



จลนศาสตร์การดูดซับไอออนเงินโดยเรซินไคโตซาน

Kinetic Adsorption of Silver Ion by Chitosan Resin

เกษราพร สุอรุณ¹ และ โกวิทย์ ปิยะมิ่งคลา^{1*}

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการดูดซับไอออนเงินโดยใช้เรซินไคโตซานเป็นตัวดูดซับ ทำการทดลองแบบแบตช์ ศึกษาผลของปริมาณตัวดูดซับ ความเข้มข้นเริ่มต้นและความเป็นกรด-ด่างของไอออนเงิน การทดลองใช้ตัวดูดซับปริมาณ 0.5 กรัม ความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนเงินเท่ากับ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร และความเป็นกรด-ด่างที่ pH 6.0 พบว่าการเพิ่มความเข้มข้นของไอออนเงินมีผลทำให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มสูงขึ้น เรซินไคโตซานมีความสามารถในการดูดซับเท่ากับ 22.8 มิลลิกรัมต่อกรัม ไอโซเทอมของการดูดซับสอดคล้องกับแบบฟรุนดลิช จลนศาสตร์ของการดูดซับสอดคล้องกับสมการ pseudo-second order อัตราเร็วในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับและครึ่งเวลาของการดูดซับมีค่าเท่ากับ 8.6 มิลลิกรัมต่อกรัม-นาที และ 2.7 นาที ตามลำดับ กลไกการดูดซับไอออนเงินของเรซินไคโตซานเกิดขึ้น 2 ขั้นตอน เป็นผลจากการแพร่ภายในรูพรุนและสมดุลของการดูดซับ

ABSTRACT

Chitosan resin as adsorbent for adsorption of silver ion solution was studied. Batch experiments were carried out the dosage of adsorbent, initial concentration and pH of silver ion. The experimental result showed that an increasing of initial concentration increased adsorption capacity. The adsorption capacity of chitosan resin amount 0.5 g, initial concentration 100 mg/L and pH 6.0 occurred 22.8 mg/g. The silver ion could be explained by Freundlich adsorption model. The pseudo-second order was fit for describing the kinetic of adsorption. The initial rate of adsorption and half-adsorption time was 8.6 mg/g-min and 2.7 min, respectively. The mechanism of the silver ion adsorption by chitosan resin occurred in 2 steps results from intraparticle diffusion and equilibrium of adsorption.

¹ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ แขวงวงศ์สว่าง เขตบางซื่อ กรุงเทพมหานคร 10800

* Corresponding Author, E-mail: kwt@kmutnb.ac.th

คำสำคัญ: การดูดซับ ไอออนเงิน เรซินไคโตซาน

Keywords: Adsorption, Silver ion, Chitosan resin

บทนำ

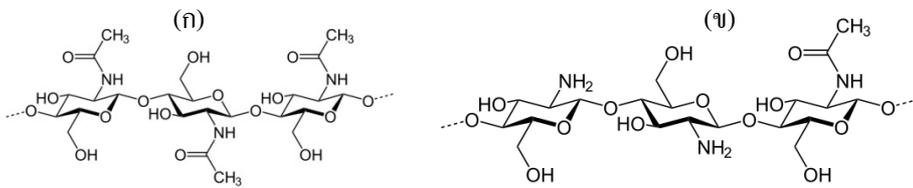
เงิน (silver) มีอะตอมมีคณัมเบอร์เท่ากับ 47 น้ำหนักอะตอมเท่ากับ 107.87 กรัมต่อโมล มีจุดหลอมเหลวและจุดเดือดอยู่ที่ 950.5 และ 1950 องศาเซลเซียส ตามลำดับ เป็นโลหะสีขาว มีความแวววาวสามารถตัดให้โค้งงอได้ นำความร้อนและนำไฟฟ้าได้ดี จึงมีการนำไปใช้ประโยชน์อย่างหลากหลาย ได้แก่ การทำเส้นลวดนำไฟฟ้า การทำตัวเรือนเครื่องประดับพลอย การทำภาชนะเงิน เป็นต้น ในขณะที่เงิน ไอออนเงิน มีการใช้งานในอุตสาหกรรมหลายประเภท เช่น การผลิตยาแอนตี้เซปติก การทำฟันเทียมและการผลิตฟิล์มถ่วงรูป เป็นต้น

เงินบริสุทธิ์ไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิต ในขณะที่เงินในรูปคอลลอยด์ เป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิต ถ้ามีการสะสมอยู่ในร่างกายเป็นปริมาณมาก (Chen and Schluesener, 2008) สำหรับประเทศไทยนั้นเงินไม่ได้จัดอยู่ในกลุ่มของโลหะที่ต้องมีการตรวจสอบก่อนการปล่อยน้ำเสียลงสู่แหล่งน้ำสาธารณะ ในขณะที่มลรัฐแคลิฟอร์เนีย ประเทศสหรัฐอเมริกา กำหนดให้เงินเป็นสารอันตราย มีการปนเปื้อนอยู่ในน้ำทิ้งได้ไม่มากกว่า 5 มิลลิกรัมต่อลิตร (Songkroah et al., 2004) การทิ้งไอออนเงินไปพร้อมกับน้ำเสีย เป็นผลทำให้เกิดความสูญเสียอย่างมากต่อโลหะที่มีค่า ปัจจุบันไอออนเงิน สามารถทำการแยกออกจากน้ำเสียได้หลายวิธี ได้แก่ การทำอิเล็กโทรไลซิส การทำให้อิออนลอยตัว การแลกเปลี่ยนไอออน ออสโมซิสผันกลับ การตกตะกอนและการดูดซับ

ไคโตซาน เป็นอนุพันธ์ของไคติน เกิดจากปฏิกิริยา deacetylation ของการต้มไคตินใน

สารละลายต่างเข้มข้น ทำให้หมู่อะซิตามิโด (-NHCOCH₃) ของไคตินถูกแทนที่ด้วยหมู่อะมิโน (-NH₂) ไคโตซานสามารถแสดงประจุบวกในสารละลายกรด และแสดงประจุลบในสารละลายต่าง ไคโตซานประกอบด้วย 3 หมู่ฟังก์ชันที่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมี ได้แก่ หมู่อะมิโน หมู่ primary alcohol และหมู่ secondary alcohol สูตรโครงสร้างทางเคมีของไคตินและไคโตซานแสดงในรูปที่ 1 การปรับปรุงโครงสร้างด้วยวิธีการทางเคมีของทั้งสามหมู่ฟังก์ชัน ก่อให้เกิดวัสดุที่มีการใช้งานแตกต่างกันอย่างมาก ได้แก่ วัสดุที่ต้านทานความเป็นกรด-ด่าง วัสดุที่ต้านทานต่อแรงดึง เป็นต้น จึงมีการศึกษาเพื่อประยุกต์ใช้ประโยชน์ของไคโตซานในอุตสาหกรรมอย่างกว้างขวาง (Kumar, 2000) ไคโตซานสามารถขึ้นรูปได้ทั้งแบบเม็ด (bead) เยื่อแผ่น (membrane) หรือเส้นใย (fiber) นอกจากนั้นไคโตซานยังมีสมบัติเด่นหลาย ๆ ด้าน ได้แก่ รวมตัวกับเซลล์สิ่งมีชีวิตได้ดี (biocompatibility) สลายตัวได้โดยจุลินทรีย์ (biodegradability) และเป็นสารที่ไม่มีพิษ (Chiou et al., 2004) แหล่งวัตถุดิบที่ใช้ในการสังเคราะห์ไคโตซานที่ราคาถูกที่สุดคือเปลือกกุ้ง ซึ่งเป็นกากเหลือทิ้งในอุตสาหกรรมห้องเย็น เนื่องจากมีปริมาณมาก โดยปกติแล้วจะถูกทิ้งเป็นขยะที่ก่อปัญหาเน่าเหม็นหรือถูกนำไปใช้ประโยชน์เพียงเป็นอาหารสัตว์ ทำปุ๋ย

ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงมีความสนใจศึกษาการดูดซับไอออนเงิน โดยใช้เรซินไคโตซานเป็นตัวดูดซับ ทำการดูดซับแบบแบตช์ (batch) นำผลที่ได้มาอธิบายไอโซเทอม จลนศาสตร์และกลไกของการดูดซับ



รูปที่ 1 สูตรโครงสร้างทางเคมีของ (ก) ไคติน และ (ข) ไคโตซาน

วิธีดำเนินงาน

1. สารเคมี

ในการวิจัยนี้สารเคมีหลักประกอบด้วยเกล็ดไคโตซาน ($C_6H_{11}NO_4$)_n เป็นเกรดเชิงการค้า ซื้อมาจากบริษัท Sea Fresh (ประเทศไทย) มีร้อยละ Deacetylation (% DD) > 95 กรดแอสติติก ($C_2H_4O_2$) และเงินไนเตรท (silver nitrate; $AgNO_3$) ซื้อมาจากบริษัท VWR international (ประเทศอังกฤษ) โซเดียมไตรพอลิฟอสเฟต (sodium tripolyphosphate; $Na_5P_3O_{10}$) ซื้อมาจากบริษัท Alrich (ประเทศเยอรมัน) สารเคมีเหล่านี้ใช้เป็นกรดวិเคราะห์ ตลอดจนการทดลองใช้น้ำปราศจากไอออน (deionization water) ในการเตรียมสารละลาย

2. การเตรียมตัวดูดซับ

ซึ่งเกล็ดไคโตซานปริมาณ 1.5 กรัม เติลงในสารละลายกรดแอสติติก ความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยปริมาตร ปริมาณ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร จากนั้นกวนของผสมด้วยเครื่องกวน (Janke&Kunkel; Model RW 20) ที่ความเร็ว 300 รอบต่อนาที ใช้เวลา 24 ชั่วโมง ได้สารละลายไคโตซาน จากนั้นนำสารละลายไคโตซานมาขึ้นรูปเป็นเม็ด โดยนำมาหยดลงในสารละลายโซเดียมไตรพอลิฟอสเฟตความเข้มข้นร้อยละ 8 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ด้วยเครื่องสูบล้างสารเคมี (peristaltic pump; Masterflex; Model L/S) ผ่านปลายเข็มเบอร์ 18 ได้ไคโตซานเม็ด แช่ทิ้งไว้ 12 ชั่วโมง จากนั้นล้างไคโตซานเม็ดด้วยน้ำปราศจากไอออนจนมีสภาพเป็นกลาง นำไคโตซานเม็ดมาวางเรียงในถาด

อลูมิเนียมที่อุณหภูมิห้อง ใช้เวลาประมาณ 1 วัน ได้เรซินไคโตซาน

3. สมบัติทางกายภาพของเรซินไคโตซาน

3.1. การละลาย

นำเรซินไคโตซานปริมาณ 0.2 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ จากนั้นเติมน้ำปราศจากไอออน สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ สารละลายกรดไนตริกความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และสารละลายกรดแอสติติกความเข้มข้น 0.18 โมลาร์ ปริมาณอย่างละ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร จากนั้นนำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่า (UMAC Scientific; model UM-S60) ที่ความเร็ว 120 รอบต่อนาที เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และสังเกตการละลายของเรซินไคโตซาน

3.2. การหาปริมาตรรูพรุน พื้นที่ผิวจำเพาะ และขนาดรูพรุนของเรซินไคโตซาน

นำเรซินไคโตซานปริมาณ 0.2 กรัม มาทำให้อ่อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อไล่ความชื้น จากนั้นนำมาวิเคราะห์หาปริมาตรรูพรุน พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดของรูพรุนด้วยเครื่องบีอ์ที (Brunauer-Emmett Teller; BEL JAPAN, INC; model Belsorp-mini)

3.3. การหาประจุที่ผิวเป็นศูนย์ (point of zero charge, pzc)

นำน้ำปราศจากไอออนปริมาณ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร มาปรับความเป็นกรด-ด่าง ให้อยู่ในช่วง pH 3.0 ถึง pH 12.0 ด้วยสารละลายกรดไนตริกและสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.1

โมลาร์ วัดความเป็นกรด-ด่าง โดยใช้ pH มิเตอร์ (Eutech; model pH 510) จากนั้นนำเรซินไคโตซาน ปริมาณ 0.2 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ นำไปเขย่าด้วย เครื่องเขย่า ที่ความเร็ว 120 รอบต่อนาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง วัดค่าความเป็นกรด-ด่าง ภายหลังจากการเขย่า จากนั้นนำไปเขียนความสัมพันธ์ระหว่างความเป็นกรด-ด่างเริ่มต้น (pH_i) และสุดท้าย (pH_f) หาประจุที่ผิวเป็น ศูนย์ของตัวดูดซับ

4. ร้อยละและความสามารถในการดูดซับไอออนเงิน

4.1. ผลของปริมาณตัวดูดซับ

ซึ่งเรซินไคโตซานปริมาณ 0.1 0.2 0.3 0.4 และ 0.5 กรัม ลงในขวดรูปชมพู่ จากนั้นเติมไอออนเงิน ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ความเป็น กรด-ด่างที่ pH 6.0 ปริมาณ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร ลงไปในขวดรูปชมพู่ นำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่า โดยใช้ ความเร็ว 120 รอบต่อนาที เก็บตัวอย่างไอออนเงินที่ เหลืออยู่ในสารละลายตามช่วงเวลาที่กำหนดไว้ จากนั้น นำไปวิเคราะห์หาปริมาณไอออนเงินที่เหลืออยู่ใน สารละลายตัวอย่าง ด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พ-ชันสเปกโทรมิเตอร์ (Analytik Jena; model contrAA 300) ที่ความยาวคลื่น 328 นาโนเมตร นำผล การทดลองที่ได้คำนวณหาร้อยละการดูดซับ (% adsorption) ตามสมการที่ 1

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

เมื่อ C_0 หมายถึง ความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนเงิน (มิลลิกรัมต่อลิตร) และ C_e หมายถึง ความเข้มข้นที่ สมดุลของไอออนเงิน (มิลลิกรัมต่อลิตร)

4.2. ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนเงิน

ซึ่งเรซินไคโตซานปริมาณ 0.5 กรัม ลงในขวด รูปชมพู่ จากนั้นเติมไอออนเงินที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น

20 40 60 80 และ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ความเป็น กรด-ด่างที่ pH 6.0 ปริมาณ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ นำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่า โดยใช้ ความเร็ว 120 รอบต่อนาที เก็บตัวอย่างไอออนเงินที่ เหลืออยู่ในสารละลายตามช่วงเวลาที่กำหนดไว้ จากนั้น นำไปวิเคราะห์หาปริมาณไอออนเงินที่เหลืออยู่ใน สารละลายตัวอย่าง ด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พ-ชันสเปกโทรมิเตอร์ ที่ความยาวคลื่น 328 นาโนเมตร นำผลการทดลองที่ได้คำนวณหา ความสามารถในการ ดูดซับ ตามสมการที่ 2

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

เมื่อ q_e หมายถึง ความสามารถในการดูดซับไอออนเงิน ของเรซินไคโตซานที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม) V หมายถึง ปริมาณของไอออนเงิน (ลูกบาศก์เซนติเมตร) และ W หมายถึง น้ำหนักของเรซินไคโตซาน (กรัม)

4.3. ผลของความเป็นกรด-ด่างของไอออนเงิน

ซึ่งเรซินไคโตซานปริมาณ 0.5 กรัม ลงในขวด รูปชมพู่ เติมไอออนเงิน ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาณ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร ที่ ปรับความเป็นกรด-ด่าง ด้วยสารละลายกรดไนตริก และโซเดียมไฮดรอกไซด์ให้เป็น pH 2.0 4.0 6.0 8.0 และ 10.0 นำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่า จากนั้น ดำเนินการทดลองตามข้อ 4.2

ผลการวิเคราะห์

1. การละลายของเรซินไคโตซาน

ผลการละลายของเรซินไคโตซานในน้ำ ปราศจากไอออน สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ สารละลายกรดไนตริก และสารละลายกรดแอสซิดิก แสดงในตารางที่ 1 พบว่า เรซินไคโตซานละลายใน

สารละลายกรดแอซิดิกและสารละลายกรดไนตริกแต่ไม่ละลายในน้ำปราศจากไอออนและสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ การละลายของเรซินไคโตซานใน

สารละลายกรด เนื่องจากหมู่อะมิโนของเรซินไคโตซานถูกทำให้เป็นประจุบวก

ตารางที่ 1 การละลายของเรซินไคโตซาน

Adsorbent	DI water	NaOH	HNO ₃	CH ₃ COOH
Chitosan resin	Non dissolved	Non dissolved	Dissolved	Dissolved

2. ปริมาตรรูพรุน พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนของเรซินไคโตซาน

ผลการศึกษาปริมาตรรูพรุน พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนของเรซินไคโตซาน พบว่า ก่อนการดูดซับ เรซินไคโตซานมีปริมาตรรูพรุน พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเท่ากับ 3.3×10^{-3} ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม 8.8×10^{-2} ตารางเมตรต่อกรัม และ 151.3 นาโนเมตร ตามลำดับ ในขณะที่ภายหลังการดูดซับไอออนเงิน เรซินไคโตซานมีปริมาตรรูพรุน พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเท่ากับ 2.6×10^{-3} ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม 8.2×10^{-2} ตารางเมตรต่อกรัม และ 126. นาโนเมตร ตามลำดับ โดยปริมาตรรูพรุน พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนของเรซินไคโตซานหลังการดูดซับมีปริมาณเล็กน้อย เนื่องจาก การเกาะติดของเงินภายในรูพรุนของเรซินไคโตซาน เดซา (2552) จัดแบ่งขนาดรูพรุนของถ่านกัมมันต์ เป็น 3 ขนาด ดังนี้ ถ่านกัมมันต์โพรงเล็ก (micropore) มีขนาดโพรงน้อยกว่า 2 นาโนเมตร ถ่านกัมมันต์โพรงกลาง (mesopore) มีขนาดโพรงอยู่ระหว่าง 2–50 นาโนเมตร และถ่านกัมมันต์โพรงใหญ่ (macropore) มีขนาดโพรงมากกว่า 50 นาโนเมตร ดังนั้นขนาดรูพรุนของเรซินไคโตซานที่เตรียมได้จัดอยู่ในขนาดโพรงใหญ่

3. ประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของเรซินไคโตซาน

โดยประจุที่ผิวเป็นศูนย์ (point of zero charge, p_zc) หมายถึง ค่าความเป็นกรด-ด่าง ที่ทำให้

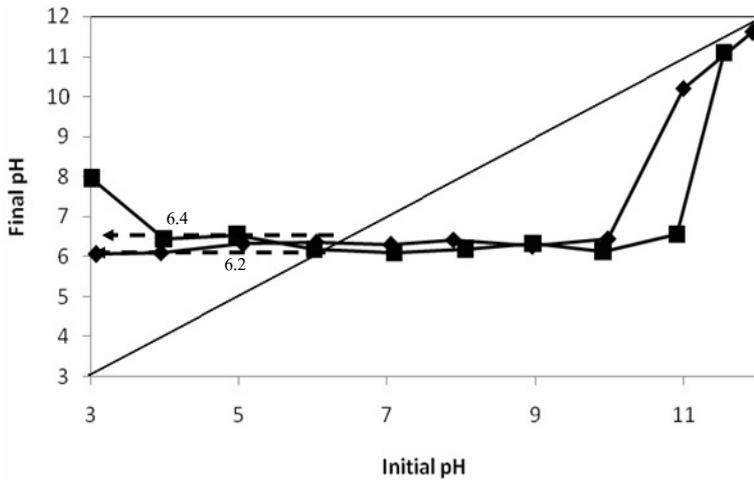
ประจุที่ผิวของตัวดูดซับมีค่าเป็นกลางหรือประจุรวมที่ผิวมีค่าเป็นศูนย์ ประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของเรซินไคโตซาน ก่อนการดูดซับและหลังการดูดซับไอออนเงิน แสดงดังรูปที่ 2 พบว่า เรซินไคโตซานมีค่าประจุที่ผิวเป็นศูนย์เท่ากับ pH 6.2 และ 6.4 ตามลำดับ อธิบายว่า เมื่อความเป็นกรด-ด่าง มีค่าน้อยกว่าประจุที่ผิวเป็นศูนย์ ประจุที่ผิวของเรซินไคโตซานจะมีค่าเป็นบวก ในทางตรงกันข้าม เมื่อความเป็นกรด-ด่าง มีค่ามากกว่าประจุที่ผิวเป็นศูนย์ แสดงว่าประจุที่ผิวของเรซินไคโตซานมีค่าเป็นลบ

4. ผลปริมาณเรซินไคโตซาน

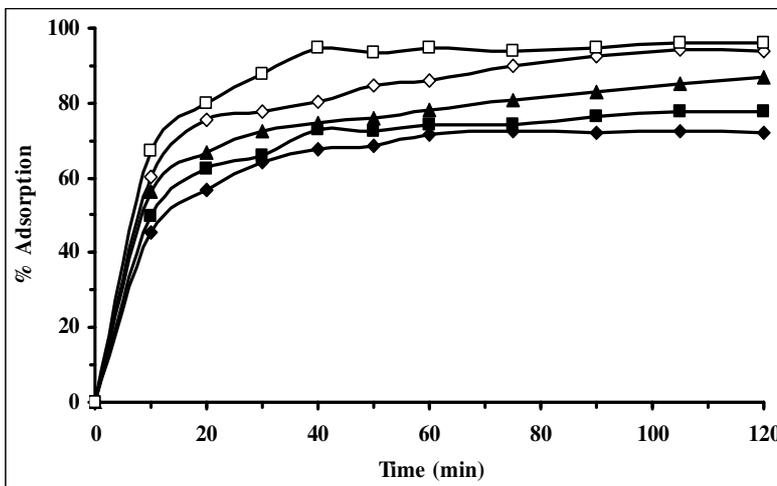
ร้อยละการดูดซับไอออนเงินความเข้มข้นเริ่มต้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 6.0 ของเรซินไคโตซาน ปริมาณ 0.1 0.2 0.3 0.4 และ 0.5 กรัม แสดงในรูปที่ 3 พบว่า เรซินไคโตซานปริมาณ 0.5 กรัม มีสมมูลการดูดซับไอออนเงินเกิดขึ้นใช้เวลา 60 นาที การดูดซับไอออนเงินมีค่าเท่ากับร้อยละ 95.6 เมื่อลดปริมาณเรซินไคโตซานเป็น 0.4 0.3 0.2 และ 0.1 กรัม พบว่า การดูดซับไอออนเงินมีค่าลดลงเป็นร้อยละ 94.1 86.9 85.0 และ 69.1 ตามลำดับ การเพิ่มปริมาณตัวดูดซับ มีผลทำให้ร้อยละการดูดซับเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจาก การเพิ่มปริมาณตัวดูดซับ จะทำให้มีพื้นที่ผิวในการดูดซับมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองของ Hua-Sheng et al. (2007) ใช้กระบวนการตกตะกอนและการดูดซับแยก

แพลเลเดียมและเงินออกจากน้ำเสียได้ร้อยละ 97 และ 98 ตามลำดับ ที่ความเป็นกรด-ด่าง ในช่วง pH 8-9 และใช้เวลาในการดูดซับ 4 ชั่วโมง จากผลการศึกษาครั้งนี้เรซินไคโตซานปริมาณ 0.5 กรัม มีการดูดซับ

เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและมีร้อยละการดูดซับไอออนเงินมากที่สุด ดังนั้นจึงเลือกใช้เรซินไคโตซานปริมาณ 0.5 กรัม ศึกษาผลความเข้มข้นเริ่มต้นและความเป็นกรด-ด่าง ของสารละลายไอออนเงิน ตามลำดับ



รูปที่ 2 ประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของเรซินไคโตซาน: ♦ ก่อนการดูดซับ และ ■ หลังการดูดซับไอออนเงิน



รูปที่ 3 ร้อยละการดูดซับไอออนเงินของเรซินไคโตซาน ปริมาณ: ♦ 0.1, ■ 0.2, ▲ 0.3, ◇ 0.4 และ □ 0.5 กรัม

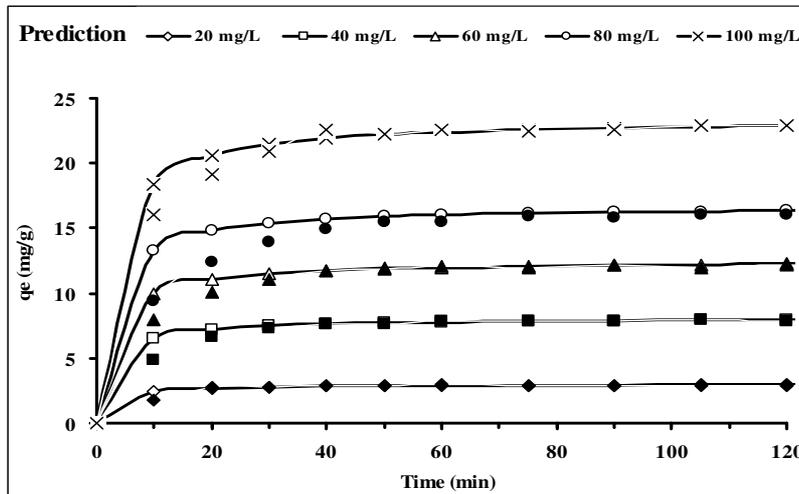
5. ผลความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนเงิน

ความสามารถในการดูดซับไอออนเงินของเรซินไคโตซานปริมาณ 0.5 กรัม ความเป็นกรด-ด่าง เท่ากับ 6.0 ความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนเงินเท่ากับ 20 40 60 80 และ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร แสดงในรูปที่

4 พบว่า ในช่วง 10 นาทีแรก ความสามารถในการดูดซับไอออนเงินของเรซินไคโตซานเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว มีค่าเท่ากับ 1.8 4.9 7.9 9.5 และ 16.0 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ สมดุลการดูดซับไอออนเงินเกิดขึ้นที่เวลา 60 นาที มีความสามารถในการดูดซับไอออนเงินเท่ากับ

2.9 7.8 12.1 15.5 และ 22.8 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ การเพิ่มความเข้มข้นของไอออนเงินมีผลทำให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากความเข้มข้นของไอออนเงินที่เพิ่มสูงขึ้น มีผลทำให้เกิดความ

แตกต่างของความเข้มข้นในสารละลายและที่บริเวณผิวหน้าของตัวดูดซับเพิ่มสูงขึ้น เป็นผลทำให้เกิดแรงผลักดันหรือการถ่ายโอนมวลเพิ่มสูงขึ้น (Malkoc and Nuhoglu, 2007)



รูปที่ 4 ความสามารถในการดูดซับไอออนเงิน ความเข้มข้นเริ่มต้น: ◆ 20, ■ 40, ▲ 60, ● 80 และ × 100 มิลลิกรัมต่อลิตร

6. ผลความเป็นกรด-ด่างของสารละลายไอออนเงิน

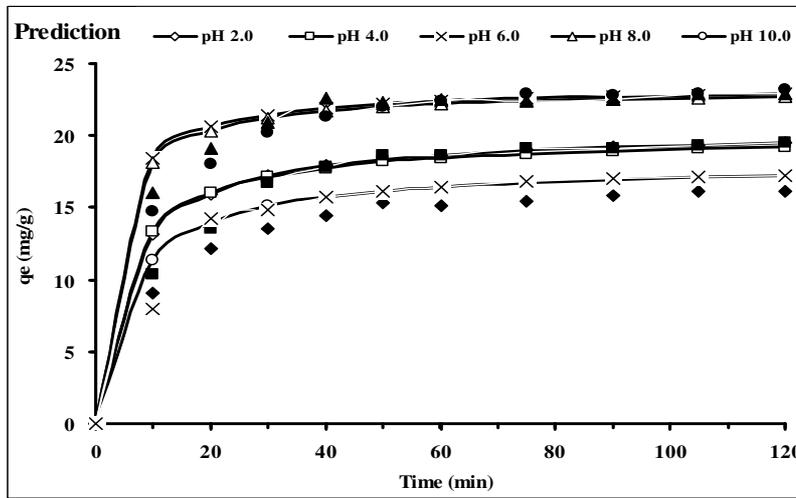
ความสามารถในการดูดซับไอออนเงินของเรซินไคโตซานปริมาณ 0.5 กรัม ความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนเงินเท่ากับ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร และเปลี่ยนแปลงความเป็นกรด-ด่าง เป็น 2.0 4.0 6.0 8.0 และ 10.0 แสดงในรูปที่ 5 พบว่า ในช่วง 10 นาทีแรกความสามารถในการดูดซับไอออนเงินของเรซินไคโตซานเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว มีค่าเท่ากับ 9.1 10.3 16.0 14.8 และ 8.0 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ สมดุลการดูดซับไอออนเงินเกิดขึ้นที่เวลา 60 นาที มีความสามารถในการดูดซับไอออนเงินเท่ากับ 15.1 18.7 22.8 22.4 และ 16.4 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ การลดความเป็นกรด-ด่าง จาก 6.0-2.0 เป็นผลทำให้ความสามารถในการดูดซับลดลง เนื่องจากเกิดสภาพความเป็นกรด มีผลทำให้หมู่อะมิโนของไคโตซาน ถูกทำ

ให้เป็นประจุบวก (protonate) มากขึ้น ซึ่งไอออนเงินในสถานะที่เป็นกรด มีความสามารถน้อยกว่า H^+ ในการแย่งจับกับหมู่อะมิโนของไคโตซาน เป็นผลทำให้ความสามารถในการดูดซับไอออนเงินของเรซินไคโตซานลดต่ำลง สอดคล้องกับการทดลองของ Lasko and Hurst (1998) ซึ่งดูดซับไอออนเงินจากน้ำเสียอุตสาหกรรมโดยใช้ไคโตซานเป็นตัวดูดซับ ในขณะที่การเพิ่มความเป็นกรด-ด่าง จาก 8.0-10.0 ความสามารถในการดูดซับไอออนเงินมีแนวโน้มลดลง เนื่องจาก เกิดการตกตะกอนของไอออนเงิน ในรูปของเงินไฮดรอกไซด์ ($AgOH$) ปริมาณไอออนเงินในสารละลายลดต่ำลง ความสามารถในการดูดซับไอออนเงินลดต่ำลง (Atia, 2005)

Ruiz et al., (2000) อธิบายการดูดซับไอออนโลหะของไคโตซานเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความ

เป็นกรด-ด่างของสารละลาย สามารถเกิดขึ้นได้ 3 ลักษณะดังนี้ (ก) การโคออร์ดิเนตของหมู่อะมิโนหรือไฮดรอกซิลของโคโตซานกับไอออนโลหะ (ข) การเกิดแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต (เกิดในสารละลายกรด) และ (ค) การแลกเปลี่ยนไอออนของหมู่อะมิโนที่ถูกทำให้เป็นประจุบวกโดยการแลกเปลี่ยนประจุบวกหรือประจุลบ

ผลการทดลองการดูดซับไอออนเงินของเรซินโคโตซานเขียนได้ดังสมการที่ 3 โดยผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับ Atia et al. (2005) ศึกษาการดูดซับไอออนเงินโดยใช้เรซิน



รูปที่ 5 ความสามารถในการดูดซับไอออนเงินที่ pH: ♦ 2.0, ■ 4.0, × 6.0, ▲ 8.0 และ ● 10.0

7. ไอโซเทอมของการดูดซับ

นำมาใช้อธิบาย ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของไอออนเงินที่เหลืออยู่ที่สภาวะสมดุลกับความสามารถในการดูดซับไอออนเงิน ณ ที่อุณหภูมิคงที่ ไอโซเทอมของการดูดซับเป็นสมการทางคณิตศาสตร์เมื่อนำมาเขียนเป็นแผนภาพจะมีประโยชน์สำหรับวิเคราะห์การดูดซับ ไอโซเทอมที่นิยมใช้ได้แก่ ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ (Langmuir) และไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรอนด์ลิช (Freundlich) สมการการดูดซับแบบแลงเมียร์เขียนได้ดังสมการที่ 4

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

เมื่อ q_m หมายถึง ความสามารถในการดูดซับสูงสุดที่เกิดขึ้นแบบชั้นเดียว (มิลลิกรัมต่อกรัม) และ K_L

หมายถึง ค่าคงที่ไอโซเทอมของการดูดซับแบบแลงเมียร์ (ลิตรต่อมิลลิกรัม)

สมการที่ 4 สามารถจัดรูปให้เป็นสมการเส้นตรง ดังแสดงในสมการที่ 5 หรือ 6 ตามลำดับ

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m \times K_L} \quad (5)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \times K_L} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (6)$$

เมื่อนำข้อมูลสมการที่ 6 มาเขียนความสัมพันธ์ระหว่าง $1/q_e$ และ $1/C_e$ จะได้กราฟเส้นตรง ที่มีค่าความชันเท่ากับ $1/q_m K_L$ และจุดตัดแกนในแนวตั้งเท่ากับ $1/q_m$ ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 6 (ก) พบว่า เรซินโคโตซานดูดซับไอออนเงิน มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) เท่ากับ 0.9922 ค่า q_m และ K_L มีค่า

เท่ากับ 140.8 มิลลิกรัมต่อกรัม และ 0.02 ลิตรต่อ มิลลิกรัม ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 2

สมการพหุนิยม เขียนได้ดังสมการที่ 7

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (7)$$

เมื่อ K_f หมายถึง ค่าคงที่ของพหุนิยม แสดงถึง ความสามารถในการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม)(ลิตรต่อ มิลลิกรัม) $^{1/n}$ และ n หมายถึง ค่าคงที่ของพหุนิยม ที่ อธิบายถึงความเข้มข้นของการดูดซับ (ไม่มีหน่วย)

สมการที่ 7 สามารถจัดรูปให้อยู่ในลักษณะ ของสมการเส้นตรง โดยใส่ลอการิทึมทั้งสองข้าง เขียน ได้ดังสมการที่ 8

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_f \quad (8)$$

สมการที่ 8 เมื่อนำมาเขียนความสัมพันธ์ ระหว่าง $\log q_e$ กับ $\log C_e$ จะได้กราฟเส้นตรง ที่มี ความชันเท่ากับ $1/n$ และมีจุดตัดแกนในแนวตั้งเท่ากับ $\log K_f$ ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 6 (ข) พบว่า เรซินไคโตซานดูดซับไอออนเงิน มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ เท่ากับ 1.0000 ค่าคงที่ K_f และ $1/n$ มีค่าเท่ากับ 8.11 (มิลลิกรัมต่อกรัม)(ลิตรต่อมิลลิกรัม) $^{1/n}$ และ 0.70 ดัง แสดงในตารางที่ 2 นิพนธ์ และคณิตา (2550) อธิบาย ความชันไว้ 3 แนวทางคือ $1/n = 1$ อธิบายถึงไอโซเทอมของการดูดซับเป็นแบบเส้นตรง ค่า $1/n > 1$ อธิบายถึงบริเวณพื้นผิวของตัวดูดซับมีปริมาณมากที่จะ ใช้ในการดูดซับ และ $1/n < 1$ อธิบายถึงปริมาณพื้นผิว บนตัวดูดซับมีปริมาณจำกัดที่จะใช้ในการดูดซับ

ค่า Chi-square (χ^2) เขียนได้ดังสมการที่ 9

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{e,e} - q_{e,m})^2}{q_{e,m}} \quad (9)$$

เมื่อ $q_{e,e}$ หมายถึง ความสามารถในการดูดซับไอออนเงินที่สภาวะสมดุลที่ได้จากผลการทดลอง (มิลลิกรัมต่อ กรัม) และ $q_{e,m}$ หมายถึง ความสามารถในการดูดซับ

ไอออนเงินที่สภาวะสมดุลที่ได้จากการคำนวณ (มิลลิกรัมต่อกรัม)

ความถูกต้องของไอโซเทอมจากการดูดซับ พิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ มีความ ใกล้เคียง 1 มากที่สุด และ Chi-square มีค่าน้อยที่สุด ดังแสดงในตารางที่ 2 พบว่า เรซินไคโตซานดูดซับ ไอออนเงิน สอดคล้องกับสมการพหุนิยมมากกว่าสมการ แลงเมียร์ โดยการคำนวณค่า Chi-square ของ สมการพหุนิยมมีค่าน้อยกว่าสมการแลงเมียร์ นอกจากนั้น ความสามารถในการดูดซับที่คำนวณได้ จากสมการพหุนิยม 23.2 มิลลิกรัมต่อกรัม ยังมีค่า ใกล้เคียงกับผลการทดลอง (มีค่าเท่ากับ 22.8 มิลลิกรัม ต่อกรัม) มากกว่าสมการแลงเมียร์ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 11.5 มิลลิกรัมต่อกรัม ผลการทดลองดังกล่าวอธิบายได้ว่า พื้นผิวของเรซินไคโตซานมีหลากหลายหมู่ฟังก์ชันที่ใช้ ในการดูดซับไอออนเงิน Wan Ngah et al. (2004) อธิบายขั้นตอนการดูดซับที่เกิดอย่างต่อเนื่องเป็นลำดับ ได้ดังนี้ (ก) การแพร่ของตัวถูกดูดซับผ่านชั้นของเหลว ไปสู่ผิวภายนอกของตัวดูดซับ (ข) ตัวถูกดูดซับแพร่เข้าไปภายในรูพรุนของตัวดูดซับ และ (ค) การดูดซับของ ตัวถูกดูดซับภายในรูพรุนของตัวดูดซับ

ปริมาณของเรซินไคโตซานที่ต้องการใช้ต่อ ปริมาณน้ำเสีย (Chitosan resin used rate, CUR) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 10

$$CUR = \frac{(C_i - C_e)}{q_{e(F)}} \quad (10)$$

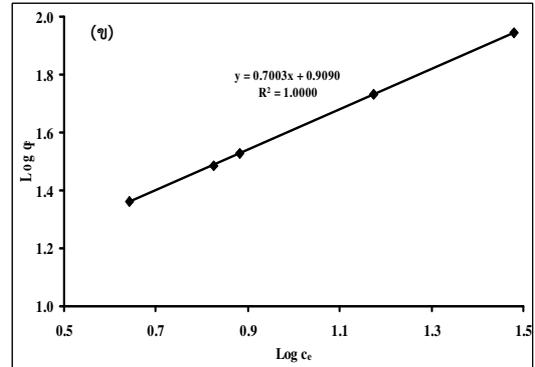
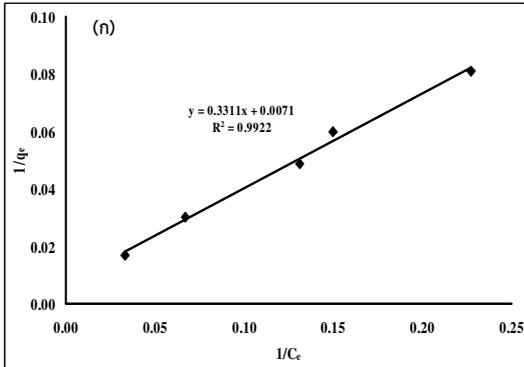
เมื่อ CUR หมายถึง ปริมาณของเรซินไคโตซานที่ ต้องการใช้ต่อปริมาณน้ำเสีย (กรัมต่อลิตร) C_i หมายถึง ความเข้มข้นของไอออนเงินที่เข้ากระบวนการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อลิตร) C_e ความเข้มข้นของไอออนเงินที่ ออกจากกระบวนการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อลิตร) และ $q_{e(F)}$ หมายถึง ความสามารถในการดูดซับไอออนเงินที่

คำนวณได้จากสมการฟรุนดิช (มิลลิกรัมต่อกรัม)

ดังนั้น ปริมาณของเรซินไคโตซานที่ต้องการใช้ต่อปริมาณน้ำเสีย สำหรับใช้ในการดูดซับไอออนเงินเมื่อสมดุลการดูดซับสอดคล้องกับสมการฟรุนดิช เมื่อ

แทนค่าลงไปในสมการ 10 มีค่าเท่ากับ

$$CUR = \frac{(C_1 - C_E)}{8.11C_e^{0.7}}$$



รูปที่ 6 ไอโซเทอมการดูดซับสารละลายไอออนเงินของเรซินไคโตซาน (ก) แลงเมียร์ และ (ข) ฟรุนดิช

ตารางที่ 2. ค่าคงที่ไอโซเทอมการดูดซับไอออนเงินของสมการแลงเมียร์และฟรุนดิช

Langmuir isotherm					Freundlich isotherm				
q _m	K _L	q _{e,m}	R ²	χ ²	K _F	1/n	q _{e,m}	R ²	χ ²
140.8	0.02	11.5	0.9922	11.1	8.11	0.70	23.2	1.000	0.007

8. จลนศาสตร์ของการดูดซับ

การศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับไอออนเงินของเรซินไคโตซาน ใช้แบบจำลอง pseudo-first order และ pseudo-second order สมการ pseudo-first order แสดงได้ดังสมการที่ 11

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \tag{11}$$

อินทิเกรตสมการที่ 11 ที่สภาวะ t = 0 ถึง t = t และ q_t = 0 ถึง q_t = q_t สมการเส้นตรงของ pseudo-first order แสดงได้ดังสมการที่ 12

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \tag{12}$$

เมื่อ q_t หมายถึง ความสามารถในการดูดซับไอออนเงินของไคโตซานที่เวลาใดๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม) k₁ หมายถึง

ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่ง (ต่อนาที) และ t หมายถึง เวลาที่ใช้ในการดูดซับ (นาที)

นำข้อมูลมาเขียนความสัมพันธ์ระหว่าง log (q_e - q_t) กับ t จะได้กราฟเส้นตรง ค่าคงที่อัตราเร็วของ pseudo-first order (k₁) หาได้จากความชันของเส้นตรง ในขณะที่ การคำนวณความสามารถในการดูดซับ (q_{e, cal}) จากสมการ pseudo-first order หาได้จากจุดตัดของสมการเส้นตรง ส่วนสมการ pseudo-second order แสดงในสมการที่ 13

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \tag{13}$$

อินทิเกรตสมการที่ 13 ที่เวลา t = 0 ถึง t = t และ q_t = 0 ถึง q_t = q_t สมการเส้นตรงของ pseudo-second order แสดงดังสมการที่ 14

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (14)$$

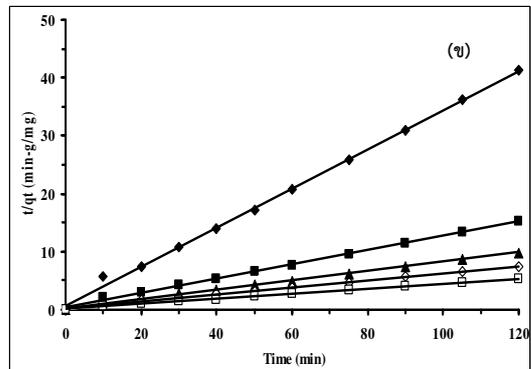
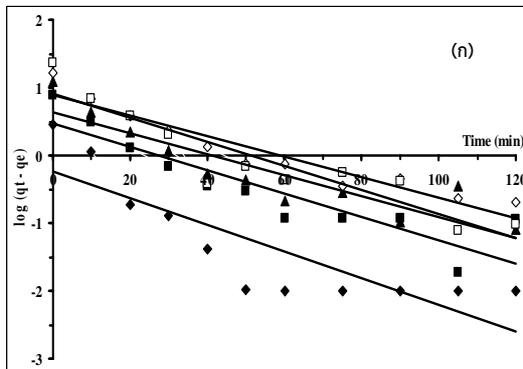
เมื่อ k_2 หมายถึง ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับที่สอง (กรัมต่อมิลลิกรัม-นาที)

นำข้อมูลมาเขียนความสัมพันธ์ระหว่าง t/q_t กับ t จะได้กราฟเส้นตรง มีค่าความชันเป็น $1/q_e$ และจุดตัดแกนตั้ง สามารถหาค่าคงที่ k_2 ของสมการ Pseudo-second order

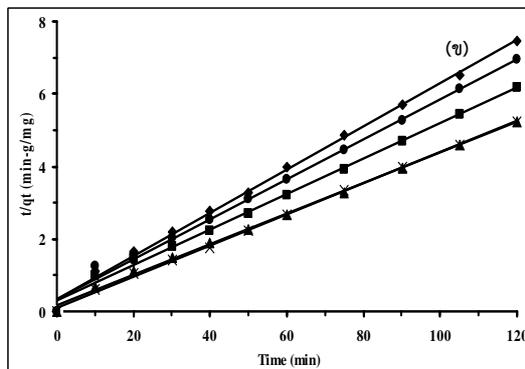
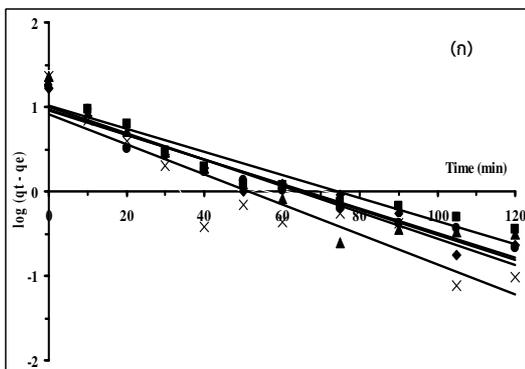
นำข้อมูลการศึกษาความเข้มข้นเริ่มต้นและความเป็นกรด-ด่าง การดูดซับไอออนเงินของเรซินไคโตซาน มาเขียนกราฟเส้นตรงตามสมการ Pseudo-first order ดังแสดงในรูปที่ 7 (ก) และรูป 8 (ก) ตามลำดับ พบว่า ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนเงินเท่ากับ 20 40 60 80 และ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ เท่ากับ 0.7219 0.8162 0.8507 0.9120 และ 0.8118 ตามลำดับ ที่ความเป็น

กรด-ด่าง เท่ากับ 2.0 4.0 6.0 8.0 และ 10.0 มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เท่ากับ 0.9406 0.9417 0.8118 0.8734 และ 0.9384 ตามลำดับ ค่าคงที่ k_1 และ ค่า q_e (cal) แสดงในตารางที่ 3 และตารางที่ 4

เมื่อนำข้อมูลการศึกษาความเข้มข้นเริ่มต้นและความเป็นกรด-ด่าง การดูดซับไอออนเงินของเรซินไคโตซานมาเขียนกราฟเส้นตรงตามสมการ pseudo-second order ดังแสดงในรูปที่ 7 (ข) และ รูปที่ 8 (ข) ตามลำดับ พบว่า ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนเงินเท่ากับ 20 40 60 80 และ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เท่ากับ 0.9982 0.9982 0.9984 0.9975 และ 0.9989 ตามลำดับ ที่ความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 2.0 4.0 6.0 8.0 และ 10.0 มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เท่ากับ 0.9967 0.9956 0.9989 0.9981 และ 0.9947 ตามลำดับ ค่าคงที่ k_2 และ ค่า q_e (cal) แสดงในตารางที่ 3 และตารางที่ 4



รูปที่ 7 จลนศาสตร์การดูดซับไอออนเงินเมื่อใช้สมการ (ก) Pseudo-first order และ (ข) Pseudo-second order: ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนเงิน: ♦ 20, ■ 40, ▲ 60, ◇ 80 และ □ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร



รูปที่ 8 จลนศาสตร์การดูดซับไอออนเงินเมื่อใช้สมการ (ก) Pseudo-first order และ (ข) Pseudo-second order: ที่ความเป็นกรดต่างของไอออนเงิน: ♦ 2.0, ■ 4.0, × 6.0, ▲ 8.0 และ ● 10.0

ความถูกต้องของจลนศาสตร์การดูดซับไอออนเงินของเรซินไคโตซาน พิจารณาจาก ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ที่เข้าใกล้หนึ่ง ความสามารถในการดูดซับที่เปรียบเทียบจากผลการทดลองและผลจากการคำนวณและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation, SD) ที่เข้าใกล้ศูนย์ เขียนได้ดังสมการที่ 15

$$SD = \sqrt{\frac{\sum \left[\frac{(q_{t,exp} - q_{t,cal})^2}{q_{t,exp}} \right]}{n - 1}} \quad (15)$$

เมื่อ SD หมายถึง ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation) $q_{t,exp}$ หมายถึง ความสามารถในการดูดซับที่เป็นผลจากการทดลอง (มิลลิกรัมต่อกรัม) $q_{t,cal}$ หมายถึง ความสามารถในการดูดซับที่เป็นผลจากการคำนวณ (มิลลิกรัมต่อกรัม) และ n หมายถึง จำนวนจุดของข้อมูล

ผลการทดลอง พบว่า ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์จากสมการจลนศาสตร์ pseudo-second order มีความเป็นเส้นตรงมากกว่าสมการจลนศาสตร์ pseudo-first order พิจารณาช่วงเวลาของการดูดซับพบว่า สมการจลนศาสตร์ pseudo-second order สามารถใช้ได้ตลอดช่วงเวลาของการดูดซับ ในขณะที่

สมการจลนศาสตร์ pseudo-first order นำมาใช้ได้เฉพาะในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับเพียงเท่านั้น ในขณะเดียวกัน ผลการคำนวณค่าความสามารถในการดูดซับไอออนเงินของเรซินไคโตซาน จากสมการ pseudo-second order มีความใกล้เคียงกับผลการทดลองมากกว่าสมการ pseudo-first order นอกจากนั้น ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของสมการ Pseudo-second order มีค่าน้อยกว่าสมการ pseudo-first order ดังนั้นจึงลงความเห็นว่า การดูดซับไอออนเงินของเรซินไคโตซานเป็นไปตาม pseudo-second order จึงเป็นการดูดซับที่เกิดจากแรงทางเคมี ที่เกิดจากการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันของไอออนเงินและเรซินไคโตซาน (Wan Ngah et al., 2004)

เนื่องด้วยการดูดซับไอออนเงินของเรซินไคโตซานสอดคล้องกับปฏิกิริยาอันดับสอง ดังนั้น การทำนายความสามารถในการดูดซับ โดยใช้ค่าคงที่อัตราเร็วของ Pseudo-second order เขียนได้ดังสมการ ที่ 16

$$q_t = \frac{tk_2q_e^2}{1 + tk_2q_e} \quad (16)$$

การทำนายความสามารถในการดูดซับเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเริ่มต้นและความเป็นกรดต่าง ของไอออนเงิน แสดงในรูปที่ 4 และ 5

ตามลำดับ พบว่า ความสามารถในการดูดซับไอออนเงินที่ได้จากการทำนายมีความใกล้เคียงกับผลการทดลอง

อัตราเร็วในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับ (h) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 17

$$h = k_2 q_e^2 \quad (17)$$

เมื่อ h หมายถึง อัตราเร็วในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม-นาท)

อัตราเร็วในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับไอออนเงินมีแนวโน้มสูงขึ้นจาก 1.4 ถึง 8.6 มิลลิกรัมต่อกรัม-นาท เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนเงินเพิ่มสูงขึ้นจาก 20 ถึง 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ดังแสดงในตารางที่ 3 อัตราเร็วในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับ มีค่าเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไอออนเงิน เนื่องจาก ความเข้มข้นที่เพิ่มสูงขึ้นมีแรงผลักดันที่สูงขึ้น เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วในอัตราเร็วของการดูดซับไอออนเงิน ในขณะที่ผลของความเป็นกรด-ด่าง นั้นพบว่าอัตราเร็วในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับมีแนวโน้มลดลงจาก 8.6 ถึง 2.9 มิลลิกรัมต่อกรัม-นาท เมื่อความ

เป็นกรด-ด่างของไอออนเงินลดลงจาก pH 6.0 ถึง 2.0 ดังแสดงในตารางที่ 4

ครึ่งเวลาของการดูดซับ (half-adsorption time) หมายถึง เวลาที่ต้องการครึ่งหนึ่งของการดูดซับไอออนเงินที่สภาวะสมดุล คำนวณได้จากสมการที่ 18

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 q_e} \quad (18)$$

เมื่อ $t_{1/2}$ หมายถึง ครึ่งเวลาของการดูดซับ (นาท)

ครึ่งเวลาของการดูดซับไอออนเงินมีแนวโน้มสูงขึ้นจาก 2.2 ถึง 2.7 นาท เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนเงินเพิ่มสูงขึ้นจาก 20 ถึง 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ดังแสดงในตารางที่ 3 ในขณะที่ผลของความเป็นกรด-ด่าง จาก pH 2.0 ถึง 6.0 ครึ่งเวลาของการดูดซับไอออนเงินมีแนวโน้มลดลงจาก 5.7 ถึง 2.7 นาท เมื่อความเป็นกรด-ด่างของไอออนเงินเพิ่มสูงขึ้นจาก pH 6.0 ถึง 10.0 ครึ่งเวลาของการดูดซับไอออนเงินมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นจาก 2.7 ถึง 6.0 นาท ดังแสดงในตารางที่ 4

ตารางที่ 3 ค่าความสามารถและค่าคงที่อัตราเร็วการดูดซับเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนเงิน

Concentration (mg/L)	q_e (exp)	Pseudo-first order				Pseudo-second order						k_i	
		q_e (cal)	k_1	R^2	SD	q_e (cal)	k_2	R^2	h	$t_{1/2}$	SD	k_{i1}	k_{i2}
20	2.9	0.6	0.0197	0.7219	0.214	3.0	0.1538	0.9982	1.4	2.2	0.007	0.447	0.004
40	7.8	3.0	0.0173	0.8162	0.164	8.1	0.0509	0.9982	3.3	2.4	0.011	1.053	0.057
60	12.2	3.3	0.0178	0.8507	0.195	12.5	0.0321	0.9984	5.0	2.5	0.009	1.102	0.056
80	16.0	7.7	0.0151	0.9120	0.134	16.7	0.0232	0.9975	6.4	2.6	0.022	1.726	0.151
100	22.9	8.7	0.0155	0.8118	0.165	23.4	0.0157	0.9989	8.6	2.7	0.007	2.065	0.148

ตารางที่ 4 ค่าความสามารถและค่าคงที่อัตราเร็วการดูดซับเมื่อเปลี่ยนแปลงความเป็นกรด-ด่างของไอออนเงิน

pH	q _e (exp)	Pseudo-first order				Pseudo-second order						k _i	
		q _e (cal)	k ₁	R ²	SD	q _e (cal)	k ₂	R ²	h	t _{1/2}	SD	k _{i1}	k _{i2}
2.0	16.1	4.7	0.015	0.9406	0.189	16.8	0.0104	0.9967	2.9	5.7	0.013	1.699	0.262
4.0	19.5	6.5	0.014	0.9147	0.178	20.4	0.0088	0.9956	3.7	5.5	0.014	2.477	0.236
6.0	22.9	8.7	0.018	0.8118	0.165	23.4	0.015	0.9989	8.6	2.7	0.006	2.065	0.148
8.0	22.8	8.6	0.016	0.8734	0.167	23.2	0.0154	0.9981	8.3	2.8	0.005	2.101	0.216
10.0	17.3	8.4	0.015	0.9384	0.138	18.1	0.0093	0.9947	3.0	6.0	0.014	2.388	0.290

9. กลไกการดูดซับไอออนเงินของเรซินไคโตซาน

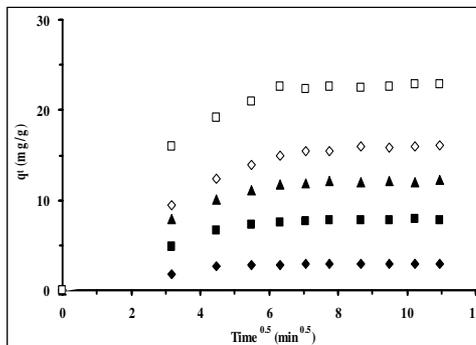
กลไกการดูดซับไอออนเงินของเรซินไคโตซาน ศึกษาจากสมการ Intraparticle diffusion ดังแสดงในสมการที่ 19

$$q_t = k_i t^{1/2} \tag{19}$$

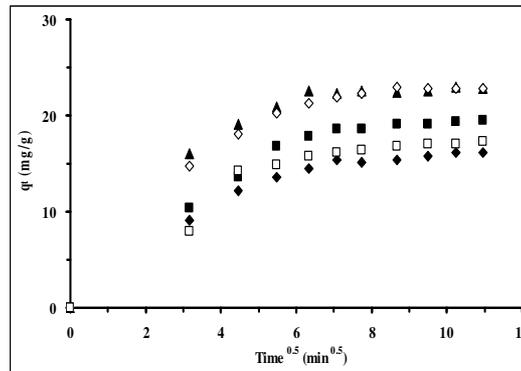
เมื่อ k_i หมายถึง ค่าคงที่อัตราเร็วของการแพร่ไอออนเงินเข้าไปภายในรูพรุนของเรซินไคโตซาน (มิลลิกรัมต่อกรัม-นาที^{0.5})

นำข้อมูลจากการศึกษาผลความเข้มข้นเริ่มต้น และความเป็นกรด-ด่าง การดูดซับไอออนเงินของเรซินไคโตซาน มาเขียนความสัมพันธ์ระหว่าง q_t กับ t^{1/2} จะได้เส้นกราฟ ดังแสดงในรูปที่ 9 และ รูปที่ 10 ตามลำดับ พบว่า มีค่าความชันสองค่า สามารถหาเป็นค่า k_i ดังแสดงในตารางที่ 3 และ ตารางที่ 4 ตามลำดับ

Oubagaranadin et al., (2007) อธิบายค่าความชันของ k_i ดังนี้ ในขั้นแรก เป็นการแพร่ของตัวถูกดูดซับจากสารละลายไปยังผิวภายนอกของตัวดูดซับหรือ boundary layer/film diffusion ขั้นที่สอง การดูดซับค่อย ๆ เกิดขึ้น เมื่อ Intraparticle เป็นขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็วของการดูดซับ ในขณะที่ขั้นที่สาม เป็นสมดุลของการดูดซับ เนื่องจากความเข้มข้นของตัวถูกละลายในสารละลายมีปริมาณลดน้อยลง การดูดซับไอออนเงินของเรซินไคโตซานในขั้นตอนแรกเกิดขึ้นเร็วมากภายในเวลา 10 นาที จากนั้นเป็นขั้นตอนที่สอง การแพร่ภายในรูพรุนของเรซินไคโตซาน เกิดอยู่ในช่วงเวลา 10-40 นาที และขั้นตอนที่สาม สมดุลการดูดซับเกิดขึ้นภายหลังจากช่วงเวลา 40 นาทีเป็นต้นไป จนกระทั่งถึงสมดุลของการดูดซับ



รูปที่ 9 Intraparticle diffusion การดูดซับไอออนเงินความเข้มข้น: ♦ 20, ■ 40, ▲ 60, ◇ 80 และ □ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร



รูปที่ 10 Intraparticle diffusion การดูดซับไอออนเงินความเข้มข้นต่าง: ◆ 2.0, ■ 4.0 ▲ 6.0, ◇ 8.0 และ □ 10.0

สรุปและวิจารณ์

ขนาดรูพรุนของเรซินไคโตซานมีค่าเท่ากับ 151.3 นาโนเมตร สามารถจัดอยู่ในแบบถ่านกัมมันต์โพรงใหญ่ได้ ประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของเรซินไคโตซานก่อนการดูดซับไอออนเงิน มีค่าความเป็นกรด-ด่าง เท่ากับ 6.2 แสดงว่า ความเป็นกรด-ด่าง ต่ำกว่า 6.2 ประจุที่ผิวของเรซินไคโตซานมีค่าเป็นบวก ในทางตรงกันข้าม ความเป็นกรด-ด่าง มากกว่า 6.2 ประจุที่ผิวของเรซินไคโตซานมีค่าเป็นลบ เรซินไคโตซานปริมาณ 0.5 กรัม ที่ pH 6.0 ความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนเงินเท่ากับ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร มีความสามารถในการดูดซับเท่ากับ 22.8 มิลลิกรัมต่อกรัม การเพิ่มความเข้มข้นของไอออนเงิน มีผลทำให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้น เนื่องจาก เกิดแรงผลักดันที่มากขึ้นของความเข้มข้นในสารละลายและความเข้มข้นที่ผิวหน้าของตัวดูดซับ การดูดซับไอออนเงินของเรซินไคโตซาน เกิดขึ้นได้ดีที่ความเป็นกรด-ด่าง ในสภาวะของสารละลายปกติ หรือเป็นด่างเล็กน้อย ไอโซเทอมของการดูดซับสอดคล้องกับสมการแบบฟรุนดลิช แสดงให้เห็นว่าพื้นผิวตัวดูดซับมีหมู่ฟังก์ชันหลากหลายหมู่ที่ใช้ในการดูดซับ จลนศาสตร์การดูดซับสอดคล้องกับ pseudo-second order แสดงว่าการดูดซับเกิดจากแรงทางเคมี กลไก

การดูดซับไอออนเงินของเรซินไคโตซานเกิดขึ้น 2 ขั้นตอน เกิดขึ้นจากการแพร่ภายในรูพรุนและสมดุลของการดูดซับ

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ที่ให้เงินทุนสนับสนุนการทำงานวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- เดชา ฉัตรศิริเวช. 2552 กระบวนการดูดซับ. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 38-44.
- นิพนธ์ ตั้งคณาภิรักษ์ และ คณิตา ตั้งคณาภิรักษ์. 2550 หลักการตรวจวิเคราะห์คุณภาพน้ำทางเคมี. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. 149-154.
- Atia, A.A. (2005). Adsorption of silver (I) and gold (II) on resins derived from bistiourea and application to retrieval of silver ions from processed photo films. *Hydrometallurgy* 80: 98-106.
- Atia, A.A., Donia, A.M. and Yousif, A.M. (2005). Comparative study of the recovery of silver(I) from aqueous solutions with

- different chelating resins derived from glycidyl methacrylate. *Journal of Applied Polymer Science* 97: 806-812.
- Chen, X. and Schluesener, H.J. (2008). Nanosilver: A nanoparticle in medical application. *Toxicology Letters* 176: 1-12.
- Chiou, M.-S., Ho, P.-Y. and Li, H.-Y. (2004). Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes and Pigments* 60: 69-84.
- Hua-Sheng, Z., Zhu-qiang, C. and Gang, L. (2007). A novel recovery technology of trace precious metals from waste water by combining agglomeration and adsorption. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 17: 858-863.
- Kumar, M. N. V. R. (2000). A review of chitin and chitosan application. *Reactive & Functional Polymers* 46: 1-27.
- Lasko, C.L. and Hurst, M.P. (1998). An Investigation into the use of chitosan for the removal of soluble silver from industrial wastewater. *Environmental Science & Technology* 33: 3622-3626.
- Malkoc, E. and Nuhoglu, Y. (2007). Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Cr (VI) onto waste acorn of *Quercus ithaburensis*. *Chemical Engineering and Processing* 46: 1020-1029.
- Oubagaranadin, J.U.K., Sathyamurthy, N. and Murthy, Z.V.P. (2007). Evaluation of Fuller's earth for the adsorption of mercury from aqueous solutions: A comparative study with activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 142: 165-174.
- Ruiz, M., Sastre, A.M. and Guibal, E. (2000). Palladium sorption on glutaraldehyde-crosslinked chitosan. *Reactive & Functional Polymer* 45: 155-173.
- Songkroah, C., Nakbanpote, W. and Thiravetyan, P. (2004). Recovery of silver-thiosulphate complexes with chitin. *Process Biochemistry* 39: 1553-1559.
- Wan Ngah, W.S., Kamari, A. and Koay, Y.J. (2004). Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper (II) on chitosan and chitosan/PVA beads. *International Journal of Biological Macromolecules* 34: 155-161.

