

การดูดซับกรดฮิวมิกโดยไคโตซาน-ซิลิกาเรซิน: สมดุลและการออกแบบ
กระบวนการดูดซับ

ADSORPTION HUMIC ACID BY CHITOSAN-SILICA RESIN: EQUILIBRIUM
AND DESIGN OF ADSORPTION PROCESS

สุนิสา สว่าง, จารุวรรณ ตาพวัฒน์ และ โกวิท ปิยะมังกลา*

Sunisa Sawang, Jaruwat Talawat and Kowit Piyamongkala*

ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ใช้กระบวนการดูดซับแบบแบดซีในระดับห้องปฏิบัติการ สำหรับกำจัดกรดฮิวมิกโดยใช้ไคโตซาน-ซิลิกาเรซินเป็นตัวดูดซับ การนำไคโตซาน-ซิลิกาเรซินปริมาณ 0.2 กรัม ดูดซับกรดฮิวมิกที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 13.5, 17.5 และ 22.5 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่ามีความสามารถในการดูดซับเท่ากับ 0.86, 0.92 และ 1.15 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ สมดุลการดูดซับศึกษาจากสมการแลงเมียร์และฟรุนดลิช พบว่าสมดุลการดูดซับสอดคล้องกับสมการฟรุนดลิช การออกแบบกำจัดกรดฮิวมิกร้อยละ 100 ให้ได้ปริมาตร 1 ลิตร พบว่าต้องใช้ไคโตซาน-ซิลิกาเรซิน ปริมาณ 91.3 กรัม

คำสำคัญ: การดูดซับ, ไคโตซาน, กรดฮิวมิก

* ผู้ประสานงาน: โกวิท ปิยะมังกลา

อีเมล: kowit.p@sci.kmutnb.ac.th

Abstract

This research studies batch adsorption in laboratory scale for the removal of humic acid by chitosan-silica resin as an adsorbent. It was found that adsorption capacity of 0.2 g of chitosan silica resin with varying initial humic acid concentration of 13.5, 17.5 and 22.5 mg/L were 0.86, 0.92 and 1.15 mg/g, respectively. The equilibrium of adsorption was studied by Langmuir and Freundlich equations. It was found that the equilibrium of adsorption followed by Freundlich equation. Batch design to achieve 100% of humic acid removal for 1 L was 91.3 g.

Keywords: Adsorption, Chitosan, Humic acid

บทนำ

สารฮิวมิก (Humic substance) เกิดจากการย่อยสลายซากพืช ซากสัตว์ตาม ขบวนการทางธรรมชาติ แบ่งได้เป็น 3 ประเภทได้แก่ (1) กรดฮิวมิก (Humic acid) เป็น ส่วนที่พบมากของสารอินทรีย์ที่อยู่ในดิน สามารถละลายน้ำได้ในสภาวะเป็นเบส แต่ไม่ละลายใน น้ำที่มีความเป็นกรด-เบส ต่ำกว่าพีเอช (pH) 2 หรือไนเอทานอล (2) กรดฟัลวิก (Fulvic acid) เป็นสารอินทรีย์ที่อยู่ในดิน ละลายน้ำได้ทั้งในสารละลายกรดและเบส และ (3) ฮิวมิน (Humin) เป็นสารที่ไม่ละลายทั้งในสารละลายกรดและเบส ในแหล่งน้ำโดยทั่วไปพบปริมาณ กรดฮิวมิกและกรดฟัลวิกมากถึงร้อยละ 40 ของปริมาณสารอินทรีย์ที่ละลายในน้ำทั้งหมด (Illés & Tombácz, 2006)

เมื่อพิจารณากรดฮิวมิกในแหล่งน้ำ จะพบว่าหากมีปริมาณมาก เป็นผลทำให้แหล่ง น้ำมีสีเหลืองถึงสีน้ำตาล ที่ความเป็นกรด-เบส เท่ากับ pH 8 กรดฮิวมิกความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร มีผลทำให้เกิดสี 26.5 หน่วย นอกจากนั้นน้ำยังมีกลิ่นและรสผิดไปจาก ธรรมชาติ กรดฮิวมิกมีสูตรเคมีเป็น $C_{36}H_{30}O_{15}N_2 \cdot xH_2O$ เมื่อค่า x อยู่ระหว่าง 0 ถึง 15 มี ขนาดโมเลกุลอยู่ระหว่าง 60 ถึง 100 อังสตรอม กรดฮิวมิกประกอบด้วยหมู่คาร์บอกซิล (Carboxyl: $-COOH$) และหมู่เอไมด์ (Amide: $-CO-NH-$) เกะกัันอยู่ ดังนั้นจึงมีทั้งส่วนที่ ชอบน้ำ (Hydrophilic) และส่วนไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) (Avena & Koopal, 1999)

ส่วนที่ไม่ชอบน้ำจะรวมกับสารประกอบเชิงซ้อน ของสารอินทรีย์จากธรรมชาติ ในขณะที่ส่วนชอบน้ำจะรวมตัวกับแร่ที่มีพื้นผิวเป็นบวก ในสภาวะที่เป็นกรด หมู่เอมไนด์จะรับประจุบวก กลายเป็น $(-\text{CO}-\text{NH}_3^+)$ ทำให้กรดฮิวมิกมีสมบัติเป็นบวก แต่สภาวะที่เป็นกลางหรือเป็นเบส หมู่คาร์บอกซิลจะสูญเสียประจุบวกกลายเป็น $(-\text{COO}^-)$ เป็นผลทำให้กรดฮิวมิกมีสมบัติเป็นลบ กรดฮิวมิกเป็นสารอินทรีย์ที่มีความคงตัวสูง ปัจจุบันในประเทศไทยยังไม่มีมาตรฐานสำหรับความเข้มข้นกรดฮิวมิกที่ยอมให้ปนเปื้อนในน้ำ แต่ในประเทศสาธารณรัฐเชค กำหนดให้ความเข้มข้นกรดฮิวมิกที่ยอมให้ปนเปื้อนในน้ำได้ไม่เกิน 2.5 มิลลิกรัมต่อลิตร

คลอรีนเป็นสารที่ถูกใช้เติมลงไปในน้ำเพื่อทำหน้าที่ฆ่าเชื้อโรค โดยคลอรีนอิสระ (Free residual chlorine) สามารถฆ่าเชื้อโรคเอสเชอริเชีย โคลิ (*Escherichia coli*, *E. coli*) และเชื้อไวรัส ที่ปนเปื้อนอยู่ในน้ำได้มากกว่าร้อยละ 99 การใช้คลอรีนดังกล่าวพบปัญหาการทำปฏิกิริยากับกรดอินทรีย์ (Organic acid) ที่ปนเปื้อนอยู่ในน้ำ เกิดสารตกค้างจากการฆ่าเชื้อโรค (Disinfection by-products, DBPs) (Rodrigues et. al., 2007) โดยเฉพาะการที่คลอรีนทำปฏิกิริยากับกรดฮิวมิก (Humic acid) เกิดเป็นไตรฮาโลมีเทน สถาบันมะเร็งแห่งชาติประเทศสหรัฐอเมริกา (National Cancer Institute of the United States) รายงานว่าคลอโรฟอร์ม (สารในกลุ่มไตรฮาโลมีเทน) มีส่วนในการเพิ่มการเกิดมะเร็งที่ตับและไต กับสัตว์ในห้องทดลอง นอกจากนั้นยังมีรายงานกล่าวไว้ว่า การบริโภคน้ำที่มีการปนเปื้อนสารไตรฮาโลมีเทน อาจเพิ่มความเสี่ยงในการเกิดมะเร็งในกระเพาะปัสสาวะ สำนักงานสิ่งแวดล้อมแห่งชาติสหรัฐอเมริกา (US.EPA) กำหนดค่าการปนเปื้อนสูงสุด (Maximum contamination level; MCL) สำหรับสารในกลุ่มไตรฮาโลมีเทนไว้ไม่เกิน 0.08 มิลลิกรัมต่อลิตร

ไคโตซาน (Chitosan) เป็นพอลิเมอร์ และเป็นอนุพันธ์ของไคติน (Chitin) ที่สกัดได้จากเปลือกแข็งของสัตว์จำพวกกุ้งและปู ในธรรมชาติมีไคตินและไคโตซานประกอบอยู่ในพอลิเมอร์ที่เป็นสายยาวในสัดส่วนต่าง ๆ กัน หากมีปริมาณของ Glucosamine มากกว่าร้อยละ 50 พอลิเมอร์นั้นจะละลายได้ในกรดอินทรีย์ (Rinaudo, 2006) ไคตินไม่ละลายในน้ำและกรดอินทรีย์ ในขณะที่ไคโตซานสามารถละลายได้ในกรดอินทรีย์ และสามารถเปลี่ยนกลับคืนสภาพเดิมได้ ไคโตซานเป็นพอลิเมอร์ที่มีประจุบวก สารละลายไคโตซานมีลักษณะเหนียวและใส สามารถขึ้นรูปได้หลายรูปแบบ เช่น เป็นเม็ดหรือแผ่นฟิล์ม ซึ่งจากสมบัติของไคโตซานที่

กล่าวมานี้สามารถนำมาประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายด้าน เนื่องจากหมู่อะมิโนของไคโตซานสามารถดูดซับสีย้อมและไอออนโลหะหนักได้ดี (Kumar, 2000)

ในงานวิจัยนี้ใช้การดูดซับกรดฮิวมิก โดยนำไคโตซานมาผสมกับซิลิกา ขึ้นรูปเป็นเรซิน ศึกษาการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดฮิวมิก ข้อมูลจากผลการทดลองที่ได้นำมาทำนายสมดุลการดูดซับโดยใช้สมการแลงเมียร์และฟรุนดลิช และขยายขนาดให้ใหญ่ขึ้นสำหรับการออกแบบกระบวนการดูดซับกรดฮิวมิกในระดับโรงงานต้นแบบ

วิธีดำเนินการวิจัย

1. สารเคมี

ในงานวิจัยนี้สารเคมีหลักประกอบด้วยผงไคโตซาน (Chitosan, $(C_6H_{11}NO_4)_n$) เป็นเกรดห้องปฏิบัติการ บริษัท Seafresh (ประเทศไทย) มีร้อยละ Deacetylation, (%DD) เท่ากับ 85 กรดแอซิติก (Acetic acid, $C_2H_4O_2$) กรดไนตริก (Nitric acid, HNO_3) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide; NaOH) บริษัท Ajax Finechem กรดฮิวมิก (Humic acid; $C_{187}H_{186}O_{89}N_9S$) เกรดเทคนิค บริษัท Sigma – Aldrich เอทานอล (Ethanol; C_2H_6O) บริษัท Merck เกรดห้องปฏิบัติการ ตลอดจนการทดลองใช้น้ำปราศจากไอออนในการเตรียมสารละลาย

2. การเตรียมตัวดูดซับ

ซึ่งผงไคโตซานปริมาณ 15 กรัม ละลายในกรดแอซิติกเจือจางความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ปริมาตร 1,000 ลูกบาศก์เซนติเมตร จากนั้นกวนด้วยเครื่องกวน (Janke & Kunkel; RW 20) ที่ความเร็ว 1,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้สารละลายไคโตซาน มีลักษณะข้นเหนียว สีเหลืองขุ่น จากนั้นนำผงซิลิกาปริมาณ 15 กรัม เติมลงไปในสารละลายไคโตซาน กวนด้วยเครื่องกวนที่ความเร็ว 1,000 รอบต่อนาที ใช้เวลา 3 ชั่วโมง ได้ของผสมไคโตซาน-ซิลิกา จากนั้นเตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 10 โดยมวลต่อปริมาตร ปริมาตร 1,000 ลูกบาศก์เซนติเมตร ผสมกับเอทานอลร้อยละ 95 ปริมาตร 250 ลูกบาศก์เซนติเมตร เพื่อใช้เป็นสารละลายในการขึ้นรูปเป็นเม็ดไคโตซาน-ซิลิกาเรซิน ทำโดยนำของผสมไคโตซาน-ซิลิกา ปริมาตร 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร หยดลงในสารละลายขึ้นรูปเป็นเม็ดไคโตซาน-ซิลิกาเรซิน ปริมาตร 500 ลูกบาศก์เซนติเมตร ด้วยเครื่องสูบลำลายสารเคมี (Peristaltic pump, Master Flex; L/S 10-600) สูบลำลายที่อัตราการไหล 2

ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที่ แช่ทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นจึงนำโคโตซาน-ซิลิกาเรซินเปียกมาล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนหลาย ๆ ครั้ง จากนั้นตากให้แห้งบนตะแกรงลวดที่อุณหภูมิห้อง ได้โคโตซาน-ซิลิกาเรซิน สำหรับใช้เป็นตัวดูดซับ

3. ประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของโคโตซาน-ซิลิกาเรซิน

ประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของตัวดูดซับ (Point of zero charge, pH_{ZC}) ทำโดยนำน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร มาปรับความเป็นกรด-เบส ให้อยู่ในช่วง pH 3.0 ถึง pH 12.0 ด้วยสารละลายกรดไนตริกและสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ วัดความเป็นกรด - เบส โดยใช้ pH มิเตอร์ (Eutech; Model pH 510) เติมโคโตซาน - ซิลิกาเรซิน ปริมาณ 0.2 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ นำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่า (UMAC; UM-S60) ที่ความเร็ว 120 รอบต่อนาที่ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง วัดค่าความเป็นกรด-เบส ภายหลังจากการเขย่าอีกครั้ง จากนั้นนำไปเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเป็นกรด-เบสเริ่มต้น (pH_i) และความเป็นกรด-เบส สุดท้าย (pH_f) โดยประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของตัวดูดซับหาได้จากจุดตัดของเส้นทะแยงมุมของความเป็นกรด-เบสเริ่มต้น และความเป็นกรด-เบสสุดท้าย

4. ผลความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดฮิวมิก

ชั่งโคโตซาน-ซิลิกาเรซินปริมาณ 0.2 กรัม ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ จากนั้นเติมกรดฮิวมิกความเข้มข้นเริ่มต้น 13.5, 17.5 และ 22.5 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 20 ลูกบาศก์เซนติเมตร ลงในขวดรูปชมพู่ วัดความเป็นกรด-เบส ของสารละลายได้เท่ากับ pH 7 จากนั้นเขย่าด้วยเครื่องเขย่า ที่ 120 รอบต่อนาที่ เก็บตัวอย่างกรดฮิวมิกที่เหลืออยู่ในสารละลายเป็นเวลา 60 นาที จากนั้นนำไปวิเคราะห์หาความเข้มข้นของกรดฮิวมิก ที่เหลืออยู่ด้วยเครื่องยวีสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-VIS Spectrophotometer, Perkin-elmer; Lambda 2S) ที่ความยาวคลื่น 228 นาโนเมตร นำผลการทดลองที่ได้คำนวณหาร้อยละการดูดซับ และความสามารถในการดูดซับกรดฮิวมิกที่สภาวะสมดุล ตามสมการที่ 1 และสมการที่ 2 ตามลำดับ (Ritthichai & Muncharoen, 2014)

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

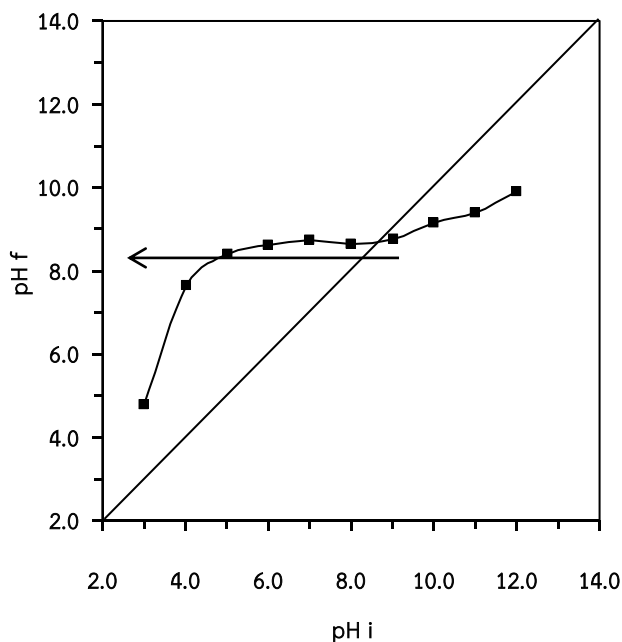
$$q_{e, \text{exp}} = \frac{(C_0 - C_e) V}{W} \quad (2)$$

เมื่อ C_0 หมายถึงความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดฮิวมิก (มิลลิกรัมต่อลิตร) C_e หมายถึงความเข้มข้นของกรดฮิวมิกที่สมดุลการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อลิตร) $q_{e, \text{exp}}$ หมายถึงความสามารถในการดูดซับกรดฮิวมิกที่สมดุลการดูดซับ ที่ได้จากการทดลอง (มิลลิกรัมต่อกรัม) V หมายถึงปริมาตรของสารละลายกรดฮิวมิก (ลิตร) และ W หมายถึงมวลของ ไคโตซาน-ซิลิกาเรซิน (กรัม)

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

1. ผลประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของไคโตซาน-ซิลิกาเรซิน

ประจุที่ผิวเป็นศูนย์ หมายถึงค่าความเป็นกรด-เบส ที่ทำให้ประจุที่ผิวของตัวดูดซับมีค่าเป็นกลาง หรือประจุรวมที่ผิวมีค่าเป็นศูนย์ เมื่อความเป็นกรด-เบส มีค่าน้อยกว่าประจุที่ผิวเป็นศูนย์ ประจุที่ผิวของตัวดูดซับจะมีค่าเป็นบวก ในทางตรงกันข้าม เมื่อความเป็นกรด-เบส มีค่ามากกว่าประจุที่ผิวเป็นศูนย์ แสดงว่าประจุที่ผิวของตัวดูดซับมีค่าเป็นลบ (Yang et al., 2004) ประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของไคโตซาน-ซิลิกาเรซิน แสดงดังรูปที่ 1 พบว่าไคโตซาน-ซิลิกาเรซินมีประจุที่ผิวเป็นศูนย์เท่ากับ pH 8.7 ดังนั้นจึงสามารถอธิบายได้ว่า ที่ความเป็นกรด-เบส ต่ำกว่า pH 8.7 ไคโตซาน-ซิลิกาเรซินมีประจุที่ผิวเป็นบวก เนื่องจากหมู่เอมีโนของไคโตซาน-ซิลิกาเรซินถูกโปรตอนเต (Protonated) โดยไฮโดรเจนไอออน (-NH_2 เปลี่ยนไปเป็น -NH_3^+) ในขณะที่ความเป็นกรด-เบส สูงกว่า pH 8.7 ไคโตซาน-ซิลิกาเรซินมีประจุที่ผิวเป็นลบ เป็นผลมาจากหมู่เอมีโนบนตัวไคโตซาน-ซิลิกาเรซินสูญเสียไฮโดรเจนไอออนภายในโมเลกุล เกิดการดีโปรตอนเต (Deprotonated, -NH_2 เปลี่ยนไปเป็น -NH^-) (Zhang & Bai, 2003)



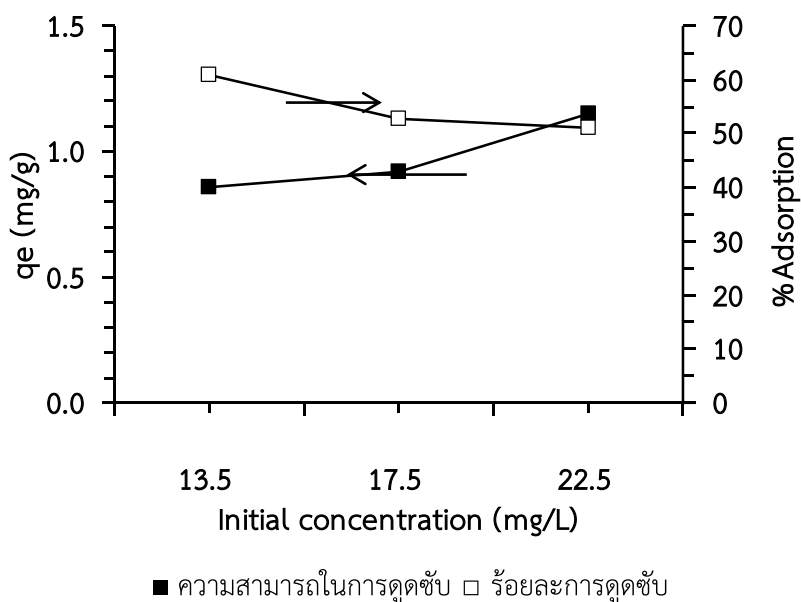
รูปที่ 1 ประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของโคโตซาน-ซิลิกาเรซิน

2. ผลความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดฮิวมิก

การนำโคโตซาน-ซิลิกาเรซินปริมาณ 0.2 กรัม ดูดซับกรดฮิวมิกความเข้มข้นเริ่มต้น 13.5, 17.5 และ 22.5 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่าความสามารถในการดูดซับกรดฮิวมิกที่สภาวะสมดุลมีค่าเท่ากับ 0.86, 0.92 และ 1.15 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ ในขณะที่ร้อยละการดูดซับมีค่าเท่ากับ 60.9, 52.6 และ 51.1 ตามลำดับ ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 2 การเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดฮิวมิกมีผลทำให้ความสามารถในการดูดซับมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากการเพิ่มความเข้มข้นของกรดฮิวมิก มีผลทำให้เกิดความแตกต่างความเข้มข้นของกรดฮิวมิกที่ผิวของตัวดูดซับ กับกรดฮิวมิกที่อยู่ในสารละลายเพิ่มสูงขึ้น เกิดแรงผลักดัน (Driving force) จากการถ่ายโอนมวล (Mass transfer) เพิ่มมากขึ้น เป็นผลทำให้ความสามารถในการดูดซับกรดฮิวมิกเพิ่มสูงขึ้น (Suttanan & Piyamongkala, 2011) ในขณะเดียวกันการเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดฮิวมิกเป็นผลทำให้ร้อยละการดูดซับกรดฮิวมิกมีแนวโน้มลดต่ำลง เนื่องจากการเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้น มีผลทำให้ปริมาณความเข้มข้นเริ่มต้นที่เป็นตัวหารเพิ่มสูงขึ้น จึงทำให้ร้อยละการดูดซับกรดฮิวมิกมีแนวโน้มลดต่ำลง

ผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับการดูดซับยาฆ่าแมลงโดยเถ้าลอยขานอ้อยและซีโอไลต์ (Shah et al., 2013)

ไคโตซาน-ซิลิกาเรซินสามารถดูดซับกรดฮิวมิกในสารละลายได้ เนื่องจากหมู่อะมิโนของไคโตซาน-ซิลิกาเรซินถูกโปรโตเนตให้มีประจุเป็นบวก ในขณะที่เดียวกันหมู่คาร์บอกซิล (Carboxyl) และหมู่ฟีนอลิก (Phenolic) ของกรดฮิวมิกเกิดการไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) กับน้ำกลายเป็นประจุลบ การที่หมู่อะมิโนของไคโตซาน-ซิลิกาเรซินถูกโปรโตเนต เป็นผลทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่อะตอมของไนโตรเจนบนไคโตซาน-ซิลิกาเรซินลดต่ำลงดังนั้นจึงเกิดการดูดซับกับหมู่คาร์บอกซิลและหมู่ฟีนอลิกของกรดฮิวมิกบนผิวของไคโตซาน-ซิลิกาเรซินโดยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต (Zhang & Bai, 2003)



รูปที่ 2 ผลการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดฮิวมิกที่สภาวะสมดุล:

3. สมดุลการดูดซับ

ไอโซเทอมการดูดซับใช้อธิบายความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกรดฮิวมิกที่เหลืออยู่ที่สภาวะสมดุล กับความสามารถในการดูดซับกรดฮิวมิกที่อุณหภูมิคงที่ไอโซเทอม

การดูดซับและสมการเส้นตรงการดูดซับแบบแลงเมียร์ เขียนได้ดังสมการที่ (3) และ (4) ตามลำดับ (Crittenden & Thomas, 1998)

$$q_{e, cal} = \frac{a_{m,L} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$\frac{C_e}{q_{e,exp}} = \frac{K_L}{a_{m,L}} C_e + \frac{1}{a_{m,L}} \quad (4)$$

เมื่อ $q_{e, cal}$ หมายถึงความสามารถในการดูดซับกรดฮิวมิกที่สภาวะสมดุลที่ได้จากการคำนวณ (มิลลิกรัมต่อกรัม) $a_{m,L}$ หมายถึงค่าคงที่แบบแลงเมียร์ (ลิตรต่อกรัม) และ K_L หมายถึงค่าคงที่การดูดซับแบบแลงเมียร์ (ลิตรต่อมิลลิกรัม)

นำสมการที่ (4) มาเขียนกราฟเส้นตรง แสดงในรูปที่ 3 (ก) พบว่าไคโตซาน-ซิลิกาเรซินดูดซับกรดฮิวมิก มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) เท่ากับ 0.8877 ค่าพารามิเตอร์ $a_{m,L}$ และ K_L เท่ากับ 0.306 ลิตรต่อกรัม และ 0.186 ลิตรต่อมิลลิกรัม ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 1

ไอโซเทอมการดูดซับและสมการเส้นตรงการดูดซับแบบฟรุนดิช เขียนได้ดังสมการที่ (5) และ (6) ตามลำดับ (Crittenden & Thomas, 1998)

$$q_{e, cal} = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

$$\log q_{e, exp} = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (6)$$

เมื่อ K_F หมายถึงค่าคงที่ของฟรุนดิช แสดงถึงความสามารถในการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม)(ลิตรต่อมิลลิกรัม) $^{1/n}$ และ n หมายถึงค่าคงที่ของฟรุนดิช ที่อธิบายถึงความเข้มข้นของการดูดซับ (ไม่มีหน่วย)

สมการที่ (6) เมื่อนำมาเขียนกราฟเส้นตรงแสดงในรูปที่ 3 (ข) พบว่าไคโตซาน-ซิลิกาเรซินดูดซับกรดฮิวมิก มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เท่ากับ 0.8226 ค่าพารามิเตอร์ K_F

และ $1/n$ ได้เท่ากับ 0.455 (มิลลิกรัมต่อกรัม)(ลิตรต่อมิลลิกรัม) $^{1/n}$ และ 0.371 ตามลำดับ แสดงในตารางที่ 1

ความถูกต้องของไอโซเทอมพิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ พบว่าความสอดคล้องของแบบแลงเมียร์มีค่ามากกว่าแบบฟรุนดลิช Kenned et al. (2007) อธิบายถึงการพิจารณาสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เพียงอย่างเดียว ในการอธิบายไอโซเทอมของการดูดซับ อาจมีความผิดพลาด เนื่องจากสมการเส้นตรงมีความผิดพลาดเกิดขึ้นได้ง่ายจากการแก้สมการนอกจากนั้นบางครั้งค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ของแต่ละสมการมีค่าใกล้เคียงกันมาก ๆ เป็นผลทำให้การพิจารณาคัดเลือกจากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เพียงอย่างเดียว ความถูกต้องทำได้ค่อนข้างยาก ดังนั้นการพิจารณาคัดเลือกไอโซเทอมการดูดซับที่มีความถูกต้องมากที่สุดควรพิจารณาจากค่า The sum of the squares of the errors (SSE) และ Chi-square (χ^2) เขียนได้ดังสมการที่ (7) และ (8) ตามลำดับ (Saadi et al., 2015)

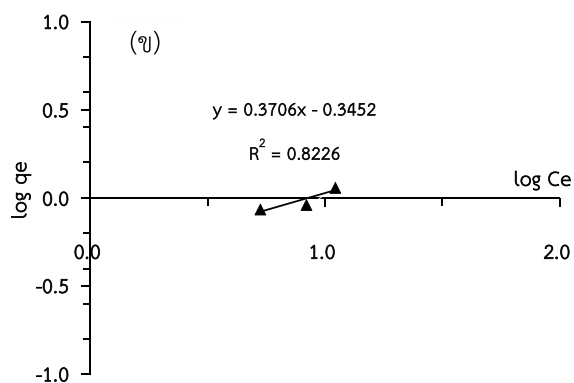
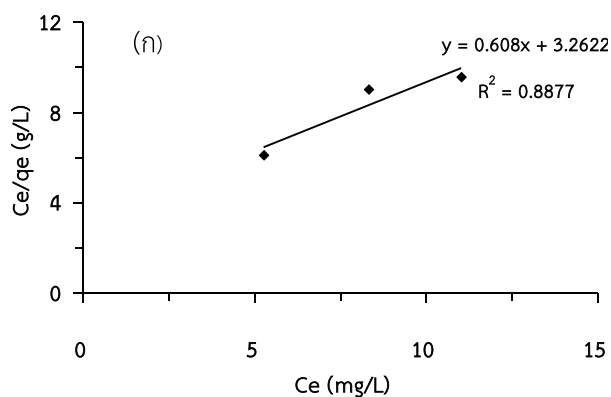
$$SSE = \sum (q_{e, \text{cal}} - q_{e, \text{exp}})^2 \quad (7)$$

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{e, \text{exp}} - q_{e, \text{cal}})^2}{q_{e, \text{cal}}} \quad (8)$$

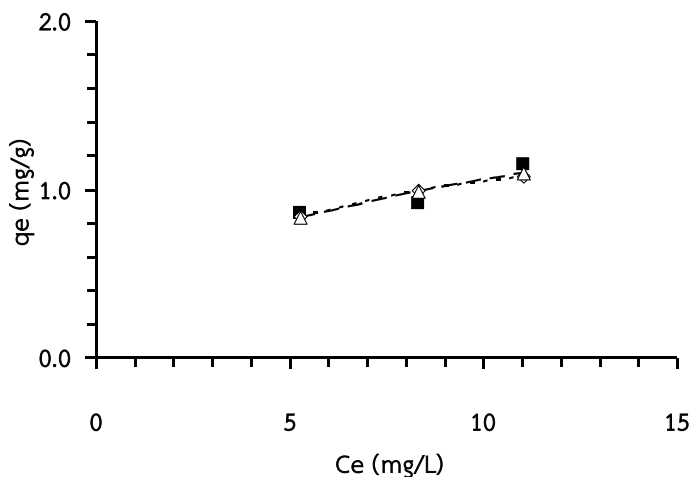
คำนวณค่า SSE และ Chi-square ของสมการแลงเมียร์มีค่าเท่ากับ 0.011 และ 0.010 ตามลำดับ ในขณะที่สมการฟรุนดลิชมีค่าเท่ากับ 0.008 และ 0.007 ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 1 ในขณะเดียวกันความสามารถในการดูดซับกรดฮิวมิกที่ความเข้มข้นเริ่มต้น ที่คำนวณได้จากสมการฟรุนดลิชมีค่าใกล้เคียงกับผลการทดลองมากกว่าคำนวณจากสมการแลงเมียร์ แสดงในรูปที่ 4 และตารางที่ 1 ดังนั้นสามารถอธิบายได้ว่า พื้นผิวของไคโตซาน-ซิลิกาเรซินไม่เป็นเนื้อเดียวกันตลอด มีลักษณะขรุขระ (Heterogeneous surface) (Crittenden & Thomas, 1998) มีหมู่ฟังก์ชันหลากหลายชนิดบนพื้นผิวของไคโตซาน-ซิลิกาเรซินที่สามารถดูดซับกรดฮิวมิกได้

ตารางที่ 1 ค่าคงที่ไอโซเทอมแบบแลงเมียร์และแบบฟรอนด์ลิชของการดูดซับกรดฮิวมิกโดยไคโตซาน-ซิลิกาเรซิน

Concentration (mg/L)	$q_{e, \text{exp}}$	Langmuir						Freundlich					
		$a_{m, L}$	K_L	R^2	$q_{e, \text{cal}}$	SSE	χ^2	K_F	$1/n$	R^2	$q_{e, \text{cal}}$	SSE	χ^2
13.5	0.86				0.81						0.84		
17.5	0.92	0.306	0.186	0.887	1.00	0.011	0.010	0.455	0.371	0.826	0.99	0.008	0.007
22.5	1.15				1.11						1.10		



รูปที่ 3 ไอโซเทอมการดูดซับกรดฮิวมิกของไคโตซาน-ซิลิกาเรซิน
(ก) แบบแลงเมียร์ และ (ข) แบบฟรอนด์ลิช



■ ผลการทดลอง, ◇ สมการแลงเมียร์ และ △ สมการฟรุนดลิช

รูปที่ 4 สมดุลการดูดซับกรดฮิวมิกของไคโตซาน-ซิลิกาเรซิน

ข้อมูลจากไอโซเทอมการดูดซับนำมาใช้งานอีกครั้ง สำหรับการออกแบบกระบวนการดูดซับแบบแบตช์ (El-Geundi et al., 2013) โดยกรดฮิวมิกที่ต้องการกำจัดใช้สัญลักษณ์ V และความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดฮิวมิกที่ต้องการกำจัดมีค่าจาก C_0 ถึง C_1 ให้ M เป็นปริมาณไคโตซาน - ซิลิกาเรซิน ความสามารถในการดูดซับกรดฮิวมิกเพิ่มสูงขึ้นจาก q_0 ถึง q_1 กระบวนการดูดซับในช่วงเริ่มต้นใช้ไคโตซาน-ซิลิกาเรซินใหม่ เป็นผลให้ $q_0 = 0$ ในขณะที่กระบวนการดูดซับกำลังดำเนินการอยู่ กรดฮิวมิกที่อยู่ในสารละลายเคลื่อนที่มาเกาะอยู่บนผิวหน้าไคโตซาน-ซิลิกาเรซิน สมดุลมวลของกระบวนการดูดซับเขียนได้ดังสมการที่ (9)

$$V(C_0 - C_1) = M(q_0 - q_1) = Mq_1 \quad (9)$$

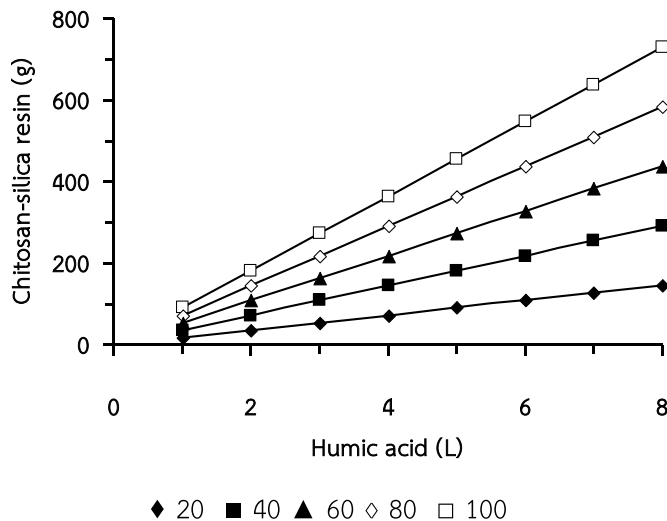
เมื่อกระบวนการดูดซับอยู่ในสภาวะสมดุล เขียนได้ดังสมการที่ (10)

$$C_1 \rightarrow C_e \text{ และ } q_1 \rightarrow q_e \quad (10)$$

การดูดซับกรดฮิวมิกของไคโตซาน-ซิลิกาเรซิน เมื่อนำไอโซเทอมการดูดซับแบบ ฟรุนดิชมาใช้อธิบาย ดังนั้นสมการที่ (9) จัดรูปใหม่และแทน q_e ด้วยสมการที่ (5) เขียนใหม่ ได้เป็นสมการที่ (11)

$$\frac{M}{V} = \frac{(C_0 - C_e)}{q_{e,cal}} = \frac{(C_0 - C_e)}{0.455C_e^{0.371}} \quad (11)$$

สมการที่ (11) นำมาใช้คำนวณหาปริมาณไคโตซาน-ซิลิกาเรซินที่ต้องใช้สำหรับการ กำจัดกรดฮิวมิก ดังแสดงในรูปที่ 5 พบว่าเมื่อต้องการกำจัดกรดฮิวมิกร้อยละ 100 ปริมาตร 1-8 ลิตร ต้องใช้ไคโตซาน-ซิลิกาเรซินปริมาณ 91.3-730.5 กรัม ตามลำดับ



รูปที่ 5 ปริมาณไคโตซาน-ซิลิกาเรซินกับปริมาตรกรดฮิวมิกที่ต้องการกำจัดร้อยละ

สรุปผลการวิจัย

ประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของไคโตซาน – ซิลิกาเรซินมีค่าเท่ากับ pH 8.7 ผลการนำไคโตซาน-ซิลิกาเรซินปริมาณ 0.2 กรัม ทดสอบการดูดซับกรดฮิวมิกความเข้มข้นเริ่มต้น 13.5, 17.5 และ 22.5 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่ามีความสามารถในการดูดซับเท่ากับ 0.86, 0.92 และ 1.15 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ สมดุลการดูดซับสอดคล้องกับสมการฟรุนดลิช การออกแบบกระบวนการดูดซับจากสมการฟรุนดลิช สำหรับกำจัดสารละลายกรดฮิวมิกร้อยละ 100 ปริมาตร 1 ลิตร พบว่าต้องใช้ไคโตซาน-ซิลิกาเรซิน ปริมาณ 91.3 กรัม จึงจัดว่าการใช้ไคโตซาน-ซิลิกาเรซิน ดูดซับกรดฮิวมิกได้ระดับปานกลาง

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับเงินทุนสนับสนุนจาก คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ (มจพ.) เลขที่สัญญา 5841104

เอกสารอ้างอิง

- Avena, M., & Koopal, L. (1999). Kinetics of humic acid adsorption at solid-water interfaces. *Environmental Science & Technology*, 33(16), 2739-2744.
- Crittenden, B., & Thomas, W. J. (1998). *Adsorption technology & design*. Woburn: Butterworth-Heinemann.
- El-Geundi, M. S., Nassar, M. M., Farrag, T. E. & Ahmed, M. H. (2013). Methomyl adsorption onto cotton stalks activated carbon (CSAC): equilibrium and process design. *Procedia Environmental Sciences*, 17, 630-639.
- Illés, E., & Tombácz, E. (2006). The effect of humic acid adsorption on pH-dependent surface charging and aggregation of magnetite nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 295, 115-123.
- Kenned Oubagaranadi, J. U., Sathyamurihy, N., & Murthy, Z. V. P. (2007). Evaluation of fuller's earth for the adsorption of mercury from aqueous solution: A comparative study with activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 142, 165-174.

- Kumar, M. R. (2000). A review of chitin and chitosan applications. *Reactive & Functional Polymers*, 46, 1-27.
- Rinaudo, M. (2006). Chitin and chitosan: properties and application. *Progress in Polymer Science*, 31, 603-632.
- Ritthichai, A., & Muncharoen, S. (2014). Dye removal of textile wastewaters using crab shell activated carbon. *Burapha Science Journal*, 19(1), 131-140.
- Rodrigues, P. M., Esteves da Silva, J. C., & Antunes, M. C. (2007). Factorial analysis of the trihalomethanes formation in water disinfection using chlorine. *Analytica Chimica Acta*. 595, 266-274.
- Saadi, R., Saadi, Z., Fazaeli, R., & Fard, N. E. (2015). Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media. *The Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(5), 787-799.
- Shah, B., Jadav, P., & Shahb, A. (2013). Sorption of phosphamidon onto microwave synthesized zeolitic material. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 33(1), 114-122.
- Suttanan, R., & Piyamongkala, K. (2011). Kinetic and thermodynamic adsorption of methylene blue by modified rice husk. *The Journal of KMUTNB*, 21(2), 337-348.
- Yang, Y., Chun, Y., Sheng, G., & Huang, M. (2004). pH-dependence of pesticide adsorption by wheat-residue-derived black carbon. *Langmuir*, 20, 6736-6741.
- Zhang, X., & Bai, R. (2003). Mechanisms and kinetics of humic acid adsorption onto chitosan-coated granules. *Journal of Colloid and Interface Science*, 264, 30-38.