrid desiccants were synthesized by the sol-gel method at room temperature and atmospheric pressure. The sol-gel method leads to the formation of highly cross-linked and transparent gels. Inorganic salts, i.e., NaCl, KCl, $CaCl_2$, $ZnCl_2$, $MgCl_2$, $MgSO_4$ and $Mg(ClO_4)_2$ were added to investigate the capacity of water vapor adsorption. It was found that $CaCl_2$ gave the best result. Therefore, $CaCl_2$ of 20%, 30% and 40% by weight were varied. The longer the aging time is, the higher the adsorption efficiency becomes. Subsequently, zeolite (JRC-Z-HY5.3) of 10%, 20%, 30% and 40% by weight were added to obtain the porosity and strength of the desiccant. The adsorption capacity of the synthesized desiccant increased with an increase in calcium chloride. From SEM micrographs, the surfaces of the desiccants adding calcium chloride of 20% and 30% by weight were not smooth and showed porous structures after adding zeolite. The adsorption capacity of the desiccant adding calcium chloride and zeolite increased, when the contents of zeolite increased to 40% by weight. The SiO_2-30-wt% $CaCl_2$-40-wt% zeolite showed the highest adsorption capacity at 100% RH. The water vapor adsorption of the SiO_2-30-wt% $CaCl_2$-40-wt% zeolite at 40%, 60%, 85% and 100 %RH were 32.14%, 54.48%, 74.30% and 96.84 %, respectively.

KEYWORDS

zeolite, desiccant, sol-gel method, adsorption

INTRODUCTION

The desiccant is an important adsorbent in the industries which involve the humidity control of products, for instance, agricultural seeds, chemical or pharmaceutical products, natural gas, etc. The adsorbents mostly used in industries are silica gel, alumina gel, activated carbon and zeolite. In Thailand, some desiccants are imported so they are rather expensive. Many researchers have reported the synthesis of the adsorbents by sol-gel polymerization. The silica aerogels were synthesized via the sol-gel polymerization of tetramethlyorthosilicate (TMOS) by basic conditions and followed by supercritical drying with carbon dioxide (Tamon, et al., 1997). They found that the aerogels were mesoporous materials with high surface area. The mesopore can be controlled by changing the NH_3/TMOS ratio. In addition, these aerogels were used to adsorb ethane, ethylene, propane and propylene. The amounts of the adsorbates adsorbed on the aerogels depended on the NH_3/TMOS ratio. The water vapor adsorbents or the desiccants were also developed by the sol-gel route (Mrowiec-Białon, et al., 1997 and 1999). Calcium chloride ($CaCl_2$) was added to the sol-gel materials to improve the water vapor adsorption capacity. They found that the water adsorption capacity of SiO_2-$CaCl_2$ sol-gel composites could reach 1 kg of water/kg

of adsorbent, and remained stable during at least one hundred adsorption-desorption cycles. Other applications of sol-gel technology in coating, corrosion protection, ceramic synthesis and membrane synthesis are stated (Wright et al., 2001).

In this study, the inorganic and zeolite-hybrid desiccant was synthesized by the sol-gel method. The composition of inorganic compound and zeolite which gave the highest water vapor adsorption capacity was determined. Moreover, the regeneration temperature of the derived desiccant was also investigated.

MATERIALS AND METHODS

Preparation of silica xerogels (SiO_2) were synthesized by the sol-gel polymerization of tetraethylorthosilicate (TEOS). TEOS was diluted by ethanol (EtOH), deionized water (H_2O) and hydrochloric acid (HCl). The mixture was then stirred by the magnetic stirrer and hydrolyzed at the temperature of 50°C for 1 hour. The molar ratio of TEOS:EtOH:H_2O:HCl was 1:4.5:4:8x10^{-4}. After hydrolysis, EtOH and NH_4OH at molar ratio of TEOS:EtOH:NH_4OH =1:4.5:8x10^{-3} was added to the mixture for condensation. The mixture was further stirred about 1 minute until the sol became gel. Then, the gel was aged for 7 days and 30 days at room temperature and dried in hot air oven at the temperature of 110 °C for 4 hours.

The silica xerogels were upgraded by adding the inorganic compound based on its water vapor adsorption capacity. The following inorganic compounds: sodium chloride (NaCl), potassium chloride (KCl), calcium chloride ($CaCl_2$), zinc chloride ($ZnCl_2$), magnesium chloride ($MgCl_2$), magnesium sulfate ($MgSO_4$) and magnesium perchlorate ($Mg(ClO_4)_2$) were used. The 20%, 30% and 40% by weight (dry basis) of the inorganic compound with the highest water vapor adsorption capacity was added to the silica xerogels in the condensation step. The aging times for 7 days and 30 days were also studied. Subsequently, zeolite (JRC-Z-HY5.3) of 10%, 20%, 30% and 40% by weight (dry basis) were added.

Adsorption experiment

The synthesized desiccants were used to adsorb water vapor at relative humidity (RH) of 40%, 60%, 85% and 100%. The experiments were done at room temperature in the adsorption chamber in which a digital balance connected with a computer was used. The weight of the desiccant during the adsorption process was recorded by the Winwedge program until the adsorption reached the equilibrium condition.

Physical characterization

Surface morphologies of the desiccants were investigated by the Scanning Electron Microscopy (SEM, 1455VP) at 8,000-time magnification. The regeneration temperature of the desiccant was determined by means of the thermal gravimetric analysis (TGA, ELR 23329C).

RESULTS AND DISCUSSION

The silica xerogel was synthesized by the sol-gel polymerization without adding the inorganic compound. After 7-day aging, the weight of SiO_2 was about 11.75 % of the initial gel weight. The surface morphology is shown in Figure 1. The SiO_2 was used to adsorb the water vapor and found that the water vapor adsorption was 46.60 %. The adsorption capacity of SiO_2 was improved by adding the inorganic compound during the condensation step. The amount of water vapor adsorbed of the inorganic

compounds were shown in Figure 2. From Figure 2, $CaCl_2$ has the highest adsorption capacity (ca. 1.6 g of water/g of $CaCl_2$). Thus, $CaCl_2$ was chosen. The inorganic-hybrid desiccants of $CaCl_2$ 20%, 30% and 40 % by weight were synthesized. It was found that the gellation time depended on the amount of $CaCl_2$.

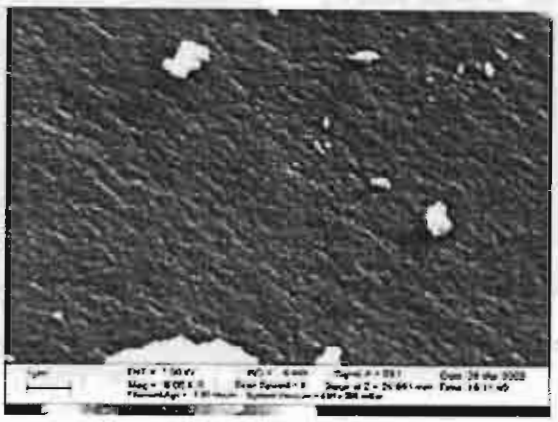


Figure 1. The SEM photograph of SiO_2.

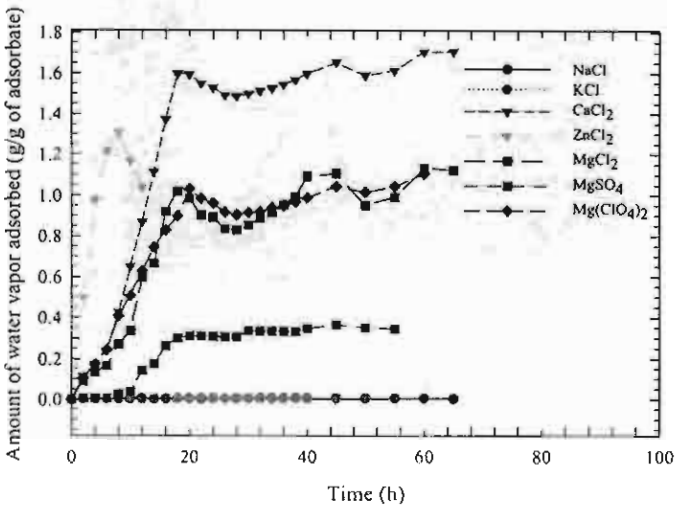


Figure 2. The water vapor adsorption capacities of various inorganic compounds.

The SEM micrographs of the inorganic-hybrid desiccants SiO_2-20-wt% $CaCl_2$, SiO_2-30-wt% $CaCl_2$ and SiO_2-40-wt% $CaCl_2$ were shown in Figures 3-5. It was observed that the surfaces of the SiO_2-20-wt% $CaCl_2$ and SiO_2-30-wt% $CaCl_2$ were rougher than that of SiO_2. The SiO_2, inorganic-hybrid desiccants and commercial silica gel were used to adsorb water vapor at 100 %RH. The adsorption efficiencies were shown in Figure 6. The increase in $CaCl_2$ to the SiO_2 can improve the water vapor adsorption. The highest adsorption value of 85.52% was observed from the SiO_2-40-wt% $CaCl_2$. The water vapor adsorptions of the inorganic-hybrid desiccants were higher than that of the commercial silica gel. After the adsorption, the desiccants were determined the rate of water vapor desorption for the regeneration temperature. From Figure 7 the desorption rate of the commercial siliga gel was much lower

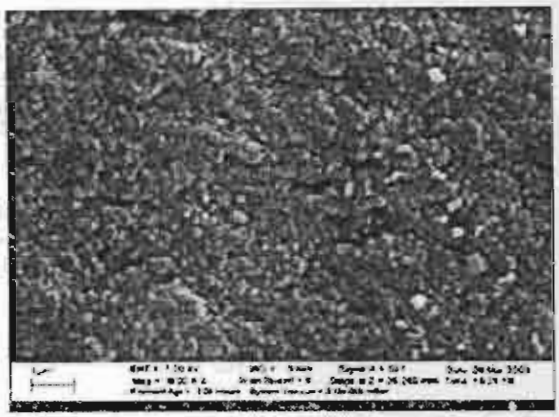


Figure 3. The SEM photograph of the SiO_2-20-wt% $CaCl_2$.

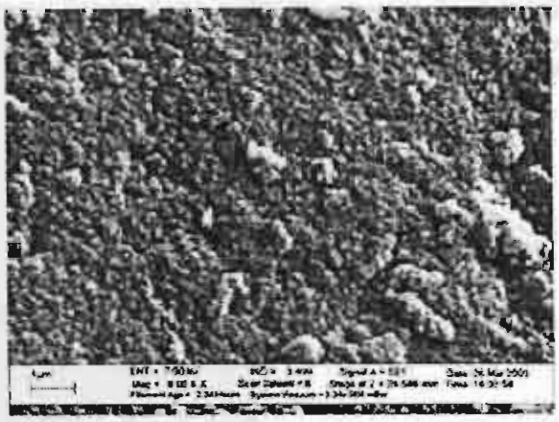


Figure 4. The SEM photograph of the SiO_2-30-wt% $CaCl_2$.

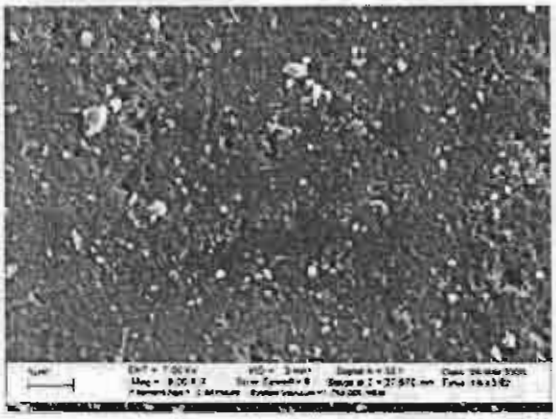


Figure 5. The SEM photograph of the SiO_2-40-wt% $CaCl_2$.

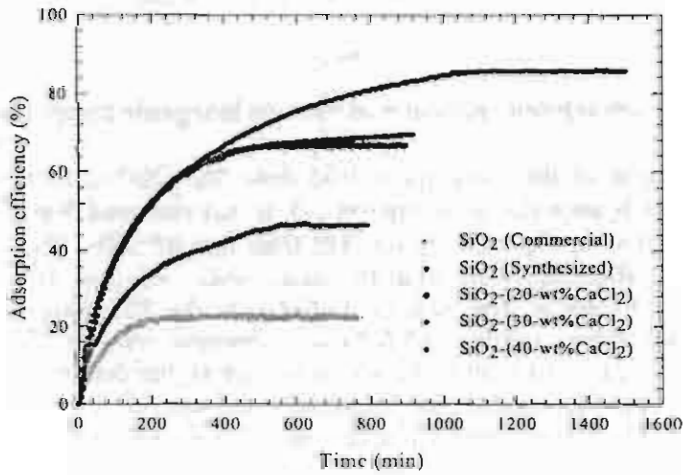


Figure 6. The water vapor adsorption efficiencies of the inorganic-hybrid desiccants at 100 %RH.

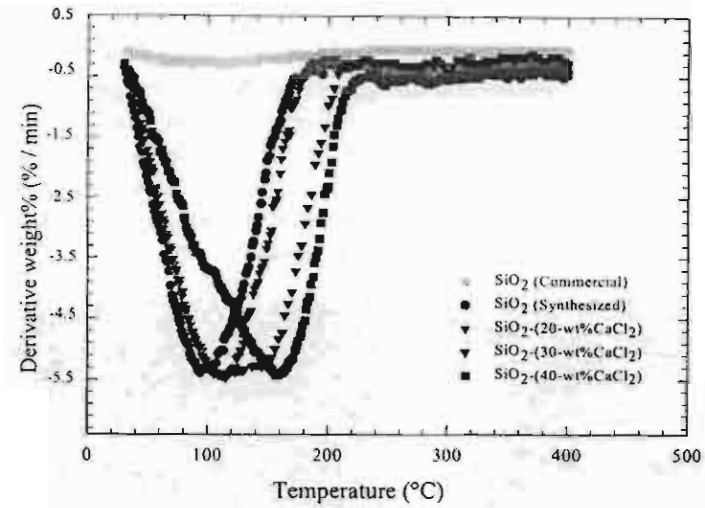


Figure 7. The desorption rates of SiO_2 and SiO_2-$CaCl_2$.

than those of the inorganic-hybrid desiccants. However, the desorption rate of the inorganic-hybrid desiccants were almost the same. The regeneration temperature slightly increased with the increase in $CaCl_2$. The regeneration temperatures of the SiO_2, SiO_2-20-wt% $CaCl_2$, SiO_2-30-wt% $CaCl_2$ and SiO_2-40-wt% $CaCl_2$ were 89.15, 104.88, 108.56 and 154.23°C, respectively.

The effect of aging time on the water vapor adsorption of the desiccants is shown in Figure 8. The adsorption efficiencies of the desiccants with 30-day aging were higher than those of the desiccants with 7-day aging for both SiO_2 and SiO_2-20-wt% $CaCl_2$. Thus, the longer the aging time is, the higher the adsorption efficiency becomes.

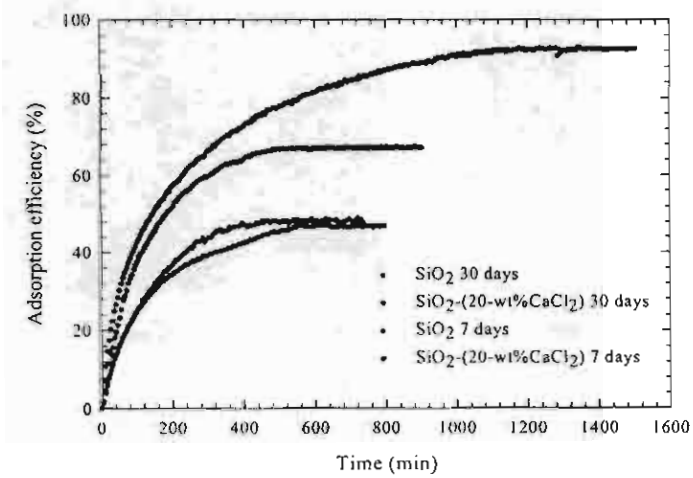


Figure 8. The water vapor adsorption efficiencies of SiO_2 and SiO_2-20-wt%$CaCl_2$ at aging times of 7 and 30 days.

As found above, the water vapor adsorption of the inorganic-hybrid desiccant increased when $CaCl_2$ increased. However, the SiO_2-40-wt% $CaCl_2$ lost the dimensional strength after the water vapor

adsorption reached the equilibrium condition. Thus, the SiO_2-30-wt% $CaCl_2$ was chosen for further study. Zeolite (JRC-Z-HY5.3) which has high porosity were added to the inorganic-hybrid desiccant. It is found that the gellation time increased to more than 30 minutes and the phase separation occurred after adding the zeolite. The amount of NH_4OH in the mixture must be increased to reduce the gellation time. The inorganic and zeolite-hybrid desiccants were white, rigid, brittle and rough crystals. The SEM micrographs of the SiO_2-30-wt% $CaCl_2$-10-wt% zeolite, SiO_2-30-wt% $CaCl_2$-20-wt% zeolite, SiO_2-30-wt% $CaCl_2$-30-wt% zeolite and SiO_2-30-wt% $CaCl_2$-40-wt% zeolite were shown in Figures 9-12. The increase in voids or cavities increased with the amount of zeolite added.

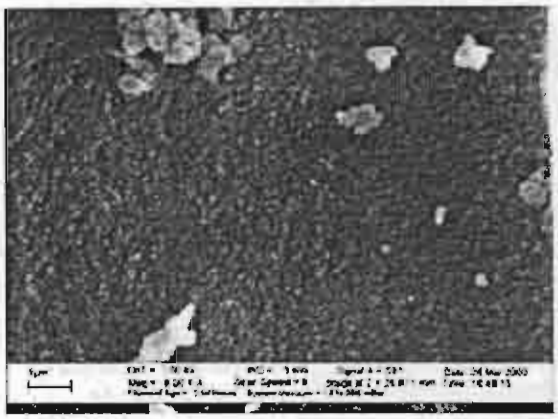


Figure 9. The SEM photograph of the SiO_2-30-wt%$CaCl_2$-10-wt% zeolite.

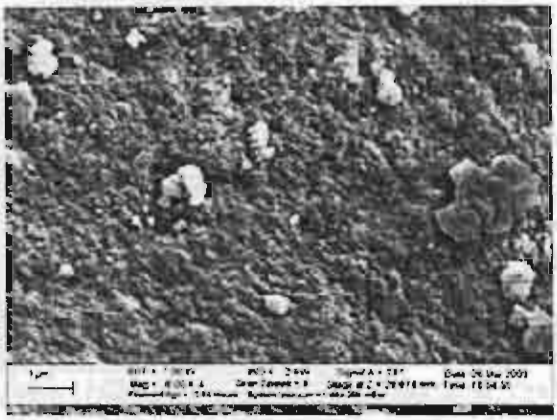


Figure 10. The SEM photograph of the SiO_2-30-wt%$CaCl_2$-20-wt% zeolite.

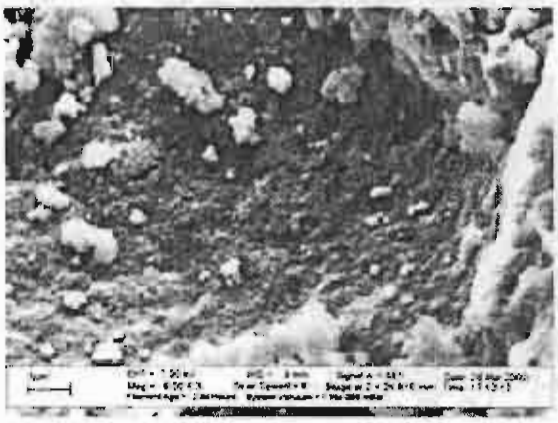


Figure 11. The SEM photograph of the SiO_2-30-wt%$CaCl_2$-30-wt% zeolite.

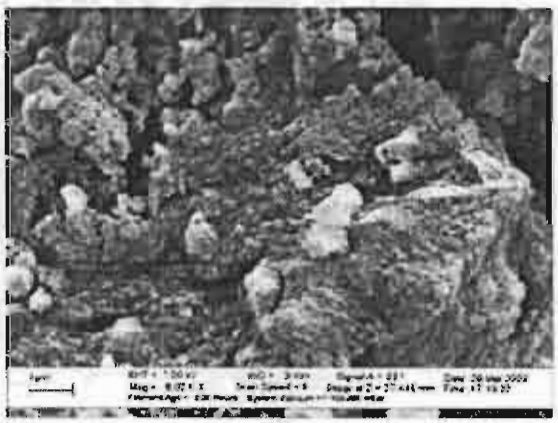


Figure 12. The SEM photograph of the SiO_2-30-wt%$CaCl_2$-40-wt% zeolite.

The water vapor adsorption at 100%RH of the SiO_2-30-wt% $CaCl_2$ with different amounts of zeolites are shown in Figure 13. It is found that the adsorption efficiency at the equilibrium condition and the adsorption rate increased when the contents of zeolite increased. The maximum value of 96.84 % was obtained from the SiO_2-30-wt% $CaCl_2$-40-wt% zeolite, which was higher than that of the SiO_2-30-wt% $CaCl_2$ around 27 %. This may be due to the high porosity of zeolite. Figure 14 shows the water vapor desorption rates. The desorption rates and the regeneration temperatures of each desiccant were not significantly different. The regeneration temperature slightly increased with the increase in zeolite. The

regeneration temperatures of the SiO_2-30-wt% $CaCl_2$-10-wt% zeolite, SiO_2-30-wt% $CaCl_2$-20-wt% zeolite, SiO_2-30-wt% $CaCl_2$-30-wt% zeolite and SiO_2-30-wt% $CaCl_2$-40-wt% zeolite were 122.94, 126.32, 121.25 and 141.52°C, respectively.

In addition, the effect of the relative humidity on the water vapor adsorption was shown in Figure 15. The water vapor adsorption and the equilibrium time increased with the relative humidity. This was due to the effect of mass transfer. The high concentration of the water vapor increased the driving force to diffuse into the pore of the desiccant. The water vapor adsorption of the SiO_2-30-wt% $CaCl_2$-40-wt% zeolite at 40%, 60%, 85% and 100 %RH were 32.14%, 54.48%, 74.30% and 96.84 %, respectively.

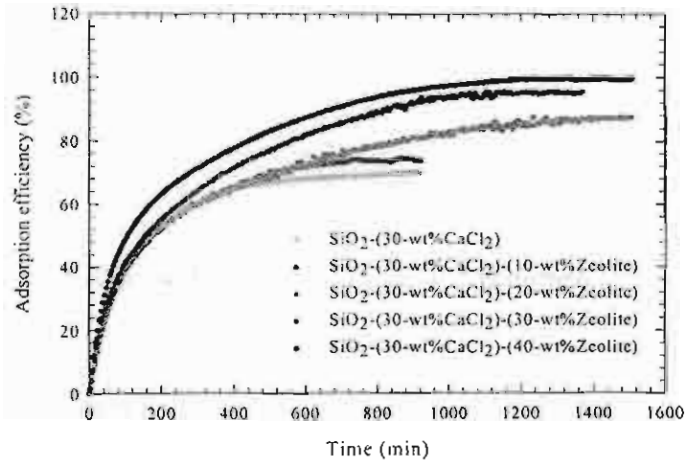


Figure 13. The water vapor adsorption efficiencies of SiO_2-30-wt% $CaCl_2$ with various amounts of zeolites at 100 %RH.

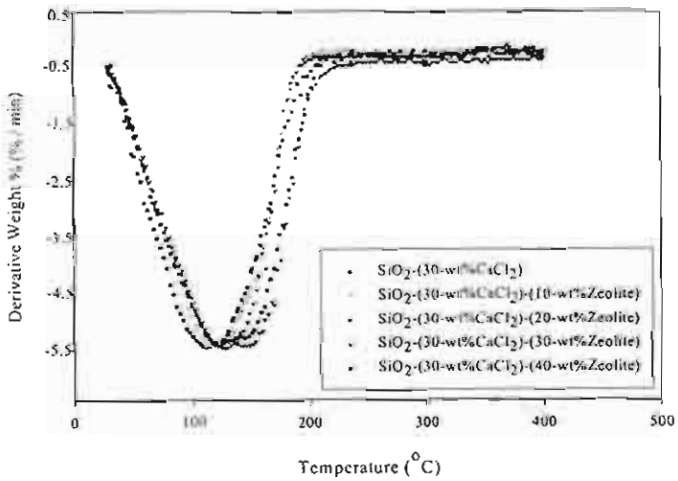


Figure 14. The water vapor desorption rates of the inorganic and zeolite-hybrid desiccants with various amounts of zeolites.

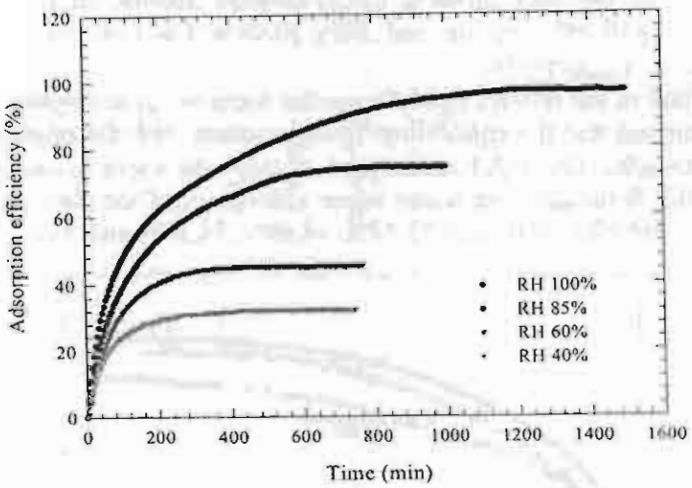


Figure 15. The water vapor adsorption efficiencies of SiO_2-30-wt%$CaCl_2$-40-wt% zeolite at various relative humidities.

The amounts of water vapor adsorbed on the SiO_2-30-wt% $CaCl_2$-40-wt% zeolite at various relative pressures (p/p_0) were fitted well by Langmuir equation as shown in Figure 16.

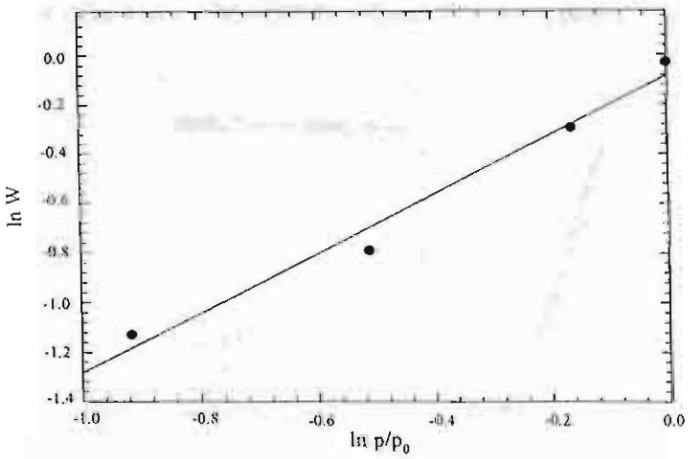


Figure 16. Logarithmic Langmuir equation for water vapor adsorption of SiO_2-30-wt% $CaCl_2$-40-wt% zeolite.

CONCLUSIONS

The silica xerogels used as the desiccant can be synthesized by sol-gel polymerization using the TEOS:H_2O:EtOH:HCl molar ratio of 1:4.5:4:8x10^{-4}. The advantages of sol-gel polymerization are that the preparation procedures are not complicated and consume low energy. The water vapor adsorption of the desiccant was rather low (ca. 46%). Its capacity was enhanced by adding $CaCl_2$ and zeolite. The appropriate compositions of $CaCl_2$ and zeolite were 30% and 40 % by weight (dry basis), respectively. The SiO_2-30-wt% $CaCl_2$-40-wt% zeolite has the high porosity and dimensional strength. The highest water vapor adsorption is 96.84%. The aging time of the desiccant affects the adsorption capacity. The

desiccant with the aging time of 30 days can adsorb water vapor more than the desiccant with aging time of 7 days.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, the Industry-University Joint Research Project of the Center of Excellence in Particle Technology, Chulalongkorn University, Fiscal Year 2002, the Thai Research Fund Senior Research Scholar Project (Dr. Wiwut Tanthapanichakoon), the Particle Technology and Particulate Material Unit, Chulalongkorn University, the National Metal and Materials Technology Center (MTEC), the National Science and Technology Development Agency (NSTDA), the International Innovation Center, Kyoto University, Japan and the Hitachi Scholarship Foundation, Japan to support this work.

REFERENCES

Mrowiec-Białoń, J. Jarzębski, A. B., Lachowski, A.J., Malinowski, J. J. and Aristov, Y. I., "Effective Inorganic Hybrid Adsorbents of Water Vapor by the Sol-Gel Method", Chem.Mater. 9, 2486-2490 (1997)

Mrowiec-Białoń, J. Jarzębski, A. B. and PajÀąk, L. "Water Vapor Adsorption on the SiO_2-$CaCl_2$ Sol-Gel Composites", Langmuir 15, 6505-6509 (1999)

Wright, J. D. and Sommerdijk, N.A.J.M., Sol-Gel Materials Chemistry and Applications, Gordon and Breach Science Publishers (2001)

Tamon, H., Sone, T. and Okazaki, M., "Control of Mesoporous Structure of Silica Aerogel Prepared from TMOS", J. Colloid Interf. Sci. 188, 162-167 (1997)

Organized by :

- TRF-Senior Research Scholar Project of Prof. Wiwut Tanthapanichakoon
- Center of Excellence in Particle Technology (CEPT)
- Thai Powder Technology Center (TPTC)

Oral Presentation

Presenter	Topic	Abstract
Prof.Dr.Wiwut Tanthapanichakoon (Chulalongkorn University)	Development of a Novel Electric Hydrocyclone for Classification of Fine Silica	Click Here
Assoc.Prof.Dr.Sirikalaya Suvachittanont (Kasetsart University)	Innovative Cellulose Sponge from Bagasse to be Used as an Absorbent for Oil Spill in the Ocean	Click Here
Asst.Prof.Dr.Somnuk Jarudilokkul (King Mongkut's University of Technology Thonburi)	Preparation of Hydroxyapatite Nanoparticles using an Emulsion Liquid Membrane System	Click Here
Assoc.Prof.Dr.Anchaleeporn W. Lothongkum (King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang)	Synthesis of Inorganic and Zeolite-Hybrid Desiccant by Sol-Gel Method	Click Here
Ms.Nattaporn Tonanon (Chulalongkorn University)	Effect of Ultrasonic Irradiation on the Synthesis of Mesoporous Resorcinol-Formaldehyde (RF) Carbon Gel	Click Here
Assoc.Prof.Dr. Tawatchai Charinpanitkul (Chulalongkorn University)	Synthesis of Carbon Nanoparticles from Alternative Carbon Sources using Submerged Arc Discharge	Click Here
Assoc.Prof.Dr.Virote Boonamnuayvitaya (King Mongkut's University of Technology Thonburi)	Effect of Water Vapor on the Adsorption of Toluene onto the Activated Carbon Derived from Coffee Residue	Click Here
Asst.Prof.Dr.Sarawut Rimdusit (Chulalongkorn University)	Microwave Processing of Polybenzoxazine Composites	Click Here
Dr.Parnchan Srijaroon (King Mongkut's University of Technology Thonburi)	Preparation of Zirconia Powder in Silica Glass Matrix for Coating Stainless Steel Against Corrosion	Click Here
Asst.Prof.Dr.Mana Amornkitbamrung (King Mongkut's University of Technology Thonburi)	Preparation of Ceramic Membrane Filter Suitable for Hot Gas Cleaning Application	Click Here
Assoc.Prof.Dr.Siriporn Damrongsakkul (Chulalongkorn University)	Gelatin Production using Proteolytic Enzyme Extracted from Papaya Latex	Click Here

SYNTHESIS OF INORGANIC AND ZEOLITE-HYBRID DESICCANT BY SOL-GEL METHOD

Anchaleeporn W. Lothongkum,[1] Virote Boonamnuayvitaya,[2] Srisuda Sae-ung,[2] Benjawan Tonsak,[1] Prapon Thanajindanon,[1] Tippawan Srikraisit,[1] and Wiwut Tanthapanichakoon[3]*
[1] King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Lampatew, Ladkrabang, Bangkok 10520 Thailand
[2] King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangmod, Toongkru, Bangkok 10140 Thailand
[3]Chulalongkorn University, Patumwan, Bangkok 10330 Thailand
**Corresponding E-mail: kwanchal@kmitl.ac.th*

ABSTRACT
In this work the inorganic and zeolite-hybrid desiccants were synthesized by the sol-gel method at room temperature and atmospheric pressure. The sol-gel method leads to the formation of highly cross-linked and transparent gels. Inorganic salts, i.e., NaCl, KCl, $CaCl_2$, $ZnCl_2$, $MgCl_2$, $MgSO_4$ and $Mg(ClO_4)_2$ were added to investigate the capacity of water vapor adsorption. It was found that $CaCl_2$ gave the best result. Therefore, $CaCl_2$ of 20%, 30% and 40% by weight were varied. The longer the aging time is, the higher the adsorption efficiency becomes. Subsequently, zeolite (JRC-Z-HY5.3) of 10%, 20%, 30% and 40% by weight were added to obtain the porosity and strength of the desiccant. The adsorption capacity of the synthesized desiccant increased with an increase in calcium chloride. From SEM micrographs, the surfaces of the desiccants adding calcium chloride of 20% and 30% by weight were not smooth and showed porous structures after adding zeolite. The adsorption capacity of the desiccant adding calcium chloride and zeolite increased, when the contents of zeolite increased to 40% by weight. The SiO_2-30-wt% $CaCl_2$-40-wt% zeolite showed the highest adsorption capacity at 100% RH. The water vapor adsorption of the SiO_2-30-wt% $CaCl_2$-40-wt% zeolite at 40%, 60%, 85% and 100 %RH were 32.14%, 54.48%, 74.30% and 96.84 %, respectively.

Keywords: Zeolite, Desiccant, Sol-gel method, Adsorption

INTRODUCTION
The desiccant is an important adsorbent in the industries which involve the humidity control of products, for instance, agricultural seeds, chemical or pharmaceutical products, natural gas, etc. The adsorbents mostly used in industries are silica gel, alumina gel, activated carbon and zeolite. In Thailand, some desiccants are imported so they are rather expensive. Many researchers have reported the synthesis of the adsorbents by sol-gel polymerization. The silica aerogels were synthesized via the sol-gel polymerization of tetramethlyorthosilicate (TMOS) by basic conditions and followed by supercritical drying with carbon dioxide [1]. They found that the aerogels were mesoporous materials with high surface area. The mesopore can be controlled by changing the NH_3/TMOS ratio. In addition, these aerogels were used to adsorb ethane, ethylene, propane and propylene. The amounts of the adsorbates adsorbed on the aerogels depended on the NH_3/TMOS ratio. The water vapor adsorbents or the desiccants were also developed by the sol-gel route [2-3]. Calcium chloride ($CaCl_2$) was added to the sol-gel materials to improve the water vapor adsorption capacity. They found that the water adsorption capacity of SiO_2-$CaCl_2$ sol-gel composites could reach 1 kg of water/kg of adsorbent, and remained stable during at least one hundred adsorption-desorption cycles. Other applications of sol-gel technology in coating, corrosion protection, ceramic synthesis and membrane synthesis are stated [4].
In this study, the inorganic and zeolite-hybrid desiccant was synthesized by the sol-gel method. The composition of inorganic compound and zeolite which gave the highest water vapor adsorption capacity was determined. Moreover, the regeneration temperature of the derived desiccant was also investigated.

MATERIALS AND METHODS
Preparation of silica xerogels (SiO_2) were synthesized by the sol-gel polymerization of tetraethylorthosilicate (TEOS). TEOS was diluted by ethanol (EtOH), deionized water (H_2O) and hydrochloric acid (HCl). The mixture was then stirred by the magnetic stirrer and hydrolyzed at the temperature of 50°C for 1 hour. The molar ratio of TEOS:EtOH:H_2O:HCl was $1:4.5:4:8\times10^{-4}$. After hydrolysis, EtOH and NH_4OH at molar ratio of TEOS:EtOH:NH_4OH $=1:4.5:8\times10^{-3}$ was added to the

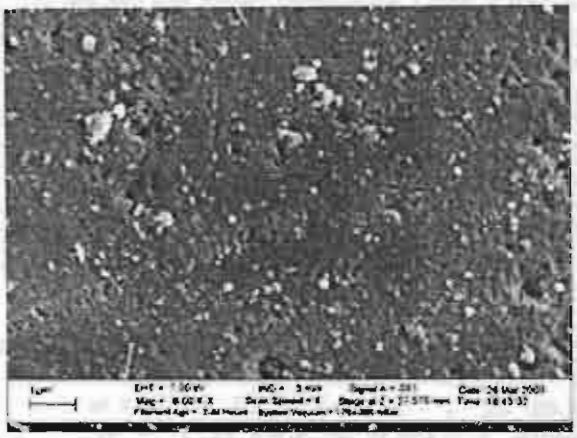


Fig. 5 The SEM photograph of the SiO_2-40-wt% $CaCl_2$.

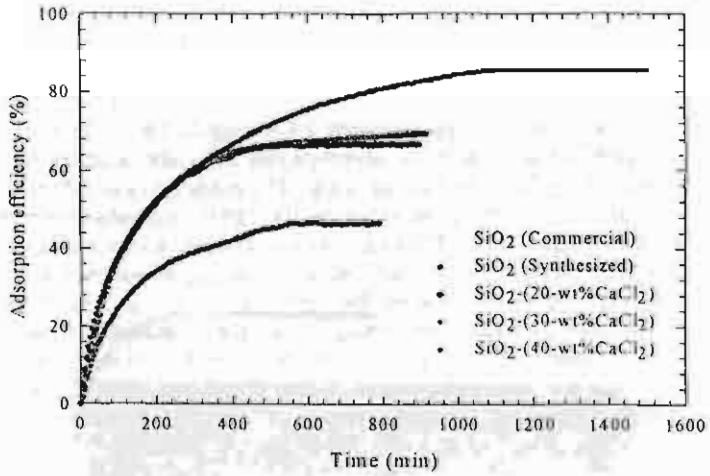


Fig. 6 The water vapor adsorption efficiencies of the inorganic-hybrid desiccants at 100 %RH.

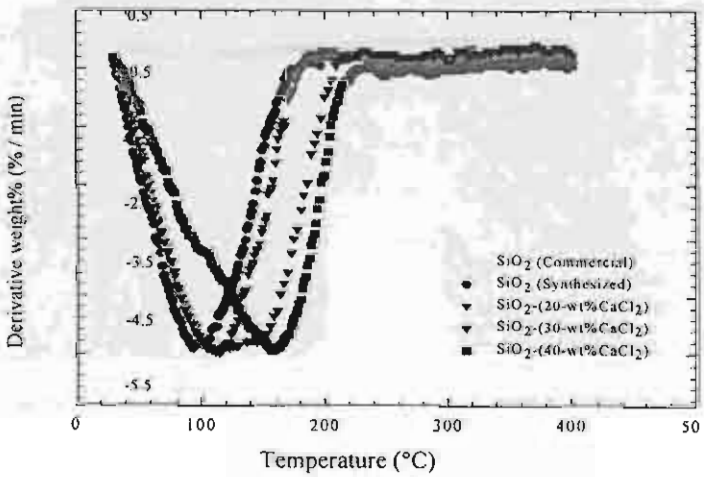


Fig. 7 The desorption rates of SiO_2 and SiO_2-$CaCl_2$.

The effect of aging time on the water vapor adsorption of the desiccants is shown in Fig. 8. The adsorption efficiencies of the desiccants with 30-day aging were higher than those of the desiccants with 7-day aging for both SiO_2 and SiO_2-20-wt% $CaCl_2$. Thus, the longer the aging time is, the higher the adsorption efficiency becomes.

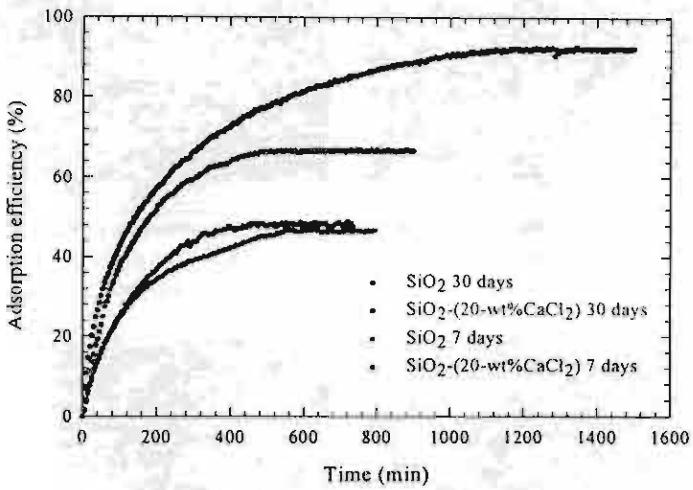


Fig. 8 The water vapor adsorption efficiencies of SiO_2 and SiO_2-20-wt%$CaCl_2$ at aging times of 7 and 30 days.

As found above, the water vapor adsorption of the inorganic-hybrid desiccant increased when $CaCl_2$ increased. However, the SiO_2-40-wt% $CaCl_2$ lost the dimensional strength after the water vapor adsorption reached the equilibrium condition. Thus, the SiO_2-30-wt% $CaCl_2$ was chosen for further study. Zeolite (JRC-Z-HY5.3) which has high porosity was added to the inorganic-hybrid desiccant. It is found that the gellation time increased to more than 30 minutes and the phase separation occurred after adding the zeolite. The amount of NH_4OH in the mixture must be increased to reduce the gellation time. The inorganic and zeolite-hybrid desiccants were white, rigid, brittle and rough crystals. The SEM micrographs of the SiO_2-30-wt% $CaCl_2$-10-wt% zeolite, SiO_2-30-wt% $CaCl_2$-20-wt% zeolite, SiO_2-30-wt% $CaCl_2$-30-wt% zeolite and SiO_2-30-wt% $CaCl_2$-40-wt% zeolite were shown in Figs. 9-12. The increase in voids or cavities increased with the amount of zeolite added.

The water vapor adsorptions at 100%RH of the SiO_2-30-wt% $CaCl_2$ with different amounts of zeolites are shown in Fig. 13. It is found that the adsorption efficiency at the equilibrium condition and the adsorption rate increased when the contents of zeolite increased. The maximum value of 96.84 % was obtained from the SiO_2-30-wt% $CaCl_2$-40-wt% zeolite, which was higher than that of the SiO_2-30-wt% $CaCl_2$ around 27 %. This may be due to the high porosity of zeolite. Fig. 14 shows the water vapor desorption rates. The desorption rates and the regeneration temperatures of each desiccant were not significantly different. The regeneration temperature slightly increased with the increase in zeolite. The regeneration temperatures of the SiO_2-30-wt% $CaCl_2$-10-wt% zeolite, SiO_2-30-wt% $CaCl_2$-20-wt% zeolite, SiO_2-30-wt% $CaCl_2$-30-wt% zeolite and SiO_2-30-wt% $CaCl_2$-40-wt% zeolite were 122.94, 126.32, 121.25 and 141.52°C, respectively.

In addition, the effect of the relative humidity on the water vapor adsorption was shown in Fig. 15. The water vapor adsorption and the equilibrium time increased with the relative humidity. This was due to the effect of mass transfer. The high concentration of the water vapor increased the driving force to diffuse into the pore of the desiccant. The water vapor adsorption of the SiO_2-30-wt% $CaCl_2$-40-wt% zeolite at 40%, 60%, 85% and 100 %RH were 32.14%, 54.48%, 74.30% and 96.84 %, respectively.

The amounts of water vapor adsorbed on the SiO_2-30-wt% $CaCl_2$-40-wt% zeolite at various relative pressures (p/p_0) were fitted well by Langmuir equation as shown in Fig. 16.

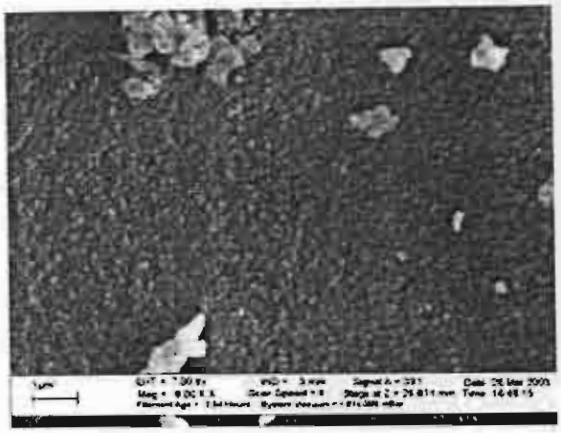


Fig. 9 The SEM photograph of the SiO_2-30-wt%$CaCl_2$-10-wt% zeolite.

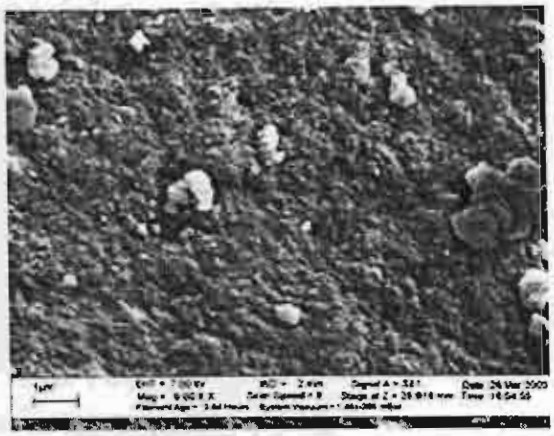


Fig. 10 The SEM photograph of the SiO_2-30-wt%$CaCl_2$-20-wt% zeolite.

Fig. 11. The SEM photograph of the SiO_2-30-wt%$CaCl_2$-30-wt% zeolite.

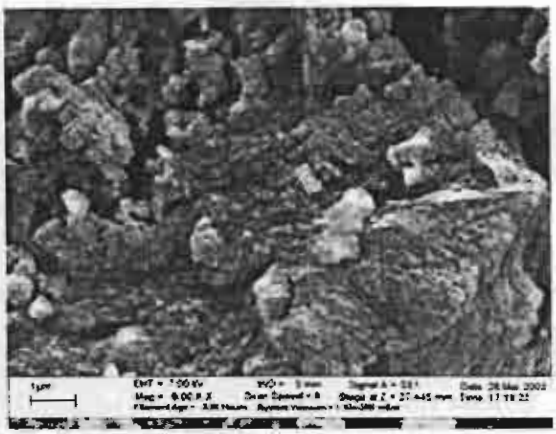


Fig. 12 The SEM photograph of the SiO_2-30-wt%$CaCl_2$-40-wt% zeolite.

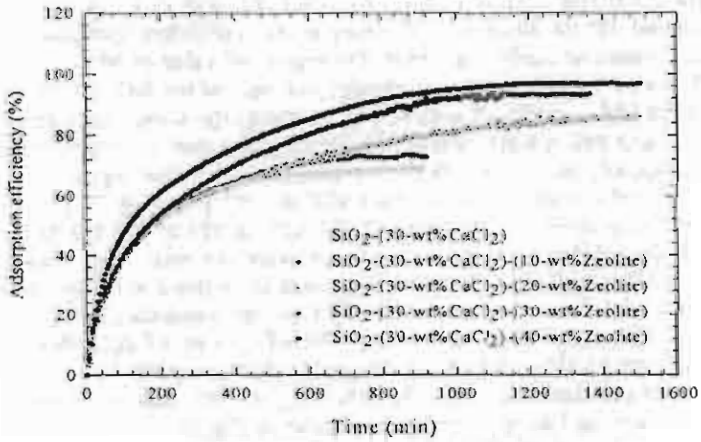


Fig. 13 The water vapor adsorption efficiencies of SiO_2-30-wt% $CaCl_2$ with various amounts of zeolites at 100 %RH.

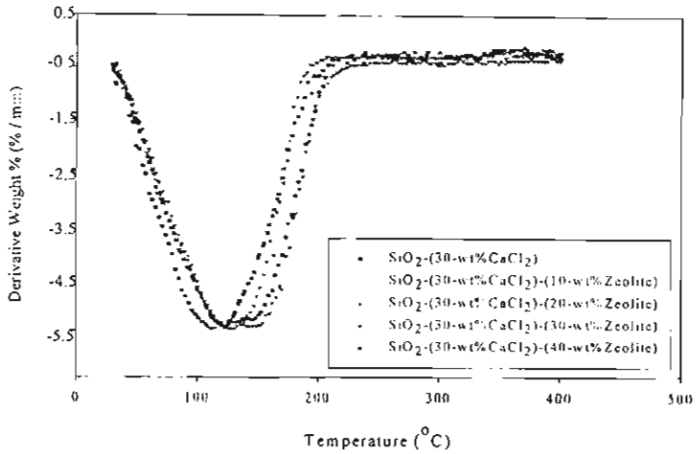


Fig. 14 The water vapor desorption rates of the inorganic and zeolite-hybrid desiccants with various amounts of zeolites.

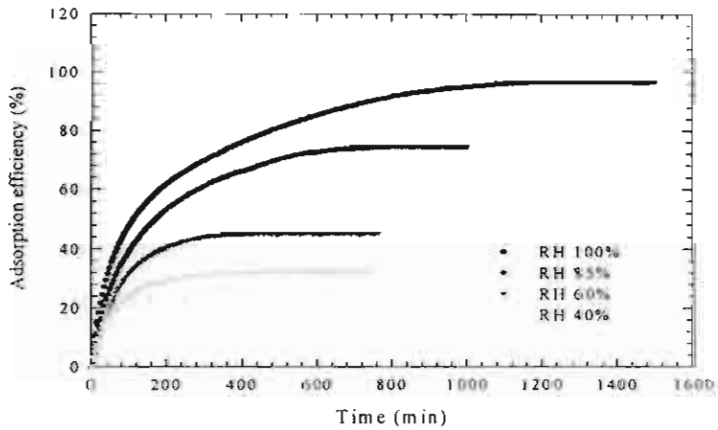


Fig. 15 The water vapor adsorption efficiencies of SiO_2-30-wt%$CaCl_2$-40-wt% zeolite at various relative humidities.

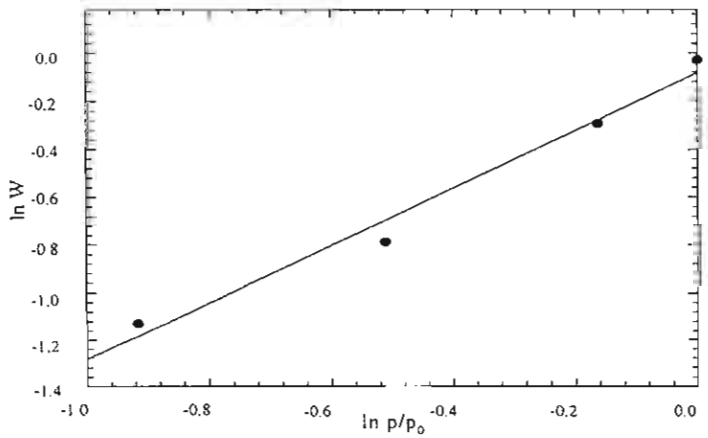


Fig. 16 Logarithmic Langmuir equation for water vapor adsorption of SiO_2-30-wt% $CaCl_2$-40-wt% zeolite.

CONCLUSIONS

The silica xerogels used as the desiccant can be synthesized by sol-gel polymerization using the TEOS:H_2O:EtOH:HCl molar ratio of 1:4.5:4:8x10^{-4}. The advantages of sol-gel polymerization are that the preparation procedures are not complicated and consume low energy. The water vapor adsorption of the desiccant was rather low (ca. 46%). Its capacity was enhanced by adding $CaCl_2$ and zeolite. The appropriate compositions of $CaCl_2$ and zeolite were 30% and 40 % by weight (dry basis), respectively. The SiO_2-30-wt% $CaCl_2$-40-wt% zeolite has the high porosity and dimensional strength. The highest water vapor adsorption is 96.84%. The aging time of the desiccant affects the adsorption capacity. The desiccant with the aging time of 30 days can adsorb water vapor more than the desiccant with aging time of 7 days.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, the Industry-University Joint Research Project of the Center of Excellence in Particle Technology, Chulalongkorn University, Fiscal Year 2002, the Thai Research Fund Senior Research Scholar Project (Dr. Wiwut Tanthapanichakoon), the Particle Technology and Particulate Material Unit, Chulalongkorn University, the National Metal and Materials Technology Center (MTEC), the National Science and Technology Development Agency (NSTDA), the International Innovation Center, Kyoto University, Japan and the Hitachi Scholarship Foundation, Japan to support this work.

REFERENCES

[1] Tamon, H., Sone, T. and Okazaki, M. (1997), "Control of Mesoporous Structure of Silica Aerogel Prepared from TMOS", *J. Colloid Interf Sci.* 188, pp. 162-167.

[2] Mrowiec-Białoń, J. Jarzębski, A. B., Lachowski, A.J., Malinowski, J. J. and Aristov, Y. I. (1997), "Effective Inorganic Hybrid Adsorbents of Water Vapor by the Sol-Gel Method", *Chem.Mater.* 9, pp. 2486-2490.

[3] Mrowiec-Białoń, J. Jarzębski, A. B. and PajÀąk, L. (1999), "Water Vapor Adsorption on the SiO_2-$CaCl_2$ Sol-Gel Composites", *Langmuir* 15, pp. 6505-6509.

[4] Wright, J. D. and Sommerdijk, N.A.J.M. (2001), Sol-Gel Materials Chemistry and Applications, Gordon and Breach Science Publishers.

THAILAND

Synthesis of Inorganic and Zeolite-Hybrid Desiccant by Sol-Gel Method

by

Anchaleeporn W. Lothongkum[1]
Virote Boonamnuayvitaya[2]
Srisuda Sae-ung[2]
Benjawan Tonsak[1]
Prapon Thanajindanon[1]
Tippawan Srikraisit[1]
and Wiwut Tanthapanichakoon [3]

1 King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520
E-mail: kwanchal@kmitl.ac.th
2 King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok 10140
3 Chulalongkorn University, Bangkok 10330

Porous Materials

- Microporous Materials (r_p≤1nm) — High Surface area and large adsorption potential
- Mesoporous Materials (r_p=1-25nm) — Fast mass transfer in pores
  - Mesoporous inorganic materials — MCM-41, FSM-16, Silica aerogels
  - Mesoporous carbons
    - Chromatography
    - Adsorbents
    - Catalysis support
    - Electric double layer capacitor
    - Membrane
- Macroporous Materials (r_p≥25nm)

Fig. Microstructure of mesoporous inorganic materials

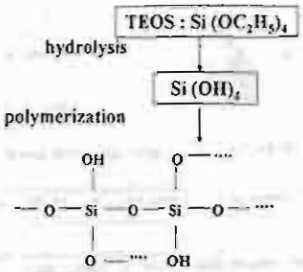
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang
(KMITL)

Carbon Cryogel Microspheres: Sol-Gel Polycondensation

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

(KMITL)

Systhesis of SiO_2 Porous Material Via Alcoxide Method (Hydrolysis)



Processed into porous materials via desiccation and heat treatment

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

(KMITL)

Materials and Methods

TEOS
EtOH
H_2O
HCl

Hydrolyze 50°C, 1h → + EtOH, NH_4OH → Condensation + Inorganic salts

↓

Aging (7 days or 30 days at room temp.)

↓ + Zeolite (JRC-Z-HY 5.3)

Drying 110 °C, 4h → Inorganic and Zeolite-Hybrid Desiccant

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

(KMITL)

Inorganic and Zeolite-Hybrid Desiccant

- Water Vapor Adsorption: Relative Humidity (RH) 40, 60, 85 and 100%
- Physical Characteriation by SEM

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

(KMITL)

Results and Discussion

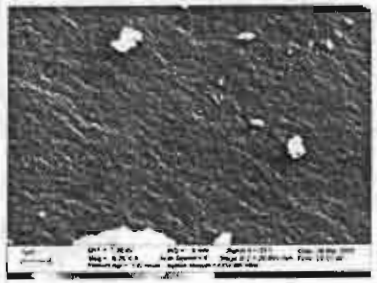


Figure 1. The SEM photograph of SiO_2.

Water vapor adsorption 46.60%

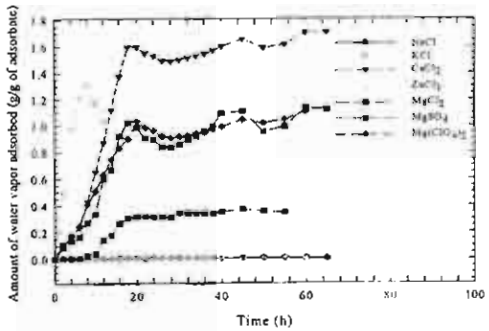
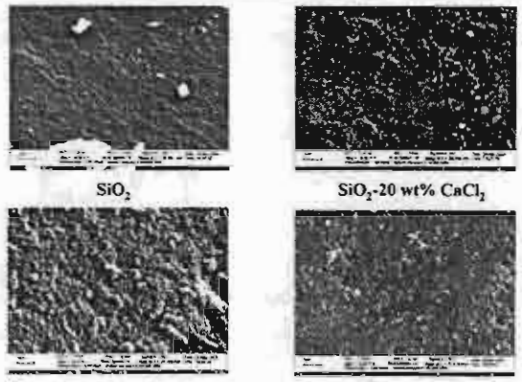


Figure 2. The water vapor adsorption capacities of various inorganic compounds.

$CaCl_2$ has the highest adsorption capacity. Thus, the inorganic-hybrid desiccants of $CaCl_2$- 20%, 30% and 40 % by weight were synthesized.

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)



SiO_2 | SiO_2-20 wt% $CaCl_2$

SiO_2-30 wt% $CaCl_2$ | SiO_2-40 wt% $CaCl_2$

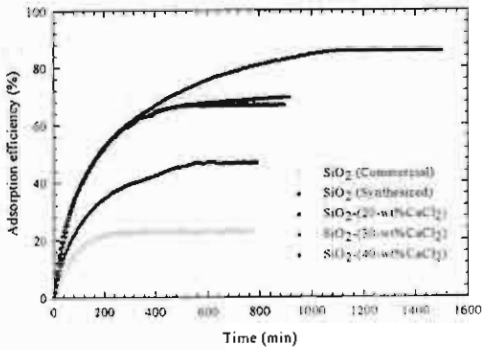


Figure 6. The water vapor adsorption efficiencies of the inorganic-hybrid desiccants at 100% RH.

The increase in $CaCl_2$ to the SiO_2 can improve the water vapor adsorption. The highest adsorption value of 85.52% was observed from the SiO_2-40 wt% $CaCl_2$. The water vapor adsorptions of the inorganic-hybrid desiccants were higher than that of the commercial silica gel.

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)

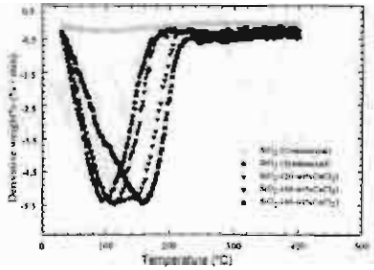


Figure 7. The desorption rates of SiO_2 and SiO_2-$CaCl_2$.

The desorption rate of the commercial siliga gel was much lower than those of the inorganic-hybrid desiccants. However, the desorption rate of the inorganic-hybrid desiccants were almost the same. The regeneration temperature slightly increased with the increase in $CaCl_2$.

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

(KMITL)

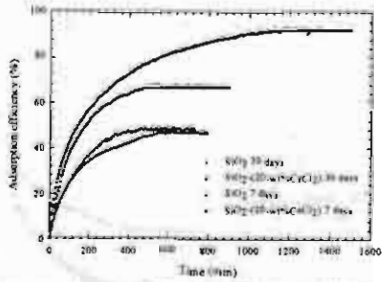
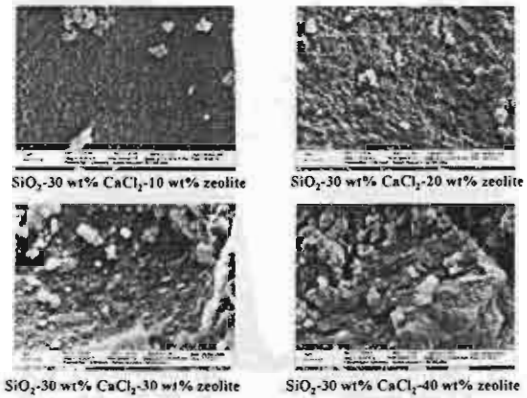


Figure 8. The water vapor adsorption efficiencies of SiO_2 and SiO_2-20 wt%$CaCl_2$ at aging times of 7 and 30 days.

The adsorption efficiencies of the desiccants with 30-day aging were higher than those of the desiccants with 7-day aging for both SiO_2 and SiO_2-20 wt% $CaCl_2$.



The increase in voids or cavities increased with the amount of zeolite added.

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

(KMITL)

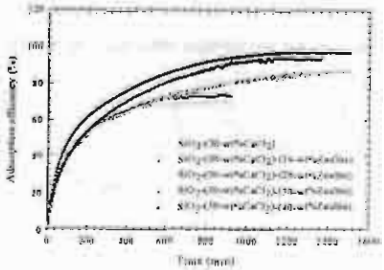


Figure 13. The water vapor adsorption efficiencies of SiO_2-30 wt% $CaCl_2$ with various amounts of zeolites at 100 %RH.

The adsorption efficiency at the equilibrium condition and the adsorption rate increased when the contents of zeolite increased. The maximum value of 96.84% was obtained from the SiO_2-30 wt% $CaCl_2$-40 wt% zeolite.

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

(KMITL)

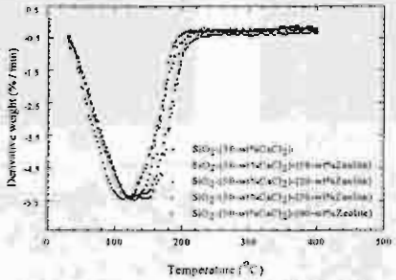


Figure 14. The water vapor desorption rates of the inorganic and zeolite-hybrid desiccants with various amounts of zeolites.

The desorption rates and the regeneration temperatures of each desiccant were not significantly different. The regeneration temperature slightly increased with the increase in zeolite.

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

(KMITL)

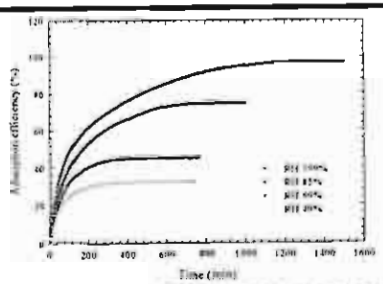


Figure 15. The water vapor adsorption efficiencies of SiO_2-30 wt%$CaCl_2$-40 wt% zeolite at various relative humidities.

The water vapor adsorption and the equilibrium time increased with the relative humidity. The water vapor adsorption of the SiO_2-30 wt% $CaCl_2$-40 wt% zeolite at 40%, 60%, 85% and 100% RH were 32.14%, 54.48%, 74.30% and 96.84%, respectively.

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

(KMITL)

Conclusions

1. Advantages of sol-gel polymerization:
- the preparation procedures are not complicated
- consume low energy.

2. Inorganic and zeolite-hybrid desiccant improves water vapor adsorption.

3. The appropriate compositions of $CaCl_2$ and zeolite are 30% and 40 % by weight (dry basis).

4. The SiO_2-30-wt% $CaCl_2$-40 wt% zeolite has high porosity and dimensional strength. The highest water vapor adsorption is 96.84%.

5. The aging time affects the adsorption capacity of the desiccant.

Acknowledgments

- Faculty of Engineering, KMITL
- The Industry-University Joint Research Project of the Center of Excellence in Particle Technology, Chulalongkorn University, Fiscal Year 2002
- The Thai Research Fund Senior Research Scholar Project (Dr. Wiwut Tanthapanichakoon)
- The Particle Technology and Particulate Material Unit, Chulalongkorn University
- The National Metal and Materials Technology Center (MTEC)
- The National Science and Technology Development Agency (NSTDA)
- The International Innovation Center, Kyoto University, Japan
- The Hitachi Scholarship Foundation, Japan

สัญญาเลขที่ RTA4580007

โครงการ: เทคโนโลยีอนุภาคและกระบวนการวัสดุ

สรุปรายงานฉบับสมบูรณ์

ชื่อหัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน ผศ.ดร. ศราวุธ ริมดุสิต

รายงานในช่วงตั้งแต่วันที่ 1 สิงหาคม 2545 ถึงวันที่ 31 กรกฎาคม 2548

1. กิจกรรมที่ได้ดำเนินการ

1.1 พัฒนาวัสดุทดแทนไม้ที่สามารถเติมผงไม้ได้ปริมาณสูงจากพอลิเบนซอกซาซีน

1.2 พัฒนาวัสดุทดแทนไม้ที่ทนการติดไฟ ลดความเป็นเชื้อเพลิงของวัสดุทดแทนไม้

13. พัฒนาเมตริกเรซินที่มีความยืดหยุ่นสูงและสมบัติทางความร้อนดีสามารถใช้เป็นเมตริกของ

คอมพอสิทสำหรับทำวัสดุทดแทนไม้

2. ผลงาน

2.1 ผลงานตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติ/หนังสือ/สิทธิบัตร

- S. Rimdusit, W. Tanthapanichakoon, and C. Jubsilp, High performance wood composites from highly filled polybenzoxazine," to appear in *J. Appl. Polym. Sci.* (2006).

- S. Rimdusit, S. Pirstpindvong, W. Tanthapanichakoon, and S. Damrongsakkul, "Toughening of polybenzoxazine by alloying with urethane prepolymer and flexible epoxy: A comparative study," *Polym. Engr. Sci.*, **45**, 288 (2005).

- S. Rimdusit, N. Kampangsaeree, W. Tanthapanichakoon, and N. Suppakarn, Development of wood substituted composites from highly filled polybenzoxazine-phenolic novolac alloys, submitted to *Polymer Engineering and Science* (2005).

2.2 ความก้าวหน้าในการสร้างทีมวิจัย

- ผลิตนิสิต ป โท จำนวน 5 คน (จบแล้ว 3 คน กำลังศึกษาอยู่ 2 คน)
- ผลิตนิสิต ป เอก จำนวน 1 คน (กำลังศึกษา)

3 ความเห็นของผู้วิจัย

-

4 เอกสารแนบ (ถ้ามี)

-

ลงนาม.....

(ผศ.ดร. ศราวุธ ริมดุสิต)

หัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน

สัญญาเลขที่ RTA4580007

โครงการ: เทคโนโลยีอนุภาคและกระบวนการวัสดุ

สรุปรายงานฉบับสมบูรณ์

ชื่อโครงการย่อย: New techniques in the preparation of RF carbon gel

ชื่อหัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน: อ. ณัฐพร โทณานนท์

รายงานในช่วงตั้งแต่วันที่ 1 สิงหาคม 2545 ถึงวันที่ 31 กรกฎาคม 2548

1. กิจกรรมที่ได้ดำเนินการ

   1.1 ทำการศึกษาเรื่อง "The control of nanostructure of RF carbon gel"

   1.2 ทำการศึกษาเรื่อง "The control of morphology of RF carbon gel"

   1.3 ทำการศึกษาเรื่อง "To study the microwave drying of ultrasonic irradiated RF carbon gel (mesoporous and 3D-interconnected RF macroporous)"

2. ผลงาน

   2.1 ผลงานตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติ/หนังสือ/สิทธิบัตร

   - **N. Tonanon**, **W.Tanthapanichakoon**, T. Yamamoto, H. Nishihara, S. R. Mukai, H.Tamon. Influence of surfactants and preparation methods on porous properties of carbon cryogels prepared by sol-gel polycondensation of resorcinol and formaldehyde, Carbon 2003;41(15):2981-2990.

   - **N. Tonanon**, **W. Tanthapanichakoon**, T. Yamamoto, H. Nishihara, S. R. Mukai, H.Tamon. Formation of unique nanowhiskers on carbon gels, Carbon 2004;42(10):2119-2121.

   - **N. Tonanon**, **A. Siyasukh**, **W. Tanthapanichakoon**, H. Nishihara, S. R. Mukai, H.Tamon. Improvement of mesoporosity of carbon cryogels by ultrasonic irradiation, Carbon 2005;43: 525-531.

   - **N. Tonanon**, **A. Siyasukh**, **T. Charinpanitkul**, **W. Tanthapanichakoon**, H. Nishihara, S. R. Mukai, H.Tamon. 3D interconnected macroporous carbon monoliths prepared by ultrasonic irradiation, Carbon 2005;43:2808-11.

   - **N. Tonanon**, **W. Intarapanya**, **W. Tanthapanichakoon**, H. Nishihara, S.R. Mukai, H.Tamon. Submicron mesoporous carbon spheres by ultrasonic emulsification, Journal of porous materials, in press (2006).

   - **N. Tonanon**, **Y. Wareenin**, **A. Siyasukh**, **W. Tanthapanichakoon**, H. Nishihara, S.R. Mukai and H.Tamon. Preparation of resorcinol-formaldehyde carbon sonogels by microwave drying, (On submission to Journal of Non-Crystalline Solids).

การนำเสนอผลงาน

- H. Tamon, S.R. Mukai, H. Nishihara, T. Yoshida, T. Yamamoto, **N. Tonanon**, **W. Tanthapanichakoon**, Microwave drying for synthesis of mesoporous carbon gels , Proc. 3rd Asia-Pacific drying conference, Bangkok, 123-132 (2003)
- **N. Tonanon**, **W. Tanthapanichakoon**, T. Yamamoto, H. Nishihara, S. R. Mukai, H.Tamon, The effect of surfactants on porous properties of RF carbon gels, Proc. International Symposium on Nanotechnology in Environmental Protection and Pollution (ISNEPP), Bangkok, January 12-14, 2005.
- **N. Tonanon**, **A. Siyasukh**, **W. Tanthapanichakoon**, H. Nishihara, S. R. Mukai, H.Tamon. Effect of ultrasonic irradiation on the synthesis of mesoporous resorcinol-formaldehyde (RF) carbon gel, Proceeding Vol.1 p.371- 375, 7th Italian Conference on Chemical and Process Engineering, Giardini di Naxos, Italy, May 15-18, 2005.

2.2 ความก้าวหน้าในการสร้างทีมวิจัย

มีนิสิตระดับ ป.โท 2 คน สำเร็จการศึกษา โดยมีนักวิจัยจากภาควิชาวิศวกรรมเคมี (นายวรรณดารา อินทรปัญญา) ร่วมผลิตผลงาน ในปัจจุบันนิสิต ป.โท (นายอดิศักดิ์ ไสยสุข) ได้ศึกษาต่อระดับ ป.เอกที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี โดยทุน TGIST งานวิจัยทางด้าน RF gel ในปัจจุบันมีนิสิตระดับป.เอก 1 คน และระดับป.โท 2-3 คนทำงานอย่างต่อเนื่องเพื่อนำไปสู่การนำไปใช้จริง (application)

3 ความเห็นของผู้วิจัย

ด้วยการสนับสนุนอย่างดีเยี่ยมจาก Prof. H. Tamon, Separation Engineering Laboratory, Kyoto University และ คุณปรีชา แสงธีระปิติกุล ทำให้ทีมวิจัยของเราสามารถพัฒนาเทคนิคใหม่ๆที่มีประสิทธิภาพขึ้นได้เอง งานวิจัยทางด้าน RF carbon gel ได้มีการพัฒนาไปสู่การนำไปใช้ในด้านต่างๆ เช่นการใช้เป็น คอลัมน์ใน High Pressure Liquid Chromatography (HPLC), ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา, อิเลคโตรดสำหรับงานด้านไฟฟ้าเคมี และงานด้านอื่นๆ ซึ่งกำลังอยู่ในขั้นตอนการพัฒนา

4 เอกสารแนบ (ถ้ามี)

-

ลงนาม.....

(..ณัฐพร โทณานนท์..)

หัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน

สรุปผลการดำเนินงานวิจัย

ชื่อนักวิจัย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มานะ อมรกิจบำรุง

รายงานในช่วงตั้งแต่วันที่ 1 สิงหาคม 2545 **ถึงวันที่** 31 กรกฎาคม 2548

1. รายละเอียดผลการดำเนินงาน

1.1 กิจกรรมที่ได้ดำเนินการ

- พัฒนาและปรับปรุงวิธีการเตรียมแผ่นกรองเซรามิก
- ปรับปรุงชุดทดสอบความสามารถในการกรองฝุ่นของตัวกรองเซรามิก
- ทดสอบความสามารถในการกรองฝุ่นของแผ่นกรองที่ผลิตได้
- ทดสอบความสามารถในการไล่เค้กฝุ่นออกจากแผ่นกรอง

1.2 กิจกรรมที่ทำได้จริง

ดำเนินงานได้ตามแผนที่วางไว้ (รายละเอียดตามที่ได้ระบุไว้ในหัวข้อที่ 1.1)

2. สรุปผลการดำเนินงานของโครงการโดยย่อ

- ปรับปรุงชุดทดสอบความสามารถในการกรองฝุ่นของตัวกรองเซรามิก
- ศึกษาพฤติกรรมการกรองฝุ่นแบบเป็นงวดและแบบต่อเนื่อง
- ศึกษาผลของตัวแปรต่าง ๆ ที่มีต่อประสิทธิภาพในการไล่เค้กฝุ่นออกจากแผ่นกรอง ได้แก่ ความเร็วในการกรอง ความหนาของชั้นฝุ่น (ความดันลดก่อนไล่เค้กฝุ่น)

3. ผลการทดลองและการวิเคราะห์

ทำการเตรียมแผ่นกรองเซรามิกโดยจุ่มฟองน้ำในน้ำดิน PBA ในแม่พิมพ์โลหะ (ขนาด 20 ซม. × 20 ซม. × 2.0 ซม.) ทิ้งไว้ให้แห้งในบริเวณอากาศนิ่งเพื่อให้น้ำระเหยออกไปอย่างช้า ๆ จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 700 °C, 900 °C และ 1,250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แผ่นกรองเซรามิกที่เผาแล้วจะถูกส่งไปตรวจวิเคราะห์การแจกแจงขนาดของรูพรุน ความพรุน และความแข็งแรงเชิงกล จากนั้นจะถูกนำไปติดตั้งเข้ากับชุดทดสอบความสามารถในการกรองฝุ่น ผลการทดสอบแผ่นกรองเซรามิก มีรายละเอียดดังนี้

3.1 การแจกแจงขนาดของรูพรุนและความแข็งแรงเชิงกล

การแจกแจงขนาดรูพรุนและปริมาตรความพรุนของแผ่นกรองกรองเซรามิก ได้ทำการตรวจวัดโดยวิธี Mercury Porosimetry พบว่าแผ่นกรองเซรามิกที่เผาที่อุณหภูมิ 700 °C มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 27 μm มีความพรุน 73.7% และมีความแข็งแรงเชิงกลเท่ากับ 0.20 MPa แผ่นกรองเซรามิกที่เผาที่อุณหภูมิ 900°C มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 0.96 μm มีความพรุน 62.9% และมีความแข็งแรงเชิงกลเท่ากับ 0.38 MPa

ส่วนแผ่นกรองเซรามิกที่เผาที่อุณหภูมิ 1,250°C มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 0.35 μm มีความพรุน 23.5% และมีความแข็งแรงเชิงกลเท่ากับ 3.05 MPa

เมื่อเปรียบเทียบการแจกแจงขนาดรูพรุน พบว่าแผ่นกรองเซรามิกที่อุณหภูมิการเผา 1,250°C จะมีการแจกแจงในช่วงรูพรุนขนาดเล็กกว่าแผ่นกรองเซรามิกที่อุณหภูมิการเผา 900°C และ 700°C โดยการเพิ่มอุณหภูมิการเผาจะส่งผลทำให้อนุภาคของเม็ดดินเพร่เข้าหากันมากขึ้น เป็นผลทำให้อนุภาคเกิดการเชื่อมติดกันแข็งแรงมากขึ้นและขนาดรูพรุนจะมีขนาดเล็กลง จำนวนรูพรุนจะลดน้อยลง

นอกจากการเพิ่มอุณหภูมิการเผาจะมีผลต่อการลดขนาดรูพรุนแล้ว ค่าความแข็งแรงเชิงกลของแผ่นกรองเซรามิกจะมีค่าแปรผันตามอุณหภูมิการเผาที่เพิ่มสูงขึ้น ผลจากอุณหภูมิการเผาทำให้แผ่นกรองเซรามิกที่อุณหภูมิการเผา 1,250°C มีค่าความแข็งแรงเชิงกลสูงที่สุด

3.2 การคัดเลือกแผ่นกรองเซรามิก

เมื่อนำคุณสมบัติของแผ่นกรองเซรามิกทั้ง 3 แผ่นมาเปรียบเทียบกัน พบว่าแผ่นกรองเซรามิกที่อุณหภูมิการเผา 1,250°C มีความเหมาะสมกว่าแผ่นกรองเซรามิกที่อุณหภูมิการเผา 700°C และ 900°C เนื่องจากมีความแข็งแรงเชิงกลสูงกว่า อีกทั้งมีความพรุนและขนาดรูพรุนที่เหมาะสม แผ่นกรองเซรามิกที่อุณหภูมิการเผา 700°C และ 900°C มีความแข็งแรงเชิงกลต่ำเกินไป ทำให้เกิดการแตกร้าวเมื่อนำไปติดตั้งเข้ากับชุดทดสอบ

3.3 คุณสมบัติของแผ่นกรองในการกรองฝุ่น

3.3.1 ประสิทธิภาพในการกรองฝุ่น

ประสิทธิภาพในการกรองฝุ่นถือเป็นตัวแปรที่สำคัญอันหนึ่ง การทดสอบประสิทธิภาพการกรองฝุ่นของแผ่นกรองเซรามิกที่เตรียมขึ้นเอง ได้กระทำภายใต้สภาวะการกรองแบบเป็นงวด ที่ความเร็วการกรอง 3, 5 และ 7 cm/s อัตราการป้อนฝุ่นเท่ากับ 7.5 g/min และความดันลดก่อนไล่เค้กฝุ่น 500, 700 และ 900 Pa โดยผลการทดสอบได้สรุปไว้ในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ประสิทธิภาพในการกรองฝุ่นของแผ่นกรองเซรามิก

ความเร็วในการกรอง (cm/s)	ความดันลดที่กำหนดไว้ก่อนไล่เค้กฝุ่น		
	Δp = 500 Pa	Δp = 700 Pa	Δp = 900 Pa
3	99.2	99.1	98.3
5	99.8	99.7	98.8
7	99.8	99.6	97.5

จากตารางที่ 1 จะเห็นได้ว่า เมื่อเพิ่มความเร็วในการกรอง ประสิทธิภาพในการกรองฝุ่นของแผ่นกรองเซรามิกมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย ที่ความเร็วในการกรองเดียวกัน พบว่าเมื่อชั้นเค้กฝุ่นหนาขึ้น (Δp เพิ่มจาก 500 Pa เป็น 700 Pa) ประสิทธิภาพในการกรองฝุ่นแทบจะไม่เปลี่ยนแปลง การทดสอบประสิทธิภาพในการกรองฝุ่นของแผ่นกรองเซรามิกที่เตรียมขึ้นเองภายใต้สภาวะแบบเป็นงวด พบว่ามีค่าสูงสุดเท่ากับ 99.8% (v = 5-7 cm/s, Δp = 500-700 Pa) อย่างไรก็ดี การใช้ความเร็วในการกรองที่สูงเกินไป จะทำให้อนุภาคฝุ่นเล็ดลอดเข้าไปในโครงสร้างของแผ่นกรอง ทำให้แผ่นกรองเกิดการอุดตันและหมดอายุการใช้งานในที่สุด

3.3.2 การหาประสิทธิภาพในการทำความสะอาด

ระบบการกรองฝุ่นที่ดีจำเป็นต้องมีระบบการทำความสะอาดที่มีประสิทธิภาพ โดยความดันทำความสะอาดต้องเหมาะสมต่อระบบการกรองฝุ่น ทั้งนี้ความดันที่ใช้ต้องไม่สูงมากจนส่งผลต่อแผ่นกรองเซรามิกทำให้เกิดความเสียหายกับแผ่นกรองและสิ้นเปลืองพลังงานจนเกินไป แต่ก็ไม่น้อยเกินไปจนไม่สามารถไล่เค้กฝุ่นออกได้ เกิดการตกค้างในแผ่นกรองมาก ส่งผลทำให้อายุการใช้งานของตัวกรองสั้นลง

ในงานวิจัยนี้ ได้เลือกความดันที่ใช้ทำความสะอาดเท่ากับ 300 kPa ระยะเวลาในการพัลส์เท่ากับ 200 ms ผลการทดสอบได้สรุปไว้ในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ประสิทธิภาพการทำความสะอาดแผ่นกรองเซรามิก

ความเร็วในการกรอง (cm/s)	ความดันลดที่กำหนดไว้ก่อนไล่เค้กฝุ่น		
	Δp = 500 Pa	Δp = 700 Pa	Δp = 900 Pa
3	97.5	98.5	97.4
5	91.3	96.8	93.8
7	97.2	97.9	86.6

จากตารางที่ 2 จะเห็นได้ว่า ที่ทุกความเร็วในการกรอง เมื่อชั้นเค้กฝุ่นหนาขึ้น (Δp เพิ่มจาก 500 Pa เป็น 700 Pa) ประสิทธิภาพการทำความสะอาดแผ่นกรอง (ไล่เค้กฝุ่นออก) จะเพิ่มสูงขึ้น ดังนั้นในระหว่างเดินเครื่อง จึงไม่จำเป็นต้องพ่นแก๊สสะอาดความดันสูงเพื่อทำความสะอาดแผ่นกรองเซรามิกบ่อย ๆ ช่วยลดโอกาสที่แผ่นกรองจะแตกหักระหว่างทำความสะอาด การทดสอบประสิทธิภาพในการทำความสะอาดแผ่นกรองเซรามิกที่เตรียมขึ้นเอง ที่ความดันทำความสะอาด 300 kPa มีค่าสูงสุดเท่ากับ 98.5% (v = 3 cm/s, Δp = 700 Pa)

4. สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ทำการผลิตตัวกรองเซรามิกแบบแผ่น เพื่อนำมาใช้กรองฝุ่นเถ้าลอยลิกไนต์จากโรงไฟฟ้า เมื่อทำการตรวจวัดคุณสมบัติทางกายภาพต่าง ๆ ของแผ่นกรองเซรามิกที่ผลิตได้ ได้แก่ การแจกแจงขนาดรูพรุน ปริมาตรความพรุนและความแข็งแรงเชิงกล พบว่าแผ่นกรองเซรามิกที่เผาที่อุณหภูมิ 700 °C มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 27 μm มีความพรุน 73.7% และมีความแข็งแรงเชิงกลเท่ากับ 0.20 MPa แผ่นกรองเซรามิกที่เผาที่อุณหภูมิ 900°C มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 0.96 μm มีความพรุน 62.9% และมีความแข็งแรงเชิงกลเท่ากับ 0.38 MPa ส่วนแผ่นกรองเซรามิกที่เผาที่อุณหภูมิ 1,250°C มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 0.35 μm มีความพรุน 23.5% และมีความแข็งแรงเชิงกลเท่ากับ 3.05 MPa แผ่นกรองเซรามิกที่เผาที่อุณหภูมิ 1,250°C เป็นแผ่นกรองเซรามิกที่เหมาะสมมากกว่า เนื่องจากมีความแข็งแรงเชิงกลสูงกว่า อีกทั้งมีความพรุนและขนาดรูพรุนที่เหมาะสม แผ่นกรองเซรามิกที่อุณหภูมิการเผา 700°C และ 900°C มีความแข็งแรงเชิงกลต่ำเกินไป ทำให้เกิดการแตกร้าวเมื่อนำไปติดตั้งเข้ากับชุดทดสอบ สำหรับการทดสอบประสิทธิภาพในการกรองฝุ่นของแผ่นกรองเซรามิกที่เตรียมขึ้นเองภายใต้สภาวะแบบเป็นงวด พบว่ามีค่าสูงสุดเท่ากับ 99.8% (v = 5-7 cm/s, Δp = 500-700 Pa) ส่วนการทดสอบประสิทธิภาพในการทำความสะอาดแผ่นกรองเซรามิกที่เตรียมขึ้นเอง ที่ความดันทำความสะอาด 300 kPa มีค่าสูงสุดเท่ากับ 98.5% (v = 3 cm/s, Δp = 700 Pa)

อย่างไรก็ดี แผ่นกรองเซรามิกที่ผลิตจากน้ำดิน PBA ยังมีคุณสมบัติต่าง ๆ ไม่เหมาะสม อันเนื่องมาจากค่าความพรุนมีค่าน้อยและรูพรุนมีขนาดโตเกินไป และที่สำคัญที่สุดคือ แผ่นกรองเซรามิกมีลักษณะชั้นเดียว ไม่มีชั้นผิวไว้คอยป้องกันการเล็ดลอดของอนุภาคฝุ่นเข้าไปในชั้นโครงสร้างทำให้แผ่นกรองเกิดการอุดตันได้ง่าย แนวทางการแก้ไขปัญหา ควรผลิตแผ่นกรองเซรามิกที่มีลักษณะเป็นแบบ 2 หรือ 3 ชั้น โดยมีชั้นโครงสร้างหรือชั้นรองรับที่มีรูขนาดใหญ่และมีชั้นผิวที่มีรูขนาดเล็ก เพื่อป้องกันการเล็ดลอดของอนุภาคฝุ่นเข้าไปในชั้นโครงสร้าง เพื่อให้กระบวนการกรองเกิดขึ้นที่ผิวเพียงอย่างเดียว (Surface Filtration)

5. เอกสารอ้างอิง

1. มานะ อมรกิจบำรุง, 2545, "พฤติกรรมการกรองและการไล่เค้กฝุ่นออกจากตัวกรองเซรามิก", **วารสารวิจัยและพัฒนา มจธ.**, ปีที่ 25, ฉบับที่ 3, หน้า 279-291.
2. ภาสกร ทองนิ่ม, 2546, **การเตรียมและทดสอบคุณสมบัติของตัวกรองเซรามิกเพื่อจับเก็บฝุ่นขนาดเล็ก**, วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อม คณะพลังงานและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

3. Kanaoka, C. and Amornkitbamrung, M., 2001, "Effect of Filter Permeability on the Release of Captured Dust from a Rigid Ceramic Filter Surface", **Powder Technology**, Vol. 118, No. 1-2, pp. 113-120.

4. McCabe, W.L., Smith, J.C. and Harriott, P., 1993, **Unit Operations of Chemical Engineering**, McGraw-Hill, Singapore, pp. 153-154.

5. Terrance, A., 1997, **Particle Size Measurement**, Vol. 1, 5th ed., J.J. Press, London, pp. 300-410.

สัญญาเลขที่ RTA4580007

โครงการ: เทคโนโลยีอนุภาคและกระบวนการวัสดุ

สรุปรายงานฉบับสมบูรณ์

ชื่อหัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน รองศาสตราจารย์ ดร.ศิริพร ดำรงค์ศักดิ์กุล

รายงานในช่วงตั้งแต่วันที่ 1 สิงหาคม 2545 ถึงวันที่ 31 กรกฎาคม 2548

1. กิจกรรมที่ได้ดำเนินการ

<u>การพัฒนาการผลิตเจลาตินจากหนังสัตว์โดยการใช้เอนไซม์</u>

1.1 ศึกษาสภาวะในการสกัดเจลาตินจากหนังสัตว์ด้วยกระบวนการไฮโดรไลซิสแบบใช้เอนไซม์ โดยใช้เอนไซม์ปาเปนและนิวเตรท ตัวแปรที่ศึกษาได้แก่ ปริมาณเอนไซม์ที่ใช้ อุณหภูมิ ความเป็นกรดด่าง รวมถึงทดสอบสมบัติของเจลาตินที่ได้ ได้แก่ ความหนืด และความแข็งแรงของเจล เพื่อวิเคราะห์ความสัมพันธ์ของสภาวะการสกัดที่มีต่อสมบัติเจลาตินที่ได้

1.2 นิสิตผู้ช่วยวิจัยเขียนวิทยานิพนธ์และร่วมเขียนบทความวิจัย

<u>การพัฒนาสารเคลือบผิวพอลิเอสเทอร์จากน้ำมันชนิดต่าง ๆ</u>

1.3 ทดสอบสารเคลือบผิวพอลิเอสเทอร์ที่ผลิตได้จากน้ำมันชนิดต่าง ๆ ที่หาได้ในประเทศ 5 ชนิดคือ น้ำมันข้าวโพด น้ำมันรำข้าว น้ำมันดอกทานตะวัน น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออกแล้ว สมบัติที่ทดสอบได้แก่ เวลาในการแห้งตัวของฟิล์ม การยึดติด ความแข็ง ความมันวาว ความทนทานต่อกรด ด่าง น้ำ และน้ำทะเล เพื่อวิเคราะห์ชนิดของน้ำมันที่ให้ฟิล์มเคลือบที่มีสมบัติดีและราคาถูก

1.4 นิสิตผู้ช่วยวิจัยเขียนวิทยานิพนธ์และร่วมเขียนบทความวิจัย

2. ผลงาน

2.1 ผลงานตีพิมพ์ในวาสารนานาชาติ/หนังสือ/สิทธิบัตร

- ยื่นบทความวิจัยเรื่อง Enzymatic Hydrolysis of Raw Hide Using Papain and Neutrase เพื่อตีพิมพ์ในวารสาร Process Biochemistry เมื่อวันที่ 29 กรกฎาคม 2548

2.2 ความก้าวหน้าในการสร้างทีมวิจัย

- นิสิตระดับมหาบัณฑิตสำเร็จการศึกษา 2 คน ในปีการศึกษา 2547

3 ความเห็นของผู้วิจัย

เนื่องด้วยโครงการวิจัยนี้ได้เข้าร่วมในช่วงหนึ่งปีหกเดือนหลังของโครงการวิจัยเมธีอาวุโสฯ ดังนั้นผลงานวิจัยที่ได้คือ เจลาตินที่ผลิตได้จากการใช้เอนไซม์ในระดับห้องปฏิบัติการ และฟิล์มเคลือบผิวพอลิเอสเทอร์ระดับห้องปฏิบัติการที่มีสมบัติตรงตามมาตรฐานอุตสาหกรรมของไทย

4 เอกสารแนบ (ถ้ามี)

- ต้นฉบับบทความวิจัยเรื่อง Enzymatic Hydrolysis of Raw Hide Using Papain and Neutrase จากโครงการวิจัยเรื่อง การพัฒนาการผลิตเจลาตินจากหนังสัตว์โดยการใช้เอนไซม์

ลงนาม.....

(รองศาสตราจารย์ ดร.ศิริพร ดำรงค์ศักดิ์กุล)

หัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน

Enzymatic Hydrolysis of Raw Hide Using Papain and Neutrase

Siriporn Damrongsakkul[1*], Kongpob Ratanathammapan[1], Seeroong Prichanont[1], Kittinan Komolpis[2], Wiwut Tanthapanichakoon[3]

[1]Department of Chemical Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330,Thailand
[2]Institute of Biotechnology and Genetic Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330,Thailand
[3]National Nanotechnology Center, Thailand Science Park, Pathumthani 12120, Thailand
*corresponding author, email: siriporn.d@chula.ac.th

ABSTRACT

Raw hide split was hydrolysed separately by two proteolytic emzymes, papain and neutrase. The effects of enzymatic conditions of the hydrolysis reaction were investigated. During the first 10 minutes of the enzymatic hydrolysis, the yield of the hydrolysed protein increased sharply, then it slowly increased or became essentially constant due to the limited availability of the substrate. The optimum hydrolysis conditions of papain and neutrase for highest protein yield are at 70°C, pH 6-7 and 40-50°C, pH 6-7, respectively. The product from papain hydrolysis is a gelatin with low gel strength and viscosity, which may be suitable as coating media application, while that from neutrase hydrolysis is collagen hydrolysate with viscosity as low as water. This is considered to indicate different mechanisms of papain and neutrase hydrolysis. Papain might be considered to mainly attack intermolecular crosslinks of collagen thereby resulting in gelatin. In contrast neutrase tends to attack intramolecular crosslinks of collagen thereby resulting in collagen hydrolysate, which could not form gel.

1. INTRODUCTION

Raw hide is the treated split of large animal (after fleshing) such as cow and buffalo. It is composed of a large amount of structural fibrous proteins called collagen. In the gelatin manufacturing industry, the major source of raw material comes from the tannery industry. The typical process of gelatin production can be classified into two methods: the acid process and the liming process. The acid process uses acid solution to hydrolyse collagen and the obtained product is called type A gelatin. Typical raw materials for this method are pigskins and the processing duration is around 10-45 hours. On the contrary, alkaline or lime is used to hydrolyse protein in the liming process yielding type B gelatin. Bones and hides are typical raw materials in the liming process that usually takes around 30-100 days. These two typical gelatin production processes have several disadvantages, especially large amount of wastes generated and the type limitation of raw materials.

In the early 1900s, a new method that applied enzyme to hydrolyse collagen was developed and since then several studies on the enzymatic hydrolysis of various collagen sources have been reported [1-11]. Comparing with the liming and acid processes, the enzymatic process has several advantages such as the reduction of processing time and wastes. In addition, it can accommodate all sources of collagen such as fish scale, horn, hoof, leather waste, and animal bone.

In this work, papain found in carica papaya and neutrase were employed to hydrolyse raw hide collagen and the results compared. The effects of enzymatic conditions on the yield and the properties of recovered protein from the hydrolysis of raw hide were investigated.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Materials

Obtained from a local tanning factory, dried raw hide (limed split) was ground to an average size not exceeding 1.18 mm (mesh number 16). The protein and fat contents in raw hide were around 73.4-74.3% and 9.1-11.9%, respectively. Papain (0.51 unit/mg) from carica papaya was supplied by Fluka while neutrase (0.8 Au/g) was supplied by Novo Nordisk.

2.2 Enzyme activity assay

The test method was modified from the assay of endo-protease using Azo-casein. Enzyme activity was determined as the release of Trichloroacetic acid (TCA) soluble after 20-minute incubation with Azo-casein substrate (0.2% w/v). Blank tests were prepared by adding the TCA to the substrate solution immediately before enzyme was added. The solution was centrifuged at 3000 rpm for 20 minutes and the liquid phase was then taken to determine the absorbance of the UV spectrum at the wavelength of 440 nm. One activity unit (U) corresponds to the change of 0.1 in absorbance (0.1 of changed absorbance is equivalent to 1 U).

2.3 Enzymatic hydrolysis

The hydrolysis reaction was carried out in a reactor at various temperature and pH. The ratio of raw hide to buffer solution was fixed at 1:4. From our unpublished work, the optimum weight ratios of enzyme to raw hide used were 0.15:100 for papain and 0.075:100 for neutrase. After the temperature of hide slurry reached the desired hydrolysis temperature, the enzyme solution was added and stirred at 75 rpm. Samples were collected at 10, 20, 40, 60 and 90 minutes, respectively. The collected samples were rapidly heated to 90°C for 15 minutes to deactivate the enzyme. The sample was centrifuged for 15 minutes before

filtration. The protein composition of the filtered solution was determined by Lowry's method. The solution was dried at 60°C for 10 hours.

2.4 Gel strength and viscosity determination

The methods of gel strength and viscosity determination were modified from the British Standard (BS EN ISO 9665:200). A 12.5% (w/w) gelatin solution was prepared and held at 50°C for 30 minutes. It was then kept at 4°C for 16-18 hours prior to the gel strength measurement. The type of the plunger used for measuring the force was hemispheric (P/0.5 HS, Stable micro systems). To determine the viscosity, the solution was further heated and held at 60°C for 30 minutes prior to the test. The type of rheometer head used was Z1 DIN (double gap, Parr Physica).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Papain

Gelatin Recovery from papain hydrolysis

The effects of enzymatic conditions (temperature, pH and time) on the yield and properties of gelatin were reported. To study the effects of temperature on gelatin recovery, the hydrolysis temperature was varied in the range of 50-70°C at each fixed pH (6-8). Figure 1 depicts the percentage of gelatin recovery from papain hydrolysis at pH 6.

Considering each gelatin recovery isotherm, one notices that at the beginning of the hydrolysis reaction, the percentage of gelatin recovery increased sharply up to about 6 minutes, then started to taper off. This might be attributed to several factors such as enzyme deactivation, depletion of protein substrate and product inhibition. Additional experiments were carried out to verify each factor. The activity of papain from a blank reaction (without

raw hide) at 70°C, pH 6 was determined in order to evaluate the stability of papain activity. The results on the relative activity of papain were illustrated in Figure 2. It could be noticed that papain activity was stable during the first 20 mintues. After that, the activity decreased by 1.25% and 6.88% during the periods of 20 to 40 minutes and 40 to 50 minutes, respectively. Evidently, the remarkably slow increase in gelatin recovery after the first 6 mintues was not caused by the deactivation of enzyme.

To clarify the second factor, a test was performed in which raw hide substrate was added to the reactor 10 minutes after the start of hydrolysis reaction. The gelatin recovery was compared with the normal hydrolysis (no substrate added) in Figure 3. Upon addition of the substrate, it can be seen that the percentage of gelatin recovery suddenly dropped. This was because of the raised concentration of the substrate. If the substrate concentration was the factor controlling the hydrolysis rate, the percentage of gelatin recovery should increase more rapidly than the case of no substrate addition as the reaction proceeded. This phenomenon was observed in Figure 3. So the depletion of the low-concentration protein substrate was found to be the main factor limiting the gelatin recovery. The third factor on product inhibition was also tested by diluting the product concentration in the hydrolysis reaction. However, no significant change in the percentage of gelatin recovery could be observed. Thus the effect of product inhibition was ruled out. Our results corresponded with the work reported by Guerard *et al* [2] on the enzymatic hydrolysis of proteins from yellowfin tuna wastes using Alcalase. They have shown that the hydrolysis curve downward tendency could mainly be attributed to a decrease in the concentration of peptide bonds available for hydrolysis, not a decrease in enzyme activity or product inhibition.

When varying the temperature (50-70°C) of the papain hydrolysis reaction at pH 6 (Figure 1), it was found that at the beginning of reaction (within 6 minutes) the percentages of gelatin recovery at 50°C, 60°C and 70°C were essentially equal. As the hydrolysis time proceeded beyond 6 minutes, the percentages of gelatin recovery at 70°C were highest and the percentages of gelatin recovery at 50°C were lowest. When the hydrolysis time exceeded 60 minutes, the gelatin recovery at 70°C became constant at around 85% but the gelatin recovery at 60°C and 50°C still slowly increased, moving closer to the one at 70°C. In other words, the higher the enzyme hydrolysis temperature, the higher the gelatin recovery observed. This resulted from the high activity of papain at pH 6, 70°C. However, the initial effect of enzyme hydrolysis temperature could not be differentiated during the first 6 minutes, possibly due to the fat content in the raw hide structure that inhibited the binding of the active sites of the enzyme with peptide bonds.

In this work the enzyme hydrolysis reaction was carried out at sufficiently high temperature to cause thermal hydrolysis of collagen. Therefore the observed gelatin recovery consisted of contributions from both enzymatic and thermal hydrolysis. To clarify the influence of the latter, raw hide was isothermally hydrolysed at pH 6. From Figure 1, we note that during the initial period of thermal hydrolysis, varying the temperature had no effect on the gelatin recovery. After the first 10 minutes, the percentages of gelatin recovery at 50°C and 60°C became essentially constant but the percentage of gelatin recovery at 70°C gradually increased. After 60 minutes, it is evident that the gelatin recovery at 70°C was significantly higher than those at 60°C and 50°C while the gelatin recovery at 60°C was slightly higher than that at 50°C. This was because the structure of collagen molecules in muscles remains relatively stable due to the crystallization energy of the triple helix until the

temperature reaches 64°C, above which the triple helix begins to break down [12]. The results on thermal hydrolysis corresponded with the work on thermal hydrolysis of deboned turkey residue by Linus *et al.* [13].

Figure 4 shows the actual gelatin recovery solely from the enzymatic hydrolysis. Obviously, after the first 10 minutes, the gelatin recovery solely from the enzymatic hydrolysis at 70°C started to slightly decrease while those at 60°C and 50°C remained constant. This was due to the influence of the high accumulation of gelatin recovery from thermal hydrolysis at 70°C comparing to at 60°C and 50°C.

The gelatin recovery from papain hydrolysis reaction at various temperatures, constant pH 7 and 8 was presented in Figure 5 and 6, respectively. Similar to the gelatin recovery at pH 6, the percentages of gelatin recovery at 70°C were higher than the one at 60°C and 50°C. At pH 8, the gelatin recovery at 50°C was not measured since the hydrolysis reaction was extremely slow.

In short, the optimum temperature for highest gelatin recovery was 70°C, which unsurprisingly is the optimum working temperature for papain. The effects of pH (from 5 to 8) on the gelatin recovery at 70°C were compared in Figure 7. The results showed that the initial rates of gelatin recovery (within 10 minutes) at pH 6 and pH 7 were equal and higher than those at pH 5 and pH 8. After the first 10 minutes, the percentage of gelatin recovery at pH 6 and pH 7 was gradually increased with the same trend until the maximum gelatin recovery at the hydrolysis time of 90 minutes (≈80 %) was reached. After 90 minutes of reaction, the gelatin recovery increased very slowly (≈1-2% per hour) so the reaction was terminated after 90 minutes. Obviously the optimum pH of papain hydrolysis reaction at 70°C was pH 6-7.

Properties of gelatin from papain hydrolysis

The viscosity and gel strength of the gelatin obtained from papain hydrolysis at 70°C, various pH's and hydrolysis times were presented in Table 1. It can be seen that as the hydrolysis pH was increased, the viscosity and gel strength of gelatin followed suit. Considering the properties of gelatin obtained after 10 minutes and 90 minutes of hydrolysis, one observes that the gel strength of gelatin obtained after 90 minutes were higher than those after 10 minutes. The low gel strength of the gelatin obtained after 10 minutes of hydrolysis indicated that, though randomly severed peptide chains of the gelatin resulted from enzymatic hydrolysis, their chain lengths and characteristics were quite different from those obtained after 90 minutes of hydrolysis. A much longer hydrolysis time means that more severe shortening of the peptide chains resulted in nearly uniform lengths, thereby allowing better physical crosslinks of the gelatin as well as higher gel strength.

Since the effect of hydrolysis temperature on the gelatin properties was not significant, the results were omitted.

When the results on the gelatin property were compared with respect to the gelatin recovery in Table 1, it is observed that the property of gelatin obtained from a hydrolysis batch with lower protein recovery was better than the one from a batch with higher recovery. At the optimal hydrolysis temperature (70°C), the property of gelatin obtained at pH 8 (lower activity of papain) was better than the one obtained at pH 6 and pH 7 (higher activity of papain). The gelatin obtained after 90 minutes of hydrolysis at pH 8 showed the highest viscosity and gel strength.

3.2 Neutrase

The effect of enzymatic conditions on raw hide hydrolysis using neutrase was also investigated. It was found that the protein recovery pattern in the case of neutrase was the same as that of papain, i.e. the initial recovery sharply increased, after which the recovery only slightly increased or reached an asymptote due to the low concentration of the raw hide substrate. The highest protein recovery was observed at around 83-85% when the hydrolysis temperature and pH yielded the highest neutrase activity (40-50°C and pH 6-7). An example of the protein recovery from neutrase hydrolysis at 40°C and various pH's is depicted in Figure 8.

When the properties of the recovered protein were investigated, it was found that the recovered protein could not form gel whereas the solution viscosities lay in the range of 1.5×10^{-3} to 3×10^{-3} Pa.s. It was suspected that the recovered protein was in hydrolysate form and additional experiments were carried out using a lesser amount of neutrase (0.025-0.05g) to hydrolyse the raw hide at the optimal hydrolysis conditions. The observed percentage and gelation of the recovered protein were summarized in Table 2. It is surprising that the 12.5% protein solution could not form gel even after reducing the amount of neutrase down to 0.025g, thereby obtaining a protein recovery as low as 30%. This implied that the recovered protein from neutrase hydrolysis of raw hide was in the hydrolysate form for all hydrolysis conditions and all ratios of enzyme to raw hide (0.025-0.075:100). This might be ascribed to the specific attack of neutrase on collagen molecules. The degradation of collagen by metalloprotease such as neutrase reportedly starts from the exterior. The enzyme binds tightly to a triple helix at the surface, and molecules in the interior become accessible to the enzyme only in the course of the progressive degradation from the outside. After the triple

helix is cracked, its primary fragments are cleaved into small peptides and amino acids [14]. In other words, the neutrase specifically destroyed the intramolecular crosslinks of collagen. So the chain lengths of protein recovered from neutrase hydrolysis were very short, i.e. it was in the hydrolysate form and gelation could not occur. This corresponds to the work of Taylor *et al.*[8], in which they used various enzymes, including neutrase, in the enzymatic treatment of offal from fleshing machines to produce protein hydrolysate.

3.3 Comparison of papain and neutrase hydrolysis

Table 3 compares the activity of papain and neutrase in the hydrolysis of raw hide and the property of the recovered protein. Obviously the total activity of papain was much higher than that of neutrase. Unlike the recovered gelatin from papain hydrolysis, at the conditions for maximum enzyme activity, the recovered protein from neutrase hydrolysis cannot form gel. This strongly suggests different mechanisms of papain and neutrase hydrolysis. Papain is considered to attack the intermolecular crosslinks of collagen and the severed peptide chains were relatively long enough and might still be in the helix or beta sheet form. Sol-gel transition of the protein solution could also occur. In contrast, neutrase is believed to attack the intramolecular crosslinks of collagen. The resulting short peptide chains of collagen hydrolysate could not form gel. In other words, papain could be used to produce gelatin with low gel strength and viscosity suitable for media coating application, whereas neutrase was more suitable for the production of protein or collagen hydrolysate from raw hide.

4. CONCLUSIONS

The percentage of protein recovery from raw hide at the beginning of enzymatic hydrolysis increased sharply up to the first 10 minutes, then it started to increase only slightly due to the low initial concentration of the substrate. The optimum working conditions of papain and neutrase for highest protein recovery are at 70°C, pH 6-7 and 40-50°C, pH 6-7, respectively. The product of recovered protein from papain hydrolysis is a gelatin with low gel strength and viscosity, while that from neutrase hydrolysis is collagen hydrolysate with water-like viscosity. Different mechanisms of papain and neutrase hydrolysis are proposed. Papain might specifically attack the intermolecular crosslinks while neutrase tends to attack intramolecular crosslinks of collagen. Future study will be focused on the design and control of the properties of the recovered protein using the "right mix" of papain and neutrase in raw hide hydrolysis.