

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เอกสารที่เกี่ยวข้อง

1. วัสดุอุดซั้บ

วัสดุอุดซั้บที่ใช้ ในงานวิจัยนี้คือ เถ้าแกลบขาวและเถ้าแกลบขาวที่ปรับปรุงด้วย

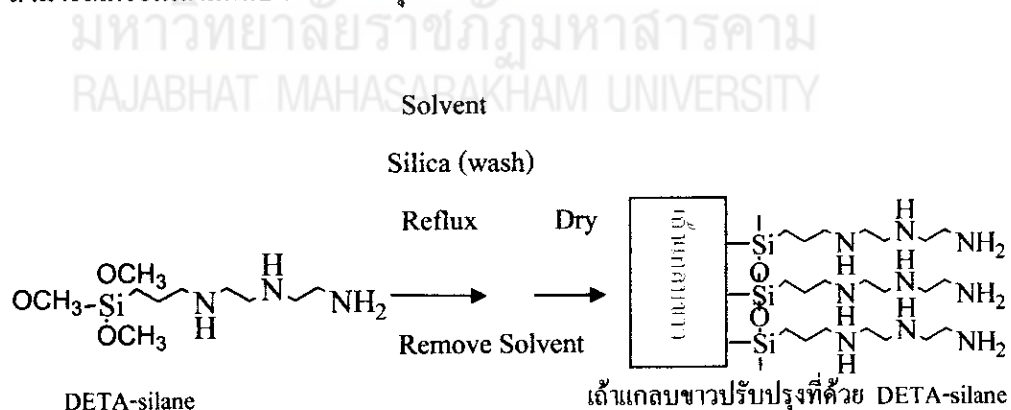
DETA-silane

1.1 เถ้าแกลบขาว (Rice husk ash)

เมื่อนำแกลบมาเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส โดยให้ออกซิเจนมากเกินไปพอจะได้เถ้าสีขาวเรียกว่า เถ้าแกลบขาว (rice husk ash) (ประวิทย์ เนื่องมัจฉา, 2542 : 2) ซึ่งมีซิลิกา (SiO_2) เป็นองค์ประกอบประมาณ 87 – 97 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (กนกอร หัตถโรต์, 2543 : 1) ซิลิกานี้จะอยู่ในรูปอสั้บฐาน (Amorphous) ซึ่งว่องไวต่อปฏิกิริยา และอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแกลบสามารถเปลี่ยนโครงสร้างซิลิกาจากรูปอสั้บฐานไปเป็นผลึกได้ คือถ้าเผาแกลบที่อุณหภูมิสูงกว่า 700 องศาเซลเซียส จะได้ซิลิกาที่อยู่ในรูปผลึกเกิดปฏิกิริยาได้ยาก นอกจากนี้แกลบที่ได้จากแหล่งต่างๆกันจะมีปริมาณซิลิกาแตกต่างกันด้วย (รัตนา มหาชัย, 2542 : 1)

1.2 เถ้าแกลบขาวปรับปรุงปรับปรุง (Modified rice husk ash)

ได้นำเถ้าแกลบขาวมาปรับปรุงปรับปรุงด้วยการต่อหมู่อะมิโนจาก 3-[2-(2-aminoethylamino)ethylamino]propyl-trimethoxy silane (DETA-silane) ซึ่งเป็นลิแกนด์สามารถเตรียมเถ้าแกลบขาวปรับปรุงด้วย DETA-silane ได้ดังภาพที่ 2.1



ภาพที่ 2.1 การเตรียมเถ้าแกลบขาวที่ปรับปรุงด้วย DETA- silane

ที่มา : รัตนา มหาชัย, 2546 : 10

2. ตัวถูกคุกคาม

2.1 คอปเปอร์ (Copper)

คอปเปอร์หรือทองแดง มีสัญลักษณ์คือ Cu มีเลขอะตอมเท่ากับ 26 และมีมวลอะตอมเท่ากับ 63.55 มีเลขออกซิเดชันหลายค่า เช่น Cu^{1+} Cu^{2+} สำหรับเลขออกซิเดชัน Cu^0 และ Cu^{4+} จะไม่ค่อยพบ คอปเปอร์มีโครงสร้างอิเล็กตรอนแบบ $(\text{Ar})3d^{10}4s^1$ Cu^{2+} ที่พบส่วนมากเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีเลขโคออดิเนชัน 6 และมีสูตรโครงสร้างเป็นรูปออกตะฮีดรอล (Octahedral) ซึ่งเป็นโครงสร้างที่บิดเบี้ยวไปจากรูปสมมาตรเดิม มีความยาวพันธะเท่ากันทั้ง 6 พันธะ สามารถอธิบายได้โดยใช้ปรากฏการณ์ Jahn-Teller นอกจากนี้สารประกอบคอปเปอร์ส่วนใหญ่ เป็นสารที่มีสีโดยเกิดจากการเคลื่อนย้ายของอิเล็กตรอนในออร์บิทัล - d ซึ่งพลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นตรงกับความยาวคลื่นของแสงในช่วงวิสิเบิล (รัตนมา หาชัยและ นาด ภูวงศ์ผา, 2546 : 12)

2.2 แคดเมียม (Cadmium)

แคดเมียม มีสัญลักษณ์คือ Cd มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ +2 มีเลขอะตอมเท่ากับ 48 มีมวลอะตอมเท่ากับ 112.40 แคดเมียมมีโครงสร้างอิเล็กตรอนแบบ $(\text{Kr})4d^{10}5s^2$ ในอากาศที่มีความชื้นแคดเมียมจะถูกออกซิไดซ์ช้าๆ ได้แคดเมียมออกไซด์ ในธรรมชาติ แคดเมียมมักจะอยู่ร่วมกับกำมะถันเป็นแคดเมียมซัลไฟด์ และมักปนอยู่ในสินแร่สังกะสี ตะกั่ว หรือทองแดง ดังนั้นในการทำเหมืองสังกะสี ตะกั่ว หรือทองแดง จะได้แคดเมียมเป็นผลพลอยได้ (by product) โลหะแคดเมียมมีคุณสมบัติละลายได้ทั้งในกรดอินทรีย์ และกรดอนินทรีย์ การนำเอาแคดเมียมมาใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ จะทำให้มีการปนเปื้อนของแคดเมียมในสิ่งแวดล้อม เมื่อมีในปริมาณมากๆ จะเกิดการสะสม โดยเฉพาะมนุษย์หรือสัตว์ ถ้ามีการสะสมของแคดเมียมในร่างกายมากอาจก่อให้เกิดพิษได้ เมื่อแคดเมียมเข้าสู่ร่างกายจะเกิดอาการของโรคพิษแคดเมียม จะมีอาการเจ็บปวดทรมาน โดยในระยะเริ่มต้น มีอาการปวดแขน ขา สะโพก เมื่อประคบหรือแช่น้ำร้อนจะหาย บริเวณพื้นที่ติดกับเหงือกจะมีวงแหวนสีเหลือง เรียกว่า วงแหวนแคดเมียม ระยะต่อมาจะมีการกระดูกตามข้อในร่างกาย ในระยะที่มีอาการรุนแรงมาก ระยะนี้ต้องใช้เวลาของการได้รับแคดเมียมสะสมนานถึง 20-30 ปี ผู้ป่วยจะเจ็บปวดมากทั่วร่างกายจนเดินไม่ไหว น้ำหนักของร่างกายจะลดกระดุกสันหลัง เรียกว่า โรคอิไตอิไต ()

ปริมาณของแคดเมียมมากกว่า 300 มิลลิกรัม อาจทำให้คนกินตายได้ แต่ปริมาณต่ำสุด 10 มิลลิกรัม จะทำให้มีอาการพิษของแคดเมียม ส่วนในบรรยากาศปริมาณฝุ่นของแคดเมียมหรือวันของแคดเมียมออกไซด์ต้องไม่เกิน 0.05 มิลลิกรัม/ลูกบาศก์เมตร มนุษย์จะได้รับแคดเมียมจากอาหาร อากาศ น้ำ และจากใบยาสูบ สำหรับผู้สูบบุหรี่จะได้รับ

แคดเมียมจากใบยาสูบในบุหรี่ ทำให้ร่างกายมีปริมาณแคดเมียม (body burden) สูงเป็น 2 เท่าของผู้ที่ไม่สูบบุหรี่ (http://webdb.dmssc.moph.go.th/ifc_toxic/a_tx_1_001c.asp?info_id=26)

2.3 ตะกั่ว (Lead)

ตะกั่ว มีสัญลักษณ์คือ Pb^{2+} มีเลขอะตอมเท่ากับ 82 มีมวลอะตอมเท่ากับ 207.19 และมีเลขออกซิเดชันหลายค่า คือ Pb^{2+} และ Pb^{4+} ซึ่ง Pb^{2+} เสถียรมากที่สุด (รัตนมา มหาศัย, 2542 : 3) ตะกั่วมีจุดหลอมเหลว 327.8 องศาเซลเซียส จุดเดือด 1,751 องศาเซลเซียส มีความถ่วงจำเพาะ 11.34 ตะกั่วที่มีอยู่ในรูปธาตุอิสระจะพบน้อยมากส่วนมากจะอยู่ในรูปสารประกอบ เช่น galena (PbS), cerussids ($PbCO_3$) เป็นต้น ตะกั่วมีบทบาทสำคัญในชีวิตประจำวันของมนุษย์ โดยนำไปใช้ทั้งด้านอุตสาหกรรมและเกษตรกรรม เช่น อุตสาหกรรมการผลิตแบตเตอรี่รถยนต์ ยานพาหนะ ยาปราบศัตรูพืช สี การหล่อตัวพิมพ์ เครื่องเคลือบดินเผา และใช้เพิ่มค่าออกเทนในน้ำมัน เป็นต้น (เฉลิมชัย จำปาแดงและยุทธพงษ์ จันเสนา, 2547 : 11) ในสภาวะปกติตะกั่วเข้าสู่ร่างกายคนได้สองทาง คือ ทางอาหารและทางลมหายใจ ตะกั่วจะถูกสะสมไว้ในกระดูก เส้นผม และเนื้อเยื่อต่างๆ ถ้าร่างกายได้รับสารตะกั่วเกินกว่าที่ร่างกายจะรับได้ จะทำให้เกิดการแพ้สารตะกั่วขึ้นซึ่งอาจเกิดอาการอย่างเฉียบพลันหรือเรื้อรัง โดยอาการชนิดเฉียบพลันจะมีอาการปวดท้องอย่างรุนแรง อาเจียน กระหายน้ำ คอแห้ง มีอาการทางประสาท สำหรับชนิดเรื้อรังอาจมีตั้งแต่เป็น โรคโลหิตจาง อ่อนเพลีย น้ำหนักลด มีเส้นสีม่วงที่เหงือกกล้ามเนื้ออ่อนแรงทำให้พิการหรือตายได้ (http://webdb.dmssc.moph.go.th/ifc_toxic/a_tx_1_001c.asp?info_id=27)

3. ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง

3.1 พฤติกรรมในการดูดซับ (Adsorption behavior)

พฤติกรรมการในการดูดซับที่เกิดขึ้นระหว่างวัสดุดูดซับกับตัวถูกดูดซับสามารถจำแนกออกได้เป็น 4 ประเภท คือ

3.1.1 การดูดซับทางกายภาพ (Physical Adsorption) เกิดจากการดูดซับด้วยแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลอย่างอ่อนๆเช่น แรงแวนเดอร์วาลส์ หรือพันธะไฮโดรเจน และพบว่าไม่มีพลังงานมาเกี่ยวข้อง ความร้อนของการดูดซับมีค่าน้อย สามารถกำจัดตัวถูกดูดซับออกจากผิววัสดุดูดซับได้ง่าย และอาจเกิดการดูดซับแบบเชิงซ้อนได้หลายชั้น

3.1.2 การดูดซับทางเคมี (Chemical Adsorption) เกิดขึ้นเมื่อตัวถูกดูดซับทำปฏิกิริยาเคมีต่อตัวดูดซับ ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนทางเคมีของถูกดูดซับเดิม คือมีการทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมหรือกลุ่มอะตอมเดิม แล้วมีการจัดเรียงอะตอมใหม่เป็นสารประกอบใหม่ขึ้น โดยมีพันธะเคมี ซึ่งเป็นพันธะที่แข็งแรงมีพลังงานกระตุ้นเข้ามาเกี่ยวข้อง

ความร้อนของการดูดซับสูง การกำจัดตัวถูดูดซับออกจากผิววัสดุทำได้ยาก และการดูดซับจะเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว(monolayer)

3.1.3 การดูดซับแลกเปลี่ยน (Exchange Adsorption) เกิดขึ้นเมื่อตัวดูดซับและตัวถูดูดซับมีประจุและเกิดแรงดึงดูดระหว่างตัวถูดูดซับที่เป็นไอออนที่มีประจุกับวัสดุดูดซับที่มีประจุตรงข้ามหรือเกิดจากการแทนที่ประจุที่อยู่ผิวของวัสดุดูดซับกับไอออนของตัวถูดูดซับ

3.1.4 การดูดซับแบบเจาะจง (Specific Adsorption) เกิดจากมีแรงยึดเหนี่ยวของโมเลกุลตัวถูดูดซับกับตัวดูดซับที่มีหมู่ฟังก์ชันนอนลอยู่บนผิว แต่ไม่ได้มีผลทำให้ตัวดูดซับเปลี่ยนโครงสร้างไป พฤติกรรมการดูดซับชนิดนี้ จะมีค่าพลังงานในการยึดเหนี่ยวอยู่ระหว่างพลังงานของการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี

3.2 ไอโซเทอร์มของการดูดซับ (Adsorption Isotherm)

ไอโซเทอร์มของการดูดซับคือ กราฟที่แสดงความสำคัญระหว่างปริมาณสารที่ถูกดูดซับกับความเข้มข้นของสาร ณ จุดสมดุลที่อุณหภูมิคงที่ ดังนั้นแนวทางในการศึกษาไอโซเทอร์มจึงต้องทำการทดลองเพื่อหาปริมาณของสารที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักของวัสดุดูดซับ เพื่อนำค่าที่ได้จากการทดลองนี้ไปเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารที่ถูกดูดซับกับความเข้มข้นที่จุดสมดุลของสารที่อุณหภูมิคงที่

ไกลส์ (Giles) และคณะ ได้ศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับระหว่างวัสดุดูดซับที่เป็นของแข็งและตัวถูดูดซับที่เป็นสารละลายและได้จำแนกลักษณะของไอโซเทอร์มของการดูดซับตามความเข้มข้นเริ่มของไอโซเทอร์ม ซึ่งมีรูปร่างลักษณะที่แตกต่างกัน 4 ชนิด คือ ชนิดแอล(Langmuir) ชนิดเอช (High affinity) ชนิดซี(Constant partition) และชนิดเอส (Solute-solute attraction) แต่ละชนิดยังได้จัดแบ่งเป็นกลุ่มย่อย 1 2 3 4 และ 5 ตามปริมาณการดูดซับที่เพิ่มขึ้น แสดงดังแผนภาพที่ 2.2



รูปภาพที่ 2.2 แสดงรูปร่างไอโซเทอร์มของไกลส์และคณะ
ที่มา : สุพรรณ ขอดยิ่งยงและสมพิศ รองศักดิ์, 2547 : 15

ไกลส์และคณะ ได้อธิบายพฤติกรรมการดูดซับของไอโซเทอร์มทั้ง 4 ชนิด
ดังนี้

(1) ไอโซเทอร์มชนิดเอส (S-type) ไอโซเทอร์มชนิดนี้มีลักษณะเว้า เกิดขึ้นเมื่อตัวถูกละลายถูกดูดซับบนผิววัสดุดูดซับได้น้อย เนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างตัวถูกละลายกับตัวทำละลายมีค่าสูงแต่เมื่อถูกดูดซับบนผิวของวัสดุดูดซับ โมเลกุลของตัวถูกละลายที่อยู่รอบๆ อิสระจะเสถียรน้อยกว่าโมเลกุลที่เกาะตัวอยู่เป็นกลุ่ม ดังนั้นในสารละลายที่เจือจางจะมีการดูดซับได้น้อย แต่ถ้าสารละลายมีความเข้มข้นมากขึ้น ตัวถูกละลายจะเกาะกันเป็นกลุ่มได้ง่าย ทำให้ถูกดูดซับได้มากขึ้นเรียกการดูดซับประเภทนี้ว่าการดูดซับแบบร่วมกัน (cooperative adsorption) แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของตัวถูกละลาย จะทำให้ตัวถูกละลายมีแนวโน้มที่จะจับตัวให้มีความหนาแน่นสูง และจับตัวตั้งฉากกับผิวหน้าของวัสดุดูดซับ ตัวอย่างไอโซเทอร์มชนิดนี้ได้แก่ การดูดซับ โรดามีนจากสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายด้วยตัวดูดซับอะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส

(2) ไอโซเทอร์มชนิดแอล (L-type) ไอโซเทอร์มชนิดนี้มีลักษณะนูน เกิดขึ้นเมื่อตัวถูกละลายถูกดูดซับบนผิววัสดุดูดซับ แรงดึงดูดระหว่างตัวถูกละลายกับตัวถูกละลายมีค่าสูงกว่าแรงดึงดูดระหว่างตัวถูกละลายกับตัวทำละลาย เมื่อตัวถูกละลายถูกดูดซับบนผิวของหน้า

วัสดุคูดซั้บ โมเลกุลของตัวถูกคูดซั้บที่อยู่อย่างอิสระ จะเสถียรใกล้เคียงกับโมเลกุลที่เกาะกันเป็นกลุ่ม ดังนั้นการคูดซั้บคั้งนั้นการคูดซั้บอยู่อย่างอิสระหรือโมเลกุลที่เกาะกันเป็นกลุ่ม และการจัดตัวของโมเลกุลมักจะเป็นแนวอนบนผิวหน้าวัสดุคูดซั้บ เนื่องจากการคูดซั้บเพิ่มมากขึ้นอย่างช้าๆ ตัวอย่างไอโซเทอร์มชนิดนี้ได้แก่ การคูดซั้บของ แนฟทาลิน2- ซลฟอนิกแอซิด จากสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายบนผิวตัวคูดซั้บแกรไฟต์ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส

(3) ไอโซเทอร์มชนิด (H-type) ไอโซเทอร์มชนิดนี้มีลักษณะนูน เกิดขึ้นเมื่อตัวถูกละลายคูดซั้บบนผิวหน้าของวัสดุคูดซั้บมาก ทำให้แรงดึงดูดระหว่างตัวคูดซั้บกับวัสดุคูดซั้บมีค่าสูงกว่าแรงดึงดูดระหว่างตัวถูกละลายกับตัวทำละลายเป็นอย่างมาก เมื่อตัวถูกคูดซั้บถูกคูดซั้บบนผิวของหน้าวัสดุคูดซั้บ โมเลกุลของตัวถูกคูดซั้บที่อยู่อย่างอิสระจะเสถียรใกล้เคียงกับโมเลกุลที่เกาะกันเป็นกลุ่ม ดังนั้นการคูดซั้บตัวถูกคูดซั้บบนผิววัสดุคูดซั้บจะเกิดได้ทั้งแบบโมเลกุลของตัวถูกคูดซั้บที่อยู่อย่างอิสระและโมเลกุลที่เกาะกันเป็นกลุ่ม ไอโซเทอร์มชนิดนี้ส่วนมากพบในการคูดซั้บของโมเลกุลขนาดใหญ่และอยู่ในรูปไมเซลล์ทำให้มีการคูดซั้บสูงมากและเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ตัวอย่างไอโซเทอร์มชนิดนี้ได้แก่ การคูดซั้บโรดามีนจากสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายด้วยตัวคูดซั้บแกรไฟต์ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส

(4) ไอโซเทอร์มชนิดซี (C-type) ไอโซเทอร์มชนิดนี้ มีลักษณะเป็นเส้นตรงเกิดขึ้นเมื่อตัวถูกคูดซั้บและตัวทำละลายแทรกตัวเข้าไปในรูขนาดเล็กของวัสดุคูดซั้บและพบว่าแรงดึงดูดระหว่างวัสดุคูดซั้บกับตัวถูกละลาย จะมีค่าสูงกว่าตัวถูกคูดซั้บกับตัวทำละลาย พบไอโซเทอร์มชนิดนี้ในวัสดุคูดซั้บที่มีรูขนาดเล็ก และในตัวทำละลาย 1 หรือ 2 ชนิด ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวตัวอย่าง ไอโซเทอร์มชนิดนี้ได้แก่ การคูดซั้บน้ำจากสารละลายที่มี เอ็น-บิวทานอลเป็นตัวทำละลายด้วยตัวคูดซั้บขนสัตว์ที่อุณหภูมิ 19 องศาเซลเซียส

ไอโซเทอร์มทั้งสี่ชนิดนี้ จะมีลักษณะที่แตกต่างกัน และเปลี่ยนแปลงรูปร่างตามปริมาณการคูดซั้บที่เพิ่มมากขึ้นและสามารถจำแนกเป็นระยะต่างๆ ได้ 5 ระยะคั้งนี้

ระยะที่ 1 การคูดซั้บเริ่มต้น ไอโซเทอร์มชนิดนี้ แสดงให้เห็นถึงการคูดซั้บที่มีการใช้ความเข้มข้นของสารละลายสูงไม่เพียงพอที่จะทำให้เกิดการปกคลุมผิวตัวคูดซั้บด้วยตัวถูกคูดซั้บบนชั้นเดียว ตัวอย่างเช่น การคูดซั้บโรดามีนบีจากสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายด้วยตัวคูดซั้บคือออกซิโรโบนิวคลีอิกแอซิดที่พีเอชเท่ากับ 2.5 และที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส

ระยะที่ 2 การคูดซั้บบนชั้นเดียว เกิดขึ้นเมื่อผิวของตัวคูดซั้บถูกปกคลุมด้วยตัวถูกคูดซั้บบนชั้นเดียว เป็นการแสดงถึงการอิมมิดีในการคูดซั้บตัวถูกคูดซั้บ ทำให้ได้เส้นตรงที่มีค่าจำนวนของตัวถูกคูดซั้บที่ถูกคูดซั้บคั้งที่ตลอด หากเส้นตรงที่ได้นี้มีความยาวมากจะแสดงให้เห็นว่า การที่ตัวถูกคูดซั้บจะเกิดการรวมตัวเป็นแบบหลายชั้นบนผิวหน้าตัวคูดซั้บเกิดขึ้นได้

ยากมาก ตัวอย่างเช่น การดูดซับวิคคอบเรียเพียวรูปีโอจากสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายด้วยตัวดูดซับ ซัลเฟอร์-มาลีน-ฟิციสค์เซลล์ ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส

ระยะที่ 3 การดูดซับขั้นที่สอง เกิดขึ้นหลังจากเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียวโดยจะเกิดการดูดซับขึ้นในชั้นที่สองซึ่งจะเกิดขึ้นหลังจากการเกิดจุดอิ่มตัวในชั้นแรกแล้ว ตัวอย่างเช่น การดูดซับออร์โธ-ฟลินิจ จากสารละลายที่มีนอร์มัล-เฮกเซน เป็นตัวทำละลายด้วยตัวดูดซับ อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส

ระยะที่ 4 การดูดซับหลายชั้น ไอโซเทอร์มชนิดนี้มีลักษณะเหมือนไอโซเทอร์มของการดูดซับขั้นที่สอง หลังจากเกิดการปกคลุมผิวของตัวดูดซับแบบสองชั้นจนถึงจุดอิ่มตัวแล้วก็จะเกิด การดูดซับเพิ่มขึ้นเป็นชั้นที่ 3 และ 4 ตามลำดับ ตัวอย่างเช่น การดูดซับโรคาเมีนบีจากสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายด้วยตัวดูดซับขนสัตว์ ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส

ระยะที่ 5 การดูดซับสูงสุด ไอโซเทอร์มชนิดนี้พบว่าจะเกิดการดูดซับสูงสุดขึ้นที่จุดที่มีแรงดึงดูดระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกละลายมีค่ามาก ซึ่งจะขึ้นอยู่กับธรรมชาติของตัวดูดซับและเมื่อความเข้มข้นของสารละลายสูงขึ้น จะมีผลทำให้เกิดการคายตัวถูกดูดซับออกจากผิวของตัวดูดซับทำให้ ไอโซเทอร์มที่ได้มีจำนวนของสารที่ถูกดูดซับลดต่ำลงจากเดิม ตัวอย่างเช่น การดูดซับโรคาเมีนบีจากสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายด้วยตัวดูดซับอะลูมิเนียมออกไซด์

3.3 ทฤษฎีของการดูดซับ

นักวิทยาศาสตร์ได้พยายามที่จะอธิบายรูปแบบต่างๆของไอโซเทอร์มของการดูดซับ โดยการสร้างแบบจำลองของการดูดซับในลักษณะต่างๆและในปัจจุบัน ได้มีแบบจำลองหลายรูปแบบดังนี้

3.3.1 แบบจำลองแลงเมียร์ (Langmuir Model)

แบบจำลองแลงเมียร์ ได้ถูกพัฒนาขึ้นจากการดูดซับโมเลกุลของก๊าซบนตัวดูดซับของแข็ง โดยมีสมมุติฐานว่าพลังงานของการดูดซับของสารแต่ละ โมเลกุลจะคงที่ และไม่มีอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับ การดูดซับจะเกิดขึ้นที่ตำแหน่งที่แน่นอนของพื้นผิวเรียกว่า ตำแหน่งดูดซับ (Adsorption Site) ซึ่งเป็นตำแหน่งที่สามารถดูดซับสารได้เพียงหนึ่งอะตอมหรือหนึ่ง โมเลกุลเท่านั้น ดังนั้นเมื่อตำแหน่งดูดซับถูกปกคลุมด้วยตัวดูดซับแล้วจะไม่สามารถดูดซับสารเพิ่มได้อีก เรียกการดูดซับแบบนี้ว่า การดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer Adsorption) แบบจำลองของแลงเมียร์ได้พัฒนาขึ้นจากการดูดซับและการระเหยโมเลกุลของก๊าซจากผิวหน้าของของแข็ง

ถ้ากำหนดให้ α คือสัดส่วนของพื้นที่ผิวที่ถูกปกคลุมด้วยสารที่ถูกดูดซับ

$$\begin{aligned} \text{อัตราเร็วของการคายก๊าซ} & \propto \theta \\ & = K_d \theta \end{aligned}$$

K_d คือค่าคงที่ของการคาย (Desorption) โมเลกุลของก๊าซอัตราเร็วของการดูดซับจะแปรตามจำนวนตำแหน่งดูดซับที่ว่างอยู่บนผิวหน้า

$$\begin{aligned} \text{อัตราเร็วของการดูดซับ} & \propto (1-\theta)P \\ & = K_a(1-\theta)P \end{aligned}$$

เมื่อ K_a คือค่าคงที่ของการดูดซับ

P คือความดันของก๊าซที่จะสมดุล

ที่จุดสมดุล อัตราเร็วของการคายของก๊าซ = อัตราเร็วของการดูดซับ

$$K_d \theta = K_a P (1 - \theta)$$

$$\theta = \frac{K_a P}{K_d + K_a P} = \frac{BP}{1 + BP}$$

เมื่อ $B = \frac{K_a}{K_d}$ มีชื่อเรียกว่า สัมประสิทธิ์ของการดูดซับ (Adsorption

Coefficient) และมีความสัมพันธ์กับเอนทัลปีของการดูดซับ (ΔH_{ad}) ดังสมการ

$$B = b_0 e^{-\Delta H_{ad}/RT}$$

ในกรณีที่มีการดูดซับเป็นการดูดซับของเหลวบนตัวดูดซับของแข็งที่จุดสมดุลสารละลายจะมีความเข้มข้น C

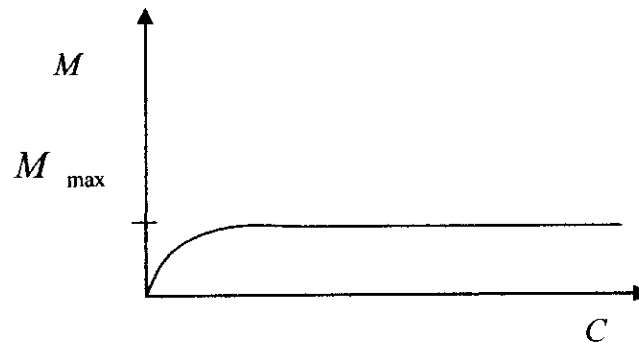
ถ้า M คือ จำนวนโมลของตัวถูกดูดซับต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักของสารดูดซับ

M_{\max} คือ จำนวนโมลของตัวถูกดูดซับที่สามารถปกคลุมผิวหน้าทั้งหมดของหนึ่งหน่วยน้ำหนักของสารดูดซับ

$$\theta = \frac{M}{M_{\max}}$$

$$\text{ดังนั้น} \quad M = \frac{M_{\max} BC}{1 + BC}$$

จะได้กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง M และ C จะมีลักษณะดังภาพที่ 2.3



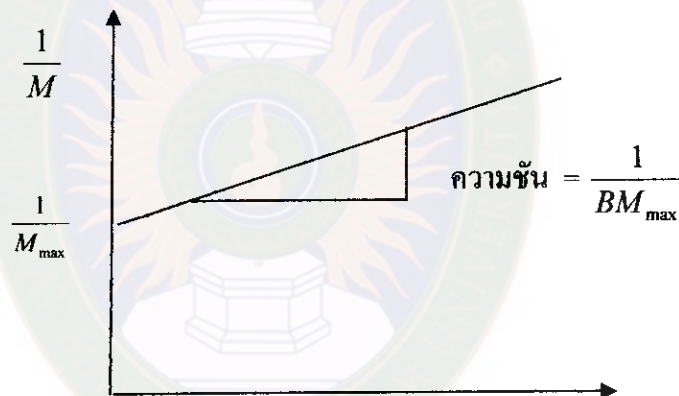
ภาพที่ 2.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง M และ C

สามารถเขียนได้ในรูปของสมการเส้นตรงคือ

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{M_{\max}} - \frac{1}{BM_{\max}C}$$

และกราฟระหว่าง $\frac{1}{M}$ และ $\frac{1}{C}$ จะเป็นเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $\frac{1}{BM_{\max}}$ และตัดแกน y ที่

$\frac{1}{M_{\max}}$ ดังรูปภาพที่ 2.4



ภาพที่ 2.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{1}{M}$ กับ $\frac{1}{C}$

มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY

จากค่าของ M_{\max} และ B ที่ได้จากรูปสามารถคำนวณหาพื้นที่ผิว

จำเพาะ (Specific Surface Area) ของตัวดูดซับได้จากสมการ

$$S = M_{\max} \times N \times s$$

S คือ พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวดูดซับ

N คือ เลขอาโวกาโดรมีค่าเท่ากับ 6.02×10^{23} โมเลกุล

s คือ พื้นที่ที่ถูกปกคลุมด้วยสารดูดซับหนึ่ง โมเลกุล

3.3.2 เฟรนดิชแอดซอร์พชันไอโซเทอร์ม (Freundlich Adsorption Isotherm)

สมการเฟรนดิชใช้กันอย่างกว้างขวางเพื่ออธิบายการดูดซับในสารละลายที่มีตัวทำละลายเป็นน้ำ ดังสมการ

$$\frac{x}{m} = KC_e^{\frac{1}{n}}$$

โดยที่ x = จำนวนตัวดูดซับที่ถูกดูดซับ

m = น้ำหนักตัวถูกดูดซับ

C_e = ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับที่สมดุล

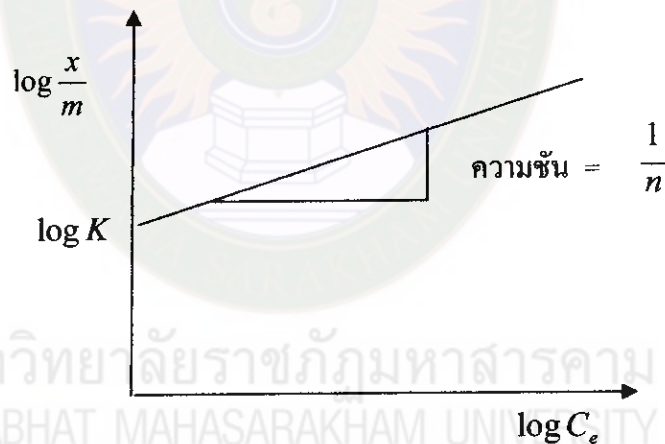
K และ $\frac{1}{n}$ เป็นค่าคงที่ของระบบนั้นๆ

สมการเฟรนดิชใช้อธิบายได้ดีสำหรับวัสดุที่มีพื้นผิวแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous) และอธิบายการกระจายตามรูพรุน เมื่อทำเป็นสมการเส้นตรงจะได้

$$\log \frac{x}{m} = \log K + \frac{1}{n} \log C_e$$

เขียนกราฟระหว่าง $\log \frac{x}{m}$ กับ $\log C_e$ จะได้เส้นตรง ที่มีความชัน

เท่ากับ $\frac{1}{n}$ และจุดตัดเท่ากับ $\log k$ ที่ $C_e = 0$ แสดงดังรูปภาพที่ 2.5



ภาพที่ 2.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\log \frac{x}{m}$ กับ $\log C_e$

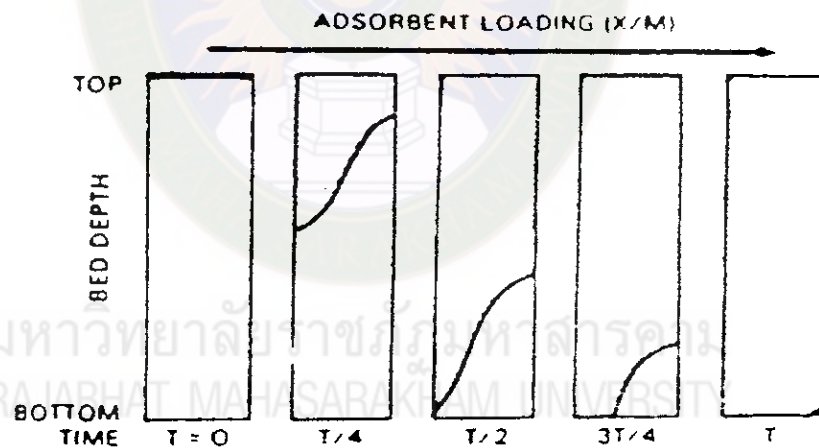
โดยทั่วไปค่า $\frac{1}{n}$ ของการดูดซับสารอินทรีย์ มีค่าน้อยกว่า 1 แต่ถ้า $\frac{1}{n} \approx 1$ แสดงว่าความจุของการดูดซับสูงที่ความเข้มข้นสมดุลสูงๆ นั่นคือการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่ความเข้มข้นสมดุลต่ำ ทำให้ไอโซเทอร์มมีความชันมากถ้า $\frac{1}{n} \lll 1$ แสดงว่าความจุของการดูดซับค่อยๆ ลดลงที่ความเข้มข้นสมดุลต่ำ

สมการเฟรนดิช สามารถใช้คำนวณหาปริมาณวัสดุดูดซับที่ต้องการใช้ เมื่อลดความเข้มข้นเริ่มต้น และหาความเข้มข้นสุดท้าย โดยแทนค่า $C_0 - C_e$ ลงในสมการ

$$\log \frac{C_0 - C_e}{m} = \log K + \frac{1}{n} \log C_e$$

3.3.3 ระบบไดนามิก (Dynamic system)

ระบบไดนามิกหรือคอลัมน์เป็นขบวนการดูดซับแบบไหลต่อเนื่องผ่านคอลัมน์ที่ไหลผ่านวัสดุดูดซับซึ่งจะเกิดไดนามิกแอดซอร์พชัน (dynamic adsorption) ของตัวถูกละลายหรือตัวถูกดูดซับ วิธีทำแบบคอลัมน์จะต้องมีการศึกษาความจุของการดูดซับ (adsorption capacity) และพบว่ามีค่าสูงกว่าการดูดซับแบบไม่ต่อเนื่อง เนื่องสารละลายของตัวถูกละลายได้สัมผัสกับวัสดุอย่างต่อเนื่อง โดยมีความเข้มข้นของสารละลายเท่าเดิมหรืออาจเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย วัสดุในคอลัมน์มีลักษณะเป็นชั้น แต่ละชั้นได้รับสารละลายที่มีความเข้มข้นคงที่ ดังภาพที่ 2.6



ภาพที่ 2.6 แสดงพฤติกรรมของการดูดซับแบบคอลัมน์
ที่มา : รัตนา มหาชัยและนาถ ภูวงศ์ผา, 2546 : 23

การดูดซับของตัวถูกดูดซับจากตัวทำละลายยังผิวของวัสดุ มีการกระจายตัวของตัวถูกละลายจากวัฏจักรของเหลว ไปยังของแข็งอัตราการกระจายเป็นขบวนการดูดซับที่สมดุลโดยอธิบายในไอโซเทอร์มของ จำนวนของตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับต่อกรัมวัสดุดูดซับ (Q) เป็นฟังก์ชันกับความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับในสารละลายที่สมดุล (C) เมื่อ Q

และ C มีความสัมพันธ์กันตามสมการของแลงเมียร์ ซึ่งอาศัยสมมติฐานว่าการดูดซับเป็นแบบชั้นเดียว พลังงานระหว่างตัวดูดกลายกับวัสดุดูดซับ คั่งสมการ

$$Q = \frac{Q_m b C}{1 + b C}$$

เขียนสมการของแลงเมียร์เป็นสมการเส้นตรงได้ดังนี้

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_m} + \left(\frac{1}{b Q_m} \right) \left(\frac{1}{C} \right)$$

สมการเฟรนดิชได้ปรับปรุงสมการแลงเมียร์เพื่อใช้กับผิวของวัสดุที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันและพลังงานมีการเปลี่ยนแปลงคั่งสมการ

$$Q = K C^{\frac{1}{n}}$$

เมื่อ K = ค่าคงที่เรียกว่า ความจุของการดูดซับ

$\frac{1}{n}$ = ค่าคงที่แสดง ความเข้มข้นของการดูดซับ โดยพบว่าถ้าค่า

$\frac{1}{n}$ มีค่าลดลงแสดงว่า ความเข้มข้นของการดูดซับเพิ่มขึ้น

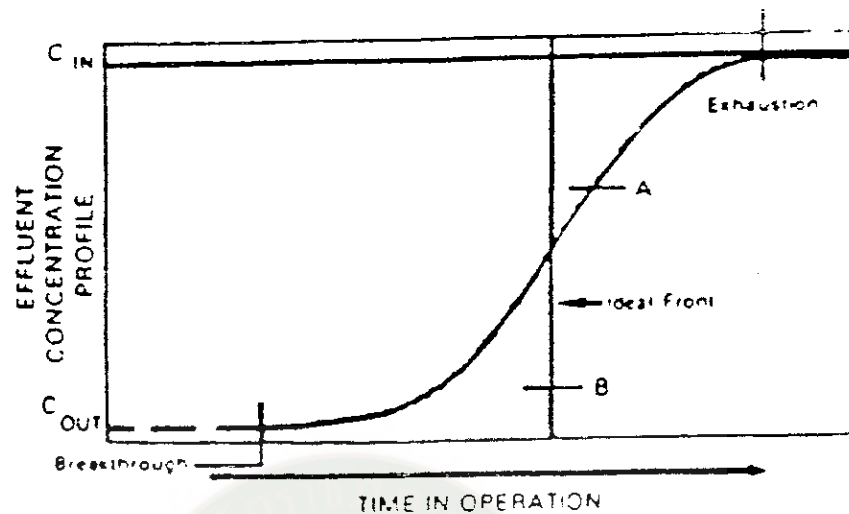
เมื่อทำเป็นสมการเส้นตรงจะได้

$$\log Q = \log K + \frac{1}{n} \log C$$

เขียนกราฟระหว่าง $\log Q$ กับ $\log C$ ได้เส้นตรงความชัน $\frac{1}{n}$ และจุดตัดคือ K

3.3.4 Breakthrough Curve and Mass Transfer Zone

เมื่อผ่านสารละลาย (ตัวถูกดูดซับ) ลงไปในคอลัมน์และพิจารณา wave front ของวัสดุดูดซับเมื่อสัมผัสกับตัวดูดซับ การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับบนผิววัสดุดูดซับแปรตามความลึกของฐาน (bed depth) ของชั้นแรก วัสดุดูดซับจะถูกดูดซับอย่างรวดเร็วจนถึงจุดสมดุล ส่วนที่สองเป็นการดูดซับไดนามิกเรียกว่า ช่วงการขนถ่ายมวล (mass transfer zone) หลังจากนั้น ตัวถูกดูดซับมาถึงส่วนล่างสุด ความเข้มข้นช่วงนี้เรียกว่า ความเข้มข้นที่ breakthrough ซึ่งสามารถสร้าง breakthrough curve ได้ โดยเขียนกราฟระหว่างความเข้มข้นที่ออกมา (effluent concentration) กับเวลา ดังภาพที่ 2.7



ภาพที่ 2.7 แสดงการทำ Breakthrough Capacity
ที่มา : รัตนา มหาชัยและนางถ ภูวงศ์พา, 2546 : 25

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

กรรณิกา ถนอมสิทธิ์ และนงลักษณ์ โสใหญ่ (2545) ได้ศึกษาองค์ประกอบของเส้นใยแก้วและเส้นใยแก้วเคลือบผิวโดยใช้เทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี พบว่า มีหมู่ฟังก์ชัน Si-O-Si (bending), Si-O-Si (symmetric stretching), Si-O (stretching), และ Si-OH (stretching) ซึ่งสอดคล้องกับหมู่ฟังก์ชันของซิลิกามาตรฐาน

ประวิทย์ เนื่องมัจฉา (2544) ศึกษาการดูดซับปรอท (II) ด้วยเส้นใยแก้วและเส้นใยแก้วเคลือบผิวด้วยหมู่อะมิโนทั้งแบบดั่งแชนและแบบคอลลิมน พบว่าให้ไอโซเทอร์มการดูดซับชนิดแอล และเส้นใยแก้วเคลือบผิวมีพฤติกรรมการดูดซับแบบกายภาพ ส่วนเส้นใยแก้วเคลือบผิวปรับรูปมีพฤติกรรมการดูดซับแบบเจาะจงทางเคมีและทางกายภาพร่วมกัน เส้นใยแก้วเคลือบผิวปรับรูปจะมีความจุการดูดซับปรอท (II) มากกว่าเส้นใยแก้วเคลือบผิว และประสิทธิภาพการดูดซับปรอท (II) แบบคอลลิมนจะมีค่ามากกว่าแบบดั่งแชนในทุกวัสดุดูดซับ

ประสาธ ขันอาสาและมรกต ทักษิณทร์ (2547) ศึกษาการดูดซับฟอสเฟตบนไคโตซานจากกระดองปูนาที่เคลือบผิวด้วย Cu^{2+} และ Cu^{2+} -TEDA พบว่าไคโตซานที่เคลือบผิวด้วย Cu^{2+} -TEDA จะสามารถดูดซับฟอสเฟตได้มากกว่า ไคโตซานที่เคลือบผิวด้วย Cu^{2+}

และโคโคซานที่ไม่ได้เคลือบผิว ตามลำดับ และวิธีการดูดซับแบบคอตมันน์จะสามารถดูดซับได้มากกว่าแบบดั่งแช่ในทุกวัสดุดูดซับ

รัตนา มหาชัย (2542) ศึกษาพฤติกรรมการดูดซับของสารละลายโครเมียม (III) ตะกั่ว (II) และเงิน (I) บนวัสดุดูดซับถ้ำแกลบและถ้ำแกลบเผา พบว่า วัสดุดูดซับถ้ำแกลบและถ้ำแกลบเผา ให้แอดซอร์พชันไอโซเทอร์มของเมธิลินมีรูปร่างชนิดแอลชันสามและชั้นสองตามลำดับ และการดูดซับสารละลายโครเมียม (III) ตะกั่ว (II) และเงิน (I) พบว่าภาวะการดูดซับที่เหมาะสมคือ ใช้เวลาที่สมดุลประมาณ 30 – 60 นาที อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส และพีเอช 4 – 5 แอดซอร์พชันไอโซเทอร์มมีรูปร่างเอสชันสี่ เป็นการดูดซับทางกายภาพ และประสิทธิภาพการดูดซับไม่ขึ้นอยู่กับเลขออกซิเดชัน

รัตนา มหาชัย และนาถ ภูวงศ์ผา (2546) ได้ศึกษาการดูดซับคอปเปอร์ (II) ด้วยวัสดุแกลบและแกลบปรับปรุงด้วยหมู่อะมิโน พบว่า จากการศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของวัสดุดูดซับคือ ถ้ำแกลบจากโรงสี(A₁) ถ้ำแกลบดำ(A₂) และถ้ำแกลบขาว(A₃) และถ้ำแกลบขาวปรับปรุง (A₄) จะมีปริมาณธาตุคาร์บอนและซิลิกอน ในวัสดุ A₁ A₂ และ A₃ มีค่าเท่ากับ 9.97,84.87 : 53.67,43.55 : 99.82, nil % (โดยมวล) และหา ปริมาณคาร์บอนไฮโดรเจน และไนโตรเจนในวัสดุ A₄ มีค่า 6.99, 0.54, และ 3.16 % (โดยมวล) และหาพื้นที่ผิวจำเพาะรูพรุนทั้งหมดตามสมการแลงเมียร์ มีค่า 83.71, 62.14, 468.81 และ 100.12 m².g⁻¹ ตามลำดับ เมื่อนำวัสดุทั้ง 4 ชนิด มาทำการดูดซับสารละลายคอปเปอร์ (II) วิธีแบบดั่งแช่และแบบคอตมันน์ การดูดซับให้ไอโซเทอร์มชนิดแอล กลุ่มย่อยที่สอง และมีพฤติกรรมการดูดซับแบบชั้นเดียวในวัสดุ A₁ A₂ และ A₃ ยกเว้นวัสดุดูดซับ A₄ มีพฤติกรรมการดูดซับแบบเคมีร่วมด้วย และความจุการดูดซับคอปเปอร์ (II) เรียงจากน้อยไปมากตามลำดับได้ดังนี้ ถ้ำแกลบจากโรงสี(A₁) ถ้ำแกลบดำ(A₂)