

การนำทองแดงกลับมาใช้ใหม่จากสารละลายสังเคราะห์ของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างทองแดง
กับกรดอินทรีย์ซึ่งได้จากกระบวนการสกัดทางชีวภาพของขยะอิเล็กทรอนิกส์

นัตฤดี ศิริลำดวน

คุณูปนิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาคุณูปนิพนธ์

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมีและสิ่งแวดล้อม

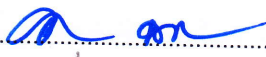
คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

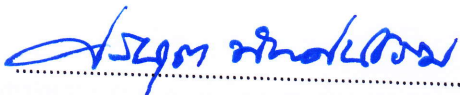
สิงหาคม 2560

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยบูรพา

คณะกรรมการควบคุมคุษฎีนิพนธ์และคณะกรรมการสอบคุษฎีนิพนธ์ได้พิจารณา
คุษฎีนิพนธ์ของ ฉัตรฤดี ศิริลำคาน ฉบับนี้แล้ว เห็นสมควรรับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตาม
หลักสูตรปริญญาคุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมีและสิ่งแวดล้อม ของมหาวิทยาลัยบูรพาได้


คณะกรรมการควบคุมคุษฎีนิพนธ์



..... อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
(ดร. อาณัติ ดีพัฒนา)

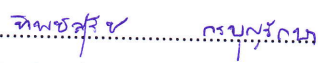

..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(ดร. ศรีสุดา นิเทศน์ธรรม)

คณะกรรมการสอบคุษฎีนิพนธ์


..... ประธาน
(รองศาสตราจารย์ ดร. จุงใจ ปั้นประณต)


..... กรรมการ
(ดร. อาณัติ ดีพัฒนา)


..... กรรมการ
(ดร. ศรีสุดา นิเทศน์ธรรม)


..... กรรมการ
(ดร. ทิพย์สุรีย์ กรบุญรักษา)

คณะวิศวกรรมศาสตร์อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาคุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมีและสิ่งแวดล้อม ของมหาวิทยาลัยบูรพา


..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(ดร. อาณัติ ดีพัฒนา)

วันที่ 17 เดือน สิงหาคม พ.ศ. 2560

กิตติกรรมประกาศ

คุณฉันทิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงได้ด้วยความกรุณาจาก ดร. อาณัติ ดีพัฒนา อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก ดร. ศรีสุดา นิเทศน์ธรรม อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่กรุณาให้คำปรึกษาแนะนำแนวทางที่ถูกต้องตลอดจนแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ด้วยความละเอียดถี่ถ้วนและเอาใจใส่ ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งเป็นอย่างยิ่ง จึงขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. จุงใจ ปั้นประณต และดร. ทิพย์สุรีย์ กรบุญรักษา ผู้ทรงคุณวุฒิที่กรุณาให้ความรู้ ให้คำปรึกษา ตรวจสอบแก้ไขและวิจารณ์ผลงาน ทำให้งานวิจัยมีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอกราบขอบพระคุณ ด.ต. พิพัฒน์ ศิริลำดวน คุณแม่กุหลาบ ศิริลำดวน บุพการีที่ส่งเสริมสนับสนุนให้ข้าพเจ้าเป็นผู้มีการศึกษา และประสบความสำเร็จมาจนตราบเท่าทุกวันนี้ ขอขอบคุณญาติ เพื่อน ที่ให้กำลังใจ และชอบใจ นางสาวนัตริศา ศิริลำดวน ที่ให้กำลังใจและสนับสนุนผู้วิจัยตลอดมา

ขอขอบคุณภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ภาควิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยราชภัฏเลย ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี ที่สนับสนุนห้องปฏิบัติการ เครื่องมือและอุปกรณ์ในการทดลอง และขอขอบคุณคุณวสุรี จิติวร ที่ให้ความช่วยเหลือสนับสนุนตลอดระยะเวลาที่ศึกษาในหลักสูตร

นัตริศา ศิริลำดวน

54810054: สาขา: วิศวกรรมเคมีและสิ่งแวดล้อม; ปร.ค. (วิศวกรรมเคมีและสิ่งแวดล้อม)

คำสำคัญ: สารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซีเตรท/ การสกัดทางชีวภาพ/ ทีเลตติ้งเรซิน/
ขยะอิเล็กทรอนิกส์/ การดูดซับ

นักประดิษฐ์: ศิริลำคาน: การนำทองแดงกลับมาใช้ใหม่จากสารละลายสังเคราะห์ของ
สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างทองแดงกับกรดอินทรีย์ที่ได้จากการสกัดขยะอิเล็กทรอนิกส์ด้วยการ
สกัดทางชีวภาพ (RECOVERY COPPER FROM SYNTHETIC COPPER-ORGANIC
COMPLEXES SOLUTION GENERATED IN BIOLEACHING OF ELECTRONIC WASTES)
คณะกรรมการควบคุมคุณภาพนิพนธ์: อาณัติ ดีพัฒนา, Ph.D., ศรีสุดา นิเทศน์ธรรม, Ph.D. 144 หน้า.
ปี พ.ศ. 2560

การวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาความเข้าใจพื้นฐานของกระบวนการดูดซับ
สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างทองแดงกับกรดอินทรีย์ที่เกิดจากการสกัดทางชีวภาพจากขยะ
อิเล็กทรอนิกส์ เพื่อนำทองแดงกลับมาใช้ใหม่ โดยใช้ทีเลตติ้งเรซิน 3 ชนิด ได้แก่ Chelex 100
(iminodiacetic acid), Dowex M4195 (Bisphosphonate) และ Lewatit TP260 (amino methyl
phosphonic) มาทำการคัดเลือกเรซินที่เหมาะสมในการนำทองแดงกลับคืนมาจากสารละลาย
สังเคราะห์ของสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงกับกรดซิตริก (สารประกอบเชิงซ้อนทองแดง
ซีเตรท) โดยใช้ความเข้มข้นของทองแดงในสารละลายสังเคราะห์อยู่ในช่วง 100 ถึง 2,800 มิลลิกรัม
ต่อลิตร เตรียมในกรดซิตริกความเข้มข้น 0.01, 0.1 และ 1.0 โมลาร์ ตามลำดับ ทำการทดลองการดูด
ซับแบบกะ และทดสอบการคายซับด้วยกรดซัลฟูริก กรดไฮโดรคลอริก และกรดไนตริก

จากผลการศึกษาคัดเลือกเรซินพบว่า Dowex M4195 มีความเหมาะสมในการ
นำมาใช้ในการนำทองแดงกลับคืนมา เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการดูดซับและคายซับได้มากกว่าเร
ซิน Chelex 100 และ Lewatit TP 260 และให้ค่าความสามารถในการดูดซับที่สมดุลเท่ากับ 59.29
มิลลิกรัมต่อกรัม ในส่วนของการคายซับ พบว่า สารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 2 โมลาร์
สามารถคายซับทองแดงจาก Dowex M4195 ได้ดีที่สุด มีค่าเปอร์เซ็นต์การคายซับเท่ากับ 52.55

การศึกษาทฤษฎีของสมดุลการดูดซับด้วยแบบจำลอง Langmuir แบบจำลอง Freundlich
และแบบจำลอง Redlich-Peterson ในงานวิจัยนี้ใช้วิธี nonlinear regression โดยอาศัย Microsoft
Excel solver ทำการ minimize error function 6 ฟังก์ชัน ได้แก่ χ^2 , EABS, MPSD, HYBRID,
RMSE และ SSE และใช้ค่า sum normalize (SNE) error function เป็นเครื่องมือในการตัดสินใจ พบว่า
แบบจำลอง Redlich-Peterson สามารถอธิบายสมดุลการดูดซับได้ดีที่สุด ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการ
การดูดซับเป็นแบบผสมผสานระหว่างการดูดซับชั้นเดียวและการดูดซับหลายชั้น และพบว่าค่า

ความสามารถในการดูดซับสูงสุดเท่ากับ 88.75 มิลลิกรัมต่อกรัม (ประสิทธิภาพการดูดซับ 86.2%) ที่ pH ของสารละลายในช่วง 1.9 ถึง 2.5 และความสามารถในการดูดซับลดลงเมื่อค่า pH ลดลง การศึกษาอุณหพลศาสตร์ของการดูดซับในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 30 ถึง 60 องศาเซลเซียส พบว่าค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานกิบส์ (ΔG^0) และค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (ΔH^0) มีค่าเป็นลบ ซึ่งบ่งบอกถึงกระบวนการดูดซับของแข็งโดยใช้ Dowex M4195 เป็นกระบวนการคายความร้อน และเกิดขึ้นได้เอง และค่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (ΔS^0) จากการทดลองเป็นบวกแสดงว่ามีโมเลกุลของแอมโมเนียม (Cu^{2+}) ที่ผิวเรซินจำนวนมากและอาจเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในระหว่างการดูดซับของสารประกอบทองแดงเชิงซ้อนกับหมู่ฟังก์ชันของเรซิน สำหรับการดูดซับในระบบสององค์ประกอบ ได้แก่ทองแดงเชิงซ้อนและสังกะสีเชิงซ้อน ข้อมูลการดูดซับของระบบสององค์ประกอบ ถูกวิเคราะห์ด้วยแบบจำลอง non-modified Langmuir และแบบจำลอง Extended Langmuir พบว่าความสามารถในการดูดซับของทองแดงและสังกะสีลดลง สมดุลการดูดซับสอดคล้องกับแบบจำลอง Extended Langmuir

สำหรับการศึกษากลไกการดูดซับ โดยการวิเคราะห์ข้อมูลจากการทดลองด้วยแบบจำลอง Pseudo-first order และแบบจำลอง Pseudo-second order ด้วยวิธีการ minimization ฟังก์ชัน RMSE พบว่ากลไกการดูดซับสอดคล้องกับแบบจำลอง Pseudo-second order ซึ่งขึ้นกำหนดอัตราปฏิกิริยาถูกควบคุมโดยอัตราเร็วในการดูดซับและอัตราการถ่ายเทมวลสาร ในการวิเคราะห์โดยละเอียดด้วยแบบจำลองการแพร่ของ Weber-Morris พบว่า ขึ้นกำหนดอัตราปฏิกิริยาถูกควบคุมโดยการแพร่ของสปีชีส์ของทองแดงเชิงซ้อนในชั้นฟิล์ม นอกจากนี้ ยังพบว่า ค่า pH ของสารละลาย ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงเชิงซ้อน และอุณหภูมิมีผลต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยา ค่าพลังงานกระตุ้นจากปฏิกิริยาการดูดซับ เท่ากับ 52.37 กิโลจูลต่อโมล ซึ่งบ่งชี้ว่าการดูดซับเป็นการดูดซับทางเคมี (Chemisorption)

การคายซับทองแดงเชิงซ้อนจากเรซิน ด้วยสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 2 โมลาร์ พบว่าเวลาในการคายซับเข้าสู่สมดุล ประมาณ 24 ชั่วโมง และข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์ถูกวิเคราะห์ด้วยแบบจำลอง Pseudo-first order และแบบจำลอง Pseudo-second order พบว่ากลไกการคายซับสอดคล้องกับแบบจำลอง Pseudo-first order ความสามารถในการคายซับเท่ากับ 31 มิลลิกรัมต่อกรัมเรซิน

งานวิจัยนี้ได้แสดงถึงองค์ความรู้ใหม่ทางด้านสมดุลการดูดซับและอุณหพลศาสตร์การดูดซับของสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงเชิงซ้อนที่สกัดได้จากขยะอิเล็กทรอนิกส์ด้วยวิธีการสกัดทางชีวภาพ บนเรซิน Dowex M4195 สามารถนำไปใช้ในการออกแบบหอดูดซับสำหรับการนำทองแดงกลับมาใช้ใหม่

54810054: MAJOR: CHEMICAL AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING;
Ph.D.(CHEMICAL AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING)
KEYWORDS: BIOELACING/ COPPER-ORGANIC COMPLEXES/ COPPER-CITRATE
COMPLEXES/ CHELATING RESIN/ ELECTRONIC WASTES
CHADRUDEE: RECOVERY COPPER FROM SYNTHETIC COPPER-ORGANIC
COMPLEXES GENERATED IN BIOLEACHING OF ELECTRONIC WASTES. ADVISORY
COMMITTEE: ANAT DEEPATANA, Ph.D., SRISUDA NITHETTHAM, Ph.D. 144 P. 2017

This research was to establish the fundamentals of adsorption of copper from copper-organic complexes generated in bioleaching of electronic waste (e-waste) using commercial chelating resin. Three commercial chelating resins including Chelex 100 (Imminodiacetic acid), Dowex m4195 (Bispycolamine) and Lewatit TP260 (Amino methyl phosphonic) were used as potential adsorbents for screening to recover a copper from a synthetic bioleach solution prepared by citric acid, the most effective metabolic acid in bioleaching of e-waste. Screening analysis shown that the Dowex M4195 is suitable for recovering copper from copper-citrate complexes solution which provide the best efficiency (86.2% and $q_e = 59.29$ mg/g) in the recovery of copper with comparison to Chelex 100 and Lewatit TP 260 resins and a good eluent for desorption of copper from loaded-resins using a sulfuric acid with a concentration of 2 M.

In order to investigate the mechanism of equilibrium adsorption, isotherm models including Langmuir, Freundlich and Redlich-Peterson, were utilized and nonlinear optimization using Solver add-in Microsoft Excel and 6 error functions (χ^2 , EABS, MPSD, HYBRID, RMSE and SSE) were applied in the optimization technique. The results from this study indicated that adsorption of copper from copper-citrate complexes solution onto Dowex M4195 follows Redlich-Peterson isotherm model which provides the lowest of the sum of normalized error (SNE) suggesting that the mechanism of the adsorption is a combination of monolayer and multilayer adsorption. Monolayer adsorption would be an adsorption of Cu^{2+} species whereas CuCitH species would cause a multilayer adsorption onto Dowex M4195. In addition to investigate the interference of adsorption of Cu complexes, binary adsorption of Cu and Zn citrate complexes was studied. The equilibrium adsorption data were fit to the modified Langmuir and

Extended Langmuir isotherm models. The result showed that the experimental data of binary system were fit to the Extended Langmuir isotherm model.

The kinetics of adsorption of copper from copper-citrate complexes solution onto Dowex M4195 demonstrated that Pseudo-second order kinetic model was found to fit with the experimental data. This suggests both reaction and mass transfer controlled the rate of adsorption. Weber-Morris model was used to decouple the mass transfer effect. This result suggests that the transport of copper citrate complexes was found to be controlled by film diffusion. The solution pH, initial concentration of copper citrate solutions and temperature has affected to the kinetics of adsorption of copper complexes onto Dowex M4195. The activation energy of copper citrate complexes adsorption was found to be 52.37 kJ/mole indicating that adsorption of copper citrate complexes is chemisorption. Moreover, thermodynamic parameters of the adsorption confirmed that negative values of ΔG° and ΔH° implied that the adsorption process was favorable, exothermic, and spontaneous in nature. The positive values of ΔS° showed a high favourite molecule of copper ion onto the surface of the resin and due to some structural change or reformat adsorbate-adsorbent of adsorption of copper citrate complexes.

The kinetics of desorption was investigated in this study using H_2SO_4 2 M. The rate of desorption was slow and reach equilibrium after 24 hours. The result showed that the pseudo first order kinetics was found to fit with the experimental data.

In summary, the fundamentals of equilibrium and kinetics of adsorption of copper citrate complexes onto Dowex M4195 found in this research has shown significance knowledge and will be used as a platform for the future design of adsorber for recovering copper from copper complexes solution generated in the bioleaching of e-waste.

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญภาพ.....	ญ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
บทนำ.....	1
วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
ความสำคัญของงานวิจัย.....	3
2 การทบทวนวรรณกรรม.....	4
ขยะอิเล็กทรอนิกส์.....	4
กระบวนการสกัด.....	5
กระบวนการนำโลหะกลับคืนมา.....	9
การดูดซับ.....	10
สีเลตติ้งเรซิน.....	16
สมดุลการดูดซับ.....	19
จลนพลศาสตร์การดูดซับ.....	23
การดูดซับในระบบสององค์ประกอบ.....	27
การคายซับ.....	28
สถิติในการวิเคราะห์.....	30
3 ระเบียบวิธีดำเนินการวิจัย.....	33
สารเคมีและอุปกรณ์.....	33
วิธีการทดลอง.....	34

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
4 ผลการทดลองและการอภิปราย.....	45
บทนำ.....	45
การคัดเลือกเรซินที่เหมาะสม.....	46
สมดุลการดูดซับและแบบจำลองสมดุลการดูดซับ.....	56
การวิเคราะห์อุณหภูมิพลศาสตร์การดูดซับ.....	70
จลนพลศาสตร์การดูดซับและแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับ.....	71
จลนพลศาสตร์การคายซับและแบบจำลองจลนพลศาสตร์การคายซับ.....	88
ความสามารถและสมดุลการดูดซับในสององค์ประกอบ.....	90
5 สรุปผลการดำเนินงานและข้อเสนอแนะ.....	94
สรุปผลการวิจัย.....	94
ข้อเสนอแนะ.....	96
บรรณานุกรม.....	97
ภาคผนวก.....	111
ภาคผนวก ก.....	112
ประวัติย่อของผู้วิจัย.....	144

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า	
2-1	Metal mobilized และองค์ประกอบของ leachates ที่ได้จากการสกัดขยะอิเล็กทรอนิกส์ (electronic scarp) ด้วยวิธีการทางชีวภาพด้วย <i>A.Niger</i>	8
2-2	ตัวอย่างเรซินแบ่งตามหมู่ฟังก์ชัน.....	15
2-3	เรซินที่ใช้ในการดูดซับโลหะจาก leach solution.....	19
3-1	สารเคมี.....	34
4-1	คุณลักษณะของเรซินที่ใช้ทดสอบ (Product Information: Bio-Rad Laboratories; Dow Chemical Company; Lanxess).....	46
4-2	พารามิเตอร์ของไอโซเทอมการดูดซับสารประกอบทองแดงบนเรซิน Dowex m4195 H-form.....	58
4-3	พารามิเตอร์ของแบบจำลอง nonlinear isotherm ค่า error function และ SNE ของแบบจำลองสมดุลการดูดซับ (ตัวอย่างเตรียมจากกรดซิตริก 0.01 โมลาร์)...	61
4-4	พารามิเตอร์ของแบบจำลอง nonlinear isotherm ค่า error function และ SNE ของแบบจำลองสมดุลการดูดซับ (ตัวอย่างเตรียมจากกรดซิตริก 0.1 โมลาร์)....	62
4-5	พารามิเตอร์ของแบบจำลอง nonlinear isotherm ค่า error function และ SNE ของแบบจำลองสมดุลการดูดซับ (ตัวอย่างเตรียมจากกรดซิตริก 1 โมลาร์).....	64
4-6	เทอร์โมไดนามิกส์การดูดซับ.....	71
4-7	พารามิเตอร์ ของแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับ minimize RMSE ที่เตรียมจากกรดซิตริกที่มีความเข้มข้นต่างกัน	77
4-8	ผลของอุณหภูมิต่อจลนพลศาสตร์การดูดซับ (minimize RMSE).....	79
4-9	ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของทองแดงต่อจลนพลศาสตร์การดูดซับ (minimize RMSE).....	83
4-10	พารามิเตอร์ ค่าคงที่ และค่า R^2 ของแบบจำลอง Weber Morris (ความสัมพันธ์ระหว่าง q_t กับ $t^{0.5}$).....	86
4-11	พารามิเตอร์ ค่าคงที่ และค่า R^2 ของแบบจำลอง Weber Morris (ความสัมพันธ์ระหว่าง Log R กับ Log(t))	87

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่		หน้า
4-12	พารามิเตอร์การคายชั้นของแบบจำลอง nonlinear regression kinetic.....	90
4-13	เปรียบเทียบพารามิเตอร์แบบจำลองสมดุลการดูดซับของระบบหนึ่ง องค์ประกอบและสององค์ประกอบ	92

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
4-1 โครงสร้างเรซินกลุ่มฟังก์ชัน Imminodiacetic acid	47
4-2 โครงสร้างเรซินกลุ่มฟังก์ชัน Bis pyridylmethyl amine.....	47
4-3 โครงสร้างเรซินกลุ่มฟังก์ชัน amino methylphosphonic.....	48
4-4 สปีชีส์ (speciation) ของสารประกอบทองแดงซีเตรท.....	49
4-5 ประสิทธิภาพการดูดซับทองแดงจากสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซีเตรทของเรซิน	52
4-6 ศักยภาพในการดูดซับสารประกอบทองแดงจากสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซีเตรทของเรซิน	53
4-7 ประสิทธิภาพการคายซับทองแดงจาก Chelex 100 (%D) ด้วยกรดซัลฟูริก กรดไฮโดรคลอริก และแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.5, 1 และ 2 โมลาร์	53
4-8 ประสิทธิภาพการคายซับทองแดงจาก Dowex m4195 (%D) ด้วยกรดซัลฟูริก กรดไฮโดรคลอริก และแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.5, 1 และ 2 โมลาร์.....	54
4-9 ประสิทธิภาพการคายซับทองแดงจาก Lewatit TP 260 (%D) ด้วยกรดซัลฟูริก กรดไฮโดรคลอริก และแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.5, 1 และ 2 โมลาร์.....	54
4-10 Point of zero charge (pH_{pzc}) ของ Dowex m4195 H-form.....	56
4-11 ไอโซเทอร์มการดูดซับของสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงกับกรดซิตริกโดยใช้กรดซิตริกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ในการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อน.....	57
4-12 Nonlinear isotherm minimize RMSE ในการดูดซับสารประกอบทองแดงจากสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซีเตรทที่เตรียมจากกรดซิตริก 0.01 โมลาร์.....	65
4-13 Nonlinear isotherm minimize RMSE ในการดูดซับสารประกอบทองแดงจากสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซีเตรทที่เตรียมจากกรดซิตริก 0.1 โมลาร์.....	66

สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4-14 Nonlinear isotherm minimize RMSE ในการดูดซับสารประกอบทองแดงจากสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซีเตรทที่เตรียมจากกรดซิตริก 1 โมลาร์.....	66
4-15 โครงสร้างของ Dowex m 4195 จับกับทองแดงไอออน(II) pH < 2.....	68
4-16 Dowex M-4195 จับกับทองแดงไอออน(II) ที่ pH 2	69
4-17 Dowex M4195 จับกับทองแดงไอออน(II) แบบชั้นเดี่ยว ที่ pH 2.....	69
4-18 Dowex M4195 จับกับ Cu-citrate สปีชีส์ แบบหลายชั้น ที่ pH 2.....	69
4-19 อิทธิพลของ pH (ความเข้มข้นของกรดซิตริก) ต่อค่าการดูดซับกับเวลาในการดูดซับ.....	73
4-20 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อค่าการดูดซับกับเวลาในการดูดซับ.....	73
4-21 อิทธิพลของความเข้มข้นเริ่มต้นของทองแดงต่อค่าการดูดซับกับเวลาในการดูดซับ.....	74
4-22 Nonlinear regression kinetic minimize RMSE (ตัวอย่างสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซีเตรทที่เตรียมจากกรดซิตริก 0.01 โมลาร์).....	77
4-23 Nonlinear regression kinetic minimize RMSE (ตัวอย่างสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซีเตรทที่เตรียมจากกรดซิตริก 0.1 โมลาร์).....	78
4-24 Nonlinear regression kinetic minimize RMSE (ตัวอย่างสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซีเตรทที่เตรียมจากกรดซิตริก 1 โมลาร์).....	78
4-25 Nonlinear regression kinetic minimize RMSE อุณหภูมิ 30°C.....	80
4-26 Nonlinear regression kinetic minimize RMSE อุณหภูมิ 40°C.....	81
4-27 Nonlinear regression kinetic minimize RMSE อุณหภูมิ 50°C.....	81
4-28 Nonlinear regression kinetic minimize RMSE อุณหภูมิ 60°C.....	82
4-29 Nonlinear regression kinetic minimize RMSE ความเข้มข้นเริ่มต้นของทองแดง 100 มิลลิกรัมต่อกรัม.....	83
4-30 Nonlinear regression kinetic minimize RMSE ความเข้มข้นเริ่มต้นของทองแดง 690 มิลลิกรัมต่อกรัม.....	84

สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4-31	Nonlinear regression kinetic minimize RMSE ความเข้มข้นเริ่มต้นของทองแดง 1,000 มิลลิกรัมต่อกรัม.....
	84
4-32	Nonlinear regression kinetic minimize RMSE ความเข้มข้นเริ่มต้นของทองแดง 2,800 มิลลิกรัมต่อกรัม.....
	85
4-33	ความสัมพันธ์ระหว่าง q_t กับ $t^{0.5}$ ตามแบบจำลอง Weber- Morris
	86
4-34	แบบจำลอง Weber-Morris (ความสัมพันธ์ระหว่าง Log R กับ Log (t)).....
	87
4-35	ประสิทธิภาพในการคายซับทองแดงต่อเวลาในการคายซับ.....
	88
4-36	Nonlinear regression kinetic minimize RMSE การคายซับ.....
	90
4-37	ศักยภาพในการดูดซับทองแดงในระบบสององค์ประกอบ.....
	93
4-38	ศักยภาพในการดูดซับสังกะสีในระบบสององค์ประกอบ.....
	93

บทที่ 1

บทนำ

บทนำ

การพัฒนาและการเจริญเติบโตทางเศรษฐกิจและอุตสาหกรรมอย่างรวดเร็ว โดยเฉพาะ อุตสาหกรรมทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงทางเทคโนโลยีอย่างรวดเร็ว ทำให้ ผู้บริโภคมีพฤติกรรมในการเปลี่ยนการใช้อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่บ่อยขึ้นรวมถึงอายุการใช้งานที่ สั้น ทำให้เกิดสภาพที่มีขยะอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic waste, e-waste) ในปัจจุบันมีปริมาณมาก การบริหารจัดการขยะอิเล็กทรอนิกส์เหล่านี้มีความท้าทายอย่างมากที่จะบริหารจัดการให้เกิด ประโยชน์สูงสุดและมีความคุ้มค่าทางเศรษฐกิจ (Wong et al, 2007; Chatterjee, 2012; Jaiswal, Samuel, Patel, & Kumar, 2015) การสกัดเอาโลหะหนักที่มีค่าที่อยู่ในขยะอิเล็กทรอนิกส์เป็นเรื่องที่ น่าสนใจ เนื่องจากมูลค่าทางเศรษฐกิจและเป็น โอกาสอีกทางเลือกหนึ่ง สำหรับอุตสาหกรรม เหมือนแร่ เนื่องจากขยะอิเล็กทรอนิกส์เปรียบได้เสมือนกับสินแร่ทางเศรษฐกิจที่นำมาใช้แทนสินแร่ ธรรมชาติ (Widmer, Rolf, Heidi Oswald-Krapf, Deepali Sinha-Khetriwal, Max Schnellmann, 2005)

มีการประยุกต์เทคโนโลยีต่างๆที่ใช้ในอุตสาหกรรมเหมืองแร่มาทำการสกัดเอาโลหะที่มี ค่านี้จากขยะอิเล็กทรอนิกส์ กระบวนการสกัดทางชีวภาพ (Bioleaching process) เป็นเทคโนโลยีที่ อาศัยจุลินทรีย์ในการสกัดเอาโลหะที่มีค่า เช่น ทองแดง เป็นต้น โดยใช้พลังงานที่น้อยและมีความเป็น มิตรต่อสิ่งแวดล้อมเมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการอื่นๆ อาทิเช่น กระบวนการ โลหะวิทยาความร้อนสูง (Pyrometallurgical process) เป็นต้น (Xiang et al., 2010; Hong & Valix, 2014) ถึงแม้ว่า เทคโนโลยีกระบวนการสกัดทางชีวภาพจะได้มีการพิสูจน์ความเป็นไปได้แล้ว แต่ในทางปฏิบัติยัง ต้องเผชิญกับความท้าทายอื่นๆที่เกิดขึ้นในกระบวนการสกัด ได้แก่ ความเป็นพิษของสารประกอบ อินทรีย์และอนินทรีย์ที่เป็นองค์ประกอบของขยะอิเล็กทรอนิกส์ ปฏิกริยาข้างเคียงที่มีผลต่อ กระบวนการนำเอาโลหะที่มีค่ากลับมาใช้อีก รวมถึงกระบวนการขยายขนาดกระบวนการ (Scale-up process) (Valix, 2016)

ทองแดง เป็นโลหะที่มีมูลค่าและเป็นส่วนประกอบสำคัญที่มีปริมาณมากในอุปกรณ์ อิเล็กทรอนิกส์ และเป็นองค์ประกอบที่พบมากสุดในขยะอิเล็กทรอนิกส์ (Ilyas, Anwar, Niazi & Afzal Ghauri, 2007; Hallberg & Lindstrom, 1994; Pant, Joshi, Upreti & Kotnala, 2012; Saidan,

Brown, & Valix, 2012) การบริหารจัดการขยะอิเล็กทรอนิกส์โดยการสกัดเอาทองแดงเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่เป็นสิ่งที่น่าสนใจและมีมูลค่าทางเศรษฐศาสตร์

กระบวนการสกัดทางชีวภาพ (Bioleaching process) เป็นกระบวนการที่ใช้จุลินทรีย์ในธรรมชาติ โดยการเลี้ยงให้จุลินทรีย์เหล่านี้สร้างกรดอินทรีย์ในกระบวนการเมตาบอลิซึมของเซลล์ กระบวนการสกัดทางชีวภาพนี้เป็นกระบวนการที่ง่ายและเป็นเทคโนโลยีที่มีประสิทธิภาพใช้ในการสกัดโลหะ (Bosecker, 1997) มีประยุกต์กระบวนการสกัดทางชีวภาพกับการจัดการขยะอิเล็กทรอนิกส์มาเป็นเวลาหลายปี แต่ยังมีข้อจำกัดในเรื่องงานวิจัยที่มีการเผยแพร่ (Chenglong et al., 2010) โลหะที่ถูกสกัดจากกระบวนการสกัดทางชีวภาพจะอยู่ในรูปของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะกับกรดเมตาบอลิกที่เกิดจากการการสร้างของจุลินทรีย์ (Metal-organic complexes)

การนำโลหะที่สกัดได้กลับคืนมาใช้สามารถกระทำได้หลายวิธี อาทิเช่น การตกตะกอนทางเคมี การสกัดด้วยตัวทำละลาย การดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์หรือเรซิน เป็นต้น จากงานวิจัยที่มีการเผยแพร่และข้อจำกัดทางเทคนิคต่าง ๆ พบว่า กระบวนการดูดซับ เป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพและมีความง่ายในการดำเนินการ ความรู้และความเข้าใจในเรื่องการดูดซับสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะกับกรดเมตาบอลิกที่เกิดจากการสกัดทางชีวภาพยังมีงานวิจัยทางด้านนี้ค่อนข้างน้อย (Deepatana & Valix, 2006) จึงมีความจำเป็นที่ต้องศึกษาและทำความเข้าใจเชิงลึกเพื่อนำไปสู่การออกแบบกระบวนการในระดับอุตสาหกรรม

งานวิจัยนี้มีความสนใจในการใช้เรซินในการดูดซับสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงกับกรดอินทรีย์ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการสกัดทางชีวภาพเพื่อเอาทองแดงออกจากขยะอิเล็กทรอนิกส์ องค์ความรู้ที่ได้จากงานวิจัยจะนำไปใช้ในการออกแบบหน่วยปฏิบัติการเฉพาะทางสำหรับกระบวนการดูดซับสารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าว

วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์หลักเพื่อศึกษาความเข้าใจพื้นฐานของกระบวนการดูดซับสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงกับกรดอินทรีย์ที่เกิดขึ้นจากการสกัดทางชีวภาพจากขยะอิเล็กทรอนิกส์ บนเรซิน โดยมีวัตถุประสงค์ย่อย ๆ ดังนี้

1. สามารถบ่งชี้เรซินที่เหมาะสมที่นำมาใช้ในกระบวนการนำกลับมาใช้อีกครั้งของสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงกับกรดอินทรีย์ที่เกิดขึ้นในระบบนี้
2. สามารถสร้างองค์ความรู้พื้นฐานของสมดุลและจลนพลศาสตร์ของกระบวนการดูดซับที่เกิดขึ้นในระบบนี้บนเรซินที่ผ่านการคัดกรองมาแล้ว
3. ขั้นตอนการคัดกรองและบ่งชี้เรซินที่เหมาะสมที่จะนำมาใช้ในระบบงานวิจัยนี้

โดยมีเงื่อนไขในการพิจารณาคัดกรอง ดังนี้

- 3.1 ความสามารถในการดูซ้ำของเรซิน
- 3.2 ประสิทธิภาพในการคายซ้ำของเรซิน
4. การศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อสมมูลการดูซ้ำ และการวิเคราะห์แบบจำลองสมมูลการดูซ้ำที่สามารถอธิบายกลไกการดูซ้ำของระบบนี้
5. การศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อจลนพลศาสตร์การดูซ้ำ และการวิเคราะห์แบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูซ้ำที่สามารถอธิบายกลไกการดูซ้ำของระบบนี้
6. การศึกษากระบวนการคายซ้ำ โดยใช้กรดแร่ และศึกษาจลนพลศาสตร์ของการคายซ้ำของระบบนี้

ความสำคัญของงานวิจัย

งานวิจัยนี้ได้แสดงถึงองค์ความรู้ใหม่ในเรื่องกระบวนการดูซ้ำบนเรซินของสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงกับกรดอินทรีย์ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการสกัดทางชีวภาพ เพื่อเอาทองแดงออกจากขยะอิเล็กทรอนิกส์ การค้นพบองค์ความรู้ใหม่ ๆ จะช่วยเป็นข้อมูลในการสกัดโลหะที่มีค่าจากขยะอิเล็กทรอนิกส์ซึ่งทำหน้าที่เสมือนสินแร่ ทั้งทางด้านเทคนิค เศรษฐศาสตร์และสิ่งแวดล้อม องค์ความรู้ใหม่ที่ค้นพบอาจถูกจำแนกออกได้ดังนี้

1. กลไกของสมมูลการดูซ้ำสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงกับกรดอินทรีย์บนเรซิน ซึ่งจะนำไปสู่ความเข้าใจปฏิสัมพันธ์ระหว่างทองแดง อนุมูลของสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงกับกรดอินทรีย์ กับหมู่ฟังก์ชันของเรซิน
2. ความรู้ทางจลนพลศาสตร์ของการดูซ้ำและการคายซ้ำของสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงกับกรดอินทรีย์บนเรซิน เพื่อนำไปสู่ความเข้าใจในกลไกการดูซ้ำและปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่ออัตราการดูซ้ำของสารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าว
3. ความรู้พื้นฐานทางสมมูลและจลนพลศาสตร์การดูซ้ำที่ได้จากงานวิจัยนี้ จะให้เป็นข้อมูลพื้นฐานในอนาคต สำหรับการออกแบบหน่วยปฏิบัติการเฉพาะทาง

บทที่ 2

การทบทวนวรรณกรรม

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อต้องการนำทองแดงจากการสกัดขยะอิเล็กทรอนิกส์ ด้วยกระบวนการสกัดทางชีวภาพ กลับมาใช้อีกครั้งด้วยการดูดซับและคายซับสารประกอบเชิงซ้อน ของทองแดงกับกรดซิตริกที่สังเคราะห์ขึ้นเลียนแบบสารสกัดชีวภาพขยะอิเล็กทรอนิกส์ ด้วยคีเลตติ้งเรซิน (Chelating Resin) เชิงพาณิชย์ โดยมีทฤษฎีที่เกี่ยวข้องดังต่อไปนี้

ขยะอิเล็กทรอนิกส์

1. บทนำ

การพัฒนาเศรษฐกิจและอุตสาหกรรม ทำให้ปัญหาขยะอิเล็กทรอนิกส์เป็นปัญหาวิกฤต เนื่องจากการพัฒนาเทคโนโลยีอย่างรวดเร็ว ทำให้อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์มีอายุการใช้งานสั้น ส่งผลให้ผู้บริโภคเปลี่ยนและทิ้งอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เหล่านี้ จนกลายเป็นขยะเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากขยะอิเล็กทรอนิกส์มีองค์ประกอบของสารที่เป็นอันตรายและมีโลหะที่มีค่า ดังนั้น การจัดการขยะอิเล็กทรอนิกส์จึงเป็นสิ่งที่ท้าทายในการนำเอาโลหะที่มีค่ากลับมาใช้อีกครั้ง

2. ลักษณะสมบัติของขยะอิเล็กทรอนิกส์

E-waste เป็นชื่อที่ใช้เรียกขยะอิเล็กทรอนิกส์และอุปกรณ์ไฟฟ้า (WEEE) หรือผลิตภัณฑ์อิเล็กทรอนิกส์/ ไฟฟ้าที่หมดอายุ (end-of-life; EOL) (Qu, Zhy, Sarkis, Geng, & Zhong, 2013) E-waste มีความหมายกว้าง ครอบคลุมถึงอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ในปี 2005 Widmer ได้ศึกษา สัดส่วนของขยะอิเล็กทรอนิกส์ในประเทศกลุ่ม European Union (EU) พบว่าขยะอิเล็กทรอนิกส์ ส่วนใหญ่เป็นขยะที่มาจากภาคครัวเรือน ประมาณ 42% ตามด้วยอุปกรณ์คอมพิวเตอร์และอุปกรณ์ สื่อสาร (ICT) ประมาณ 33% (Widmer, Rolf, Heidi Oswald-Krapf, Deepali Sinha-Khetriwal, Max Schnellmann, 2005) นอกจากนี้ การที่เมืองมีการพัฒนาขยายตัวเติบโตขึ้น ก็มีส่วนทำให้มีอุปกรณ์ อิเล็กทรอนิกส์รุ่นใหม่เพิ่มขึ้น ทำให้ผู้บริโภคนิยมที่จะใช้อุปกรณ์รุ่นใหม่เพื่อทดแทนของเดิม จึง เป็นเหตุให้มีขยะอิเล็กทรอนิกส์เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว (Widmer, Rolf, Heidi Oswald-Krapf, Deepali Sinha-Khetriwal, Max Schnellmann, 2005) และได้มีการประมาณการว่า ในปี ค.ศ. 2017 อัตรา การผลิตขยะอิเล็กทรอนิกส์จะเท่ากับ 72 ล้านตันต่อปี (Chatterjee, 2012; Jaiswal, Samuel, Patel,

& Kumar, 2015) ปัญหาปริมาณขยะอิเล็กทรอนิกส์ที่เพิ่มขึ้นได้รับความสนใจ การกำจัดขยะอิเล็กทรอนิกส์ที่ไม่เหมาะสมสามารถก่อปัญหาต่อระบบนิเวศได้ รวมถึงการเกิดอันตรายต่อสุขภาพเช่นกัน นอกจากนี้ ยังทำให้สูญเสียโลหะที่มีค่าที่มีอยู่ในขยะอิเล็กทรอนิกส์

ดังนั้น การจัดการขยะอิเล็กทรอนิกส์ที่เหมาะสมจะสามารถกำจัดขยะอิเล็กทรอนิกส์และสามารถนำเอาโลหะที่มีค่าออกมาจากขยะอิเล็กทรอนิกส์ในเวลาเดียวกัน จึงมีความสำคัญและมีความท้าทายในเวลาเดียวกัน (Saidan et al., 2012)

ขยะอิเล็กทรอนิกส์เป็นขยะที่มีองค์ประกอบของสิ่งที่เป็นอันตรายและสิ่งที่มีค่า (Chenglong et al., 2010; Jaiswal et al., 2015; Tsydenova & Bengtsson, 2011) นักวิจัยให้ความสนใจขยะอิเล็กทรอนิกส์ และศึกษาสัดส่วนของโลหะที่มีค่าในขยะอิเล็กทรอนิกส์ เช่น Kreb et al. (1997) รายงานว่าขยะอิเล็กทรอนิกส์ประเภท ที่มีทองแดงมาก ประกอบด้วยทองแดง 851.3 กรัมต่อกิโลกรัม อลูมิเนียม 1.3 กรัมต่อกิโลกรัม แมกนีเซียม 0.6 กรัมต่อกิโลกรัม และสังกะสี 0.3 กรัมต่อกิโลกรัม ดังนั้นการกำจัดขยะอิเล็กทรอนิกส์ด้วยวิธีฝังกลบทำให้เกิดมลพิษและสูญเสียโลหะที่มีค่า Widmer et al. (2005) รายงานว่า ขยะอิเล็กทรอนิกส์ 1 ตัน ประกอบด้วยทองแดง 0.2 ตัน (Widmer, Rolf, Heidi Oswald-Krapf, Deepali Sinha-Khetriwal, Max Schnellmann, 2005) Liang et al. (2010) ศึกษา Printed Circuit Board (PCBs) พบว่าประกอบด้วยทองแดง 12.6% สังกะสี 5.6% ตะกั่ว 3.1% นิกเกิล 2.4% อลูมิเนียม 1.4% เหล็ก 1.2% เงิน 0.0033% และทองคำ 0.0014% Pant et al. (2012) พบว่าขยะอิเล็กทรอนิกส์ประกอบด้วย เหล็ก 50% ตามด้วยพลาสติก 21% และส่วนที่ไม่ใช่เหล็ก 15% และยาง 16% Saidan et al. (2012) พบว่าขยะอิเล็กทรอนิกส์ประเภทที่มีทองแดงมาก (copper rich) ประกอบด้วย ส่วนที่ไม่เป็นโลหะ 44.8% เป็นโลหะ 55.2% โดยส่วนที่เป็นโลหะ ประกอบด้วย ทองแดง 34% สังกะสี 11% อลูมิเนียม 5.2% เหล็ก 2.8% ดีบุก 1.3% แมกนีเซียม 0.13%

กระบวนการสกัด

กระบวนการสกัดโลหะจากสินแร่และขยะอิเล็กทรอนิกส์ ได้แก่ กระบวนการโลหะความร้อนสูง (Pyrometallurgical process) กระบวนการ โลหะวิทยาสารละลาย (Hydrometallurgical process) และกระบวนการแยกโลหะทางชีวภาพ (Biometallurgical process) รายละเอียด ดังนี้

1. กระบวนการโลหะวิทยาความร้อนสูง

กระบวนการโลหะวิทยาความร้อนสูง เป็นกระบวนการที่ใช้น้ำโลหะออกจากแร่ ประกอบด้วย กระบวนการเผา (Incineration) กระบวนการถลุง (Smelting) กระบวนการแต่งแร่

(Dressing) กระบวนการย่าง (Sintering) กระบวนการหลอม (Melting) เป็นกระบวนการที่ทำให้เกิดก๊าซและใช้อุณหภูมิสูง ข้อดีของกระบวนการโลหวิทยาความร้อนสูง คือ ต้นทุนสูง ใช้แรงงานมาก ใช้เวลานาน และปล่อยสารไดออกซิน (dioxin) ระหว่างดำเนินการสู่อากาศ (Cui & Zhang, 2008)

2. กระบวนการโลหวิทยาสารละลาย

กระบวนการโลหวิทยาสารละลาย เป็นกระบวนการที่ใช้กรด หรือสารกัดกร่อน รวมถึงไซยาไนด์และฮาไลด์ (ได้แก่ ฟลูออไรด์ คลอไรด์ โบรไมด์ ไอโอดีน และแอสตาทิน) ไฮโอยูเรีย และไฮโอซัลเฟต เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการโลหวิทยาความร้อนสูง กระบวนการโลหวิทยาสารละลาย ง่ายต่อการควบคุม สามารถคาดการณ์เกี่ยวกับการการชะ อย่างไรก็ตาม กระบวนการนี้ต้องการแรงงานจำนวนมาก ใช้เวลานาน และมีต้นทุนสูง (Cui & Zhang, 2008; Syed, 2012)

3. กระบวนการแยกโลหะทางชีวภาพ

กระบวนการแยกโลหะทางชีวภาพ เป็นกระบวนการทางชีวเคมี หลักการคือ การสกัดทางชีวภาพ “Bioleaching” (Cui & Chang, 2008) การสกัดทางชีวภาพ เป็นทางเลือกหนึ่งในการชะโลหะ (Vera et al., 2009) โดยใช้จุลชีพ (microorganisms) ได้แก่ แบคทีเรีย (bacterial) อาเคีย (archaea) รา (fungi) และยีสต์ (yeast) โดยจุลชีพจะย่อยแร่ ได้ผลผลิตเป็นโลหะและนำกลับมาใช้ใหม่ได้ (Krebs, Brombacher, Bosshard, Bachofen, & Brandl, 1997)

3.1 การสกัดทางชีวภาพ

การสกัดทางชีวภาพเป็นเทคโนโลยีสะอาด ใช้ต้นทุนและพลังงานต่ำ สามารถช่วยในการลดการใช้ทรัพยากร เช่น สิ้นแร่ และพื้นที่ฝังกลบขยะ จุลชีพกลุ่มหลักที่ใช้ในการสกัดทางชีวภาพ มีดังนี้

3.1.1 Chemolithotrophic bacteria เช่น *Thiobacillus* spp ได้แก่ *Acidithiobacillus ferrooxidans* และ *Acidithio bacillus thiooxidans*

3.1.2 heterotroph bacteria ได้แก่ *Pseudomonas* spp.

3.1.3 heterotroph fungi ได้แก่ *Aspergillus* spp. และ *Penicillium* spp.

จุลินชีพ กลุ่ม chemolithotropic bacteria ใช้พลังงานจากการ oxidative โลหะจำพวกโลหะซัลไฟด์และชะละลายโลหะออกมา โดยจุลชีพกลุ่มนี้ได้คาร์บอน (carbon) จากคาร์บอนไดออกไซด์ (carbon dioxide) และ ไนโตรเจนจากสารประกอบอนินทรีย์ (inorganic compounds) ขณะที่กลุ่ม heterotrophic ต้องการสารประกอบอินทรีย์ (organic compound) เป็น

แหล่งคาร์บอน (carbon sources) ในการให้พลังงาน โดยจุลชีพจะผลิตกรดเมตาบอลิก (metabolic acid) ในระหว่างการชะโลหะจากสินแร่หรือขยะอิเล็กทรอนิกส์ โดยมี 3 ขั้นตอน ประกอบด้วย

- 1) Acidolysis เป็นกระบวนการผลิตกรดเมตาบอลิก เช่น *Bacillus megaterium* ผลิตกรดซิตริก (citrate) *Pseudomonas putida* ผลิตซิเตรท (citrate) และกลูโคเนต (gluconate) *Aspergillus niger* ผลิตกรดซิตริก กลูโคเนต ออกซาเลต (oxalate) มาเลต (malate) ทาร์เตรท (tartrate) และซักซิเนต (succinate) *Acidithiobacillus thiooxidans* ผลิตกรดซัลฟูริก (sulfuric acid) 2) Redoxolysis ปฏิกริยาเคมีที่มีการให้และรับอิเล็กตรอนหรือปฏิกิริยาที่มีการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชัน (oxidation and reduction reactions) และ 3) Complexolysis เป็นกระบวนการรวมตัวกันระหว่าง complexing agents หรือเกิดคีเลตติ้ง (Aung, 2005; Helmut Brandl, Lehman, Faramarzi, & Martinelli, 2008; Jonglertjunya, 2003; Saidan et al., 2012; Valix, Usai & Malix, 2001)

เทคนิคหลักของการสกัดทางชีวภาพในอุตสาหกรรม ได้แก่ การกองสินแร่ (dump หรือ heap), การสกัดใต้ดิน (under ground) และการชะในถัง (tank leaching) เป็นกระบวนการที่ใช้จุลชีพในการสกัด มีประสิทธิภาพทางเศรษฐศาสตร์ (Bosecker, 1997) การสกัดทางชีวภาพได้รับการพิสูจน์ว่าสามารถนำมาใช้ในการสกัดโลหะออกจากสินแร่และวัสดุอื่น ได้แก่ กากแร่ สลัดจ์ และขยะอิเล็กทรอนิกส์ (Olson, Brierley, & Brierley, 2003; Saidan, Valix, & others, 2006; Xu & Ting, 2009) อย่างไรก็ตามการเผยแพร่ผลงานวิจัยยังคงมีน้อย ตัวอย่างเช่น Helmut Brand et al. (2001) ใช้ *A. ferrooxidans* และ *A. thiooxidans* ชะขยะอิเล็กทรอนิกส์ ประเภท electronic scrap Han et al. (2006) ใช้ *Acidithiobacillus thiooxidans* ในการชะโลหะจากขยะอิเล็กทรอนิกส์ Doshi (2007) ทำการชะโลหะ นิกเกิล จาก PCB ด้วย *S. thermosulfido-oxidans* และ acidophilic heterotroph ในระบบที่ละเท Vestola et al. (2010) รายงานว่า *Acidithiobacillus* sp. และ *Leptospirillum* sp. สามารถชะนิกเกิลออกจากขยะอิเล็กทรอนิกส์ประเภท electronic scrap ได้ 100% นอกจากนี้ Ilyas et al. (2010) ใช้จุลชีพ Thermophilic strains จาก acidophilic chemolitho trophic and acidophilic heterotrophic ทำการชะนิกเกิลจากขยะอิเล็กทรอนิกส์ประเภท electronic scrap และ Helmut Brand et al. (2008) ใช้ cyanogenic bacteria ในการสร้างไซยาไนด์ ได้แก่ *C. violaceum*, *P. fluorescens*, *P. plecoglossicida* และ *Pseudomonas* ในการชะทองคำ และเงิน

3.2 สารละลายจากการสกัดทางชีวภาพ

สารละลายจากการสกัดทางชีวภาพ ประกอบด้วย กรดเมตาบอลิกและโลหะที่ชะออกมาจากสินแร่หรือขยะอิเล็กทรอนิกส์ องค์ประกอบที่ได้ขึ้นอยู่กับสินแร่หรือวัสดุที่ใช้ในการชะและความสามารถของจุลชีพ นอกจากนี้ Brandl et al. (2001) ได้ชะโลหะจากขยะอิเล็กทรอนิกส์

(electronic scrap) โดยใช้ *A. Niger* และ *P. simplicissimum* โลหะที่ได้จากการสกัดทางชีวภาพแสดงในตารางที่ 2-1

ตารางที่ 2-1 Metal mobilized และองค์ประกอบของ leachates ที่ได้จากการสกัดขยะอิเล็กทรอนิกส์ (electronic scarp) ด้วยวิธีการทางชีวภาพด้วย *A. Niger* (Brandl et al., 2001)

Element	Scarp concentration (g/L)							
	Metal mobilization (%)				Metal concentration in leachates (g/L)			
	1	10	50	100	1	10	50	100
Al	62	57	42	43	0.15	1.28	4.98	10.2
Cu	85	86	70	8	0.07	0.69	2.8	0.6
Pb	100	92	99	97	0.02	0.18	0.99	1.9
Ni	100	100	100	100	0.02	0.15	0.75	1.5
Sn	100	100	100	100	0.02	0.23	1.15	2.3
Zn	100	100	100	100	0.02	0.26	1.3	2.6

ตารางที่ 2-1 แสดงปริมาณ โลหะที่ได้จากการชะขยะอิเล็กทรอนิกส์จากการสกัดทางชีวภาพ ซึ่งผลผลิตประกอบด้วย ทองแดง สังกะสี ตะกั่ว นิกเกิล อลูมิเนียมและดีบุก (Helmut Brandl et al., 2001) Chenglong et al. (2010) ใช้จุลินทรีย์ *T. ferrooxidans* สกัดขยะอิเล็กทรอนิกส์ประเภท PCBs ด้วยวิธีการสกัดทางชีวภาพ ผลผลิตที่ได้ประกอบด้วย ทองแดง 1.5-2 กรัมต่อลิตร เหล็ก 2.5-3.5 กรัมต่อลิตร โครเมียม 0.01-0.02 กรัมต่อลิตร ดีบุก 0.06-0.08 กรัมต่อลิตร และสังกะสี 0.005-0.007 กรัมต่อลิตร ในขณะที่ Hong and Valix (2014) พบว่าการชะทองแดงจากขยะอิเล็กทรอนิกส์ด้วยวิธีสกัดทางชีวภาพ จะได้ทองแดงไอออน (II) ทองแดงซัลเฟต สารประกอบเชิงซ้อนของทองแดง ได้แก่ $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ สารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซเตรท ได้แก่ CuC_6H_6^+ โดยกรดเมตาบอลิกที่จุลินทรีย์ปล่อยออกมาระหว่างการชะ โลหะมีความเข้มข้นระหว่าง 0.00044-1.4 โมล และเมื่อทำการวิเคราะห์ด้วย XPS พบทองแดงไอออน (I) และทองแดงไอออน (II) เมื่อวิเคราะห์ขยะอิเล็กทรอนิกส์ ประเภทที่มีทองแดงมากด้วย SEM-EDX พบทองแดงออกไซด์ (Cu_2O) และทองแดงซัลเฟต (CuSO_4) ตกตะกอน

กระบวนการนำโลหะกลับคืนมา

กระบวนการนำโลหะกลับคืนมา สามารถกระทำได้หลายวิธี ดังนี้

1. วิธีซีเมนต์ชัน

วิธีซีเมนต์ชัน (Cementation) คือ การให้ทำปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนกับโลหะอื่น และเกิดการตกตะกอนและแยกตัวของโลหะออกจากสารละลาย (M.S. lee & Nicol, 2007) วิธีซีเมนต์ชันเป็นที่นิยมในการนำทองแดงกลับคืนมา (Baysal, Osbek, & Akm, 2013) ข้อดีของวิธีการซีเมนต์ชัน คือ ง่ายในการควบคุมระบบ ใช้พลังงานน้อย ข้อด้อยของระบบ คือ ต้องการวัสดุดิบจำนวนมากและใช้เวลานาน (Bilal et al., 2013; Parmar & Thakur, 2013)

2. วิธีตกตะกอนทางเคมี

วิธีตกตะกอนทางเคมี (Chemical precipitation) เป็นการตกตะกอนโดยใช้สารเคมี ได้แก่ สารส้ม (alum) ปูนขาว (lime) และสารอินทรีย์โพลิเมอร์ (organic polymers) (Ahaya, Ramachandra, & Kanamadi, 2003) เป็นนิยมใช้ในกรณีที่โลหะละลายในน้ำที่ความเข้มข้นอยู่ในระดับหนึ่งในล้านส่วน (parts per million; ppm) (Ahluwalia & Goyal, 2007) ข้อดีของวิธีการตกตะกอนทางเคมี คือ ต้นทุนต่ำ ควบคุมระบบง่าย แต่ต้องใช้สารเคมีปริมาณมากและต้องกำจัดสลัดจ์ที่เกิดจากระบบตกตะกอนทางเคมี ทำให้ต้นทุนสูงขึ้นจากการหาสถานที่กำจัดสลัดจ์ (Kurniawan, Chan, Lo, & Babel, 2006)

3. การสกัดด้วยตัวทำละลาย

การสกัดด้วยตัวทำละลาย (Solvent extraction) เป็นวิธีที่นิยมในการแยกสารออกจากสารละลายและทำให้สารบริสุทธิ์ โดยเฉพาะโลหะในสารละลายมีความเข้มข้นของมาก หลักการคือ แสงของแข็งที่ต้องการสกัดในตัวทำละลายจะได้โลหะออกมา ข้อเสียของวิธีการสกัดด้วยสารละลาย คือ ต้นทุนสูง (Rao, Mohapatra, Anand & Venkateswarlu, 2010)

4. การดูดซับ

การดูดซับ (Adsorption) เป็นกระบวนการแยกและสะสมตัวของสาร เกิดขึ้นระหว่างสองสถานะ เช่น ของเหลวกับของแข็ง ก๊าซกับของเหลว โดยสารบางชนิดมีความสามารถในการดึงโมเลกุลซึ่งอยู่ในของเหลวและก๊าซ ให้มาเกาะติดผิวหน้าของของแข็ง เรียกว่า การดูดซับ (Adsorption) ปรากฏการณ์นี้เป็นการเคลื่อนย้ายมวลสาร (Mass transfer) จากของเหลวหรือแก๊สมายังผิวของของแข็ง เรียก โมเลกุลของของแข็งเรียกว่า ตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) ส่วนที่เป็นของแข็งที่มีผิวเป็นที่เกาะจับของตัวถูกดูดซับ เรียกว่าตัวดูดซับ (Adsorbent) Adsorbent ตัวอย่าง ได้แก่ การดูดซับผิวของโมเลกุลสีบนแอคติเวตเต็ดคาร์บอน (Yadla, Sridevi & Chandana Lakshmi,

2012) การดูดซับเป็นวิธีการที่มีประสิทธิภาพและคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ เนื่องจากมีความยืดหยุ่นในการออกแบบระบบ ผลผลิตที่ได้มีคุณภาพ สามารถนำตัวดูดซับกลับมาใช้ซ้ำใหม่ด้วยวิธีการคายซับ และเป็นวิธีการที่มีประสิทธิภาพในการแยก (Efficiency in selectivity) (Dermirbas, 2008; Fu & Wang, 2011)

จากข้อมูลข้างต้น พบว่าวิธีการทั้งหมดที่กล่าวมาสามารถนำโลหะกลับมาใช้ใหม่ แต่ละวิธีมีข้อเด่นและข้อด้อยแตกต่างกัน โดยทั่วไปการเลือกวิธีการขึ้นอยู่กับชนิดของขยะอิเล็กทรอนิกส์ ระดับของการนำกลับมาใช้ใหม่ ต้นทุนและผลตอบแทนของระบบ เมื่อพิจารณาความสามารถในการดึงโลหะออกมา และการนำกลับมาใช้ วิธีการที่เหมาะสมที่งานวิจัยนี้สนใจคือ การดูดซับ ซึ่งการดูดซับนี้จะใช้เรซินที่มีความจำเพาะกับโลหะทองแดง เพื่อให้ได้ทองแดงในรูปของสารประกอบทองแดง และทองแดงไอออนที่ตรงกับความต้องการ

การดูดซับ (ADSORPTION)

การดูดซับ (Adsorption) เป็นกระบวนการสะสมสารหรือความเข้มข้นของสารที่บริเวณผิวหรือระหว่างผิว โดยโมเลกุลของตัวถูกดูดซับ (adsorbate) จะถูกดึงมาติดผิวตัวดูดซับ (adsorbent) การดูดซับสามารถเกิดขึ้นได้กับสารสามชนิด คือ ของเหลว ก๊าซ และของแข็ง (Dabrowski, 2001) ในทางวิศวกรรม การดูดซับใช้เรียกการแยกสารประกอบจากของเหลวไปพื้นผิวตัวดูดซับที่เป็นของแข็งจากสารประกอบชนิดหนึ่งหรือสารประกอบหลายชนิดไว้บนผิวของแข็ง โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของของแข็ง (Inglezakis & Poulopoulos, 2006) กลไกการดูดซับประกอบด้วยปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออน การดูดซับทางกายภาพ การดูดซับโมเลกุลของอิเล็กโตรไลต์ การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไอออนกับหมู่ฟังก์ชัน การรวมตัวกับไอออนที่โมเลกุลล้อมรอบด้วยน้ำที่ผิวหรือรูพรุนของตัวดูดซับ (Ferreira, de Brito, Dantas, Lopo de Araujo, & Costa, 1999.) การดูดซับบนพื้นผิวแบ่งเป็นสองประเภท คือ การดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี

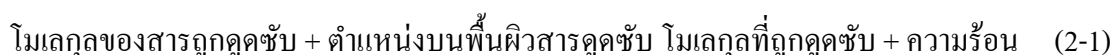
1. การดูดซับทางกายภาพ

การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption หรือ physisorption) เป็นการดูดซับที่เกี่ยวข้องกับแรงแวนเดอร์วาลส์ เกิดจากแรงดึงดูดของตัวถูกละลายในสารละลายกับตัวดูดซับที่มีแรงดึงดูดมากกว่า ทำให้เกิดการดูดซับบริเวณพื้นผิวตัวดูดซับเป็นแบบหลายชั้น ไม่มีการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในโมเลกุลตัวดูดซับและตัวถูกละลาย ไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างพันธะโควาเลนต์ เป็นกระบวนการคายความร้อน (exothermic) และพลังงาน (entropy) ที่ปลดปล่อยออกมาจากกระบวนการมีค่าประมาณ 20 กิโลจูลต่อโมล การดูดซับเกิดขึ้นได้ดีที่

อุณหภูมิต่ำซึ่งต่ำกว่าจุดเดือดของตัวถูกดูดซับ และการดูดซับจะแปรผันกับอุณหภูมิ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นการดูดซับจะลดลง

2. การดูดซับทางเคมี

การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption หรือ chemisorption) เป็นการดูดซับที่เกี่ยวข้องกับพันธะทางเคมีจากการจัดตัวใหม่ของความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่เกิดจากการสร้างพันธะระหว่างโมเลกุลของตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ พันธะโควาเลนต์จะถูกสร้างขึ้นระหว่างอะตอมหรือ โมเลกุล ทำให้ความแข็งแรงของการดูดซับสูง การดูดซับทางเคมีเป็นลักษณะการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer) และพลังงานการดูดซับอยู่ระหว่าง 200-400 กิโลจูลต่อโมล การดูดซับทางเคมีเกิดได้ทุกอุณหภูมิ และแตกต่างกันไปตามช่วงอุณหภูมิ การเกิดปฏิกิริยาการดูดซับที่พื้นผิวที่ปกคลุมด้วยตัวถูกดูดซับ เขียนเป็นปฏิกิริยาเคมี ดังสมการที่ (2-1)



จากปฏิกิริยาข้างต้น ในการเกิดการดูดซับขึ้น จะทำให้ได้ความร้อนจากการทำปฏิกิริยา ปฏิกิริยานี้เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นเอง และสามารถแสดงในรูปของพารามิเตอร์ทางเทอร์โมไดนามิกส์โดยพิจารณาจากพลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free energy) ในสมการที่ (2-2)

$$\Delta G = \Delta H + T\Delta S \quad (2-2)$$

เมื่อ G คือ พลังงานอิสระกิบส์ H คือ เอนทาลปี และ S คือ เอนโทรปี

เนื่องจากปฏิกิริยาการดูดซับบนพื้นผิวของแข็งของสารดูดซับนั้นเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้เอง ΔG ของปฏิกิริยาต้องมีค่าเป็นลบ เนื่องจากโมเลกุลของตัวถูกดูดซับที่อยู่เหนือพื้นผิวของแข็ง อยู่กันอย่างไม่เป็นระเบียบในสถานะก๊าซและของเหลว เมื่อมาเกาะบนพื้นผิวของตัวดูดซับ การเคลื่อนที่ของโมเลกุลจะลดลง โมเลกุลที่เกาะอยู่บนพื้นผิวจะมีความเป็นระเบียบมากกว่า โมเลกุลที่ลอยอยู่เหนือพื้นผิวของแข็งจึงทำให้ค่า ΔS ของระบบลดลง (มีค่าเป็นลบ) การดูดซับจึงเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic)

ขั้นตอนของการดูดซับ ประกอบด้วย 3 ขั้นตอน ได้แก่

2.1 ขั้นตอนที่ 1 การเคลื่อนที่ด้วยการพา (bulk solution transport)เป็นการเคลื่อนที่

ของตัวถูกดูดซับจากสารละลายไปยังชั้นล้อมรอบ (boundary layer) ที่เป็นน้ำ (หรือฟิล์มของน้ำ) ที่อยู่ล้อมรอบตัวดูดซับ (ของแข็ง) การเคลื่อนที่ในลักษณะนี้อาจเกิดจากการปั่นป่วนของน้ำที่มาจากการไหลของน้ำหรือการกวนผสมได้

2.2 ขั้นตอนที่ 2 การแพร่กระจายภายนอก (external diffusion) เป็นการเคลื่อนที่ของตัวถูกดูดซับผ่านชั้นฟิล์มของน้ำที่อยู่ล้อมรอบตัวดูดซับที่เป็นของแข็ง เกิดจากการแพร่กระจายของโมเลกุล เนื่องจากความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับระหว่างชั้นล้อมรอบภายนอกและชั้นฟิล์มของน้ำแตกต่างกัน

2.3 ขั้นตอนที่ 3 การดูดซับ (adsorption) เป็นการเกิดปฏิกิริยาของตัวถูกดูดซับกับอะตอมที่พื้นผิวของตัวดูดซับที่เป็นของแข็ง นำไปสู่การดูดซับแบบกายภาพที่มาจากแรงแวนเดอร์วาลส์ หรือดูดซับแบบเคมีด้วยการเกิดพันธะโคเวเลนต์

ถ้าขั้นตอนในการดูดซับในขั้นตอนที่ 1 เกิดช้าที่สุด การดูดซับจะอยู่ในลักษณะของ transport-limited process โดยกระบวนการที่จำกัดอัตราการดูดซับจะเป็นขั้นตอนของการเคลื่อนที่ของตัวถูกดูดซับที่ละลายในสารละลายมายังชั้นล้อมรอบ อาจจะเป็นผลมาจากการผสมที่ไม่ทั่วถึงความเข้มข้นที่เจือจางของตัวถูกดูดซับ หรือขนาดของตัวดูดซับมีขนาดเล็กเกินไป

ถ้าขั้นตอนที่ 2 เป็นขั้นตอนที่ช้าที่สุด ขั้นตอนที่จำกัดประสิทธิภาพของการดูดซับจะเกิดจากข้อจำกัดของกระบวนการของการแพร่กระจายของตัวถูกดูดซับที่ผ่านชั้นฟิล์มของน้ำ ซึ่งการปรับปรุงประสิทธิภาพของการดูดซับที่มีขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่ช้าสุดนั้นทำได้ยาก

ถ้าขั้นตอนที่ 3 เป็นขั้นตอนที่ช้าสุด กระบวนการดูดซับจะถูกควบคุมด้วยการดูดซับทางเคมีเป็นหลัก

การดูดซับทางกายภาพจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ส่วนการดูดซับทางเคมีจะเกิดขึ้นช้ากว่า และประสิทธิภาพการดูดซับทางเคมีขึ้นอยู่กับควบคุมปัจจัยในการทำปฏิกิริยา ในกรณีที่ตัวดูดซับนั้นเป็นวัสดุที่มีรูพรุนภายใน หลังจากที่ตัวถูกดูดซับแพร่กระจายผ่านชั้นฟิล์มของน้ำเข้ามาสู่พื้นผิวของตัวดูดซับแล้ว จะเกิดการแพร่ของตัวถูกดูดซับเข้าไปในรูพรุนซึ่งอยู่ภายในตัวดูดซับ (intraparticle diffusion) ซึ่งการแพร่ในส่วนนี้ขึ้นอยู่กับขนาดของโครงสร้างของรูพรุนของตัวดูดซับ โดยการแพร่นี้อาจอยู่ในลักษณะของการแพร่ในรูพรุน (pore diffusion) และการแพร่บนพื้นผิว (surface diffusion) และเข้าสู่ภาวะของการดูดซับตัวถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับต่อไป

3. ตัวดูดซับ (Adsorbent)

ได้มีการพัฒนาตัวดูดซับและทดสอบใช้ในการดูดซับอย่างแพร่หลาย ประสิทธิภาพ

การดูดซับขึ้นอยู่กับชนิดของตัวดูดซับ ตัวดูดซับส่วนใหญ่มีรูพรุนและตัวถูกดูดซับจะเกาะติดผิว และแพร่เข้าไปตำแหน่งจับที่รูพรุน United States Environmental Protection Agency (US EPA) แบ่งตัวดูดซับเป็น 3 ประเภท ได้แก่ 1) สารอินทรีย์ธรรมชาติ (natural organic adsorbents) ได้แก่ โพลีแซคาไรด์ (polysaccharides) โปรตีน (proteins) และวัสดุจำพวกถ่าน (carbonaceous material) 2) สารอนินทรีย์ธรรมชาติ (natural inorganic adsorbent) ได้แก่ ดินเหนียว เพอร์ไรท์ ซีโอไลต์ และถ้ำ 3) สารสังเคราะห์ ได้แก่ สารที่มนุษย์สังเคราะห์ขึ้น ได้แก่ ซีโอไลต์สังเคราะห์ ถ่านกัมมันต์ เรซิน (<https://www.epa.gov/emergency-response/sorbents>)

สารอินทรีย์ธรรมชาติ และสารอนินทรีย์ธรรมชาติ มีจำนวนมากและราคาถูก อย่างไรก็ตามสารอินทรีย์จากธรรมชาติมีข้อด้อย คือ การเสื่อมสภาพ ประสิทธิภาพต่ำ ไม่สม่ำเสมอ ความสามารถในการแยกตัว และไวต่อค่า pH ของสารละลาย ซีโอไลต์ ได้รับความสนใจเนื่องจากง่ายในการควบคุมระบบ ประสิทธิภาพสูง ใช้เครื่องมือน้อย ราคาถูก แต่ไม่สามารถทนต่อแรงเสียดทานและไม่สามารถควบคุมขนาดรูพรุนได้ (Inglezakis & Pouloupoulos, 2006; Michalev & Petrov, 2012; Zhao, Wu, Tan & Wang, 2011)

ตัวดูดซับสังเคราะห์และนิยมใช้ในเชิงพาณิชย์ได้แก่ ถ่านกัมมันต์ และเรซิน มีรายละเอียดดังนี้

3.1 ถ่านกัมมันต์

ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon; AC) เป็นตัวดูดซับที่รู้จักอย่างแพร่หลาย แบ่งเป็น ถ่านกัมมันต์แบบเม็ด (granular activate carbon; GAC) และถ่านกัมมันต์แบบผง (powder activated carbon; PAC) นิยมใช้ในกระบวนการบำบัดน้ำเสีย เนื่องจากมีรูพรุนมากจึงมีพื้นที่ในการดูดซับมาก ราคาถูก สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ ข้อด้อยของถ่านกัมมันต์ คือ การนำกลับมาใช้ใหม่ค่อนข้างยาก และเสี่ยงต่อการเกิดไฟไหม้ระหว่างกระบวนการนำมาใช้ใหม่ (Bilal et al., 2013; Dinu, Dragan, & trochimczuk, 2009)

3.2 เรซิน

เรซินแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange resins) คือ สารโพลีเมอร์ ที่มีพื้นที่ผิวข้างในขนาดใหญ่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนได้ เรซินได้รับความสนใจเนื่องจากมีความสามารถในการแยกสูง ในการใช้เชิงพาณิชย์สามารถนำมาใช้ซ้ำได้โดยการล้างด้วยกรด และไม่เดินสัดจัน กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนด้วยเรซิน (Bilal et al., 2013; Helfferich, 1962; Inglezakis & Pouloupoulos, 2006) ความแตกต่างในการเลือกจับกับไอออน เรียก การแยก (selectivity) ซึ่งขึ้นกับโครงสร้างของวัสดุ ได้แก่ ขนาดของไอออน ประจุของไอออน น้ำหนักโมเลกุล วาเลนซ์

ความเข้มข้นของไอออน ลักษณะของเรซิน เช่น degree of cross-linking หมู่ฟังก์ชัน และเวลา (Helfferich, 1962) และชนิดของลิแกนด์ (Cornelius Johannes Liebenberg, 2012)

สามารถแบ่งเรซินด้วยขนาดของรูพรุนและหมู่ฟังก์ชัน ดังนี้

3.2.1 เรซินแบ่งตามขนาดของรูพรุน

การแบ่งตามขนาดรูพรุนใช้ความห่างของ สายโซ่โพลิเมอร์ (polymeric chains) แบ่งเป็นสองชนิด คือ (Inglezakis & Pouloupoulos, 2006; Jachula, Kolodynska, & Hubicki, 2012)

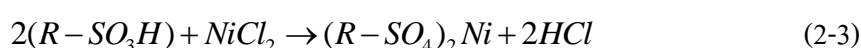
3.2.1.1 เรซินแบบเจล (Gel หรือ microporous type) เป็นเรซินที่รูพรุนน้อยกว่า 30 Å เป็นเรซินที่มีความโปร่งแสง การใช้เรซินแบบเจลมักเกิดปัญหาการอุดตันและมีปัญหาเรื่องแรงต้านอัตราการไหลในการควบคุมระบบ

3.2.1.2 เรซินที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ (Macroporous resins) เป็นเรซินที่รูพรุนขนาด 50 ถึง 1,000,000 Å ทำให้มีพื้นที่ผิวภายในเรซินมาก เป็นเรซินที่มีโครงสร้างที่ทนต่อแรงในช่วงเวลาที่ผ่านมาสองถึงสามทศวรรษ ได้มีการพัฒนาเรซินที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ ซึ่งมีข้อเด่น คือ แก้ปัญหาการอุดตัน และปัญหาการต้านแรงในระบบที่อัตราการไหลสูง มีปัญหา swelling ระหว่างสารละลายมีขี้ผึ้งและไม่มีขี้ผึ้ง มีความสามารถในการแยก และมีพื้นที่ภายในมาก (Inglezakis & Pouloupoulos, 2006; Jachula, et al, 2012)

3.2.2 เรซินแบ่งตามหมู่ฟังก์ชัน เรซินสามารถถูกจัดกลุ่ม ได้ 3 กลุ่ม คือ เรซินไอออนประจุบวก เรซินไอออนประจุลบ และกึ่งเรซิน (I.-H. Lee, Kuan, & Chen, 2007)

3.2.2.1 เรซินแบ่งตามหมู่ฟังก์ชัน เรซินไอออนบวก เรซินไอออนลบ สามารถแบ่งย่อยเป็น เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกอย่างแรงและอย่างอ่อน (strongly acid cation resins weak acid exchange resins) เรซินแลกเปลี่ยนไอออนลบอย่างแรงและอย่างอ่อน (strong base anion resins, and weak base anion resins) ตัวอย่างแสดงในตารางที่ 2-2

3.2.2.2 เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกอย่างแรง (Strong cationic exchange resin) ได้แก่ เรซินที่มีหมู่ Sulfonic acid เป็นหมู่แลกเปลี่ยนไอออน ในรูปไฮโดรเจน (-SO₃H) หรือ โซเดียมฟอร์ม (-SO₃Na) สามารถแลกเปลี่ยนไอออนตรงข้ามประจุลบได้ ดังปฏิกิริยา

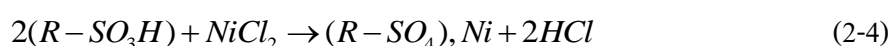


การนำกลับมาใช้ใหม่สามารถทำได้ด้วยการล้างเรซินไฮโดรเจนฟอร์ม ด้วยกรดแก่ และล้างเรซิน โซเดียมฟอร์ม ด้วยโซเดียมคลอไรด์

3.2.2.3 เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกอย่างอ่อน (Weak acid exchange resins)

ได้แก่ เรซิน ที่มีหมู่ Carboxylic acid เป็นหมู่แลกเปลี่ยนไอออน (-COOH) เรซินกลุ่มนี้จะจับกับไฮโดรเจนไอออนได้ดีกว่ากลุ่มเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกอย่างแรง ความสามารถของเรซินในการจับกับไอออนขึ้นอยู่กับค่า pH ของสารละลาย

3.2.2.4 เรซินแลกเปลี่ยนไอออนลบอย่างแรง (Strong anion resins) เป็นเรซินที่มีหมู่ฟังก์ชันในรูปของกรด ($R-SO_3H$) และเกลือ ($R-SO_3Na$) สามารถใช้ได้ในช่วง pH ที่กว้าง และสามารถเปลี่ยนเรซินในรูปเกลือเป็นเรซินในรูปของกรดได้ ดังปฏิกิริยา



3.2.2.5 เรซินแลกเปลี่ยนประจุลบอย่างอ่อน (Weak base anion resins) เป็นเรซินที่มีหมู่ฟังก์ชันแอมโมเนียมคลอไรด์หรือไฮดรอกไซด์ ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลาย

3.2.2.6 เรซินแลกเปลี่ยนไอออนจำเพาะ (Specific ion exchange resin) คือเรซินที่มีความชอบในการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนตรงข้ามบางชนิดเป็นพิเศษ เป็นเรซินที่มีหมู่ฟังก์ชันหรือหมู่แลกเปลี่ยนไอออนที่สามารถจับกับไอออนตรงข้ามในลักษณะสารประกอบเชิงซ้อน เช่น หมู่ฟังก์ชัน Iminodiacetate จะจับกับโลหะหมู่สอง (Divalent cation)

ตารางที่ 2-2 ตัวอย่างเรซินแบ่งตามหมู่ฟังก์ชัน ((Inglezakis & Pouloupoulos, 2006)

ประเภท	หมู่ฟังก์ชัน
เรซินประจุบวก-กรดแก่	$-SO_3^+$
เรซินประจุบวก-กรดอ่อน	$-COO^+$
เรซินประจุบวกอื่น ๆ	$-PO_3^{2+}$, $-HPO_2^+$, $-AsO_3^{2+}$ and $-SeO_3^+$
เรซินประจุลบ-กรดแก่	$-[N(CH_3)_3]^+$, $-[N(CH_3)_2C_2H_4H]^+$
เรซินประจุลบ-กรดอ่อน	$-NH_3^+$, $R_1-NH_2^+-R_2$

คีเลตติ้งเรซิน

คีเลตติ้งเรซิน (Chelating resin) เกิดจากการนำสารคีเลตต์ (Chelant) มาบรรจุไว้ในเม็ดเรซิน ซึ่งสารคีเลตต์นี้จะมีคุณสมบัติในการจำเพาะกับโลหะหนักชนิดต่าง ๆ สารคีเลตต์จะจับกับโลหะหนักในรูปของสารประกอบเชิงซ้อน (Coordination complex) ทำให้เกิด Chelation โครงสร้างของ Chelation ประกอบด้วย อะตอมของโลหะเป็นอะตอมกลาง (Central atom) สารคีเลตต์เกาะอยู่รอบ ๆ เรียก สารคีเลตต์ที่เกาะอยู่รอบอะตอมของโลหะนี้ว่า ลิแกนด์ (Ligand) โดยทั่วไป ประกอบด้วย 1 หรือ 2 อะตอม (Juchula et al., 2012; Sacmaci, Kartal, Yilmaz, Sacmaci, & Soykan, 2012)

คีเลตติ้งเรซิน ได้รับความนิยมอย่างแพร่หลายเนื่องจากเป็นเรซินที่มีคุณสมบัติในการแยกจับโลหะ แม้มีไอออนอื่นรบกวน มีประสิทธิภาพสูง และสามารถใช้ร่วมกับเทคโนโลยีอื่น (Sacmaci et al., 2012) เรซินที่นิยมใช้ในเชิงพาณิชย์ได้แก่ คีเลตติ้งเรซินที่มีหมู่ฟังก์ชัน iminodiacetic acid หมู่ฟังก์ชัน amidoxime หมู่ฟังก์ชัน aminophosphonic acid หมู่ฟังก์ชัน bis pyridylmethylamine หมู่ฟังก์ชัน oxime หมู่ฟังก์ชัน thiols และหมู่ฟังก์ชัน pyridine (Juchula et al., 2012)

เรซินแลกเปลี่ยนไอออนเป็นเทคโนโลยีที่นำมาใช้แทนการใช้ปฏิกิริยาเคมี กลไกในการแลกเปลี่ยนเหมือนกับกลไกการดูดซับ ในทางวิศวกรรม กลไกการทำงานของเรซิน คือ การดูดซับ (a special case of adsorption) (Cifuentesl, Simpson, Zufigaz, Brioness, & Morales, 2011) ตัวอย่างของคีเลตติ้งเรซิน ได้แก่ (Hubiciki & Kolodynska, 2012)

1. Sulphonic acid functionality

เป็นคีเลตติ้งเรซินชนิด Macroporous ที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็น sulphonic acid group ออกแบบมาเพื่อจำเพาะกับโลหะหนักประจุบวก ความชอบในการจับโลหะเรียงลำดับความชอบจากมากไปน้อย ดังนี้ $M(III) > M(II) > M(I)$ โดยการดูดซับเข้าสู่สมดุลในระยะเวลาสั้น แต่ความสามารถในการแยกต่ำ ดังนั้นจึงไม่เหมาะสมกับการจับโลหะหนัก

2. Aminophosphonic acid functionality

เรซินกลุ่มนี้เป็นคีเลตติ้งเรซินชนิด Macroporous ที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็น Aminophosphonic acid มีความจำเพาะกับไอออนบวกทำงานได้ในสภาวะกรดอ่อน ได้แก่ Duolite C747 และ C467 Amberlite IRC747 (Rohm & Haas company) Amberlite IRC747 สามารถจับกับโลหะวาเลนซ์ 2 ได้แก่ $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Si^{2+} > Ba^{2+}$ ตามลำดับ

3. Iminodiacetic acid functionality

คีเลตติ้งเรซินชนิด Iminodiacetic acid ถูกออกแบบมาเพื่อให้มีความจำเพาะกับโลหะ

หนักโดยเฉพาะโลหะหนักที่มีวาเลนซ์เป็น 2 ได้แก่ Amberlite IRC 748 (Rohm & Haas), TP207, TP208 และ Lewatit TP 207 (Laxess), Purolite S930 (Purolite) and Chelex 100 (Bio-Rad Laboratories) มีความสามารถในการแยกจับโลหะหนัก เช่น ภายใต้สภาวะกรด pH 2 ความสามารถในการจับโลหะหนักวาเลนซ์ 2 เรียงจากมากไปน้อย คือ $Fe^{3+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+} > Zn^{2+} > Al^{3+} > Mg^{2+} > Ca^{2+}$ and at pH 4 as $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+} > Ca^{2+}$ ตามลำดับ

4. Bis (2-pyridylmethyl) amine functional group

เรซินกลุ่ม Bis (2-pyridylmethyl) amine (bpa) ออกแบบจำเพาะกับ transition metals โครงสร้างเป็น uncharge tridentate ligand สามารถจับกับโลหะหนักวาเลนซ์ 2 โดยเฉพาะสามารถจับกับทองแดงไอออน(II) เนื่องจากมีไนโตรเจนอะตอมที่จับกับทองแดงไอออน(II) ได้ดี ตัวอย่าง ได้แก่ Dowex M4195 (Dow company) ความสามารถในการจับเรียงลำดับจากมากไปหาน้อยในสารละลายหนึ่งองค์ประกอบ คือ $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Pb^{2+} > Fe^{3+} > Mn^{2+}$ ความสามารถในการจับสององค์ประกอบแตกต่างกันเล็กน้อย $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Pb^{2+} > Fe^{3+} > Co^{2+} > Mn^{2+}$ (Diniz, Ciminelli, & Doyle, 2005)

5. Methyl phosphonic functional group

ที่ผลิตตั้งเรซินกลุ่ม amino methyl phosphonic acid ออกแบบจำเพาะกับโลหะทรานซิชัน และโลหะอัลคาไลน์เอิร์ท หมู่ 2 ได้แก่ Lewatit TP 260 สามารถจับกับโลหะหมู่ 2 เรียงลำดับจากมากไปหาน้อย ดังนี้ $UO_2^{2+} > Lead > Copper > Zinc > Nickel > Cadmium > Cobalt > Magnesium > Strontium > Barium >>> Sodium$ (Product information: <http://www.Lenntech.com>)

รายงานการนำที่ผลิตตั้งเรซินมาใช้ในการดูดซับโลหะหนักมีมากมาย เรซินที่นิยมใช้ ได้แก่ Amberlite IRC748 และ Purolite S930 เนื่องจากความสามารถในการแยก มีต้นทุนต่ำ (Lin, Li, & Juang, 2008) Lewatit TP208 สามารถดูดซับโลหะจากสารละลายที่ได้จากการสกัดทางโลหะวิทยาสารละลาย โดยความสามารถในการจับกับโลหะหมู่ 2 จากมากไปหาน้อย ดังนี้ $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Be^{2+} > Mn^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$ (Juchula et al, 20120 นอกจากนี้ Asresahegnova & Jelnek (2009) รายงานว่า Lewatit TP207 สามารถดูดซับทองแดงไอออน(II) ได้ดี Dinu et al. (2009) รายงานว่าเรซิน iminodiacetate จับกับทองแดงไอออน(II) นิกเกิลไอออน(II) โคบอลต์ไอออน(II) สังกะสีไอออน(II) และแคดเมียมไอออน(II) ได้ดี

นอกจากนิยมใช้เรซินกลุ่ม iminodiacetate และ aminophosphonate แล้ว เรซินที่ใช้ในเชิงพาณิชย์กลุ่มอื่น ๆ ที่นำมาใช้ในการจับโลหะทรานซิชัน ได้แก่ เรซินกลุ่ม

Bis (2-pyridylmethyl) amine เรซินกลุ่ม polyethylenimine เรซินกลุ่ม amidoxime (Igder et al., 2012)

Chelex 100 เรซินกลุ่ม iminodiacetate สามารถจับกับทองแดงไอออน(II) นิเกิลไอออน(II) และสารประกอบทองแดงซีเตรท จากน้ำเสียของโรงงาน semiconductor และน้ำเสียจากโรงงานผลิต printed circuit board ได้ดี (Hass & tare., 1984) นอกจากนี้ Chelex 100 Na-form สามารถจับกับทองแดงไอออน(II) และสังกะสีไอออน(II) ที่ pH 1-5 ได้ดี (Lin & Juang, 2007)

ในปัจจุบันงานวิจัยที่เผยแพร่การนำโลหะออกจากสารละลายจากการสกัดสินแร่และขยะอิเล็กทรอนิกส์ด้วยการสกัดทางชีวภาพน้อยมาก ตัวอย่างของการวิจัยที่เผยแพร่ ได้แก่ การนำคิเลตติ้งเรซิน iminodiacetic chelating resin (Porulite S930) และ aminophosphonic chelating resin (Purolite S950) ในการดูดซับเพื่อนำ โคบอลต์ และนิเกิล จากสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของโคบอลต์กับกรดเมตาบอลิก และสารประกอบเชิงซ้อนนิเกิลกับกรดเมตาบอริก ที่ได้จากการสกัดทางชีวภาพ กรดเมตาบอลิกที่ได้จากการสกัดทางชีวภาพ ได้แก่ กรดซิตริก กรดแลคติก และกรดมาลิก (Deepatana, Tang & Valix, 2006; Deepatana & Valix, 2006) ผลการศึกษาพบว่า Purolite S930 สามารถดูดซับโคบอลต์และนิเกิล ได้ดีกว่า Purolite S950 ทั้งนี้เนื่องจากโครงสร้างของเรซิน และอธิบายว่า Purolite S950 ดูดซับสารประกอบเชิงซ้อนของนิเกิลได้ดีกว่า เนื่องจากลดปัญหาการกีดขวางที่ขัดขวางการจับที่ผิว (steric hindrance) น้อยกว่า Purolite S950.

Diniz et al. (2005) ได้ใช้ Dowex m4195 ในการจับทองแดง นิเกิล โคบอลต์ ตะกั่ว เหล็ก และแมงกานีส จากการสารละลาย manganese-chloride leach ในคอลัมน์ พบว่า Dowex M4195 จับกับโลหะไอออน(II) จากมากไปน้อย ดังนี้ $Cu > Ni > Pb > Fe(III) > Co \gg Mn$ นอกจากนี้ Chenlong et al. (2010) รายงานว่า D401 iminodiacetic acid สามารถดูดซับทองแดงจากสารละลายที่ได้จากการสกัดขยะอิเล็กทรอนิกส์ด้วยวิธีการสกัดทางกายภาพ และ Schoeman et al. (2012) พบว่า Minix resin ดูดซับทองคำได้ดี และ Amberlite PWA-5 ดูดซับทองแดง พัลลาเดียม และเหล็ก จากสารละลายไซยาไนด์ที่ได้จากกระบวนการชะละลาย

Libenberg et al. (2013) ทำการคัดเลือกเรซินที่เหมาะสมในการดูดซับนิเกิล โคบอลต์ เหล็ก สังกะสี แมกนีเซียม และอลูมิเนียม ด้วย Dowex M4195, Dowex XUS43605 และ Amberlite IRC748 พบว่า Dowex M4195 สามารถดูดซับ นิเกิล โคบอลต์ ได้ดีกว่าเรซินตัวอื่น และสามารถดูดซับเหล็กได้ดีกว่า เรซินกลุ่ม iminodiacetate ในขณะที่เรซินกลุ่ม methyl phosphonic acid (Lewatit) สามารถจับกับทองแดงจากสารละลายจากการสกัดทางชีวภาพที่สภาวะกรดได้ (Kolodynska, Hubisiki, & Geca, 2008; Georgiev, Groudev, Spasova, Nicolova, & Karamfilov, 2014) รายละเอียดแสดงในตารางที่ 2-3

ตารางที่ 2-3 เรซินที่ใช้ในการดูดซับโลหะจาก leach solution

Resin type	Functional group	Recovery	Source	Reference
- Purolite S930	iminodiacetic	Ni and Co complex	bioleach solution of nickel laterite ores	(Deepatana & Valix, 2006)
- Purolite S950	Aminophosphonic			
Dowex M4195	Biscoclylamine	Cu, Ni, Co, Pb, Fe and Mn	manganese chloride leach solution	(Diniz et al., 2005)
- Dowex M4195	Biscoclylamine	Ni, Co Fe, Zn, Mg, and	sulphate bioleach solution	(Liebenberg, Dorfling, Bradshaw, Akdogan, & Eksteen, 2013)
- Dow XUS43605	Hydroxypropylpicolamine iminodiacetic	Al		
- Amberlite IRC748				
- Dowex 21K XLT	Stong base anions resins	Au, Pd, Pt, Cu and Fe	pregnant heap solution	(Schoeman, Bradshaw, Akdogan, & Eksteen, 2012)
- Amberjet 4600				
- Amerlite PWA-5				
- Minix				

สมดุลการดูดซับ (EQUILIBRIUM ADSORPTION)

เป็นการศึกษาพฤติกรรมที่เกิดขึ้นในกระบวนการดูดซับ ตัวถูกดูดซับจะเคลื่อนจากของไหลอย่างอิสระไปที่ผิวของตัวดูดซับที่เป็นของแข็ง และมีการถ่ายโอนตัวถูกดูดซับจากของไหลไปยังของแข็งที่ตัวดูดซับ ขณะเดียวกันก็มีการถ่ายโอนตัวถูกดูดซับจากของแข็งไปยังของไหล และเมื่ออัตราการถ่ายโอนไม่เปลี่ยนแปลง การดูดซับจะเข้าสู่สมดุล (Equilibrium) ของการถ่ายโอนมวลสารระหว่างวัฏภาคของไหลและของแข็ง นั่นคือเกิดสมดุลการดูดซับ (Adsorption equilibrium) วิธีการ

วิเคราะห์สมมูลย์การดูดซับคือ การทดสอบด้วยแบบจำลอง แบบจำลองที่ได้รับความนิยม คือ แบบจำลอง Langmuir แบบจำลอง Freundlich และแบบจำลอง Redlich-Peterson (Volesky, 2003)

1. แบบจำลอง Langmuir isotherm model

แบบจำลอง Langmuir เป็นแบบจำลองที่อธิบายการดูดซับทางเคมี (chemisorption) เป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer) โดยการดูดซับเกิดขึ้นที่ผิวของตัวดูดซับ โดยมีสมมุติฐานดังนี้ 1) ขนาดของตัวดูดซับเท่ากัน 2) สารหนึ่งตัวจะถูกดูดซับบนหนึ่งตำแหน่งเท่านั้น 3) ไม่มีการเคลื่อนที่อิสระของตัวถูกดูดซับบนผิวของตัวดูดซับ 4) ไม่มีการทำปฏิกิริยากันระหว่างตัวถูกดูดซับ (Langmuir, 1917; Y-S. Ho, 2006) และความสามารถในการดูดซับจะมากที่สุดเมื่อถึงจุดสมดุลการดูดซับ (Boparai, Joseph, & O'Carroll, 2011) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2-5) (Y.S. Ho, Ng, & Mckay, 2000; Y.S. Ho, Porter, & Mckey, 2002; Lasheen, Ammar, & Ibrahim, 2012)

$$q_e = \frac{bq_{max}C_e}{1+bC_e} \quad (2-5)$$

เมื่อ q_{max} (มิลลิกรัมต่อกรัม) คือ ความสามารถสูงสุดในการดูดซับแบบชั้นเดียวที่สมมูลย์การดูดซับ b คือ ค่าคงที่แลงเมียร์ สัมพันธ์กับความร้อนของระบบทดสอบ (ลิตรต่อมิลลิกรัม) C_e คือ ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับที่สมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)

2. แบบจำลอง Freundlich isotherm model

แบบจำลอง Freundlich เป็นแบบจำลองทดสอบสมดุลการดูดซับที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (multilayer) อธิบายการดูดซับทางกายภาพ (physisorption) สามารถคำนวณได้จากสมการ (2-6) (Freundlich, HMF., 1906; Boparai et al., 2011; Lasheen et al., 2012; Yantasee et al, 2004)

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (2-6)$$

เมื่อ q_e (มิลลิกรัมต่อกรัม) คือ ความสามารถในการดูดซับแบบชั้นเดียวที่สมมูลย์การดูดซับ C_e (มิลลิกรัมต่อลิตร) คือ ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับที่สมดุล K_F คือ ค่าคงที่ของฟรุนดลิช (ลิตรต่อมิลลิกรัม) n_F คือ แสดงลักษณะการดูดซับของ

โดยค่า n สามารถบอกได้ 3 กรณี ดังนี้ เมื่อ $n = 1$ แสดงให้เห็นถึงมีสิ่งขวางกั้นระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ โดยไม่ขึ้นกับความเข้มข้น เมื่อ $1/n$ น้อยกว่าหนึ่ง แสดงว่าการปริมาณพื้นผิว

บนตัวดูดซับมี ปริมาณจำกัดที่จะใช้ในการดูดซับ และเมื่อ $1/n$ มากกว่าหนึ่ง แสดงว่าพื้นผิวของตัวดูดซับมีปริมาณมากที่จะใช้ในการดูดซับ

Vijayaraghavan & Yun (2008) อธิบายว่าแบบจำลอง Langmuir และแบบจำลอง Freundlich ได้รับความนิยมเนื่องจากเป็นสมการที่ง่ายและแปลความหมายได้ง่าย

3. แบบจำลอง Redlich-Peterson

แบบจำลอง Redlich-Peterson (RP) เป็นแบบจำลองที่มีพารามิเตอร์ 3 พารามิเตอร์ เป็นแบบจำลองที่ใช้ทดสอบสมมูลการดูดซับที่ความเข้มข้นมีช่วงกว้าง อธิบายการดูดซับแบบชั้นเดียว และการดูดซับแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous or heterogeneous systems) เป็นแบบจำลองที่รวมแบบจำลองแลงเมียร์และแบบจำลองฟรุนดลิช คำนวณได้จากสมการที่ (2-7) (Liu et al., 2011; Pinto, Picci, & Dotto, 2011)

$$q_e = \frac{K_{RP}C_e}{1 + \alpha_{RP}C_e^\beta} \quad (2-7)$$

เมื่อ K_{RP} และ α_{RP} คือ ค่าคงที่ Redlich Peterson β คือ เลขชี้กำลัง มีค่า 0 ถึง 1 C_e (มิลลิกรัมต่อลิตร) คือ ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับที่สมดุล

การทดสอบสมมูลการดูดซับในระบบแบบกะ ได้รับความสนใจและทดสอบด้วยแบบจำลองหลายแบบจำลอง (Gode & Pehlivan, 2003; Chandramohan & Marimuthu, 2011; Deepatana & Valix, 2008; Gao et al, 2013; Liebenberg et al, 2013; Padmesh, Vijayaraghavan, Sekaran, & Velan, 2006; Salman, & Velan, 2006; Salman, Idress BS, Usman, & Khan, 2016) แบบจำลอง Langmuir ใช้ทดสอบสมมูลการดูดซับทองแดงไอออน(II) จากสารละลายสังเคราะห์บนเรซินหมู่ฟังก์ชัน iminodiacetic acid-Lewatit TP 207 และ Chelex 100 (Gode & Pehlivan, 2003) นอกจากนี้ Deepatana & Valix (2008) ใช้แบบจำลอง Langmuir แบบจำลอง Freundlich และแบบจำลอง Redlich-Peterson ในการทดสอบสมมูลการดูดซับสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิลซีเตรท และโคบอลต์ซีเตรท บน Purolite S930 และ S950 พบว่าแบบจำลอง Langmuir แบบจำลอง Freundlich และแบบจำลอง Redlich-Peterson อธิบายสมมูลการดูดซับของสารประกอบนิกเกิลซีเตรทได้ดี ($R^2 > 0.90$) และสรุปว่าการดูดซับด้วย S930 และ S950 ขึ้นกับความเข้มข้นของกรดอินทรีย์ที่ความเข้มข้นสูงกว่า (1 โมล) นิกเกิลซีเตรทสอดคล้องกับแบบจำลอง Freundlich (การดูดซับแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน) ขณะที่ความเข้มข้นของกรดอินทรีย์ต่ำกว่าสอดคล้องกับแบบจำลอง Langmuir (การดูดซับแบบชั้นเดียว) เมื่อพิจารณา ค่า SSE และ X^2 แบบจำลอง Redlich-Peterson สอดคล้องกับข้อมูลการดูดซับ ในกรณีการดูดซับ โคบอลต์ซีเตรทแบบจำลอง

Langmuir แบบจำลอง Freundlich และแบบจำลอง Redlich-Peterson อธิบายสมดุลการดูดซับได้ดี เมื่อพิจารณา SSE และ X2 การดูดซับ โคลบอลท์ ซิเตรทบน S950 สอดคล้องกับแบบจำลอง Langmuir ในขณะที่การดูดซับบน S930 สอดคล้องกับแบบจำลอง Freundlich

Chandramohan and Marimuthu (2011) รายงานว่าแบบจำลอง Langmuir แบบจำลอง Freundlich และแบบจำลอง Redlich-Peterson สามารถอธิบายสมดุลการดูดซับทองแดงไอออน(II) บน Amberlite IRC86 ในขณะที่ Liebenberg et al (2013) รายงานว่าแบบจำลอง Langmuir สอดคล้องกับการดูดซับนิกเกิลและ โคลบอลท์ในระบบสององค์ประกอบ บน Dowex M4195 ดีกว่าแบบจำลอง Freundlich ส่วน Gao et al. (2013) รายงานแบบจำลอง Langmuir สอดคล้องกับสมดุลการดูดซับทองแดงไอออน(II) บน Dwex m 4195 จากสารละลายกรด (Gao et al, 2013) Salman et al. (2016) ศึกษาการดูดซับทองแดงไอออน(II) จากสารละลายกรดอ่อน ด้วยเรซิน Lewatit TP 260 (TP260H) เรซิน Diaion™ SK 112 (SK112H) และเรซิน Dowex™ Marathon™ MSC (DMSCH) และทดสอบสมดุลการดูดซับทองแดงไอออน(II) บน SK 112 ด้วยแบบจำลอง Langmuir และแบบจำลอง Freundlich พบว่าแบบจำลอง Langmuir สอดคล้องกับสมดุลการดูดซับทองแดงไอออน (II) บน SK 112

4. อุณหพลศาสตร์

การศึกษาอุณหพลศาสตร์การดูดซับ (Thermodynamic Adsorption) ประกอบด้วย การศึกษา พารามิเตอร์ของอุณหพลศาสตร์ ได้แก่ การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (Enthalpy Change; ΔH^0) การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ (Free Energy Change; ΔG^0) และการเปลี่ยนแปลง เอนโทรปี (Entropy Change; ΔS^0) เมื่อ ΔG^0 คือ พลังงานอิสระของ Gibbs (จูลต่อโมล) R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ (8.314 จูลต่อโมล-เคลวิน) K_d คือ ค่าคงที่สมดุลทางอุณหพลศาสตร์ และ T คือ ค่าสัมประสิทธิ์อุณหภูมิ (K) คำนวณจากสมการที่ (2-8)-(2-10) (Boparai et al, 2011; Liu et al., 2011)

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (2-8)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2-9)$$

$$\ln b = \frac{\Delta G^0}{-RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (2-10)$$

การคำนวณค่า K_d สามารถคำนวณได้ 3 รูปแบบ คือ

4.1 รูปแบบที่ 1 ค่า $K_d = K_f \cdot b^n$ ค่า b ได้มาจากแบบจำลอง Freundlich

4.2 รูปแบบที่ 2 ค่า $K_d = 1/b$ ค่า b ได้มาจากค่าคงที่ของแบบจำลอง Langmuir

4.3 รูปแบบที่ 3 ค่า $K_d = C/q_e$ ได้มาจากไอโซเทอมการดูดซับโดยตรง

โดยการพล็อตกราฟระหว่าง $\ln k_d$ กับ $1/T$ ค่า ΔH^0 และ ΔS^0 หาจากค่าความชันและค่าจุดตัดแกนตั้ง ตามลำดับ กรณี ΔH^0 เป็นลบ แสดงว่า การดูดซับเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic) ΔG^0 มีค่าเป็นลบ แสดงว่า ปฏิกิริยาการดูดซับมีแนวโน้มเกิดขึ้นได้เอง (spontaneous) ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี ΔS^0 เป็นลบ แสดงว่า ระบบระบบมีความเป็นระเบียบมากขึ้น การเพิ่มอุณหภูมิเพิ่มความสามารถในการดูดซับ และพบว่า ΔG^0 ลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ (Liu et al., 2011; Ganesan, Kamaraj, & Vasudevan, 2013)

จลนพลศาสตร์การดูดซับ (ADSORPTION KINETICS)

จลนพลศาสตร์การดูดซับ (Kinetic adsorption) มีความจำเป็นในการออกแบบระบบทางวิศวกรรม (Vijayaraghavan & Yun, 2008) เป็นการศึกษาอัตราเร็วของกระบวนการทางเคมี โดยวัดสถานะที่มีผลต่อความไวของปฏิกิริยา อธิบายการดูดซับแต่ละช่วงเวลา โดยใช้แบบจำลองคณิตศาสตร์ (Y.S. Ho et al., 2000) โดยแบบจำลองที่ใช้ในการอธิบายกลไกควบคุมการดูดซับด้วยอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Reaction rate control) และการควบคุมโดยการแพร่ (Diffusion control) ได้แก่ การควบคุมโดยการแพร่ในชั้นฟิล์มของเหลว (Liquid film diffusion or Boundary layer diffusion) การแพร่ภายในสารดูดซับ (Intraparticle diffusion) แบบจำลองที่ใช้ทดสอบจลนพลศาสตร์ ได้แก่ แบบจำลอง Pseudo first-order แบบจำลอง Pseudo-second order และแบบจำลองการแพร่ (Intraparticle diffusion models) (Agarwal, Kadu, Pandhuneekar, & Muthreja, 2015; Odoemelam, Iroh, & Igwe, 2011)

1. แบบจำลอง Pseudo-first-order

ปี ค.ศ. 1898 Lagergen เสนอแบบจำลอง Pseudo-first-order อธิบายจลนพลศาสตร์ของของแข็ง-ของเหลว โดยพิจารณาความสามารถการดูดซับเป็นพื้นฐาน แบบจำลองมีสมมุติฐานว่าการดูดซับบนตำแหน่งจับหนึ่งตำแหน่งที่ผิวของตัวดูดซับ และแบบจำลองได้รับความนิยมในการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ (Boparai et al., 2011) กำหนดจากสมการ (2-11) หรือสมการที่ (2-12)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2-11)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2-12)$$

เมื่อ q_e คือ ความสามารถดูดซับที่จุดสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม) q_t คือ ความสามารถในการดูดซับต่อปริมาณเรซิน ที่ t เวลาใด ๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม) k_1 คือ ค่าคงที่ Pseudo-first-order (นาที⁻¹) และ t คือ เวลาที่ใช้ในการดูดซับ (นาที)

2. แบบจำลอง Pseudo-second order

ปี ค.ศ. 1995, Ho เสนอแบบจำลอง Pseudo-second-order kinetic ในการศึกษา จลนพลศาสตร์การดูดซับโลหะหนัก 2 บนพีช (Peat) มีสมมุติฐาน คือ การดูดซับบนตัวดูดซับคงที่ เมื่อเวลาผ่านไป ที่พื้นผิวตัวดูดซับมีตำแหน่งจับขึ้นอยู่กับการดูดซับเมื่อเข้าสู่สมดุล (Lin & Wang., 2008)

สมการ Pseudo-second-order

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

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

เมื่อ q_e คือ ความสามารถดูดซับของแข็งที่จุดสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม) q_t คือ ความสามารถในการดูดซับต่อปริมาณเรซิน ที่ t เวลาใด ๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม) k_2 คือ ค่าคงที่ Pseudo-second-order (มิลลิกรัมต่อกรัม-นาที) และ t คือ เวลาที่ใช้ในการดูดซับ (นาที)

เนื่องจากสมการของแบบจำลอง Pseudo-first-order และแบบจำลอง Pseudo-second-order ไม่สามารถอธิบายกลไกการแพร่ได้ (Radnia, Ghoreyshi & Younesi., 2011) เทคนิคในการทดสอบกลไกการดูดซับโดยการแพร่ คือ ใช้สมการการควบคุมโดยการแพร่ในชั้นฟิล์มของเหลว และสมการการแพร่ภายในสารดูดซับ (Rengaraj et al., 2007)

3. แบบจำลอง Weber-Morris Intraparticle diffusion models

แบบจำลอง Weber-Morris Intraparticle diffusion models เป็นแบบจำลองศึกษา พฤติกรรมตัวถูกดูดซับแพร่เข้าไปในรูพรุนและเกิดการดูดซับ Abuh, Akpomie, Nwagbara, bassey, & Ape (2010) อธิบายว่า มีความเป็นไปได้ที่การดูดซับจะเกิดในรูพรุนของตัวดูดซับ โดยการดูดซับในรูพรุนเป็นขั้นตอนการกำหนดอัตราเร็ว

เทคนิคในการทดสอบแบบจำลอง คือ การพล็อตกราฟระหว่างค่า q_t กับรากที่สองของเวลา (Rengaraj et al, 2007) ดังสมการที่ (2-15)

$$q_t = k_{id} \cdot t^{0.5} + C \quad (2-15)$$

เมื่อ k_{id} เป็นค่าคงที่อัตราการดูดซับโดยการแพร่ (มีลิลกรัมต่อกรัม-นาที่^{0.5})
 C คือ ค่าคงที่ (มีลิลกรัมต่อกรัม) หาได้จากการพล็อตกราฟระหว่าง q_t กับ $t^{0.5}$ จุดตัดแกนตั้ง คือ ค่า C
 สามารถใช้ประเมิน กลไกการแพร่ ดังนี้ การแพร่ภายในรูพรุน (Intraparticle diffusion)
 และการส่งผ่านมวลสู่ภายนอก (External mass transfer) การแพร่ผ่านชั้นฟิล์มหรือฟิล์มรอบ ๆ ผิว
 ของตัวดูดซับ กรณี $C = 0$ ขั้นตอนการกำจัดอัตราเร็ว คือ การแพร่ภายใน กรณี $C > 0$ ขั้นตอนการ
 กำจัดอัตราเร็ว เป็นทั้งการส่งผ่านมวลสู่ภายนอกและการแพร่ภายในรูพรุน โดยค่า C ที่เพิ่มขึ้น
 แสดงว่ามีด้านตัวถูกดูดซับที่ชั้นฟิล์มมากขึ้น (Georgiev et al., 2014; Secula & Cretescu., 2011)
 การตรวจสอบความสอดคล้องของแบบจำลองพิจารณาจากค่า R^2 โดยค่า R^2 และพิจารณาค่าที่เข้า
 ใกล้เคียงหนึ่ง

นอกจากนี้สามารถทดสอบแบบจำลองการแพร่ภายในตัวดูดซับ ด้วยการสร้างกราฟ
 ระหว่างค่า $\text{Log}(R)$ กับ $\text{Log}(t)$ แบบจำลองการแพร่ที่นำเสนอโดย Weber and Morris (1963);
 Srivastva et al. (1989); Odoemelam et al., (2011) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2-16)

$$R = k_{id}(t)^n \quad (2-16)$$

เขียนในรูปสมการเส้นตรงได้ดังสมการที่ (2-16)

$$R = \log k_{id} + n \log(t) \quad (2-17)$$

เมื่อ R คือ ประสิทธิภาพการดูดซับ (ร้อยละของการดูดซับ (%S)) t คือ เวลา(นาที่) n
 ค่าคงที่แสดงถึงความแรงของแบบจำลองการแพร่ K_{id} คือ ค่าคงที่ของอัตราการดูดซับโดยการแพร่

หากความสัมพันธ์ของ $\log R$ กับ $\log t$ เป็นเส้นตรง สามารถจำแนกการดูดซับเป็น ดังนี้

3.1 กรณีที่เป็นเส้นตรง และผ่านจุดกำเนิด อธิบายว่า การแพร่ภายในอนุภาคเป็น
 ขั้นตอนการกำจัดอัตราเร็วการดูดซับ

3.2 ในกรณีที่ความสัมพันธ์ดังกล่าวเกิดในลักษณะตรงกันข้าม (ไม่เป็นเส้นตรงและ
 ไม่ผ่านจุดกำเนิด) อธิบายว่าการแพร่ที่ผิวเป็นขั้นตอนการกำจัดอัตราเร็วการดูดซับ

3.3 โดยความสอดคล้องของแบบจำลองพิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ R^2
 โดยพิจารณาค่า R^2 ที่เข้าใกล้หนึ่ง

Bediako et al. (2010) อธิบายว่า ขั้นตอนการกำจัดอัตราเร็วเป็นแบบการแพร่ภายในรูป
 พรุน (Intraparticle diffusion) ด้วยเส้นกราฟ เมื่อเส้นกราฟผ่านจุดกำเนิด ในกรณีที่เส้นกราฟไม่ผ่าน

จุดกำเนิดแสดงว่ากลไกมีความซับซ้อน ประกอบด้วย การแพร่ภายในรูพรุน และการส่งผ่านมวลสู่ภายนอก (Bediako, Kim, Wei, & Yun, 2016; Zolgharnein & Shaharnejin & Shahmoradi, 2010)

Lee et al. (2007) ทดสอบจลนพลศาสตร์การดูดซับด้วยแบบจำลอง Pseudo-first-order และแบบจำลอง Pseudo-second-order ในการดูดซับทองแดง ไอออน(II) แคลเมียม ไอออน(II) และสังกะสี ไอออน(II) บนเรซินประจุบวกอย่างแรง Amberlite IR120 ปี ค.ศ 2009 Sengil และ Ozacar ใช้แบบจำลอง Pseudo-first-order และ Pseudo-second-order ทั้งสองทดสอบจลนพลศาสตร์ในการดูดซับทองแดง ไอออน(II) และตะกั่ว ไอออน(II) และสังกะสี ไอออน (II)

บนเรซิน valonia tannin (Sengil & Ozacar., 2009) งานวิจัยของ Kolodynska (2011) ใช้สมการทั้งสองในการทดสอบการดูดซับสารประกอบทองแดง ไอออน(I)-IDS บน Dowex M4195 ในขณะที่ Tharanitharan et al. (2012) ใช้ Pseudo-first-order และ Pseudo-second-order ในการทดสอบการดูดซับทองแดง ไอออน(II) จากสารละลายสังเคราะห์ด้วย Amberlite XAD-7HP polymeric resin ที่ผ่านการปรับสภาพ และ Bensen (2015) ใช้ Pseudo-first-order และ Pseudo-second-order ทดสอบการดูดซับนิกเกิล ไอออน(II) และสังกะสี ไอออน (II) ด้วย copolymer resin พบว่าแบบจำลอง Pseudo-second-order สอดคล้องกับจลนพลศาสตร์การดูดซับ

ในทางตรงกันข้ามผลการทดสอบจลนพลศาสตร์สอดคล้องกับแบบจำลอง Pseudo-first-order (Chandramohan & Marimuthu, 2011; S. Salman, Idrees, Ullah, & Khan, 2016; Veli & Pekey, 2004) Chen (2013) อธิบายว่า ค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลองขึ้นอยู่กับลักษณะการทดลอง Gao et al. (2013) อธิบายว่าอัตราการดูดซับจะช้าเมื่อค่า pH ของสารละลายต่ำ

Odoemelam et al. (2011) ใช้แบบจำลอง Pseudo-first-order แบบจำลอง Pseudo-second-order และแบบจำลอง Weber-Morris ทดสอบจลนพลศาสตร์การดูดซับทองแดง ไอออน(II) แคลเมียม ไอออน(II) และตะกั่ว ไอออน(II) บนเปลือกเมล็ดโกโก้ที่ปรับสภาพและไม่ปรับสภาพ พบว่าแบบจำลอง Pseudo-second-order อธิบายจลนพลศาสตร์การดูดซับได้ดีกว่าแบบจำลอง Pseudo-first-order และแบบจำลอง Weber-Morris Georgiev et al. (2014) ใช้แบบจำลอง Pseudo-first-order แบบจำลอง Pseudo-second-order และแบบจำลอง Weber-Morris ทดสอบจลนพลศาสตร์การดูดซับ ทองแดง ไอออน(II) ด้วยซีโอไลต์ NaA และรายงานว่าเป็นแบบจำลอง Pseudo-second-order สอดคล้องกับจลนพลศาสตร์การดูดซับ ในขณะที่ Wei et al. (2016) รายงานว่า กลไกการดูดซับค่อนข้างซับซ้อน การแพร่ภายในรูพรุนเพียงอย่างเดียว ไม่สามารถอธิบายกลไกการดูดซับได้ การศึกษาการดูดซับ In(III) จากสารละลายกรดไฮโดรคลอริก บนเรซิน Cyanex 923 และ HZ830 พบว่าขั้นตอนการกำจัดอัตราเร็วของการดูดซับ เป็นแบบการแพร่ภายในรูพรุน และการส่งผ่านมวลสารสู่ภายนอก

การดูดซับในระบบสององค์ประกอบ

โดยทั่วไปขยะอิเล็กทรอนิกส์ประกอบด้วยโลหะที่มีค่าหลายชนิด ผลผลิตจากการชะขยะอิเล็กทรอนิกส์ด้วยวิธีการสกัดทางชีวภาพจะประกอบด้วยโลหะหลายชนิด (Brandl et al., 2001) ดังนั้นการศึกษาการดูดซับในระบบสององค์ประกอบจึงมีความจำเป็น

1. สมดุลการดูดซับในระบบสององค์ประกอบ

สมดุลการดูดซับในระบบสององค์ประกอบ (binary adsorption isotherm) สามารถใช้แบบจำลอง Langmuir แบบ non-modified competitive Langmuir (Srivastava & Mishra, 2006) และแบบจำลอง Extended langmuir model โดยแบบจำลองในระบบสององค์ประกอบคำนวณจากสมการที่ (2-18)

$$q_{e,i} = \frac{q_{m,i} b_i C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^n b_j C_{e,j}} \quad (2-18)$$

เมื่อ $q_{e,i}$ คือ ความสามารถในการดูดซับที่สมดุล $q_{e,j}$ คือ ปริมาณการดูดซับสูงสุด (มิลลิกรัมต่อกรัม) b คือ ค่าคงที่แลงเมียร์ (ลิตรต่อมิลลิกรัม) $C_{e,i}$ คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของตัวถูกดูดซับ (มิลลิกรัมต่อลิตร) i และ j คือ สปีชีส์ในระบบหนึ่งองค์ประกอบ

แบบจำลอง Extended langmuir model ของระบบสององค์ประกอบ คำนวณได้จากสมการที่ (2-19) และ (2-20) (Choy, Porter, & Mckay, 2000)

$$q_{e,1} = \frac{q_{m,1} b_1 C_{e,1}}{1 + b_1 C_{e,1} + b_2 C_{e,2}} \quad (2-19)$$

$$q_{e,2} = \frac{q_{m,2} b_2 C_{e,2}}{1 + b_1 C_{e,1} + b_2 C_{e,2}} \quad (2-20)$$

เมื่อ $q_{e,i}$ คือ ความสามารถในการดูดซับที่สมดุล $q_{e,j}$ คือ ปริมาณการดูดซับสูงสุด (มิลลิกรัมต่อกรัม) b_1 และ b_2 คือ ค่าคงที่แลงเมียร์ของสปีชีส์ตัวที่ 1 และ 2 ในระบบ (ลิตรต่อมิลลิกรัม) $C_{e,i}$ คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของตัวถูกดูดซับ (มิลลิกรัมต่อลิตร) i และ j คือ สปีชีส์ในระบบสององค์ประกอบ

สมมุติฐานของแบบจำลอง ประกอบด้วย 1) การดูดซับที่มีความสม่ำเสมอของพลังงานดูดซับ 2) โมเลกุลของตัวถูกดูดซับไม่ทำปฏิกิริยาต่อกัน 3) แต่ละตำแหน่งของพื้นผิวของตัวดูดซับจะดูดซับได้เพียงโมเลกุลเดียวของสปีชีส์ ส่งผลทำให้การดูดซับเป็นแบบชั้นเดียว

การศึกษาการดูดซับและสมดุลการดูดซับในระบบสององค์ประกอบมีอย่างแพร่หลาย ได้แก่ Papageorgiou, Katsaros, Kouvelos & Kanellopoulos (2009) ดูดซับทองแดงไอออน(II) ตะกั่วไอออน(II) และแคดเมียมไอออน (II) ในระบบสององค์ประกอบ ได้แก่ Cu^{2+} - Cd^{2+} Pb^{2+} - Cd^{2+} และ Pb^{2+} - Cu^{2+} ด้วย Ca-Alginate และใช้แบบจำลอง extended Sips, extended Langmuir, Jain and Snoeyink modified Langmuir (JS modified) ทดสอบสมดุลการดูดซับ พบว่า extended and the JS modified Langmuir สอดคล้องกับสมดุลการดูดซับ Li et al. (2011) ศึกษาการดูดซับทองแดงไอออน(II) ตะกั่วไอออน(II) และแคดเมียมไอออน(II) บนเรซินหมู่ฟังก์ชัน iminodiacetate ในระบบสององค์ประกอบ และใช้แบบจำลอง non-modified Langmuir model แบบจำลอง extended Langmuir model และแบบจำลอง modified Langmuir model ศึกษาสมดุลการดูดซับด้วย พบว่า modified Langmuir model อธิบายสมดุลการดูดซับในระบบสององค์ประกอบได้ดี

การคายซับ

การคายซับ (Desorption) เป็นกระบวนการถ่ายโอนมวลสารที่ตรงกันข้ามกับการดูดซับ (Yadla, Sridevi, & Chandana Lakshmi, 2012) การคายซับช่วยให้ความเข้าใจเรื่องการดูดซับชัดเจน และใช้ในการนำโลหะกลับคืนมาหรือใช้เพื่อฟื้นฟูตัวดูดซับ (Xiong, Yao, Wang, & Ke, 2009) ใน การทดลองระดับห้องปฏิบัติการ กระบวนการคายซับเป็นกระบวนการต่อจากกระบวนการดูดซับ โดยใช้สารเคมี ได้แก่ สารละลายกรด สารละลายเบส และสารละลายของเกลือ เป็นตัวคายซับ ประสิทธิภาพการคายซับขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้คายซับ (Filipkowska, 2010) สมการคำนวณความสามารถในการคายซับ และประสิทธิภาพการคายซับแสดงในสมการที่ (2-21) และ (2-22)

$$q_{des} = \frac{(C_d - C_s)}{m} \quad (2-21)$$

$$D = \frac{[(C_i - C_e) - C_d]}{(C_i - C_d)} \quad (2-22)$$

เมื่อ D คือ ประสิทธิภาพการคายซับ (%) C_i คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของทองแดงในสารละลายสารประกอบเชิงซ้อน (มิลลิกรัมต่อลิตร) C_e คือ ความเข้มข้นของทองแดงที่จุดสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร) และ C_d คือ ความเข้มข้นของทองแดงที่เหลืออยู่ (มิลลิกรัมต่อลิตร)

1. จลนพลศาสตร์การคายซับ

จลนพลศาสตร์การคายซับ (Desorption kinetic) เป็นการศึกษาอัตราการคายซับโดยใช้แบบจำลอง Pseudo-first order และ Pseudo-second order (Njikam & Schiewer, 2012) โดย Pseudo-first order มีสมมติฐาน คือ อัตราการคายซับเป็นสัดส่วนของจำนวน โลหะที่จับอยู่กับผิวตัวดูดซับหรือตำแหน่งจับ (Shirvani, Shariatmadari, & Kalbasi, 2007) Pseudo-second order มีสมมติฐานอัตราการคายซับเป็นสัดส่วนของจำนวนรากที่สองของโลหะที่จับอยู่กับผิวหรือตำแหน่งจับ จำนวนได้ดังสมการ (2-23) ถึง (2-24) (Shirvan et al, 2007)

สมการการคายซับของแบบจำลอง Pseudo-first order

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_{1,des}t}) \quad (2-23)$$

$$\frac{dq_1}{dt} = k_{1,des}q \quad (2-24)$$

เมื่อ q_t คือ ปริมาณการคายซับที่เวลา t (มิลลิกรัมต่อกรัมเรซิน) dq/dt คือ อัตราการคายซับ $k_{1,des}$ อัตราคายซับของ Pseudo-first-order (นาที⁻¹)

สมการการคายซับของแบบจำลอง Pseudo-second order แสดงในสมการที่ (2-25)

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} k_{2,des}t \quad (2-25)$$

หรือเขียนในรูปสมการที่ (2-26)

$$q_e = \frac{q_e^2 k_{2,des}t}{1 + q_e k_{2,des}t} \quad (2-26)$$

เมื่อ $k_{2,des}$ อัตราคายซับของ Pseudo-second-order (กรัมต่อมิลลิกรัม-นาที⁻¹) อินทิเกรต สมการที่ (2-26) จะได้สมการที่ (2-27)

$$\ln\left(\frac{C}{C_e}\right) = -k_{2,des}t \quad (2-27)$$

การศึกษาการคายซับโลหะจากเรซิน หลังการดูดซับสารประกอบเชิงซ้อน ได้แก่ การคายซับ นิเกิลและโคบอลต์ จากเรซิน Purolite S950 ด้วยสารละลายกรดไนตริก พบว่า กรดไนตริก 2 โมลาร์ สามารถคายซับนิเกิลและโคบอลต์ออกจากเรซินทั้งสองชนิดได้ง่าย Deepatana et al. (2006); Ling et al. (2010) ใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกเพื่อคายซับทองแดง ไอออน(II) และแคดเมียมไอออน(II) จากกิลเลตติ้งเรซิน IDA IRC748 และ NDC702 ในระบบหนึ่ง องค์ประกอบ Liebenberg et al. (2013) รายงานว่าสารละลายกรดซัลฟูริกสามารถคายซับโคบอลต์ และนิเกิลจาก DOW M4195 ได้ดี Schoeman et al. (2012) ใช้ กรดไซโอยูเรีย คายซับพลาตาเดียม (Pd) และทองคำ (Au) พบว่า พลาตาเดียม และทองคำ คายซับออกจากเรซิน Minix และ Amberite PWA-5 ที่ผ่านการดูดซับสารละลายที่เกิดจากการชะกากแร่ด้วยไซยาไนด์ได้ (Schoeman et al, 2012)

สถิติในการวิเคราะห์

ในการวิเคราะห์แบบจำลองในการทดสอบสมมูลการดูดซับ จลนพลศาสตร์การดูดซับ และจลนพลศาสตร์การคายซับจะใช้ฟังก์ชันทางสถิติในการตรวจสอบค่าที่ได้จากการทดลองและค่าที่ได้จากการคำนวณตามสมการของแบบจำลอง โดยการ optimization โดยฟังก์ชันทางสถิติที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์ข้อมูลการทดลองโดยวิธี nonlinear regression มีหลายฟังก์ชัน (Rengaraj et al., 2007) ได้แก่ chi-square error (χ^2) ฟังก์ชัน Absolute Errors (EABS) ฟังก์ชัน Marquardt's percent standard deviation (MPSD) ฟังก์ชัน hybrid fractional error function (HYBRID) ฟังก์ชัน residual root mean square error (RMSE) และฟังก์ชัน sum of the errors squared (SSE) โดยทำการ minimizing ฟังก์ชันเหล่านี้ ด้วยโปรแกรม Microsoft Excel solver ฟังก์ชันทั้ง 6 ฟังก์ชัน เขียนในรูปแบบสมการดังนี้

The chi-square error (χ^2)

$$\sum_{n=1}^n \frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{q_{e,model}} \quad (2-28)$$

The hybrid fractional error function (HYBRID)

$$\frac{100}{n-p} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{q_{e,exp}} \right]_i \quad (2-29)$$

The Marquardt's percent standard deviation (MPSD)

$$100 \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \left(\frac{q_{e,exp} - q_{e,cal}}{q_{e,exp}} \right)^2} \quad (2-30)$$

The residual root mean square error (RMSE)

$$\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (q_{e,exp} - q_{e,cal})^2} \quad (2-31)$$

The sum of the errors squared (SSE)

$$\sum_{i=1}^n (q_{e,cal} - q_{e,exp})^2 \quad (2-32)$$

เมื่อ n คือ จำนวนข้อมูลในการทดลอง p คือ จำนวนพารามิเตอร์ที่ไม่ทราบค่าของแบบจำลองแต่ละแบบจำลอง $q_{e,cal}$ หมายถึง ค่าการดูดซับที่สมดุลที่คำนวณได้จากสมการอัตราอัตราเร็วปฏิกิริยาของแบบจำลอง (มิลลิกรัมต่อกรัม) $q_{e,exp}$ หมายถึง ค่าที่ได้จากการทดลอง (มิลลิกรัมต่อกรัม) ที่สมดุลการดูดซับ โดยค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลองได้จากการ optimized ฟังก์ชันด้วยโปรแกรม Microsoft Excel โดย minimizing ค่าแต่ละฟังก์ชัน (Kumar et al., 2008; Liang et al., 2013; Wong, Szeto, Cheung, & Mckay, 2004; Hossain, Ngo & Guo, 2013)

ความสอดคล้องของแบบจำลอง ถ้าข้อมูลจากการทดลองใกล้เคียงกับข้อมูลจากการคำนวณค่า χ^2 , HYBRID, MPSD, RMSE และ SSE จะน้อย (Padmesh et al., 2006) เนื่องจากการทดสอบใช้ฟังก์ชัน 6 ฟังก์ชัน ดังนั้นต้องเลือกฟังก์ชันที่เหมาะสมในการอธิบายแบบจำลอง โดยการ sum of normalized errors (SNE) และเลือกฟังก์ชันและพารามิเตอร์ที่ให้ค่า SNE ต่ำที่สุด (Ho et al., 2002; Wong, Szeto, Cheung, & Mckay, 2004)

ขั้นตอนการหาค่า SNE มี ดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 ทำการ minimize ฟังก์ชันแต่ละฟังก์ชัน

ขั้นตอนที่ 2 นำค่าที่ได้จากการ minimize ฟังก์ชันแต่ละฟังก์ชันมากรอกในตาราง

ขั้นตอนที่ 3 เลือกค่าที่มากที่สุดในแต่ละฟังก์ชัน แล้วนำมาหาค่าที่ได้จากขั้นตอนที่ 1 ในแต่ละฟังก์ชัน

ขั้นตอนที่ 4 หาค่า SNE โดยบวกค่าที่ได้จากขั้นตอนที่ 3 ในแต่ละฟังก์ชัน และเลือกค่า SNE ที่น้อยที่สุดในการการอธิบายการทดสอบแบบจำลอง

บทที่ 3

ระเบียบวิธีการดำเนินการวิจัย

เนื้อหาบทนี้ประกอบด้วยรายละเอียดของวัสดุและวิธีการทดลองในห้องปฏิบัติการ โดยทำการทดลองในห้องปฏิบัติการของภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ภาควิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยราชภัฏเลย และศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี วัสดุและวิธีการที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้มีดังต่อไปนี้

สารเคมีและอุปกรณ์

1. สารเคมี

สารเคมีที่ใช้เป็นสารเคมีเพื่อการวิเคราะห์ (Analytical reagent grade) และสารเคมีที่ใช้ในห้องปฏิบัติการ (Laboratory grade) แสดงรายละเอียดในตารางที่ 3-1

2. เรซิน

เรซินที่ใช้เป็นกิลเลตติ้งเรซินที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ ประกอบด้วย 1) Dowex M4195 ผลิตโดย DOW company จัดจำหน่ายโดย Supelco 2) Chelex 100 ผลิตและจัดจำหน่ายโดย Sigma-Aldrich 3) Lewatit TP 260 ผลิตและจัดจำหน่ายโดย Sigma-Aldrich เรซินทั้งสามชนิดเป็นเรซินที่ได้รับการทดสอบว่ามีศักยภาพในการดูดซับทองแดงหรือทองแดงซีเตรทจากสารสกัดชีวภาพ

3. เครื่องมือในการวิเคราะห์

3.1 เครื่องวัดค่า pH (pH measurement)

เครื่องวัดค่า pH ของสารละลาย ยี่ห้อ HACH รุ่น sension 3 ทำการ calibrate ก่อนใช้งาน โดยใช้สารละลายมาตรฐานความเป็นกรด-เบส สองค่า คือ ที่ pH 4 และ pH 7 ล้างอิเล็กโทรด (electrode) ด้วยน้ำปราศจากไอออน (deionized water)

3.2 เครื่อง Inductively Coupled Plasma Optically Emitting Spectra; ICP-AES

ความเข้มข้นของทองแดงในสารละลายถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Inductively Coupled Plasma Optically Emitting Spectra; ICP-AES; Perkin Elmer Optima 8000 (Perkin Elmer Inc. USA) เตรียมตัวอย่างและสารละลายมาตรฐานตามคำแนะนำในคู่มือการใช้เครื่องมือ ใช้แสงความยาวคลื่น 327.393 และ 206.200 นาโนเมตร สำหรับทองแดงและสังกะสี ตามลำดับ

ตารางที่ 3-1 สารเคมี

วัตถุประสงค์	สารเคมี	เกรด	ผู้จัดจำหน่าย
เตรียมสารประกอบ เชิงซ้อน	1) Copper nitrate trihydrated $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	เพื่อการวิเคราะห์	Ajax
	2) Zinc Nitrate hexahydrate $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	เพื่อการวิเคราะห์	Ajax
	3) Citric acid monohydrate $\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	เพื่อการวิเคราะห์	Ajax
เตรียมเรซิน และสารละลาย กายขับ	1) Hydrochloric acid; HCl	สารเคมีที่ใช้ ในห้องปฏิบัติการ	JT Baker
	2) Nitric acid; HNO_3		Merck
	3) Sulfuric acid; H_2SO_4		JT Baker
pH_{pzc}	1) Hydrochloric acid; HCl	สารเคมีที่ใช้ใน	JT Baker
	2) Sodium Hydroxide; NaOH		

วิธีการทดลอง

การทดลองเป็นการทดสอบในระบบแบบกะ (Batch system) ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง (triplicate experiments) และมีชุดควบคุม

1. การเตรียมเรซิน

ในการเตรียมเรซินให้อยู่ในรูปไฮโดรเจน (H-form) โดยแช่เรซินในกรด ตามวิธีการของ Kolodynska et al. (2008); Lin & Juan (2007); Georgiev et al. (2014) โดยแช่ Dowex M 4195 ในสารละลายกรดซัลฟูริก 1 โมลาร์ แช่ Chelex 100 ในสารละลายกรดไนตริก 2 โมลาร์ และแช่ Lewatit TP260 ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 1 โมลาร์ ทิ้งไว้ 12 ชั่วโมง จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่น และตามด้วยน้ำที่ปราศจากไอออนเป็นน้ำสุดท้าย นำไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง จะได้เรซินทั้งสาม ในรูป H-form สำหรับในการเตรียมเรซินให้อยู่ในรูป Na-form โดยแช่เรซินในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 โมลาร์ ส่วนขั้นตอนอื่น ๆ ดำเนินการเหมือนการเตรียมเรซินให้อยู่ในรูป H-form

2. การเตรียมสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซีเตรท

งานวิจัยนี้สังเคราะห์สารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซีเตรท โดยละลาย $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ที่ความเข้มข้นในช่วง 20-2,800 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยความเข้มข้นของกรดซิตริกความเข้มข้น 0.01, 0.1 และ 1 โมลาร์ ตามลำดับ (Brandl et al, 2001; Hong & Valix, 2014)

เตรียมสารละลายเพื่อทดสอบวิธีการแบบสององค์ประกอบ โดยมีความเข้มข้นของทองแดงและสังกะสีอัตรา 1 : 1 ละลาย $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 690 มิลลิกรัมและ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 690 มิลลิกรัม ในกรดซิตริก 0.01 โมลาร์ ปริมาตร 1 ลิตร

สารละลายที่ใช้สำหรับกายซัป คือ สารละลายกรดไฮโดรคลอริก สารละลายกรดซัลฟูริก และสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.5, 1 และ 2 โมลาร์ โดยใช้ น้ำปราศจากไอออนในการเตรียม

3. การทดสอบและคัดเลือกเรซินที่เหมาะสม

3.1 ชั่งเรซินทั้ง 3 ชนิด (H-form และ Na-form) ปริมาณ 1 กรัม โดยใช้เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง

3.2 เติมสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซีเตรท ค่าความเข้มข้นของทองแดง 690 มิลลิกรัม โดยละลายในกรดซิตริก 0.01, 0.1 และ 1 โมลาร์ ปริมาตร 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร ลงในขวดชมพูขนาด 250 มิลลิลิตร

3.3 ทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับของทองแดงบนเรซิน

3.3.1 นำเรซินทั้ง 3 ชนิด ทั้ง H-form และ Na-form ผสมกับสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซีเตรท ที่เตรียมด้วย $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 690 มิลลิกรัม ละลายในกรดซิตริก 0.01 โมลาร์ ปริมาตร 1 ลิตร วัดค่า pH ปิดปากขวดให้สนิท จากนั้นนำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าที่ความเร็วรอบ 120 รอบต่อนาที (rpm) ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3.3.2 กรองผ่านกระดาษกรอง GF/C เบอร์ 42 เพื่อแยกตัวดูดซับ

3.3.2.1 เรซิน ล้างเรซินที่ผ่านการดูดซับด้วยน้ำสะอาด ตามด้วยน้ำปราศจากไอออน และทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง เก็บในโถดูดความชื้นเพื่อนำไปศึกษาการคายซับต่อไป

3.3.2.2 สารละลาย วัดค่า pH จากนั้นนำไปวิเคราะห์ปริมาณทองแดง โดยคำนวณค่าความเข้มข้นของทองแดงด้วยเครื่อง ICP- AES โดยใช้แสงความยาวคลื่น 327.393 นาโนเมตร จากนั้นคำนวณหาประสิทธิภาพการดูดซับ (q_u) สมการที่ (3-1)

3.4 ทดสอบประสิทธิภาพการคายซับทองแดง

นำเรซินที่ผ่านการดูดซับและผ่านการล้างด้วยน้ำกลั่นและทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง แล้วใส่ลงขวดชมพูขนาด 250 มิลลิลิตร จำนวน 1 กรัม เติมสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (0.5, 1

และ 2 โมลาร์) 100 มิลลิลิตร วัดค่า pH แล้วนำไปเขย่าด้วยความเร็ว 120 รอบต่อนาที ที่ อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แยกตัวคอลลอยด์โดยการกรองตัวอย่าง วัดค่า pH และวัดค่า ความเข้มข้นของทองแดงด้วยเครื่อง ICP- AES ทำการทดลองซ้ำโดยใช้กรดซัลฟูริก จากนั้น คำนวณหาประสิทธิภาพในการคายซับ (ร้อยละการคายซับ) โดยคำนวณค่าความเข้มข้นที่วิเคราะห์ ได้ด้วยสมการที่ (3-1)

$$S = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (3-1)$$

เมื่อ S คือ ประสิทธิภาพการดูดซับ (%) C_i คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของโลหะหนัก (มิลลิกรัมต่อลิตร) C_f คือ ความเข้มข้นคงเหลือของโลหะหนัก (มิลลิกรัมต่อลิตร)

$$D = \frac{[(C_i - C_e) - C_d]}{(C_i - C_d)} \quad (2-22)$$

เมื่อ D คือ ประสิทธิภาพการคายซับ (%) C_i คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของทองแดงใน สารละลายสารประกอบเชิงซ้อน (มิลลิกรัมต่อลิตร) C_e คือ ความเข้มข้นของทองแดงที่จุดสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร) และ C_d คือ ความเข้มข้นของทองแดงที่เหลืออยู่ (มิลลิกรัมต่อลิตร)

3.5 เลือกเรซินที่เหมาะสม

เลือกเรซินที่เหมาะสมในการนำทองแดงออกจากสารละลายสารประกอบเชิงซ้อน ของทองแดงซีเตรทกลับมาใช้ โดยพิจารณาเรซินที่มีประสิทธิภาพการคายซับ (เปอร์เซ็นต์ การคายซับ) มากที่สุด และเลือกตัวคายซับ โดยพิจารณาประสิทธิภาพการคายซับที่สูงที่สุด

4. การหา Point of zero charge (pH_{pzc})

การหา Point of zero charge (pH_{pzc}) ตามวิธีของ Sayed et al. (2011) โดยนำ เรซินที่เลือกในข้อ 3.5 ปริมาณ 0.1 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ที่ปรับค่า pH ให้อยู่ในช่วง 0.8 ถึง 12 ด้วยสารละลายกรดไนตริกและสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.1 โมลาร์ นำไปเขย่าด้วยเครื่อง เขย่า ที่ความเร็ว 120 รอบต่อนาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้น วัดค่า pH ภายหลังการเขย่า นำผลการ ทดลองที่ได้มาพลอตกราฟ ระหว่างค่า pH เริ่มต้น (initial pH) และค่า pH สุดท้าย (final pH) เพื่อหา ค่าที่ประจุเรซินเป็นศูนย์

5. ศึกษาผลของผลของ pH ของสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซีเตรท

เตรียมชุดการทดลอง 3 ชุด ชั่งเรซิน 1 กรัม (เรซินที่เลือก) และใส่ลงในขวดชมพู่ ชุดที่ 1 เติมสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซีเตรทที่เตรียมจากกรดซิตริก 0.01 โมลาร์

ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ลงในขวดชมพูขนาด 250 มิลลิลิตร วัดค่าพีเอช ปิดปากขวดให้สนิท จากนั้นนำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าที่ความเร็วรอบ 120 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำไปกรองผ่านกระดาษกรอง GF/C เบอร์ 42 เพื่อแยกตัวดูดซับ สำหรับชุดที่ 2 เติมสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซีเตรทที่เตรียมจากกรดซิตริก 0.1 โมล และชุดที่ 3 เติมสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซีเตรทที่เตรียมจากกรดซิตริก 1 โมลาร์

นำสารละลายที่ผ่านการกรองไปวัดค่าพีเอช จากนั้นวิเคราะห์ปริมาณทองแดง ด้วยเครื่อง ICP-AES โดยใช้แสงความยาวคลื่น 327.393 นาโนเมตร และคำนวณหาประสิทธิภาพในการดูดซับ (ร้อยละการดูดซับ) โดยคำนวณค่าความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้ด้วยสมการที่ (3-1)

6. ศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของทองแดงต่อการดูดซับ

ทำการทดลองเช่นเดียวกันกับการศึกษาผลของพีเอช ในข้อ 5 โดยใช้ความเข้มข้นทองแดงเริ่มต้น 20, 100, 400, 690, 1,000, 1,500, 2,000 และ 2,800 มิลลิกรัม ละลายในกรดซิตริก 0.01, 0.1 และ 1 โมลาร์ ทดสอบที่เวลา 24 ชั่วโมง คำนวณหาประสิทธิภาพการดูดซับ โดยคำนวณได้จากสมการที่ (3-1)

7. ศึกษาผลของเวลาที่ค่า pH แตกต่างกันต่อการดูดซับ

เตรียมชุดการทดลอง 3 ชุด ซึ่งเรซินที่เลือกในข้อ 3.3 จำนวน 1 กรัม ชุดที่ 1 เติมสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซีเตรทที่เตรียมจากกรดซิตริก 0.01 โมลาร์ ลงในขวดชมพู ขนาด 250 มิลลิลิตร ใส่เรซิน วัดค่า pH ปิดปากขวดให้สนิท นำเข้าเครื่องเขย่า เขย่า 120 รอบต่อนาที ทดสอบที่เวลา 30 นาที 1, 2, 3, 4, 5, 6, ..., 24 ชั่วโมง กรองผ่านกระดาษกรอง จากนั้นนำสารละลายไปวัดค่า pH และวิเคราะห์ปริมาณทองแดงด้วยเครื่อง ICP- AES และคำนวณหาประสิทธิภาพในการดูดซับ q_t ในแต่ละช่วงเวลาที่ทำการทดสอบ โดยใช้สมการที่ (4) สำหรับชุดที่ 2 และชุดที่ 3 เติมสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซีเตรทที่เตรียมจากกรดซิตริก 0.1 และ 1 โมลาร์ ตามลำดับ

8. ศึกษาผลของเวลาที่อุณหภูมิแตกต่างกันต่อการดูดซับ

ทำการทดลองเช่นเดียวกันกับการศึกษาผลของพีเอชต่อเวลาในข้อ 3.5 ที่อุณหภูมิ 40, 50 และ 60 องศาเซลเซียส คำนวณหา q_t ในแต่ละช่วงเวลาที่ทำการทดสอบด้วยสมการที่ (2-4)

$$q_t = \frac{v(C_i - C_t)}{m} \quad (2-4)$$

เมื่อ q_t คือ ปริมาณการดูดซับที่เวลาใด ๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม) v คือ ปริมาตรของสารละลายทองแดงซีเตรท (ลิตร) m คือ จำนวนเรซิน (กรัม)

9. ศึกษาสมมูลการดูดซับ

การศึกษาสมมูลการดูดซับหรือไอโซเทอมการดูดซับ (Adsorption Isotherm) เป็นการนำผลการศึกษาที่ได้จากการศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของทองแดงในสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซีเตรท ในข้อ 3.4 โดยใช้สมการของแบบจำลองสมมูลการดูดซับ 3 แบบจำลอง คือ 1) แบบจำลอง Langmuir (Langmuir Adsorption Isotherm) 2) แบบจำลอง Freundlich (Freundlich Adsorption Isotherm) และ 3) แบบจำลอง Redlich-Peterson (Redlich-Peterson Adsorption isotherm)

แบบจำลอง Langmuir คำนวณจากสมการที่ (2-5)

$$q_e = \frac{bq_{\max}C_e}{1+bC_e} \quad (2-5)$$

แบบจำลอง Freundlich คำนวณได้จากสมการที่ (2-6)

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (2-6)$$

แบบจำลอง Redlich-Peterson คำนวณได้จากสมการที่ (2-7)

$$q_e = \frac{K_{RP}C_e}{1+\alpha_{RP}C_e^\beta} \quad (2-7)$$

เมื่อ C_e คือ ความเข้มข้นของสารละลายทองแดง ที่จุดสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)

q_e คือ ปริมาณของทองแดงที่ถูกดูดซับต่อปริมาณของเรซิน (มิลลิกรัมต่อกรัม)

q_m คือ ความสามารถในการดูดซับทองแดงสูงสุด (มิลลิกรัมต่อกรัม)

b คือ ค่าคงที่แลงเมียร์ที่ (ลิตรต่อกรัม)

K_F คือ ค่าคงที่ของฟรุนดิช (มิลลิกรัมต่อกรัม)

n คือ ค่าคงที่ของฟรุนดิช

K_{RP} คือ ความสามารถในการดูดซับต่อปริมาณของเรซิน (มิลลิกรัมต่อกรัม)

α_{RP} คือ ค่าคงที่ของเรดลิก เพเทอร์สัน

β คือ ค่าค่าคงที่ของเรดลิก เพเทอร์สัน มีค่าเท่ากับ 0 ถึง 1 การวิเคราะห์ไอโซเทอม

ใช้วิธี nonlinear regression ใช้โปรแกรม Microsoft Excel minimized solver error function จำนวน 6 ฟังก์ชัน ได้แก่

1. chi-square error (χ^2)
2. The sum absolute errors (EABS)
3. The Marquardt's percent standard deviation (MPSD)
4. The hybrid fractional error function (HYBRID)
5. The residual root mean square error (RMSE)
6. The sum of the errors squared (SSE)

The chi-square error (χ^2):

$$\sum_{n=1}^n \frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{q_{e,model}} \quad (2-28)$$

The hybrid fractional error function (HYBRID)

$$\frac{100}{n-p} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{q_{e,exp}} \right]_i \quad (2-29)$$

The Marquardt's percent standard deviation (MPSD):

$$100 \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \left(\frac{q_{e,exp} - q_{e,cal}}{q_{e,exp}} \right)^2} \quad (2-30)$$

The residual root mean square error (RMSE):

$$\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (q_{e,exp} - q_{e,cal})^2} \quad (2-31)$$

The sum of the errors squared (SSE)

$$\sum_{i=1}^n (q_{e,cal} - q_{e,exp})^2 \quad (2-32)$$

เมื่อ n คือ จำนวนข้อมูลในการทดลอง p คือ จำนวนพารามิเตอร์ที่ไม่ทราบค่าของแบบจำลองแต่ละแบบจำลอง $q_{e,cal}$ หมายถึง ค่าการดูดซับที่สมดุลที่คำนวณได้จากสมการอัตราอัตราเร็วปฏิกิริยาของแบบจำลอง (มิลลิกรัมต่อกรัม) $q_{e,exp}$ หมายถึง ค่าที่ได้จากการทดลอง (มิลลิกรัมต่อกรัม) ที่สมดุลการดูดซับ โดยค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลองได้จากการ optimized ด้วยโปรแกรม Microsoft Excel โดย minimizing ค่าerror function (Kumar et al., 2008; Liang et al., 2013; Wong, Szeto, Cheung, & McKay, 2004; Liang et al., 2013; Wong, Szeto, Cheung, & McKay, 2004; Hossain, Ngo, & Guo, 2013)

จากนั้นทำการ sum normalized errors (SNE) เพื่อเลือกไอโซเทอมที่สอดคล้องกับข้อมูลที่ได้จากการทดลองวิธีการ normalization มีดังนี้

ขั้นที่ 1 เลือกไอโซเทอม จำนวน 1 ไอโซเทอม และเลือก error function

จำนวน 1 ฟังก์ชัน ทำการ minimize error function ด้วยโปรแกรม Microsoft Excel solver

ขั้นที่ 2 หาค่า error functions ทุกฟังก์ชันของไอโซเทอมทั้ง 3 ไอโซเทอม

ขั้นที่ 3 ทำการ normalization โดยเลือกค่า error function ที่มากที่สุด และ

นำมาหารค่า error function ทุกค่า

ขั้นที่ 4 หาค่า SNE โดยการรวมค่าที่ได้จากผลหารในขั้นตอนที่ 3 และพิจารณาค่า SNE ที่น้อยที่สุดในแต่ละแบบจำลอง

10. การศึกษาอุณหพลศาสตร์การดูดซับ

การศึกษาอุณหพลศาสตร์การดูดซับ (Thermodynamic adsorption) ใช้ข้อมูลจากการศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของทองแดงต่อการดูดซับที่อุณหภูมิ ทำการทดลองเช่นเดียวกันกับข้อ 3.6 ที่อุณหภูมิ 40, 50 และ 60 องศาเซลเซียส พารามิเตอร์ของอุณหพลศาสตร์ ได้แก่ การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (Enthalpy Change; ΔH^0) การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของ Gibbs (Gibbs Free Energy Change; ΔG^0) และการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (Entropy Change; ΔS^0)

เมื่อ ΔG^0 คือ พลังงานอิสระของ Gibbs (จุดต่อ โมล) R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ (8.314 จูลต่อ โมล-เคลวิน) KL คือ ค่าคงที่สมดุลทางอุณหพลศาสตร์ และ T คือ ค่าสัมประสิทธิ์อุณหภูมิ (K) คำนวณจากสมการที่ (2-8)-(2-10)

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L \quad (2-8)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2-9)$$

$$\ln b = \frac{\Delta G^0}{-RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (2-10)$$

การคำนวณค่า KL สามารถคำนวณได้ 3 รูปแบบ คือ รูปแบบที่ 1 $KL = KnF$ ค่า KF ได้มาจากสมการฟรุนดลิช รูปแบบที่ 2 $KL = 1/b$ ค่า b ได้มาจากค่าคงที่ของสมการแลงเมียร์ รูปแบบที่ 3 $KL = q_e/C_e$ ได้มาจากไอโซเทอมการดูดซับโดยตรง

11. การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ

การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ (Adsorption Kinetic) เป็นการนำผลการศึกษาการดูดซับที่ได้จากการศึกษาผลของระยะเวลาการดูดซับ (ที่ค่า pH และอุณหภูมิแตกต่างกัน) มาทำการทดสอบแบบจำลองจลนพลศาสตร์ โดยใช้แบบจำลอง Pseudo-first-order และแบบจำลอง Pseudo-second-order สมการที่ (16)-(19) ใช้วิธีการถดถอยทางสถิติแบบ Nonlinear regression ด้วยโปรแกรม Microsoft Excel solver เพื่อหาค่าคงที่ในแบบจำลองอัตราการดูดซับ โดย minimize residual root mean square error (RMSE)

สมการ Pseudo-First-Order

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2-11)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2-12)$$

สมการ Pseudo-Second-Order

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

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

เมื่อ q_e คือ ความสามารถดูดซับของแข็งที่จุดสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม) q_t คือ ความสามารถในการดูดซับของแข็งต่อปริมาณเรซิน ที่เวลาใด ๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม) k_1 คือ ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาตามแบบจำลอง Pseudo-first-Order และ k_2 (นาที⁻¹) คือ ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา Pseudo-Second-Order (มิลลิกรัมต่อกรัม-นาที) และ t คือ เวลาที่ใช้ในการดูดซับ (นาที) $q_{des,cal}$ หมายถึง ค่าการดูดซับที่สมดุลที่คำนวณได้จากสมการอัตราอัตราเร็วปฏิกิริยาของแบบจำลอง (มิลลิกรัมต่อกรัม) $q_{des,exp}$ หมายถึง ค่าที่ได้จากการทดลอง (มิลลิกรัมต่อกรัม) ที่สมดุลการดูดซับ

ค่าสัมประสิทธิ์ในการตรวจสอบค่าผลการทดลอง (experimental data) และค่าที่ได้จากการคำนวณ (model-predicted values) คือ Residual root mean square error (RMSE)

ศึกษาข้อจำกัดอัตราเร็วการดูดซับ โดยทดสอบแบบจำลองการแพร่ ด้วยสมการของ Webber และ Morris โดย

$$11.1 \text{ พล็อต } qt \text{ กับ } t^{0.5} \text{ (คำนวณแบบจำลองตามสมการที่ (2-15))}$$

$$11.2 \text{ พล็อต } \text{Log}(R) \text{ กับ } \text{Log}(t) \text{ (คำนวณแบบจำลองตามสมการที่ (2-16)-(2-17))}$$

และตรวจสอบความสอดคล้องของสมการของแบบจำลองการแพร่ด้วยค่า R^2 ที่เข้าใกล้หนึ่ง

12. การศึกษาจลนพลศาสตร์การคายซับ

ในการศึกษาจลนพลศาสตร์การคายซับ (Desorption Kinetic) เป็นการนำผลการศึกษากายซับที่ได้จากการศึกษาผลของระยะเวลาคายซับ ทำการคายซับตามวิธีการในข้อ 3.4 โดยใช้ตัวคายซับที่เลือกในข้อ 3.5 ทำการทดสอบที่เวลา 30 นาที 1, 2, 3, 4, 5, 6, ..., 24 ชั่วโมง

นำข้อมูลการคายซับตามเวลา มาทำการทดสอบแบบจำลองจลนพลศาสตร์การคายซับในการวิจัยนี้เป็นการประยุกต์ใช้แบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับมาใช้ โดยนำค่าการคายซับต่อเวลามาทำการศึกษาโดยใช้แบบจำลอง Pseudo-first order และแบบจำลอง Pseudo-second order ด้วยวิธี Nonlinear regression ด้วย Microsoft Excel solver โดยใช้สมการที่ (2-23)-(2-24)

$$q_{r,des} = q_{e,des}(1 - e^{-kt}) \quad (2-23)$$

$$q_{t,des} = \frac{q_{e,des}^2 k_{2,des} t}{1 + q_{e,des} k_{2,des} t} \quad (2-24)$$

เมื่อ $q_{e,des}$ คือ ความสามารถคายซับของแฉงที่จุดสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม) $q_{t,des}$ คือ ความสามารถในการคายซับของแฉงต่อปริมาณเรซิน ที่เวลาใด ๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม) $k_{1,des}$ คือ ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาเทียมอันดับหนึ่งในการคายซับ $k_{2,des}$ (นาที⁻¹) คือ ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา Pseudo-second-order ในการคายซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม-นาที) และ t คือ เวลาที่ใช้ในการคายซับ (นาที)

ค่าสัมประสิทธิ์ในการตรวจสอบค่าผลการทดลอง (experimental data) และ ค่าที่ได้จากการคำนวณ (model-predicted values) คือ Residual root mean square error (RMSE)

13. การทดลองด้วยวิธีการแบบสององค์ประกอบ

เตรียมชุดการทดลอง 4 ชุด ชั่งเรซิน 1 กรัม (เรซินที่เลือก) และใส่ลงในขวดชมพู เติมสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดง-สังกะสี-ซีเตรทที่เตรียมจากกรดซิตริก 0.01 โมลาร์

ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ลงในขวดชมพูขนาด 250 มิลลิลิตร 3 ขวด ขวดที่ 4 เป็นชุดควบคุม วัดค่า pH ปิดปากขวดให้สนิท จากนั้นนำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าที่ความเร็วรอบ 120 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำไปกรองผ่านกระดาษกรอง GF/C เบอร์ 42 เพื่อแยกตัวดูดซับ นำสารละลายที่ผ่านการกรองไปวัดค่าฟิออซ จากนั้นวิเคราะห์ปริมาณทองแดงและสังกะสี ด้วยเครื่อง ICP-AES และคำนวณหาประสิทธิภาพในการดูดซับ (ร้อยละการดูดซับ) โดยคำนวณค่าความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้ด้วยสมการที่ (2-4) และ (3-1)

13.1 ศึกษาเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับทองแดงและสังกะสี

นำข้อมูลการดูดซับที่ทดสอบตามข้อ 3.10 มาคำนวณเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับทองแดงต่อสังกะสี ด้วยสมการที่ (3-2)

$$\alpha_{copper/zinc} = \frac{\frac{q_{copper}}{C_{copper}}}{\frac{q_{zinc}}{C_{zinc}}} = \frac{b_{copper}q_{copper,max}}{b_{zinc}q_{zinc,max}} \quad (3-2)$$

13.2 ศึกษาสมมูลการดูดซับแบบสององค์ประกอบ

การศึกษสมมูลการดูดซับหรือไอโซเทอมการดูดซับสององค์ประกอบเป็นการนำผลการศึกษาที่ได้จากการศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของทองแดงและสังกะสี ในสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซีเตรท ที่ความเข้มข้นทองแดงและสังกะสี 20, 100, 400, 690, 1,000, 1,500, 2,000 และ 2,800 ในอัตราส่วนความเข้มข้น 1 : 1 โดยใช้สมการของแบบจำลองไอโซเทอม 2 แบบจำลอง คือ

13.2.1 สมการ non-modified competitive Langmuir model จำนวนจากสมการที่ (2-18)

$$q_{e,i} = \frac{q_{m,i}b_iC_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^n b_jC_{e,j}} \quad (2-18)$$

เมื่อ $q_{e,i}$ คือ ปริมาณการดูดซับที่สมมูลการดูดซับ $q_{m,i}$ ปริมาณการดูดซับสูงสุด (มิลลิกรัมต่อกรัมแชรซิน) b_i คือ ค่าคงที่แลงเมียร์ (ลิตรต่อมิลลิกรัม) $C_{e,i}$ คือ ความเข้มข้นที่สมมูลการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อลิตร) i และ j คือ สปีชีส์ในระบบหนึ่งองค์ประกอบ

13.2.2 แบบจำลองสององค์ประกอบ Extended Langmuir model of bi-component จำนวนจากสมการ (2-19) และ (2-20) (Choy et al., 2000)

$$q_{e,1} = \frac{q_{m,1}b_1C_{e,1}}{1+b_1C_{e,1}+b_2C_{e,2}} \quad (2-19)$$

$$q_{e,2} = \frac{q_{m,2}b_2C_{e,2}}{1+b_1C_{e,1}+b_2C_{e,2}} \quad (2-20)$$

เมื่อ q_1 และ q_2 คือ สปีชีส์ทองแดง และ สังกะสีในระบบสององค์ประกอบ

บทที่ 4

ผลการทดลองและการอภิปราย

บทนำ

งานวิจัยนี้ได้นำเสนอการศึกษาการดูดซับสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงกับกรดอินทรีย์ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการสกัดทางชีวภาพเพื่อเอาทองแดงออกจากขยะอิเล็กทรอนิกส์ วัตถุประสงค์หลักเพื่อศึกษาความเข้าใจพื้นฐานของกระบวนการดูดซับสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงกับกรดซิตริก ที่เกิดจากการสกัดทางชีวภาพจากขยะอิเล็กทรอนิกส์บนเรซิน โดยทำการคัดเลือกคีเลตติ้งเรซินที่เหมาะสม ในการดึงทองแดงออกจากสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซีเตรทที่สังเคราะห์ขึ้น เลียนแบบสารสกัดทางชีวภาพ โดยใช้คีเลตติ้งเรซิน 3 ชนิด ประกอบด้วยคีเลตติ้งเรซินที่มีหมู่ Imminodiacetic (Chelex 100) เป็นหมู่ฟังก์ชันคีเลตติ้งเรซินที่มีหมู่ Bispicolamine (Dowex M4195) และคีเลตติ้งเรซินที่มีหมู่ Amino methylphosphonic (Lewatit TP260) โดยทำการศึกษาการดูดซับและการคายซับในระบบการทดลองแบบกะ (Batch) ศึกษาสมมูลการดูดซับและแบบจำลองสมมูลการดูดซับด้วยแบบจำลอง Langmuir แบบจำลอง Freundlich และแบบจำลอง Redlich-Peterson โดยทำการวิเคราะห์แบบ nonlinear regression ด้วยฟังก์ชัน Solver ในโปรแกรม Microsoft Excel จากนั้นทำการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับและแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับ โดยใช้แบบจำลอง Pseudo-first order แบบจำลอง Pseudo-second order ด้วยวิธี nonlinear regression และศึกษากลไกการดูดซับด้วยแบบจำลอง Intraparticle diffusion จากนั้นศึกษาจลนพลศาสตร์การคายซับและแบบจำลองจลนพลศาสตร์การคายซับ ด้วยแบบจำลอง Pseudo-first order แบบจำลอง Pseudo-second order ด้วยวิธี nonlinear regression และศึกษาการดูดซับในระบบสององค์ประกอบ ผลการทดลองแบ่งเป็น 5 ส่วน

ส่วนที่ 1 การคัดเลือกเรซินที่เหมาะสม

ส่วนที่ 2 สมมูลการดูดซับและแบบจำลองสมมูลการดูดซับ

ส่วนที่ 3 จลนพลศาสตร์การดูดซับและแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับ

ส่วนที่ 4 จลนพลศาสตร์การคายซับและแบบจำลองจลนพลศาสตร์การคายซับ

ส่วนที่ 5 สักยภาพการดูดซับในระบบสององค์ประกอบ

ซึ่งได้ผลดังนี้

การคัดเลือกเรซินที่เหมาะสม

1. คุณลักษณะของเรซิน

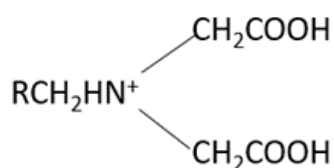
ในการศึกษาครั้งนี้เลือกใช้เรซินเชิงพาณิชย์ เป็นเรซินประเภทที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ (macroporous) 3 หมู่ฟังก์ชัน (รายละเอียดแสดงในตารางที่ 4-1) ประกอบด้วย 1) เรซิน Chelex 100 ที่มีหมู่ฟังก์ชัน iminodiacetic acid มีเมตริกเป็น Polystyrene Divinyl benzene 2) เรซิน Dowex M4195 ที่มีหมู่ฟังก์ชัน Bispicolamine ที่มีเมตริกเป็น Polystyrene Divinyl benzene 3) เรซิน Lewatit TP 260 ที่มีหมู่ฟังก์ชัน amino methylphosphonic มีเมตริกเป็น Polystyrene Divinyl benzene โครงสร้างของเรซินทั้งสามแสดงดังภาพที่ 4-1 ถึง 4-3

ตารางที่ 4-1 คุณลักษณะของเรซินที่ใช้ทดสอบ (Product Information: Bio-Rad Laboratories; Dow Chemical Company; Lanxess)

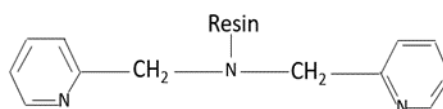
	Resin		
	Chelex 100	Dowex m4195	Lewatit TP260
Matrix	Styrene- Divinylbenzene	Polystyrene- divinylbenzene	Polystyrene- divinylbenzene
Functional group	iminodiacetic acid	Bispicolamine	amino methylphosphonic
Structure	Macroporous	Macroporous	Macroporous
Ionic form	Na ⁺	Na ⁺	Di-Na ⁺
Particle size	150-300 μm	300-850 μm	400-1250 μm
Total exchange capacity	1.0 meq m L ⁻¹	Mins.35 g L ⁻¹	2.3 meq m L ⁻¹
pH range	0-14	0-7	0-14
Temperature	75°C max temp. (Na-form)	60°C max temp.	-10-85°C

ตารางที่ 4-1 (ต่อ)

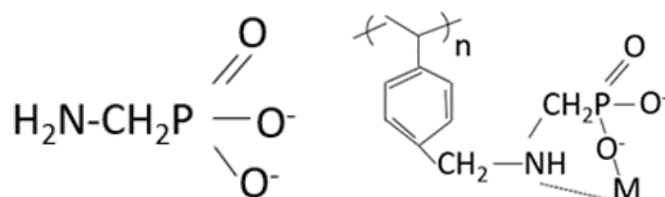
	Resin		
	Chelex 100	Dowex m4195	Lewatit TP260
Condition	Selectivity:	Adsorption metal	Selectivity divalent
adsorption	$\text{Cu}^{2+} \gg \text{Pb}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$ $> \text{Al}^{3+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ni}^{2+}$ $> \text{Zn}^{2+} \gg \text{Ag}^+$ $> \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ $> \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ $> \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} \gg \gg \text{Na}^+$	from acidic solution: Cu(II), Ni, U(v1), Fe(III), Zn, Co(II), Cd, Fe(II)	metal: $\text{UO}_2^{2+} > \text{Pb} > \text{Cu}$ $> \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cd}$ $> \text{Co} > \text{Mg} > \text{St}$ $> \text{Ba} \gg \gg \text{Na}$



ภาพที่ 4-1 โครงสร้างเรซินกลุ่มฟังก์ชัน Imminodiacetic acid (Zbigniew Hubicki and Doroto Kolodyriska; <http://dx.doi.org/10.5772/51040>)



ภาพที่ 4-2 โครงสร้างเรซินกลุ่มฟังก์ชัน Bis pyridylmethyl amine (Diniz, Ciminelli, & Doyle, 2005)



ภาพที่ 4-3 โครงสร้างเรซินกลุ่มฟังก์ชัน amino methylphosphonic (Ion Exchange Resins and Adsorbents in Chemical Processing: Second Editor, 2016)

2. คุณลักษณะของสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงกับกรดเมตาบอลิก

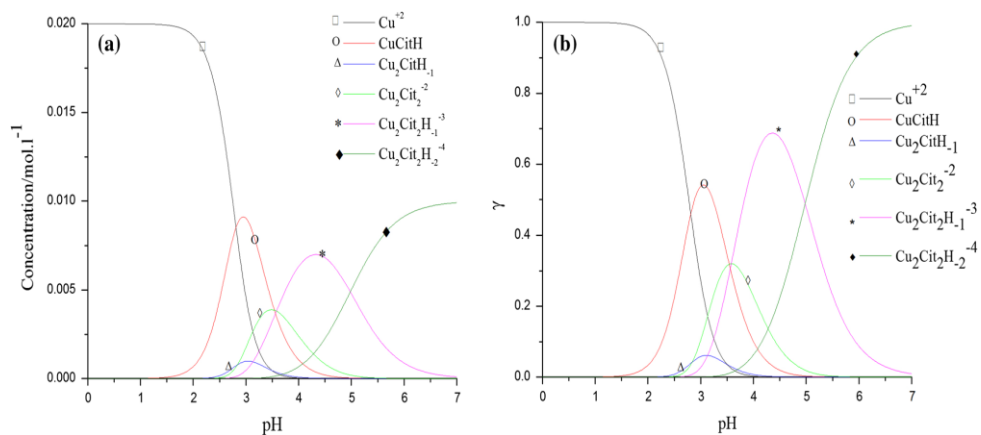
การชะหรือสกัดโลหะของจุลินชีพในกระบวนการสกัดทางชีวภาพ จุลินชีพจะหลั่งกรดเมตาบอลิก (metabolic acid) ระหว่างเผาผลาญอาหาร ได้แก่ กรดซิตริก (Citric acid) กรดแลคติก (Lactic) และกรดมาลิก (Malic) กรดเมตาบอลิกที่หลั่งโดยจุลินชีพจะจับกับโลหะที่ชะโดยจุลินชีพ เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน จากการทบทวนเอกสารพบว่า กรดเมตาบอลิกที่หลั่งออกมามากที่สุดในกระบวนการสกัดทางชีวภาพโดยเชื้อรา (fungi) คือ กรดซิตริก (Deepatana, & Valix, 2008)

Brandl et al. (2001) ใช้เชื้อราสายพันธุ์ *A. Niger* และ *P. simplicissimum* ในการชะขยะอิเล็กทรอนิกส์ พบว่าสารสกัดทางชีวภาพที่ได้ประกอบด้วยโลหะหลายชนิด และพบทองแดงมากที่สุด รองลงมาคือ อะลูมิเนียม สังกะสีและดีบุก ตามลำดับ นอกจากนี้ Hong and Valix (2014) พบว่า ทองแดงที่อยู่ในสารสกัดทางชีวภาพที่เกิดจากการชะขยะอิเล็กทรอนิกส์ ประกอบด้วยทองแดงไอออน(II) (Cu^{2+}) ทองแดงซัลเฟต (CuSO_4) และสารประกอบเชิงซ้อนทองแดง โดยกรดเมตาบอลิกที่จุลินชีพหลั่งออกมามีความเข้มข้น 0.00044 โมลาร์ ถึง 1.1 โมลาร์

จากการทบทวนเอกสาร จึงสนใจศึกษาการนำทองแดงออกจากสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซีเตรท ที่สังเคราะห์เลียนแบบสารสกัดทางชีวภาพ ที่ได้จากการสกัดขยะอิเล็กทรอนิกส์โดยใช้จุลินชีพ โดยเตรียมสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซีเตรทที่มีความเข้มข้น 20-2800 มิลลิกรัมต่อลิตร ในกรดซิตริก 0.01, 0.1 และ 1 โมลาร์ ในระบบหนึ่งองค์ประกอบ ส่วนในระบบสององค์ประกอบ ทำการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซีเตรทและสารประกอบเชิงซ้อนสังกะสีซีเตรท เนื่องจากการดูดซับทองแดงจะถูกควบคุมโดยโลหะหนักหมู่สอง เช่น สังกะสีไอออน(II) (Kaewsam, 2000; Ramsenthil & Meyyappan, 2010) และพิจารณาจากความสามารถในการเลือกจับโลหะของเรซินที่ทำการทดสอบ (ตารางที่ 4-1)

ภาพที่ 4-4 แสดงสปีชีส์ของสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซีเตรท

(speciation diagram) เนื่องจากระบบการทดสอบมีค่า pH < 2.5 ดังนั้นจึงพิจารณา สปีชีส์ของ สารละลายในสถานะที่สารละลายมีค่าพีเอชต่ำ เช่น ที่ pH = 2 สปีชีส์ที่พบได้แก่ ทองแดงไอออน (II) (Cu^{2+}) มากที่สุด ที่ pH 1-2 พบสารประกอบทองแดงซิเตรท (CuCitH) มากที่สุด และที่ pH 1.5-2.5 พบสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซิเตรทในรูป Cu^{2+} , CuHL^0 , $\text{Cu}_2\text{HL}^{-1}$ and $\text{CuH}_2\text{L}_2^{-2}$ (Heidari, Khoie, Abrishami, & Javanbakht, 2015)



ภาพที่ 4-4 สปีชีส์ (speciation) ของสารประกอบทองแดงซิเตรท (Heidari, Khoie, Abrishami & Javanbakht, 2015)

3. การทดสอบความสามารถในการดูดซับสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซิเตรท

ผลการทดสอบความสามารถและประสิทธิภาพในการดูดซับสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซิเตรท ด้วยเรซิน 3 ชนิด แสดงในภาพที่ 4-5 และ 4-6 จากภาพ Chelex 100 ในรูป H และ Na-form มีประสิทธิภาพการดูดซับน้อยที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับเรซิน Dowex M 4195 และ Lewatit TP 260 โดย Chelex 100 Na-form มีประสิทธิภาพการดูดซับ (%S) 28.61 เปอร์เซ็นต์ (ศักยภาพในการดูดซับ (qe) เท่ากับ 41.47 มิลลิกรัมต่อกรัมเรซิน) เรซิน Chelex 100 H-form มีประสิทธิภาพการดูดซับ (%S) 39.21 เปอร์เซ็นต์ (ศักยภาพในการดูดซับ (qe) เท่ากับ 27.05 มิลลิกรัมต่อกรัมเรซิน)

เรซิน Dowex M4195 มีศักยภาพการดูดซับสูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับเรซิน Chelex 100 และ Lewatit TP 260 โดย Dowex M4195 H-form มีศักยภาพการดูดซับเท่ากับ 86.2 เปอร์เซ็นต์ (59.29 มิลลิกรัมต่อกรัมเรซิน) Na-form เท่ากับ 56.97 เปอร์เซ็นต์ (39.47 มิลลิกรัมต่อกรัมเรซิน) เรซิน Lewatit TP 260 มีศักยภาพการดูดซับปานกลางเมื่อเปรียบเทียบกับเรซิน Chelex 100 และเรซิน Dowex m4195

เรซิน Lewatit TP 260 Na-form และ H-form มีศักยภาพการดูดซับเท่ากับ 42.91 เปอร์เซ็นต์ (ศักยภาพการดูดซับเท่ากับ 36.51 มิลลิกรัมต่อกรัมเรซิน) Na-form มีประสิทธิภาพการดูดซับเท่ากับ 46.84 เปอร์เซ็นต์ (ศักยภาพการดูดซับเท่ากับ 32.32 มิลลิกรัมต่อกรัมเรซิน) ผลการทดสอบสอดคล้องกับรายงานของ Franz (2008) ซึ่งอธิบายว่าเรซินที่มีหมู่ฟังก์ชัน iminodiacetic acid มีศักยภาพในการดูดซับต่ำในสารละลายที่มีความเป็นกรด Haas & Tare (1984) รายงานว่าการดูดซับทองแดงจากมีสารประกอบเชิงซ้อนซิติเรท ซัลเฟต และทาร์เตรท (citrate sulfate and tartrate complexes) จากสารละลายที่เป็นกรด ด้วยเรซินที่มีหมู่ฟังก์ชัน iminodiacetic acid พบว่า เรซินมีศักยภาพในการดูดซับทองแดงน้อย เมื่อเปรียบเทียบกับศักยภาพการดูดซับทองแดงจากสารละลายที่เป็นกลาง นอกจากนี้ Chlupacova, Parschova, Parschova, & Kus (2016) ใช้ iminodiacetate resin ดูดซับทองแดงจากกรดซิตริก 0.05 โมลาร์ (pH 2) พบว่าเรซินมีศักยภาพในการดูดซับทองแดงได้น้อย แต่สามารถดูดซับทองแดงจากกรดซิตริกความเข้มข้น 0.005 ถึง 0.01 โมลาร์ ได้ดี Chenglong et al. (2010) ใช้เรซินที่มีหมู่ฟังก์ชัน iminodiacetic acid ดูดซับโลหะหนักในสารละลายที่เป็นกรด และรายงานว่าเรซินมีศักยภาพในการดูดซับลดลงเมื่อสารละลายเป็นกรดมากขึ้น นอกจากนี้ Esma, Omar, & Amine (2014) รายงานว่าค่า pKa ของ iminodiacetic acid เท่ากับ 2 และที่ pH < 2 ตัวของเรซิน จะแสดงประจุบซึ่งเหมือนกับประจุของสารประกอบเชิงซ้อน ดังนั้นความสามารถในการดูดซับของเรซินจึงต่ำ Hubicki, Dorota, and Kolodynska (2012) อธิบายว่า เรซิน Chelex 100 มีศักยภาพในการดูดซับโลหะไอออนบวกต่ำ เนื่องจาก iminodiacetic acid เรซินมีคุณสมบัติเป็นกรดอ่อน (weakly acidic resin) ดังนั้นจึงสามารถจับกับไฮโดรเนียมไอออน (hydronium ions) ได้ดี

ในกรณีของเรซิน Dowex M4195 ผลการศึกษาสอดคล้องกับ Mendes and Martins (2004) Dowex M4195 สามารถจับกับโลหะหมู่ 2 (divalent metal) ได้แก่ นิกเกิล (Ni) และ โคบอลต์ (Co) จากสารละลายที่มีค่า pH ต่ำ (pH 1) นอกจากนี้ Gao et al. (2013) อธิบายว่า เรซิน Dowex M4195 มีคุณสมบัติพิเศษสามารถดูดซับโลหะหนักได้ดีที่ค่า pH ต่ำ และเรซิน Dowex M4195 H-form มีประสิทธิภาพในการดูดซับสูงกว่า Na-form เนื่องจาก H⁺ จะช่วยแยกสารประกอบ (split complexes) ทำให้เรซิน Dowex M4195 สามารถดูดซับทองแดงได้ดี นอกจากนี้ Franz (2008) ได้อธิบายว่าในสารละลาย pH ต่ำ bispicolylamine group ligand ประกอบด้วยไนโตรเจน 3 อะตอม และพบอิเล็กตรอนคู่จำนวนมาก ทำให้ Dowex M4195 H-form สามารถดูดซับทองแดงได้ดีกว่า Dowex M4195 Na-form ซึ่งสอดคล้องกับ Chlupacova et al (2016) ที่รายงานว่า การดูดซับทองแดงในสภาวะกรดและ pH ต่ำ เรซิน Dowex M4195 สามารถดูดซับทองแดงจากสารละลายกรดซิตริกได้ดีกว่าเรซินที่มีหมู่ฟังก์ชัน iminodiacetate resin ได้แก่ Amberlite 748 และ Lewatit TP 270 โดย

ทองแดงจะจับกับอิลิแคตรอนอิสระ คือ ไนโตรเจน 2 อะตอม และสอดคล้องกับข้อมูลของบริษัทผู้ผลิตที่ระบุว่า Dowex M4195 สามารถดูดซับทองแดงได้ดีในสภาวะที่เป็นกรดที่ $\text{pH} < 2$ (Product Information, Dow Chemical Company: <http://www.lenntech.com/Data-sheets/Dowex-M-4195-L.pdf>)

Esma, Omar, and Amine (2014) อธิบายว่า Lewatit TP260 มีศักยภาพในการดูดซับต่ำ เนื่องจากการแข่งขันกันระหว่างไฮโดรเนียมไอออนและไอออนโลหะหนัก เนื่องจากมีไฮโดรเนียมไอออนจำนวนมาก ทำให้เรซินกลุ่ม methyl phosphonic acid มีศักยภาพต่ำในการดูดซับและค่า pK_a ของ phosphonic acid เท่ากับ 2 และ 5 ดังนั้น pH ที่เพิ่มขึ้น ทำให้มีฟิวเรซินแสดงประจุลบมากขึ้น และมีศักยภาพในการดูดซับมากขึ้น นอกจากนี้ Deepatana & Valix (2006) ได้ใช้เรซินที่มีหมู่ฟังก์ชัน amino phosphonate ดูดซับโลหะหนักจากสารละลายและสารละลายของสาร ประกอบเชิงซ้อน พบว่า ผลของการเบียดแย่ง (crowding effect) เนื่องจากโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีหมู่อะตอมสามารถเบียดแย่งกันเข้าเกาะกับหมู่ฟังก์ชันของเรซินหรือเกิดหมู่เกาะ เกิดการกีดขวางโมเลกุล (steric hindrance) ส่วนในระบบการดูดซับสารประกอบเชิงซ้อนในสภาวะที่เป็นกรด จะทำให้ศักยภาพการดูดซับต่ำกว่าการดูดซับโลหะหนักจากสารละลายสังเคราะห์ Kolodynska et al (2008) อธิบายว่า pH มีผลต่อโครงสร้างของเรซินหมู่ฟังก์ชัน amino methylphosphonate ที่มีลักษณะเป็น tridentate ligand และมีตำแหน่งดูดจับ 2 ตำแหน่ง คือ ตำแหน่งจับที่ phosphonic acid group และตำแหน่งจับที่ nitrogen atom และอธิบายได้ว่า functional group และชนิดของ matrix (skeleton) ในการกีดกันหมู่ฟังก์ชัน มีผลต่อศักยภาพในการดูดซับของเรซิน ผลการทดสอบการดูดซับสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซีเตรทในการศึกษานี้ สรุปได้ว่าเรซิน Dowex M4195 มีประสิทธิภาพการดูดซับมากกว่าเรซิน Lewatit TP 260 และเรซิน Chelex 100 เนื่องจาก Dowex M4195 มีคุณสมบัติเฉพาะและมีศักยภาพในการดูดซับทองแดงได้ดีในสารละลายที่เป็นกรด (pH ต่ำ) ดังนั้นจึงดูดซับสารประกอบทองแดงจากสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซีเตรทได้ดี

4. การทดสอบประสิทธิภาพในการคายซับ

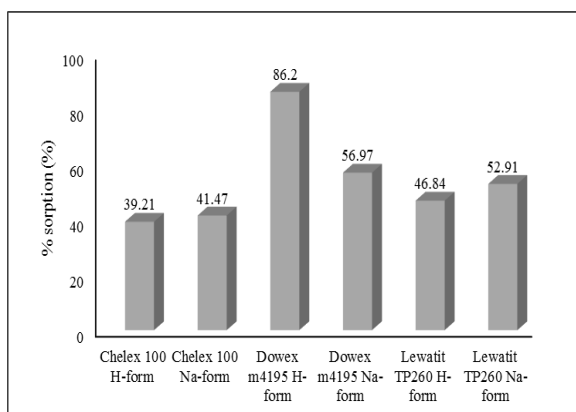
จากการทดสอบการคายซับด้วยสารละลายกรดซัลฟูริก (H_2SO_4) สารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl) และสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) ความเข้มข้น 0.5, 1 และ 2 โมลาร์ พบว่าสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 2 โมลาร์ และ 1 โมลาร์ สามารถคายซับทองแดงจากเรซิน Chelex 100 H-form ได้ใกล้เคียงกันมีค่าประสิทธิภาพการคายซับ 43.51 และ 43.49 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ และสารละลายกรดซัลฟูริก 2 โมลาร์ สามารถคายซับทองแดงจากเรซิน Chelex 100 H-form มีค่าประสิทธิภาพการคายซับ 39.87 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่สารละลาย

แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ สามารถคายซับทองแดงจากเรซิน Chelex 100 ได้น้อยมาก (น้อยกว่า 1 เปอร์เซ็นต์) รายละเอียดดังภาพที่ 4-7

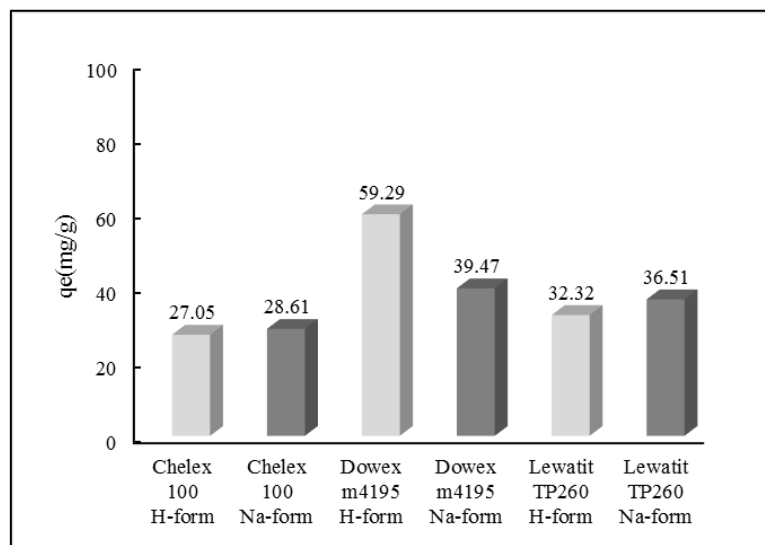
จากภาพที่ 4-8 สารละลายกรดซัลฟูริก 2 โมลาร์ สามารถคายซับทองแดงจากเรซิน Dowex M4195 H-form มากที่สุด ประสิทธิภาพการคายซับมีค่า 52.55 เปอร์เซ็นต์ รองลงมาคือ การคายซับทองแดงจากเรซิน Dowex M4195 Na-form ด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 2 โมลาร์ ประสิทธิภาพการคายซับมีค่า 24.59 เปอร์เซ็นต์ และคายซับทองแดงจากเรซิน Dowex M4195 H-form ด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ประสิทธิภาพการคายซับมีค่า 22.64 เปอร์เซ็นต์ สารละลายกรดไฮโดรคลอริกมีประสิทธิภาพในการคายซับทองแดงจากเรซิน Dowex M4195 ในระดับต่ำ ซึ่งผลการทดสอบการคายซับสอดคล้องกับการศึกษาของ Franz (2008)

สารละลายกรดไฮโดรคลอริก 2 โมลาร์ สามารถคายซับทองแดงจากเรซิน Lewatit TP 260 Na-form มากที่สุด มีค่าประสิทธิภาพการคายซับเท่ากับ 49.98 เปอร์เซ็นต์ รองลงมาคือ สารละลายกรดซัลฟูริก 2 โมลาร์ มีค่าประสิทธิภาพการคายซับเท่ากับ 44.81 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่การคายซับทองแดงจากเรซิน Lewatit TP 260 H-form ด้วยสารละลายกรดซัลฟูริก 2 โมลาร์ สามารถคายซับทองแดงได้ 41.92 เปอร์เซ็นต์ เช่นเดียวกับเรซิน Chelex 100 ส่วนสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์สามารถคายซับทองแดงจากเรซิน Lewatit TP 260 น้อยมาก (น้อยกว่า 1 เปอร์เซ็นต์) รายละเอียดแสดงในภาพที่ 4-9

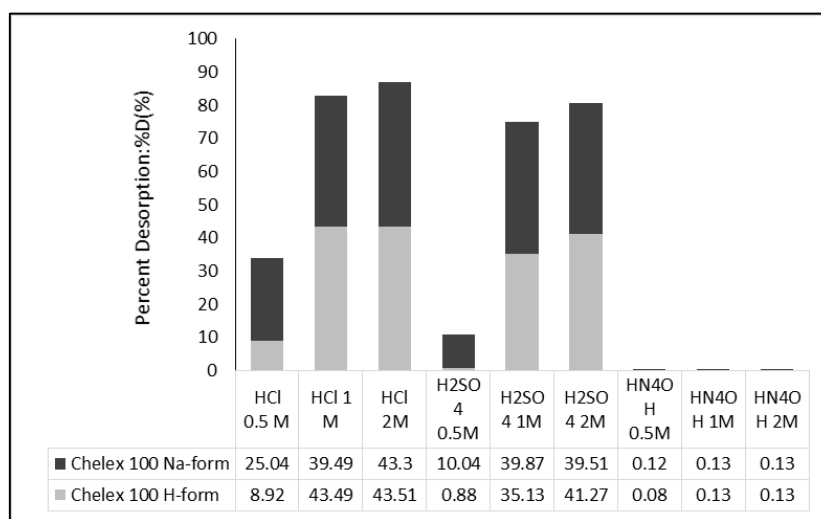
จากผลการทดสอบการคายซับสามารถสรุปได้ว่า ศักยภาพการคายซับทองแดงเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดที่ใช้ในการคายซับทองแดงจากเรซิน ซึ่งสอดคล้องกับรายงานของ Plamen Georgiev, Stoyan Groudev, Irena Spasova, Marina Nicolova & Karamfilov, (2014) โดย H^+ จะทำให้ทองแดงหลุดออกจากผิวและตำแหน่งที่จับบนเรซิน และ H^+ จะเข้าไปจับกับผิวของเรซินแทน



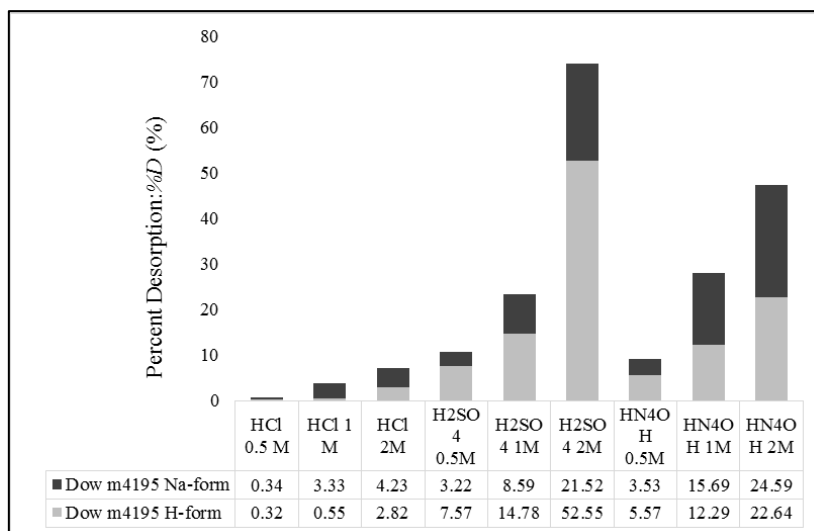
ภาพที่ 4-5 ประสิทธิภาพการดูดซับทองแดงจากสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซีเตรทของเรซิน



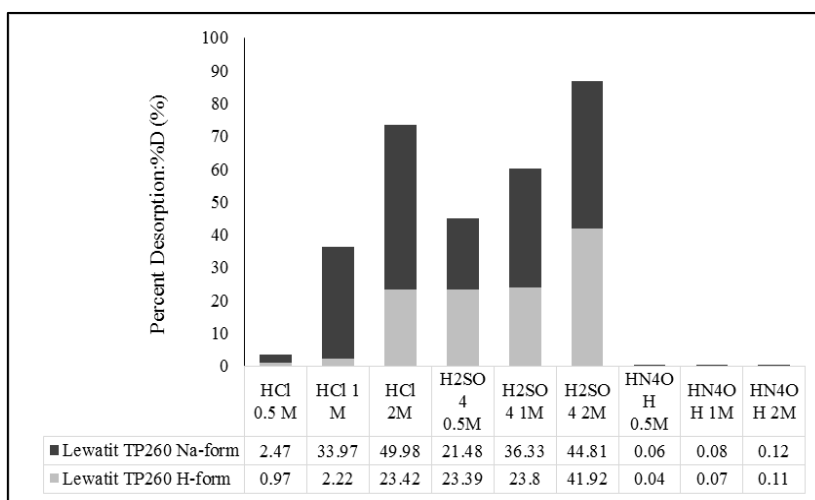
ภาพที่ 4-6 ศักยภาพในการดูดซับสารประกอบทองแดงจากสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซีเตรทของเรซิน



ภาพที่ 4-7 ประสิทธิภาพการคายซับทองแดงจาก Chelex 100 (%D) ด้วยกรดซัลฟูริก กรดไฮโดรคลอริก และแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.5, 1 และ 2 โมลาร์



ภาพที่ 4-8 ประสิทธิภาพการคายซับทองแดงจาก Dowex m4195 (%D) ด้วยกรดซัลฟูริก กรดไฮโดรคลอริก และแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.5, 1 และ 2 โมลาร์



ภาพที่ 4-9 ประสิทธิภาพการคายซับทองแดงจาก Lewatit TP 260 (%D) ด้วยกรดซัลฟูริก กรดไฮโดรคลอริก และแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.5, 1 และ 2 โมลาร์

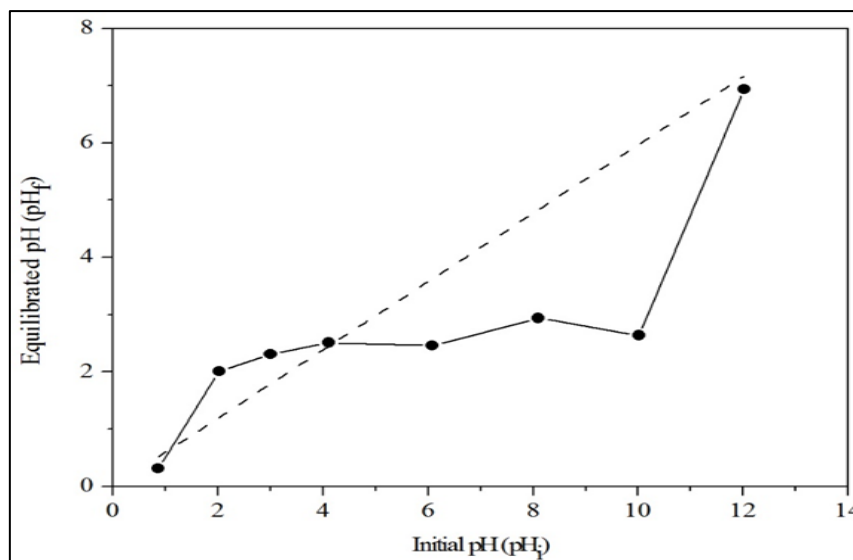
5. บทสรุป

เรซินที่มีหมู่ฟังก์ชัน Bispicolamine Dowex M4195 H-form มีศักยภาพในการดูดซับทองแดงจากสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซีเตรตมากที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับเรซิน Dowex M4195 Na-form และเรซิน Chelex 100 และเรซิน Lewatit TP 260 H-form และ Na-form เนื่องจาก

ในระบบการทดสอบที่ดูดซับในการศึกษานี้เป็นกรดมีค่า pH 1.5-2.5 เรซินที่มีหมู่ฟังก์ชัน iminodiacetic acid และ methyl phosphonic มีประสิทธิภาพในการดูดซับต่ำ เมื่อสารละลายเป็นกรด ซึ่งสามารถอธิบายด้วยค่า pH ของสารละลายสารประกอบเชิงซ้อน และค่า pH ที่ทำให้ Point of zero charge; pHpzc เท่ากับศูนย์

ตามกฎของค่า pH ที่ทำให้ pHpzc เท่ากับศูนย์ จะไม่มีแรงดึงดูดระหว่างผิวของเรซิน และสารประกอบทองแดงซีเตรท และที่ pH มีค่าน้อยกว่า หรือที่ pH มีค่ามากกว่าค่า pHpzc จะเกิดแรงดึงดูดระหว่างผิวของเรซินกับสารประกอบทองแดงซีเตรท โดยปกติไอออนบวกจะดึงดูดกับตัวดูดซับที่ผิวแสดงประจุลบ ในทางตรงกันข้ามไอออนลบจะดึงดูดกับตัวดูดซับที่ผิวแสดงประจุบวก ด้วยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต (electrostatic interaction) (Dahri, Kooh, & Lim, 2015) ดังนั้นที่ค่า pH < pHpzc ผิวของตัวดูดซับจะแสดงประจุบวกเกิดแรงผลักรับประจุบวกของไอออนบวก และอาจมีการแข่งขันกันระหว่างไฮโดรเจนไอออน (H+) และไอออนบวก จึงทำให้ความว่องไวในการดูดซับกับไอออนบวกได้น้อย และที่ค่า pH > pHpzc ผิวของของตัวดูดซับจะแสดงประจุลบมากขึ้น และมีพื้นที่ว่างที่หมู่ฟังก์ชัน ทำให้เกิดแรงดึงดูดไฟฟ้าสถิตระหว่างผิวตัวดูดซับหรือผิวของเรซินมากขึ้น (Hu et al, 2014; El-Sayed, dessouki, & Ibrahiem, 2011)

เมื่อพิจารณาค่า pH ของระบบกับ ค่า pHpzc พบว่า ค่า pH ของระบบอยู่ระหว่าง 1.90-2.5 ซึ่งสูงกว่าค่า pHpzc ที่มีค่าประมาณ 1.3 (ภาพที่ 4-10) ดังนั้นเมื่อค่าพีค่า pH > pHpzc จะทำให้ผิวของเรซิน Dowex M4195 แสดงประจุลบทำให้เกิดการดูดซับมากขึ้นด้วยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต ประสิทธิภาพในการดูดซับทองแดงไอออน(II) จึงเพิ่มขึ้น นอกจากนี้พบว่าระบบทดสอบมีค่า pH เพิ่มขึ้น หรือมีความเป็นกรดมากขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากไฮโดรเจนไอออน (H+) จะทำปฏิกิริยากับไนเตรท (NO₃⁻) เกิดเป็นกรดไนตริก ทำให้ระบบการทดลองมีค่า pH ลดลง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Dahri et al. (2015); Hu et al. (2014)



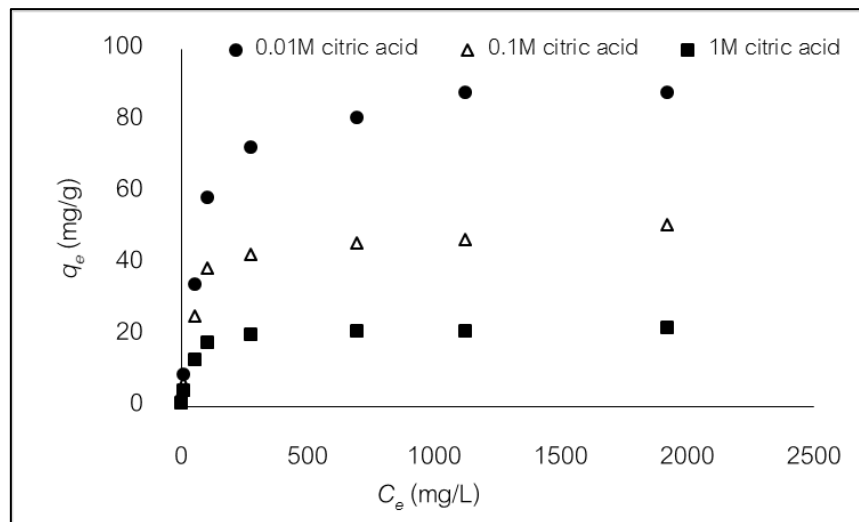
ภาพที่ 4-10 Point of zero charge (pH_{pzc}) ของ Dowex m4195 H-form

เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพการดูดซับและประสิทธิภาพการคายซับ จากการทดสอบ คีเลตติ้งเรซิน 3 ชนิด พบว่าเรซิน Dowex M4195 H- form เหมาะสมที่สุดในการนำมาใช้เพื่อนำ โลหะทองแดงที่สกัดได้ในกระบวนการสกัดทางชีวภาพกลับคืนมา

สมมูลการดูดซับและแบบจำลองสมมูลการดูดซับ

1. ไอโซเทอร์มการดูดซับ

การศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับโดยใช้ความเข้มข้นของทองแดงเริ่มต้น 20 มิลลิกรัมต่อลิตร ถึง 2800 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยค่าเข้มข้นพิจารณาจากปริมาณทองแดงที่สกัดได้จาก กระบวนการสกัดทางชีวภาพของ (Brandl et al., 2001) และความเข้มข้นของกรดซิตริกเท่ากับ 0.01 โมลาร์ 0.1 โมลาร์ และ 1 โมลาร์ (Hong & Valix, 2014) ใช้แบบจำลองการดูดซับของ Langmuir, Freundlich และ Redlich-Peterson เพื่อหาแบบจำลองการดูดซับที่เหมาะสมในการอธิบายกลไกการดูดซับ



ภาพที่ 4-11 ไอโซเทอร์มการดูดซับของสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงกับกรดซิตริก โดยใช้กรดซิตริกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ในการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อน

2. การวิเคราะห์แบบจำลองสมดุลการดูดซับ

เมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นทองแดงเริ่มต้นตั้งแต่ 20-2,800 มิลลิกรัมต่อลิตร และนำข้อมูลที่ได้ไปศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับ โดยหาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสารประกอบทองแดงที่ถูกดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักของเรซิน กับความเข้มข้นทองแดงที่เหลืออยู่ในสถานะสมดุล ณ อุณหภูมิคงที่ เพื่อหาแบบจำลองที่เหมาะสมและใช้อธิบายลักษณะการดูดซับ โดยใช้แบบจำลอง Langmuir (Langmuir, 1917; Ho et al, 2000; Ho et al, 2002; Lasheen et al, 2012) แบบจำลอง Freundlich (Freundlich, 1906; Boparai et al, 2011; Lasheen et al, 2012; Yantasee et al, 2004) และแบบจำลอง Redlich-Peterson (Redlich and Peterson, 1959; Liu et al, 2011; Pinto et al, 2011) ด้วยวิธี nonlinear regression methods ในการศึกษาสมดุลการดูดซับ

โดยทั่วไปการพิจารณาความถูกต้องหรือเหมาะสมของแบบจำลองในการดูดซับ จะพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) และพิจารณาค่า R^2 ที่มีความใกล้เคียงหนึ่งมากที่สุด อย่างไรก็ตามการพิจารณาความเหมาะสมด้วยค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ อาจทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนในการทดสอบแบบจำลอง ซึ่งสามารถแก้ไขได้ด้วยการนำ error function อื่น ๆ มาใช้ในการทดสอบสมดุลการดูดซับด้วยแบบจำลองสมดุลการดูดซับ (Rengaraj et al, 2007) ดังนั้นในการวิเคราะห์แบบจำลองสมดุลการดูดซับในการศึกษานี้ ใช้ค่า error function จำนวน 6 ฟังก์ชัน ได้แก่ 1) χ^2 ฟังก์ชัน 2) ฟังก์ชัน EABS 3) ฟังก์ชัน HYBRID 4) ฟังก์ชัน MPSD 5) ฟังก์ชัน RMSE และ 6) ฟังก์ชัน SSE โดยใช้โปรแกรม Microsoft Excel การ minimize ค่า error function ในการ

วิเคราะห์จะพิจารณาค่า error function ที่มีค่าน้อยที่สุด (Kumar et al, 2008; Liang et al, 2013; Wong et al, 2004; Hossain et al, 2013) จากนั้นทำการ summarize error function (SNE) และพิจารณาเลือกฟังก์ชันที่เหมาะสม โดยเลือกฟังก์ชันที่ค่า SNE น้อยที่สุด และพิจารณาพารามิเตอร์ของแต่ละสมการที่ได้จากฟังก์ชันที่มีค่า SNE น้อยที่สุด (Ho et al, 2002; Padmesh et al, 2006)

เมื่อวิเคราะห์สมการดูดซับ โดยใช้แบบจำลอง Langmuir แบบจำลอง Freundlich และแบบจำลอง Redlich-Peterson ด้วยวิธี nonlinear regression methods พบว่าค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ของการทดลอง มีความสอดคล้องกับแบบจำลอง Langmuir มากกว่าแบบจำลอง Freundlich และแบบจำลอง Redlich-Peterson โดยค่า R^2 เท่ากับ 1, 0.9961 และ 0.9941 ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์ β ของสมการซึ่งเท่ากับ 1 สามารถสรุปได้ว่าข้อมูลการทดลองสอดคล้องกับแบบจำลอง Langmuir โดยแบบจำลอง Langmuir อธิบายว่า สารที่ถูกดูดซับ จะถูกยึดไว้ที่ตำแหน่งใดตำแหน่งหนึ่งบนผิวตัวดูดซับเท่านั้น หมายความว่า การดูดซับมีความหนาเพียงชั้นเดียว และแต่ละตำแหน่งจะสามารถจับกับตัวถูกดูดซับได้เพียงตัวเดียวเท่านั้น นอกจากนี้ความแตกต่างระหว่างพลังงานการดูดซับจะไม่ขึ้นกับปริมาณของตัวถูกดูดซับที่ลงไปบนพื้นผิวตัวดูดซับก่อน (Ho, 2006) ค่าความสามารถในการดูดซับ แสดงในตารางที่ 4-2

เมื่อวิเคราะห์สมการดูดซับ โดยใช้แบบจำลอง Langmuir แบบจำลอง Freundlich และแบบจำลอง Redlich-Peterson ด้วยวิธี nonlinear regression methods ด้วยการ minimize error function ด้วยฟังก์ชัน Solver ในโปรแกรม Microsoft Excel และ sum normalize error function (SNE) พบว่าค่า SNE มีค่าแตกต่างกัน ตารางที่ 4-3 ถึง 4-5 แสดงค่าพารามิเตอร์และค่า SNE ของแบบจำลอง Langmuir มากกว่าแบบจำลอง Freundlich และแบบจำลอง Redlich-Peterson

ตารางที่ 4-2 พารามิเตอร์ของไอโซเทอมการดูดซับสารประกอบทองแดงบนเรซิน Dowex m4195

H-form

Model	Parameter	0.01 M	0.1 M	1 M
Nonlinear Langmuir	q_m (mg/g)	88.75	54.81	24.74
	b	0.0161	0.0052	0.0045
	R^2	1	1	1
Nonlinear	K_F	14.6842	10.8415	5.968
Freundlich	n	3.9988	4.6841	5.3780
	R^2	0.9377	0.9647	0.9961

ตารางที่ 4-2 (ต่อ)

Model	Parameter	0.01 M	0.1 M	1 M
Nonlinear	K_{RP}	1.2136	0.3453	0.1192
Redlich Peterson	a_{RP}	0.0131	0.0065	0.0049
	β	1	1	1
	R^2	0.9921	0.9901	0.9942

ตารางที่ 4-3 แสดงผลการวิเคราะห์สมดุลการดูดซับสารประกอบทองแดงจากสารละลาย สารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซีเตรทที่เตรียมจากกรดซิตริก 0.01 โมลาร์ เมื่อพิจารณาค่า error function แต่ละค่า พบว่าสมการ Redlich-Peterson ให้ค่าต่ำสุด เมื่อพิจารณา error function แต่ละฟังก์ชัน และค่าที่ได้จากการ minimized RMSE มีค่าน้อยที่สุด ($4.60E-08$) และค่า SNE ที่ได้จากสมการ Redlich-Peterson มีค่าน้อยที่สุด (3.02) ดังนั้น แบบจำลอง Redlich-Peterson สอดคล้องกับสมดุลการดูดซับมากที่สุด โดยค่า β ของแบบจำลอง Redlich-Peterson เข้าใกล้ 1 และค่าความสามารถในการดูดซับ (q_m) เท่ากับ 88.75 มิลลิกรัมต่อกรัม-เรซิน ค่า b เท่ากับ 0.0161

ตารางที่ 4-4 แสดงผลการวิเคราะห์สมดุลการดูดซับทองแดงจากสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซีเตรทที่เตรียมจากกรดซิตริก 0.1 โมลาร์ ผลการทดสอบเหมือนกับกรณีการดูดซับทองแดงจากตัวอย่างที่เตรียมด้วยกรดซิตริก 0.01 โมลาร์ แบบจำลอง Redlich-Peterson ให้ค่าต่ำสุดเมื่อพิจารณา error function แต่ละฟังก์ชัน โดยค่าของ RMSE น้อยที่สุด ($7.78E-06$) และแบบจำลอง Redlich-Peterson ให้ค่า SNE น้อยที่สุด (1.21) ดังนั้นแบบจำลอง Redlich-Peterson สอดคล้องกับสมดุลการดูดซับมากที่สุด โดยค่า β ของแบบจำลอง Redlich-Peterson เข้าใกล้ 1 และเมื่อพิจารณาความสามารถการดูดซับ (q_m) เท่ากับ 55.17 มิลลิกรัมต่อกรัม-เรซิน b เท่ากับ 0.0054

ผลการวิเคราะห์สมดุลการดูดซับทองแดงจากสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซีเตรทที่เตรียมจากกรดซิตริก 1 โมลาร์ แสดงในตารางที่ 4-5 พบว่าแบบจำลอง Redlich-Peterson ให้ค่าต่ำสุดเมื่อพิจารณา error function แต่ละฟังก์ชัน โดยค่าของ RMSE น้อยที่สุด ($5.36E-08$) และค่า SNE ของแบบจำลอง Redlich-Peterson น้อยที่สุด (0.98) ดังนั้น แบบจำลอง Redlich-Peterson สอดคล้องกับสมดุลการดูดซับมากที่สุด ค่า β ของแบบจำลอง Redlich-Peterson เข้าใกล้ 1 และค่าศักยภาพในการดูดซับ (q_m) เท่ากับ 24.78 มิลลิกรัมต่อกรัม-เรซิน ค่า b เท่ากับ 0.0045

ผลการศึกษาสอดคล้องกับรายงานของ Mrhar และคณะ (2015) ในการดูดซับเมทธิลินบลูด้วย Natural Illitic clay ที่ minimize error function ในการทดสอบสมมูลของการดูดซับด้วยวิธี nonlinear regression พบว่าสมมูลการดูดซับสอดคล้องกับแบบจำลอง Redlich-Peterson และ Ho et al. (2010) รายงานว่าแบบจำลอง Redlich-Peterson เป็นแบบจำลองที่อธิบายสมมูลการดูดซับเมทธิลินบลูด้วย reticulate Bulent Armagan และ Fatih Toprak รายงานผลการวิเคราะห์สมมูลการดูดซับสี Azo ด้วย Pistachio Nut Shells และอธิบายว่าแบบจำลอง Redlich-Peterson สอดคล้องกับผลการทดลอง และค่า β เข้าใกล้ 1 ดังนั้น สามารถอธิบายได้ด้วยแบบจำลอง Redlich-Peterson ที่ค่อนข้างไปทางแบบจำลอง Langmuir (Armagan & Toprak, 2013)

ภาพที่ 4-12-4-14 แสดงให้เห็นว่าแบบจำลอง Redlich-Peterson อธิบายสมมูลการดูดซับทองแดงจากสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซีเตรทได้ดีกว่าแบบจำลอง Langmuir และแบบจำลอง Freundlich เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับทองแดงจากตัวอย่างที่เตรียมจากกรดซิตริก 0.01, 0.1 และ 1 โมลาร์ ตามลำดับ พบว่าศักยภาพในการดูดซับทองแดงจากสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซีเตรทบนเรซิน Dowex M4195 ลดลงเมื่อค่า pH ของสารละลายลดลงหรือมีความเป็นกรดมากขึ้น สามารถสรุปได้ว่าความสามารถในการดูดซับขึ้นกับค่า pH ของสารละลายในระบบ และศักยภาพในการดูดซับเพิ่มขึ้นเมื่อค่า pH เพิ่มขึ้น และพบว่าค่า b ลดลง เมื่อค่า pH ของสารละลายลดลงหรือสารละลายมีความเป็นกรดมากขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องจากความแรงของการดูดซับระหว่างทองแดงไอออน(II) และสารประกอบทองแดงกับเรซินลดลง เนื่องจากมีการแย่งจับกับไฮโดรเจนไอออน เกิดการเบียดแย่งหรือหมู่เกาะเกาะ เกิดการกีดขวางโมเลกุลเมื่อสารละลายมีสถานะความเป็นกรดมากขึ้น

ตารางที่ 4-3 พารามิเตอร์ของแบบจำลอง nonlinear isotherm ค่า error function และ SNE ของแบบจำลองสมดุลการดูดซับ (ตัวอย่างเตรียมจากกรดซัลฟูริก 0.01 โมลาร์)

Nonlinear Langmuir Isotherm model						
Parameter	χ^2	EABS	HYBRID	MPSD	RMSE	SSE
q_m	89.84	91.53	93.61	88.84	88.75	92.39
b	0.0161	0.0135	0.0119	0.0161	0.0161	0.0131
χ^2	10.74	11.42	12.69	10.80	10.81	11.57
EABS	21.94	18.89	19.22	23.07	23.23	18.98
HYBRID	84.28	54.17	48.40	81.72	80.95	52.38
MPSD	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
RMSE	0.77	0.18	0.41	0.09	6.12E-06	0.06
SSE	98.59	68.42	75.23	101.80	101.87	66.95
SNE	5.76	4.27	4.68	4.93	4.81	4.08
Nonlinear Freundlich Isotherm model						
Parameter	χ^2	EABS	HYBRID	MPSD	RMSE	SSE
K_F	14.68	11.67	7.65	7.65	11.25	14.68
n	3.9988	3.4895	2.8870	2.8870	3.4350	3.9988
χ^2	16.51	14.58	19.56	19.56	14.64	16.51
EABS	59.47	56.02	62.74	62.74	56.56	59.47
HYBRID	824.37	479.23	305.83	305.83	445.47	824.37
MPSD	287.12	218.91	174.88	174.88	211.06	287.12
RMSE	1.10	0.54	2.62	2.62	6.02E-07	1.10
SSE	535.38	606.28	927.11	927.11	618.88	535.38
SNE	4.79	3.84	4.98	4.98	3.59	4.79

ตารางที่ 4-3 (ต่อ)

Nonlinear Redlich Peterson Isotherm model						
Parameter	χ^2	EABS	HYBRID	MPSD	RMSE	SSE
K_{RP}	1.9243	1.2136	1.1122	1.2136	1.9739	1.9825
α_{RP}	0.0405	0.0131	0.0119	0.0131	0.0397	0.0403
β	0.9090	1	1	1	0.9186	0.9170
χ^2	9.81	11.57	12.69	11.57	9.96	9.95
EABS	30.03	18.98	19.22	18.98	31.36	31.56
HYBRID	151.31	62.85	58.07	62.85	164.42	165.10
MPSD	559.19	365.91	387.91	365.91	573.83	575.78
RMSE	0.70	0.06	0.42	0.06	4.60E-08	9.85E-11
SSE	156.35	66.95	75.24	66.95	164.64	165.76
SNE	5.56	3.02	3.68	3.02	4.76	4.78

ตารางที่ 4-4 พารามิเตอร์ของแบบจำลอง nonlinear isotherm ค่า error function และ SNE ของแบบจำลองสมดุลการดูดซับ (ตัวอย่างเตรียมจากกรดซัลฟูริก 0.1 โมลาร์)

Nonlinear Langmuir Isotherm model						
Parameter	χ^2	EABS	HYBRID	MPSD	RMSE	SSE
q_m	54.94	54.67	55.19	54.94	55.17	53.47
b	0.0056	0.0058	0.0053	0.0056	0.0054	0.0065
χ^2	1.15	1.17	1.18	1.15	1.16	1.35
EABS	11.11	10.47	11.92	11.10	11.65	11.31
HYBRID	20.43	21.75	19.78	20.46	19.96	28.07
MPSD	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
RMSE	0.08	0.23	0.17	0.09	2.78E-05	0.30
SSE	29.92	27.82	33.67	29.85	31.83	25.10
SNE	4.67	5.11	5.15	4.69	4.49	5.69

ตารางที่ 4-4 (ต่อ)

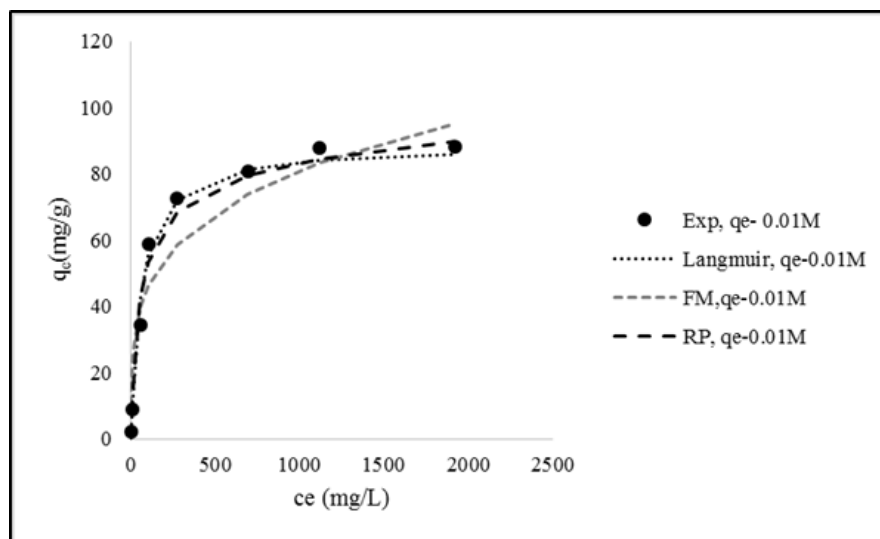
Nonlinear Freundlich Isotherm model						
Parameter	χ^2	EABS	HYBRID	MPSD	RMSE	SSE
K_F	10.84	8.13	5.52	5.52	9.41	10.84
n	4.6841	3.9842	3.1849	3.1849	4.2617	4.6841
χ^2	11.01	11.14	14.54	14.54	10.23	11.01
EABS	32.32	29.71	40.16	40.16	31.54	32.32
HYBRID	629.17	326.41	215.54	215.54	437.89	629.17
MPSD	250.83	180.67	146.81	146.81	209.26	250.83
RMSE	0.65	1.75	1.85	1.85	1.23E-05	0.65
SSE	192.76	240.95	372.03	372.03	203.03	192.76
SNE	4.43	4.34	4.93	4.93	3.56	4.43
Nonlinear Redlich Peterson Isotherm model						
Parameter	χ^2	EABS	HYBRID	MPSD	RMSE	SSE
K_{RP}	0.3072	0.3452	0.2943	0.3453	0.3418	0.3453
α_{RP}	0.0056	0.0065	0.0053	0.0065	0.0065	0.0065
β	1	0.9980	1	1	0.9996	1
χ^2	1.15	1.38	1.18	1.35	1.34	1.35
EABS	11.11	11.24	11.92	11.31	11.24	11.31
MPSD	244.62	231.82	259.51	224.05	227.24	224.05
HYBRID	24.51	34.53	23.74	33.68	32.53	33.69
RMSE	0.08	0.68	0.17	0.30	7.78E-06	0.30
SSE	29.92	26.87	33.67	25.10	25.82	25.10
SNE	1.31	2.22	1.51	1.63	1.21	1.63

ตารางที่ 4-5 พารามิเตอร์ของแบบจำลอง nonlinear isotherm ค่า error function และ SNE ของแบบจำลองสมดุลการดูดซับ (ตัวอย่างเตรียมจากกรดซิตริก 1 โมลาร์)

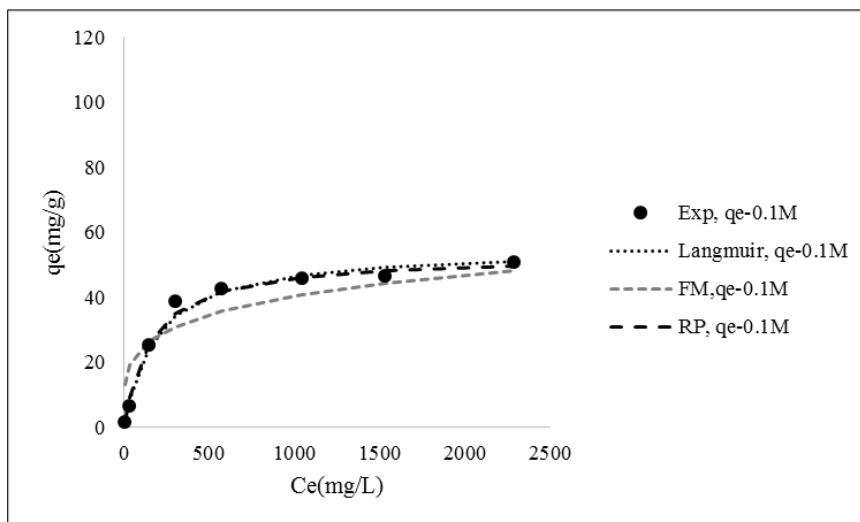
Nonlinear Langmuir Isotherm model						
Parameter	χ^2	EABS	HYBRID	MPSD	RMSE	SSE
q_m	24.77	24.37	24.74	24.76	24.76	24.37
b	0.0045	0.0044	0.0045	0.0045	0.0045	0.0049
χ^2	0.17	0.22	0.17	0.17	0.17	0.20
EABS	3.97	3.81	3.91	3.98	3.94	4.07
HYBRID	2.85	3.38	2.84	2.85	2.84	3.48
MPSD	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
RMSE	0.01	0.31	0.02	0.02	7.16E-07	0.06
SSE	3.05	3.82	3.08	3.04	3.06	2.76
SNE	4.43	5.91	4.47	4.45	4.39	4.87
Nonlinear Freundlich Isotherm model						
Parameter	χ^2	EABS	HYBRID	MPSD	RMSE	SSE
K_F	5.99	5.52	3.37	3.37	5.01	5.99
n	5.3781	5.1687	3.6747	3.6747	4.6696	5.3781
χ^2	4.81	4.84	6.52	6.52	4.46	4.81
EABS	14.77	14.02	19.89	19.89	14.60	14.77
HYBRID	255.46	211.25	103.73	103.73	163.46	255.46
MPSD	159.83	145.34	101.85	101.85	127.85	159.83
RMSE	0.26	0.39	0.89	0.89	6.98E-08	0.26
SSE	42.46	45.20	78.04	78.04	47.09	42.46
SNE	4.32	4.20	5.04	5.04	3.46	4.32

ตารางที่ 4-5 (ต่อ)

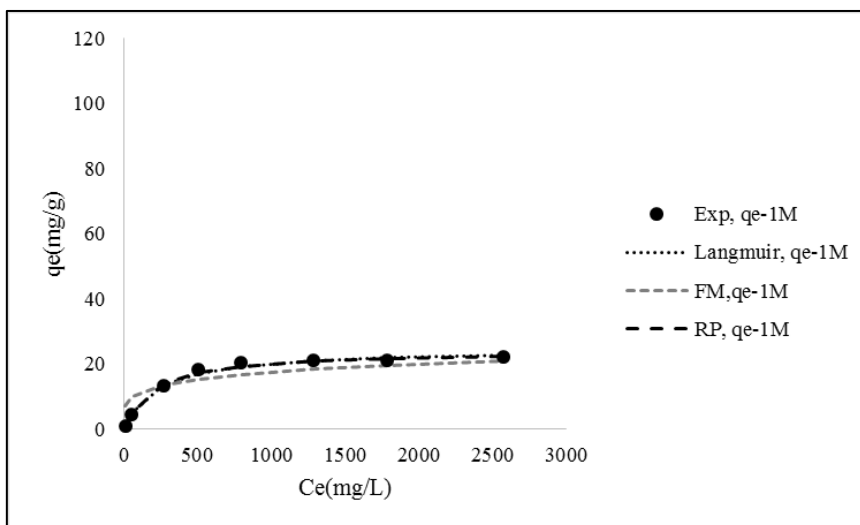
Nonlinear Redlich Peterson Isotherm model						
Parameter	χ^2	EABS	HYBRID	MPSD	RMSE	SSE
K_R	0.1192	0.1177	0.1106	0.1192	0.1187	0.1192
a_R	0.0049	0.0049	0.0045	0.0049	0.0049	0.0049
g	1	1	1	1	0.9999	1
χ^2	0.17	0.23	0.17	0.20	0.20	0.20
EABS	3.97	3.97	3.91	4.07	4.05	4.07
HYBRID	3.41	4.54	3.40	4.18	4.11	4.18
MPSD	78.16	83.06	78.52	74.27	74.73	74.27
RMSE	0.01	0.23	0.02	0.06	5.35E-08	0.06
SSE	3.05	3.45	3.08	2.76	2.79	2.76
SNE	0.97	1.39	0.98	1.07	0.98	1.07



ภาพที่ 4-12 Nonlinear isotherm minimize RMSE ในการดูดซับสารประกอบทองแดงจากสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซีเตรทที่เตรียมจากกรดซิตริก 0.01 โมลาร์



ภาพที่ 4-13 Nonlinear isotherm minimize RMSE ในการดูดซับสารประกอบทองแดงจากสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซีเตรทที่เตรียมจากกรดซิตริก 0.1 โมลาร์



ภาพที่ 4-14 Nonlinear isotherm minimize RMSE ในการดูดซับสารประกอบทองแดงจากสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซีเตรทที่เตรียมจากกรดซิตริก 1 โมลาร์

3. บทสรุป

จากการทดสอบแบบจำลองสมมูลการดูดซับด้วยแบบจำลอง 3 แบบจำลองด้วยวิธี non linear regression โดยการ minimize error function ด้วย Microsoft Excel solver พบว่าค่า RMSE ของแต่ละแบบจำลองมีค่าต่ำสุดเมื่อพิจารณาในแต่ละฟังก์ชัน และแบบจำลอง Redlich-Peterson มีความเหมาะสมมากที่สุดในการทดสอบแบบจำลองสมมูลการดูดซับ

กรณีที่สมมูลการดูดซับสอดคล้องกับแบบจำลอง Redlich-Peterson อธิบายว่าการดูดซับสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซีเตรทเป็นแบบการผสมผสานระหว่าง monolayer และ multilayer การดูดซับแบบ monolayer มีสมมุติฐานว่า โมเลกุลของตัวถูกดูดซับถูกดูดซับบนผิวตัวดูดซับในตำแหน่งที่แน่นอน แต่ละโมเลกุลของตัวถูกดูดซับ ถูกดูดซับบนผิวตัวดูดซับแบบชั้นเดียว แต่ละพื้นผิวของตัวดูดซับมีลักษณะแบบเดียวกัน ตัวดูดซับมีพลังงานในการดูดซับเหมือนกัน และโมเลกุลของตัวดูดซับไม่สามารถเกิดข้ามพื้นผิวหรือไม่สามารถดูดซับโมเลกุลที่อยู่ติดกันได้ แรงดึงดูดเป็นแรงอย่างอ่อน (Ho, 2006) การดูดซับแบบ multilayer มีสมมุติฐานการดูดซับว่าพื้นผิวของตัวดูดซับไม่เป็นเนื้อเดียวกันตลอดหรือพื้นผิวตัวดูดซับมีลักษณะขรุขระ (Saadi, Saadi, Fazaeli, & Fard, 2015)

จากระบบการทดสอบมีค่า pH ในช่วง 1.9-2.5 สปีชีส์ของสารประกอบทองแดงซีเตรทอยู่ในรูป ทองแดงไอออน(II) (Cu^{2+}) มากที่สุด รองลงมาคือ สารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซีเตรท CuCitH^0 และพบ $\text{Cu}_2\text{CitH}^{-1}$ $\text{Cu}_2\text{Cit}_2^{-2}$ สปีชีส์ จำนวนน้อยมาก และในช่วง pH ของระบบทดลอง เรซิน Dowex M4195 H-form มีไนโตรเจนอิสระ 2 อะตอม ของ bipicolylamine group (pair-bearing nitrogen atom) (Chlupacova et al, 2016) ภาพที่ 4-15 และ 4-16 แสดงโครงสร้างของ Dowex M4195 จับกับทองแดงไอออน (II) และทองแดงซีเตรทสปีชีส์ ที่ $\text{pH} < 2$ และ $\text{pH} 2$

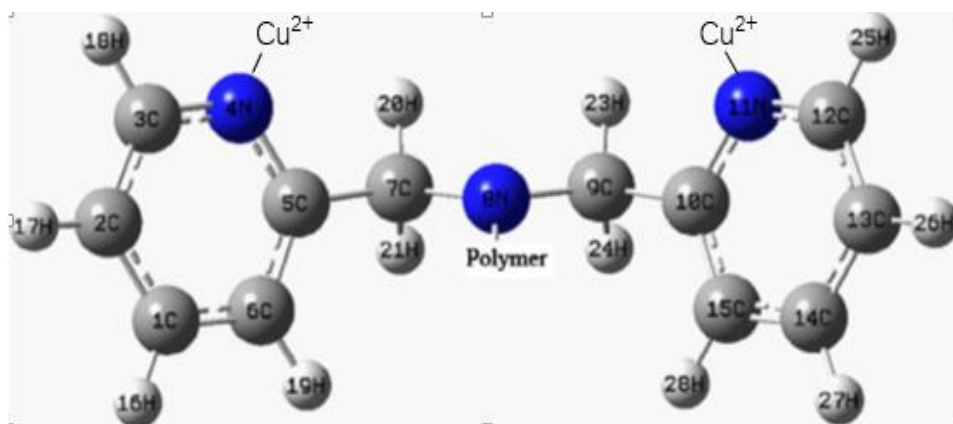
Machado and Bergman (2015) อธิบายว่า ตัวถูกดูดซับที่มีโมเลกุลใหญ่กว่าจะจับกับตัวดูดซับด้วยแรงทางกายภาพเป็นการดูดซับแบบหลายชั้น ในขณะที่โมเลกุลขนาดเล็กที่มีความว่องไวกว่าจะจับกับตำแหน่งจับของตัวดูดซับด้วยกระบวนการทางเคมีเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว จากผลการทดสอบ ในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับ pH เท่ากับ 2.5 และลดลงเรื่อยและเท่ากับ 1.90 ที่จุดสมดุล ในช่วงเริ่มต้นที่ pH เท่ากับ 2.5 สารละลายของสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซีเตรทประกอบด้วยทองแดงไอออน (II), Cu^{2+} และสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซีเตรทอยู่ในรูป CuHL^0 และพบทองแดงไอออน (Cu^{2+}) มากกว่าสารประกอบเชิงซ้อน CuHL^0 ดังนั้น ทองแดงไอออน(II) ที่มีปริมาณมากกว่า และว่องไวในการจับกับไนโตรเจน จะจับกับไนโตรเจนอะตอมของ Dowex M4195 H-form และเป็นการดูดซับบนผิวตัวดูดซับแบบชั้นเดียว

สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซีเตรท CuHL^0 $\text{Cu}_2\text{CitH}^{-1}$ $\text{Cu}_2\text{Cit}_2^{-2}$ ที่มีจำนวนน้อยกว่าทองแดงไอออน(I) จะจับกับไนโตรเจนอะตอมในลักษณะการดูดซับแบบหลายชั้น เนื่องจากโมเลกุลใหญ่กว่าทองแดงไอออน(II) Gao et al. (2013) อธิบายว่า สารประกอบเชิงซ้อนอาจจะแตกตัวเนื่องจาก H^+ จะช่วยแยกสารประกอบเชิงซ้อน Cu ที่แตกตัวออกมาจะจับกับไนโตรเจนอะตอม และ H^+ จะจับกับ CitH ที่แตกตัวออกจากสารประกอบเชิงซ้อน ที่ผิวของ Dowex M4195 H-form หรือที่ไนโตรเจนอะตอมที่ถูกโปรโตเนททำให้เกิดการดูดซับแบบ monolayer และ H^+ จะจับกับ NO_3^- กลายเป็นกรดไนตริก ทำให้ค่า pH ของระบบทดสอบลดลง

นอกจากนี้สามารถอธิบายได้ด้วยค่า pH_{pzc} ซึ่งค่า pH ของระบบมีค่ามากกว่าค่า pH_{pzc} โดยสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซีเตรทมีค่า pH เริ่มต้นที่ 2.4 เนื่องจากในการทดสอบไม่ได้ควบคุมค่า pH ระหว่างการดูดซับ ค่า pH จะลดลง หลังการดูดซับค่า pH เท่ากับ 1.9 เมื่อเปรียบเทียบกับค่า pH_{pzc} ซึ่งเท่ากับ 1.3 ดังนั้น ในระบบที่มีค่า $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$

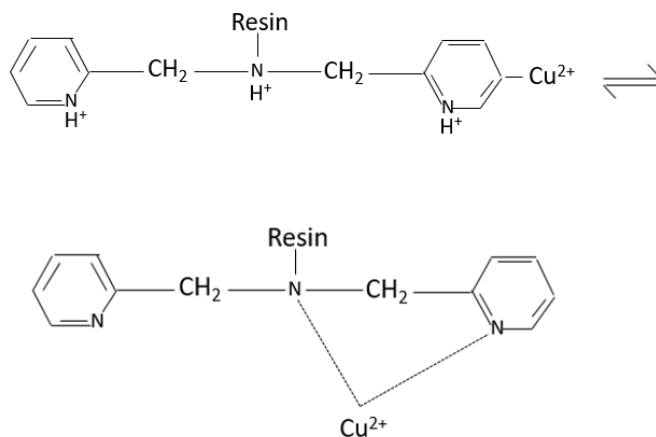
ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่า Dowex M4195 ดูดซับสารประกอบทองแดงที่มีหลายสปีชีส์ได้แตกต่างกัน ในช่วงเวลาของการดูดซับ โดยในช่วงเริ่มต้นค่า pH เท่ากับ 2.5 Dowex M4195

H-form สามารถดูดซับทองแดงไอออน (II) ในระบบได้มากกว่าและเร็วกว่า สปีชีส์ CuHL^0 $\text{Cu}_2\text{CitH}^{-1}$ $\text{Cu}_2\text{Cit}_2^{-2}$ และเมื่อค่า pH ของระบบทดสอบลดลงเรื่อย ๆ และค่า pH สุดท้ายของระบบเท่ากับ 1.9 ความสามารถในการดูดซับสปีชีส์สารประกอบทองแดงซีเตรทและทองแดงไอออน (II) จะลดลง และจำนวน CuHL^0 $\text{Cu}_2\text{CitH}^{-1}$ $\text{Cu}_2\text{Cit}_2^{-2}$ ที่อยู่ในระบบมีน้อยลงและถูกดูดซับได้น้อยกว่าซ้ำกว่า ดังนั้นการดูดซับสปีชีส์ และเป็นการดูดซับแบบหลายชั้น การดูดซับทองแดงไอออน (II) เป็นแบบชั้นเดียว (ภาพที่ 4-15-4-18)

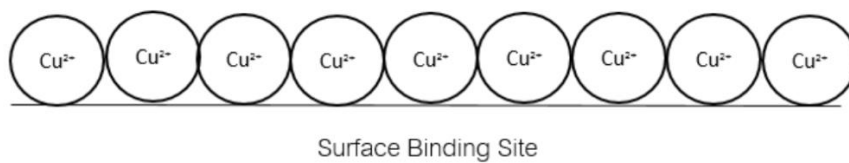


ภาพที่ 4-15 โครงสร้างของ Dowex m 4195 จับกับทองแดงไอออน(II) $\text{pH} < 2$ (ปรับปรุงจาก

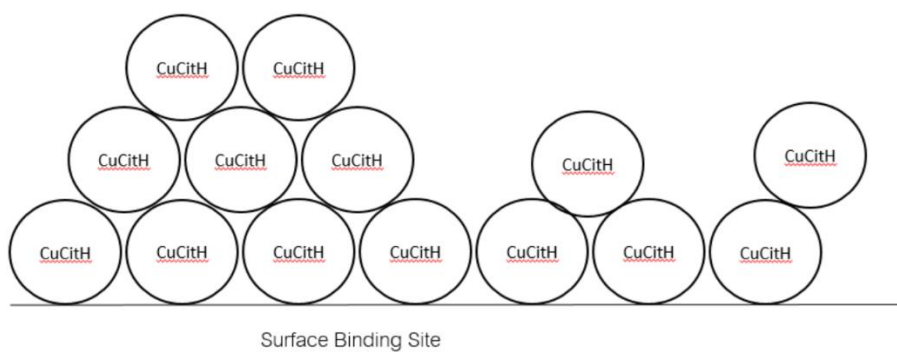
Gao et al., 2013)



ภาพที่ 4-16 Dowex M-4195 จับกับทองแดงไอออน(II) ที่ pH 2 (ปรับปรุงจาก Gao et al., 2013)



ภาพที่ 4-17 Dowex M4195 จับกับทองแดงไอออน(II) แบบชั้นเดียว ที่ pH 2



ภาพที่ 4-18 Dowex M4195 จับกับ Cu-citrate สปีชีส์ แบบหลายชั้น ที่ pH 2

การวิเคราะห์อุณหพลศาสตร์การดูดซับ

อุณหพลศาสตร์การดูดซับ เช่น Enthalpy Change (ΔH^0) Free Energy Change (ΔG^0) และ Entropy Change (ΔS^0) สามารถประมาณ โดยใช้ ค่าคงที่สมดุลการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของการดูดซับ

เมื่อนำผลการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิตั้งแต่ในช่วง 313-333 เคลวิน (K) ของการดูดซับมาพล็อตกราฟระหว่างค่า $\ln(K_d)$ กับ $1/T$ พบว่าค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (ΔH^0) มีค่าเป็นลบ (-15.98) แสดงว่าระบบเป็น exothermic ค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานกิบส์ (ΔG^0) เป็นลบ (-21.486 ถึง -21.837) แสดงว่าการดูดซับทองแดงจากสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซีเตรทสามารถเกิดเองได้ (spontaneous) ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (ΔS^0) เป็นบวก แสดงว่าค่าความเป็นอิสระที่บริเวณผิวรอยต่อของแข็งและของเหลวระหว่างการดูดซับเพิ่มขึ้น

จากงานวิจัยที่ผ่านมา Dermibas et al. (2008) อธิบายว่าค่าเอนโทรปี มีค่าบวกเนื่องจากมีความไม่เป็นระเบียบเพิ่มขึ้นในระบบระหว่างการดูดซับ เนื่องจากการทำปฏิกิริยาระหว่างกรดซีเตรทกับผิวหรือตำแหน่งจับของตัวดูดซับ Georgiov et al. (2014) อธิบายว่าค่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี แสดงว่าโครงสร้างภายในของซีโอไลต์ NaA เปลี่ยนแปลงระหว่างการดูดซับทองแดง และพบว่าค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานกิบส์เป็นลบมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น แสดงว่าระบบสามารถเกิดขึ้นได้เองและระบุว่าอุณหภูมิตั้งแต่เพิ่มขึ้นให้พลังงานมากขึ้นและปรับปรุงอัตราการดูดซับ Banerjee and Chattopadhyaya (2017) อธิบายว่า เนื่องจากอัตราส่วนของไอออนของตัวดูดซับบริเวณก่อนที่จะถึงผิวของตัวดูดซับมากกว่า ไอออนของตัวดูดซับที่บริเวณผิวของตัวดูดซับทำให้เกิดการกระจายตัวของแรงเพิ่มขึ้น (Banerjee & Chattopadhyaya, 2017) นอกจากนี้ Swalem et al. (2015) ทำการดูดซับทองแดงไอออน(II) ด้วย Amberlite IRC86 Ambejet 1500H และ Amberjet 1300H พบว่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีมีค่าเป็นบวกในการดูดซับทองแดงไอออน(II) เพราะความไม่เป็นระเบียบของระบบมากขึ้น เนื่องมาจากมีการปลดปล่อยโมเลกุลของน้ำเมื่อโลหะหนักดูดซับที่ผิวของตัวดูดซับและเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในของตัวดูดซับเนื่องจากการดูดซับโลหะหนัก

ตารางที่ 4-6 เทอร์โมไดนามิกส์การดูดซับ

Temperature (K)	ΔG	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol·k)
313	-21.486	-15.98	17.59
323	-21.661		
333	-21.837		

จลนพลศาสตร์การดูดซับและแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับ

ในการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับสารประกอบทองแดงจากสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซีเตรทแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ ศึกษาอิทธิพลของค่า pH ของสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซีเตรทต่อจลนพลศาสตร์การดูดซับ และศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อจลนพลศาสตร์การดูดซับ และศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นเริ่มต้นของทองแดงที่มีต่อจลนพลศาสตร์การดูดซับ โดยเปรียบเทียบกับสมการจลนพลศาสตร์ คือ 1) ทดสอบด้วยแบบจำลอง Pseudo-first order และแบบจำลอง Pseudo-second order ด้วยวิธี nonlinear regression และ 2) ทดสอบด้วยแบบจำลอง Intraparticle Diffusion เพื่ออธิบายการดูดซับที่มีขั้นตอนการแพร่ภายในรูพรุนเป็นขั้นตอนควบคุมอัตรา

1. การศึกษาอิทธิพลของค่า pH ต่อจลนพลศาสตร์การดูดซับ

การศึกษาอิทธิพลของ pH ต่อจลนพลศาสตร์การดูดซับ กระทำโดยการศึกษาการดูดซับที่เวลาในการดูดซับต่าง ๆ ในการดูดซับใช้สารละลายของสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซีเตรท ความเข้มข้น 690 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งเตรียมในกรดซิตริก 0.01, 0.1 และ 1 โมลาร์ แล้วเติมเรซิน Dowex M4195 H-form จำนวน 1 กรัม นำไปเขย่าที่ความเร็วรอบ 120 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลาต่าง ๆ ตั้งแต่ 30 นาที จนถึง 72 ชั่วโมง ซึ่งผลการศึกษาแสดงในภาพที่ 4-19

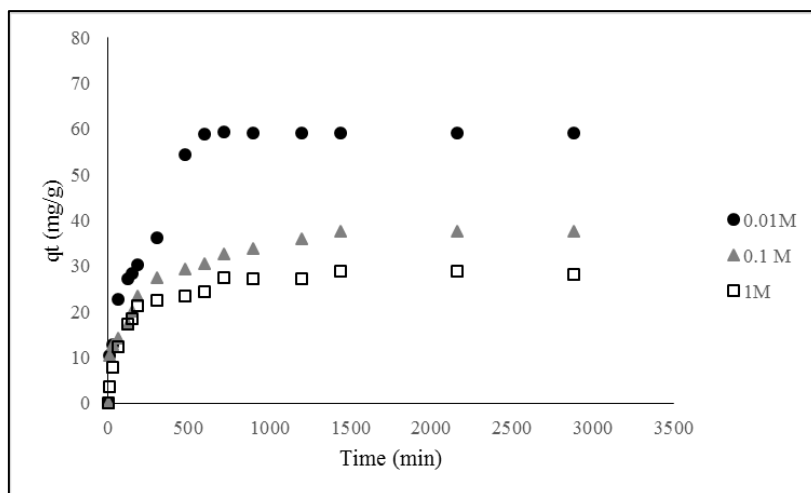
ภาพที่ 4-19 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดซับกับเวลาในการดูดซับ แสดงให้เห็นว่าเมื่อเวลาในการดูดซับผ่านไป 720 นาทีหรือ 12 ชั่วโมง ค่าการดูดซับทองแดงของเรซิน Dowex M4195 จากสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซีเตรทที่เตรียมจากรดซิตริก 0.01 โมลาร์ เริ่มเข้าสู่สภาวะสมดุล และเมื่อความเป็นกรดเพิ่มขึ้นอัตราเร็วของการดูดซับและค่าการดูดซับที่สมดุลจะลดลง โดยค่าการดูดซับทองแดงของเรซิน Dowex M4195 จากสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซีเตรทที่เตรียมจากรดซิตริก 0.1 และ 1 โมลาร์ เกิดขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป 24 ชั่วโมง ค่า pH สุดท้ายของตัวอย่างสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซีเตรทที่เตรียมจากรดซิตริก 0.01, 0.1 และ 1 โมลาร์ เท่ากับ 2.01, 1.87 และ 1.4 ตามลำดับ การเข้าสู่สมดุลช้ากว่าของ

ตัวอย่างสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซีเตรทที่เตรียมจากกรดซิตริก 0.1 และ 1 โมลาร์ แสดงให้เห็นว่ากระบวนการดูดซับขึ้นกับสถานะความเป็นกรดของสารละลายสารประกอบเชิงซ้อน หรือค่า pH Gao et al. (2013) รายงานผลการศึกษาคูคัพของแดงจากกรดซิตริกด้วย Dowex M4195 ว่า สมดุลการดูดซับสารละลายที่ pH 5 เร็วกว่าสมดุลการดูดซับที่ pH 2 โดยสมดุลการดูดซับที่ pH 5 เกิดขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป 5 ชั่วโมงและสมดุลการดูดซับที่ pH 2 เกิดขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป 24 ชั่วโมง ในขณะที่ งานวิจัยของ Diniz, Ciminelli, and Doyle (2005) อธิบายว่าที่ pH ต่ำ Dowex M4195 จะมี ไนโตรเจนจำนวน 3 อะตอมในหมู่ฟังก์ชัน ในขณะที่ค่า pH เป็นกลาง Dowex M4195 จะมี pyridyl nitrogens เพิ่มมากขึ้น ดังนั้นความสามารถในการดูดซับของเรซิน Dowex M4195 จึง น้อยและอัตราการดูดซับช้าที่ pH ต่ำ (pH 2) เมื่อเทียบกับการดูดซับที่ pH 5

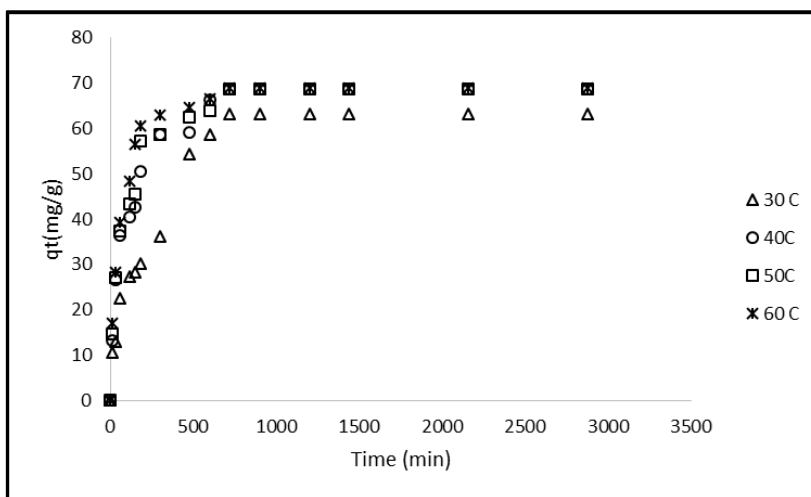
2. การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิต่อจลนพลศาสตร์การดูดซับ

การศึกษอิทธิพลของอุณหภูมิต่อการดูดซับ กระทำโดยการศึกษาการดูดซับที่เวลาในการดูดซับต่าง ๆ ในการดูดซับทองแดงจากตัวอย่างสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซีเตรทที่เตรียมจากกรดซิตริก 0.01 โมลาร์ เติมเรซิน Dowex M4195 จำนวน 1 กรัม และนำไปเขย่า 120 รอบ ต่อนาที ที่อุณหภูมิต่าง ๆ คือ 30, 40, 50 และ 60 องศาเซลเซียส เก็บตัวอย่างเป็นเวลาต่าง ๆ ตั้งแต่ 30 นาที จนถึง 72 ชั่วโมง ซึ่งผลการศึกษาแสดงในภาพที่ 4-20

จากภาพที่ 4-20 พบว่า สมดุลการดูดซับที่ อุณหภูมิ 30-60 องศาเซลเซียส เกิดขึ้นในเวลา 12 ชั่วโมง ความสามารถในการดูดซับในช่วงแรกจะเพิ่มขึ้นมาก ทั้งนี้เนื่องมาจากพื้นที่บริเวณผิวของ เรซินมีตำแหน่งที่ว่างมากและสามารถดูดซับทองแดงได้ในปริมาณมาก หลังจากนั้นอัตราการดูดซับจะลดลง เนื่องจากพื้นที่ผิวของเรซินและตำแหน่งที่ว่างของเรซินถูกปกคลุมด้วยทองแดง จนกระทั่งเข้าสู่สมดุลของการดูดซับเรซินจะไม่มีพื้นที่ผิวหรือตำแหน่งว่างสำหรับการดูดซับทองแดง นอกจากนี้ความสามารถในการดูดซับทองแดงที่เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ จาก 30 ถึง 50 องศาเซลเซียส อาจเกิดจากอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นทำให้ความหนืดของสารละลายลดลง โมเลกุลของตัวถูกดูดซับสามารถแพร่เข้าสู่ตำแหน่งดูดซับของเรซินได้เร็วขึ้น และการเพิ่มอุณหภูมิทำให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้นน้อยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 50 ถึง 60 องศาเซลเซียส อาจเกิดจากมีการคายซับเกิดขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิมิผลต่อแรงที่ตำแหน่งที่จับบนผิวของเรซินกับทองแดง สปีชีส์ (Tharanitharan, Rajeswari, Priya, Gayathri, & Prabha, 2012)



ภาพที่ 4-19 อิทธิพลของ pH (ความเข้มข้นของกรดซิตริก) ต่อค่าการดูดซับกับเวลาในการดูดซับ



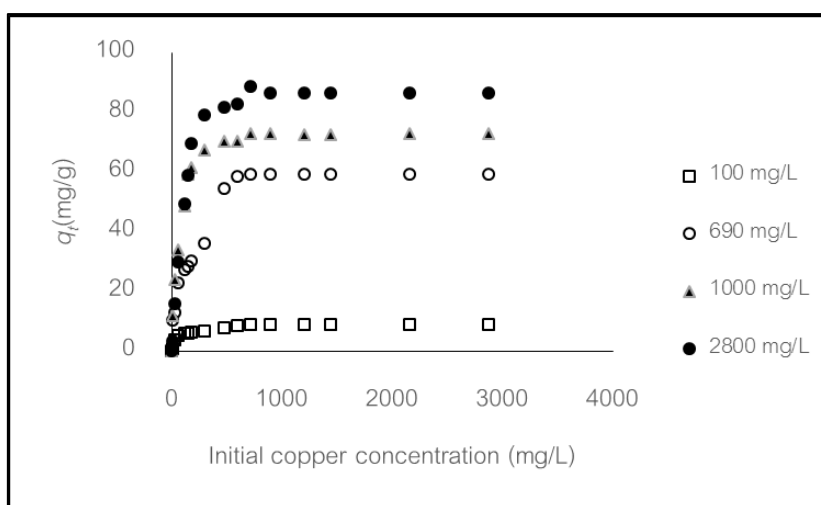
ภาพที่ 4-20 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อค่าการดูดซับกับเวลาในการดูดซับ

3. การศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นเริ่มต้นของทองแดงต่อจลนพลศาสตร์การดูดซับ

การศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นเริ่มต้นของทองแดงต่อจลนพลศาสตร์การดูดซับ

กระทำโดยการศึกษาการดูดซับที่เวลาในการดูดซับต่าง ๆ ในการดูดซับใช้สารละลายของสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซีเตรท ความเข้มข้น 100, 690, 1,000 และ 2,800 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งเตรียมในกรดซิตริก 0.01 โมลาร์ แล้วเติมเรซิน Dowex M4195 H-form จำนวน 1 กรัม นำไปแช่ที่ความเร็วรอบ 120 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลาต่าง ๆ ตั้งแต่ 30 นาที จนถึง 72 ชั่วโมง ซึ่งผลการศึกษานี้แสดงในภาพที่ 4-21

ภาพที่ 4-21 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดซับกับเวลาในการดูดซับที่ค่าเข้มข้นเริ่มต้นของทองแดงระดับต่าง ๆ สมดุลการดูดซับเกิดขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป 720 นาทีหรือ 12 ชั่วโมง ความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของทองแดงเพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นมากขึ้น ทองแดงในสารละลายจะมากขึ้นด้วยทำให้ มีโอกาสเข้าจับกับตำแหน่งจับที่ผิวของเรซินมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับความเข้มข้นเริ่มต้นที่น้อยกว่า



ภาพที่ 4-21 อิทธิพลของความเข้มข้นเริ่มต้นของทองแดงต่อค่าการดูดซับกับเวลาในการดูดซับ

4. การวิเคราะห์แบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับ

4.1 ผลของ pH หรือความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดซิตริก

เมื่อนำผลการดูดซับที่ได้ไปศึกษาอัตราเร็วในการดูดซับจากสมการอัตราเร็ว

ในการดูดซับ จาก 2 แบบจำลอง คือ Pseudo-first order และ Pseudo-second order ด้วยวิธี nonlinear regression ผลการศึกษาอัตราเร็วในการดูดซับจากสมการอัตราเร็วทั้ง 2 แบบ แสดงในตารางที่ 4-7 และภาพที่ 4-22-4-24 จากผลการทดสอบพบว่า ศักยภาพในการดูดซับของเรซินลดลง เมื่อความเป็นกรดของระบบทดสอบเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4-7 และภาพที่ 4-22 แสดงว่าการดูดซับทองแดงจากตัวอย่างสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซิเตรทที่เตรียมจากกรดซิตริก 0.01 โมลาร์ เมื่อพิจารณาจากค่า nonlinear regression minimize RMSE พบว่าแบบจำลอง Pseudo-second order มีความสอดคล้องกับจลนพลศาสตร์การดูดซับทองแดงมากกว่าแบบจำลอง Pseudo-first order และเมื่อพิจารณาค่าการดูดซับที่สมดุลที่คำนวณได้ ($q_{e,cal}$) จากแบบจำลอง Pseudo-second order มีความใกล้เคียงกับ

ค่าที่ได้จากการทดลอง ($q_{e,exp}$) จึงสรุปว่า การดูดซับสารประกอบทองแดงภายใต้สภาวะที่ศึกษา จลนพลศาสตร์การดูดซับสอดคล้องแบบจำลอง Pseudo-second order

การดูดซับทองแดงจากตัวอย่างสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซีเตรทที่เตรียม จากกรดซิตริก 0.1 โมล เมื่อพิจารณาจากค่า nonlinear regression minimize RMSE พบว่าแบบจำลอง Pseudo-second order มีความสอดคล้องกับจลนพลศาสตร์การดูดซับทองแดงมากกว่าแบบจำลอง Pseudo-first order และเมื่อพิจารณาค่าการดูดซับที่สมดุลที่คำนวณได้ ($q_{e,cal}$) จากแบบจำลอง Pseudo-second order พบว่ามีความใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการทดลอง ($q_{e,exp}$) แสดงว่าการดูดซับ สารประกอบทองแดงซีเตรท ภายใต้สภาวะที่ศึกษา จลนพลศาสตร์การดูดซับสอดคล้องกับ แบบจำลอง Pseudo-second order รายละเอียดแสดงในตารางที่ 4-7 และภาพที่ 4-23

จากตารางที่ 4-7 และภาพที่ 4-24 การดูดซับสารประกอบทองแดงจากตัวอย่างสารละลาย สารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซีเตรทที่เตรียมจากกรดซิตริก 1 โมลาร์ เมื่อพิจารณาจากค่า nonlinear regression minimize RMSE พบว่าแบบจำลอง Pseudo-second order มีความสอดคล้องกับ จลนพลศาสตร์การดูดซับทองแดงมากกว่าแบบจำลอง Pseudo-first order และค่าการดูดซับที่สมดุลที่ คำนวณได้ ($q_{e,cal}$) จากแบบจำลอง Pseudo-second order มีความใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการทดลอง ($q_{e,exp}$) จึงเป็นที่ยืนยันว่าในการดูดซับทองแดงภายใต้สภาวะที่ศึกษา จลนพลศาสตร์การดูดซับ สอดคล้องกับแบบจำลอง Pseudo-second order

ผลการศึกษาสอดคล้องกับการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูดซับทองแดงไอออน(II) ตะกั่วไอออน(II) และ สังกะสีไอออน (II) ด้วย valonia tannin เรซิน พบว่าแบบจำลอง Pseudo-second order มีความสอดคล้องกับจลนพลศาสตร์การดูดซับทองแดงมากกว่าแบบจำลอง Pseudo-first order (Şengil & Özacar, 2009) เช่นเดียวกับการดูดซับทองแดงไอออน(II) จากสารละลาย สังกะสีด้วย Amberlite XAD-7HP polymeric เรซิน Pseudo-second order มีความสอดคล้องกับ จลนพลศาสตร์การดูดซับทองแดง (Tharanitharan, Rajeswari, Priya, Gayathri, & Prabha, 2012) และ การดูดซับนิกเกิลไอออน(II) และสังกะสีไอออน(II) จากสารละลาย สังกะสีด้วยเรซิน copolymer แบบจำลอง Pseudo-second order มีความสอดคล้องกับจลนพลศาสตร์การดูดซับ (Murugesan & Vidhyadevi, 2012) นอกจากนี้ Kolodynska (2011) รายงานว่าการดูดซับสารประกอบ Cu(II)-IDS ด้วยเรซิน Dowex m4195 แบบจำลอง Pseudo-second order มีความสอดคล้องกับจลนพลศาสตร์ การดูดซับ และการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับทองแดงซีเตรทด้วยเรซิน multi-amines decorated (PAMD) แบบจำลอง Pseudo-second order มีความสอดคล้องกับจลนพลศาสตร์การดูด ซับมากกว่าแบบจำลอง Pseudo-first orde

ในทางตรงกันข้ามจลนพลศาสตร์การดูดซับทองแดงไอออน(II) แบบจำลอง Pseudo-first order มีความสอดคล้องกับจลนพลศาสตร์การดูดซับมากกว่า Pseudo-second order เช่น การดูดซับทองแดงไอออน(II) ด้วย Amberlite IRC-86 (Chandramohan & Marimuthu, 2011) เช่นเดียวกันกับการดูดซับทองแดงไอออน(II) ด้วย Diaion™ SK112 เรซิน Salman, Idrees BS, Usman, & Khan, 2016; Radnia, Ghoreyshi, and Younesi (2011) รายงานว่า การดูดซับเหล็กไอออน(II) ด้วย ไคโตซาน แบบจำลอง Pseudo-first order สอดคล้องกับจลนพลศาสตร์การดูดซับมากกว่า และ สอดคล้องกับการดูดซับสี Acid Orange 95 ด้วย natural minerals สอดคล้องกับแบบจำลอง Pseudo-first order (Tümsek & Avci, 2013) อย่างไรก็ตาม Chen (2013) อธิบายว่าความสอดคล้องของจลนพลศาสตร์การดูดซับกับแบบจำลองขึ้นอยู่กับระบบการทดสอบ

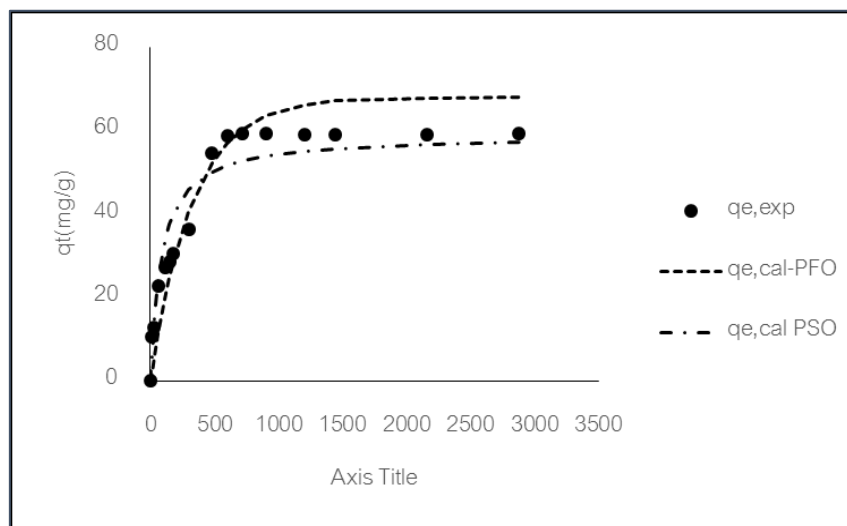
จากข้อมูลการทดสอบการดูดซับสารประกอบทองแดงจากสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซีเตรท เมื่อพิจารณาค่าการดูดซับที่สมดุลที่คำนวณได้ ($q_{e,cal}$) และค่าที่ได้จากการทดลอง ($q_{e,exp}$) ที่ค่า RMSE น้อยที่สุด ยืนยันว่า nonlinear Pseudo-second order kinetic สอดคล้องกับกับจลนพลศาสตร์การดูดซับสารประกอบทองแดงจากการสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซีเตรท

เมื่อพิจารณาผลของค่า pH หรือค่าความเป็นกรดของสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนทองแดง พบว่าจลนพลศาสตร์การดูดซับสอดคล้องกับแบบจำลอง Pseudo-second order ดังนั้นสันนิษฐานว่า กลไกการดูดซับทองแดงของ Dowex M4195 เป็นการดูดซับที่เกิดจากแรงทางเคมี (Chemisorption) โดยมีค่าคงที่อัตราที่เกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 0.00019 0.0002 และ 0.0004 ในระบบการทดสอบ 0.01 0.1 และ 1 โมลาร์ ตามลำดับ

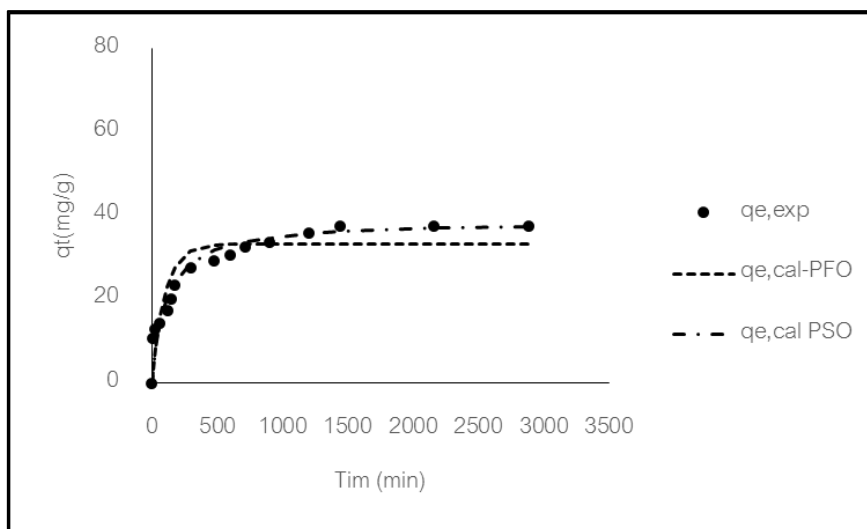
เมื่อพิจารณาค่า k_2 ของทองแดงมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อค่า pH ของสารละลายลดลง หรือสารละลายมีความเป็นกรดมากขึ้น

ตารางที่ 4-7 พารามิเตอร์ ของแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับ minimize RMSE
ที่เตรียมจากกรดซิตริกที่มีความเข้มข้นต่างกัน

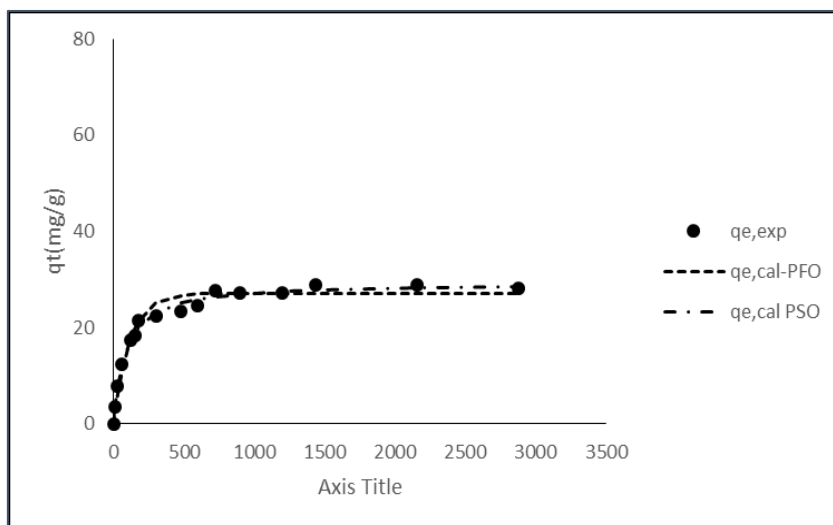
		ความเข้มข้นของกรดซิตริกที่ใช้ (M)		
		0.01M	0.1M	1M
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	59.29	37.64	28.86
Pseudo-first-order	$q_{e,cal}$ (mg/g)	67.96	33.36	27.12
	k_1 (1/min)	0.0030	0.0098	0.0086
	X^2	62.4980	26.2160	2.6853
	RMSE	1.54E-05	4.7E-07	2.0E-06
	SSE	619.0012	256.4700	39.2984
Pseudo-second-order	$q_{e,cal}$ (mg/g)	58.98	38.98	29.43
	k_2 (mg/g min ⁻¹)	0.00019	0.0002	0.0004
	X^2	15.1357	19.9521	0.4668
	RMSE	6.13E-06	6.01E-08	1.2E-06
	SSE	529.7049	106.4875	10.2736



ภาพที่ 4-22 Nonlinear regression kinetic minimize RMSE (ตัวอย่างสารละลายสารประกอบ
เชิงซ้อนทองแดงซิตริกที่เตรียมจากกรดซิตริก 0.01 โมลาร์)



ภาพที่ 4-23 Nonlinear regression kinetic minimize RMSE (ตัวอย่างสารละลายสารประกอบ
เชิงซ้อนทองแดงซีเตรทที่เตรียมจากกรดซิตริก 0.1 โมลาร์)



ภาพที่ 4-24 Nonlinear regression kinetic minimize RMSE (ตัวอย่างสารละลายสารประกอบ
เชิงซ้อนทองแดงซีเตรทที่เตรียมจากกรดซิตริก 1 โมลาร์)

4.2 ผลของอุณหภูมิ

การศึกษาผลของอุณหภูมิต่อจลนพลศาสตร์การดูดซับทองแดงจากตัวอย่างสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซีเตรท ใช้ตัวอย่างสารละลายที่เตรียมจากกรดซิตริก 0.01 โมล ที่อุณหภูมิ 30 ถึง 60 องศาเซลเซียส

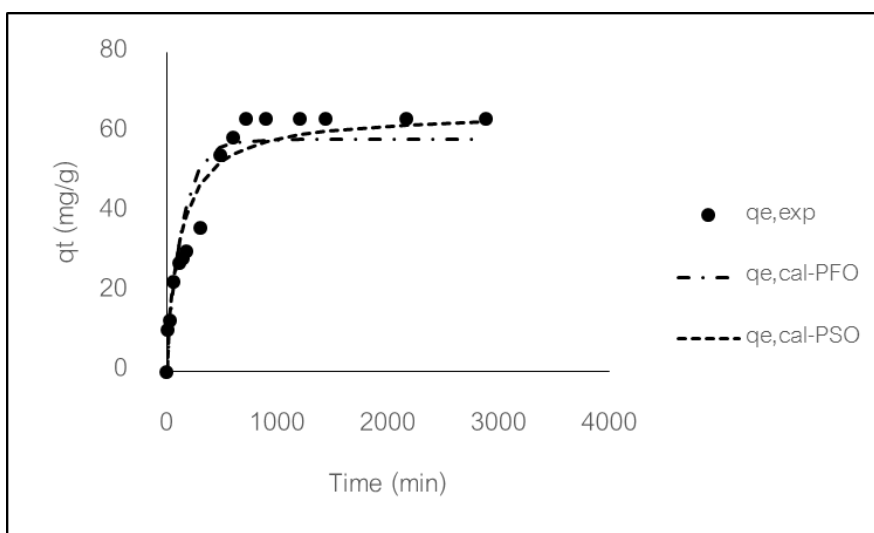
เมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิต่อจลนพลศาสตร์การดูดซับทองแดงโดยพิจารณาจากภาพที่ 4-25-4-28 และค่าพารามิเตอร์ nonlinear regression minimize RMSE ในตารางที่ 4-8 (ที่อุณหภูมิ 30 ถึง 60 องศาเซลเซียส) เมื่อพิจารณาจากค่าการดูดซับที่สมดุลที่คำนวณได้ ($q_{e,cal}$) และค่าที่ได้จากการทดลอง ($q_{e,exp}$) มีความใกล้เคียงกันเมื่อทดสอบด้วยแบบจำลอง Pseudo-first order และแบบจำลอง Pseudo-second order เมื่อพิจารณาค่า RMSE ค่า X^2 และ SSE จากการ minimize RMSE พบว่าแบบจำลอง Pseudo-second order มีความสอดคล้องกับจลนพลศาสตร์การดูดซับทองแดงมากกว่าแบบจำลอง Pseudo-first order จึงสามารถกล่าวได้ว่าการดูดซับทองแดงภายใต้สภาวะที่ทำการศึกษา จลนพลศาสตร์การดูดซับสอดคล้องกับแบบจำลอง Pseudo-second order เมื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ค่า $\ln K_2$ กับค่า $1/T$ จะได้ค่า activation energy (E_a) เท่ากับ 52.37 กิโลจูลต่อโมล อธิบายได้ว่าการดูดซับเป็นแบบ chemisorption (Gercel, Ozcan, Ozcan, & Gercel, 2007) ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาอุณหพลศาสตร์

ตารางที่ 4-8 ผลของอุณหภูมิต่อจลนพลศาสตร์การดูดซับ (minimize RMSE)

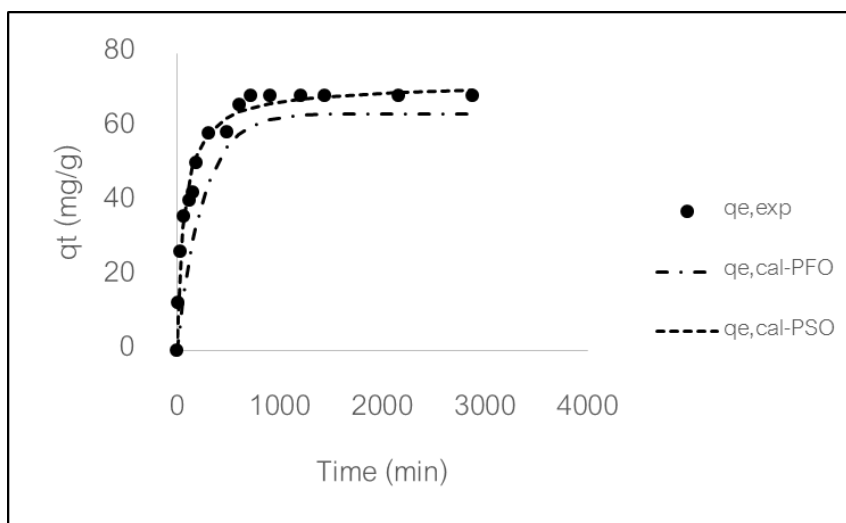
	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
$q_{e,exp}$ (mg/g)	63.38	68.81	68.79	68.91
Pseudo-first order				
$q_{e,cal}$ (mg/g)	58.16	68.14	67.69	82.98
k_1 (1/min)	0.0070	0.0089	0.0106	0.0044
χ^2	25.8189	21.9254	17.4315	133.5371
RMSE	1.50E-06	5.05E-05	5.20E-06	3.66E-05
SSE	709.2004	419.26719	349.6350	2812.8157

ตารางที่ 4-8 (ต่อ)

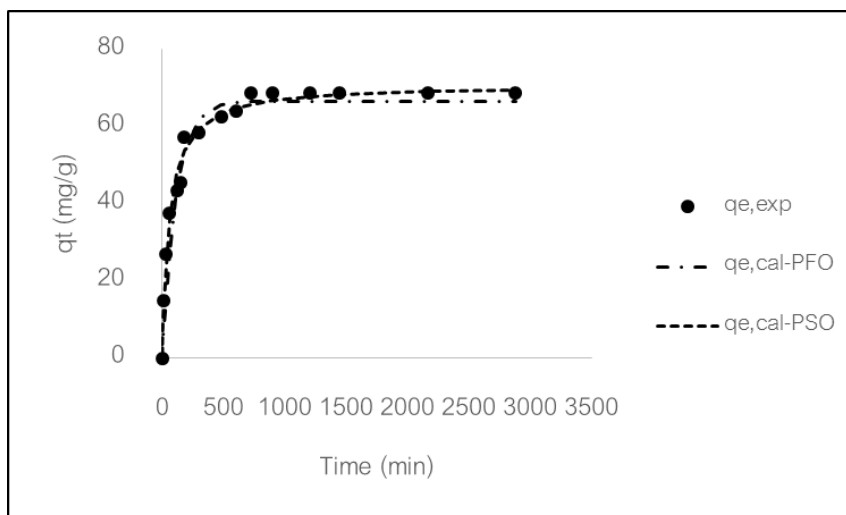
	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
Pseudo-second order				
$q_{e,cal}$ (mg/g)	65.21	71.87	71.56	64.20
k_2 (mg/g min ⁻¹)	0.00013	0.0002	0.00024	0.0010
χ^2	15.7212	5.0745	3.7962	14.2356
RMSE	7.78E-07	6.10E-08	7.27E-07	3.8E-07
SSE	464.1701	155.822	113.4846	668.5454



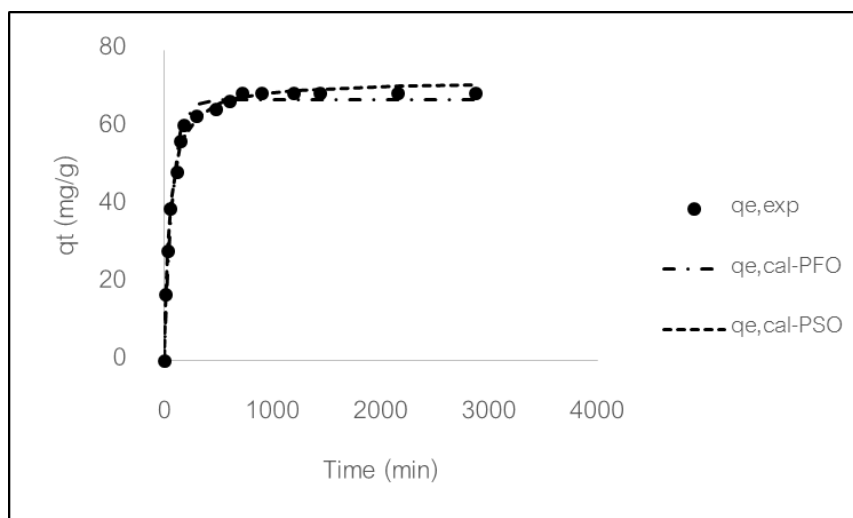
ภาพที่ 4-25 Nonlinear regression kinetic minimize RMSE อุณหภูมิ 30 °C



ภาพที่ 4-26 Nonlinear regression kinetic minimize RMSE อุณหภูมิ 40°C



ภาพที่ 4-27 Nonlinear regression kinetic minimize RMSE อุณหภูมิ 50°C



ภาพที่ 4-28 Nonlinear regression kinetic minimize RMSE อุณหภูมิ 60°C

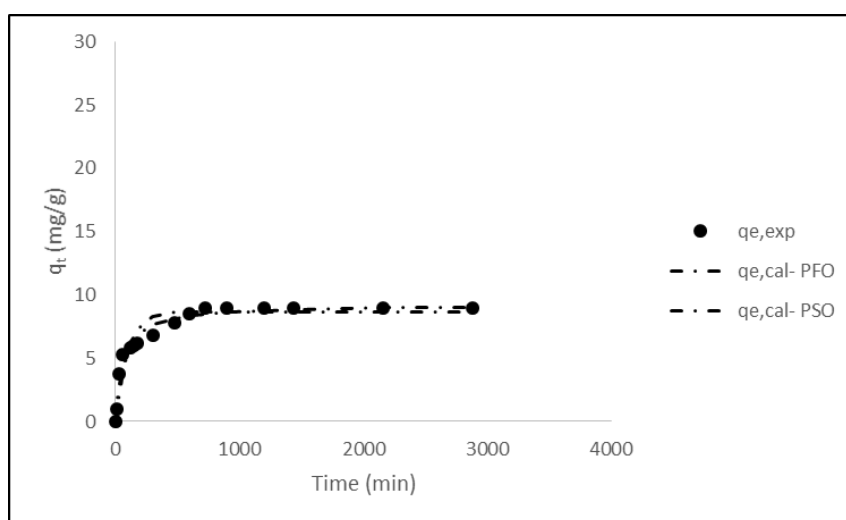
4.3 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของทองแดง

การศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของทองแดงต่อจลนพลศาสตร์การดูดซับทองแดงจากตัวอย่างสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซีเตรท ใช้ตัวอย่างสารละลายที่เตรียมจากทองแดงเข้มข้น 100, 690, 1,000 และ 2,800 มิลลิกรัมต่อลิตร ด้วยกรดซิตริก 0.01 โมลาร์ ที่อุณหภูมิห้อง เมื่อพิจารณาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของทองแดงต่อจลนพลศาสตร์การดูดซับทองแดงโดยพิจารณาจากภาพที่ 4-29-4-32 และค่า nonlinear regression minimize RMSE ในตารางที่ 4-9

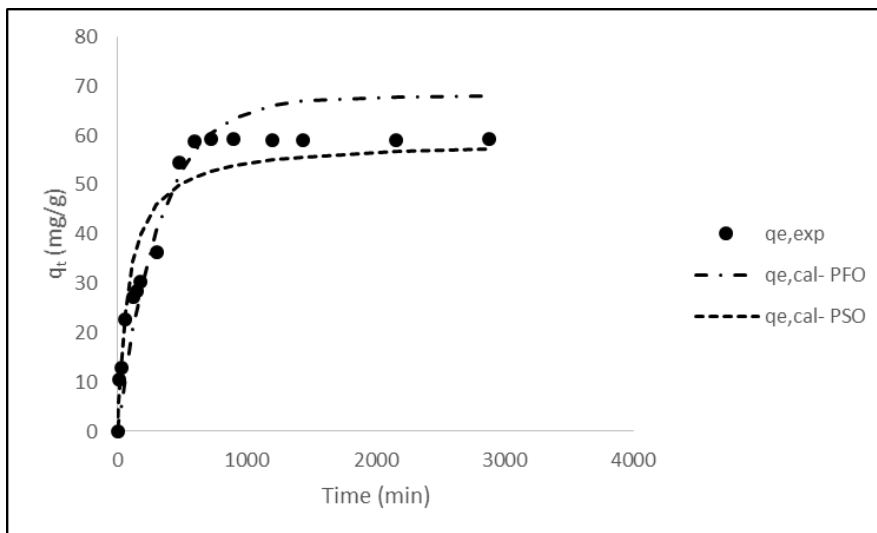
เมื่อพิจารณาจากค่าการดูดซับที่สมดุลที่คำนวณได้ ($q_{e,cal}$) และ ค่าที่ได้จากการทดลอง ($q_{e,exp}$) มีความใกล้เคียงกันเมื่อทดสอบด้วยแบบจำลอง Pseudo-second order เมื่อพิจารณาค่า RMSE ค่า X^2 และ SSE ซึ่งได้จากการ minimize RMSE พบว่าแบบจำลอง Pseudo-second order มีความสอดคล้องกับจลนพลศาสตร์การดูดซับทองแดงมากกว่าแบบจำลอง Pseudo-first order จึงสามารถกล่าวได้ว่าการดูดซับทองแดงภายใต้สภาวะที่ทำการศึกษา จลนพลศาสตร์การดูดซับสอดคล้องกับแบบจำลอง Pseudo-second order

ตารางที่ 4-9 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของทองแดงต่อจลนพลศาสตร์การดูดซับ (minimize RMSE)

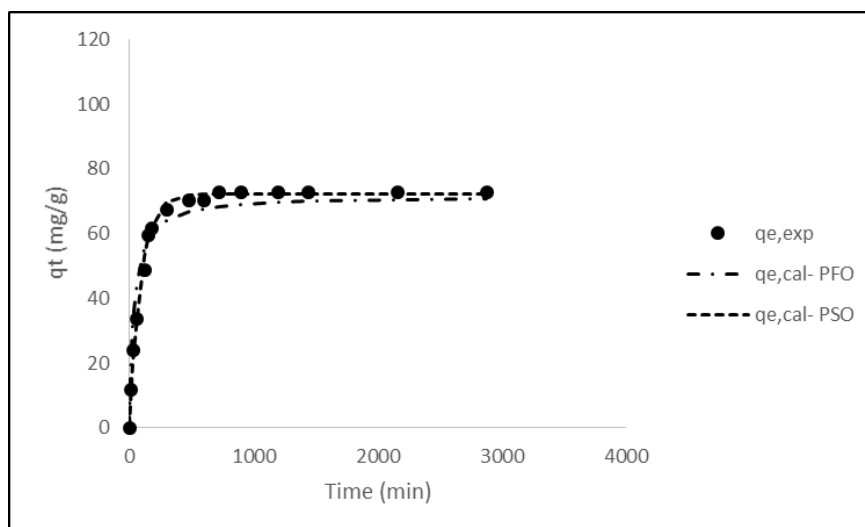
		100	690	1000	2800
		mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	8.97	59.29	72.85	88.69
Pseudo-first order	$q_{e,cal}$ (mg/g)	8.68	67.96	77.70	108.13
	k_1 (1/min)	0.0002	0.0030	0.0071	0.0028
	χ^2	2.0800	62.4980	20.4828	76.6047
	RMSE	1.36E-06	1.54E-05	1.6E-05	3.71E-07
	SSE	9.2274	619.0012	502.0841	3850.5127
Pseudo-second order	$q_{e,cal}$ (mg/g)	9.29	58.98	71.61	86.33
	k_2 (mg/g min ⁻¹)	0.0017	0.0002	0.0004	0.0020
	χ^2	0.6868	15.1357	8.6345	21.7274
	RMSE	3.49E-07	6.13E-06	1.06E-08	1.02E-10
	SSE	3.3083	529.7049	370.7980	794.5412



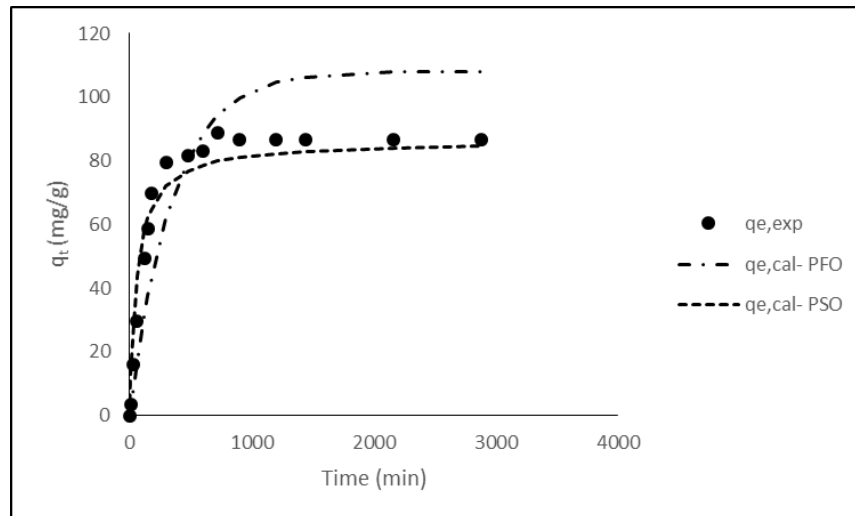
ภาพที่ 4-29 Nonlinear regression kinetic minimize RMSE ความเข้มข้นเริ่มต้นของทองแดง 100 มิลลิกรัมต่อกรัม



ภาพที่ 4-30 Nonlinear regression kinetic minimize RMSE ความเข้มข้นเริ่มต้นของทองแดง 690 มิลลิกรัมต่อกรัม



ภาพที่ 4-31 Nonlinear regression kinetic minimize RMSE ความเข้มข้นเริ่มต้นของทองแดง 1,000 มิลลิกรัมต่อกรัม



ภาพที่ 4-32 Nonlinear regression kinetic minimize RMSE ความเข้มข้นเริ่มต้นของทองแดง 2,800 มิลลิกรัมต่อกรัม

4.4 การศึกษากระบวนการที่จำกัดอัตราเร็วของการดูดซับด้วยแบบจำลองการแพร่แบบจำลองที่ใช้ในการอธิบายกลไกในการควบคุมการดูดซับของสารดูดซับที่เป็นของแข็งที่มีรูพรุน ประกอบด้วย การแพร่ในชั้นฟิล์มของเหลว (liquid film diffusion) การแพร่ภายในสารดูดซับ (intraparticle diffusion) โดยใช้แบบจำลองการแพร่ ของ Weber-Morris (Wu, 2007; Odeomelam, Iroh & Lgwa, 2011) โดยนำข้อมูลการศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของทองแดงมาใช้ในการทดสอบแบบจำลอง

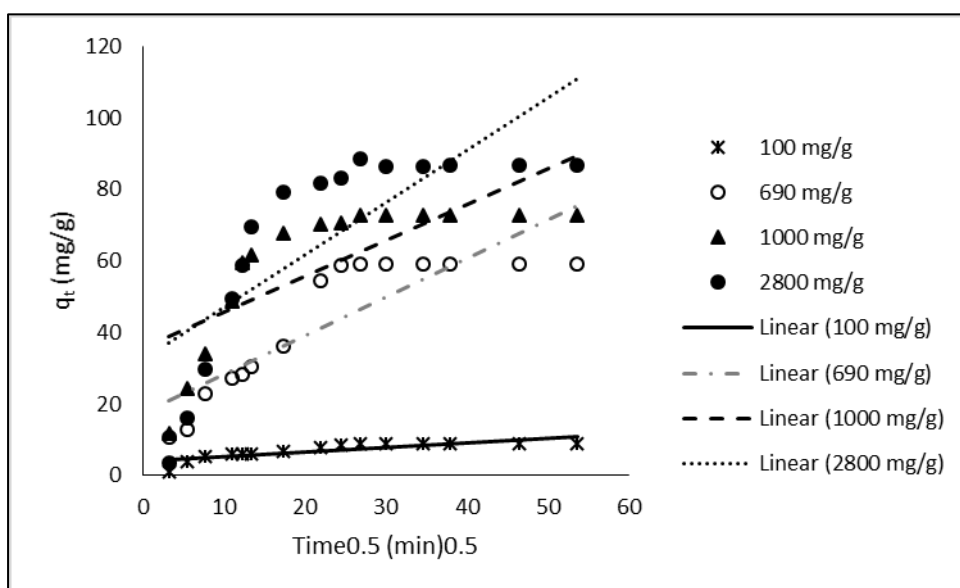
ผลการทดสอบแบบจำลองด้วยการเขียนความสัมพันธ์ระหว่าง q_t กับ $t^{0.5}$ (Mckay & Poots, 1980) เมื่อ q_t คือ ความสามารถในการดูดซับ ณ เวลา t ใด ๆ (มิลลิกรัมต่อกรัมเรซิน) และ t คือ ระยะเวลาสัมผัส ได้เส้นกราฟดังภาพที่ 4-33 ค่าพารามิเตอร์แสดงในตารางที่ 4.10 โดยค่า C แสดงแสดงศักยภาพในการดูดซับ ค่า k_{id} แสดงอัตราเร็วการแพร่ (intraparticle diffusion)

จากตารางที่ 4-10 ค่า K_{id} ที่เพิ่มขึ้นเมื่อค่าความเข้มข้นเริ่มต้นเพิ่มขึ้นจาก 100-1,000 มิลลิกรัมต่อลิตร และลดลงเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 2,800 มิลลิกรัมต่อลิตร แสดงว่ามีการเคลื่อนที่ของโมเลกุลเพิ่มขึ้น ค่า C ที่เพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นเพิ่มขึ้น โดยค่า C ช่วยในการพิจารณาชั้นความหนาของขอบเขตการแพร่ ถ้าค่า C มาก แสดงถึงการแพร่ผ่านชั้นฟิล์มของตัวดูดซับ จากค่า C ที่เพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นเพิ่มขึ้นจาก 100-1,000 มิลลิกรัมต่อลิตร แสดงว่าความเข้มข้นเริ่มต้นที่เพิ่มขึ้นช่วยเพิ่มความสามารถในการแพร่ผ่านชั้นฟิล์มมากขึ้น และลดลงเมื่อ

เพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นเป็น 2,800 มิลลิกรัมต่อลิตร อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ต่ำ ($R^2 < 0.90$) ดังนั้นผลการทดสอบไม่สอดคล้องกับสมการ

ตารางที่ 4-10 พารามิเตอร์ ค่าคงที่ และค่า R^2 ของแบบจำลอง Weber Morris (ความสัมพันธ์ระหว่าง q_t กับ $t^{0.5}$)

Constant	100 mg/g	690 mg/g	1000 mg/g	2800 mg/g
C (mg/g)	4.014	17.609	35.817	32.374
k_{id} (mg/g/min ^{0.5})	0.129	1.076	1.465	1.002
R^2	0.6810	0.7506	0.5743	0.6086



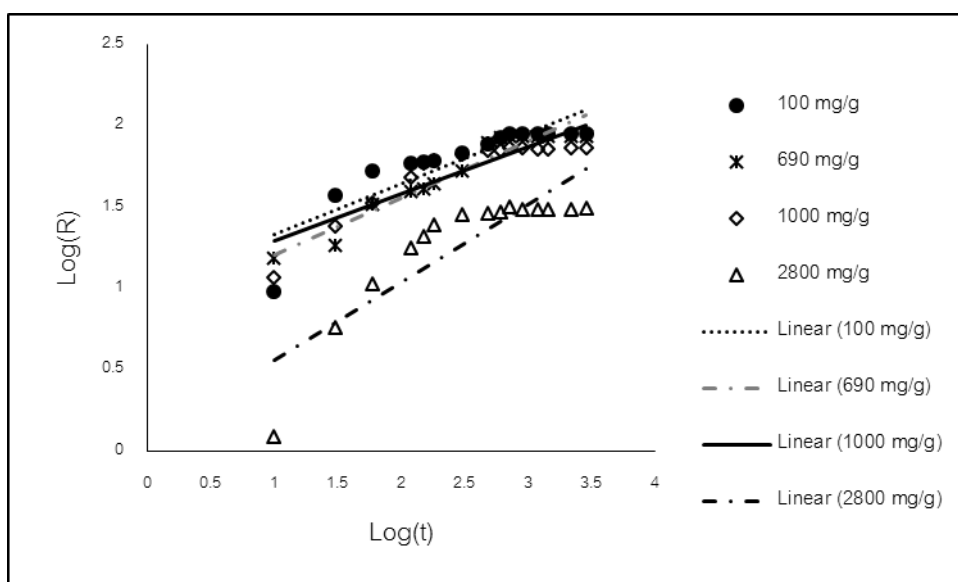
ภาพที่ 4-33 ความสัมพันธ์ระหว่าง q_t กับ $t^{0.5}$ ตามแบบจำลอง Weber- Morris

ผลของการทดสอบแบบจำลองด้วยการนำข้อมูลการศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นมาเขียนความสัมพันธ์ระหว่าง $\text{Log}(R)$ กับ $\text{Log}(t)$ เมื่อ R คือ ประสิทธิภาพการดูดซับ หรือ ร้อยละของการดูดซับ ที่เวลา t ใด ๆ t คือ ระยะเวลาสัมผัส ได้เส้นกราฟดังภาพที่ 4-34 ค่าพารามิเตอร์ แสดงในตารางที่ 4-11 จากภาพที่ 4-34 ค่า n แสดงความสามารถในการแพร่ โดยที่ ค่า n แสดงความสามารถในการแพร่ ค่า n มากแสดงว่าเกิดการแพร่ได้ดี และค่า k_{id} แสดงค่าคงที่ของอัตราเร็วการแพร่

ผลการทดสอบพบว่า ค่า k_{id} ลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นจาก 100 เป็น 690 มิลลิกรัมต่อกรัม และเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นจาก 690 เป็น 1,000 มิลลิกรัมต่อกรัม และลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นจาก 1,000 เป็น 2,800 มิลลิกรัมต่อกรัม และเมื่อพิจารณาค่า R^2 พบว่าที่ความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 690 มิลลิกรัมต่อกรัม ค่า R^2 สูง (0.92) แสดงว่าผลการทดสอบสอดคล้องกับสมการ Weber-Morris ส่วนที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อกรัม 1,000 มิลลิกรัมต่อกรัม และ 2,800 มิลลิกรัมต่อกรัม ผลการทดสอบไม่สอดคล้องกับสมการ ($R^2 < 0.90$) และจากภาพ 4.32 พบว่าเส้นที่ได้ไม่มีลักษณะเป็นเส้นตรงและไม่ผ่านจุดกำเนิด อธิบายได้ว่า การดูดซับของแดงด้วย Dowex M4195 เป็นการแพร่ในชั้นฟิล์มเป็นขั้นตอนการจำกัดอัตราเร็วการดูดซับ

ตารางที่ 4-11 พารามิเตอร์ ค่าคงที่ และค่า R^2 ของแบบจำลอง Weber Morris (ความสัมพันธ์ระหว่าง $\text{Log } R$ กับ $\text{Log}(t)$)

Constant	100 mg/g	690 mg/g	1000 mg/g	2800 mg/g
n	0.0747	0.3470	0.2911	0.4813
$K_{id}(\text{min}^{-1})$	1.0514	0.8630	0.9999	0.0762
R^2	0.4825	0.9245	0.7971	0.7595



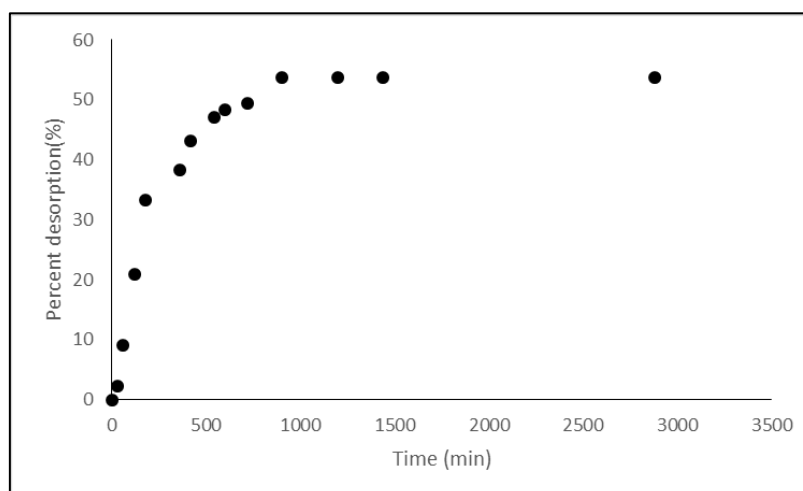
ภาพที่ 4-34 แบบจำลอง Weber-Morris (ความสัมพันธ์ระหว่าง $\text{Log } R$ กับ $\text{Log}(t)$)

จลนพลศาสตร์การคายซับและแบบจำลองจลนพลศาสตร์การคายซับ

การศึกษาการคายซับทองแดงจากเรซิน Dowex M4195 โดยใช้กรดซัลฟูริก 2 โมลาร์ จำนวน 100 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปเขย่า 120 รอบต่อนาที อุณหภูมิห้อง ที่เวลาต่าง ๆ (30 นาที ถึง 24 ชั่วโมง) ผลการศึกษามีดังนี้

1. ประสิทธิภาพการคายซับ

ภาพที่ 4-35 แสดงประสิทธิภาพการคายซับทองแดงจากเรซิน เนื่องมาจาก H^+ ของกรดซัลฟูริก เข้าไปแทนที่ทองแดงไอออน(II) ทำให้ทองแดงไอออน(II) หลุดออกจากผิวของเรซิน Dowex M4195 จากภาพแสดงว่า สมดุลการคายซับที่เกิดขึ้นที่ได้มากในช่วงแรก และคายซับได้ในอัตราที่ลดลงเมื่อเวลาผ่านไป 6 ชั่วโมง จากนั้นเข้าสู่สมดุลของการคายซับเกิดขึ้นในเวลา 12 ชั่วโมง Tsai et al. (2008) อธิบายว่าการคายซับที่เร็วเกิดจากตำแหน่งจับที่ผิวภายนอก และการคายซับจากตำแหน่งจับภายในตัวดูดซับทำให้การซับช้า



ภาพที่ 4-35 ประสิทธิภาพในการคายซับทองแดงต่อเวลาในการคายซับ

2. การวิเคราะห์แบบจำลองพลศาสตร์การคายซับ

การวิเคราะห์จลนพลศาสตร์การคายซับ เป็นการศึกษาจลนพลศาสตร์การคายซับโดยใช้แบบจำลอง nonlinear Pseudo-first order และ nonlinear Pseudo-second order โดยใช้ Microsoft Excel minimize RMSE (Shirvani, Shariatmadari, and Kalbasi, 2007; Ozkaya, 2006)

2.1 แบบจำลอง Pseudo-first-order

สมมุติฐานของแบบจำลอง คือ อัตราการคายซับเป็นสัดส่วนของจำนวนโลหะที่จับอยู่กับผิวตัวดูดซับหรือตำแหน่งจับ ตารางที่ 4-12 แสดงค่า X^2 ค่า RMSE และค่า SSE จากการ minimize RMSE ของการทดสอบแบบจำลองการคายซับ ค่าการคายซับที่สมดุลที่คำนวณได้ ($q_{des,cal}$) จากแบบจำลอง Pseudo-first order มีความใกล้เคียงกับค่าการคายซับที่ได้จากการทดลอง ($q_{des,exp}$) ศักยภาพการคายซับเท่ากับ 31.84 มิลลิกรัมต่อกรัม เรซิน เมื่อ minimize RMSE ค่า k_1 เท่ากับ 0.0039 เมื่อพิจารณาค่า X^2 และค่า SSE พบว่ามีค่าน้อยกว่า ค่าที่ได้จากการทดสอบด้วยแบบจำลอง Pseudo-second-order

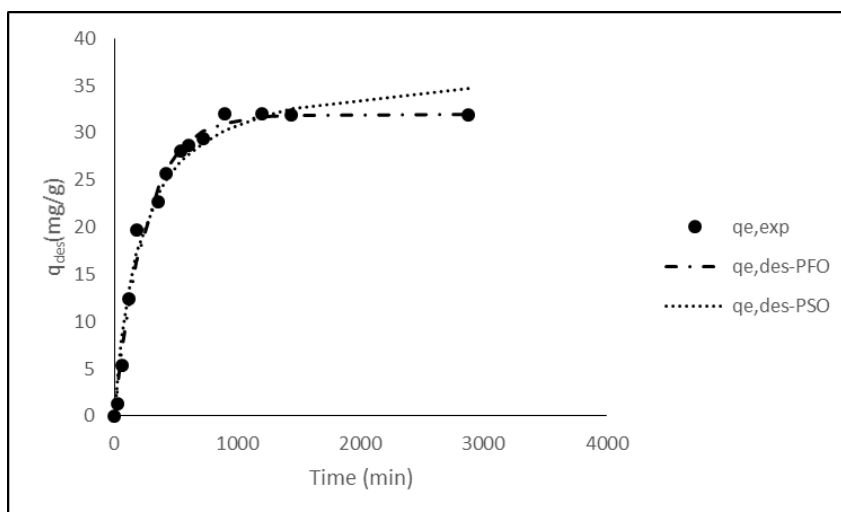
2.2 แบบจำลอง Pseudo-second order

สมมุติฐานของแบบจำลอง คือ อัตราการคายซับเป็นสัดส่วนของจำนวนรากที่สองของโลหะที่จับอยู่กับผิวหรือตำแหน่งจับ ตารางที่ 4-11 แสดงค่า X^2 ค่า RMSE และค่า SSE ของการทดสอบแบบจำลอง พบว่า ค่าการคายซับที่สมดุลที่คำนวณได้ ($q_{des,cal}$) จากแบบจำลอง Pseudo-second order มีความแตกต่างกับค่าการคายซับที่ได้จากการทดลอง ($q_{des,exp}$) เมื่อ minimize RMSE ค่า X^2 และค่า SSE มีค่ามากกว่า ค่าที่ได้จากการทดสอบแบบจำลอง Pseudo-first order ผลการศึกษาสอดคล้องกับ Bai et al. (2006) ในการคายซับ Calcium Lignosulfonate จาก dolomite สมการ pseudo-first order สอดคล้องกับจลนพลศาสตร์การคายซับแคดเมียมออกจากเปลือกส้ม nonlinear Pseudo-first order สอดคล้องกับจลนพลศาสตร์การคายซับ (Bai, Wu, & Grigg, 2009; Ozkaya, 2006)

ภาพที่ 4-36 แสดงให้เห็นว่าแบบจำลอง Pseudo-first order อธิบายการคายซับทองแดงจากเรซิน Dowex M4195 ได้ดีกว่าแบบจำลอง Pseudo-second order เมื่อพิจารณาค่าการคายซับที่สมดุลที่คำนวณได้ ($q_{des,cal}$) ที่มีความใกล้เคียงกับค่าการคายซับที่ได้จากการทดลอง ($q_{des,exp}$) และ RMSE ค่า X^2 และค่า SSE อธิบายได้แบบจำลอง Pseudo-first order สอดคล้องกับจลนพลศาสตร์การคายซับทองแดงจากเรซิน Dowex M4195 นั่นคือ อัตราการคายซับเป็นสัดส่วนของจำนวนโลหะที่จับอยู่กับผิวตัวดูดซับหรือตำแหน่งจับและเป็นการคายซับจากตำแหน่งจับที่ผิวภายนอก

ตารางที่ 4-12 พารามิเตอร์การคายซับของแบบจำลอง nonlinear regression kinetic

$q_{des,exp}$ (mg/g)		31.99	
Pseudo first order		Pseudo-second order	
$q_{des,cal}$ (mg/g)	31.84	$q_{des,cal}$ (mg/g)	37.00
k_1 (1/min)	0.0039	k_2 (g mg ⁻¹ -min ⁻¹)	0.0001
X^2	2.63	X^2	4.38
SSE	23.45	SSE	44.22
RMSE	2.3E-08	RMSE	0.0001



ภาพที่ 4-36 Nonlinear regression kinetic minimize RMSE การคายซับ

ความสามารถและสมดุลการดูดซับในสององค์ประกอบ

เนื่องจากการสกัดขยะอิเล็กทรอนิกส์ ด้วยกระบวนการทางชีวภาพ ประกอบด้วย ทองแดง สังกะสี ตะกั่ว นิกเกิล อลูมิเนียมและดีบุก โดยพบปริมาณทองแดงมากที่สุด รองลงมาคือ อะลูมิเนียมและ สังกะสี ตามลำดับ รายละเอียดดังตารางที่ 2-1 (Brandl et al, 2001) จากการทบทวน เอกสารพบว่า การดูดซับทองแดงไอออน(II) จะถูกรบกวนโดยโลหะหนัก หมู่สอง เช่น สังกะสี ไอออน(II) (Kaewsam, 2000; Ramsenthil และ Meyyappan., 2010) และ Dowex m4195 ใช้ในการ ดูดซับโลหะหนักหมู่ 2 (ตารางที่ 4-1) ดังนั้นการศึกษานี้จึงทำการทดสอบการดูดซับในระบบสอง

องค์ประกอบ โดยศึกษาความสามารถการดูดซับทองแดงและสังกะสีในอัตราความเข้มข้น 1 : 1 และวิเคราะห์ข้อมูลด้วยวิธี nonlinear regression method ด้วยแบบจำลอง Langmuir แบบจำลอง non-modified competitive Langmuir model และแบบจำลอง Extended Langmuir model

1. ความสามารถในการดูดซับทองแดงและสังกะสีในระบบสององค์ประกอบ

ภาพที่ 4-37 และภาพที่ 4-38 แสดงศักยภาพหรือความสามารถในการดูดซับทองแดงและสังกะสีจากสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซิติเรทและสังกะสีซิติเรท ในระบบสององค์ประกอบ จากภาพที่ 4-37 และภาพที่ 4-38 พบว่า ศักยภาพในการดูดซับทองแดงในระบบสององค์ประกอบลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับศักยภาพการดูดซับในระบบหนึ่งองค์ประกอบ ในกรณีของการดูดซับสังกะสี ผลการศึกษามีทิศทางเดียวกันกับการดูดซับทองแดง ตารางที่ 4-13 เปรียบเทียบศักยภาพการดูดซับทองแดงและสังกะสีด้วยแบบจำลอง non-modified competitive Langmuir model และแบบจำลอง Extended Langmuir model ด้วยการ minimize RMSE error function โดยแบบจำลอง non-modified competitive Langmuir เป็นแบบจำลองที่ใช้ในการศึกษาการแข่งขันกัน ในการดูดซับในระบบสององค์ประกอบ (Srivastava, Mall, & Mishra, 2006) และแบบจำลอง Extended Langmuir model มีสมมุติฐานว่า 1) เป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว 2) ไม่มีการทำปฏิกิริยากันระหว่างตัวถูกดูดซับ 3) ตำแหน่งจับหนึ่งตัวจะดูดซับตัวถูกดูดซับหนึ่งตัวเท่านั้น (Choy, Porter, & McKay, 2000)

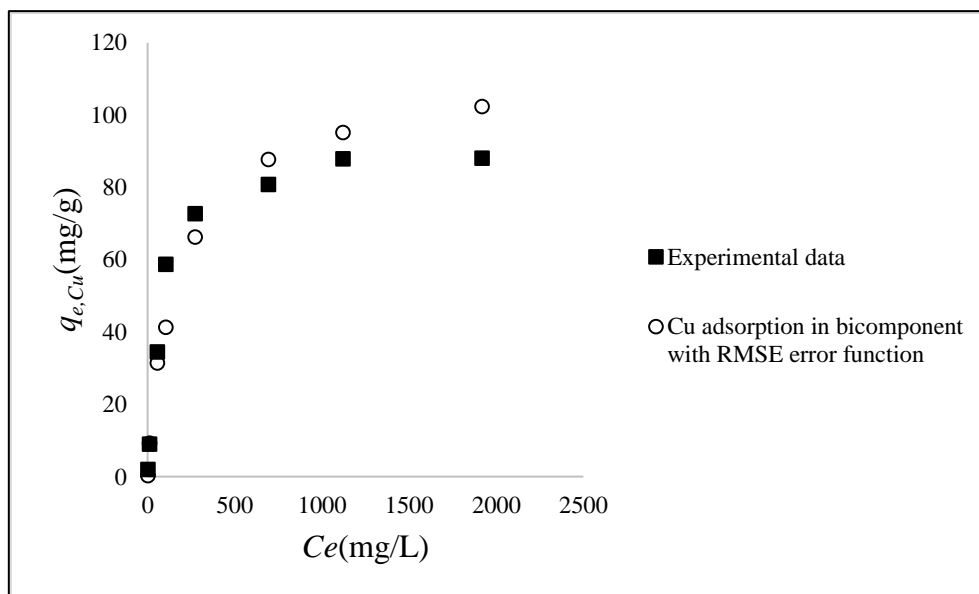
ผลการทดสอบแบบจำลอง พบว่า $q_{e,cal}$ ต่ำกว่า ค่าที่ได้จากการศึกษาแบบหนึ่งองค์ประกอบ อาจเป็นไปได้ว่า การดูดซับทองแดงด้วยระบบสององค์ประกอบมีผลกระทบจากการแย่งกันจับของสังกะสีบนผิวของ Dowex m4195 ผลการศึกษาสอดคล้องกับผลการศึกษาของ Papageorgiou et al. (2009) ในการศึกษาการดูดซับทองแดงและแคดเมียมแบบสององค์ประกอบ (binary Cu(II)-Cd(II) adsorption) ด้วย calcium alginate bead พบว่าศักยภาพในการดูดซับในระบบสององค์ประกอบน้อยกว่าระบบหนึ่งองค์ประกอบ นอกจากนี้ Papageorgiou, Katsaros, Kouvelos, & Kanellopoulos (2009) ทำการศึกษาการดูดซับทองแดงและนิกเกิล ในระบบสององค์ประกอบ (Cu-Ni system) ด้วย IDA chelating resin พบว่าการดูดซับในระบบสององค์ประกอบ ต่ำกว่าการดูดซับในระบบหนึ่งองค์ประกอบ (Li et al, 2011) Joseph et al. (2013) ใช้แบบจำลอง Langmuir ทดสอบสมมูลการดูดซับ ทองแดงไอออน(II) และสังกะสีไอออน (II) ด้วย Calcareous clay และ smectitic clay ในระบบหนึ่งและสององค์ประกอบ พบว่าแบบจำลอง Extended Langmuir model อธิบายสมมูลการดูดซับได้ดี อธิบายได้ว่าการดูดซับในระบบสององค์ประกอบเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว โดยที่ศักยภาพการดูดซับในระบบสององค์ประกอบน้อยกว่าในระบบหนึ่งองค์ประกอบ เนื่องจากการแย่งกันจับระหว่างทองแดงไอออน (II) และนิกเกิลไอออน (II) หรือแย่งกันจับระหว่างทองแดงไอออน(II) กับสังกะสีไอออน(II) ที่ตำแหน่งจับของตัวดูดซับ

2. การแยกทองแดงและสังกะสีออกจากสารละลายในระบบสององค์ประกอบ

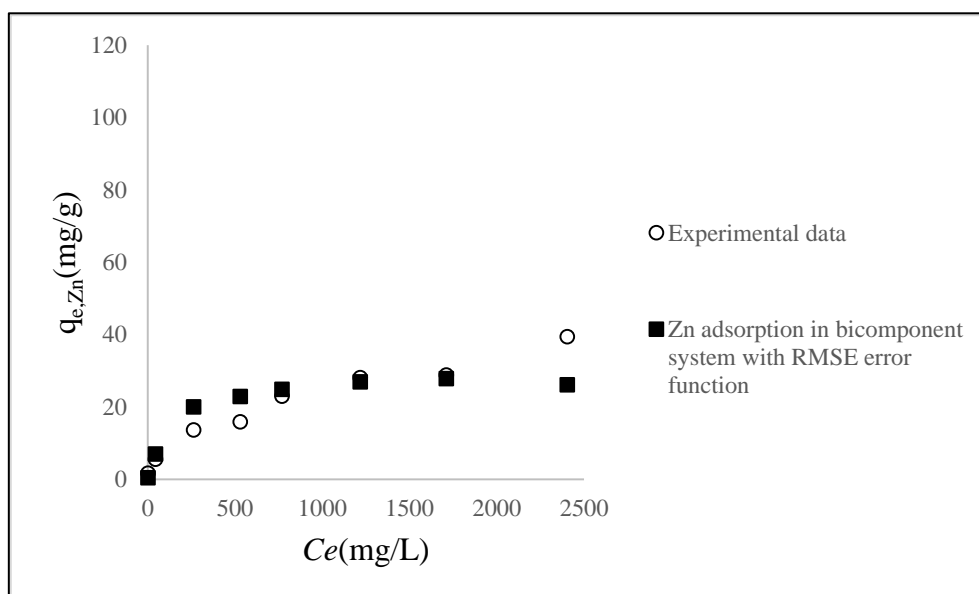
การแยกทองแดงและสังกะสีออกจากสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซิเตรท และสังกะสีซิเตรทในระบบสององค์ประกอบ พิจารณาความสามารถในการแยกทองแดง ออกจากสารละลายเมื่อมีสังกะสีซิเตรทเพิ่มเข้ามาในระบบ ผลการศึกษาพบว่าผลคำนวณจากสมการ separator factor (สมการที่ 3-2) เท่ากับ 3.51 แสดงว่าการดูดซับทองแดงจากสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซิเตรท ด้วย Dowex M4195 เมื่อมีสังกะสีซิเตรทเพิ่มเข้ามาเท่ากับ 3.5 ซึ่งยืนยันว่า Dowex M4195 สามารถแยกทองแดงได้เมื่อมีสังกะสีเพิ่มเข้ามาในระบบการทดลองและจับทองแดงได้มากกว่าสังกะสี

ตารางที่ 4-13 เปรียบเทียบพารามิเตอร์แบบจำลองสมดุลการดูดซับของระบบหนึ่งองค์ประกอบ และสององค์ประกอบ

Single system with Langmuir model				
	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	RMSE
Copper	88.75	0.0161	1	2.79E-08
Zinc	27.89	0.0099	1	1.14E-08
Zinc	5.08	0.0028	0.0999	8.2067
Binary system with non-modified Langmuir model				
	q_m (mg/g)	$b_{NMLM,Cu}$	$B_{NML,Zn}$	RMSE
Copper	63.24	0.0161	0.0071	7.47E-07
Zinc	5.08	0.0028	0.0999	8.2067
Extended Langmuir model				
	q_m (mg/g)	$b_{EL,Cu}$	$b_{EL,Zn}$	RMSE
Copper binary	51.28	0.0183	0.0065	1.59E-07
Zinc binary	10.50	0.0006	0.0036	1.23E-06



ภาพที่ 4-37 ศักยภาพในการดูดซับทองแดงในระบบสององค์ประกอบ



ภาพที่ 4-38 ศักยภาพในการดูดซับสังกะสีในระบบสององค์ประกอบ

บทที่ 5

สรุปผลการดำเนินงานและข้อเสนอแนะ

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์หลักเพื่อศึกษาความเข้าใจพื้นฐานของกระบวนการดูดซับสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงกับกรดอินทรีย์ที่เกิดจากการสกัดทางชีวภาพจากขยะอิเล็กทรอนิกส์บนเรซิน เพื่อแสดงถึงองค์ความรู้ใหม่ในเรื่องกระบวนการดูดซับบนเรซินของสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงกับกรดอินทรีย์ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการสกัดทางชีวภาพ เพื่อเอาทองแดงออกจากขยะอิเล็กทรอนิกส์กลับมาใช้ใหม่ การค้นพบองค์ความรู้ใหม่ๆ จะช่วยเป็นข้อมูลในการออกแบบหน่วยปฏิบัติการเฉพาะในการนำทองแดงกลับมาใช้ใหม่จากการสกัดโลหะที่มีค่าจากขยะอิเล็กทรอนิกส์ซึ่งทำหน้าที่เสมือนสินแร่ องค์ความรู้ใหม่ที่ค้นพบอาจถูกจำแนกออกได้ดังนี้

1. เรซิน Dowex M4195 H-form ที่มีหมู่ฟังก์ชัน Bispicolamine มีความเหมาะสมในการนำมาใช้ดูดซับทองแดงจากสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซีเตรทที่สังเคราะห์เลียนแบบผลผลิตที่ได้จากการสกัดทางชีวภาพในการชะขยะอิเล็กทรอนิกส์ด้วยจุลชีพ ประสิทธิภาพการดูดซับเท่ากับ 86 เปอร์เซ็นต์ คิดเป็น 59.92 มิลลิกรัมต่อกรัมเรซิน และสามารถนำเอาทองแดงกลับคืนมาโดยใช้กรดซัลฟูริก 2 โมลาร์ ในการคายซับ ประสิทธิภาพการคายซับเท่ากับ 52.55 เปอร์เซ็นต์ คิดเป็น 31.25 มิลลิกรัมต่อกรัมเรซิน

2. กระบวนการดูดซับทองแดงจากการประกอบเชิงซ้อนทองแดงซีเตรทขึ้นกับค่า pH ของสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซีเตรท ความสามารถในการดูดซับจะเพิ่มขึ้นเมื่อค่า pH ของสารละลายเพิ่มขึ้นหรือความเป็นกรดน้อยลง เนื่องจากมีการแย่งกันจับระหว่างทองแดงไอออน (II) และ H^+ ในระบบที่มี pH ต่ำ และผิวของเรซิน Dowex M4195 เป็นบวกมากขึ้นที่ pH ต่ำกว่า pH_{pzc} ทำให้ดูดซับได้น้อยลงเมื่อเปรียบเทียบกับระบบที่ pH เพิ่มขึ้น

3. กลไกการดูดซับทองแดงจากสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซีเตรทสามารถอธิบายได้ด้วยแบบจำลอง Redlich-Peterson ซึ่งเป็นการดูดซับเป็นแบบผสมผสานระหว่างการดูดซับแบบชั้นเดียวและการดูดซับหลายชั้น (mono and multilayer adsorption) ทั้งนี้เนื่องมาจากค่า pH ของสารละลายสารประกอบทองแดงซีเตรทอยู่ในช่วง 1.9 ถึง 2.5 สปีชีส์ของทองแดงซีเตรทประกอบด้วย ทองแดงไอออน (II) มากที่สุด รองลงมาคือ $CuCitH^0$ และ Cu_2CitH^{-1} และ $Cu_2Cit_2^{-2}$ เนื่องจากทองแดงไอออน (II) มีความว่องไวในการจับกับ Dowex M4195 ที่มี โนโตรเจนอะตอม 2

อะตอม ในขณะที่สารประกอบ CuCitH^0 จะถูก H^+ ในระบบทำให้แตกตัว ทองแดง (Cu) ที่แตกตัวออกจะจับกับ ไนโตรเจนอะตอมของเรซิน ดังนั้นจึงถูกจับซ้ำกว่า และ H^+ จะจับกับไนเตรทในระบบ ทำให้ระบบการทดลองมีค่า pH ลดลง เมื่อเข้าสู่สมดุลการดูดซับ อาจกล่าวได้ว่าการดูดซับทองแดงไอออน (II) ที่มีปริมาณมากกว่าอาจเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว และการดูดซับทองแดงจากสารประกอบ CuCitH^0 , $\text{Cu}_2\text{CitH}^{-1}$ และ $\text{Cu}_2\text{Cit}_2^{-2}$ จะซ้ำกว่าและอาจเป็นการดูดซับแบบหลายชั้น ค่าความสามารถสูงสุด (q_{max}) มีค่ามากขึ้น เมื่อสารละลายมีความเป็นกรดน้อยลง

4. อุณหพลศาสตร์ของระบบ มีค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (ΔH^0) มีค่าเป็นลบ แสดงว่าระบบเป็น exothermic ค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานกิบส์ (ΔG^0) เป็นลบ แสดงว่าการดูดซับทองแดงจากสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซีเตรทสามารถเกิดเองได้ (spontaneous) ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (ΔS^0) เป็นบวก แสดงว่าค่า ความเป็นอิสระที่บริเวณผิวรอยต่อของแข็งและของเหลวระหว่างการดูดซับเพิ่มขึ้น มีการปลดปล่อยโมเลกุลของน้ำเมื่อ โลหะหนักดูดซับที่ผิวของตัวดูดซับและเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในของตัวดูดซับเนื่องจากการดูดซับโลหะหนัก

5. อุณหภูมิ ค่า pH ของสารละลายและความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซีเตรทที่มีผลต่อจลนพลศาสตร์การดูดซับ

6. จลนพลศาสตร์การดูดซับสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซีเตรทบนเรซิน Dowex M4195 สามารถอธิบายได้ด้วยแบบจำลอง Pseudo-second order สันนิษฐานว่ากลไกการดูดซับถูกควบคุมโดยปฏิกิริยาการดูดซับและการถ่ายเทมวลสาร อย่างไรก็ตาม แบบจำลอง Weber-Morris สามารถแยกความแตกต่างกลไกที่เกิดขึ้น จากผลการวิจัยพบว่าขั้นตอนกำหนดอัตราเร็วปฏิกิริยาเป็นขั้นตอนการแพร่ในชั้นฟิล์ม

7. ในการศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิ พบว่า ค่า activation energy (E_a) มีค่าเท่ากับ 52.37 กิโลจูลต่อโมล ซึ่งยืนยันได้ว่าการดูดซับสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซีเตรทบนเรซิน Dowex M4195 เป็นการดูดซับทางเคมี

8. จลนพลศาสตร์การคายซับ ด้วยสารละลายกรดซัลฟูริก ความเข้มข้น 2 โมลาร์ สามารถอธิบายได้ด้วยแบบจำลอง Pseudo-first order

9. ในระบบการดูดซับแบบสององค์ประกอบระหว่างทองแดงกับสังกะสีในสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนกับกรดซิตริก พบว่า กลไกการดูดซับสามารถอธิบายได้ด้วย แบบจำลอง Extended Langmuir

10. การแยกทองแดงและสังกะสีออกจากสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงซีเตรทและสังกะสีซีเตรทในระบบสององค์ประกอบ พบว่าความสามารถในการแยกทองแดง ออกจากสารละลายเมื่อมีสังกะสีซีเตรทเพิ่มเข้ามาในระบบ และค่า separator factor มีค่าเท่ากับ 3.51

ข้อเสนอแนะ

ควรทำการทดสอบวงรอบของการนำเรซิน Dowex M4195 กลับมาใช้ใหม่หรือการทดลองตามกระบวนการฟื้นฟูเรซินหลังการคายซับ

ควรทำการทดสอบการดูดซับทองแดงจากสารละลายสารประกอบทองแดงกับกรดเมตาบอริกตัวอื่น ๆ เช่น Lactic acid และ Malic acid เป็นต้น

ควรทำการทดสอบการดูดซับทองแดงจากสารละลายสารประกอบทองแดงกับกรดเมตาบอริกที่ได้จากกระบวนการหมัก

ควรทำการทดสอบการดูดซับในระบบ multi system เนื่องจากมีโลหะหลายชนิดในสารละลายของสารประกอบเชิงซ้อนที่ได้จากการสกัดทางชีวภาพ

ควรทำการทดลองในหอดูดซับจำลอง เพื่อให้สามารถนำมาใช้ได้จริงและเป็นข้อมูลในการขยายขนาด (Scale-up) ในกระบวนการนำทองแดงกลับคืนมาจากขยะอิเล็กทรอนิกส์

วิเคราะห์ความเป็นไปได้ในเชิงเศรษฐศาสตร์ว่ามีความคุ้มค่าเหมาะสมในการนำกระบวนการนี้มาประยุกต์ใช้และพัฒนาเป็นระบบที่ใหญ่ขึ้น

บรรณานุกรม

- Abuh, M. A., Akpomie, G. K., Nwagbara, N. K., Bassey, N. A., & Ape, D. I. (2010). Abuh. *International Journal of Basic and Applied Science*, 1(4), 800-809.
- Agarwal, A. K., Agarwal, A. K., Kadu, M. S., Pandhurnekar, C. P., & Muthreja, I. L. (2015). KINETICS STUDY ON THE ADSORPTION OF Ni²⁺ IONS ONTO FLY ASH. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 50(5), 601-605.
- Ahalya, N., Ramachandra, T. V., & Kanamadi, R. D. (2003). Biosorption of heavy metals. *Res. J. Chem. Environ*, 7(4), 71-79.
- Ahluwalia, S. S., & Goyal, D. (2007). Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*, 98(12), 2243-2257.
- Aragon, A., Thomson, B., Chwirka, J., & CH2M-Hill, A. (2002). Rapid small-scale column testing for arsenic adsorption media. In *Proc., 9th Annual International Petroleum Environmental Conference, Albuquerque, NM*.
- Armagan, B., & Toprak, F. (2013). Optimum isotherm parameters for reactive azo dye onto pistachio nut shells: Comparison of linear and non-linear methods. *Polish Journal of Environmental Studies*, 22(4), 1007-1011.
- Asresahegnová, Z., & Jelínek, L. (2009). Copper and molybdenum sorption onto selective ion exchangers. *Ion Exch. Lett*, 2, 38-41.
- AUNG, K. M. M. (2005). Bioleaching of metals from spent catalysts for metal removal/recovery.
- Bai, B., Wu, Y., & Grigg, R. B. (2009). Adsorption and desorption kinetics and equilibrium of calcium lignosulfonate on dolomite porous media. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(31), 13772-13779.
- Banerjee, S., & Chattopadhyaya, M. C. (2017). Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S1629-S1638.
- Baysal, A., Ozbek, N., & Akm, S. (2013). Determination of Trace Metals in Waste Water and Their Removal Processes. *Waste Water - Treatment Technologies and Recent Analytical Developments*, 145-171.

- Bediako, J. K., Kim, S., Wei, W., & Yun, Y.-S. (2016). Adsorptive separation of Pb(II) and Cu(II) from aqueous solutions using as-prepared carboxymethylated waste Lyocell fiber. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13(3), 875-886.
- Bhatt, R. R., & Shah, B. A. (2013). Sorption studies of heavy metal ions by salicylic acid–formaldehyde–catechol terpolymeric resin: Isotherm, kinetic and thermodynamics. *Arabian Journal of Chemistry*.
- Bilal, M., Shah, J. A., Ashfaq, T., Gardazi, S. M. H., Tahir, A. A., Pervez, A., ... Mahmood, Q. (2013). Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater-A review. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 322-333.
- Bio-Rad Laboratories. (n.d.). Chelex® 100 and Chelex 20 Chelating Ion Exchange Resin Instruction Manual.
- Boparai, H. K., Joseph, M., & O'Carroll, D. M. (2011). Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 458-465.
- Bosecker, K. (1997). Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. *FEMS Microbiology Reviews*, 20(3-4), 591-604.
- Brandl, H., Bosshard, R., & Wegmann, M. (2001). Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi. *Hydrometallurgy*, 59(2), 319-326.
- Brandl, H., Bosshard, R., & Wegmann, M. (2001). *Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi*. *Hydrometallurgy* (Vol. 59).
- Brandl, H., Lehmann, S., Faramarzi, M. A., & Martinelli, D. (2008). Biomobilization of silver, gold, and platinum from solid waste materials by HCN-forming microorganisms. *Hydrometallurgy*, 94(1-4), 14-17.
- Chandramohan, K., & Marimuthu, S. (2011). Adsorptive Removal of Copper from Aqueous Solution By Amberlite Cation-exchange Resin-Equilibrium And Kinetic Studies, 24, 357-361.
- Chatterjee, S. (2012). Sustainable Electronic Waste Management and Recycling Process. *American Journal of Environmental Engineering*, 2(1), 23-33.

- Chattopadhyaya, M.C., Kobiraj, R., Gupta, N and Kushwaha, K., (2012). Determination of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters for the adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto eggshell power. *Indian Journal of Chemical Technology*. 19, 26-31.
- Chen, C. (2013). Evaluation of equilibrium sorption isotherm equations. *Open Chemical Engineering Journal*, 7, 24-44.
- Chenglong, Z., Yujia, C., Jingwei, W., Jianfeng, B., Yuan, Z., Wenjie, W., & Wenxiong, M. (2010). Recovery of copper from bio-leaching solutions of waste printed circuit boards waste by ion exchange. In *Digital Manufacturing and Automation (ICDMA), 2010 International Conference on* (Vol. 2, pp. 138-140). IEEE.
- Chlupáčová, M., Parschová, H., & Kůs, P. (2016). Sorption of heavy metals from aqueous solutions using different types of sorbents. *Technology and Innovations*, 77-89.
- Choy, K. K., Porter, J. F., & McKay, G. (2000). Langmuir isotherm models applied to the multicomponent sorption of acid dyes from effluent onto activated carbon. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 45(4), 575-584.
- Cifuentesl, G., Simpson, J., Zufiigaz, C., Brioness, L., & Morales, A. (2011). MODEL AND SIMULATION OF AN ION EXCHANGE PROCESS FOR THE EXTRACTION OF ANTIMONY. In *TMS 2011 140th Annual Meeting and Exhibition, Materials Processing and Energy Materials* (Vol. 1, p. 255). John Wiley & Sons.
- Cui, J., & Zhang, L. (2008). Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 158(2-3), 228-256.
- Dabrowski, A. (2001). Adsorption - From theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1-3), 135-224.
- Dahri, M. K., Kooh, M. R. R., & Lim, L. B. L. (2015). Application of Casuarina equisetifolia needle for the removal of methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution. *Alexandria Engineering Journal*, 54(4), 1253-1263.
- Deepatana, A., Tang, J. A., & Valix, M. (2006). Comparative study of chelating ion exchange resins for metal recovery from bioleaching of nickel laterite ores. *Minerals Engineering*, 19(12), 1280-1289.

- Deepatana, A., & Valix, M. (2006). Recovery of nickel and cobalt from organic acid complexes: Adsorption mechanisms of metal-organic complexes onto aminophosphonate chelating resin. *Journal of Hazardous Materials*.
- Deepatana, A., & Valix, M. (2008). Steric hindrance effect on adsorption of metal-organic complexes onto aminophosphonate chelating resin. *Desalination*, 218(1), 297-303.
- Demirbas, A. (2008). Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 157(2-3), 220-229.
- Diniz, C. V., Ciminelli, V. S. T., & Doyle, F. M. (2005). The use of the chelating resin Dowex M-4195 in the adsorption of selected heavy metal ions from manganese solutions. *Hydrometallurgy*, 78(3-4), 147-155.
- Dinu, M. V., Dragan, E. S., & Trochimczuk, A. W. (2009). Sorption of Pb (II), Cd (II) and Zn (II) by iminodiacetate chelating resins in non-competitive and competitive conditions. *Desalination*, 249(1), 374-379.
- Dizge, N., Keskinler, B., & Barlas, H. (2009). Sorption of Ni (II) ions from aqueous solution by Lewatit cation-exchange resin. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1), 915-926.
- Doshi, J. (2007). *Bioleaching of lateritic nickel ore using chemolithotrophic micro organisms (Acidithiobacillus ferrooxidans)*. National Institute of Technology Rourkela.
- Dow Chemical Company. (n.d.). Dowex™ M4195. Retrieved from www.dow.com/scripts/litorder.asp?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/
- El-Sayed, G. O., Dessouki, H. a., & Ibrahiem, S. S. (2011). REMOVAL OF Zn (II), Cd (II) AND Mn (II) FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY ADSORPTION ON MAIZE STALKS. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 15(1), 8-21.
- Esma, B., Omar, A., & Amine, D. M. (2014). Comparative study on lanthanum (III) sorption onto Lewatit TP 207 and Lewatit TP 260. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 299(1), 439-446.
- Ferreira, S. L. C., De Brito, C. F., Dantas, A. F., Lopo De Araújo, N. M., & Costa, A. C. S. (1999). Nickel determination in saline matrices by ICP-AES after sorption on Amberlite XAD-2 loaded with PAN. *Talanta*, 48(5), 1173-1177.
- Filipkowska, U. (2010). Description of the Adsorption and Desorption of Black 5 onto Chitin and Chitosan- Isotherm Equations. *Fibres Textil. East. Eur*, 5, 105–109.

- Franz, M. (2008). Phosphate fertilizer from sewage sludge ash (SSA). *Waste Management*, 28(10), 1809-1818.
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407–418.
- Ganesan, P., Kamaraj, R., & Vasudevan, S. (2013). Application of isotherm, kinetic and thermodynamic models for the adsorption of nitrate ions on graphene from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(5), 808–814.
- Gao, J., Liu, F., Ling, P., Lei, J., Li, L., Li, C., & Li, A. (2013). High efficient removal of Cu (II) by a chelating resin from strong acidic solutions: Complex formation and DFT certification. *Chemical Engineering Journal*, 222, 240-247.
- Georgiev, D., Mihalev, T., Petrov, I., Peychev, I., Gradinarov, I., & Kolchakova, G. (2014a). Study of the adsorption of Cu (II) ions from aqueous solution using Zeolite NaA. *НАУЧНИ ТРУДОВЕ НА РУСЕНСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ*, 53(Ii), 64–70.
- Georgiev, D., Mihalev, T., Petrov, I., Peychev, I., Gradinarov, I., & Kolchakova, G. (2014b). Study of the adsorption of Cu (II) ions from aqueous solution using Zeolite NaA. In *Annual Conference of the University of RUSE UNION of SCIENTISTS-RUSE* (pp. 64–70). Bulgaria: University of ROUSSE. Retrieved from <http://conf.uni-ruse.bg/en/?cmd=dPage&pid=proc14>
- Gode, F., & Pehlivan, E. (2003). A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium (III) from aqueous solution, *100*, 231-243.
- Haas, C. N., & Tare, V. (1984). Application of ion exchangers to recovery of metals from semiconductor wastes. *Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents*, 2(1-2), 61-70.
- Hallberg, K. B., & Lindström, E. B. (1994). Characterization of *Thiobacillus caldus* sp. nov., a moderately thermophilic acidophile. *Microbiology*, 140(12), 3451-3456.
- Han, R., Zhang, J., Zou, W., Xiao, H., Shi, J., & Liu, H. (2006). Biosorption of copper (II) and lead (II) from aqueous solution by chaff in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, 133(1), 262-268.
- Heidari, G., Khoie, S. M., Abrishami, M. E., & Javanbakht, M. (2015). Electrodeposition of Cu–Sn alloys: theoretical and experimental approaches. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(3), 1969-1976.

- Helfferich, F. G. (1962). *Ion exchange*. Courier Dover Publications.
- H.M.F. Freundlich (1906). Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry*, 57, 385-471.
- Ho, Y.-S. (2006). Isotherms for the sorption of lead onto peat: comparison of linear and non-linear methods. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15(1), 81-86.
- Ho, Y. S., Ng, J. C. Y., & McKay, G. (2000). Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Separation & Purification Reviews*, 29(2), 189-232.
- Ho, Y. S., Porter, J. F., & McKay, G. (2002). Divalent Metal Ions Onto Peat : Copper , Nickel and Lead Single Component Systems. *Water, Air, & Soil Pollution*, 141(1-4), 1-33.
- Hong, Y., & Valix, M. (2014). Bioleaching of electronic waste using acidophilic sulfur oxidising bacteria. *Journal of Cleaner Production*, 65, 465-472.
- Hu, D., Wang, P., Li, J., & Wang, L. (2014). Functionalization of Microcrystalline Cellulose with N , N -dimethyldodecylamine for the Removal of Congo Red Dye from an Aqueous Solution. *BioResources*, 9(4), 5951-5962.
- Hubicki, Z., & Kołodziejńska, D. (2012). *Selective removal of heavy metal ions from waters and waste waters using ion exchange methods*. (A. Kilislioglu, Ed.), *World's largest Science, Technology & Medicine Open Access book publisher*.
- Igder, A., Rahmani, A. A., Fazlavi, A., Ahmadi, M. H., Azqhandi, A., Hossein, M., & Omidi, M. H. (2012). Box-Behnken Design of Experiments Investigation for Adsorption of Cd²⁺ onto carboxymethyl Chitosan Magnetic Nanoparticles. *Journal of Mining and Environment*, 3(1), 51-59.
- Ilyas, S., Anwar, M. A., Niazi, S. B., & Afzal Ghauri, M. (2007). Bioleaching of metals from electronic scrap by moderately thermophilic acidophilic bacteria. *Hydrometallurgy*, 88(1), 180-188.
- Ilyas, S., Ruan, C., Bhatti, H. N., Ghauri, M. A., & Anwar, M. A. (2010). Column bioleaching of metals from electronic scrap. *Hydrometallurgy*, 101(3-4), 135-140.
- Inglezakis, V., & Pouloupoulos, S. (2006). *Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications* (Vol. 3). Elsevier.
- Ion Exchange Resins and Adsorbents in Chemical Processing: Second Edition*. (2016) (2nd ed.). Books on Demand GmbH Norderstedt, Germany: Books on Demand GmbH.

- Jachwała, J., Kolodyńska, D., & Hubicki, Z. (2012). Sorption of Zn (II) and Pb (II) ions in the presence of the biodegradable complexing agent of a new generation. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(10), 1671-1679.
- Jaiswal, A., Samuel, C., Patel, B. S., & Kumar, M. (2015). Go Green with WEEE: Eco-friendly Approach for Handling E-waste. *Procedia Computer Science*, 46, 1317-1324.
- Jonglertjunya, W. (2003). *Bioleaching of chalcopyrite*. The University of Birmingham United Kingdom.
- Joseph, N. N., Francois, E., Daniel, N., Didier, B. S., & Aubin, O. J. (2013). Elimination of Cu (II) and Zn (II) ions in mono-element and the bi-element aqueous solutions by adsorption on natural clay of Bikougou (Gabon), 7(November), 1001-1017.
- Kolodyńska, D. (2011). *Chelating agents of a new generation as an alternative to conventional chelators for heavy metal ions removal from different waste waters*. Maria Curie Skłodowska University, Poland.
- Kolodyńska, D., Hubicki, Z., & Geca, M. (2008). Application of a new-generation complexing agent in removal of heavy metal ions from aqueous solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(9), 3192-3199.
- Krebs, W., Brombacher, C., Bosshard, P. P., Bachofen, R., & Brandl, H. (1997). Microbial recovery of metals from solids. *FEMS Microbiology Reviews*, 20(3-4), 605-617.
- Kurniawan, T. A., Chan, G., Lo, W.-H., & Babel, S. (2006). Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, 118(1), 83-98.
- Langmuir, I., 1917. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of the American Chemical Society*. 38(11): 2221-2295.
- Lanxess. (n.d.). Product Information. Retrieved from <http://www.lenntech.com>
- Lasheen, M. R., Ammar, N. S., & Ibrahim, H. S. (2012). Adsorption/desorption of Cd (II), Cu (II) and Pb (II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies. *Solid State Sciences*, 14(2), 202-210.
- Lee, I.-H., Kuan, Y.-C., & Chern, J.-M. (2007). Equilibrium and kinetics of heavy metal ion exchange. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 38(1), 71-84.

- Lee, M. S., & Nicol, M. J. (2007). Removal of iron from cobalt sulfate solutions by ion exchange with Diphonix resin and enhancement of iron elution with titanium(III). *Hydrometallurgy*, 86(1-2), 6-12.
- Li, L., Liu, F., Jing, X., Ling, P., & Li, A. (2011). Displacement mechanism of binary competitive adsorption for aqueous divalent metal ions onto a novel IDA-chelating resin: Isotherm and kinetic modeling. *Water Research*, 45(3), 1177-1188.
- Liang, G., Mo, Y., & Zhou, Q. (2010). Novel strategies of bioleaching metals from printed circuit boards (PCBs) in mixed cultivation of two acidophiles. *Enzyme and Microbial Technology*, 47(7), 322-326.
- Liebenberg, C. J. (2012). *Recovery of base metals from a sulphate-based bioleach solution using commercially available chelating ion exchange resins and adsorbents by*. Stellenbosch University.
- Liebenberg, C. J., Dorfling, C., Bradshaw, S. M., Akdogan, G. A., & Eksteen, J. J. (2013). The recovery of nickel and cobalt from a sulphate bioleach solution using Dow M4195. In *Base Metals Conference 2013* (pp. 2269-282). Southern Africa: The Southern African Institute of Mining and Metallurgy.
- Lim, A., Song, M.-H., Cho, C.-W., & Yun, Y.-S. (2016). Development of Surface-Modified Polyacrylonitrile Fibers and Their Selective Sorption Behavior of Precious Metals. *Applied Sciences*, 6(12), 378.
- Lin, L.-C., & Juang, R.-S. (2007). Ion-exchange kinetics of Cu (II) and Zn (II) from aqueous solutions with two chelating resins. *Chemical Engineering Journal*, 132(1), 205-213.
- Lin, L.-C., Li, J.-K., & Juang, R.-S. (2008). Removal of Cu (II) and Ni (II) from aqueous solutions using batch and fixed-bed ion exchange processes. *Desalination*, 225(1), 249-259.
- Ling, P., Liu, F., Li, L., Jing, X., Yin, B., Chen, K., & Li, A. (2010). Adsorption of divalent heavy metal ions onto IDA-chelating resins: simulation of physicochemical structures and elucidation of interaction mechanisms. *Talanta*, 81(1), 424-432.
- Liu, F., Li, L., Ling, P., Jing, X., Li, C., Li, A., & You, X. (2011). Interaction mechanism of aqueous heavy metals onto a newly synthesized IDA-chelating resin: isotherms, thermodynamics and kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 173(1), 106-114.

- Lu, M., Liu, Y. G., Hu, X. J., Ben, Y., Zeng, X. X., Li, T. T., & Wang, H. (2013). Competitive adsorption of Cu(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by Ca-alginate immobilized activated carbon and *Saccharomyces cerevisiae*. *Journal of Central South University*, 20(9), 2478-2488.
- MACHADO, F.M., BERGMANN, C. (2015). *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications, Carbon Nanostructures*.
- Mendes, F. D., & Martins, A. H. (2014). Selective sorption of nickel and cobalt from sulphate solutions using chelating resins. *International Journal of Mineral Processing*, 74(1), 359-371.
- Michalev, T., & Petrov, I. (2012). The Removal of Heavy Metal Ions by Synthetic Zeolites: A Review. In *Annual Conference of the University of RUSE UNION of SCIENTISTS-RUSE* (pp. 79-84). Bulgaria: University of Ruse. Retrieved from conf.uni-ruse.bg
- Mrhar, O. A., Assali, H. N., & Lyoubi, M. S. E. (2015). Application of nonlinear regression analysis to select the optimum absorption isotherm for Methylene Blue adsorption onto Natural Illitic Clay. *Bulletin de La Société Royale Des Sciences de Liège*, 84, 116–130.
- Murugesan, A., & Vidhyadevi, T. (2012). Kinetic and thermodynamic studies on the removal of Zn²⁺ and Ni²⁺ from their aqueous solution using poly (phenylthiourea) imine. *Chemical Engineering*. 197, 368–378.
- Njikam, E., & Schiewer, S. (2012). Optimization and kinetic modeling of cadmium desorption from citrus peels: A process for biosorbent regeneration. *Journal of Hazardous Materials*, 213–214, 242–248. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.084>
- Odoemelam, S. A., Iroh, C. U., & Igwe, J. C. (2011). Copper (II), cadmium (II) and lead (II) adsorption kinetics from aqueous metal solutions using chemically modified and unmodified cocoa pod husk (*Theobroma cacao*) waste biomass. *Research Journal of Applied Sciences*, 6(1), 44–52.
- Olson, G. J., Brierley, J. A., & Brierley, C. L. (2003). Bioleaching review part B. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 63(3), 249–257.
- Özkaya, B. (2006). Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. *Journal of Hazardous Materials*, 129(1–3), 158–163.

- Padmesh, T. V. N., Vijayaraghavan, K., Sekaran, G., & Velan, M. (2006). Application of two-and three-parameter isotherm models: Biosorption of acid Red 88 onto *Azolla microphylla*. *Bioremediation Journal*, 10(1-2), 37-44.
- Pant, D., Joshi, D., Upreti, M. K., & Kotnala, R. K. (2012). Chemical and biological extraction of metals present in E waste: A hybrid technology. *Waste Management*, 32(5), 979-990.
- Papageorgiou, S. K., Katsaros, F. K., Kouvelos, E. P., & Kanellopoulos, N. K. (2009). Prediction of binary adsorption isotherms of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} on calcium alginate beads from single adsorption data. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3), 1347-1354.
- Parmar, M., & Thakur, L. S. (2013). Heavy metal Cu, Ni and Zn: toxicity, health hazards and their removal techniques by low cost adsorbents: a short overview. *International Journal of Plant, Animal and Environmental Sciences*, 3, 143-157.
- Pinto, L. A. A., Picci, J. S., & Dotto, G. L. (2011). Adsorption isotherm and thermochemical data of RD&C RED N° 40 binding by chitosan. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28(2), 295-304.
- Plamen Georgiev, Stoyan Groudev, Irena Spasova, Marina Nicolova, K. M., & Karamfilov, D. (2014). Desorption of copper from loaded ion-exchange resin Lewatit ASA stage of processing of rich-in-copper bioleaching solutions. *ANNUAL OF THE UNIVERSITY OF MINING AND GEOLOGY "ST. IVAN RILSKI*, 57(Part II, Mining and Mineral processing), 120-125.
- Qu, Y., Zhu, Q., Sarkis, J., Geng, Y., & Zhong, Y. (2013). A review of developing an e-wastes collection system in Dalian, China. *Journal of Cleaner Production*, 52, 176-184.
- Radnia, H., Ghoreyshi, A. A., & Younesi, H. (2011a). Isotherm and Kinetics of Fe(II) Adsorption onto Chitosan in a Batch Process. *Iranica Journal of Energy & Environment*, 2(3), 250-257.
- Radnia, H., Ghoreyshi, A. A., & Younesi, H. (2011b). Isotherm and kinetics of Fe (II) adsorption onto chitosan in a batch process. *Iranica Journal of Energy and Environment*, 2(3), 250-257.
- Rao, K. S., Mohapatra, M., Anand, S., & Venkateswarlu, P. (2010). Review on cadmium removal from aqueous solutions. *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 2(7).

- Rengaraj, S., Yeon, J.-W., Kim, Y., Jung, Y., Ha, Y.-K., & Kim, W.-H. (2007). Adsorption characteristics of Cu (II) onto ion exchange resins 252H and 1500H: kinetics, isotherms and error analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1), 469-477.
- Saadi, R., Saadi, Z., Fazaeli, R., & Fard, N. E. (2015). Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(5), 787-799.
- Saçmacı, Ş., Kartal, Ş., Yılmaz, Y., Saçmacı, M., & Soykan, C. (2012). A new chelating resin: synthesis, characterization and application for speciation of chromium (III)/(VI) species. *Chemical Engineering Journal*, 181, 746-753.
- Saidan, M., Brown, B., & Valix, M. (2012). Leaching of electronic waste using biometabolised acids. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20(3), 530-534.
- Saidan, M., Valix, M., & others. (2006). Bioleaching of copper from electronic waste using 'aspergillus niger' and 'acidithiobacillus'. Retrieved from <https://www.researchgate.net>
- Salman, S., Idrees, F. B. S., Usman, M., Ullah, A., & Khan, M. S. (2016). Kinetics and Equilibrium Studies of Cu (II) Ions Adsorption from Aqueous Solutions and Kalpani River on TP260H, SK112H and DMSCH. *J Environ Anal Toxicol*, 6(371), 2161-525.
- Salman, S., Idrees BS, F., Usman, M., & Khan, A. U. and M. S. (2016). Kinetics and Equilibrium Studies of Cu(II) Ions Adsorption from Aqueous Solutions and Kalpani River on TP260H, SK112H and DMSCH. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, 6(3).
- Schoeman, E., Bradshaw, S. M., Akdogan, G., & Eksteen, J. J. (2012). The Recovery of Platinum, Palladium, and Gold from a Cyanide heap solution, with use of Ion exchange resins. In *th International Platinum Conference "A Catalyst for Change"* (pp. 729-742). Sun City, South Africa. Retrieved from www.saimm.co.za/conferences
- Sdiri, A. T., Higashi, T., & Jamoussi, F. (2014). Adsorption of copper and zinc onto natural clay in single and binary systems. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11(4), 1081-1092.

- Secula, M. D. S. M. S., & Cretescu, I. (2011). Removal of an acid dye from aqueous solutions by adsorption on a commercial granular activated carbon: equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Scientific Study and Research*, 12(4), 307-322.
- Şengil, İ. A., & Özacar, M. (2009). Competitive biosorption of Pb²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ ions from aqueous solutions onto valonia tannin resin. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2), 1488-1494.
- Shirvani, M., Shariatmadari, H., & Kalbasi, M. (2007). Kinetics of cadmium desorption from fibrous silicate clay minerals: Influence of organic ligands and aging. *Applied Clay Science*, 37(1-2), 175-184.
- Swelam, A. A., Salem, A. M. A., & Ayman, A. A. (2015). Copper (II) Removal using Three Cation Exchange Resins : Ion Exchange Equilibrium and Kinetics. *Middle East Journal of Applied Sciences*, 5(4), 1017-1027.
- Syed, S. (2012). Recovery of gold from secondary sources- A review. *Hydrometallurgy*, 115, 30-51.
- Tharanitharan, V., Rajeswari, L., Priya, K. M., Gayathri, A., & Prabha, S. (2012). Removal of Cu (II) from aqueous solutions using modified Amberlite XAD-7HP polymeric resin as an adsorbent. *Asian Journal of Chemistry*, 24(11), 5093.
- Tsai, S. C., Wang, T. H., Wei, Y. Y., Yeh, W. C., Jan, Y. L., & Teng, S. P. (2008). Kinetics of Cs adsorption/desorption on granite by a pseudo first order reaction model. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 275(3), 555-562.
- Tsydenova, O., & Bengtsson, M. (2011). Chemical hazards associated with treatment of waste electrical and electronic equipment. *Waste Management*, 31(1), 45-58.
- Tümsek, F., & Avcı, Ö. (2013). Investigation of kinetics and isotherm models for the acid orange 95 adsorption from aqueous solution onto natural minerals. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58(3), 551-559.
- Vaishali R. Bisen, W. B. G. (2015). Thermodynamic and kinetic studies of the removal of Zn²⁺ and Ni²⁺ from their aqueous solution using copolymer resin. *International Journal on Recent and Innovation Trends in Computing and Communication*, 3(2), 86-93.
- Valix, M., Usai, F., & Malik, R. (2001). Fungal bio-leaching of low grade laterite ores. *Minerals Engineering*, 14(2), 197-203.

- Veli, S., & Pekey, B. (2004). Removal of copper from aqueous solution by ion exchange resins. *Fresenius Environmental Bulletin*, 13(3 B), 244-250.
- Vera, M. A., Rohwerder, T., Bellenberg, S., Sand, W., Denis, Y., & Bonnefoy, V. (2009). Characterization of biofilm formation by the bioleaching acidophilic bacterium *Acidithiobacillus ferrooxidans* by a microarray transcriptome analysis. *Advanced Materials Research*, 71, 175-178.
- Vestola, E. A., Kuusenaho, M. K., Närhi, H. M., Tuovinen, O. H., Puhakka, J. A., Plumb, J. J., & Kaksonen, A. H. (2010). Acid bioleaching of solid waste materials from copper, steel and recycling industries. *Hydrometallurgy*, 103(1), 74-79.
- Vijayaraghavan, K., & Yun, Y.-S. (2008). Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances*, 26(3), 266-291.
- Volesky, B. (2003). Biosorption process simulation tools. *Hydrometallurgy*, 71(1), 179-190.
- Wei, S., Liu, J., Zhang, S., Chen, X., Liu, Q., Zhu, L., Liu, X. (2016). Stoichiometry, isotherms and kinetics of adsorption of In (III) on Cyanex 923 impregnated HZ830 resin from hydrochloric acid solutions. *Hydrometallurgy*, 164, 219-227.
- Widmer, Rolf, Heidi Oswald-Krapf, Deepali Sinha-Khetriwal, Max Schnellmann, and H. B. (2005). Global Perspectives on E-Waste. *Environmental Impact Assessment Review*, 25(5), 436-458.
- Wong, Y. C., Szeto, Y. S., Cheung, Wh., & McKay, G. (2004). Adsorption of acid dyes on chitosan—equilibrium isotherm analyses. *Process Biochemistry*, 39(6), 695-704.
- Wu, C.-H. (2007). Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, 144(1-2), 93-100.
- Xiang, Y., Wu, P., Zhu, N., Zhang, T., Liu, W., Wu, J., & Li, P. (2010). Bioleaching of copper from waste printed circuit boards by bacterial consortium enriched from acid mine drainage. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1), 812-818.
- Xiong, C., Yao, C., Wang, L., & Ke, J. (2009). Adsorption behavior of Cd (II) from aqueous solutions onto gel-type weak acid resin. *Hydrometallurgy*, 98(3), 318-324.
- Xu, T.-J., & Ting, Y.-P. (2009). Fungal bioleaching of incineration fly ash: Metal extraction and modeling growth kinetics. *Enzyme and Microbial Technology*, 44(5), 323-328.

- Yadla, S. V., Sridevi, V., & Chandana Lakshmi, M. V. V. (2012). A Review on Adsorption of Heavy Metals from Aqueous Solution. *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences*, 2(3), 1585.
- Yantasee, W., Lin, Y., Fryxell, G. E., Alford, K. L., Busche, B. J., & Johnson, C. D. (2004). Selective removal of copper (II) from aqueous solutions using fine-grained activated carbon functionalized with amine. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(11), 2759-2764.
- Zhao, G., Wu, X., Tan, X., & Wang, X. (2011). Sorption of heavy metal ions from aqueous solutions: a review. *Open Colloid Science Journal*, 4, 19-31.
- Zolgharnein, J., & Shahmoradi, A. (2010). Characterization of sorption isotherms, kinetic models, and multivariate approach for optimization of Hg (II) adsorption onto Fraxinus tree leaves. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(11), 5040-5049.

ภาคผนวก

ตารางภาคผนวก ก-1 ข้อมูลการทดสอบการดูดซับทองแดงจากสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงซีเตรทด้วยเรซิน 3 หมู่ฟังก์ชัน

Resin	Resin form	$C_{initial}$ (mg/g)	Volume (L)	Resin Weight (g)			C_e (mg/g)			q_e (mg/g)			q_e (mg/g)	%S (%)
				Sample1	Sample2	Sample3	C_{e1}	C_{e2}	C_{e3}	q_{e1}	q_{e2}	q_{e3}		
Dowex	H-form	690	0.01	1.0003	1.0000	1.0001	96.12	95.42	94.21	59.37	59.46	59.57	59.47	86.20
m4195	Na-form	690	0.01	1.0003	1.0000	1.0000	296.05	298.26	296.44	39.38	39.17	39.36	39.28	56.97
Chelex	H-form	690	0.01	1.0000	1.0000	1.0001	421.69	419.59	417.09	26.83	27.04	27.29	27.05	39.21
100	Na-form	690	0.01	1.0001	1.0000	1.0000	400.78	408.02	402.81	28.92	28.20	28.72	28.61	41.47
Lewatit	H-form	690	0.01	1.0000	1.0000	1.0001	368.1	364.8	367.6	32.19	32.52	32.237	32.32	46.84
TP 260	Na-form	690	0.01	1.0000	1.0000	1.0001	324.2	324.7	325.9	36.580	36.53	36.406	36.51	52.91

ตารางภาคผนวก ก-2 ข้อมูลการทดสอบการคายซับทองแดงจากเรซินที่ผ่านการดูดซับด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก กรดซัลฟูริก และแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์

Resin	Elution	Volume (L)	Loaded-Resin Weight (g)			C_{des} (mg/g)			q_{des} (mg/g)			q_{des} (mg/g)	%D (%)
			Sample1	Sample2	Sample3	C_{e1}	C_{e2}	C_{e3}	q_{e1}	q_{e2}	q_{e3}		
Dowex m4195	H ₂ SO ₄ 0.5 M	0.01	1.0002	1.0004	1.0004	33.46	33.20	32.39	3.35	3.32	3.24	3.33	5.57
H-form	H ₂ SO ₄ 1 M	0.01	1.0002	1.0004	1.0001	72.74	76.03	69.99	7.27	7.60	7.00	7.29	12.29

ตารางภาคผนวก ก-2 (ต่อ)

Resin	Elution	Volume (L)	Loaded-Resin Weight (g)			C _{des} (mg/g)			q _{des} (mg/g)			q _{des} (mg/g)	%D (%)
			Sample1	Sample2	Sample3	C _{e1}	C _{e2}	C _{e3}	q _{e1}	q _{e2}	q _{e3}		
	H ₂ SO ₄ 2 M	0.01	1.0006	1.0007	1.0004	312.10	315.80	310.20	31.19	31.56	31.01	31.25	52.55
Dowex m4195	H ₂ SO ₄ 0.5 M	0.01	1.0002	1.0004	1.0004	33.46	33.20	32.39	3.35	3.32	3.24	3.33	5.57
Na-form	H ₂ SO ₄ 1 M	0.01	1.0002	1.0004	1.0001	72.74	76.03	69.99	7.27	7.60	7.00	7.29	12.29
	H ₂ SO ₄ 2 M	0.01	1.0006	1.0007	1.0004	312.10	315.80	310.20	31.19	31.56	31.01	31.25	52.55
Dowex m4195	HCl 0.5 M	0.01	1.0014	1.0010	1.0015	1.296	1.867	2.448	0.13	0.19	0.24	0.19	0.32
H-form	HCl 1 M	0.01	1.0014	1.0010	1.0015	3.376	3.128	3.24	0.34	0.31	0.32	0.32	0.55
	HCl 2 M	0.01	1.0014	1.0010	1.0015	17.03	17.14	15.80	1.70	1.71	1.58	1.66	2.82
Dowex m4195	HCl 0.5 M	0.01	1.0014	1.0010	1.0015	1.867	2.448	0.129	0.19	0.24	0.01	0.15	0.34
Na-form	HCl 1 M	0.01	1.0014	1.0010	1.0015	3.376	3.376	3.13	3.24	0.34	0.31	1.30	3.30
	HCl 2 M	0.01	1.0014	1.0010	1.0015	17.03	17.14	15.80	1.70	1.71	1.58	1.66	4.23
Dowex m4195	HN ₄ OH 0.5 M	0.01	1.0002	1.0000	1.0002	40.50	47.90	46.35	4.05	4.79	4.63	4.42	7.57
H-form	HN ₄ OH 1 M	0.01	1.0002	1.0002	1.0002	86.56	89.28	86.86	8.65	8.93	8.68	8.79	14.78
	HN ₄ OH 2 M	0.01	1.0002	1.0001	1.0001	134.04	137.40	131.40	13.40	13.74	13.14	13.57	22.64

ตารางภาคผนวก ก-2 (ต่อ)

Resin	Elution	Volume (L)	Loaded-Resin Weight (g)			C _{des} (mg/g)			q _{des} (mg/g)			q _{des} (mg/g)	%D (%)
			Sample1	Sample2	Sample3	C _{e1}	C _{e2}	C _{e3}	q _{e1}	q _{e2}	q _{e3}		
Dowex m4195	HN4OH 0.5 M	0.01	1.0002	1.0000	1.0002	15.30	13.87	12.45	1.53	1.39	1.24	1.46	3.53
Na-form	HN4OH 1 M	0.01	1.0002	1.0002	1.0002	59.38	63.13	62.24	5.94	6.31	6.22	6.21	15.69
	HN4OH 2 M	0.01	1.0002	1.0001	1.0001	97.03	97.14	95.80	9.70	9.71	9.58	9.71	24.59
Chelex 100	H ₂ SO ₄ 0.5 M	0.01	1.0002	1.0004	1.0004	33.46	33.20	32.39	3.35	3.32	3.24	3.33	5.57
H-form	H ₂ SO ₄ 1 M	0.01	1.0002	1.0004	1.0001	72.74	76.03	69.99	7.27	7.60	7.00	7.29	12.29
	H ₂ SO ₄ 2 M	0.01	1.0006	1.0007	1.0004	312.10	315.80	310.20	31.19	31.56	31.01	31.25	52.55
Na-form	H ₂ SO ₄ 0.5 M	0.01	1.0001	1.0001	1.0001	27.19	30.12	22.12	2.72	3.01	2.21	2.87	10.04
	H ₂ SO ₄ 1 M	0.01	1.0001	1.0001	1.0002	112.12	118.04	115.14	11.21	11.80	11.51	11.51	39.87
	H ₂ SO ₄ 2 M	0.01	1.0002	1.0000	1.0001	110.10	113.80	115.20	11.01	11.38	11.52	11.30	39.51
Chelex 100	HCl 0.5 M	0.01	1.0000	1.0000	1.0001	71.91	72.35	70.60	7.19	7.24	7.06	7.16	25.04
Na-form	HCl 1 M	0.01	1.0000	1.0000	1.0000	119.12	111.34	110.14	11.91	11.13	11.01	11.35	39.49
	HCl 2 M	0.01	1.0002	1.0003	1.0000	128.14	120.04	125.35	12.81	12.00	12.54	12.45	43.30
Chelex 100	HCl 0.5 M	0.01	1.0014	1.0010	1	25.296	25.76	25.480	2.12	2.57	2.55	2.41	8.92

ตารางภาคผนวก ก-2 (ต่อ)

Resin	Elution	Volume (L)	Loaded-Resin Weight (g)			C _{des} (mg/g)			q _{des} (mg/g)			q _{des} (mg/g)	%D (%)
			Sample1	Sample2	Sample3	C _{e1}	C _{e2}	C _{e3}	q _{e1}	q _{e2}	q _{e3}		
H-form	HCl 1 M	0.01	1.000	1.000	1.002	115.1	118.21	113.47	11.51	11.82	11.33	11.55	43.49
	HCl 2 M	0.01	1.0002	1.0000	1.0001	115.1	118.21	113.47	11.51	11.82	11.35	11.56	43.51
Chelex 100	HN ₄ OH 0.5 M	0.01	1.0002	1.0000	1	0.10	0.40	0.50	0.01	0.04	0.05	0.03	0.12
	Na-form	HN ₄ OH 1 M	0.01	1.0002	1.0000	1	0.10	0.85	0.20	0.01	0.09	0.02	0.04
	HN ₄ OH 2 M	0.01	1.0002	1.0000	1	0.10	0.85	0.20	0.01	0.09	0.02	0.04	0.13
Chelex 100	HN ₄ OH 0.5 M	0.01	1.0001	1.0001	1.0000	0.1	0.3	0.20	0.01	0.03	0.02	0.02	0.08
	H-form	HN ₄ OH 1 M	0.01	1.0001	1.0001	1.0000	0.1	0.8	0.10	0.01	0.08	0.01	0.03
	HN ₄ OH 2 M	0.01	1.0001	1.0001	1.0000	0.1	0.8	0.10	0.01	0.08	0.01	0.03	0.13

ตารางภาคผนวก ก-3 ข้อมูล Point of zero charge (pH_{pzc}) ของ Dowex m4195 H-form

$\text{pH}_{\text{initial}}$	pH_{final}
0.86	0.72
2.02	2.01
3.0	2.31
4.11	2.51
6.08	2.46
8.1	2.94
10.02	2.64
12.02	7

ตารางภาคผนวก ก-4 ข้อมูลผลของความเข้มข้นความเริ่มต้นของทองแดงต่อการดูดซับ (ตัวอย่างกรดซิตริก 0.01 โมลาร์)

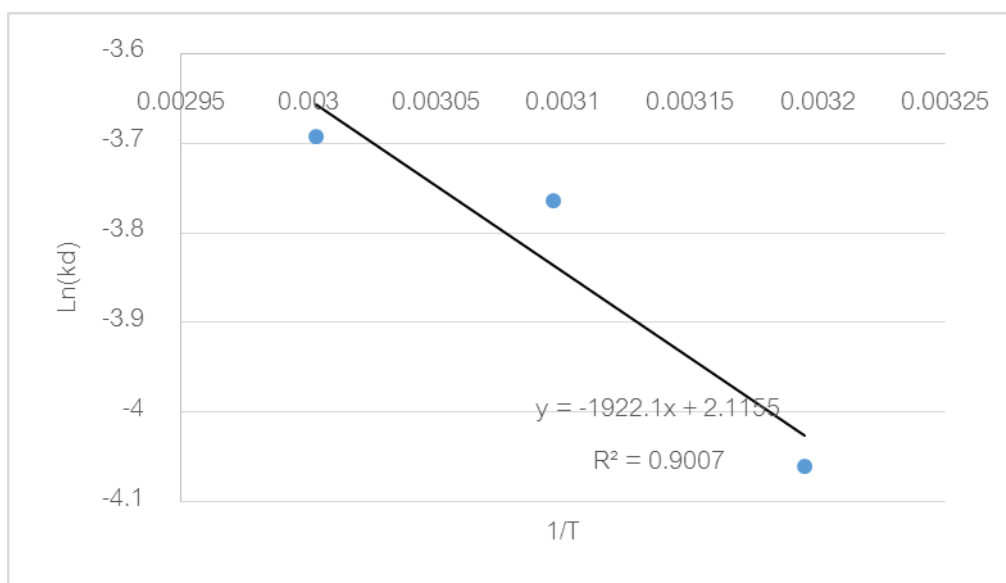
No	$C_{u,initial}$	Citirc acid	Resin dose	Volume	Ce,1	Ce,2	Ce,3	Average Ce	C_0-C_e	qe	S%
1	20	0.01	1	0.1	0.25	0.24	0.22	0.24	19.76	1.98	98.82
2	100	0.01	1	0.1	10.62	10.65	9.75	10.34	89.66	8.97	89.66
3	400	0.01	1	0.1	54.44	59.52	52.30	55.42	344.58	34.46	86.15
4	690	0.01	1	0.1	108.26	100.47	100.30	103.01	586.99	58.70	85.07
5	1000	0.01	1	0.1	269.17	272.23	275.30	272.23	727.77	72.78	72.78
6	1500	0.01	1	0.1	689	692.06	694.30	691.79	808.21	80.82	53.88
7	2000	0.01	1	0.1	1116.14	1121.01	1124.10	1120.42	879.58	87.96	43.98
8	2800	0.01	1	0.1	1912.95	1922.70	1920.50	1918.72	881.28	88.13	31.47

ตารางภาคผนวก ก-5 ข้อมูลผลของความเข้มข้นความเริ่มต้นของทองแดงต่อการดูดซับ (ตัวอย่างกรดซิตริก 0.1 โมลาร์)

No	Cuinitial	Citirc acid	Resin dose	Volume	Ce,1	Ce,2	Ce,3	Average Ce	C0-Ce	qe	S%
1	20	0.1	1	0.1	4.7715	5.79	5.92	5.49	14.51	1.45	72.53
2	100	0.1	1	0.1	30.77	32.71	36.21	33.23	66.77	6.68	66.77
3	400	0.1	1	0.1	140.08	153.61	149.23	147.64	252.36	25.24	63.09
4	690	0.1	1	0.1	304.72	300.25	302.11	302.36	387.64	38.76	56.18
5	1000	0.1	1	0.1	573.675	576.91	573.33	574.64	425.36	42.54	42.54
6	1500	0.1	1	0.1	1038.262	1043.95	1045.15	1042.45	457.55	45.75	30.50
7	2000	0.1	1	0.1	1535.318	1533.69	1530.13	1533.04	466.96	46.70	23.35
8	2800	0.1	1	0.1	2281.223	2290.58	2301.50	2291.10	508.90	50.89	18.17

ตารางภาคผนวกที่ ก-6 ข้อมูลผลของความเข้มข้นความเริ่มต้นของทองแดงต่อการดูดซับ (ตัวอย่างกรดซิตริก 1 โมลาร์)

No	Cuinitial	Citirc acid	Resin dose	Volume	Ce,1	Ce,2	Ce,3	Average Ce	C0-Ce	qe	S%
1	20	1	1	0.1	9.4	9.97	9.99	9.79	10.21	1.02	51.07
2	100	1	1	0.1	59.25	51.74	52.33	54.44	45.56	4.56	45.56
3	400	1	1	0.1	268.8	265.00	269.10	267.63	132.37	13.24	33.09
4	690	1	1	0.1	507.6	504.60	513.13	508.44	181.56	18.16	26.31
5	1000	1	1	0.1	794.2	798.60	796.50	796.43	203.57	20.36	20.36
6	1500	1	1	0.1	1287.2	1289.60	1290.30	1289.03	210.97	21.10	14.06
7	2000	1	1	0.1	1785.4	1788.10	1789.20	1787.57	212.43	21.24	10.62
8	2800	1	1	0.1	2580.5	2579.21	2575.10	2578.27	221.73	22.17	7.92



ภาพภาคผนวก ก-1 เส้นกราฟจากการพล็อต $\ln(Kd)$ กับ $1/T$ เพื่อคำนวณอุณหพลศาสตร์

ตารางภาคผนวกที่ ก-7 ข้อมูลอิทธิพลของค่า pH ต่อจลนพลศาสตร์การดูดซับ
(กรดซิตริก 0.01 โมลาร์)

Time	Ce,1	Ce,2	Ce,3	biomass	volume
(hour)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(g)	(L)
0	690	690	690	1	0.1
10	580.6	587.2	585.1	1	0.1
30	562	560.2	564.2	1	0.1
60	461	467.7	459.5	1	0.1
120	415.1	418.5	420.1	1	0.1
150	402.3	409.7	405.2	1	0.1
180	388	389.7	381.5	1	0.1
300	329.1	328.3	324.1	1	0.1
480	141.1	149.9	145.2	1	0.1
600	100.23	105.3	101.5	1	0.1
720	96.9	99.1	95.4	1	0.1
900	96.5	98.5	99.2	1	0.1
1200	96.7	99.5	99.1	1	0.1
1440	97.7	98.32	99.3	1	0.1
2160	98.2	98.1	99.3	1	0.1
2880	98.6	97.8	97.5	1	0.1

ตารางภาคผนวก ก-8 ข้อมูลอิทธิพลของค่า pH ต่อจลนพลศาสตร์การดูดซับ
(กรดซัลฟูริก 0.1 โมลาร์)

Time	Ce,1	Ce,2	Ce,3	biomass	volume
(hour)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(g)	(L)
0	690	690	690	1	0.1
10	580.6	587.2	585.2	1	0.1
30	562	560.2	563.1	1	0.1
60	546.6	552.9	545.12	1	0.1
120	515.1	518.5	517.3	1	0.1
150	492.3	489.7	485.3	1	0.1
180	458.3	451.3	455.52	1	0.1
300	412.7	410.9	419.25	1	0.1
480	394.3	397.3	400.14	1	0.1
600	380.1	385.3	387.1	1	0.1
720	361	365.8	362.03	1	0.1
900	349.1	355.5	352.1	1	0.1
1200	326.7	333.3	332.01	1	0.1
1440	314	314.7	312.24	1	0.1
2160	314.2	314.9	313.5	1	0.1
2880	316.8	314	311.25	1	0.1

ตารางภาคผนวก ก-9 ข้อมูลอิทธิพลของค่า pH ต่อจลนพลศาสตร์การดูดซับ (กรดซิตริก 1 โมลาร์)

Time (hour)	Ce,1 (mg/L)	Ce,2 (mg/L)	Ce,3 (mg/L)	biomass (g)	volume (L)
0	690	690	690	1	0.1
10	650.6	657.2	655.2	1	0.1
30	612	610.2	613.1	1	0.1
60	564.9	569.5	562.2	1	0.1
120	515.1	518.5	517.3	1	0.1
150	502.3	509.7	505.3	1	0.1
180	472	479.8	475.14	1	0.1
300	464.8	469.7	460.23	1	0.1
480	454.3	458.3	456.3	1	0.1
600	443.1	445.3	447.1	1	0.1
720	411.9	412.2	419.12	1	0.1
900	419.1	410.3	421.6	1	0.1
1200	421.5	411.7	420.1	1	0.1
1440	401.6	402.1	400.42	1	0.1
2160	401.2	403.2	402.3	1	0.1
2880	402.7	402.4	419.05	1	0.1

ตารางภาคผนวก ก-10 ข้อมูลอิทธิพลของความเข้มข้นเริ่มต้นของทองแดงต่อจลนพลศาสตร์
การดูดซับ (ทองแดง 100 มิลลิกรัมต่อลิตร)

Time	Ce,1	Ce,2	Ce,3	biomass	volume
(hour)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(g)	(L)
0	100	100	100	1	0.1
10	90.1	90.5	90.8	1	0.1
30	62	60.1	65.4	1	0.1
60	45.2	47.2	49	1	0.1
120	41	41	42	1	0.1
150	40	40	40	1	0.1
180	39	38	38	1	0.1
300	32	32	32	1	0.1
480	22	20	25	1	0.1
600	18	15	11	1	0.1
720	10.6	10.3	10.12	1	0.1
900	10.6	10.4	10.1	1	0.1
1200	10.5	10.6	10.2	1	0.1
1440	10.5	10.3	10.5	1	0.1
2160	10.6	10.5	10.3	1	0.1
2880	10.3	10.6	10.2	1	0.1

ตารางภาคผนวก ก-11 ข้อมูลอิทธิพลของความเข้มข้นเริ่มต้นของทองแดงต่อจลนพลศาสตร์
การดูดซับ (ทองแดง 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร)

Time (hour)	Ce,1 (mg/L)	Ce,2 (mg/L)	Ce,3 (mg/L)	biomass (g)	volume (L)
0	1000	1000	1000	1	0.1
10	880.6	880.5	885.2	1	0.1
30	750.6	760.5	764.5	1	0.1
60	660.2	660.1	664.2	1	0.1
120	512.1	518.2	510.5	1	0.1
150	402.3	409.7	405.2	1	0.1
180	389.1	381.5	380.2	1	0.1
300	320.1	324.5	329.2	1	0.1
480	300.5	298.2	295.3	1	0.1
600	301.6	290.2	295.3	1	0.1
720	275.6	270.5	268.3	1	0.1
900	275.6	271.4	270.2	1	0.1
1200	274.6	275.3	271.6	1	0.1
1440	274.3	274.1	270.3	1	0.1
2160	270.2	275.1	271.3	1	0.1
2880	1000	1000	1000	1	0.1

ตารางภาคผนวก ก-12 ข้อมูลอิทธิพลของความเข้มข้นเริ่มต้นของทองแดงต่อจลนพลศาสตร์
การดูดซับ (ทองแดง 2,800 มิลลิกรัมต่อลิตร)

Time (hour)	Ce,1 (mg/L)	Ce,2 (mg/L)	Ce,3 (mg/L)	biomass (g)	volume (L)
0	2800	2800	2800	1	0.1
10	2750.6	2775.1	2770.2	1	0.1
30	2667.1	2670.3	2581.2	1	0.1
60	2515.1	2511	2480.6	1	0.1
120	2315.2	2301.5	2300.5	1	0.1
150	2202.1	2215.3	2218.9	1	0.1
180	2102.3	2101.3	2108.5	1	0.1
300	2001.5	2008.6	2009.1	1	0.1
480	1989.1	1987.5	1970.9	1	0.1
600	1957.1	1981.2	1971.5	1	0.1
720	1920.5	1910.6	1908.2	1	0.1
900	1980.5	1915.3	1909.2	1	0.1
1200	1982.6	1914.3	1908.1	1	0.1
1440	1980.1	1915	1907.5	1	0.1
2160	1980.5	1914.2	1905.5	1	0.1
2880	1980.1	1915	1904.3	1	0.1

ตารางภาคผนวกที่ ก-13 ข้อมูลอิทธิพลของอุณหภูมิต่อจลนพลศาสตร์การดูดซับ (30°C)

Time (hour)	Ce,1 (mg/L)	Ce,2 (mg/L)	biomass (g)	volume (L)
0	690	690	1	0.1
10	580.6	587.2	1	0.1
30	562	560.2	1	0.1
60	461	467.7	1	0.1
120	415.1	418.5	1	0.1
150	402.3	409.7	1	0.1
180	388	389.7	1	0.1
300	329.1	328.3	1	0.1
480	141.1	149.9	1	0.1
600	100.23	105.3	1	0.1
720	58.4	55.3	1	0.1
900	56.3	57.3	1	0.1
1200	56.1	57.9	1	0.1
1440	56.01	58.01	1	0.1
2160	56.02	57.8	1	0.1
2880	56	57.9	1	0.1

ตารางภาคผนวก ก-14 ข้อมูลอิทธิพลของอุณหภูมิต่อจลนพลศาสตร์การดูดซับ (40°C)

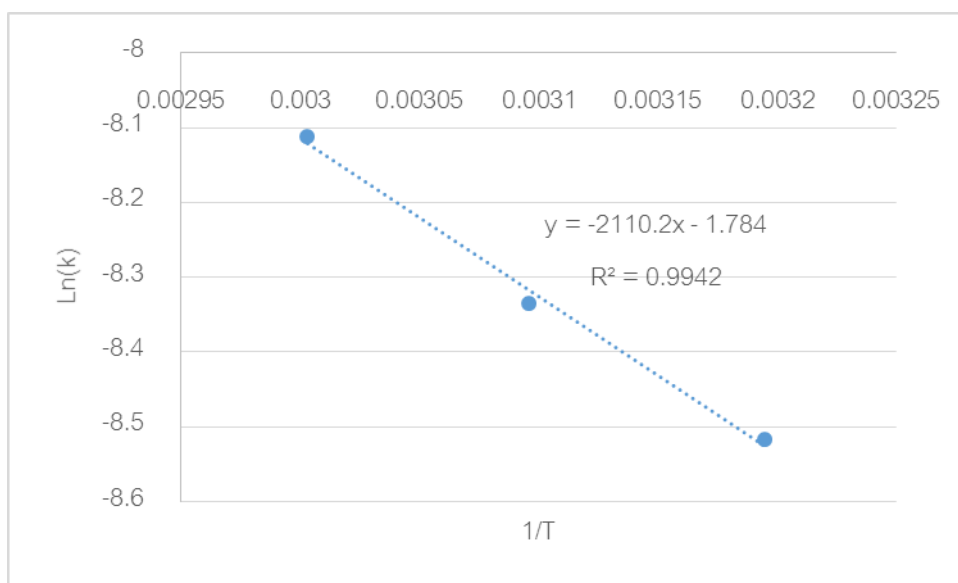
Time (hour)	Ce,1 (mg/L)	Ce,2 (mg/L)	biomass (g)	volume (L)
0	690	690	1	0.1
10	560.33	557.11	1	0.1
30	422.3	424.5	1	0.1
60	326	325.72	1	0.1
120	281.3	289.51	1	0.1
150	264.13	261.2	1	0.1
180	181.95	186.38	1	0.1
300	103.42	105.35	1	0.1
480	100.2	98.1	1	0.1
600	27.28	27.43	1	0.1
720	1.95	1.944	1	0.1
900	1.96	1.954	1	0.1
1200	1.96	1.953	1	0.1
1440	1.95	1.955	1	0.1
2160	1.954	1.957	1	0.1
2880	1.958	1.955	1	0.1

ตารางภาคผนวก ก-15 ข้อมูลอิทธิพลของอุณหภูมิต่อจลนพลศาสตร์การดูดซับ (50°C)

Time	Ce,1	Ce,2	biomass	volume
(hour)	(mg/L)	(mg/L)	(g)	(L)
0	690	690	1	0.1
10	541.3	543.1	1	0.1
30	421.1	418.5	1	0.1
60	316.9	314.5	1	0.1
120	256.9	254.5	1	0.1
150	234.3	236.4	1	0.1
180	117.28	117.43	1	0.1
300	105.647	102.304	1	0.1
480	62.128	67.186	1	0.1
600	51.26	50.15	1	0.1
720	2.099	2.071	1	0.1
900	2.19	2.1	1	0.1
1200	2.194	2.09	1	0.1
1440	2.19	2.1	1	0.1
2160	2.15	2.2	1	0.1
2880	2.11	2.186	1	0.1

ตารางภาคผนวก ก-16 ข้อมูลอิทธิพลของอุณหภูมิต่อจลนพลศาสตร์การดูดซับ (60°C)

Time (hour)	Ce,1 (mg/L)	Ce,2 (mg/L)	biomass (g)	volume (L)
0	690	690	1	0.1
10	521	518.1	1	0.1
30	410.5	405.3	1	0.1
60	295.1	300.3	1	0.1
120	202.5	209.1	1	0.1
150	125.1	126.3	1	0.1
180	84.58	82.96	1	0.1
300	61.63	58.658	1	0.1
480	45.195	43.305	1	0.1
600	21	25.6	1	0.1
720	0.923	0.931	1	0.1
900	0.942	0.934	1	0.1
1200	1.031	1.07	1	0.1
1440	1.989	1.0967	1	0.1
2160	0.988	1.012	1	0.1
2880	0.989	1.014	1	0.1



ภาพภาคผนวก ก-2 เส้นกราฟจากการพล็อต $\ln(K)$ กับ $1/T$ เพื่อคำนวณค่า E_a

ตารางภาคผนวก ก-19 ข้อมูลสมมูลการดูดซับตั้งกะติจากสารละลายสารประกอบตั้งกะติซีเตรทในระบบหนึ่งองค์ประกอบ

No	Initial Zn Conc.	Citric Acid	Resin dose	Volume	$C_{e,1}$	$C_{e,2}$	$C_{e,3}$	Average C_e	$C_0 - C_e$	qeZn binary-component	S%
H form	(mg/L)	(M)	(g)	(L)	(mg/L)	(mg/L)	(g)	(mg/L)	(mg/L)	mg/g resin	
1	20	0.01	1	0.1	3.2	3.114	3.154	3.16	16.84	1.68	84.22
2	100	0.01	1	0.1	80.13	76.492	73.86	76.83	23.17	2.32	23.17
3	400	0.01	1	0.1	299.1	290.1	295.3	294.83	105.17	10.52	26.29
4	690	0.01	1	0.1	569.5	560.3	565.6	565.13	124.87	12.49	18.10
5	1000	0.01	1	0.1	820.2	818.5	813.19	817.30	182.70	18.27	18.27
6	1500	0.01	1	0.1	1280	1282	1278.6	1280.20	220	21.98	14.65
7	2000	0.01	1	0.1	1775	1773	1771	1773.00	227.00	22.70	11.35
8	2800	0.01	1	0.1	2510.1	2507.1	2509.3	2508.83	291.17	29.12	10.40

ตารางภาคผนวก ก-20 ข้อมูลสมมูลการดูดซับทองแดงจากสารละลายสารประกอบทองแดงซีเตรท : ถึงกะลัซีเตรท 1 : 1 ในระบบสององค์ประกอบ

No	Initial Cu–Zn Conc. (mg/L)	Citric Acid (M)	Resin dose (g)	Volume (L)	$C_{e,1}$ (mg/L)	$C_{e,2}$ (mg/L)	$C_{e,3}$ (mg/L)	Average C_e (mg/L)	$C_0 - C_e$ (mg/L)	q_e (Cu-Zn(Cu)) mg/g resin	S%
1	20	0.01	1	0.1	0.3	0.205	0.208	0.24	19.76	1.98	98.81
2	100	0.01	1	0.1	6.51	6.234	6.074	6.27	93.73	9.37	93.73
3	400	0.01	1	0.1	90.33	92.5	97.1	93.31	306.69	30.67	76.67
4	690	0.01	1	0.1	162.5	169.3	159.5	163.77	526.23	52.62	76.27
5	1000	0.01	1	0.1	265.3	259.9	262.1	262.43	737.57	73.76	73.76
6	1500	0.01	1	0.1	825.9	822.3	829.6	825.93	674	67.41	44.94
7	2000	0.01	1	0.1	1165.3	1168.4	1170.5	1168.07	831.93	83.19	41.60
8	2800	0.01	1	0.1	1918.3	1920.5	1918.6	1919.13	880.87	88.09	31.46

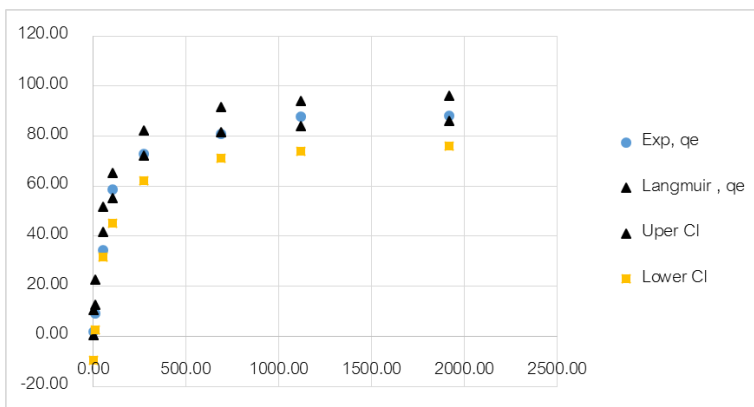
ตารางภาคผนวก ก-21 ข้อมูลสมมูลการดูดซับตั้งกะติจากสารละลายสารประกอบทองแดงซีเตรท : ตั้งกะติซีเตรท 1 : 1 ในระบบสององค์ประกอบ

No	Initial Cu-Zn Conc. (mg/L)	Citric Acid (M)	Resin dose (g)	Volume (L)	$C_{e,1}$ (mg/L)	$C_{e,2}$ (mg/L)	$C_{e,3}$ (g)	Average C_e (mg/L)	$C_0 - C_e$ (mg/L)	q_e (Cu-Zn(Zn)) mg/g resin	S%
1	20	0.01	1	0.1	2.83	2.77	2.325	2.64	17.36	1.74	86.79
2	100	0.01	1	0.1	60.35	56.49	68.6	61.81	38.19	3.82	38.19
3	400	0.01	1	0.1	270.4	262.3	260.1	264.27	135.73	13.57	33.93
4	690	0.01	1	0.1	292.1	495.3	495.8	427.73	262.27	26.23	38.01
5	1000	0.01	1	0.1	770.2	778.5	773.19	773.96	226.04	22.60	22.60
6	1500	0.01	1	0.1	1258.1	1250	1254.6	1254.23	246	24.58	16.38
7	2000	0.01	1	0.1	1650.3	1653	1684	1662.43	337.57	33.76	16.88
8	2800	0.01	1	0.1	2395	2387.7	2398.1	2393.60	406.40	40.64	14.51

ตารางภาคผนวก ก-17 ข้อมูลผลของเวลาต่อการคายซับทองแดงด้วย H_2SO_4 2 โมลาร์

Time (hour)	Ce,1 (mg/L)	Ce,2 (mg/L)	Ce,3 (mg/L)	biomass (g)	volume (L)
0	0	0	0	1	0.1
30	17.41	10.41	11.3	1	0.1
60	57.21	58.1	50.03	1	0.1
120	126.56	128.51	129.32	1	0.1
180	207.85	204.3	205.1	1	0.1
360	240.58	242.4	235.5	1	0.1
420	270.97	273.1	275.4	1	0.1
540	301.81	301.5	302.1	1	0.1
600	312	311.8	312.5	1	0.1
720	322.36	322.5	323.2	1	0.1
900	355.85	357.3	353.5	1	0.1
1200	360	360.1	358.3	1	0.1
1440	372.36	364.61	351.2	1	0.1
2880	371.85	370.1	360.3	1	0.1

Ce	Exp, qe	Langmuir	Uper CI	Lower CI	qm	88.74866	chi sq	10.81044	Array
0.236667	1.976333	0.336124	10.42143	-9.74918	KL	0.016064	EABS	23.23171	Array
10.34	8.966	12.64139	22.72669	2.556085	Mean of e	54.223	HYBRD	80.98808	Array
55.42	34.458	41.79804	51.88334	31.71274	df	6	MPSD	100	Array
103.01	58.699	55.31828	65.40358	45.23298	SE of exp,	4.121645	RMSE	2.79E-08	Array
272.2333	72.77667	72.23144	82.31674	62.14614	R-square	1	SSE	101.9277	Array
691.7867	80.82133	81.42176	91.50706	71.33646	Critical t	2.446912			
1120.417	87.95833	84.07722	94.16252	73.99192	CI	10.0853			
1918.717	88.12833	85.95974	96.04504	75.87444					



Microsoft Excel 15.0 Sensitivity Report

Worksheet: [LM 0.01 nonlinear dow H.xls]LM 0.01 nonli dow H Cucit

Report Created: 2/4/2560 10:43:36

Variable Cells

Cell	Name	Final Value	Reduced Gradient
\$J\$1	qm	88.74866357	0
\$J\$2	KL	0.016063789	0

Constraints

NONE

ภาพภาคผนวก ก-3 ตัวอย่าง Nonlinear regression analysis: maximize R² แบบจำลอง Langmuir isotherm model

Microsoft Excel 15.0 Answer Report

Worksheet: [LM 0.01 nonlinear dow H.xls]LM 0.01 nonli dow H Cucit

Report Created: 2/4/2560 10:43:36

Result: Solver has converged to the current solution. All Constraints are satisfied.

Solver Engine

Engine: GRG Nonlinear

Solution Time: .031 Seconds.

Iterations: 6 Subproblems: 0

Solver Options

Max Time Unlimited, Iterations Unlimited, Precision 0.000001, Use Automatic Scaling

Convergence 0.0001, Population Size 100, Random Seed 0, Derivatives Forward, Require Bounds

Max Subproblems Unlimited, Max Integer Sols Unlimited, Integer Tolerance 1%, Assume NonNegative

Objective Cell (Max)

Cell	Name	Original Value	Final Value
\$J\$6	R-square	0.996	1.000

Variable Cells

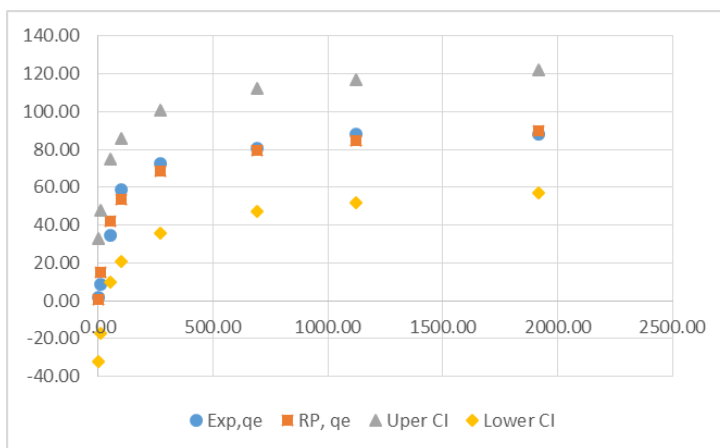
Cell	Name	Original Value	Final Value	Integer
\$J\$1	qm	89.83	88.75	Contin
\$J\$2	KL	0.0161	0.0161	Contin

Constraints

NONE

ภาพภาคผนวก ก-3 (ต่อ)

Ce	Exp,qe	RP, qe	Uper CI	Lower CI		KR	1.973902		Chi-sq	9.959391	Array
0.236667	1.976333	0.462267	32.94157	-32.017		aR	0.039747		EABS	31.36143	Array
10.34	8.966	15.23389	47.71319	-17.2454		g	0.918561		HYBRD	164.418	Array
55.42	34.458	42.26243	74.74173	9.783129		Mean of exp	54.223		MPSD	573.8348	Array
103.01	58.699	53.40847	85.88777	20.92917		df	5		RMSE	4.6E-08	Array
272.2333	72.77667	68.4183	100.8976	35.939		SE of exp, c	12.635	Array	SSE	164.6432	Array
691.7867	80.82133	79.65292	112.1322	47.17362		R-square	0.980694	Array			
1120.417	87.95833	84.609	117.0883	52.1297		Critical t	2.570582				
1918.717	88.12833	89.73673	122.216	57.25743		CI	32.4793				



ภาพภาคผนวก ก-4 ตัวอย่าง Nolinear regression analysis: Minimize RMSE แบบจำลอง Redlich-Peterson isotherm model

Microsoft Excel 15.0 Sensitivity Report

Worksheet: [RP 0.01M nonlinear solver Dow H_solv RMSE.xlsx]RP 0.01MCit

Report Created: 3/4/2560 12:27:40

Variable Cells

Cell	Name	Final Value	Reduced Gradient
\$J\$1	KR	1.973901853	0
\$J\$2	aR	0.039747093	0
\$J\$3	g	0.918561348	0

Constraints

Cell	Name	Final Value	Lagrange Multiplier
\$J\$7	R-square	0.980693704	0
\$J\$7	R-square	0.980693704	0

Microsoft Excel 15.0 Answer Report

Worksheet: [RP 0.01M nonlinear solver Dow H_solv RMSE.xlsx]RP 0.01MCit

Report Created: 3/4/2560 12:27:40

Result: Solver has converged to the current solution. All Constraints are satisfied.**Solver Engine**

Engine: GRG Nonlinear

Solution Time: .078 Seconds.

Iterations: 9 Subproblems: 0

Solver Options

Max Time Unlimited, Iterations Unlimited, Precision 0.000001, Use Automatic Scaling

Convergence 0.0001, Population Size 100, Random Seed 0, Derivatives Forward, Require Bounds

Max Subproblems Unlimited, Max Integer Sols Unlimited, Integer Tolerance 1%, Assume NonNegative

Objective Cell (Min)

Cell	Name	Original Value	Final Value
\$M\$7	RMSE	23.60	0.00

Variable Cells

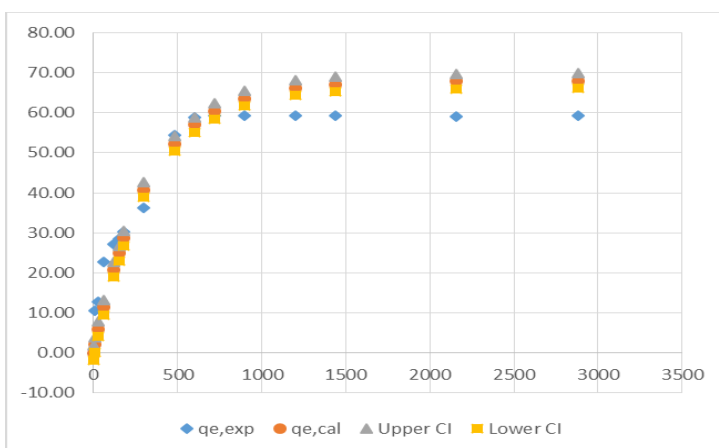
Cell	Name	Original Value	Final Value	Integer
\$J\$1	KR	1.9247	1.9739	Contin
\$J\$2	aR	0.0405	0.0397	Contin
\$J\$3	g	1.0000	0.9186	Contin

Constraints

Cell	Name	Cell Value	Formula	Status	Slack
\$J\$7	R-square	0.9807	\$J\$7<=1	Not Binding	0.019306296
\$J\$7	R-square	0.9807	\$J\$7>=0	Not Binding	0.9807
\$J\$3	g	0.9186	\$J\$3<=1	Not Binding	0.081438652

ภาพภาคผนวก ก-4 (ต่อ)

Time, t	qe,exp	qe,cal	Upper CI	Lower CI	qe	67.96183			
0	0	0	1.890896	-1.8909	K1	0.003045	chi sq	62.49801	Array
10	10.57	2.038212	3.929108	0.147316	Mean of q	39.79573	EABS	84.71887	Array
30	12.78667	5.933088	7.823984	4.042192	df	13	HYBRD	183.1371	Array
60	22.72667	11.34822	13.23911	9.457319	SE of qt	0.875266	MPSD	135.3282	Array
120	27.21	20.80151	22.69241	18.91062	R-square	0.609136	RMSE	1.54E-05	Array
150	28.42667	24.91862	26.80952	23.02773	Critical t	2.160369	SSE	619.0116	Array
180	30.36	28.67631	30.5672	26.78541	CI	1.890896			
300	36.28333	40.70068	42.59158	38.80978					
480	54.46	52.20345	54.09434	50.31255					
600	58.76567	57.02672	58.91761	55.13582					
720	59.28667	60.3737	62.26459	58.4828					
900	59.19333	63.57549	65.46639	61.68459					
1200	59.15667	66.20236	68.09326	64.31147					
1440	59.156	67.11459	69.00549	65.2237					
2160	59.14667	67.86723	69.75813	65.97634					
2880	59.20333	67.95127	69.84217	66.06037					



Microsoft Excel 15.0 Sensitivity Report

Worksheet: [nonlinear kinetic room temp 1st order 0.01M_H RMSE.xlsx]0.01M non linear room temp

Report Created: 8/7/2017 1:47:56 PM

Variable Cells

Cell	Name	Final Value	Reduced Gradient
\$H\$1	qe	67.96183085	0
\$H\$2	K1	0.003044945	0

Constraints

Cell	Name	Final Value	Lagrange Multiplier
\$H\$6	R-square	0.609135851	0
\$H\$6	R-square	0.609135851	0

ภาพภาคผนวก ก-5 ตัวอย่าง Nonlinear regression analysis: Minimize RMSE แบบจำลอง

Pseudo-first-order kinetic model

Microsoft Excel 15.0 Answer Report**Worksheet:** [nonlinear kinetic room temp 1st order 0.01M_H RMSE.xlsx]0.01M non linear room temp**Report Created:** 8/7/2017 1:47:56 PM**Result:** Solver found a solution. All Constraints and optimality conditions are satisfied.**Solver Engine**

Engine: GRG Nonlinear

Solution Time: 0.031 Seconds.

Iterations: 1 Subproblems: 0

Solver Options

Max Time Unlimited, Iterations Unlimited, Precision 0.000001, Use Automatic Scaling

Convergence 0.0001, Population Size 100, Random Seed 0, Derivatives Forward, Require Bounds

Max Subproblems Unlimited, Max Integer Sols Unlimited, Integer Tolerance 1%, Assume NonNegative

Objective Cell (Min)

Cell	Name	Original Value	Final Value
\$K\$7	RMSE	1.53968E-05	1.53968E-05

Variable Cells

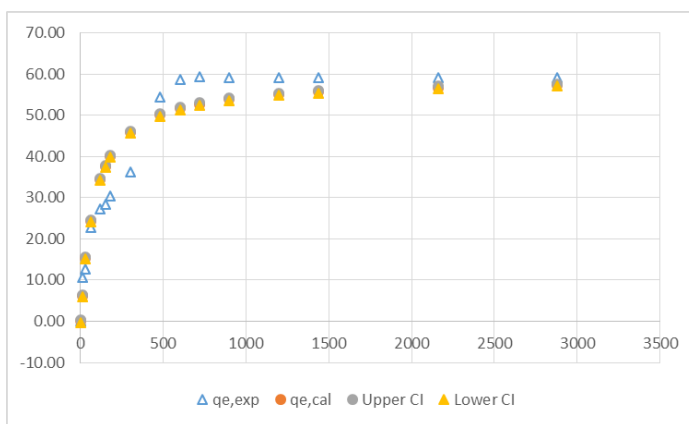
Cell	Name	Original Value	Final Value	Integer
\$H\$1	qe	67.96	67.96	Contin
\$H\$2	K1	0.0030	0.0030	Contin

Constraints

Cell	Name	Cell Value	Formula	Status	Slack
\$H\$6	R-square	0.6091	$\$H\$6 \leq 1$	Not Binding	0.390864149
\$H\$6	R-square	0.6091	$\$H\$6 \geq 0$	Not Binding	0.6091

ภาพภาคผนวก ก-5 (ต่อ)

Time, t	qe,exp	qe,cal	Upper CI	Lower CI	qe	58.97842	chi sq	15.13569	Array
0	0	0	0.265446	-0.26545	K2	0.000198	EABS	79.50318	Array
10	10.57	6.176905	6.442351	5.91146	Mean of qt	0.003	HYBRD	122.9713	Array
30	12.78667	15.32144	15.58688	15.05599	df	13	MPSD	110.8924	Array
60	22.72667	24.32398	24.58943	24.05854	SE of qt	0.12287	RMSE	6.14E-06	Array
120	27.21	34.44295	34.70839	34.1775	R-square	0.998693	SSE	529.7046	Array
150	28.42667	37.56872	37.83417	37.30328	Critical t	2.160369			Array
180	30.36	39.98806	40.25351	39.72261	CI	0.265446			
300	36.28333	45.89973	46.16518	45.63428					
480	54.46	50.06284	50.32829	49.7974					
600	58.76567	51.6236	51.88904	51.35815					
720	59.28667	52.71931	52.98476	52.45387					
900	59.19333	53.86255	54.12799	53.5971					
1200	59.15667	55.05647	55.32191	54.79102					
1440	59.156	55.6735	55.93894	55.40805					
2160	59.14667	56.7332	56.99865	56.46776					
2880	59.20333	57.27833	57.54377	57.01288					



ภาพภาคผนวก ก-6 ตัวอย่าง Nonlinear regression analysis: Minimize RMSE แบบจำลอง Pseudo-second-order kinetic model

Microsoft Excel 15.0 Sensitivity Report**Worksheet: [nonlinear kinetic room temp 2nd order 0.01M _H_RMSE.xlsx]0.01M room temp H****Report Created: 7/24/2017 3:17:14 PM**

Variable Cells

Cell	Name	Final Value	Reduced Gradient
\$H\$1	qe	67.37031867	0
\$H\$2	K2	9.2782E-05	0

Constraints

NONE

ภาพภาคผนวก ก-6 (ต่อ)