

จลนศาสตร์และกลไกการดูดซับไอออนเงินโดย โคไโตซานดัดแปรเรซิน:ผลความเป็นกรด-เบสของสารละลาย

Kinetic and Mechanism of Silver Ion Adsorption by Modified Chitosan Resin:
The Effect of pH of Solution

ยุพดี กุศลรัตน์กิตติวงศ์ อุษณีย์ รัชไชยวรรธน และ โกวิทย์ ปิยะมั่งคณา

ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

Email : kwt@kmutnb.ac.th

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการดูดซับไอออนเงินโดยใช้โคไโตซานดัดแปรเรซินเป็นตัวดูดซับ ทำการทดลองแบบแบตช์ ศึกษาผลความเป็นกรด-เบส ของสารละลายในช่วง pH 5.0 – 9.0 พบว่าที่ความเป็นกรด-เบส เท่ากับ pH 8.0 โคไโตซานดัดแปรเรซินมีความสามารถในการดูดซับไอออนเงินสูงสุดเท่ากับ 17.4 มิลลิกรัมต่อกรัม แบบจำลองทางจลนศาสตร์มีการอธิบายโดยใช้สมการ Pseudo-first order และ Pseudo-second order พบว่าการดูดซับไอออนเงินสอดคล้องกับ Pseudo-second order กลไกการดูดซับเกิดขึ้น 2 ขั้นตอน โดยการแพร่ที่ผิวเป็นขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็วของการดูดซับ

คำสำคัญ

การดูดซับ ไอออนเงิน โคไโตซาน

Abstract

Modified chitosan resin as adsorbent for adsorption of silver ion was studied. Batch experiments were carried out in the pH of solution between pH 5.0 – 9.0. The experimental result showed that the maximum adsorption capacity of silver ion onto modified chitosan resin amount 17.4 mg/g was found at pH 8.0. The pseudo-first order and pseudo-second order were employed to evaluate the kinetic model. It was found that the pseudo-second order model was fit for describing the adsorption behavior. The mechanisms of the adsorption occurred in 2 steps. The rate limiting step for mechanism of adsorption was film diffusion.

Keywords

adsorption, silver ion, chitosan

1. บทนำ

โลหะเงินภาษาอังกฤษใช้คำว่า Silver แปลงมาจากภาษาแองโกล-แซกซอน จากคำว่า Soelfor ในทางเคมีเงินมีเลขอะตอมเท่ากับ 47 ใช้สัญลักษณ์เป็น Ag มาจากอักษรหน้าของคำว่า Argentum ซึ่งเป็นภาษาละติน [1] จัดอยู่ในกลุ่มของธาตุที่เป็นโลหะทรานซิชัน มีสีขาวเงิน มีสมบัติการนำความร้อนและนำไฟฟ้าได้ดีมาก โลหะเงินในธรรมชาติพบในลักษณะของเงินบริสุทธิ์ เงินพื้นเมือง เงินผสมกับทองหรือโลหะชนิดอื่น ตลอดจนพบในรูปของสินแร่อะราโกไนท์ (Aragonite) และคลอราจีไรต์ (Chlorargyrite) โลหะเงินจัดเป็นโลหะที่มีค่า (Precious metal) เช่นเดียวกับทอง (Gold, Au) ทองคำขาวหรือแพลตินัม (Platinum, Pt) แพลเลเดียม (Palladium, Pd) โรเดียม (Rhodium, Rh) อิริเดียม (Iridium, Ir) ออสเมียม (Osmium, Os) รีนเนียม (Rhenium, Re) และรูทีเนียม (Ruthenium, Ru) ในปัจจุบันโลหะเงินนำมาใช้ประโยชน์ได้หลายด้าน ได้แก่ [2] ด้านเศรษฐกิจ นำมาใช้เป็นเงินตรา หรือใช้แทนเงินตราได้เช่นเดียวกับทองคำ และธนบัตร ด้านเครื่องประดับ นำมาประดิษฐ์เป็นสร้อยคอ กำไล แหวน ต่างหู เข็มขัด นาฬิกา ด้านเครื่องเงิน นำเงินมาทำเป็นช้อน ส้อม มีด ถาด ชัน ด้านไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ นำเงินมาผลิตเป็นสายไฟ สายสัญญาณ แบตเตอรี่ ด้านการแพทย์ นำเงินมาผลิตเป็นสายสวนปัสสาวะ ท่อช่วยในการหายใจ ด้านทันตกรรม นำเงินมาผสมกับดีบุก (Tin, Sn) เพื่อให้ได้อะมัลกัม (Amalgams) สำหรับใช้เป็นวัสดุอุดฟัน ด้านเภสัชกรรม นำเงินมาทำเป็นยารักษาโรค หรือยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อแบคทีเรีย ด้านการถ่ายภาพ นำสารประกอบเงินมาเคลือบบนฟิล์มถ่ายภาพ ตลอดจนผสมเป็นน้ำยาล้างภาพถ่าย ด้านเครื่องนุ่งห่ม นำเงินผสมลงไปในเส้นใยเสื้อผ้า เสื้อกีฬา รองเท้า ถุงเท้า สำหรับยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อแบคทีเรียและเชื้อรา เพื่อลดปัญหาเรื่องกลิ่นในเครื่องนุ่งห่ม

ไคโตซาน (Chitosan) เป็นอนุพันธ์ของไคตินที่ได้จากปฏิกิริยาดีอะซิลทิลเลชัน (Deacetylation) โดยการต้มไคติน (Chitin) ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น หมู่อะซีตามิโด ($-NHCOCH_3$) ตรงคาร์บอนตำแหน่งที่ 2 ของไคตินถูกเปลี่ยนไปเป็นหมู่เอมิโน ($-NH_2$) ไคโตซานมีชื่อทางเคมีว่า Poly- β (1-4)-2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose [3] โดยไคโตซานสามารถละลายในกรดอินทรีย์ ได้แก่ สารละลายกรดฟอร์มิก หรือสารละลายกรดแอซิติก และละลายได้เล็กน้อยในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเจือจาง จึงเป็นเหตุผลหลักที่ทำให้ไคโตซานถูกนำมาใช้ประโยชน์ได้มากกว่าไคติน

ไคโตซานมีการนำมาประยุกต์ใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย [4] ได้แก่ด้านการแพทย์ ไคโตซานเป็นสารป้องกันการติดเชื้อ จึงนำไคโตซานมาใช้ในการงานวัสดุตกแต่งแผลไหม้เย็บแผล ตัวควบคุมการปลดปล่อยยา ผิวหนังเทียม ด้านอาหารและเครื่องสำอาง ไคโตซานเป็นสารที่ไม่ให้พลังงานและไม่มีการดูดซึมเข้าร่างกาย จึงมีการนำไคโตซานไปใช้เป็นอาหารควบคุมน้ำหนัก ตลอดจนบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหาร ด้านการเกษตร ไคโตซานถูกนำมาเคลือบเมล็ดพันธุ์ เป็นส่วนผสมในอาหารสัตว์ ยาฆ่าแมลง ยากันยุง เชื้อแบคทีเรียและเชื้อรา ด้านเสริมความงาม ไคโตซานถูกใช้เป็นสารทำให้ชั้น สารเติมแต่งในผลิตภัณฑ์ประเภทบำรุงเส้นผมและผิวหนัง ด้านการบำบัดน้ำเสีย ไคโตซานเป็นพอลิอิเล็กโทรไลต์ และสามารถเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะหนักได้เป็นอย่างดี ดังนั้นจึงนำไคโตซานมาใช้เป็นตัวดูดซับน้ำเสียในโรงงานอุตสาหกรรม

ไคโตซานประกอบด้วย 3 หมู่ฟังก์ชันที่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมีได้แก่ หมู่เอมิโน หมู่ Primary alcohol และหมู่ Secondary alcohol การดัดแปรทางเคมีของหมู่ฟังก์ชันที่มีอยู่ในไคโตซานเป็นผลทำให้ได้ไคโตซานดัดแปรที่มีความต้านทานต่อแรงดึง และมีต้านทานต่อความเป็นกรด-เบส ได้เป็นอย่างดี



นอกจากนั้นยังเพิ่มความสามารถในการดูดซับโลหะให้สูงขึ้นอีกด้วย [5] จึงมีการใช้ไคโตซานดัดแปรสำหรับดูดซับน้ำเสียในโรงงานอุตสาหกรรมหลากหลายประเภทมากยิ่งขึ้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงนำไคโตซานดัดแปรเรซิน ซึ่งมีความต้านทานต่อความเป็นกรด-เบส ของสารละลายได้ดีมาดูดซับโอโซนเงิน ซึ่งเป็นโลหะที่มีค่า โดยศึกษาถึงผลความเป็นกรด-เบส ของสารละลาย นอกจากนั้นยังมีการอธิบายจลนศาสตร์การดูดซับ การทำนายเส้นโค้งการดูดซับ และกลไกการดูดซับ เพื่อค้นหาขั้นตอนการดูดซับที่เกิดซ้ำที่สุด

2. อุปกรณ์และวิธีการ

2.1 การเตรียมตัวดูดซับ

ซังเกล็ดไคโตซาน (บริษัท ซีเพรช ไคโตซาน (แล็บ) จำกัด; มีการกำจัดหมู่อะซิติกมากกว่าร้อยละ 95 มวลโมเลกุลเท่ากับ 700,000) ปริมาณ 2.0 กรัม ละลายในกรดแอสติก ความเข้มข้นร้อยละ 2 โดยปริมาตร ปริมาณ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร กวนด้วยเครื่องกวน ที่ความเร็ว 200 รอบต่อนาที ใช้เวลา 24 ชั่วโมง ได้สารละลายไคโตซาน

นำผงพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ปริมาณ 8.0 กรัม ละลาย ในน้ำปราศจากโอโซนปริมาณ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร กวนด้วยเครื่องกวนสารพร้อมให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ด้วยความเร็ว 400 รอบต่อนาที ใช้เวลา 5 ชั่วโมง ได้สารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์

นำสารละลายไคโตซานผสมกับสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ กวนด้วยเครื่องกวนสารพร้อมให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ด้วยความเร็ว 300 รอบต่อนาที ใช้เวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลาย ที่เตรียมได้หยดลงในสารละลายโซเดียมไทรฟอสเฟต ความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ด้วยเครื่องสับจ่ายสารเคมี แซ่ทิ้งไว้ 12 ชั่วโมง ล้างด้วยน้ำปราศจากโอโซน จากนั้นนำเม็ดไคโตซานผสม

พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ปริมาณ 1,000 ลูกบาศก์เซนติเมตร ไปทำปฏิกิริยากับสารละลายเอทิลีนไกลคอลไดไกลซิดิล-อีเทอร์ ความเข้มข้นร้อยละ 0.5 โดยปริมาตรต่อปริมาตร แซ่ทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง ล้างด้วยน้ำปราศจากโอโซน นำไปตากให้แห้ง ได้ไคโตซานดัดแปรเรซิน มีลักษณะเป็นเม็ดสีเหลือง มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 0.015 เซนติเมตร วัดปริมาตรรูพรุน พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนมีค่าเท่ากับ 3.23×10^{-2} ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม 0.64×10^{-3} ตารางเมตรต่อกรัม และ 61.05 นาโนเมตร ตามลำดับขนาดรูพรุนของไคโตซานดัดแปรเรซินจัดอยู่ในขนาดโพรงใหญ่ มีค่ามากกว่า 50 นาโนเมตร

2.2 การหาประจุที่ผิวเป็นศูนย์

ประจุที่ผิวเป็นศูนย์ (Point of zero charge, pH_{PZC}) ดำเนินการโดยวิธี pH-drift method [6] ทำโดยใช้น้ำปราศจากโอโซน เตรียมสารละลายโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ จากนั้นนำสารละลายโซเดียมคลอไรด์ปริมาณ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร ปรับความเป็นกรด-เบสให้อยู่ในช่วงระหว่าง pH 3.00-12.00 ด้วยสารละลายกรดไนตริกและสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ วัดความเป็นกรด-เบส โดยใช้ pH มิเตอร์ จากนั้นนำไคโตซานดัดแปรเรซิน ปริมาณ 0.2 กรัม ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ ปิดปากขวดรูปชมพู่ให้สนิท นำไปเขย่าที่ความเร็ว 120 รอบต่อนาที โดยใช้เวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นกรองตัวดูดซับออกไป วัดความเป็นกรด-เบส ภายหลังจากการเขย่าอีกครั้ง จากนั้นนำไปเขียนความสัมพันธ์ระหว่างความเป็นกรด-เบสเริ่มต้น (pH_i) และความเป็นกรด-เบสสุดท้าย (pH_f) โดยประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของตัวดูดซับหาได้จากเส้นความเป็นกรด-เบสเริ่มต้น และความเป็นกรด-เบสสุดท้าย ตัดกับเส้นทแยงมุม

2.3 ผลความเป็นกรด-เบส

ซังไคโตซานดัดแปรเรซินปริมาณ 0.5 กรัม (ปริมาณที่เหมาะสมสำหรับการดูดซับโอโซนเงิน โดยไคโตซานดัดแปรเรซิน [7]) ลงในขวดรูปชมพู่

เติมสารละลายไอออนเงินความเข้มข้นเริ่มต้น 96.8 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาณ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร ที่ปรับความเป็นกรด-เบส ด้วยสารละลายกรดไนตริก และโซเดียมไฮดรอกไซด์ให้เป็น pH 5.0, 6.0, 7.0, 8.0 และ 9.0 เขย่าที่ความเร็ว 120 รอบต่อนาที เก็บตัวอย่าง ไอออนเงินที่เหลืออยู่ในสารละลายตามช่วงเวลาที่กำหนดไว้ จากนั้นนำปิวเคาระห์ปริมาณไอออนเงินที่เหลืออยู่ใน สารละลายตัวอย่างด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชัน -สเปกโทรมิเตอร์ที่ความยาวคลื่น 328 นาโนเมตร คำนวณหาความสามารถในการดูดซับตามสมการที่ 1

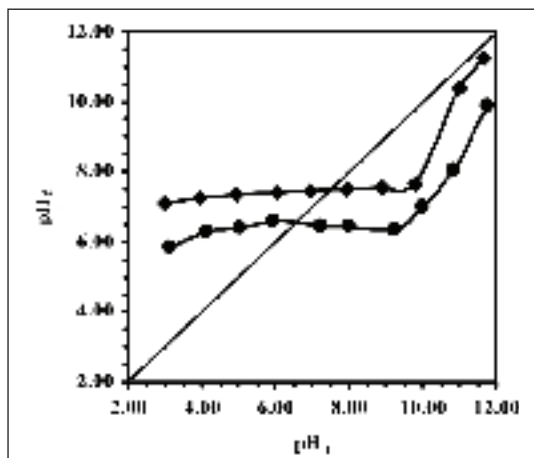
$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad (1)$$

เมื่อ q_t หมายถึงความสามารถในการดูดซับที่เวลาใดๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม) C_0 หมายถึงความเข้มข้นเริ่มต้นของ ไอออนเงิน (มิลลิกรัมต่อลิตร) และ C_t หมายถึงความเข้มข้นของไอออนเงินที่เวลาใด ๆ (มิลลิกรัมต่อลิตร) V หมายถึงปริมาณของไอออนเงิน (ลิตร) และ W หมายถึงน้ำหนักโคโตซานดัดแปรเรซิน (กรัม)

3. ผลการทดลองและวิจารณ์

3.1 ประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของโคโตซานดัดแปรเรซิน โดยประจุที่ผิวเป็นศูนย์หมายถึงค่าความเป็นกรด-เบส ที่ทำให้ประจุที่ผิวของตัวดูดซับมีค่าเป็นกลาง หรือประจุรวมที่ผิวมีค่าเป็นศูนย์ [8] ประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของ โคโตซาน และโคโตซานดัดแปรเรซินแสดงดังภาพที่ 1 พบว่ามีประจุที่ผิวเป็นศูนย์เท่ากับ pH 7.5 และ pH 6.7 ตามลำดับ อธิบายได้ว่าเมื่อความเป็นกรด-เบส ของสารละลายมีค่ามากกว่าประจุที่ผิวเป็นศูนย์ ผิวตัวดูดซับแสดงประจุเป็นลบ ในทางตรงกันข้าม เมื่อความเป็นกรด-เบส ของสารละลายมีค่าน้อยกว่าประจุที่ผิวเป็นศูนย์ ผิวตัวดูดซับแสดงประจุเป็นบวก พิจารณา ประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของโคโตซานดัดแปรเรซิน อธิบายได้ว่า เมื่อความเป็นกรด-เบส ของสารละลายมีค่ามากกว่า pH

6.7 ประจุที่ผิวของโคโตซานดัดแปรเรซินแสดงค่าเป็นลบ ดังนั้นจึงสามารถดูดซับไอออนโลหะที่มีประจุบวกได้ เป็นอย่างดี ในทางตรงกันข้าม เมื่อความเป็นกรด-เบส ของสารละลายมีค่าน้อยกว่า pH 6.7 ประจุที่ผิวของ โคโตซานดัดแปรเรซินแสดงค่าเป็นบวก การดูดซับ ไอออนโลหะที่มีประจุบวกทำไม่ได้ หรือการดูดซับเกิด ได้เพียงเล็กน้อย



ภาพที่ 1 ประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของ

- ◆ โคโตซาน และ
- โคโตซานดัดแปรเรซิน

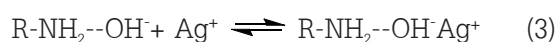
3.2 ผลความเป็นกรด-เบส

ผลการดูดซับไอออนเงินความเข้มข้นเริ่มต้น 96.8 มิลลิกรัมต่อลิตร ของโคโตซานดัดแปรเรซิน ปริมาณ 0.5 กรัม เปลี่ยนแปลงความเป็นกรด-เบส ที่ pH 5.0, 6.0, 7.0, 8.0 และ 9.0 ดังแสดงในภาพที่ 2 (a) พบว่าในช่วงเวลา 10 นาทีแรก โคโตซานดัดแปรเรซินมีความสามารถในการดูดซับไอออนเงินเท่ากับ 10.4, 10.6, 11.8, 12.7 และ 11.1 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ เมื่อการดูดซับดำเนินไปถึงช่วงเวลา 30 นาที ความสามารถในการดูดซับไอออนเงินมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น มีค่าเท่ากับ 14.6, 14.8, 16.0, 16.7 และ 15.5 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ สมดุลการดูดซับเกิดขึ้นที่เวลา 90 นาที มีความสามารถในการดูดซับไอออนเงินเท่ากับ



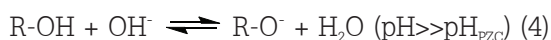
16.0, 16.2, 17.2, 17.4 และ 16.5 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ แสดงดังภาพที่ 2 (b) โคลิซานดัดแปรเรซิน มีอัตราการดูดซับไอออนเงินได้มากในช่วงเวลา 10 นาทีแรก เนื่องจากพื้นที่บริเวณผิวของโคลิซานดัดแปรเรซินมีหมู่ฟังก์ชัน (Active site) และมีตำแหน่งที่ว่างซึ่งสามารถดูดซับกับไอออนเงินได้ในปริมาณมาก จึงสามารถดูดซับไอออนเงินได้อย่างรวดเร็ว หลังจากนั้น อัตราการดูดซับไอออนเงินเกิดได้ช้าลงๆ เนื่องจากพื้นที่บริเวณผิวและตำแหน่งที่ว่างของ โคลิซานดัดแปรเรซิน ถูกปกคลุมด้วยไอออนเงิน จนกระทั่งเข้าสู่สมดุลของการดูดซับ ซึ่งโคลิซานดัดแปรเรซินไม่มีพื้นที่บริเวณผิวและไม่มีตำแหน่งที่ว่าง สำหรับการดูดซับไอออนเงิน โดยเกิดขึ้นที่เวลาประมาณ 90 นาที

เมื่อพิจารณาที่สภาวะสมดุลของการดูดซับ สำหรับความเป็นกรด-เบส ของไอออนเงินที่ pH 7.0 พบว่าโคลิซานดัดแปรเรซินมีความสามารถในการดูดซับไอออนเงินได้เท่ากับ 17.2 มิลลิกรัมต่อกรัม เนื่องจากประจุที่ผิวของโคลิซานดัดแปรเรซินมีค่าเป็นลบ (pH_{PZC} ของโคลิซานดัดแปรเรซินมีค่าเท่ากับ pH 6.7) เกิดแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต (Electrostatic attraction) ระหว่างไอออนเงินที่มีประจุบวก (Ag^+) กับโคลิซานดัดแปรเรซินที่ถูกดีโพรโตนेट ($R-NH_2-OH^-$) ให้มีประจุเป็นลบ ดังนั้นโคลิซานดัดแปรเรซิน จึงดูดซับไอออนเงินได้เป็นอย่างดีเขียนได้ดังสมการที่ 2 – 3



การเพิ่มความเป็นเบสของไอออนเงินจาก pH 7.0 ไปเป็น pH 8.0 พบว่าความสามารถในการดูดซับไอออนเงินของโคลิซานดัดแปรเรซินเพิ่มสูงขึ้นเพียงเล็กน้อยจาก 17.2 มิลลิกรัมต่อกรัม ไปเป็น 17.4 มิลลิกรัมต่อกรัม เนื่องจากประจุที่ผิวของโคลิซานดัดแปรเรซินมีค่าเป็นลบเพิ่มสูงขึ้น ($R-O^-$) เกิดแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตที่

เพิ่มสูงขึ้นระหว่างไอออนเงินกับโคลิซานดัดแปรเรซินที่ถูกดีโพรโตนेट จึงสามารถดูดซับไอออนเงินได้เพิ่มสูงขึ้น [9] เขียนได้ดังสมการที่ 4 – 5



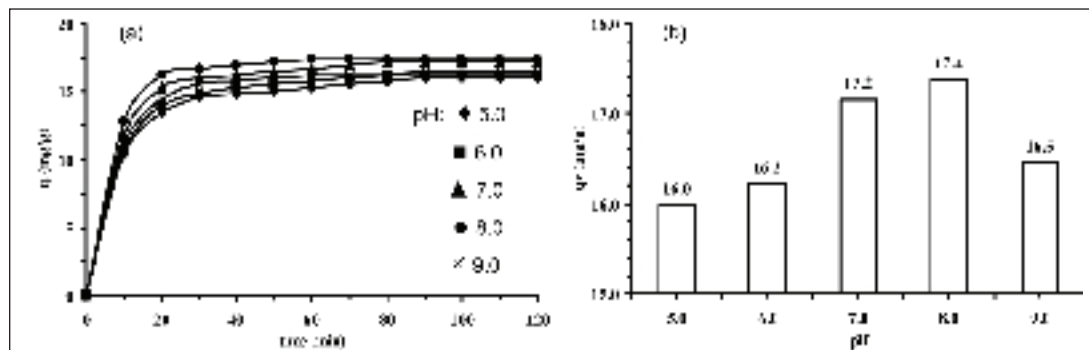
ในขณะการเพิ่มความเป็นเบสของไอออนเงินจาก pH 8.0 ไปเป็น pH 9.0 ความสามารถในการดูดซับไอออนเงินของโคลิซานดัดแปรเรซินมีค่าลดต่ำที่ 16.5 มิลลิกรัมต่อกรัม เนื่องจากไอออนเงินเกิดในลักษณะของตะกอนเงินไฮดรอกไซด์ ($Ag(OH)_s$) [10] การเพิ่มความเป็นกรด-เบส ของสารละลายให้มากกว่า pH 8.0 มีผลทำให้ตะกอนเงินไฮดรอกไซด์เกิดการละลาย เปลี่ยนไปเป็นเงินไฮดรอกไซด์ ($AgOH$) และหรือสารเชิงซ้อนเงินไฮดรอกไซด์ ($Ag(OH)_2^-$) ซึ่งสามารถเกิดแรงผลักทางไฟฟ้าสถิต (Electrostatic repulsion) ระหว่างหมู่ฟังก์ชันที่บริเวณผิวของตัวดูดซับที่มีประจุเป็นลบ กับเงินไฮดรอกไซด์ และหรือสารเชิงซ้อนเงินไฮดรอกไซด์ที่มีประจุเป็นลบเช่นกัน [11]

การเพิ่มความเป็นกรดของไอออนเงินจาก pH 7.0 ไปเป็น pH 5.0 พบว่าความสามารถในการดูดซับไอออนเงินของโคลิซานดัดแปรเรซินมีแนวโน้มผลดต่ำลง จาก 17.2 มิลลิกรัมต่อกรัม ไปเป็น 16.0 มิลลิกรัมต่อกรัม เนื่องจากสารละลายที่มีความเป็นกรด-เบส อยู่ในสภาวะต่ำกว่า pH_{PZC} หมู่อะมิโนบนโคลิซานดัดแปรเรซินถูกโปรโตนेटโดยไฮโดรเจนไอออนในสารละลาย ให้มีประจุที่ผิวเป็นบวก ไอออนเงินในสารละลายเข้าไปแย่งจับกับหมู่อะมิโนบนโคลิซานดัดแปรเรซินได้น้อยกว่าไฮโดรเจนไอออน เป็นผลทำให้การเพิ่มความเป็นกรดของสารละลาย มีผลทำให้ความสามารถในการดูดซับไอออนเงินของโคลิซานดัดแปรเรซินมีแนวโน้มผลดต่ำลง [12] เขียนได้ดังสมการที่ 6 – 7



โดยสารละลายเมื่ออยู่ในสภาวะที่เป็นกรดการดูดซับไอออนโลหะหนักซึ่งมีประจุเป็นบวกอาจเกิดจากกลไกการแลกเปลี่ยนประจุบวกของโลหะหนัก กับไฮโดรเจนไอออนที่

เกิดการโปรตอนกับหมู่อะมิโนของไคโตซานดัดแปรเรซิน [9] เขียนได้ดังสมการที่ 8



ภาพที่ 2 การดูดซับไอออนเงินของไคโตซานดัดแปรเรซิน(a) จลนศาสตร์การดูดซับ และ(b) สมดุลการดูดซับ

3.3 จลนศาสตร์การดูดซับไอออนเงินโดยไคโตซานดัดแปรเรซิน

การศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับไอออนเงินของไคโตซานดัดแปรเรซินใช้แบบจำลอง Pseudo-first order และ Pseudo-second order โดยสมการเส้นตรงของ Pseudo-first order เขียนได้ดังสมการที่ 9

$$\text{Log } (q_e - q_t) = \text{Log } q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (9)$$

เมื่อ q_e หมายถึงความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม) k_1 หมายถึงค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่ง (ต่อนาที) และ t หมายถึงเวลาที่ใช้ในการดูดซับ (นาที)

สมการเส้นตรงของ Pseudo-second order เขียนได้ดังสมการที่ 10

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (10)$$

เมื่อ k_2 หมายถึงค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับที่สอง (กรัมต่อมิลลิกรัม-นาที)

นำข้อมูลการศึกษาผลความเป็นกรด-เบส มาเขียนกราฟเส้นตรงตามสมการ Pseudo-first order แสดงในภาพที่ 3 (a) พบว่าที่ความเป็นกรด-เบส เท่ากับ pH 5.0, 6.0, 7.0, 8.0 และ 9.0 มีค่าสัมประสิทธิ์

สหสัมพันธ์ (R^2) เท่ากับ 0.9584, 0.9763, 0.9436, 0.9380 และ 0.9608 ตามลำดับ ค่าคงที่ k_1 และค่า $q_{e, \text{cal}}$ แสดงในตารางที่ 1 ในขณะที่กราฟเส้นตรงตามสมการ Pseudo-second order แสดงในภาพที่ 3 (b) พบว่ามีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เท่ากับ 0.9998, 0.9997, 0.9997, 0.9997 และ 0.9997 ตามลำดับ ค่าคงที่ k_2 และ ค่า $q_{e, \text{cal}}$ แสดงในตารางที่ 1 พิจารณาช่วงเวลาของการดูดซับ พบว่าสมการ Pseudo-second order สามารถใช้ได้ตลอดช่วงเวลาของการดูดซับ ในขณะที่สมการ Pseudo-first order นำมาใช้ได้เฉพาะในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับเท่านั้น

ความถูกต้องของจลนศาสตร์การดูดซับพิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ที่เข้าใกล้หนึ่ง ความสามารถในการดูดซับที่เปรียบเทียบจากผลการทดลองและผลจากการคำนวณ และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่เข้าใกล้ศูนย์ โดยค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเขียนได้ดังสมการที่ 11

$$\text{S.D.} = \sqrt{\frac{\sum \left[\frac{(q_{t, \text{exp}} - q_{t, \text{cal}})^2}{q_{t, \text{exp}}} \right]}{n - 1}} \quad (11)$$

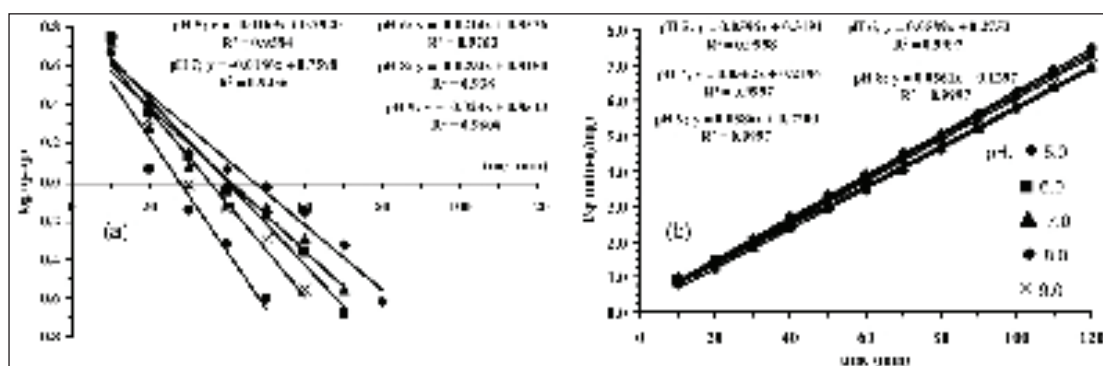
เมื่อ S.D. หมายถึงค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard deviation) $q_{t, \text{exp}}$ หมายถึงความสามารถในการ



ดูดซับที่เป็นผลจากการทดลอง (มิลลิกรัมต่อกรัม) $q_{t, cal}$ หมายถึงความสามารถในการดูดซับที่เป็นผลจากการคำนวณ (มิลลิกรัมต่อกรัม) และ n หมายถึงจำนวนจุดของข้อมูล

ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์จากสมการ Pseudo-second order มีความเป็นเส้นตรงมากกว่าสมการ Pseudo-first order ความสามารถในการดูดซับที่คำนวณจากสมการ Pseudo-second order มีความใกล้เคียงกับผลการ

ทดลองมากกว่าคำนวณจากสมการ Pseudo-first order นอกจากนั้นค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของสมการ Pseudo-second order มีค่าน้อยกว่าสมการ Pseudo-first order ดังนั้นการดูดซับไอออนเงินของโคลิโดซานดัดแปรเรซินเป็นไปตามสมการ Pseudo-second order โดยการดูดซับเกิดจากแรงทางเคมีของการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันระหว่างไอออนเงิน และโคลิโดซานดัดแปรเรซิน [13]



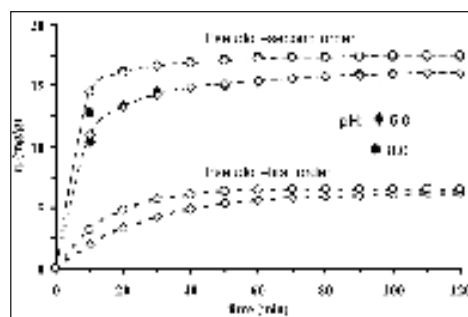
ภาพที่ 3 จลนศาสตร์การดูดซับ (a) Pseudo-first order และ (b) Pseudo-second order

การทำนายความสามารถในการดูดซับโดยใช้ค่าคงที่อัตราเร็วของสมการ Pseudo-first order และ Pseudo-second order เขียนได้ดังสมการที่ 12 และ 13 ตามลำดับ

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (12)$$

$$q_t = \frac{tk_2 q_e^2}{1 + tk_2 q_e} \quad (13)$$

ผลการทำนายความสามารถในการดูดซับเมื่อมีการ เปลี่ยนแปลงความเป็นกรด-เบส ที่ pH 8.0 และ pH 5.0 แสดงในภาพที่ 4 พบว่าความสามารถในการดูดซับที่ทำนายได้จากสมการ Pseudo-second order มีความใกล้เคียงกับผลการทดลองมากกว่าทำนายจากสมการ Pseudo-first order



ภาพที่ 4 การทำนายความสามารถในการดูดซับไอออนเงินของโคลิโดซานดัดแปรเรซิน

3.4 กลไกการดูดซับไอออนเงินของโคลิโดซานดัดแปรเรซิน

กลไกการดูดซับไอออนเงินของโคลิโดซานดัดแปรเรซินศึกษาจากสมการ Intraparticle diffusion ดังแสดงในสมการที่ 14

$$q_t = k_1 t^{1/2} \quad (14)$$

เมื่อ k_1 หมายถึง ค่าคงที่อัตราเร็วการแพร่ของ ไอออนเงินเข้าไปภายในรูพรุนโคโตซานดัดแปรเรซิน (มิลลิกรัมต่อกรัม-นาท^{0.5})

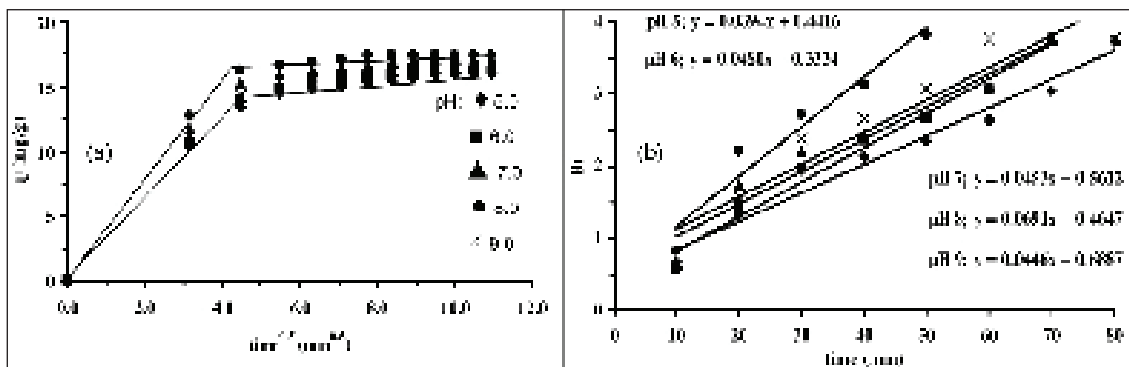
นำข้อมูลการศึกษาผลความเป็นกรด-เบส มาเขียนความสัมพันธ์ระหว่าง q_t กับ $t^{1/2}$ จะได้เส้นกราฟ ดังแสดงในภาพที่ 5 (a) พบว่ามีค่าความชันสองค่า สามารถหาเป็นค่า k_1 ดังแสดงในตารางที่ 1 Oubagaranadin และคณะ [14] อธิบายค่าความชันของ k_1 ดังนี้ ในขั้นแรก เป็นการแพร่ของตัวถูกดูดซับจากสารละลายไปยัง ผิวภายนอกของตัวดูดซับหรือ Boundary layer/Film diffusion ขั้นที่สองการดูดซับค่อย ๆ เกิดขึ้น เมื่อ Intraparticle เป็นขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็วของการดูดซับ ในขณะที่ขั้นที่สามเป็นสมดุลของการดูดซับ เนื่องจาก ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับในสารละลายมีปริมาณ ลดน้อยลง การดูดซับไอออนเงินของโคโตซานดัดแปร-เรซินในขั้นตอนแรกเกิดขึ้นรวดเร็วมากภายในเวลา 20 นาที จากนั้นเป็นขั้นตอนการแพร่ภายในรูพรุน ของโคโตซานดัดแปรเรซิน ซึ่งเกิดอยู่ในช่วงเวลา 20 - 90 นาที และขั้นตอนสุดท้ายเป็นสมดุลการดูดซับ เกิดขึ้นภายหลังจากช่วงเวลา 90 นาทีเป็นต้นไป

ผลการดูดซับไอออนเงินโดยโคโตซานดัดแปรเรซิน นำมาวิเคราะห์อีกครั้ง เพื่อหาขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็ว การดูดซับ (Rate limiting step) เกิดขึ้นจากการแพร่ที่ผิว (Film diffusion) หรือการแพร่ภายในอนุภาค (Particle diffusion) เขียนได้ดังสมการที่ 15

$$Bt = -0.4977 - \ln \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right) \quad (15)$$

นำค่า Bt มาเขียนความสัมพันธ์กับเวลา (t) ลักษณะของเส้นตรง สามารถจำแนกขั้นตอนการจำกัด อัตราเร็วการดูดซับระหว่างการแพร่ที่ผิวและการแพร่ภายในอนุภาคดังนี้ กรณีที่เป็นเส้นตรงและผ่านจุดกำเนิด อธิบายว่าการแพร่ภายในอนุภาคเป็นขั้นตอนการจำกัด อัตราเร็วการดูดซับ เมื่อการเขียนความสัมพันธ์ดังกล่าว เกิดในลักษณะตรงกันข้าม อธิบายว่าการแพร่ที่ผิวเป็น ขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็วการดูดซับ [15]

การจำแนกขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็วการดูดซับ เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความเป็นกรด-เบส ของไอออน เงินโดยโคโตซานดัดแปรเรซิน แสดงในภาพที่ 5 (b) พบว่าเส้นที่ได้จากความสัมพันธ์ระหว่าง Bt กับเวลา ไม่มีลักษณะเป็นเส้นตรง และไม่ผ่านจุดกำเนิด ดังนั้นจึงอธิบายได้ว่า การดูดซับไอออนเงินโดยโคโตซาน-ดัดแปรเรซิน การแพร่ที่ผิวเป็นขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็ว การดูดซับ



ภาพที่ 5 กลไกการดูดซับไอออนเงินของโคโตซานดัดแปรเรซิน: (a) Intraparticle diffusion และ (b) Rate limiting step



ตารางที่ 1 ค่าคงที่อัตราเร็ว Pseudo-first order, Pseudo-second order และค่าคงที่อัตราเร็วการแพร่

pH	Q_e	Pseudo-first order				Pseudo-second order				k_i	
		$q_{e, cal}$	k_1	R^2	S.D.	$q_{e, cal}$	k_2	R^2	S.D.	k_{11}	k_{12}
5.0	16.0	6.2	0.039	0.9584	0.67	16.8	0.011	0.9998	0.02	3.06	0.039
6.0	16.2	7.2	0.049	0.9763	0.60	17.0	0.013	0.9997	0.03	3.15	0.048
7.0	17.2	5.8	0.043	0.9436	0.71	17.8	0.014	0.9997	0.03	3.48	0.045
8.0	17.4	6.5	0.067	0.9380	0.65	17.8	0.024	0.9997	0.04	3.70	0.069
9.0	16.5	7.1	0.055	0.9608	0.60	17.1	0.016	0.9997	0.03	3.27	0.045

4. สรุป

โคลิตซานดัดแปรเรซินมีประจุที่ผิวเป็นศูนย์เท่ากับ pH 6.7 การใช้โคลิตซานดัดแปรเรซินดูดซับไอออนเงินพบว่าที่ความเป็นกรด-เบส เท่ากับ pH 8.0 มีความสามารถในการดูดซับดีที่สุดเท่ากับ 17.4 มิลลิกรัมต่อกรัม เนื่องจากประจุที่ผิวของตัวดูดซับมีค่าเป็นลบ เกิดแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตระหว่างตัวถูกดูดซับกับตัวดูดซับที่ถูกดีโปรตอนเนต ตัวดูดซับมีอัตราการดูดซับไอออนเงินได้มากในช่วงแรก เนื่องมาจากพื้นที่บริเวณผิวมีหมู่ฟังก์ชันและตำแหน่งที่ว่างปริมาณมาก หลังจากนั้นการดูดซับเกิดช้าลง เนื่องจากพื้นที่บริเวณผิวและตำแหน่งที่ว่างของตัวดูดซับถูกปกคลุมด้วยตัวถูกดูดซับ จลนศาสตร์การดูดซับสอดคล้องกับ Pseudo-second order กลไกการดูดซับเกิดขึ้น 2 ขั้นตอน การแพร่ที่ผิวเป็นขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็วของการดูดซับ

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับเงินทุนสนับสนุนจาก คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

6. เอกสารอ้างอิง

[1] วิริยะ สิริสังข์ มั่นเกียรติ โกศลนิรัตติวงศ์ และ ยิ่งศักดิ์ นิตยฤทธิ์. (2544). “110 ธาตุ คุณสมบัติและการค้นพบ”. พิมพ์ครั้งที่ 3 อักษรวัฒนา กรุงเทพมหานคร.

[2] 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, Vol. 97. pp 806-812.

[3] Ravi Kumar M.N.V. (2000), “A review of chitin and chitosan applications”. Reactive & Functional Polymers, Vol. 46, pp 1-27.

[4] Rinaudo M. (2006), “Chitin and chitosan: Properties and applications”. Process in Polymer Science, Vol. 31, pp 603-632.

[5] Guibal E. (2004), “Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review”. Separation and Purification Technology, Vol. 38, 43-74.

[6] Martín-Lara M.A., Hernáinz F., Calero M., Blázquez G., and Tenorio G. (2009), “Surface chemistry evaluation of some solid wastes from olive-oil industry used for lead removal from aqueous solutions”. Biochemical Engineering Journal, Vol. 44, pp 151-159.

[7] Rakchayawan U., Kulratkitiwong Y., and Piyamongkala K. (2015), “Kinetics adsorption of silver ion by blend chitosan-polyvinyl alcohol resin”. International Journal of Environmental Science and Development, Vol. 6, pp 655-659.

- [8] Wan Ngah W.S., Teong L.C., Toh R.H., and Hanafiah M.A.K.M., (2012), "Utilization of chitosan-zeolite composite in the removal of Cu(II) from aqueous solution: Adsorption, desorption and fixed column studies". Chemical Engineering Journal, Vol. 209, pp 46-53.
- [9] Jin L., and Bai R., (2002), "Mechanisms of lead adsorption on chitosan/PVA hydrogel beads". Langmuir, Vol. 18, pp 9765-9770.
- [10] Atia A.A., (2005), "Adsorption of silver (I) and gold (III) on resins derived from bithiourea and application to retrieval of silver ions from processed photo films". Hydrometallurgy, Vol. 80, pp 98-106.
- [11] Abd El-Ghaffar M.A., Mohamed M.H., and Elwakeel K.Z., (2009), "Adsorption of silver(I) on synthetic chelating polymer derived from 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol and glutaraldehyde". Chemical Engineering Journal, Vol. 151, pp 30-38.
- [12] Zhang L., Yang S., Han T., Zhong L., Ma C., Zhou Y., and Han X., (2012), "Improvement of Ag(I) adsorption onto chitosan/triethanolamine composite sorbent by an ion-imprianted technology". Applied Surface Science, Vol. 263, pp 696-703.
- [13] Özacar M., Şengil I.A., and Türkmenler H., (2008), "Equilibrium and kinetic data, and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin". Chemical Engineer Journal, Vol. 143, pp 32-42.
- [14] 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, Vol.142, pp 165-174.
- [15] El-Kamash A. M., Zaki A.A., and Abed El Geleel M., (2005), "Modeling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium ions removal from waste solutions using synthetic zeolite A". Journal of Hazardous Materials, Vol. 127, pp 211-220.