

บทที่ 1

บทนำ

การดูดซับ (Adsorption) คือกระบวนการที่เกิดขึ้นระหว่างเฟส 2 เฟส โดยเกิดอันตรกิริยาที่พื้นผิวสัมผัส (Interface) ซึ่งเป็นพื้นผิวสัมผัสระหว่างของเหลวและก๊าซ ของแข็งและก๊าซ ของแข็งและของเหลว ของเหลวและของเหลว สารที่พื้นผิวเกิดการดูดซับขึ้นเรียกว่า ตัวดูดซับ (Adsorbent) ส่วนสารที่ถูกดูดซับเรียกว่า ตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นในการดูดซับ อาจเป็นแรงที่ไม่เจาะจงเช่น แรงแวนเดอร์วาลส์ หรือแรงที่มีลักษณะเจาะจงซึ่งเป็นแรงที่อยู่ในรูปของพันธะเคมีเป็นต้น

1.1. พฤติกรรมการดูดซับของสสาร

พฤติกรรมการดูดซับที่เกิดขึ้นระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ สามารถจำแนกได้เป็น 4 ชนิดคือ การดูดซับกายภาพ (Physical adsorption) การดูดซับเคมี (Chemical Adsorption) การดูดซับแลกเปลี่ยน (Exchange Adsorption) และ การดูดซับแบบเจาะจง (Specific Adsorption)

การดูดซับกายภาพ เกิดขึ้นเมื่อมีการดูดซับโดยมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลอย่างอ่อน ๆ และเป็นแรงที่ไม่กำหนดทิศทาง เช่น แรงแวนเดอร์วาลส์ หรือพันธะไฮโดรเจนซึ่งมีทิศทางและยังพบว่าไม่มีพลังงานกระตุ้นเข้ามาเกี่ยวข้อง ความร้อนของการดูดซับมีค่าน้อย การกำจัดตัวถูกดูดซับออกจากผิวตัวดูดซับจะทำได้ง่าย และการดูดซับอาจเกิดซ้อนกันได้เป็น หลายชั้น (Multilayer)

การดูดซับเคมี เกิดขึ้นเมื่อตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับทำปฏิกิริยาเคมีกัน ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีจากตัวถูกดูดซับเดิม คือมีการทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอม หรือกลุ่มอะตอมเดิม แล้วมีการจัดเรียงอะตอมใหม่เป็นสารประกอบใหม่ขึ้นโดยมีพันธะเคมีซึ่งเป็นพันธะที่แข็งแรง มีพลังงานกระตุ้นเข้ามาเกี่ยวข้อง ความร้อนของการดูดซับมีค่าสูง การกำจัดตัวถูกดูดซับออกจากผิวตัวดูดซับจะทำได้ยากและการดูดซับจะเป็นการดูดซับแบบ ชั้นเดียว (Monolayer)

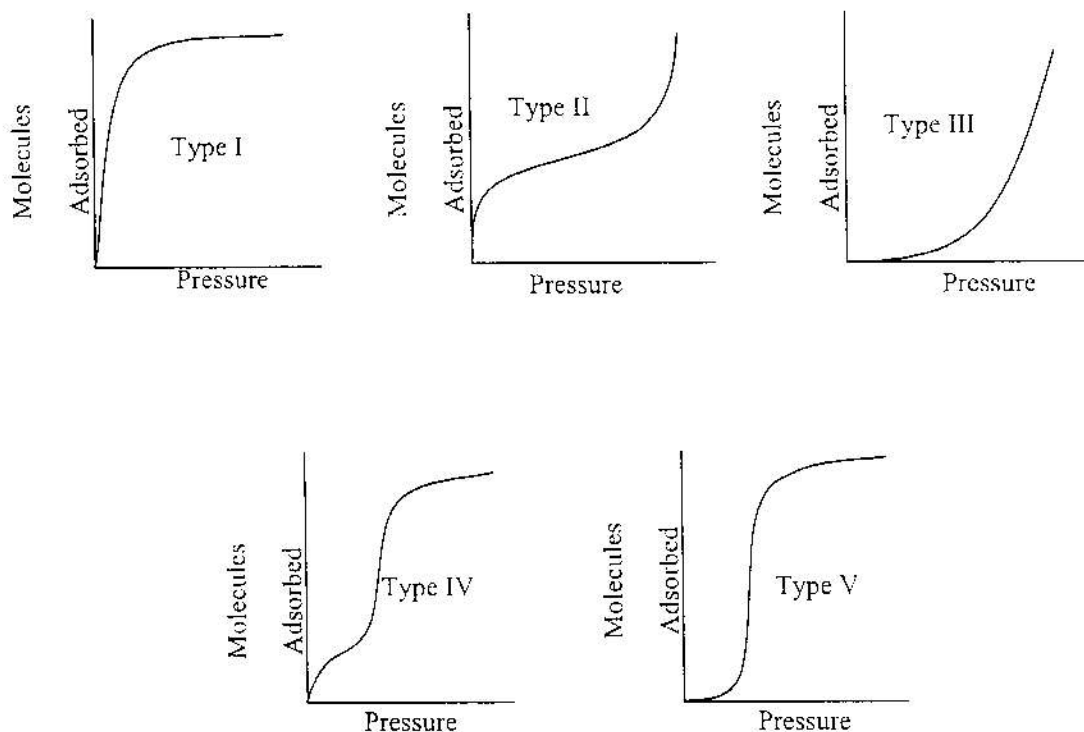
การดูดซับแลกเปลี่ยน เกิดขึ้นเมื่อตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับมีประจุ และเกิดแรงดึงดูดระหว่างตัวถูกดูดซับเป็นไอออนที่มีประจุกับตัวดูดซับที่มีประจุตรงข้ามกัน หรือเกิดเนื่องจากการแทนที่ประจุที่อยู่ผิวของตัวดูดซับด้วยไอออนของตัวถูกดูดซับ

การดูดซับแบบเจาะจง เกิดขึ้นเนื่องจากมีแรงยึดเหนี่ยวของโมเลกุลตัวถูกดูดซับกับตัวดูดซับที่มีหมู่ฟังก์ชันนั้นล่อคู่บนผิว แต่ไม่ได้มีผลทำให้ตัวถูกดูดซับเปลี่ยนโครงสร้างไป พฤติกรรมการดูดซับชนิดนี้จะมีค่าพลังงานในการยึดเหนี่ยวอยู่ระหว่างพลังงานของการดูดซับกายภาพและการดูดซับเคมี ในการดูดซับที่เกิดขึ้นจะเป็นแบบ การดูดซับกายภาพ การดูดซับเคมี การดูดซับแลกเปลี่ยน หรือ การดูดซับแบบเจาะจงขึ้นอยู่กับชนิดของคู่ตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับนั้น

1.2. ไอโซเทอร์มของการดูดซับ (ADSORPTION ISOTHERM)

ไอโซเทอร์มของการดูดซับคือ กราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสารที่ถูกดูดซับกับความเข้มข้นของสาร ณ จุดสมดุลที่อุณหภูมิคงที่อุณหภูมิหนึ่ง ดังนั้นแนวทางในการศึกษาไอโซเทอร์ม จึงต้องทำการทดลองเพื่อหาปริมาณของสารที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักของตัวดูดซับ เพื่อนำค่าที่ได้จากการทดลองนี้ไปเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสารที่ถูกดูดซับกับความเข้มข้นที่จุดสมดุลของสารที่อุณหภูมิคงที่อุณหภูมิหนึ่ง

บรูเนอร์ (Brunauer)¹ ได้เสนอไอโซเทอร์มระหว่างตัวดูดซับที่เป็นของแข็ง และตัวถูกดูดซับที่เป็นก๊าซดังแสดงในรูปที่ 1.1. โดยได้แบ่งลักษณะการดูดซับออกเป็น 5 ชนิด คือ



รูปที่ 1.1 แสดงไอโซเทอร์มของ บรูเนอร์¹

ชนิดที่ I ไอโซเทอร์มชนิดนี้แสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มความดันจำนวน โมเลกุลของก๊าซที่ถูกดูดซับบนผิวตัวดูดซับจะเพิ่มขึ้นด้วยจนถึงที่ความดันหนึ่ง จำนวน โมเลกุลของก๊าซที่ถูกดูดซับจะคงที่ ทั้งนี้เนื่องมาจากเกิดการอิ่มตัว เมื่อผิวหน้าของตัวดูดซับถูกปกคลุมทั้งหมดเรียกว่าเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer Adsorption) พบในตัวดูดซับที่มีรูขนาดเล็ก เช่น การดูดซับของอาร์กอนบนตัวดูดซับแกรไฟต์คาร์บอนแบล็ค ที่อุณหภูมิ 91.3 K

ชนิดที่ II ไอโซเทอร์มชนิดนี้แสดงให้เห็นว่าจำนวน โมเลกุลของก๊าซที่ถูกดูดซับจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความดัน จากนั้นจะเริ่มคงที่และเพิ่มขึ้นอีกครั้งเมื่อความดันสูงขึ้นอีกทั้งนี้เนื่องมาจากผิวตัวดูดซับถูกปกคลุมด้วยโมเลกุลของก๊าซแบบหลายชั้นซึ่งเป็นผลมาจากการควบแน่นเป็นของเหลว และเมื่อพิจารณาถึงความร้อนของการดูดซับแบบชั้นเดียว (E_{mono}) กับความร้อนของการควบแน่นของก๊าซ (E_{cond}) จะพบว่าไอโซเทอร์มชนิดนี้มีความร้อนของการดูดซับแบบชั้นเดียวน้อยกว่าความร้อนของการควบแน่นของก๊าซ ($E_{\text{mono}} < E_{\text{cond}}$) เช่นการดูดซับอาร์กอนด้วยตัวดูดซับแกรไฟต์คาร์บอนแบล็ค ที่อุณหภูมิ 77 K

ชนิดที่ III ไอโซเทอร์มชนิดนี้แสดงให้เห็นว่าโมเลกุลของก๊าซถูกดูดซับบนผิวตัวดูดซับได้น้อย ณ จุดเริ่มต้นของการดูดซับ แต่จำนวน โมเลกุลของก๊าซที่ถูกดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อพื้นผิวของตัวดูดซับได้ถูกปกคลุมจนเต็มแล้ว ทั้งนี้เนื่องจากโมเลกุลของก๊าซมีแรงดึงดูดซึ่งกันและกัน และเมื่อพิจารณาถึงความร้อนของการดูดซับแบบชั้นเดียวน้อยกว่าความร้อนของการควบแน่นของก๊าซ ($E_{\text{mono}} < E_{\text{cond}}$) ตัวอย่างของการดูดซับชนิดนี้ ได้แก่การดูดซับของแอมโมเนียด้วยตัวดูดซับแกรไฟต์คาร์บอนแบล็ค ที่อุณหภูมิ 191.5 K

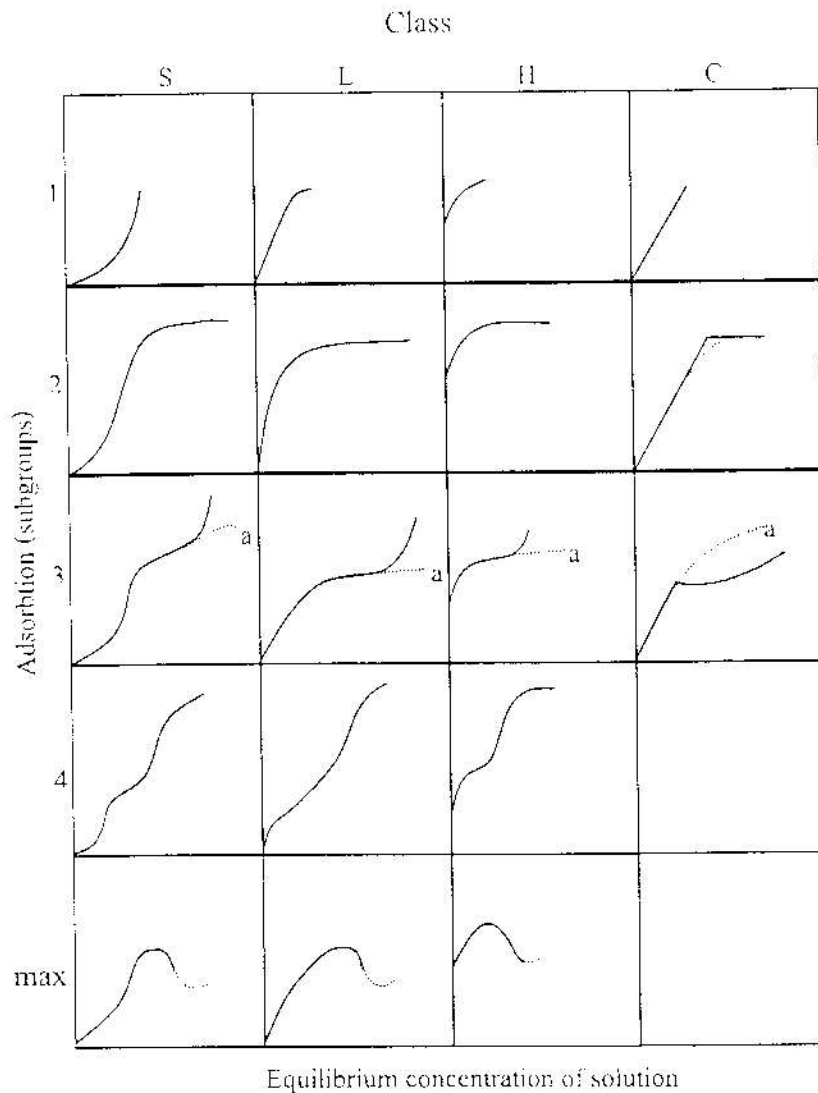
ชนิดที่ IV ไอโซเทอร์มชนิดนี้มีลักษณะคล้ายไอโซเทอร์มชนิดที่ II คือ จำนวน โมเลกุลของก๊าซที่ถูกดูดซับจะเพิ่มเมื่อเพิ่มความดัน จากนั้นจะเริ่มลดลง และเพิ่มขึ้นอีกครั้งเมื่อความดันสูงขึ้นอีกทั้งนี้เนื่องจากผิวของตัวดูดซับถูกปกคลุมด้วยโมเลกุลของก๊าซแบบหลายชั้นทำให้ก๊าซเกิดการควบแน่นเป็นของเหลว แล้วจะเกิดการอิ่มตัวอีกครั้งซึ่งเป็นจุดที่แตกต่างจากไอโซเทอร์มชนิดที่ II และเมื่อพิจารณาถึงความร้อนของการดูดซับแบบชั้นเดียวน้อยกว่าความร้อนของการกลายเปลี่ยนเป็นของเหลวของก๊าซ จะพบว่ามีความร้อนของการดูดซับแบบชั้นเดียวน้อยกว่าความร้อนของการควบแน่นของก๊าซ ($E_{\text{mono}} < E_{\text{cond}}$) เหมือนกับไอโซเทอร์มชนิดที่ II ส่วนมากแล้วไอโซเทอร์มชนิดนี้มักพบในตัวดูดซับที่เป็นของแข็งที่มีรู เช่น การดูดซับ ไอของเบนซีนบนตัวดูดซับเฟอร์ริกออกไซด์เจล ที่อุณหภูมิ

50 °C

ชนิดที่ V ไอโซเทอร์มชนิดนี้มีลักษณะคล้ายไอโซเทอร์มชนิดที่ III คือโมเลกุลของก๊าซถูกดูดซับบนผิวตัวดูดซับน้อยมาก ณ จุดเริ่มต้นของการดูดซับและจำนวนโมเลกุลของก๊าซที่ถูกดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อเกิดการปกคลุมผิวตัวดูดซับแบบหลายชั้น เนื่องจากโมเลกุลของก๊าซมีแรงดึงดูดซึ่งกันและกัน และจะเกิดการก่อก้อนอีกครั้ง ซึ่งเป็นจุดที่แตกต่างจากไอโซเทอร์มชนิดที่ III และเมื่อพิจารณาถึงความร้อนของการดูดซับแบบชั้นเดียว กับความร้อนของการควบแน่นของก๊าซ จะพบว่ามีความร้อนของการดูดซับแบบชั้นเดียวน้อยกว่าความร้อนของการควบแน่นของก๊าซ ($E_{\text{adsorption}} < E_{\text{condensation}}$) เหมือนกับไอโซเทอร์มชนิดที่ III พบในตัวดูดซับที่เป็นของแข็งที่มีรู เช่นการดูดซับไอน้ำด้วยตัวดูดซับซาร์โคสที่อุณหภูมิ 100 °C

มีไอโซเทอร์มอีกมากมายที่ไม่สามารถจำแนกตามไอโซเทอร์มของ บรูเนอร์ นี้ได้ เช่น การดูดซับของคริปทอนบนตัวดูดซับแกรไฟต์คาร์บอนแบล็ก ที่อุณหภูมิ 94.72 K

โกลส์ (Giles) และคณะ ได้ศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับระหว่างตัวดูดซับที่เป็นของแข็งและตัวถูกดูดซับที่เป็นสารละลาย และได้จำแนกลักษณะของไอโซเทอร์มของการดูดซับตามความชันเริ่มต้น (Initial Slope) ของไอโซเทอร์มซึ่งมีลักษณะที่แตกต่างกัน 4 ชนิด คือ ชนิดแอล (Langmuir) ชนิดเอช (High Affinity) ชนิดซี (Constant Partition) และ ชนิดเอส (Strong Solute - Solute Attraction) และแต่ละชนิดยังได้จัดแบ่งออกเป็นกลุ่มย่อย 1 2 3 4 และสูงสุดตามปริมาณการดูดซับที่เพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.2 แสดงไอโซเทอร์มของ ไกลส์ และคณะ^๖

ในการดูดซับของโมเลกุลของก๊าซลงบนผิวหน้าของของแข็ง แรงดึงดูดที่เกี่ยวข้องคือแรงดึงดูดระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับเท่านั้น แต่ในการดูดซับของสารละลายมีแรงดึงดูดที่เกี่ยวข้องจำนวนมาก ได้แก่ แรงดึงดูดระหว่าง ตัวทำละลาย - ตัวดูดซับ ตัวทำละลาย - ตัวถูกละลาย ตัวดูดซับ - ตัวถูกละลาย และตัวทำละลาย - ตัวทำละลาย และอาจมีแรงดึงดูดชนิดอื่น ๆ มาเกี่ยวข้อง เช่นในกรณีของการดูดซับโมเลกุลหรือกลุ่มของตัวถูกละลาย

ไกลส์ และคณะ^๖ ได้อธิบายพฤติกรรมของการดูดซับของไอโซเทอร์มทั้งสี่ชนิดดังนี้

ไอโซเทอร์มชนิดเอส (S-Type) ไอโซเทอร์มชนิดนี้มีลักษณะว่า เกิดขึ้นเมื่อตัวถูกละลายถูกดูดซับบนผิวตัวดูดซับได้น้อย เนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างตัวถูกละลายและตัวถูกละลายมีค่าสูง เมื่อถูกดูดซับลงบนผิวหน้าของตัวดูดซับ โมเลกุลของตัวถูกดูดซับที่อยู่ข้างอิสระจะเสถียรน้อยกว่าโมเลกุลที่เกาะตัวอยู่เป็นกลุ่ม ดังนั้นในสารละลายเจือจางจะมีการดูดซับได้น้อย แต่ในสารละลายที่มีความเข้มข้นมากขึ้น ตัวถูกดูดซับจะเกาะกันเป็นกลุ่มได้ง่าย ทำให้ดูดซับได้มากขึ้น

เราเรียกการดูดซับแบบนี้ว่า Cooperative Adsorption แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของตัวดูดซับจะทำให้ตัวดูดซับมีแนวโน้มที่จะจัดตัวให้มีความหนาแน่นสูง และจัดตัวตั้งฉากกับผิวหน้าของตัวดูดซับ ตัวอย่างไอโซเทอร์มชนิดนี้ได้แก่ การดูดซับโรตามีนบีจากสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายด้วยตัวดูดซับอะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) ที่อุณหภูมิ $20^{\circ}C$

ไอโซเทอร์มชนิดแอล (L - Type) ไอโซเทอร์มชนิดนี้มีลักษณะเด่น เกิดขึ้นเมื่อตัวถูกละลายถูกดูดซับบนผิวตัวดูดซับ แรงดึงดูดระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกละลายมีค่าสูงกว่าแรงดึงดูดระหว่างตัวถูกละลายและตัวถูกละลาย เมื่อถูกดูดซับลงบนผิวหน้าของตัวดูดซับ โมเลกุลของตัวดูดซับที่อยู่อย่างอิสระจะเสถียรใกล้เคียงกับโมเลกุลที่เกาะตัวอยู่เป็นกลุ่ม ดังนั้นการดูดซับของตัวถูกละลายลงบนผิวของตัวดูดซับ จะเกิดได้ทั้งแบบโมเลกุลของตัวดูดซับที่อยู่อย่างอิสระ และโมเลกุลที่เกาะตัวอยู่เป็นกลุ่ม และการจัดตัวของโมเลกุลมักจะเป็นแนวนอนบนผิวหน้าตัวดูดซับ ตัวอย่างไอโซเทอร์มชนิดนี้ได้แก่ การดูดซับของแอฟทานีน 2-ซัลโฟนิคแอซิดจากสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายบนผิวตัวดูดซับแกรไฟต์ที่ อุณหภูมิ $20^{\circ}C$

ไอโซเทอร์มชนิดเอช (H-Type) ไอโซเทอร์มชนิดนี้มีลักษณะเด่น เกิดขึ้นเมื่อตัวถูกละลายถูกดูดซับบนผิวของตัวดูดซับมาก ทำให้แรงดึงดูดระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกละลายมีค่าสูงกว่าแรงดึงดูดระหว่างตัวถูกละลายและตัวถูกละลาย เมื่อถูกดูดซับลงบนผิวหน้าของตัวดูดซับ โมเลกุลของตัวดูดซับที่อยู่อย่างอิสระ จะเสถียรใกล้เคียงกับโมเลกุลเกาะตัวอยู่เป็นกลุ่ม ดังนั้นการดูดซับตัวถูกละลายลงบนผิวตัวดูดซับ จะเกิดได้ทั้งแบบโมเลกุลของตัวดูดซับที่อยู่อย่างอิสระ และโมเลกุลที่เกาะตัวเป็นกลุ่ม ไอโซเทอร์มชนิดนี้ส่วนมากพบในการดูดซับของโมเลกุลขนาดใหญ่ และที่อยู่ในรูปโมเลกุลตัวอย่างเช่นการดูดซับโรตามีนบีจากสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายด้วยแกรไฟต์ ที่อุณหภูมิ $20^{\circ}C$

ไอโซเทอร์มชนิดซี (C - Type) ไอโซเทอร์มชนิดนี้ มีลักษณะเป็นเส้นตรงเกิดขึ้นเมื่อตัวถูกละลายและตัวทำละลายแทรกเข้าไปอยู่ในรูขนาดเล็กของตัวดูดซับ และพบว่าแรงดึงดูดระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกละลาย จะมีค่าสูงกว่าตัวดูดซับกับตัวทำละลาย พบไอโซเทอร์มชนิดนี้ในตัวดูดซับที่มีรูขนาดเล็กและในตัวทำละลาย 1 หรือ 2 ชนิดที่ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ตัวอย่างเช่น การดูดซับน้ำจากสารละลายที่มี เอ็น-บิวทานอล เป็นตัวทำละลายด้วยตัวดูดซับซันสัคร์ ที่อุณหภูมิ $19^{\circ}C$

ไอโซเทอร์มทั้งสี่ชนิดนี้ จะมีลักษณะที่แตกต่างกัน และเปลี่ยนแปลงรูปร่างตามปริมาณการดูดซับที่เพิ่มมากขึ้นและสามารถจำแนกเป็นระยะต่าง ๆ ได้ 5 ระยะ ดังนี้

ระยะที่ 1 การดูดซับเริ่มต้น ไอโซเทอร์มชนิดนี้ แสดงให้เห็นถึงการดูดซับที่มีการใช้ความเข้มข้นของสารละลายสูงไม่เพียงพอ ที่จะทำให้เกิด การปกคลุมผิวตัวดูดซับด้วยตัวถูกดูดซับแบบชั้นเดียว ตัวอย่างเช่น การดูดซับโรดามีนบีจากสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายด้วยตัวดูดซับดีออกซิไรโบนิวคลีอิกแอซิด ที่ พีเอช 2.5 และที่ อุณหภูมิ 20 °C

ระยะที่ 2 การดูดซับแบบชั้นเดียว เกิดขึ้นเมื่อผิวของตัวดูดซับถูกปกคลุมด้วยตัวถูกดูดซับแบบชั้นเดียว เป็นการแสดงถึงการอิ่มตัวในการดูดซับตัวถูกดูดซับ ทำให้ได้เส้นตรงที่มีค่าจำนวนของตัวถูกดูดซับที่ถูกดูดซับคงที่ตลอด หากเส้นตรงที่ได้นี้มีมีความยาวมากจะแสดงให้เห็นว่า การที่ตัวถูกดูดซับจะเกิดการรวมตัวเป็นแบบหลายชั้นบนผิวตัวดูดซับเกิดขึ้นได้ยากมาก ตัวอย่างเช่นการดูดซับวิกตอเรียเฟียบรูนิโอจากสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายด้วยตัวดูดซับฟอร์มาลีน - ฟิตียิสต์ซัลล์ ที่ อุณหภูมิ 20 °C

ระยะที่ 3 การดูดซับขั้นที่สอง เกิดขึ้นหลังจากเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียวโดยจะเกิดการดูดซับขึ้นในชั้นที่สองซึ่งจะเกิดขึ้นหลังจากการเกิดจุดอิ่มตัวในชั้นแรกแล้ว ตัวอย่างเช่น การดูดซับออร์โธ-ฟลิโนล จากสารละลายที่มี เอ็น - เฮกเซน เป็นตัวทำละลายด้วยตัวดูดซับอะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) ที่อุณหภูมิ 20 °C

ระยะที่ 4 การดูดซับหลายชั้น ไอโซเทอร์มชนิดนี้มีลักษณะเหมือนไอโซเทอร์มของการดูดซับขั้นที่สอง หลังจากเกิดการปกคลุมผิวของตัวดูดซับแบบสองชั้นจนถึงจุดอิ่มตัวแล้วก็จะเกิดการดูดซับเพิ่มขึ้นเป็นชั้นที่ 3 4 ตามลำดับ ตัวอย่างเช่น การดูดซับโรดามีนบีจากสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายด้วยตัวดูดซับขนสัตว์ ที่อุณหภูมิ 20 °C

ระยะที่ 5 การดูดซับสูงสุด ไอโซเทอร์มชนิดนี้พบว่าเกิดการดูดซับสูงสุดขึ้นที่จุดที่มีแรงดึงดูดระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกละลายมีค่ามาก ซึ่งจะขึ้นอยู่กับธรรมชาติของตัวดูดซับและเมื่อความเข้มข้นของสารละลายสูงขึ้น จะมีผลทำให้เกิดการคายตัวถูกดูดซับออกจากผิวของตัวดูดซับทำให้ไอโซเทอร์มที่ได้มีจำนวนของสารที่ถูกดูดซับลดต่ำลงจากเดิม ตัวอย่างเช่น การดูดซับโรดามีนบีจากสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายด้วยตัวดูดซับอะลูมิเนียมออกไซด์

ในการทดลองเพื่อหาชนิดของไอโซเทอร์มตามแบบของ ไกลส์และคณะ ปัจจัยที่ทำให้เกิดไอโซเทอร์มชนิดต่าง ๆ ขึ้นอยู่กับระบบของการทดลองนี้, ๆ เช่น ชนิดของตัวทำละลาย ความเข้มข้นของสารที่ใช้ พลังงานกระตุ้นที่เกี่ยวข้อง ลักษณะของตัวถูกดูดซับที่อยู่บนผิวตัวดูดซับเช่นอยู่ในรูป ไมเซลล์ หรือลักษณะอื่นและสิ่งเจือปนที่มีอยู่ในระบบนั้น ๆ ด้วย

1.3. ทฤษฎีของการดูดซับ

นักวิทยาศาสตร์ได้พยายามที่จะอธิบายรูปแบบต่าง ๆ ของไอโซเทอร์มของการดูดซับโดยการสร้างแบบจำลองของการดูดซับในลักษณะต่าง ๆ และในปัจจุบันได้มีแบบจำลองหลายรูปแบบดังนี้

1. แบบจำลองแลงเมียร์ (Langmuir Model)

แบบจำลองแลงเมียร์ ได้ถูกพัฒนาขึ้นจากการดูดซับโมเลกุลของก๊าซลงบนตัวดูดซับของแข็งโดยมีสมมติฐานว่าพลังงานของการดูดซับของสารแต่ละโมเลกุลจะมีค่าคงที่ และไม่มีอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับ การดูดซับจะเกิดขึ้นที่ตำแหน่งที่แน่นอนของพื้นผิวเรียกว่าตำแหน่งดูดซับ (Adsorption site) ซึ่งเป็นตำแหน่งที่สามารถดูดซับสารได้เพียงหนึ่งอะตอมหรือหนึ่งโมเลกุลเท่านั้น ดังนั้นเมื่อตำแหน่งดูดซับถูกปกคลุมด้วยตัวดูดซับแล้วจะไม่สามารถดูดซับสารเพิ่มได้อีก เรียกการดูดซับแบบนี้ว่า เกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer Adsorption) แบบจำลองของแลงเมียร์ได้พัฒนาขึ้นจากการดูดซับและการระเหยโมเลกุลของก๊าซจากผิวหน้าของของแข็ง ถ้ากำหนดให้ θ คือ สัดส่วนของพื้นที่ผิวที่ถูกปกคลุมด้วยสารที่ถูกดูดซับ

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

เมื่อ K_d คือ ค่าคงที่ของการคาย (Desorption) โมเลกุลของก๊าซ

อัตราเร็วของการดูดซับจะแปรตามจำนวนตำแหน่งดูดซับที่ว่างอยู่บนผิวหน้า

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

เมื่อ K_a คือค่าคงที่ของการดูดซับ

P คือความดันของก๊าซที่จุดสมดุล

ที่จุดสมดุล อัตราเร็วของการคายของก๊าซ = อัตราเร็วของการดูดซับ

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

$$\theta = \frac{K_a P}{K_d + K_a P} = \frac{bP}{1 + bP} \quad (1.1)$$

เมื่อ $b = \frac{K_a}{K_d}$ มีชื่อเรียกว่า สัมประสิทธิ์ของการดูดซับ (Adsorption Coefficient) และมีความสัมพันธ์กับเอนทัลปีของการดูดซับ (ΔH_{ad}) ดังสมการ

$$b = b_0 e^{\frac{\Delta H_{ad}}{RT}} \quad (1.2)$$

ในกรณีที่การดูดซับเป็นการดูดซับของของเหลวลงบนตัวดูดซับของแข็ง ที่จุดสมดุลสารละลายจะมีความเข้มข้น c

ถ้า M คือ จำนวนโมลของตัวถูกดูดซับต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักของสารดูดซับ

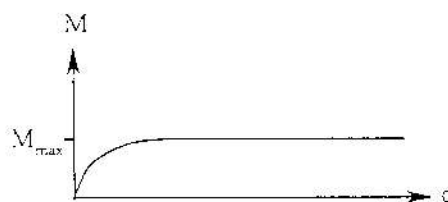
$M_{\max}$ คือ จำนวน โมลของตัวดูดซับที่สามารถปกคลุมผิวหน้าทั้งหมดของหน่วยน้ำหนักของสารดูดซับ:

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

ดังนั้น

$$M = \frac{M_{\max}bc}{1+bc} \quad (1.3)$$

กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง M และ c จะมีลักษณะดังรูปที่ 1.3



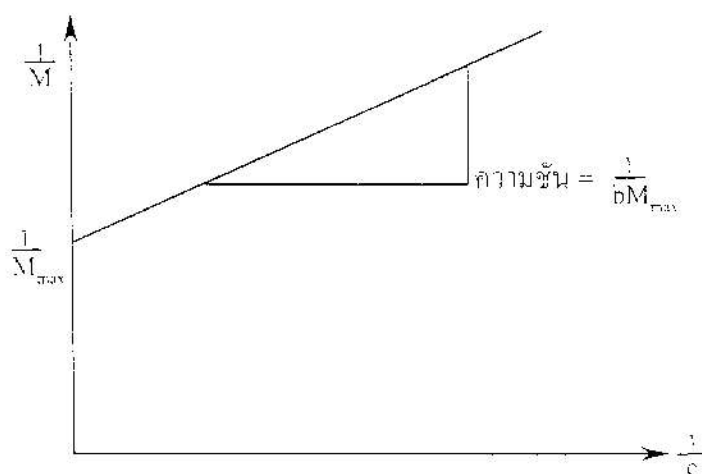
รูปที่ 1.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง M และ c

สมการ (1.3) สามารถเขียนได้ในรูปของสมการเส้นตรงคือ

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{M_{\max}} + \frac{1}{bM_{\max}c}$$

และกราฟระหว่าง $\frac{1}{M}$ และ $\frac{1}{c}$ จะเป็นเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $\frac{1}{bM_{\max}}$ และตัดแกนที่

$\frac{1}{M_{\max}}$ ดังรูปที่ 1.4



รูปที่ 1.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{1}{M}$ กับ $\frac{1}{c}$

จากค่าของ $M_{\max}$ และ b ที่ได้จากกราฟเราจะสามารถคำนวณหา พื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific Surface Area) ของสารดูดซับได้จากสมการ

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

S คือ พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวดูดซับ

N คือ เลขอาโวกาโดรมีค่าเท่ากับ 6.02×10^{23} โมเลกุล

s คือ พื้นที่ที่ถูกปกคลุมด้วยสารดูดซับหนึ่งโมเลกุล

2. แบบจำลอง BET (Bet Model)

เบรอนาร์ เอ็มเมห์ตส์ และเทลเลอร์ ได้ปรับปรุงแบบจำลองเลงมียร์ให้ครอบคลุมถึงพฤติกรรมของการดูดซับแบบหลายชั้น (Multilayer Adsorption) โดยพิจารณาว่าการดูดซับในชั้นที่สองและชั้นอื่น ๆ ที่อยู่ติดออกมาเกิดจาก การกลั่นตัว (Condensation) ของสารที่ถูกดูดซับลงบนชั้นแรกของการดูดซับ ดังนั้นพลังงานที่ใช้ในการดูดซับของชั้นที่หนึ่งคือ ความร้อนของการดูดซับ ΔH_{ad} ในขณะที่พลังงานที่ใช้ในการดูดซับของชั้นที่อยู่ติดออกมาคือความร้อนของการกลั่นตัว ΔH_{cond} สมการ BET สำหรับการดูดซับของของเหลวคือ

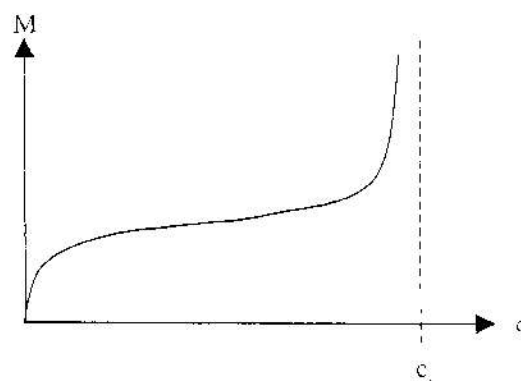
$$M = \frac{BcM_{\max}}{(c-c_e) [1-(B-1)(c/c_e)]}$$

เมื่อ c_e คือ ความเข้มข้นของสารละลายที่จุดอิ่มตัวของการดูดซับ

B คือ ค่าคงที่ซึ่งมีความสัมพันธ์กับพลังงานของการดูดซับ

$$B = \frac{\exp (\Delta H_{ad} - \Delta H_{cond})}{RT}$$

กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง M และ c จะมีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 1.5



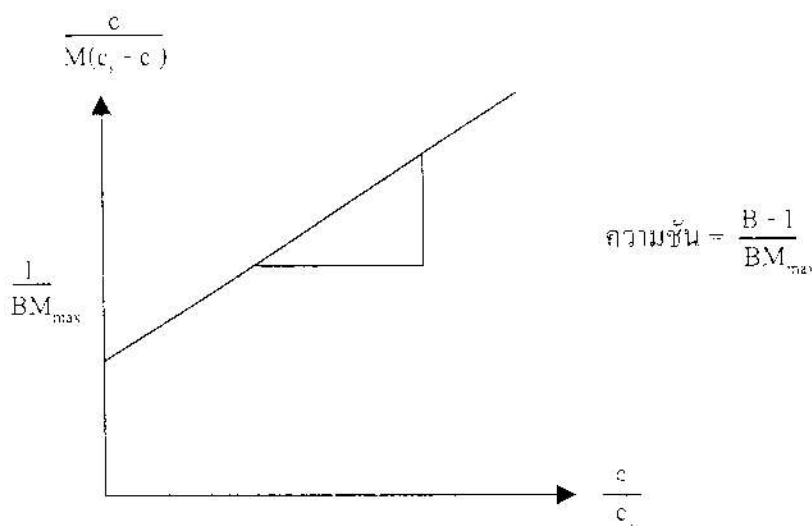
รูปที่ 1.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนโมลของตัวดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักของการดูดซับ (M) กับความเข้มข้นของสารละลายที่จุดสมดุล (c)

สมการ BET สามารถเขียนได้ในรูปของสมการเส้นตรงดังนี้

$$\frac{c}{M(c_s - c)} = \frac{1}{BM_{\max}} + \left(\frac{B-1}{BM_{\max}}\right)\left(\frac{c}{c_s}\right)$$

และกราฟระหว่าง $\frac{c}{M(c_s - c)}$ และ $\frac{c}{c_s}$ จะเป็นเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $\frac{B-1}{BM_{\max}}$ และตัดแกน

ที่ $\frac{1}{BM_{\max}}$ ดังแสดงในรูปที่ 1.6



รูปที่ 1.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{c}{M(c_s - c)}$ กับ $\frac{c}{c_s}$

1.4. การคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุดูดซับโดยใช้การดูดซับสี

การคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุดูดซับโดยใช้วิธีการดูดซับสี สามารถทำได้โดยทำการแขวนวัสดุดูดซับแต่ละชนิดด้วยสารละลายสีที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอน. ก็นสารละลายเพื่อให้ถึงจุดสมดุล จากนั้นนำส่วนของสารละลายไปวัด เพื่อหาปริมาณสีที่ถูกดูดซับต่อตัวดูดซับ (g/g) แล้วสร้างไอโซเทอร์มซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสี (ppm) กับปริมาณสีที่ถูกดูดซับต่อตัวดูดซับ (g/g) จะได้ไอโซเทอร์มที่มีรูปร่าง ๆ ตามที่ ไกลต์และคณะได้เสนอไว้ จากรูปไอโซเทอร์มที่ได้ให้พลอตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{1}{M}$ กับ $\frac{1}{c}$ (M คือค่าจำนวนโมลของตัวดูดซับต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักของสารดูดซับ (mol/g) และ c คือค่าความเข้มข้นของสี (ppm) ที่จุดสมดุล) จากกราฟจุดตัดแกน $\frac{1}{M}$ คือค่า $\frac{1}{M_{\max}}$ ซึ่งทำให้ทราบถึงค่าจำนวนโมลของสีต่อกรัมของตัวดูดซับที่เพียงพอต่อการสร้างชั้นการดูดซับแบบชั้นเดียว ($M_{\max}$) นำค่าที่ได้ไปแทนในสูตร

$$S = M_{\max} \cdot N \cdot s/n \quad \text{เมื่อ } S \text{ คือพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุดูดซับ (m}^2\text{/g)}$$

$M_{\max}$ คือจำนวน โมลของสีต่อกรัมของตัวดูดซับที่เพียงพอต่อการสร้างชั้นการดูดซับแบบชั้นเดียว

N คือเลขอาวคาโดรมีค่าเท่ากับ 6.02×10^{23} โมเลกุล

s คือพื้นที่ที่ถูกปกคลุมโดยไอออนของสี 1 โมเลกุล (ซึ่งมีค่าเท่ากับ 120 (Å)^2 สำหรับเมทิลีนบลู)

n คือจำนวนการรวมกลุ่มเป็นโมเชลล์เล็ก ๆ ของสี (ซึ่งมีค่าเท่ากับ 2.5 สำหรับเมทิลีนบลู)

เมื่อแทนค่าในสูตรข้างต้นเรียบร้อยแล้ว จะสามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุดูดซับแต่ละชนิดได้ ดังตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่างที่ 1 จากไอโซเทอร์มของสีเมทิลีนบลูในวัสดุดูดซับถ่านกัมมันต์ เมื่อนำไปพลอตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{1}{M}$ กับ $\frac{1}{C}$ จากกราฟจุดตัดแกน $\frac{1}{M}$ คือค่า $\frac{1}{M_{\max}}$ ซึ่งทำให้ทราบถึงค่าจำนวน โมลของสีต่อกรัมของตัวดูดซับที่เพียงพอต่อการสร้างชั้นการดูดซับเบรชชั้นเดียว

($M_{\max}$) เท่ากับ $1.0164 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ จึงคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุดูดซับชนิดนี้

$$\text{จากสูตร } S = M_{\max} \cdot N \cdot s/n$$

แทนค่าในสูตร จะได้

$$S = 1.0164 \times 10^{-3} \times 6.02 \times 10^{23} \times \frac{120 \times 10^{-20}}{2.5} \text{ m}^2/\text{g}$$

$$S = 293.70 \text{ m}^2/\text{g}$$

∴ พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุดูดซับถ่านกัมมันต์จะมีค่าเท่ากับ $293.70 \text{ m}^2/\text{g}$

1.5. ตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ

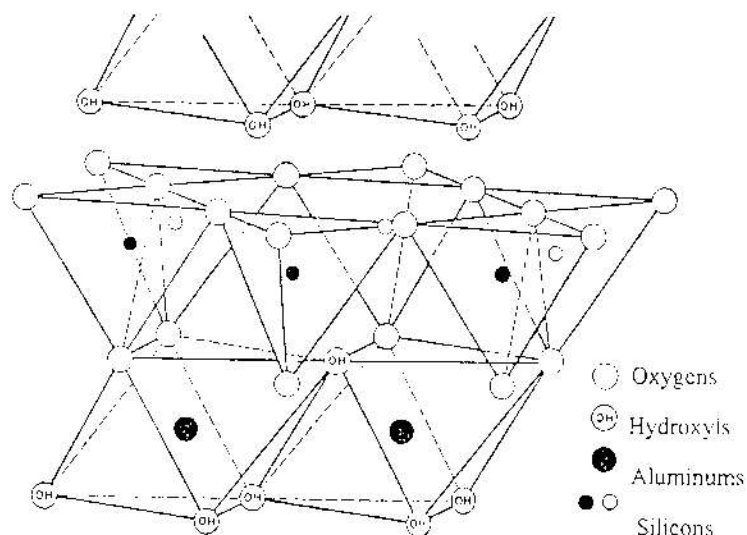
1.5.1. ตัวดูดซับที่ศึกษา

(ก) ถ่านกัมมันต์ จัดเป็นตัวดูดซับที่พื้นผิวจะไม่มีกลุ่มฟังก์ชันนัล ในการดูดซับที่เกิดขึ้น จะไม่เกิดการแลกเปลี่ยนไอออน เป็นสารจำพวก คาร์บอนอสัณฐาน (Amorphous Carbon)

ถ่านกัมมันต์สามารถผลิตจากเซลลูโลสที่มาจากพืชเช่น แกลบ กะลามะพร้าว ขี้เลื่อย धान อ้อย เป็นต้นหรือผลิตจากถ่านหิน ถ่านที่มีอยู่ในธรรมชาติ ความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์ขึ้นอยู่กับปริมาณของคาร์บอน ถ้าปริมาณคาร์บอนสูงจะสามารถดูดซับได้มากและขึ้นอยู่กับการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอน นอกจากนี้การเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับของถ่าน กัมมันต์สามารถทำได้โดยการกระตุ้นด้วยสารเคมีเพื่อช่วยเพิ่มพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุนของถ่านกัมมันต์ขึ้นอยู่กับวัสดุที่นำมาผลิต อุณหภูมิ ความดันและยังขึ้นอยู่กับขบวนการกระตุ้น เช่นถ่านกัมมันต์ซึ่งเตรียมโดยการเผือกะลามะพร้าวในทรายใช้สำหรับทำหน้ากากป้องกันไอพิษได้

(ข) ดินขาว (Kaolin light) มีสูตรทั่วไปดังนี้คือ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ หรือ $(\text{OH})_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ โครงสร้างของตัวดูดซับชนิดนี้มีลักษณะเป็นแผ่นบาง ๆ ซึ่งประกอบด้วยชั้นซิลิกา (SiO_2)-เตตระอีดรอน จับยึดกับชั้นอลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3)-เตตระอีดรอนด้วยพันธะอิกอนิกทำให้มีรูปร่างแบน ไตรโคลินิก แต่ละแผ่นจะวางซ้อนกันและยึดกันด้วยแรงแวลเดอร์วาลส์และมีพันธะ ไฮโดรเจนอยู่

ระหว่างหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ของชั้นอลูมิเนียมออกไซด์กับอะตอมออกซิเจนของชั้นซิลิกาเกิดขึ้น ดังรูปที่ 1.7



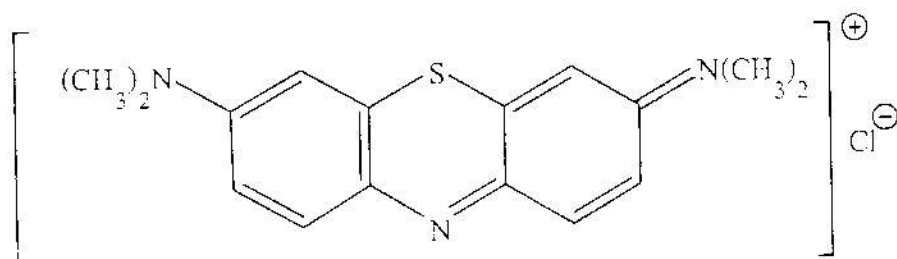
รูปที่ 1.7 แสดงโครงสร้างของดินขาว

(ค) ถ่านแกลบ เป็นตัวดูดซับที่ได้จากวัสดุเหลือทิ้งที่มีจำนวนมากในธรรมชาติ ได้มีการศึกษาเบื้องต้นในการนำถ่านแกลบมาประยุกต์ใช้ในงานต่าง ๆ เช่น ใช้ในการดูดซับโลหะหนัก ถ่านแกลบเป็นตัวดูดซับที่ประกอบด้วยซิลิกาประมาณ 70 - 95% คาร์บอนประมาณ 5 - 30% ออกไซด์ของโลหะประมาณ 9.84 % และอื่น ๆ อีกประมาณ 2.9 % ถ้ายัดถ่านแกลบให้ละเอียดมากขึ้นหรือถูกกระตุ้นด้วยขบวนการทางเคมีหรือทางกายภาพจะทำให้ความสามารถในการดูดซับดียิ่งขึ้น

(ง) ถ่านแกลบเผา เป็นตัวดูดซับที่ได้จากการนำถ่านแกลบมากระตุ้นโดยใช้ความร้อน เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับให้ดียิ่งขึ้น

1.5.2. ตัวถูกดูดซับที่ศึกษา

(ก) เมทิลีนบลู เป็นตัวถูกดูดซับที่มีสูตรทางเคมีเป็น $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot XH_2O$ มีสมบัติพื้นฐานคือเป็นผงสีเขียว ไม่มีกลิ่น เสถียรในอากาศ สามารถละลายได้ในน้ำ แอลกอฮอล์และคลอโรฟอร์ม เมื่อละลายในน้ำจะได้สารละลายสีน้ำเงิน แดกตัวให้แคตไอออนที่มีส่วนที่เป็นไฮโดรคาร์บอนรวมอยู่ด้วยและยังมีหมู่ โครโมฟอร์ (Chromophore) ดังนี้คือ $C=C$ $C=N$ ซึ่งจัดเป็นโครโมฟอร์ประเภทที่มีเบนซีน เป็นสารที่มีโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 1.8



รูปที่ 1.8 แสดงโครงสร้างของเมทิลีนบลู

(ข) โลหะหนักชนิดต่าง ๆ โลหะหนักที่ต้องการศึกษามี 3 ชนิดคือ โลหะโครเมียม ตะกั่ว และเงิน ซึ่งพบว่า โครเมียม เป็นโลหะที่มีพิษเป็นอันตรายต่อชีวิตของมนุษย์ได้เช่นทำให้เกิดผิวหนังอักเสบเป็นแผล และยังทำให้เป็นมะเร็งในช่องปอด ตะกั่ว จัดเป็นโลหะที่เป็นพิษต่อร่างกายหากมีการสะสมในร่างกายเกินกว่าปกติ อาการจากโรคเนื่องจากพิษตะกั่วมีดังนี้คือ อาการทั่วไปจะซีดเซียว อ่อนเพลีย น้ำหนักลด ความดันโลหิตเพิ่มจากปกติและมักจะปรากฏเส้นสีน้ำเงินซึ่งเกิดขึ้นบริเวณรอยต่อของเหงือกและฟัน อาการทางระบบทางเดินอาหาร จะมีอาการคลื่นไส้ ท้องผูก ปวดท้อง ซึ่งอาการปวดท้องเป็นอาการเฉพาะของโรคที่เกิดจากพิษของสารตะกั่ว อาการเกี่ยวกับระบบกล้ามเนื้อ กล้ามเนื้อต่าง ๆ ล้า เหนื่อย ปวดตามข้อ ข้อมือตกร และอาการเกี่ยวกับระบบประสาทจะปวดหัว งุนงง ความจำต่าง ๆ ลดถอยลง สำหรับเงิน จัดเป็นโลหะที่เป็นพิษเป็นอันตรายต่อผิวหนังและเนื้อเยื่อต่างๆมีผลต่อระบบทางเดินหายใจเมื่อร่างกายได้รับโลหะชนิดนี้ นอกจากนี้ยังอาจทำให้เป็นมะเร็งได้

จากความเป็นพิษของโลหะหนักแต่ละชนิดที่กล่าวมาข้างต้น งานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาวัสดุดูดซับที่เหมาะสมในการกำจัดโลหะหนักเหล่านี้ เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในการบำบัดน้ำเสียก่อนระบายสู่แม่น้ำลำคลองของโรงงานอุตสาหกรรมต่าง ๆ โลหะโครเมียม ตะกั่วและเงินในสารละลายที่มีตัวทำละลายเป็นน้ำ จะอยู่ในรูปไอออนของโลหะ (M^{n+}) ซึ่งเมื่ออยู่ในน้ำจะมีโมเลกุลของน้ำมาไฮเดรต เกิดเป็นไอออนเชิงซ้อนที่เขียนเป็นสูตรได้ว่า $[M(H_2O)_x]^{n+}$ เมื่อ x ก็คือจำนวนโมเลกุลของ

น้ำที่ล้อมรอบโลหะและพบว่าในตัวทำละลายน้ำ โครเมียมจะอยู่ในรูป Cr^{3+} มีสีเขียวในสภาวะกรด ตะกั่วอยู่ในรูป Pb^{2+} ไม่มีสีในสภาวะเป็นกรด และเงินอยู่ในรูป Ag^+ ไม่มีสีในทุกสภาวะ

1.6. วัตถุประสงค์ของการวิจัย

งานวิจัยนี้ต้องการศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับของคู่ตัวดูดซับ/สารถูกดูดซับ (Adsorbent/ Adsorbate) หลายชนิด เพื่อหาตัวดูดซับที่เหมาะสมในการดูดซับสารพิษชนิดต่าง ๆ ออกจากสารละลายโดยสามารถแยกวัตถุประสงค์ของงานวิจัยได้ดังนี้

1. วิเคราะห์หา พื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific Surface Area) ของสารดูดซับหลายชนิด เช่น ถ่านกัมมันต์ ดินขาว และวัสดุเหลือใช้เช่น แกลบ โดยการศึกษาไอโซเทอร์มแสดงการดูดซับของเมทิลลิทมิว ซึ่งเป็นสารมาตรฐานที่ใช้ในการศึกษา

2. ศึกษาพฤติกรรมการดูดซับของโลหะหนัก เช่น โครเมียม ตะกั่ว และเงิน บนผิวหน้าของตัวดูดซับที่ได้ศึกษาในข้อ 1 เพื่อพิจารณาตัวดูดซับและสารถูกดูดซับที่เหมาะสม

3. ศึกษาและพัฒนาขีดความสามารถในการดูดซับของคู่ตัวดูดซับ/สารถูกดูดซับบางตัวโดยการเผาระดับที่อุณหภูมิต่าง ๆ พร้อมทั้งศึกษาโครงสร้างของตัวดูดซับ ที่เปลี่ยนไปที่อุณหภูมิต่าง ๆ

1.7. ขอบเขตของการวิจัย

ศึกษาภาวะการทดลองที่เหมาะสม เพื่อใช้เป็นข้อมูลประกอบในการสร้างไอโซเทอร์มเมื่อได้ภาวะการทดลองที่เหมาะสมแล้วจะทำการสร้างไอโซเทอร์มของตัวดูดซับประเภท ถ่านกัมมันต์ ดินขาว ถ่านแกลบ และถ่านแกลบเผา เป็นต้น กับตัวถูกดูดซับทุกชนิดที่ต้องการศึกษา และนำข้อมูลทั้งหมดที่ได้มาคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวดูดซับแต่ละตัวกับตัวถูกดูดซับนั้น ๆ

1.8. คำศัพท์เฉพาะที่ใช้ในงานวิจัยมีดังนี้คือ

1. ถ่านแกลบ หมายถึงตัวดูดซับที่มีลักษณะเป็นผงสีดำได้จากการเผาแกลบในเตาเผา
2. ถ่านแกลบเผา หมายถึงตัวดูดซับที่ได้จากการนำถ่านแกลบไปเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ

500 °C และ 1000 °C

1.9. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้ข้อมูลเกี่ยวกับพื้นที่ผิวจำเพาะและโครงสร้างของสารดูดซับบางชนิด
2. ได้คู่ของตัวดูดซับ/สารถูกดูดซับที่เหมาะสม เพื่อนำมาประยุกต์ใช้ในกระบวนการบำบัดน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม