

การสกัดแยกกรดฮิวมิกและฮิวมินจากลีโอนาร์ดาไรต์สำหรับการประยุกต์ใช้งาน
ทางด้านสิ่งแวดล้อมและเกษตรกรรม

Extraction of humic acid and humin from leonardite for
environmental and agricultural applications



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2561

KMITL-2018-NT-M-001-004

การสกัดแยกกรดฮิวมิกและฮิวมินจากลีโอนาร์ดาไรต์สำหรับการประยุกต์ใช้งาน
ทางด้านสิ่งแวดล้อมและเกษตรกรรม

Extraction of humic acid and humin from leonardite for
environmental and agricultural applications



บุนิตา จอมหทัยกุล

Buntita Jomhataikool

วิทยานิพนธ์นี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
พ.ศ. 2561

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้
KMITL-2018-NT-M-001-004

Extraction of humic acid and humin from leonardite for
environmental and agricultural applications



Buntita Jomhataikool

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT FOR THE
DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY
COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สามารถนำไปใช้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และตัดต่อข้อมูลอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้
2018

KMITL-2018-NT-M-001-004



COPYRIGHT 2018

COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสกัดแยกกรดฮิวมิกและฮิวมินจากลีโอนาไดซ์สำหรับการประยุกต์ใช้งานทางด้านสิ่งแวดล้อมและเกษตรกรรม
นักศึกษา	นางสาวบัณฑิตา จอมหทัยกุล
รหัสประจำตัว	59607006
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
พ.ศ.	2561
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.อภิสิทธิ์ ใยัดเอื้อ
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ดร.ขจรศักดิ์ เพ็ญนวกิจ

บทคัดย่อ

ประเทศไทยมีการทำอุตสาหกรรมเหมืองแร่ลิกไนต์ขนาดใหญ่ โดยในการทำเหมืองแร่ลิกไนต์ มีผลิตภัณฑ์หลักคือแร่ลิกไนต์ และได้เกิดผลิตภัณฑ์พลอยได้คือ ลีโอนาไดซ์ โดยที่สำคัญพบว่าลีโอนาไดซ์เป็นแหล่งกำเนิดโดยธรรมชาติของสารประกอบฮิวมิก สารประกอบฮิวมิกเป็นองค์ประกอบสำคัญในดินเพื่อการเกษตร สารประกอบฮิวมิกมีองค์ประกอบย่อย 3 ชนิดแบ่งตามความสามารถในการละลาย ได้แก่ กรดฮิวมิก เป็นสารที่ละลายในกรดแต่ไม่ละลายในเบส ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักที่นิยมแยกออกจากลีโอนาไดซ์เนื่องจากมีหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญในการช่วยแลกเปลี่ยนไอออน กรดฟุลวิก เป็นสารที่สามารถละลายทั้งในกรดและเบส และ ฮิวมิน เป็นสารที่ไม่สามารถละลายทั้งในกรดและเบส เป็นองค์ประกอบที่เป็นดินของสาร การแยกสารประกอบฮิวมิกใช้กระบวนการแยกด้วยกรดและเบส ร่วมกับกระบวนการปั่นเหวี่ยงความเร็วสูง สารประกอบฮิวมิกที่ทำการแยกจะทำการวิเคราะห์ด้วย SEM, CHNO และ XRD ส่วนกรดฮิวมิกจะทำการวิเคราะห์ด้วย CHNO, FTIR และ UV-Vis เพื่อศึกษาโครงสร้างทางเคมีและทางกายภาพและความบริสุทธิ์ของกรดฮิวมิกที่สังเคราะห์ได้ จากการทดลองสามารถสังเคราะห์กรดฮิวมิกที่มีความบริสุทธิ์จากลีโอนาไดซ์ของประเทศไทยได้ และพบว่า ขนาดอนุภาค ความเข้มข้นของเบส เวลา อุณหภูมิและสารละลายที่ใช้ในกระบวนการแยกมีผลต่อโครงสร้างของกรดฮิวมิก ส่วนของสารฮิวมินทำการวิเคราะห์ด้วย SEM/EDX พบว่ามีโครงสร้างพื้นฐานเป็นรูพรุนและมีการกระจายตัวของอนุภาคที่ดี สารประกอบฮิวมิกที่ทำการแยกจากลีโอนาไดซ์ได้นำไปประยุกต์ใช้ตามคุณสมบัติที่เหมาะสม โดยกรดฮิวมิกที่ทำการแยกได้นำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเติมในดิน และสามารถช่วยเพิ่มการเจริญเติบโตของข้าวไรต์เบอร์รี่ และฮิวมินได้นำมาสังเคราะห์และปรับปรุงคุณสมบัติเป็นวัสดุรูพรุนคาร์บอนด้วยกระบวนการคาร์บอนในเซชันและสามารถใช้ในการดูดซับน้ำสี

เอกสารนี้เป็นได้อย่างมีประสิทธิภาพ หรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คำสำคัญ : ลีโอนาไดซ์, กรดฮิวมิก, ฮิวมิน, วัสดุรูพรุนสำหรับดูดซับ

Thesis Title	Extraction of humic acid and humin from leonardite for environmental and agricultural applications
Student	Miss Buntita Jomhataikool
Student ID	59607006
Degree	Master's Degree of Science
Program	Nanoscience and Nanotechnology
Year	2018
Thesis Advisor	Asst. Prof Dr. Apiluck Eiad-ua
Thesis Co-advisor	Dr. Kajornsak Faungnawakij

Abstract

Leonardite is the by product from lignite mine. It was the deposit of soil, remain and lignite for a long time. Leonardite is known as natural sources of humic substances. Humic substances are the components of humus for agriculture. Humic substances can be subdivided into three major fractions that are humin, humic acids and fulvic acids. These subdivisions are extracted by using solution to adjusted different acid alkaline (pH levels). Humic substance was extracted from leonardite of lignite Mine in Thailand by using base-acid treatment. Extracted humic substances was characterized by SEM/EDX, CHNO analysis and XRD. Furthermore, humic acid was characterize by CHNO analysis, FTIR and UV-Vis for chemical and structural characterization. In research, we study the effect on extraction of humic substance from leonardite and their applications for environment and agriculture. Humic substances can be extracted from Thailand's leonardite with purity. The result indicates that particle size, time, temperature and base concentration have effect on chemical and structural structure properties of humic acid. Humic acid from the extraction was used as soil conditioner for study effect on the rice growth. From SEM result, the morphology of humin is non-conductive bulk material with few porous structures. It can be used as adsorbent for dye adsorption or heavy metal and use as catalyst supported. Humin from the

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่ปรับปรุงให้ดีขึ้นเพื่อใช้ในการวิจัยและการศึกษา
 เอกสารนี้เป็นเอกสารที่ปรับปรุงให้ดีขึ้นเพื่อใช้ในการวิจัยและการศึกษา
 ไม่ว่าจะกรณีใดก็ตาม

Keywords : Leonardite, Humin, Humic acid, Porous materials

กิตติกรรมประกาศ

การศึกษาวิทยานิพนธ์การสังเคราะห์อิวมินและกรดอิวมินจากดินปนถ่านหินและการประยุกต์ใช้งานทางด้านสิ่งแวดล้อมและเกษตรกรรม สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ผู้เขียนขอขอบพระคุณ ผศ.ดร. อภิลักษณ์ เอียดเอื้อ วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง และ ดร.ขจรศักดิ์ เฟื่องนวกิจ และ ดร.สัญญา คุบุญญ ศุภย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ ที่ดูแลให้ความรู้และคำแนะนำตลอดระยะเวลาการทำโครงการพิเศษ และนายวสุวัตต์ ไกลทองที่ให้คำปรึกษาการวิเคราะห์ผลการทดลองด้วยเครื่องมือต่างๆ ขอขอบคุณวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง และศุภย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติสำหรับการเอื้อเฟื้อสถานที่และอุปกรณ์ในการทำวิจัย

วิทยานิพนธ์การสังเคราะห์อิวมินและกรดอิวมินจากดินปนถ่านหินและการประยุกต์ใช้งานทางด้านสิ่งแวดล้อมและเกษตรกรรม เป็นงานวิจัยภายใต้โครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม สำนักกองทุนสนับสนุนงานวิจัย (รหัสโครงการ : MSD5910046) ผู้เขียนจึงขอขอบคุณโครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม โดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนงานวิจัย และบริษัท สันติตรานนท์ จำกัด ที่ให้ความสนับสนุนทุนวิจัยตลอดระยะเวลาการทำวิทยานิพนธ์

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณบิดา มารดาและครอบครัวสำหรับความรัก ความเข้าใจ การดูแลเอาใจใส่และกำลังใจอันอบอุ่น ขอขอบคุณเพื่อนร่วมงานที่คอยเป็นกำลังใจและสนับสนุนเสมอ และหวังว่าเนื้อหาความรู้ในวิทยานิพนธ์นี้จะเป็นประโยชน์แก่ผู้อ่านและส่วนรวมไม่มากนักน้อย

บัณฑิตา จอมหทัยกุล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VIII
สารบัญรูป.....	X
ย่อและสัญลักษณ์.....	XVI
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ.....	3
1.3 สมมุติฐานงานวิจัย.....	3
1.4 ขอบเขตงานวิจัย.....	4
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ.....	5
2.1 ลีโอนาร์ไตซ์ (Leonardite).....	5
2.1.1 การเกิดแร่ลีโอนาร์ไตซ์.....	5
2.1.2 แหล่งแร่ลีโอนาร์ไตซ์ในประเทศไทย.....	6
2.2 สารประกอบฮิวมิก (Humic substance).....	7
2.2.1 กรดฮิวมิก (Humic acid).....	7
2.2.2 กรดฟุลวิก (Fulvic acid).....	9
2.2.3 ฮิวมิน (Humin).....	9
2.3 กระบวนการเกิดสารประกอบฮิวมิก (Humification).....	9
2.3.1 แหล่งกำเนิดของสารประกอบฮิวมิก.....	10
2.3.2 องค์ประกอบทางเคมีและหมู่ฟังก์ชันนัลในสารฮิวมิก.....	11
2.3.3 โครงสร้างโมเลกุลของกรดฮิวมิก.....	11
2.3.4 ประโยชน์ของกรดฮิวมิก.....	12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับงานวิจัยที่จัดทำขึ้น โดยผู้จัดทำสงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีเมล: chomkela@kmutt.ac.th

2.4	กระบวนการแยกสลายด้วยความร้อน (Pyrolysis).....	13
2.4.1	กลไกการเกิดการแยกสลายด้วยความร้อน.....	14
2.4.2	ผลิตภัณฑ์จากกระบวนการแยกสลายด้วยความร้อน.....	15
2.4.3	ประโยชน์ของผลิตภัณฑ์จากกระบวนการแยกสลายด้วยความร้อน.....	16
2.5	การจำแนกขนาดรูพรุนตามมาตรฐาน IUPAC	16
2.6	กระบวนการดูดซับ (Adsorption Process).....	17
2.6.1	กลไกของกระบวนการดูดซับ.....	17
2.6.2	ประเภทของการดูดซับ.....	18
2.6.3	ไอโซเทอมการดูดซับ.....	19
2.7	ข้าว.....	21
2.7.1	ลักษณะที่สำคัญของข้าว.....	21
2.7.2	ข้าวไรซ์เบอร์รี่.....	24
2.7.3	ลักษณะทางสรีรวิทยาของข้าว (Physiological trait).....	25
2.8	เครื่องมือและเทคนิคการวัด.....	26
2.8.1	เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์.....	26
2.8.2	เทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี.....	29
2.8.3	เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	31
2.8.4	เทคนิคพีอีที.....	33
2.8.5	การศึกษาปริมาณธาตุด้วยรังสีเอกซ์.....	35
2.8.6	เทคนิคยูวีวิชีเปิล.....	36
2.9	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	39
บทที่ 3	วิธีดำเนินงานวิจัย.....	51
3.1	การสุ่มเก็บตัวอย่างดินปนถ่านหินจากเหมืองแร่ลิกันต์.....	51
3.2	การเตรียมตัวอย่างดินปนถ่านหิน.....	52
3.2.1	อุปกรณ์.....	52
3.2.2	วัสดุและสารเคมี.....	53
3.2.3	ขั้นตอนการทดลอง.....	53

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่ 3.2.1 อุปกรณ์..... 52
 "ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น" 3.2.2 วัสดุและสารเคมี..... 53

3.3 การแยกสารประกอบฮิวมิกจากดินปนถ่านหิน	54
3.3.1 อุปกรณ์.....	54
3.3.2 วัสดุและสารเคมี.....	57
3.3.3 ขั้นตอนการทดลอง.....	60
3.4 การตรวจวัดและวิเคราะห์สารประกอบฮิวมิกที่แยกจากดินปนถ่านหิน	63
3.4.1 การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	63
3.4.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์.....	64
3.4.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี	65
3.4.4 การวิเคราะห์คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน ออกซิเจน ด้วยเครื่อง	65
3.4.5 การวิเคราะห์ดูดกลืนแสง.....	66
3.5 การสังเคราะห์วัสดุรูพรุนจากสารฮิวมิน	67
3.5.1 อุปกรณ์.....	67
3.5.2 วัสดุและสารเคมี.....	69
3.5.3 ขั้นตอนการทดลอง.....	69
3.6 การวิเคราะห์ผลการสังเคราะห์วัสดุรูพรุนจากฮิวมินด้วยกระบวนการเผา.....	70
3.6.1 การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	70
3.6.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี	70
3.6.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค	71
3.7 การทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับน้ำสีของวัสดุรูพรุนจากฮิวมิน.....	72
3.7.1 อุปกรณ์.....	72
3.7.2 วัสดุและสารเคมี.....	75
3.7.3 ขั้นตอนการทดลอง.....	76
3.8 การประยุกต์ใช้สารประกอบฮิวมิกในทางเกษตรกรรม	77
3.8.1 อุปกรณ์.....	77
3.8.2 วัสดุและสารเคมี.....	78
3.8.3 ขั้นตอนการทดลอง.....	79
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	81

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่...
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1 การศึกษาการแยกสารประกอบฮิวมิคจากดินปนถ่านหินโดยใช้น้ำปราศจากประจุเป็นตัวทำละลาย.....	81
4.1.1 อิทธิพลของขนาดอนุภาคของดินปนถ่านหิน.....	81
4.1.2 อิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา.....	86
4.1.3 อิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลายต่างที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา.....	90
4.1.4 อิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา.....	94
4.2 การศึกษาการแยกสารประกอบฮิวมิคจากดินปนถ่านหินโดยใช้น้ำปราศจากประจุและสารละลายอินทรีย์เป็นตัวทำละลาย.....	98
4.2.1 อะซิโตน (Acetone).....	98
4.2.2 เอทานอล (Ethanol).....	100
4.3 การศึกษาการสังเคราะห์วัสดุพอรุนจากสารฮิวมิน.....	102
4.3.1 อิทธิพลของอุณหภูมิในกระบวนการไพโรไลซิส.....	102
4.3.2 อิทธิพลของเวลาในกระบวนการไพโรไลซิส.....	105
4.3.3 การทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับน้ำสีของวัสดุพอรุนจากฮิวมิน.....	110
4.4 การศึกษาการประยุกต์ใช้สารประกอบฮิวมิคในทางเกษตรกรรม.....	112
4.4.1 อิทธิพลของความเข้มข้นของโพแทสเซียมฮิวเมตที่มีต่อการเจริญเติบโตของข้าวไรซ์เบอร์รี่.....	112
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย.....	119
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	119
5.2 แนวทางการพัฒนา.....	120
เอกสารอ้างอิง.....	121
ภาคผนวก	
ประวัติผู้เขียน	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
ตารางที่ 2.1 ปริมาณของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในสารฮิวมิก	11
ตารางที่ 2.2 แสดงความแตกต่างระหว่างการดูดซับทางกายภาพและทางเคมี	19
ตารางที่ 2.3 องค์ประกอบทางเคมีของกรดฮิวมิกที่แยกจากลิกไนต์ (Lig) และลีโอนาโดซ์ (Leo) ด้วยเงื่อนไขต่างๆ	43
ตารางที่ 2.4 การวิเคราะห์ปริมาณสารอินทรีย์และปริมาณสารประกอบฮิวมิกเพื่อบ่งบอกคุณภาพ ของถ่านหินจากแหล่งกำเนิดที่ต่างกัน	44
ตารางที่ 2.5 อัตราส่วนการดูดกลืนแสงของสารประกอบฮิวมิก	47
ตารางที่ 2.6 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของสารประกอบฮิวมิก	48
ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วย SEM	63
ตารางที่ 3.2 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วย XRD	64
ตารางที่ 3.3 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วย FTIR	65
ตารางที่ 3.4 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วย CHNO	65
ตารางที่ 3.5 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วย UV-Vis	66
ตารางที่ 3.6 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วย SEM	70
ตารางที่ 3.7 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วย FTIR	71
ตารางที่ 3.8 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วย BET	71
ตารางที่ 4.1 ร้อยละองค์ประกอบทางเคมีของธาตุ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และออกซิเจน ของกรดฮิวมิกที่ผ่านการแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขขนาดอนุภาคที่แตกต่าง กัน และค่าสัดส่วนอะตอมขององค์ประกอบทางเคมีของกรดฮิวมิก	83
ตารางที่ 4.2 ค่าพื้นที่ใต้กราฟของกราฟ FTIR ของกรดฮิวมิกที่การแยกจากดินปนถ่านหินด้วย เงื่อนไขขนาดอนุภาคที่แตกต่างกัน	84
ตารางที่ 4.3 ค่าอัตราส่วนการดูดกลืนแสงของกรดฮิวมิกการแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไข ขนาดอนุภาคที่แตกต่างกัน ที่ความยาวคลื่น 280 และ 360 (E2/E3) และ 465 และ 665 (E4/E6) นาโนเมตร	85
ตารางที่ 4.4 ร้อยละองค์ประกอบทางเคมีของธาตุ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และออกซิเจน ของกรดฮิวมิกที่ผ่านการแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขอนุภาคที่แตกต่างกัน และค่าสัดส่วนอะตอมขององค์ประกอบทางเคมีของกรดฮิวมิก	87

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น มิใช่เพื่อการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีให้คัดลอกสิ่งนี้ออกไปและต้องอ้างอิงถึงชื่อของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำใช้

ตารางที่ 4.5 ค่าพื้นที่ใต้กราฟของกราฟ FTIR ของกรดฮิวมิกที่การแยกจากดินปนถ่านหินด้วย เงื่อนไขอุณหภูมิที่แตกต่างกัน.....	88
ตารางที่ 4.6 ค่าอัตราส่วนการดูดกลืนแสงของกรดฮิวมิกการแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไข อุณหภูมิที่แตกต่างกัน ที่ความยาวคลื่น 280 และ 360 (E2/E3) และ 465 และ 665 (E4/E6) นาโนเมตร.....	89
ตารางที่ 4.7 ร้อยละองค์ประกอบทางเคมีของธาตุ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และออกซิเจน ของกรดฮิวมิกที่ผ่านการแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขความเข้มข้นของ สารละลายต่างที่ที่แตกต่างกัน และค่าสัดส่วนอะตอมขององค์ประกอบทางเคมีของกรด ฮิวมิก.....	91
ตารางที่ 4.8 ค่าพื้นที่ใต้กราฟของกราฟ FTIR ของกรดฮิวมิกที่การแยกจากดินปนถ่านหินด้วย เงื่อนไขความเข้มข้นของสารละลายต่างที่แตกต่างกัน.....	92
ตารางที่ 4.9 ค่าอัตราส่วนการดูดกลืนแสงของกรดฮิวมิกการแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไข ความเข้มข้นของสารละลายต่างที่แตกต่างกัน ที่ความยาวคลื่น 280 และ 360 (E2/E3) และ 465 และ 665 (E4/E6) นาโนเมตร.....	93
ตารางที่ 4.10 ร้อยละองค์ประกอบทางเคมีของธาตุ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และ ออกซิเจนของกรดฮิวมิกที่ผ่านการแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขเวลาในการทำ ปฏิกิริยาที่ต่างกัน และค่าสัดส่วนอะตอมขององค์ประกอบทางเคมีของกรดฮิวมิก	95
ตารางที่ 4.11 ค่าพื้นที่ใต้กราฟของกราฟ FTIR ของกรดฮิวมิกที่การแยกจากดินปนถ่านหินด้วย เงื่อนไขเวลาที่แตกต่างกัน.....	96
ตารางที่ 4.12 ค่าอัตราส่วนการดูดกลืนแสงของกรดฮิวมิกการแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไข เวลาที่แตกต่างกัน ที่ความยาวคลื่น 280 และ 360 (E2/E3) และ 465 และ 665 (E4/E6) นาโนเมตร.....	97
ตารางที่ 4.13 พื้นที่ผิว ปริมาตรและขนาดรูพรุนของวัสดุรูพรุนจากฮิวมินที่ผ่านกระบวนการไฟ โรไลซิสด้วยเงื่อนไขอุณหภูมิที่แตกต่างกันที่ 300 – 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	105
ตารางที่ 4.14 พื้นที่ผิว ปริมาตรและขนาดรูพรุนของวัสดุรูพรุนจากฮิวมินที่ผ่านกระบวนการไฟ โรไลซิสด้วยเงื่อนไขอุณหภูมิที่ 300-900 องศาเซลเซียส และเวลาที่แตกต่างกันที่ 2-4 ชั่วโมง.....	108

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีเหตุผลบางประการที่ต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารในทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
รูปที่ 2.1 ลีโอนาดิซ	6
รูปที่ 2.2 โครงสร้างของกรดฮิวมิค	8
รูปที่ 2.3 โครงสร้างของกรดฮิวมิค	9
รูปที่ 2.4 กระบวนการเกิดสารประกอบฮิวมิค	10
รูปที่ 2.5 ไอโซโทมการดูดซับ	20
รูปที่ 2.6 ข้าวไรซ์เบอร์รี่	25
รูปที่ 2.7 การสะท้อนของรังสีเอ็กซ์จากระนาบผลึกที่ขนานกันและระยะห่างของระนาบเท่ากับ d	27
รูปที่ 2.8 การวัดมุมจากการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์	28
รูปที่ 2.9 ส่วนประกอบของเครื่อง XRD	29
รูปที่ 2.10 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	33
รูปที่ 2.11 กราฟการวัดพื้นที่ผิวโดยวิธีการดูดซับของแก๊สด้วยป้อนที่	34
รูปที่ 2.12 กราฟที่ได้จากการคำนวณในรูปเส้นตรงของสมการป้อนที่	34
รูปที่ 2.13 การกระตุ้นให้เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวโดยใช้ลาอิลอิเล็กตรอน	35
รูปที่ 2.14 UV-VIS spectrum	37
รูปที่ 2.15 สเปกโทรโฟโตมิเตอร์แบบลาแสงเดี่ยว	38
รูปที่ 2.16 สเปกโทรโฟโตมิเตอร์แบบลาแสงคู่	38
รูปที่ 2.17 สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ที่มีไดโอดอาร์เรย์เป็นตัวตรวจจับสัญญาณ	39
รูปที่ 2.18 ผลคาร์บอนของผลผลิตที่ได้ของสารประกอบฮิวมิคที่ผ่านการแยกจากลิกไนต์ (Lig) และ ลีโอนาดิซ (Leo)	42
รูปที่ 2.19 ปริมาณสารอินทรีย์ของกรดฮิวมิคที่สังเคราะห์ด้วยเงื่อนไขเวลาและความเข้มข้นของ สารละลายเบสที่ต่างกัน	44
รูปที่ 2.20 ผลของความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ใน กระบวนการแยก และอัตราส่วนระหว่างลีโอนาดิซและสารละลายเบส ที่มีต่อคาร์บอน ปริมาณสารประกอบฮิวมิค	45
รูปที่ 2.21 กราฟการดูดกลืนแสงของสารประกอบฮิวมิคที่สกัดได้จากน้ำเสียและลีโอนาดิซ	46
รูปที่ 2.22 กราฟสเปกตรัม FT-IR ของสารประกอบฮิวมิคที่สกัดจากน้ำเสียและลีโอนาดิซ	47
รูปที่ 2.23 กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารประกอบฮิวมิค	49

รูปที่ 3.1	แผนผังขอบเขตเหมืองแร่สันติตรานนท์ อำเภอแม่ตึบ จังหวัดลำปาง และบริเวณที่ทำการสูม ตัวอย่างดินปนถ่านหิน.....	51
รูปที่ 3.2	โครงสร้าง.....	52
รูปที่ 3.3	ตู้อบ	52
รูปที่ 3.4	เครื่องคัดขนาดอนุภาค	52
รูปที่ 3.5	ชั้นตักสาร	53
รูปที่ 3.6	ดินปนถ่านหิน.....	53
รูปที่ 3.7	ดินปนถ่านหินที่ผ่านการแยกขนาดอนุภาคแล้ว	54
รูปที่ 3.8	ปีกเกอร์.....	54
รูปที่ 3.9	หลอดปั่นเหวี่ยง.....	54
รูปที่ 3.10	ชั้นตักสาร	55
รูปที่ 3.11	เครื่องให้ความร้อน.....	55
รูปที่ 3.12	แท่งแม่เหล็กปั่นกวนสาร	55
รูปที่ 3.13	ตู้อบ.....	56
รูปที่ 3.14	หลอดหยุดแก้ว.....	56
รูปที่ 3.15	เครื่องชั่งสาร	56
รูปที่ 3.16	เครื่องปั่นเหวี่ยงตกตะกอน	57
รูปที่ 3.17	ชุดกรองสารแบบลดความดัน.....	57
รูปที่ 3.18	ดินปนถ่านหิน	57
รูปที่ 3.19	น้ำปราศจากประจุ.....	58
รูปที่ 3.20	โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์.....	58
รูปที่ 3.21	โซเดียมไฮดรอกไซด์	58
รูปที่ 3.22	กรดไฮโดรคลอริก.....	59
รูปที่ 3.23	อะซิโตน	59
รูปที่ 3.24	เอทานอล	59
รูปที่ 3.25	การปั่นกวนดินปนถ่านหินในสารละลายเบส.....	60
รูปที่ 3.26	สารฮิวมินที่ผ่านการอบไล่ความชื้น	61
รูปที่ 3.27	โพแทสเซียมฮิวเมตที่ผ่านการอบไล่ความชื้น	61
รูปที่ 3.28	ขั้นตอนการแยกกรดฮิวมิกและฮิวมินจากดินปนถ่านหิน	62
รูปที่ 3.29	กล่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	64

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีเหตุผลบางประการที่ต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 3.30 เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เรย์.....	64
รูปที่ 3.31 เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี.....	65
รูปที่ 3.32 เครื่องวิเคราะห์คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน ออกซิเจน	66
รูปที่ 3.33 เครื่องวิเคราะห์การดูดกลืนแสง.....	66
รูปที่ 3.34 โกร่งบดสาร.....	67
รูปที่ 3.35 ภาชนะเซรามิก.....	67
รูปที่ 3.36 ท่อควอซ	68
รูปที่ 3.37 เต้าเผาแบบแนวนอน.....	68
รูปที่ 3.38 ซ้อนตักสาร	68
รูปที่ 3.39 ฮิวมิน	69
รูปที่ 3.40 ตัวอย่างวัสดุดูดซับจากฮิวมินที่ผ่านกระบวนการเผาที่ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	69
รูปที่ 3.41 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	70
รูปที่ 3.42 เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี.....	71
รูปที่ 3.43 เครื่องวัดการดูดซับไนโตรเจน.....	72
รูปที่ 3.44 ปีกเกอร์.....	72
รูปที่ 3.45 น้ำปราศจากประจุ.....	73
รูปที่ 3.46 เครื่องให้ความร้อน	73
รูปที่ 3.47 แท่งแม่เหล็กปั่นกวนสาร	73
รูปที่ 3.48 เครื่องซังสาร	74
รูปที่ 3.49 ซ้อนตักสาร	74
รูปที่ 3.50 หลอดสำหรับปั่นเหวี่ยง	74
รูปที่ 3.51 กระดาษกรอง	75
รูปที่ 3.52 วัสดุรุกรุนจากฮิวมิน.....	75
รูปที่ 3.53 เมทิลีนบลู	75
รูปที่ 3.54 น้ำสีเมทิลีนบลูก่อนทำการทดสอบ	76
รูปที่ 3.55 น้ำสีเมทิลีนบลูหลังทำการทดสอบ.....	76
รูปที่ 3.56 งานเพาะเชื้อ.....	77
รูปที่ 3.57 ภาตหลุม	77
รูปที่ 3.58 กระถางพลาสติก.....	77

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีเหตุผลเชิงสงวนเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 3.59 เมล็ดพันธุ์ข้าว	78
รูปที่ 3.60 ดิน	78
รูปที่ 3.61 กรดฮิวมิก.....	78
รูปที่ 3.62 เมล็ดข้าวที่ผ่านการบ่มจนรากงอก.....	79
รูปที่ 3.63 นำต้นกล้าที่มีขนาดมากกว่า 10 เซนติเมตรปลูกลงกระถางใหญ่.....	79
รูปที่ 4.1 ค่าร้อยละผลผลิตของฮิวมินและกรดฮิวมิกที่ผ่านการแยกจากดินปนถ่านหิน ภายใต้เงื่อนไข ขนาดอนุภาคที่แตกต่างกันที่ น้อยกว่า 125, 125-180 และ 180-500 ไมโครเมตร โดยทำ กระบวนการแยกด้วยเงื่อนไขความเข้มข้นของสารละลายต่างที่ 0.1 โมลาร์เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ณ อุณหภูมิห้อง.....	81
รูปที่ 4.2 กราฟ FTIR ของกรดฮิวมิกที่การแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขขนาดอนุภาคที่แตกต่าง กัน.....	84
รูปที่ 4.3 ค่าร้อยละผลผลิตของฮิวมินและกรดฮิวมิกที่ผ่านการแยกจากดินปนถ่านหิน ภายใต้เงื่อนไข อุณหภูมิที่แตกต่างกันที่ 0-60 องศาเซลเซียส โดยทำกระบวนการแยกด้วยเงื่อนไขขนาด อนุภาคที่ 180 – 500 ไมโครเมตร และความเข้มข้นของสารละลายต่างที่ 0.1 โมลาร์เป็น เวลา 3 ชั่วโมง	86
รูปที่ 4.4 กราฟ FTIR ของกรดฮิวมิกที่การแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขอุณหภูมิแตกต่างกัน..	88
รูปที่ 4.5 ค่าร้อยละผลผลิตของฮิวมินและกรดฮิวมิกที่ผ่านการแยกจากดินปนถ่านหิน ภายใต้เงื่อนไข ความเข้มข้นของสารละลายต่างที่แตกต่างกันที่ 0.05-0.5 โมลาร์ โดยทำกระบวนการแยก ด้วยเงื่อนไขขนาดอนุภาคที่ 180 – 500 ไมโครเมตร และ ณ อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 ชั่วโมง.....	90
รูปที่ 4.6 กราฟ FTIR ของกรดฮิวมิกที่การแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขความเข้มข้นของ สารละลายต่างแตกต่างกัน	92
รูปที่ 4.7 ค่าร้อยละผลผลิตของกรดฮิวมิกที่ผ่านการแยกจากดินปนถ่านหิน ภายใต้เงื่อนไขเวลาที่ แตกต่างกันที่ 0.5-24 ชั่วโมง โดยทำกระบวนการแยกด้วยเงื่อนไขขนาดอนุภาคที่ 180- 500 ไมโครเมตร และความเข้มข้นสารละลายต่างที่ 0.1 โมลาร์ ณ อุณหภูมิห้อง.....	94
รูปที่ 4.8 กราฟ FTIR ของกรดฮิวมิกที่การแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขเวลาที่แตกต่างกัน.....	96
รูปที่ 4.9 ค่าร้อยละผลผลิตของกรดฮิวมิกที่ผ่านการแยกจากดินปนถ่านหิน โดยใช้อะซิโตนเป็นตัวทำ ละลายร่วมกับน้ำปราศจากประจุ โดยที่อัตราส่วนระหว่างน้ำปราศจากประจุและอะซิโตน แตกต่างกันที่ 10:0-5:5 ร้อยละโดยปริมาตร โดยทำกระบวนการแยกด้วยเงื่อนไขขนาด	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีเหตุผลบางประการที่ต้องอ้างอิงถึงเจ้าของลิขสิทธิ์ทุกครั้งที่มีการนำ ไปใช้

อนุภาคที่ 180 500 ไมโครเมตร และความเข้มข้นสารละลายต่างที่ 0.1 โมลาร์ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ณ อุณหภูมิห้อง.....	98
รูปที่ 4.10 กราฟ FTIR ของกรดฮิวมิกที่การแยกจากดินปนถ่านหิน โดยใช้อะซิโตนเป็นตัวทำละลาย ร่วมกับน้ำปราศจากประจุ โดยที่อัตราส่วนระหว่างน้ำปราศจากประจุและอะซิโตนแตกต่างกัน.....	99
รูปที่ 4.11 ค่าร้อยละผลผลิตของกรดฮิวมิกที่ผ่านการแยกจากดินปนถ่านหิน โดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายร่วมกับน้ำปราศจากประจุ โดยที่อัตราส่วนระหว่างน้ำปราศจากประจุและเอทานอลแตกต่างกันที่ 10:0–5:5 ร้อยละโดยปริมาตร โดยทำกระบวนการแยกด้วยเงื่อนไข ขนาดอนุภาคที่ 180-500 ไมโครเมตร และความเข้มข้นสารละลายต่างที่ 0.1 โมลาร์ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ณ อุณหภูมิห้อง	100
รูปที่ 4.12 กราฟ FTIR ของกรดฮิวมิกที่การแยกจากดินปนถ่านหิน โดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายร่วมกับน้ำปราศจากประจุ โดยที่อัตราส่วนระหว่างน้ำปราศจากประจุและเอทานอลแตกต่างกัน.....	101
รูปที่ 4.13 ค่าร้อยละผลผลิตของวัสดุพูนจากฮิวมินที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสด้วยเงื่อนไข อุณหภูมิที่แตกต่างกันที่ 300 – 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	102
รูปที่ 4.14 กราฟ FTIR ของวัสดุพูนจากฮิวมินที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสด้วยเงื่อนไขอุณหภูมิที่แตกต่างกันที่ 300 – 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	103
รูปที่ 4.15 ภาพ SEM ของ วัสดุพูนจากฮิวมินที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสด้วยเงื่อนไขอุณหภูมิที่ (a) 300, (b) 500, (c) 700 และ (d) 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	104
รูปที่ 4.16 ค่าร้อยละผลผลิตของวัสดุพูนจากฮิวมินที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสด้วยเงื่อนไขเวลาที่แตกต่างกันที่ 2, 3 และ 4 ชั่วโมง ณ อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	106
รูปที่ 4.17 กราฟ FTIR ของวัสดุพูนจากฮิวมินที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสด้วยเงื่อนไขเวลาที่แตกต่างกันที่ 2, 3 และ 4 ชั่วโมง ณ อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	106
รูปที่ 4.18 ภาพ SEM ของ วัสดุพูนจากฮิวมินที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสด้วยเงื่อนไขเวลาที่ (a) 2, (b) 3 และ (c) 4 ชั่วโมง ณ อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	107
รูปที่ 4.19 ประสิทธิภาพการดูดซับน้ำสีเมทิลีนบลูของวัสดุพูนจากฮิวมินที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสด้วยเงื่อนไขอุณหภูมิที่แตกต่างกันที่ 300 – 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา (a) 2, (b) 3 และ (c) 4 ชั่วโมง	110
รูปที่ 4.20 ภาพแสดงการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับน้ำสีเมทิลีนบลูของวัสดุพูนจากฮิวมินที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสด้วยเงื่อนไขและที่แตกต่างกัน	111

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีเหตุผลเป็นสิ่งที่ต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารดังกล่าวนี้

รูปที่ 4.21 ผลการวิเคราะห์ความยาวรากของข้าวพันธุ์โรซเบอรี่ที่มีอายุ 7, 14, 21 และ 28 วัน หลังจากทำการเติมโพแทสเซียมฮิวเมต ที่อัตราความเข้มข้น 0 (none), 400, 800 และ 1200 มิลลิกรัมต่อ ลิตร.....	112
รูปที่ 4.22 ผลการวิเคราะห์ความยาวต้นของข้าวพันธุ์โรซเบอรี่ที่มีอายุ 7, 14, 21 และ 28 วัน หลังจากทำการเติมโพแทสเซียมฮิวเมต ที่อัตราความเข้มข้น 0 (none), 400, 800 และ 1200 มิลลิกรัมต่อ ลิตร.....	113
รูปที่ 4.23 ผลการวิเคราะห์น้ำหนักสดรากของข้าวพันธุ์โรซเบอรี่ที่มีอายุ 7, 14, 21 และ 28 วัน หลังจากทำการเติมโพแทสเซียมฮิวเมต ที่อัตราความเข้มข้น 0 (none), 400, 800 และ 1200 มิลลิกรัมต่อ ลิตร.....	114
รูปที่ 4.24 ผลการวิเคราะห์น้ำหนักสดต้นของข้าวพันธุ์โรซเบอรี่ที่มีอายุ 7, 14, 21 และ 28 วัน หลังจากทำการเติมโพแทสเซียมฮิวเมต ที่อัตราความเข้มข้น 0 (none), 400, 800 และ 1200 มิลลิกรัมต่อ ลิตร.....	115
รูปที่ 4.25 ผลการวิเคราะห์น้ำหนักแห้งรากของข้าวพันธุ์โรซเบอรี่ที่มีอายุ 7, 14, 21 และ 28 วัน หลังจากทำการเติมโพแทสเซียมฮิวเมต ที่อัตราความเข้มข้น 0 (none), 400, 800 และ 1200 มิลลิกรัมต่อ ลิตร.....	116
รูปที่ 4.26 ผลการวิเคราะห์น้ำหนักแห้งต้นของข้าวพันธุ์โรซเบอรี่ที่มีอายุ 7, 14, 21 และ 28 วัน หลังจากทำการเติมโพแทสเซียมฮิวเมต ที่อัตราความเข้มข้น 0 (none), 400, 800 และ 1200 มิลลิกรัมต่อ ลิตร.....	117

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ย่อและสัญลักษณ์

%	ร้อยละ
wt%	ร้อยละน้ำหนักโดยน้ำหนัก
%v/v	ร้อยละปริมาตรโดยปริมาตร
ml	มิลลิลิตร
h	ชั่วโมง
°	องศา
°C	องศาเซลเซียส
M	โมลาร์
N ₂	ไนโตรเจน
CC/min	ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที
g	กรัม
mg/L	มิลลิกรัมต่อลิตร
m ² /g	ตารางเมตรต่อกรัม
cm ³ g ⁻¹	ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม
μm	ไมโครเมตร
nm	นาโนเมตร
rpm	รอบต่อนาที
SEM	Scanning electron microscopy
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
BET	Brunauer–Emmett–Teller
CHNO	Carbon Hydrogen Nitrogen Oxygen
XRD	X-ray diffraction
UV-Vis	Ultra Violet Visible spectroscopy

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ปัจจุบันทางภาคเหนือของประเทศไทยได้มีอุตสาหกรรมเหมืองแร่ลิกไนต์ขนาดใหญ่สามารถผลิตแร่ลิกไนต์ให้แก่โรงงานไฟฟ้าได้มากถึง 21 ล้านตันต่อปี [1] การทำอุตสาหกรรมเหมืองแร่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมในหลายๆด้าน เช่น มลภาวะทางอากาศเนื่องจากความเป็นกรดของการระเบิดถ่านหิน มลภาวะทางเสียง การทำลายพื้นที่ป่า หรือ การปลดปล่อยคาร์บอนจากการเผาไหม้ถ่านหิน [2] นอกจากนี้การทำเหมืองแร่ถ่านหินลิกไนต์ยังส่งผลกระทบต่อคุณภาพของพื้นดินบริเวณเหมือง เนื่องจากในการทำเหมืองแร่ลิกไนต์ได้เกิดผลิตภัณฑ์พลอยได้ขึ้น โดยผลพลอยได้หรือส่วนเหลือทิ้งจากการทำเหมืองแร่มีปริมาณเพิ่มมากขึ้นจนกลายเป็นปัญหาในการจัดการ ภายหลังจึงได้มีความสนใจที่จะเพิ่มมูลค่าของของเหลือทิ้งดังกล่าว

ลีโอนาไดซ์ (Leonardite) คือผลิตภัณฑ์พลอยได้จากการทำเหมืองแร่ถ่านหินลิกไนต์ การเกิดลีโอนาไดซ์ตามธรรมชาติมีความเป็นไปได้อยู่ 2 ทฤษฎี คือ ทฤษฎีแรกคาดว่าเกิดขึ้นระหว่างกระบวนการการเกิดถ่านหิน (Coalification) โดยจะเกิดปะปนกับถ่านหินโดยเฉพาะในถ่านหินลิกไนต์ (Lignite) ซึ่งมีการย่อยสลายและออกซิเดชัน (Decomposition and Oxidation) เกิดร่วมด้วย และทฤษฎีที่สองคาดว่า เกิดจากการผุพังตามธรรมชาติ (Weathering and Oxidation) ของถ่านหินพีท ลิกไนต์ และซับบิทูมินัส (Sub-Bituminous) ที่ถูกยกตัวขึ้นมาในระดับตื้น (Subcrop) หรือโผล่เหนือผิวดินขึ้นมา (Outcrop) แล้วถูกออกซิไดซ์โดยอากาศตามธรรมชาติ [3] ลีโอนาไดซ์มีลักษณะอ่อนนุ่มไม่แข็ง มีตั้งแต่สีน้ำตาลจนถึงสีดำคล้ายลิกไนต์ ลีโอนาไดซ์สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้หลากหลายทางด้านเกษตรกรรม เนื่องจากพบว่าลีโอนาไดซ์มีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นสารประกอบฮิวมิก (Humic substance) ถึง 90% [5] ซึ่งมีคุณสมบัติที่เหมาะสมในการช่วยยึดเกาะและแลกเปลี่ยนไอออนภายในดิน โดยส่วนมากจึงนิยมนำลีโอนาไดซ์หรือสารประกอบฮิวมิกไปใช้เป็นตัวเติมปรับปรุงดิน [4] และมีการนำลีโอนาไดซ์เป็นสารตั้งต้นเพื่อสกัดแยกสารประกอบฮิวมิกอีกด้วย

สารประกอบฮิวมิกเป็นองค์ประกอบหลักของสารอินทรีย์ที่สามารถพบได้ตามธรรมชาติ (Nature Organic Matter, NOM) ซึ่งเกิดจากการย่อยสลายทางเคมีและทางชีวภาพและการออกซิเดชันของซากพืชซากสัตว์ (Decomposition and Oxidation) ในช่วงระยะเวลาหนึ่ง โดยสามารถพบได้ทั้งในดิน น้ำ อากาศ ถ่านหิน หรือตามแหล่งธรรมชาติทั่วไป [6] สารประกอบฮิวมิกถูกพบว่ามีส่วนประกอบที่เป็นประโยชน์ทางด้านเกษตรกรรมและสิ่งแวดล้อม ตัวอย่างเช่นการนำสารประกอบฮิวมิกใช้เป็นวัสดุคลุมดินและสารพิษในดินและน้ำ [7,8] นอกจากนี้สารประกอบฮิวมิกยังมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนให้กับแร่ธาตุภายในดิน จึงส่งผลต่อการ

ดูดซับสารอาหารของพืชและช่วยการเจริญเติบโตของพืช [9] และยังมีการนำสารประกอบฮิวมิกใช้เป็นชีวอินทรีย์ในการแลกเปลี่ยนไอออนภายในแบตเตอรี่รีไฟต์ด้วย [10]

สารประกอบฮิวมิกมีองค์ประกอบสำคัญ 3 ชนิด สามารถแยกได้จากคุณสมบัติการละลายที่สภาวะความเป็นกรดที่ต่างกันของสาร ได้แก่ กรดฮิวมิก (Humic acid), กรดฟุลวิก (Fulvic acid) และ ฮิวมิน (Humic) [11] ฮิวมิน คือสารอินทรีย์ที่ไม่สามารถละลายได้ในสภาวะความเป็นกรดใด น้ำหนักโมเลกุลมาก เป็นองค์ประกอบของดินที่ยังไม่ผ่านการย่อยสลายทางเคมีและชีววิทยาของดิน ปนถ่านหิน มีโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบและมีความเป็นรูพรุนในโครงสร้าง [12] กรดฮิวมิกเป็นองค์ประกอบอินทรีย์ที่สำคัญของสารประกอบฮิวมิก โดยกรดฮิวมิกสามารถละลายได้ในสภาวะความเป็นเบส แต่ไม่สามารถละลายในสภาวะความเป็นกรด มีโครงสร้างหลักเป็นโครงสร้างอะโรมาติกใหญ่ ซึ่งเชื่อมต่อกันด้วยโครงสร้างย่อยต่างๆ เช่น กรดอะมิโน (Amino acid) สายโซ่ของน้ำตาล (Aliphatic sugar) และ เปปไทด์ (Peptide) และยังมีองค์ประกอบของหมู่ฟังก์ชันที่มีความเป็นกรด เช่น หมู่คาร์บอกซิลิก (Carboxylic group) และหมู่ฟีนอล (Phenol group) ซึ่งเป็นองค์ประกอบสำคัญที่ทำให้กรดฮิวมิกหรือสารประกอบฮิวมิกมีคุณสมบัติในการรีดออกซ์หรือแลกเปลี่ยนไอออนได้ [13] กรดฟุลวิกเป็นองค์ประกอบของสารประกอบฮิวมิกที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่สุดมีคุณสมบัติคล้ายกับกรดฮิวมิกแต่มีโครงสร้างที่เป็นกรดมากกว่าและมีความเป็นอะโรมาติกต่ำกว่ากรดฮิวมิก [14] โดยองค์ประกอบทั้งสามชนิดของสารประกอบฮิวมิกสามารถแยกได้โดยการใช้กระบวนการแยกด้วยกรดและเบสเพื่อแยกสารละลายที่มีคุณสมบัติการละลายในสภาวะต่างกัน [11]

การแยกสารประกอบฮิวมิกสามารถแยกได้ภายใต้สภาวะกรดและเบสที่ต่างกัน และได้มีการศึกษากระบวนการแยกสารประกอบฮิวมิกกันอย่างแพร่หลาย โดยทั่วไปจะนิยมใช้กระบวนการแยกอยู่ 2 กระบวนการหลักได้แก่ NAGOYA method และ IHSS method [15] โดยทั้งสองขั้นตอนจะมีลำดับขั้นตอนและความยุ่งยากที่ต่างกัน ซึ่งกระบวนการที่กล่าวมาข้างต้นมีกระบวนการที่ซับซ้อนและใช้พลังงานสูง ในงานวิจัยนี้จะใช้กระบวนการแยกที่ไม่ซับซ้อนและสามารถให้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์สูง เรียกว่ากระบวนการสกัดด้วยกรดและเบส (Base-acid treatment process) [11] โดยเริ่มจากการนำสารตั้งต้นละลายด้วยสารละลายที่มีสภาวะความเป็นเบสเพื่อให้ฮิวมินซึ่งองค์ประกอบที่ไม่สามารถละลายในเบสเกิดการตกตะกอน จากนั้นจึงนำสารละลายที่ทำการแยกตะกอนแล้วมาทำการปรับค่าความเป็นกรดให้เป็นกรดสูง ($\text{pH} = 1$) เพื่อให้เกิดการตกตะกอนของกรดฮิวมิก ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่มีสามารถละลายในสภาวะกรดได้ และจากนั้นจึงนำสารละลายที่ทำการแยกตะกอนมาปรับค่าความเป็นกรดให้เป็นกลาง ($\text{pH} 4-5$) เพื่อให้เกิดการตกตะกอนของกรดฟุลวิก

กรดฮิวมิกถูกนำมาประยุกต์ใช้ในหลายๆด้าน โดยเฉพาะอย่างยิ่งในทางเกษตรกรรม [16] กรดฮิวมิกถูกใช้เป็นตัวเติมดิน (Soil fertilizer) เพื่อช่วยส่งเสริมการเจริญเติบโตของพืช โดยกรดฮิวมิกมีประโยชน์ต่อการทำการเกษตรทั้งทางกายภาพและทางเคมี ในทางกายภาพนั้นกรดฮิวมิกจะช่วยในการปรับปรุงคุณภาพของดิน ให้ดินสามารถอุ้มน้ำได้มากขึ้นลดการสูญเสียน้ำในดินร่วนปนทราย และช่วยให้อนุภาคของดินกระจายตัวดีในดินเหนียว ในทางเคมีการเติมกรดฮิวมิกจะช่วยปรับสภาวะความ

เป็นกรดของดินให้เหมาะสมต่อการปลูกพืช ช่วยในการละลายธาตุอาหารจำเป็นของพืชบริเวณราก และที่สำคัญกรดฮิวมิกมีคุณสมบัติในการเป็นตัวช่วยเพิ่มคุณสมบัติการแลกเปลี่ยนไอออน (cation exchange capacity, CEC) ทำให้การดูดซับธาตุอาหาร วิตามิน และน้ำในบริเวณรากพืชดีขึ้น

นอกจากกรดฮิวมิกซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หลักจากการสกัดออกจากดินปนถ่านหินแล้ว ฮิวมินหรือองค์ประกอบของดินที่เหลือทิ้งสามารถนำมาใช้ประโยชน์เป็นวัสดุรุกรุ่นสำหรับดูดซับได้ [17] จากการศึกษาเบื้องต้นพบว่าในฮิวมินมีโครงสร้างหลักเป็นอะโรมาติกพอลิเมอร์ และมีหมู่ฟังก์ชันของเอมีนและแอลดีไฮด์ [18] ซึ่งสารที่มีโครงสร้างขนาดใหญ่และมีวงอะโรมาติกเป็นองค์ประกอบจะมีความสามารถในการดูดซับสารที่มีโครงสร้างใหญ่และองค์ประกอบและมีสภาพขั้วใกล้เคียงกัน และเมื่อถูกปรับสภาพภายในโครงสร้างด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ สารอินทรีย์ในโครงสร้างจะเปลี่ยนเป็นถ่านกัมมันต์ จะทำให้มีความเป็นรุกรุ่นและมีสภาพขั้วที่เปลี่ยนแปลงส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับเปลี่ยนไปด้วย [19] นอกจากนี้ยังมีส่วนประกอบที่เป็นสารอนินทรีย์ของยิปซัม (Gypsum) ควอตซ์ (Quartz) และไอร์ออน (II) ออกไซด์ (Iron(II) oxide) ซึ่งสามารถมีอันตรกิริยากับสีย้อมทำให้มีศักยภาพในการดูดซับเพิ่มขึ้น

ในงานวิจัยนี้จึงได้มีแนวคิดในการนำดินปนถ่านหิน (Leonardite) ที่เป็นผลิตภัณฑ์เหลือทิ้งจากการทำเหมืองแร่ลิกไนต์ในประเทศไทย มาใช้ให้เกิดประโยชน์ โดยจะทำการสกัดสารประกอบฮิวมิกออกจากดินปนถ่านหินด้วยกระบวนการสกัดด้วยกรดและเบส เพื่อแยกสารประกอบฮิวมิกออกเป็น 3 องค์ประกอบหลักได้แก่ กรดฮิวมิก กรดฟุลวิก และฮิวมิน ด้วยเงื่อนไขที่เหมาะสม ใช้พลังงานน้อยและมีขั้นตอนไม่ยุ่งยาก และพัฒนาการนำสารประกอบฮิวมิกที่แยกได้มาประยุกต์ใช้ให้เกิดประโยชน์ที่เหมาะสมต่อคุณสมบัติ ทั้งทางด้านเกษตรกรรมที่ใช้กรดฮิวมิกในการช่วยการเจริญเติบโตของข้าว และการสังเคราะห์วัสดุรุกรุ่นจากฮิวมินสำหรับดูดซับ

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. เพื่อศึกษากระบวนการแยกสารประกอบฮิวมิกจากดินปนถ่านหิน
2. เพื่อศึกษาปัจจัยขนาดอนุภาคของดินปนถ่านหินที่ส่งผลต่อการแยกสารประกอบฮิวมิก
3. เพื่อศึกษาปัจจัยของเวลา อุณหภูมิ และความเข้มข้นเบส ในกระบวนการแยกสารประกอบฮิวมิก
4. เพื่อศึกษาการสังเคราะห์วัสดุรุกรุ่นจากสารประกอบฮิวมิกที่ทำการแยกจากดินปนถ่านหิน
5. เพื่อศึกษาการประยุกต์ใช้สารประกอบฮิวมิกเป็นตัวเติมในดินเพื่อการเจริญเติบโตของข้าว

1.3 สมมุติฐานงานวิจัย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อการเรียนการสอนเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 สารประกอบฮิวมิกที่มีความบริสุทธิ์สามารถแยกได้จากดินปนถ่านหินซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์เหลือทิ้งจากการทำเหมืองแร่ลิกไนต์ในประเทศไทย ด้วยกระบวนการแยกด้วยกรดและเบส (Base-acid treatment) ร่วมกับกระบวนการปั่นเหวี่ยงความเร็วสูง (Centrifugation) สารประกอบฮิวมิกที่ทำการ

แยกออกมาสารนำไปประยุกต์ใช้ได้อย่างเกิดประโยชน์ โดยสารฮิวมินเมื่อผ่านกระบวนการทางความร้อนสามารถใช้เป็นวัสดุพูนสำหรับดูดซับได้อย่างมีประสิทธิภาพ และกรดฮิวมิกซึ่งนำไปใช้เป็นตัวเติมในดินสามารถช่วยเพิ่มการเจริญเติบโตของข้าวไรซ์เบอร์รี่ได้

1.4 ขอบเขตงานวิจัย

งานวิจัยนี้จะจำกัดขอบเขตของในส่วนของงานวิจัยพัฒนาการทดลอง เพื่อแยกสารประกอบฮิวมิกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขที่เหมาะสม โดยใช้กระบวนการแยกด้วยกรดและเบสร่วมกับการปั่นเหวี่ยงความเร็วสูงด้วยปัจจัยเงื่อนไขดังต่อไปนี้ ขนาดอนุภาคของดินปนถ่านหิน, เวลาที่ใช้ในการแยก, อุณหภูมิที่ใช้การในแยก และ ความเข้มข้นของสารละลายเบสที่ใช้ในการแยก และนำสารประกอบฮิวมิกที่แยกได้ไปประยุกต์ใช้ให้เหมาะสม ดังนี้ ศึกษาการสังเคราะห์วัสดุพูนจากสารฮิวมินที่ทำการแยกจากดินปนถ่านหินด้วยกระบวนการเผาภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนด้วยอุณหภูมิและเวลาต่างๆ และศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับน้ำสีของวัสดุพูนจากฮิวมิน ศึกษาผลต่อการเจริญเติบโตของข้าวเมื่อใช้กรดฮิวมิกเป็นตัวเติมในดินในอัตราส่วนต่างๆ

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถแยกสารประกอบฮิวมิกออกจากดินปนถ่านหินได้อย่างบริสุทธิ์ด้วยเงื่อนไขที่เหมาะสม
2. สามารถสังเคราะห์วัสดุพูนที่มีความสามารถในการดูดซับจากสารประกอบฮิวมิกได้
3. สามารถสังเคราะห์สารประกอบฮิวมิกที่สามารถใช้เป็นตัวเติมในดินเพื่อเพิ่มการเจริญเติบโตของพืชได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการ

2.1 ลีโอนาร์ไดต์ (Leonardite)

ลีโอนาร์ไดต์เป็นชั้นดินปนถ่านหินที่ถูกออกซิไดซ์ตามธรรมชาติ มีลักษณะนุ่มไม่แข็งตัว มีสีน้ำตาลอ่อนถึงดำ ปกติพบอยู่ในแหล่งถ่านหินที่มีความลึกไม่มาก ประกอบด้วยกรดฮิวมิกและกรดอินทรีย์อื่น ๆ ดินปนถ่านหินนี้เกิดจากการผุพังสลายตัวของซากพืชซากสัตว์ด้วยกระบวนการทางเคมีและชีวภาพ ดินปนถ่านหินจะมีคุณสมบัติที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับแหล่งกำเนิด แหล่งลีโอนาร์ไดต์ขนาดใหญ่พบในมลรัฐโคตาเนาและไวโอมิง ประเทศสหรัฐอเมริกา รวมทั้ง บริทริชโคลัมเบีย ประเทศแคนาดา

นอกจากนี้ยังมีผู้ให้ความหมายว่า ลีโอนาร์ไดต์ [20] คือ ลิกไนต์ที่ถูกออกซิไดซ์ตามธรรมชาติ ประกอบด้วยเกลือแคลเซียมและเหล็กของกรดฮิวมิกและกรดอินทรีย์อื่น ลีโอนาร์ไดต์นี้เป็นชื่อที่ตั้งเพื่อเป็นเกียรติแก่ Dr.A.G. Leonard นักธรณีวิทยาคนแรกที่เป็นผู้บุกเบิกในการศึกษาแหล่งถ่านหินของมลรัฐโคตาเนา ประเทศสหรัฐอเมริกา ซึ่งได้ให้ความหมายว่า ลีโอนาร์ไดต์เกิดจากการผุพังตามธรรมชาติของถ่านหินชนิดลิกไนต์ (Lignite) โดยพบว่าส่วนใหญ่เป็นสารประกอบของฮิวมัส (Humus) กรดฟุลวิก (Fulvic acid) กรดฮิวมิก (Humic acid) และฮิวมิน (Humic) หรือเรียกรวมว่า สารฮิวมิก (Humic Substances) วัสดุเหล่านี้ใช้เป็นตัวให้กรดฮิวมิก มีการนำไปใช้ในการปรับปรุงดินเพื่อการเกษตรกรรมและการฟื้นฟูพื้นที่ และอาจใช้เป็นตัวเติมในของเหลวสำหรับงานเจาะ และได้มีการคาดการณ์ราคาที่ได้ปรับปรุงคุณภาพแล้วขายในรัฐอัลเบอร์ตา (Alberta) ประเทศแคนาดา ในราคาที่น้อยกว่า 62 เหรียญต่อตัน ซึ่งถูกกว่าครึ่งหนึ่งของราคาที่น่าจะเข้าสู่ลีโอนาร์ไดต์เป็นดิน (Clays) ที่อุดมสมบูรณ์ไปด้วยกรดฮิวมิกและกรดฟุลวิก ดินปนถ่านหินนี้เกิดจากการผุพังสลายตัวของซากพืชซากสัตว์ด้วยกระบวนการทางเคมีและชีวภาพ ลีโอนาร์ไดต์มีลักษณะคล้ายถ่านลิกไนต์ มักพบบริเวณรอยต่อเนื่องกับชั้นถ่าน บ่อยครั้งมีการจำแนกกว่าเป็นถ่านลิกไนต์ที่ถูกออกซิไดซ์ตามธรรมชาติ

2.1.1 การเกิดแร่ลีโอนาร์ไดต์ [21]

ตามธรรมชาติมีความเป็นไปได้ 2 ทฤษฎี คือ

2.1.1.1. เกิดขึ้นระหว่างขบวนการเกิดถ่านหิน (Coalification) โดยจะเกิดปะปนกับถ่านหิน โดยเฉพาะในถ่านหินลิกไนต์ (Lignite) และมีการย่อยสลาย (Decomposition and Oxidation) เกิดร่วมด้วย โดยพบว่าเมื่อเปรียบเทียบกับลิกไนต์ ลีโอนาร์ไดต์มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบถึง 30 – 35 เปอร์เซ็นต์ ส่วนลิกไนต์มีเพียง 25 – 30 เปอร์เซ็นต์

2.1.1.2. เกิดจากการผุพังตามธรรมชาติ (Weathering and Oxidation) ของถ่านหินพีทลิกไนต์ และซับบิทูมินัส (Sub-bituminous) ที่ถูกยกตัวขึ้นมาในระดับตื้น (Sub crop) หรือผิวดิน

ผิวดินขึ้นมา (Out crop) แล้วถูกออกซิไดซ์โดยอากาศตามธรรมชาติ ต่อมาจึงเกิดการทับถมกันเป็นชั้น ๆ



รูปที่ 2.1 ลีโอนาร์ไดซ์

2.1.2 แหล่งแร่ลีโอนาร์ไดซ์ในประเทศไทย

ลีโอนาร์ไดซ์ในประเทศไทยในขณะนี้ที่มีรายงานพบปะปนอยู่กับแอ่งถ่านหินลิกไนต์แม่เมาะ ตั้งอยู่ที่อำเภอแม่เมาะ จังหวัดลำปาง มีพื้นที่ประมาณ 38 ตารางกิโลเมตร มีส่วนกว้างสุด 4.0 กิโลเมตร และส่วนยาวสุด 9.5 กิโลเมตร ปริมาณถ่านหินลิกไนต์สำรองทางธรณีวิทยา มีประมาณ 1,139 ล้านตัน [Ash Cut off 45% (ar)] อยู่ในการดูแลของการไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย สำหรับลีโอนาร์ไดซ์ในแหล่งดังกล่าวมีการค้นพบและเผยแพร่ในปี พ.ศ. 2549 พบว่ามีปริมาณสำรองของมูลดินปนถ่านหิน [22]

2.1.2.1. ในบ่อเหมืองทิศตะวันตกเฉียงใต้ (SW) และทางทิศเหนือ (C1) มีปริมาณมูลดินปนถ่านหิน ประมาณ 1 – 2 ล้านตัน

2.1.2.2. ในบ่อเหมืองทิศตะวันออกเฉียงใต้ (SE) ซึ่งเป็นพื้นที่ยังไม่มี การขุดเจาะ มีแผนเปิดหน้าเหมืองในอนาคต อยู่ระหว่างการประเมินปริมาณสำรองคาดว่าปริมาณสำรองรวมทั้งหมด (Speculative reserves) 2 ล้านตัน

แต่เดิมการไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย โดยเหมืองแม่เมาะได้นำเอามูลดินปนถ่านหินนำไปใช้ประโยชน์ในการฝังกลบพื้นที่ที่ต้องการ หรือไม่ก็ถูกทิ้งไว้อย่างไร้ค่าเท่านั้น ในปี พ.ศ. 2551 ทางทีมผู้วิจัยของเหมืองฯ พบว่าในตัวมูลดินปนถ่านหิน ที่เรียกอีกชื่อว่าว่า “ลีโอนาร์ไดซ์ (Leonardite)” มีองค์ประกอบที่เป็นประโยชน์ในทางการเกษตรอย่างมาก โดยมีองค์ประกอบหลัก 3 ชนิด คือ กรดฮิวมิก กรดฟุลวิก ฮิวมิน และมีโลหะอื่น ๆ อีกที่เป็นองค์ประกอบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 สารประกอบฮิวมิก (Humic substance)

สารฮิวมิกประกอบด้วยกลุ่มของสารอินทรีย์ประเภทที่มีมวลโมเลกุลสูง หรือค่อนข้างสูง ทั้งนี้เกิดจากการแปรสภาพและสังเคราะห์รวมตัวกันขึ้นมาใหม่ของสารที่ไม่ใช่ฮิวมิก (Nonhumic substances) โครงสร้างโมเลกุลของสารฮิวมิกเป็นแบบอสัณฐาน ไม่มีรูปร่างที่แน่นอน มีหลายสี เช่น สีเหลือง สีน้ำตาล จนถึงน้ำตาลดำ แสดงสมบัติเป็นสารคอลลอยด์ โดยมีอนุภาคขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 3 – 10 นาโนเมตร และเป็นองค์ประกอบส่วนใหญ่ของอินทรีย์วัตถุที่สะสมตกค้างอยู่ในดิน ซึ่งมีอิทธิพลสำคัญต่อสมบัติทั้งทางกายภาพ เคมี และชีวเคมีของดิน [22]

สารฮิวมิกละลายน้ำได้น้อยมากแต่บางส่วนละลายได้ในสารละลายที่เป็นกรดและด่าง ถ้าอาศัยความสามารถในการละลายได้ในสารละลายดังกล่าวเป็นเกณฑ์สามารถแบ่งสารประกอบฮิวมิกได้เป็น 3 ประเภท

2.2.1 กรดฮิวมิก (Humic acid)

กรดฮิวมิก (Humic Acid) ซึ่งละลายในสารละลายด่างเจือจาง และนำสารละลายด่างที่สกัดได้นั้นมาตกตะกอนด้วยกรดจะได้ตะกอนของกรดฮิวมิก เมื่อเอากรดฮิวมิกมาสกัดด้วยแอลกอฮอล์ได้ส่วนที่ละลาย คือ กรดไฮมาโทเมลานิก (Hymatomelanic Acid) หรือเอาตะกอนกรดฮิวมิกมาละลายด้วยด่าง แล้วเติมอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) จะได้ตะกอนของกรดฮิวมิกสีเทา ส่วนที่ไม่ตกตะกอน คือ กรดฟลูวิกสีน้ำตาล มีสีจาง

กรดฮิวมิกเป็นสารอินทรีย์ที่มีโครงสร้างเป็น Polyphenol ที่เสถียรแต่สลับซับซ้อน ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของซากพืชซากสัตว์ในดิน พบได้ในพีท ลิกไนต์ และแรลีโอโนดาตซ์เป็นต้น กรดฮิวมิกมีส่วนประกอบของหมู่คาร์บอกซิล (carboxyl group) หมู่ฟีนอล (phenolic group) หมู่คาร์บอนิล (carbonyl group) หมู่แอลกอฮอล์ (alcoholic hydroxyl group) และหมู่ฟังก์ชันแนลอื่นๆ มีน้ำหนักโมเลกุลตั้งแต่ น้อยกว่า 1,000 จนถึง 100,000 กรดฮิวมิกสามารถละลายได้ในสารละลายด่างแต่ไม่ละลายในแอลกอฮอล์ กรดฮิวมิกมีองค์ประกอบของคาร์บอน (C) ออกซิเจน(O) ไฮโดรเจน(H) กำมะถัน (S) ไนโตรเจน (N) และ ธาตุอื่นๆอีกเล็กน้อย การสกัดกรดฮิวมิกนั้นในทางเคมีสามารถทำได้โดยใช้สารละลายที่มีฤทธิ์เป็นด่าง เช่น สารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์ กรดฮิวมิกจะถูกสกัดเข้ามาละลายอยู่ในชั้นของสารละลายด่างเป็นโซเดียมฮิวเมต จากนั้นนำสารละลายที่ได้มาตกตะกอนให้เป็นกรดฮิวมิกด้วยกรดเกลือ โดยการปรับ pH ของสารละลาย น้อยกว่าหรือเท่ากับ 2 และนำไปเข้าเครื่องเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอนของกรดฮิวมิกออกมา ถึงแม้ว่ากรดฮิวมิกจะไม่ใช่ปุ๋ยแต่ก็มีการนำมาใช้ร่วมกับปุ๋ยเคมีเพื่อประโยชน์ในการปรับปรุงดินทั้ง ทางกายภาพและทางเคมี

2.2.1.1 สมบัติทางกายภาพ

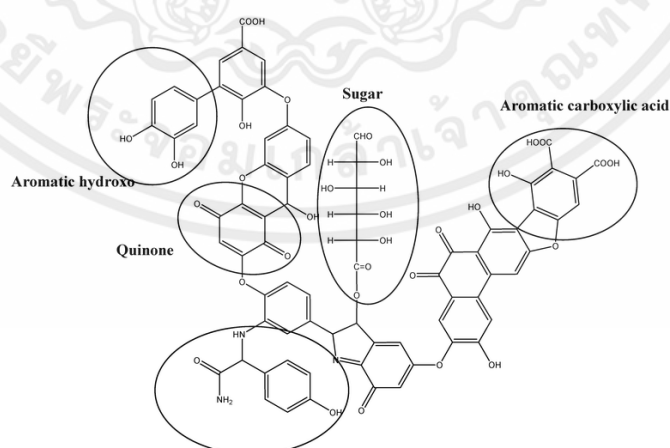
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

กรดฮิวมิกจะรักษาโครงสร้างของดินให้อุ้มน้ำและระบายอากาศได้ดี ในอนุภาคของดินที่มีความไม่ว่องไวใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีผลดีเป็นสิ่งที่หาได้ยากของอนุภาคของดินที่มิใช่ดินเหนียวสูงจะมีประจุบวกและประจุลบอยู่อย่างหนาแน่น ทำให้มีแรงยึดเหนี่ยวสูง จึงส่งผลให้ดินมีความละเอียดและความหนาแน่นมาก ซึ่งเป็นอุปสรรคสำคัญต่อระบบรากของพืชที่จะดูดซึมแร่

ธาตุอาหาร และน้ำ กรดฮิวมิกสามารถปรับปรุงดินที่มีความเป็นดินเหนียวสูงเนื่องจากในโครงสร้างโมเลกุลของกรดฮิวมิกมีหมู่คาร์บอกซิล ซึ่งจะไปสร้างพันธะกับอนุภาคประจุบวกในดินที่มีความเป็นดินเหนียวสูง และทำลาย แรงยึดเหนี่ยวระหว่างประจุบวกและประจุลบออกจากกัน ซึ่งก็จะทำให้ชั้นดินมีความโปร่งขึ้น ส่งผลให้น้ำ และอากาศหมุนเวียนถ่ายเทได้ดีขึ้น นอกจากนี้กรดฮิวมิกสามารถป้องกันไม่ให้น้ำระเหยไปจากดิน ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่มีความสำคัญ ยิ่งสำหรับดินที่มีความเป็นดินเหนียวต่ำ ดินทราย และดินในพื้นที่แห้งแล้ง ที่ไม่สามารถจะดูดซับน้ำไว้ได้ เมื่อดินที่มีลักษณะดังกล่าวมีน้ำผ่านเข้ามาเข้ามา ประจุบวกที่กรดฮิวมิกได้ดูดซับไว้จะสร้างพันธะกับประจุลบ ของน้ำคือ ออกซิเจน ส่วนประจุบวกที่เหลืออยู่ในน้ำคือไฮโดรเจนนั้นก็จะสามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนกับอะตอมของออกซิเจนในน้ำในโมเลกุลอื่นต่อไป ทำให้น้ำระเหยออกจากดินน้อยลงหรือสามารถอุ้มน้ำได้ มากขึ้นนั่นเอง

2.2.1.2 สมบัติทางเคมี

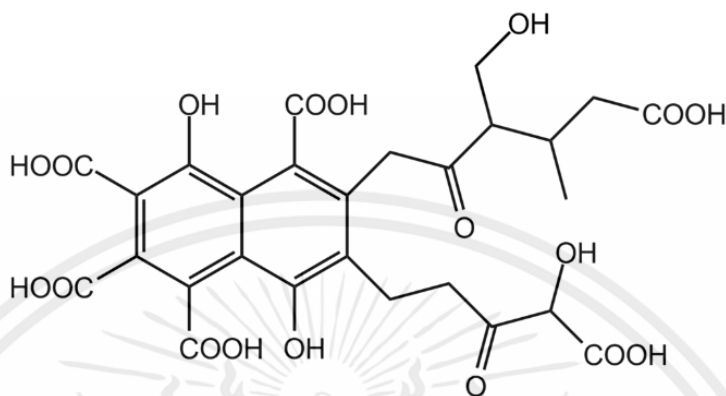
กรดฮิวมิกมีประสิทธิภาพในการดูดซับธาตุอาหารเพื่อที่จะปลดปล่อยธาตุอาหารเหล่านั้นให้แก่พืช เพื่อที่จะได้นำสารเหล่านั้นมาใช้ประโยชน์ในด้านกรเจริญเติบโต การออกดอกออกผล กล่าวคือกรดฮิวมิก สามารถยึดประจุบวกของธาตุอาหารเสริมภายใต้สภาวะหนึ่งและจะปลดปล่อยธาตุอาหารเหล่านั้นเมื่อ สภาวะเปลี่ยนไป ด้วยคุณสมบัตินี้เมื่อกรดฮิวมิกเคลื่อนที่เข้าไปใกล้บริเวณรากของพืช ซึ่งระบบรากพืชจะมี ประจุลบ พวกธาตุอาหารเสริมเหล่านั้นก็จะถูกปล่อยจากโมเลกุลของกรดฮิวมิกเข้าไปสู่ระบบรากพืช ซึ่ง อาจกล่าวได้ว่ากรดฮิวมิกมีความสำคัญอย่างมากในการเป็นสื่อทางการลำเลียงธาตุอาหารจากดินไปสู่ รากพืช อย่างไรก็ตามก็ดีเกษตรกรควรพิจารณาให้รอบคอบว่าจะเลือกใช้กรดฮิวมิกชนิดใดเพื่อความเหมาะสม ของสภาพดิน ชนิดของพืชและการปรับปรุงบำรุงสวนไหนของพืชเนื่องจากผลิตภัณฑ์ของกรดฮิวมิกมีหลาย ชนิด ซึ่งแต่ละชนิดก็มีปริมาณกรดฮิวมิกแตกต่างกันออกไปตั้งแต่ 1-25% ดังนั้นจึงควรคำนึงถึงประโยชน์ที่ได้รับและความคุ้มค่าของผลิตภัณฑ์ที่เลือกใช้เป็นสำคัญด้วย



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานในวิชาการเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้
รูปที่ 2.2 โครงสร้างของกรดฮิวมิก [24]

2.2.2 กรดฟุลวิก (Fulvic acid)

กรดฟุลวิก (Fulvic Acid) สารละลายที่เหลือจากการทำให้เป็นกรดในการสกัดกรดฮิวมิก นั่นคือ กรดฟุลวิกสามารถละลายได้ทั้งในกรดและด่าง กรดฟุลวิกมีคุณสมบัติคล้ายคลึงกับกรดฮิวมิก แต่มี โครงสร้างโมเลกุลที่เล็กกว่าและมีความเป็นกรดมากกว่า



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของกรดฟุลวิก [25]

2.2.3 ฮิวมิน (Humin)

ฮิวมินเป็นส่วนของสารประกอบฮิวมิกที่ไม่สามารถละลายทั้งในกรดและด่าง มีสีคล้ำดำหรือน้ำตาลเข้ม มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

สารประกอบทั้ง 3 ชนิดนี้ มีคุณสมบัติคล้ายคลึงกันในการควบคุมคุณสมบัติของดิน เช่น สามารถดูดซับ และแลกเปลี่ยนประจุบวกได้ดี นอกจากความแตกต่างกันในการละลายได้แล้ว โดยทั่วไปพบว่า กรดฟุลวิกเป็นกลุ่มของสารอินทรีย์ประเภทที่มีมวลโมเลกุลต่ำถึงค่อนข้างต่ำ โดยเฉลี่ยมักอยู่ในช่วง 500 – 20,000 ดาลตัน ส่วนกรดฮิวมิกเป็นพวกที่มีมวลโมเลกุลสูงกว่าคือ ประมาณ 10,000 – 100,000 ดาลตัน หรือมากกว่า สำหรับฮิวมินนั้นในปัจจุบันพบว่าส่วนใหญ่เป็นพวกกรดฮิวมิกที่มีมวลโมเลกุลสูง ทั้งนี้เนื่องจากองค์ประกอบต่าง ๆ รวมทั้งมีหมู่ฟังก์ชันแนล (Functional group) ในโมเลกุลของสารทั้งสองใกล้เคียงกัน แต่การที่ฮิวมินไม่ละลายในด่างที่เจือจาง เนื่องจากสารดังกล่าวถูกดูดซับไว้อย่างเหนียวแน่นโดยอนุภาคดินที่สำคัญ เช่น แร่ดินเหนียว ดังนั้นในการศึกษาธรรมชาติและสมบัติของสารฮิวมิกส่วนมากจึงเน้นเฉพาะส่วนที่เป็นกรดฮิวมิก และกรดฟุลวิก สำหรับฮิวมินถือว่ามีสมบัติใกล้เคียงไปทางกรดฮิวมิก

2.3 กระบวนการเกิดสารประกอบฮิวมิก (Humicfication)

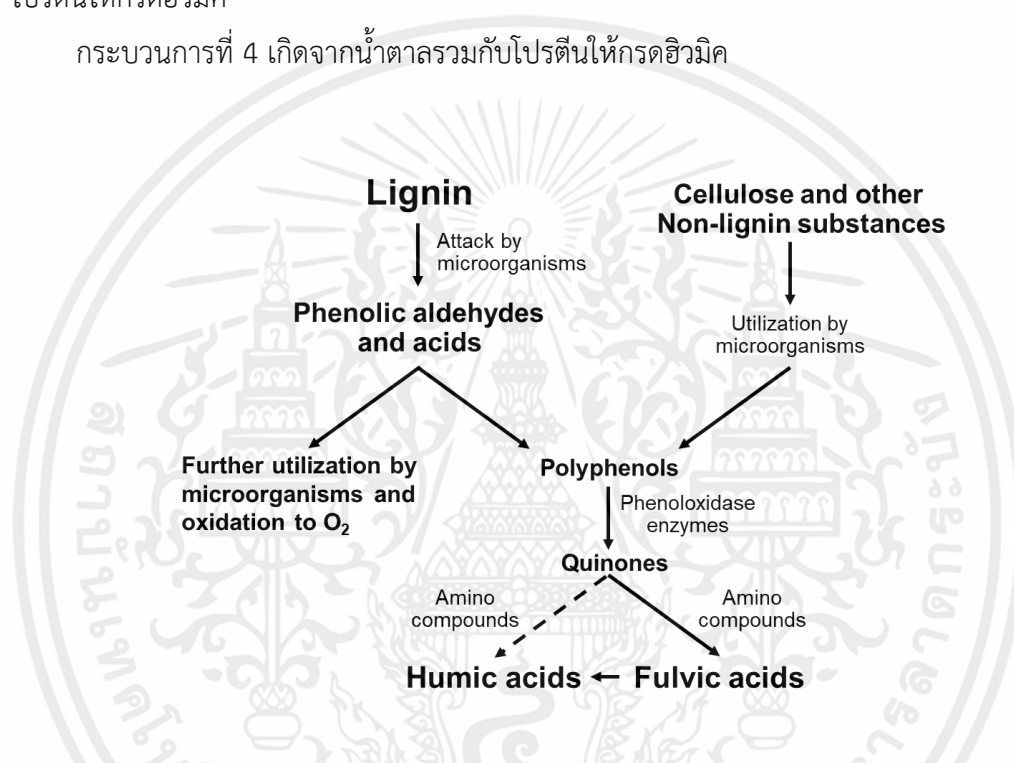
การแปรสภาพของสารอินทรีย์ไปเป็นสารฮิวมิกเป็นกระบวนการที่มีหลายขั้นตอนรวมกันและมีการเกิดได้หลากหลายรูปแบบขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของสารอินทรีย์ สภาพแวดล้อมและจุลินทรีย์ที่เกี่ยวข้อง กระบวนการเกิดสารฮิวมิกพอสรุปได้ 4 กระบวนการดังนี้

กระบวนการที่ 1 เกิดจากลิกนิน ซึ่งถูกย่อยสลายด้วยจุลินทรีย์ในดิน โดยจะมีการเปลี่ยนโครงสร้างของหมู่เมทอกซิล (Methoxyl group; $-CO_3$) เป็นอโท-ไฮดรอกซีฟีนอล (o-Hydroxy phenols) ได้เป็นโพลีฟีนอล (Polyphenol) และเปลี่ยนต่อเป็นหมู่คาร์บอกซิลิก (Carboxylic group; $-COOH$) หลังจากนั้นจึงรวมกับโปรตีนให้กรดฮิวมิก

กระบวนการที่ 2 ลิกนินสลายตัวเป็นควิโนน (Quinone) แล้วจึงรวมกับโปรตีนให้กรดฮิวมิก

กระบวนการที่ 3 เซลลูโลสซึ่งสลายตัวเช่นเดียวกับกระบวนการที่ 2 เป็นควิโนน แล้วจึงรวมกับโปรตีนให้กรดฮิวมิก

กระบวนการที่ 4 เกิดจากน้ำตาลรวมกับโปรตีนให้กรดฮิวมิก



รูปที่ 2.4 กระบวนการเกิดสารประกอบฮิวมิก [26]

2.3.1 แหล่งกำเนิดของสารประกอบฮิวมิก

แหล่งกำเนิดของกรดฮิวมิกสามารถแบ่งได้ตามแหล่งของจุลินทรีย์ คือ

2.3.1.1 กรดฮิวมิกที่เกิดจากการย่อยสลายอินทรีย์ด้วยจุลินทรีย์ชนิดใช้อากาศ (Aerobic microorganism) ในการย่อยสลายอินทรีย์ ได้แก่ กรดฮิวมิกในขยะเน่าเปื่อยและกรดฮิวมิกในดิน

2.3.1.2 กรดฮิวมิกที่เกิดจากการย่อยสลายอินทรีย์ด้วยจุลินทรีย์ชนิดไม่ใช้อากาศ (Anaerobic microorganism) ในการย่อยสลายอินทรีย์ ได้แก่ กรดฮิวมิกในระยะแรกของการเกิดถ่านหิน เช่นดินพลู และกรดฮิวมิกในถ่านหินยุคเก่า ได้แก่ ลิกไนต์ บิทูมินัส แอนทราไซด์

2.3.1.3 กรดฮิวมิกที่เกิดจากการย่อยสลายอินทรีย์ด้วยจุลินทรีย์ชนิดใช้อากาศ และชนิดไม่ใช้อากาศในการย่อยสลายอินทรีย์ ได้แก่ กรดฮิวมิกในแหล่งน้ำ เช่น ตะกอนใต้ทะเล และแหล่งกำเนิดของปิโตรเลียม

2.3.2 องค์ประกอบทางเคมีและหมู่ฟังก์ชันในสารฮิวมิก

สารฮิวมิกซึ่งส่วนใหญ่ประกอบด้วยกรดฮิวมิกและกรดฟุลวิกมีคาร์บอน (C) และออกซิเจน (O) เป็นธาตุองค์ประกอบรวมกันถึงประมาณ 90 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ส่วนอื่น ๆ 10 เปอร์เซ็นต์ ได้แก่ ไฮโดรเจน (H) ไนโตรเจน (N) ซัลเฟอร์ (S) และธาตุอื่น ๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.1 เมื่อเปรียบเทียบกับกรดฟุลวิก โดยทั่วไปพบว่ากรดฮิวมิกมีองค์ประกอบของคาร์บอน (C) มากกว่าแต่ปริมาณของออกซิเจน (O) มีแนวโน้มน้อยกว่าถ้าหากไม่รวมซัลเฟอร์ (S) ด้วยแล้วสูตรเอมพิริคัล(Empirical formula) โดยเฉลี่ยของกรดฮิวมิกและฟุลวิก อาจเขียนได้เป็น $C_{10}H_{12}O_5N$ และ $C_{12}H_{12}O_9N$ ตามลำดับ โดยอัตราส่วนของ คาร์บอน:ไนโตรเจน (C:N) จะอยู่ในช่วง 10 – 12 : 1 ซึ่งค่อนข้างคงที่สำหรับองค์ประกอบของฮิวมัสในดิน [27]

ลักษณะที่สำคัญที่เกี่ยวข้องกับองค์ประกอบและโครงสร้างทางเคมีของสารฮิวมิกคือ หมู่ฟังก์ชัน (Functional group) จากการศึกษพบว่าโมเลกุลของสารฮิวมิกมีหมู่ฟังก์ชัน มากมายที่มีออกซิเจน (O) และไฮดรอกไซด์ (OH) เป็นองค์ประกอบหลักที่สำคัญและมีมากที่สุดคือหมู่คาร์บอกซิลิก (Carboxylic, $-COOH$ group) และหมู่ฟีนิลหรือหมู่ฟีนอลิก (Phenyl or phenolic, $-C_6H_5OH$ group) ซึ่งทั้งสองหมู่นี้มีบทบาทสำคัญมากต่อความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวก (Cations exchange capacity; CEC) และความสามารถในการต้านทานการเปลี่ยนแปลงพีเอชของดิน (Soil buffering capacity) หมู่ฟังก์ชันที่มีมากรองลงมา ได้แก่ หมู่แอลกอฮอล์ (Alcohol, $-OH$) อินอลิก (Enalic, $-CH=C-OH$) และคาร์บอนิล (Carbonyl, $=C=O$) ซึ่งส่วนใหญ่อยู่ในรูป ควิโนน (Quinone) และคีโตน (Ketone)

ตารางที่ 2.1 ปริมาณของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในสารฮิวมิก

ธาตุ	ปริมาณ (เปอร์เซ็นต์)	
	กรดฮิวมิก	กรดฟุลวิก
C	53.8 – 58.7	40.7 – 50.6
O	32.8 – 38.3	39.7 – 49.8
H	3.2 – 6.2	3.8 – 7.0
N	0.8 – 4.3	0.9 – 3.3
S	0.1 – 1.5	0.1 – 3.6

2.3.3 โครงสร้างโมเลกุลของกรดฮิวมิก

โมเลกุลของสารฮิวมิกสลับซับซ้อนมาก โครงสร้างไม่เป็นผลึกและไม่มีรูปแบบที่แน่นอน (Amorphous) ถึงแม้จะมีการศึกษากันมามากกว่าศตวรรษแล้วก็ตาม แต่ก็ยังไม่สามารถหาสูตรและโครงสร้างโมเลกุลที่แน่นอนได้ซึ่งจะคงเป็นเช่นนี้ต่อไป ทั้งนี้เนื่องจากในแต่ละโมเลกุลของสารฮิวมิก ดู

จะไม่มีเหมือนกันเลยทีเดียว และบ่อยครั้งแบบจำลองที่เสนอโดยนักวิทยาศาสตร์แต่ละท่านผันแปรแตกต่างกันมากทั้งนี้ขึ้นกับวิธีในการศึกษาและวิเคราะห์ [28] นอกจากนั้นการเกิดสารฮิวมิคโดยกระบวนการที่เรียกว่าฮิวมิฟิเคชัน (Humification) เป็นกระบวนการทางชีวเคมีที่สลับซับซ้อน โดยประกอบด้วยกระบวนการหลายขั้นตอนและหลากหลายวิถี (Pathway) โดยกิจกรรมของจุลินทรีย์ในดิน ดังนั้นองค์ประกอบและโครงสร้างของสารฮิวมิคนอกจากจะสลับซับซ้อนมากแล้วยังผันแปรได้มากน้อยขึ้นกับแหล่งที่มาและองค์ประกอบเดิมของอินทรียสาร อายุ และขั้นตอนของการย่อยสลายตลอดจนสภาพแวดล้อมและจุลินทรีย์ในดินที่เกี่ยวข้อง

อย่างไรก็ตามจากการศึกษาหมู่ฟังก์ชันและสารผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ที่ได้จากการย่อยสลายผนวกกับการใช้เทคนิคต่าง ๆ ทางสเปกโทรสโคปี (Spectroscopy) เช่น อัลตราไวโอเลต (Ultraviolet; UV) อินฟราเรด (Infrared; IR) อิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ (Electron spin resonance; ESR) รวมทั้งการพัฒนาการใช้เทคนิคทางนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (Nuclear magnetic resonance; NMR) และไพโรไลซิส-แมสสเปกโทรสโคปี (Pyrolysis-mass spectroscopy) ปัจจุบันมีความเห็นสอดคล้องกันว่าโครงสร้างพื้นฐานที่เป็นแกนกลาง (Core structure) ของกรดฮิวมิค อย่างน้อยจะต้องประกอบด้วย อะโรมาติกพอลิเมอร์ (Aromatic polymer) ซึ่งเกิดจากการควบแน่นของสารอะโรมาติกประเภทได หรือ ไตร-ไฮดรอกซิล ฟีนอล (Di- or Tri-hydroxyl phenol) เชื่อมโยงด้วยพันธะไอโซ-แอลเคน ($-O-(CH_2)_n-$) เอมีนทุติยภูมิ ($-NH-$) เอมีนตติยภูมิ ($-N-$) ไธโออีเทอร์ ($-S-$) หรือหมู่อื่น ๆ ซึ่งมีทั้งแอลดีไฮด์ ($-C=OH$) และ ควิโนน ($O=C_6H_4=O$) รวมอยู่ด้วย [29]

จากความเห็นที่สอดคล้องกันดังกล่าว ได้มีการเสนอแบบโครงสร้างของสารฮิวมิคขึ้นมาหลายรูปแบบแต่ก็ยังหาข้อยุติไม่ได้หรือแม้แต่รูปแบบล่าสุดที่เสนอโดย Stevenson ในปี ค.ศ.1982 ดังแสดงในรูปที่ 2.2 ได้บรรจุลักษณะที่สำคัญของกรดฮิวมิคไว้ค่อนข้างจะครบถ้วนโดยที่โครงสร้างประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันฟีนอลิก ($-OH$) ทั้งที่เป็นอิสระและที่ทำพันธะไฮโดรเจน (H-bond) กับหน่วยอื่นโครงสร้างของควิโนน พันธะซึ่งเชื่อมโยงด้วยไนโตรเจนและออกซิเจนรวมทั้งหมู่คาร์บอกซิลิกที่มีอยู่ทั่วไปของอะโรมาติกพอลิเมอร์

อย่างไรก็ตาม โครงสร้างดังกล่าวเป็นแบบจำลองถึงความเป็นไปได้ตามทฤษฎีที่ได้จากการนำเอาองค์ประกอบหน่วยย่อยของหมู่มอนอเมอร์ (Monomer) ต่าง ๆ มาควบแน่นเชื่อมโยงกัน โดยความเป็นจริงแล้วการเกิดการควบแน่นของพอลิเมอร์ (Condensed polymerization) จากแต่ละหน่วยย่อย่อมเกิดขึ้นได้มากมายหลายรูปแบบ (Combinations) ซึ่งยากที่จะหารูปที่ซ้ำแบบเดิมได้ในแต่ละโมเลกุล หรือแม้กระทั่งในโมเลกุลเดียวกันของกรดฮิวมิคซึ่งมีขนาดใหญ่ก็ตาม

2.3.4 ประโยชน์ของกรดฮิวมิค [30,31]

2.3.4.1 ทำให้ดินมีสีน้ำตาลเข้ม - ดำ ซึ่งสามารถดูดกลืนพลังงานจากแสงแดดได้ดี

2.3.4.2 มีผลต่อคุณสมบัติทางกายภาพของดิน

2.3.4.2.1 ทำให้เกิดเม็ดดิน (Granulation)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการศึกษาวิจัยของศูนย์วิจัยนโยบายด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งนี้ ศูนย์วิจัยนโยบายด้านการค้า ขอสงวนสิทธิ์ในข้อมูลและเนื้อหาเอกสารฉบับนี้

2.3.4.2.2 ยืดหยุ่นได้ดี (Plasticity) การดูดซึมน้ำ (Cohesion) ฯลฯ

2.3.4.2.3 มีค่าความจุความชื้นสูง (Water holding capacity) ช่วยให้ดินมีการอุ้มน้ำได้ดี และอุ้มได้มากทำให้ได้ผลผลิตในการปลูกพืชเพิ่มขึ้น

2.3.4.3 มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุสูง

2.3.4.3.1 มีความสามารถแลกเปลี่ยนประจุสูง 2 – 30 เท่าของดินเหนียวซิลิเกต

2.3.4.3.1 มีความสามารถในการดูด (Adsorbing power) สูงเป็นร้อยละ 20 – 90 ของดินแร่

2.3.4.4 เพิ่มปริมาณธาตุอาหารที่เป็นประโยชน์ต่อพืช

2.3.4.4.1 เป็นตัวช่วยจับธาตุอาหาร ทั้งธาตุอาหารหลัก และธาตุอาหารรองที่อยู่ในดิน และสามารถนำไปส่งต่อไปให้พืช ทำให้พืชสามารถดูดซึมเอาไปใช้ประโยชน์ได้ง่าย

2.3.4.4.2 ช่วยเพิ่มการดูดซับสารประกอบอินทรีย์ในดิน

2.3.4.4.3 สามารถแลกเปลี่ยนประจุบวกให้อยู่ในรูปเป็นประโยชน์ต่อพืชได้ดี

2.3.4.4.4 ประกอบด้วยธาตุอาหารไนโตรเจน ฟอสฟอรัส ซัลเฟอร์ (N, P, S) และจุลธาตุสูง

2.3.4.4.5 สามารถทำให้แร่ปลดปล่อยธาตุอาหารออกมาได้

2.3.4.5 ช่วยควบคุมความเป็นกรด – ด่างในดินทำให้ดินมีสภาวะเหมาะกับการเจริญเติบโตของพืช

2.3.4.6 เป็นตัวช่วยตรึงไอออนของโลหะหนักในดิน

2.3.4.7 สามารถช่วยจับสารพิษ เช่น แอมโมเนียในดิน ในน้ำ

2.3.4.8 เป็นตัวช่วยตกตะกอนโลหะหนักในน้ำ

2.3.4.9 ใช้ผสมในอาหารสัตว์เป็นตัวช่วยป้องกันโรคในสัตว์

2.3.4.10 ใช้ในการผลิตยาเนื่องจากสามารถป้องกันไม่ให้ไวรัสเข้าสู่เซลล์ และใช้เป็นเครื่องสำอางค์ทาผิวป้องกันไม่ให้ผิวหนังดูดซับสารพิษ ใช้เป็นอาหารเสริมเพื่อสุขภาพ

2.3.4.1 ใช้เป็นวัสดุหล่อลื่น (Drilling mud) ในการขุดเจาะน้ำมัน (Oil drilling)

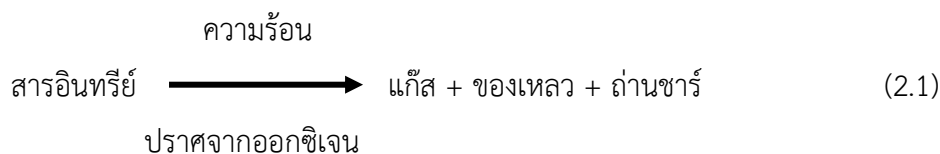
2.4 กระบวนการแยกสลายด้วยความร้อน (Pyrolysis)

เป็นกระบวนการที่ทำให้สารประกอบอินทรีย์ขนาดใหญ่ ที่ต่อกันเป็นสายโซ่ยาวแตกออกเป็นโมเลกุลที่มีขนาดเล็กลงหรือต่อกันเป็นสายโซ่ที่สั้นลง โดยถูกย่อยสลายทางเคมีด้วยความร้อน ณ อุณหภูมิสูง ๆ ในที่ที่อับอากาศปราศจากออกซิเจน อุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการแยกสลายด้วยความร้อนอยู่ในช่วงระหว่าง 400-700 องศาเซลเซียส กระบวนการนี้แตกต่างกับกระบวนการเผาทิ้งเป็นถ้ำ

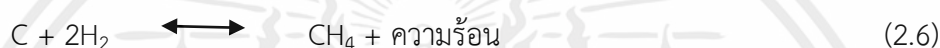
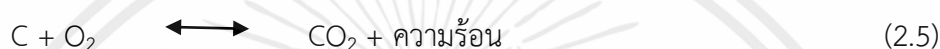
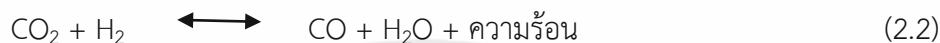
เอกสารนี้เป็ (Incineration) ในเตาเผา ทั้งนี้เพราะการเผาทิ้งในเตาเผาเป็นกระบวนการสันดาปแบบปฏิกิริยาคายความร้อนโดยตรงกับอากาศ แต่การแยกสลายด้วยความร้อนเป็นกระบวนการแบบปฏิกิริยาดูดความร้อนที่ต้องใช้ความร้อนเป็นพลังงานเพื่อแยกองค์ประกอบต่าง ๆ ซึ่งจะระเหย กลายเป็นไอออกจาก

สารอินทรีย์ ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นสารประกอบที่มีคุณค่ามาก ปฏิกริยาทางเคมีที่เกิดขึ้นในกระบวนการแยกสลายด้วยความร้อนทั่วไปจะเป็นดังนี้ [32]

ปฏิกิริยามูลฐาน



ปฏิกิริยารอง



2.4.1 กลไกการเกิดการแยกสลายด้วยความร้อน

2.4.1.1 ช่วงก่อนการแยกสลายด้วยความร้อน (Pre-pyrolysis)

ในช่วงอุณหภูมิจาก 120-200 องศาเซลเซียส ช่วงนี้จะมีการจัดองค์ประกอบภายในวัตถุดิบ ใหม่คือ องค์ประกอบน้ำ ในวัตถุดิบจะระเหยออกไปมีการทำลายพันธะในโมเลกุลของวัตถุดิบบางส่วน และเริ่มมีอนุมูลอิสระ (Free radical) เกิดขึ้น รวมทั้งยังมีการเกิดหมู่คาร์บอนิล (Carbonyl group) หมู่มะคาร์บอกซิล (Carboxyl group) และหมู่ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Hydro peroxide group) ขึ้น เมื่อชีวมวลได้รับความร้อนที่อุณหภูมิต่ำ (น้อยกว่า 200 องศาเซลเซียส) เป็นเวลานาน โครงสร้างภายในของชีวมวลจะมีการเปลี่ยนแปลง ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความแตกต่างกับผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการแยกสลายตัวด้วยความร้อนวัตถุดิบชนิดเดียวกัน แต่ไม่มีช่วงก่อนการแยกสลายด้วยความร้อน ดังนั้นขั้นตอนของช่วงก่อนการแยกสลายด้วยความร้อน จึงมีความสำคัญ ต่อกระบวนการทั้งหมด

2.4.1.1 ช่วงการสลายส่วนที่เป็นของแข็ง

เป็นขั้นตอนหลักของกระบวนการเกิดการแยกสลายด้วยความร้อน ขั้นตอนนี้จะมีอัตราการเกิดที่เร็วมาก และจะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ของกระบวนการแยกสลายด้วยความร้อนโดยที่อุณหภูมิที่เหมาะสมอยู่ระหว่าง 300-600 องศาเซลเซียส ในการเปลี่ยนแปลงทางเคมีนั้น โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่เป็นสายโซ่ยาวจะเกิดการแตกตัวของพันธะ C-C, C-S และ C-O พร้อมกับการเกิดสารผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยา (Intermediate) สารผลิตภัณฑ์เหล่านี้จะตั้งไฮโดรเจนจากสารอื่นแล้วกลั่นตัวเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันได้ถ่านโค้กในขณะที่ถ่านนี้ไม่เกิดปฏิกิริยา ก็จะกลายเป็นถ่านชาร์ไปในที่สุดเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น น้ำมันทาร์จะผ่านกระบวนการแตกตัว (Cracking) และถูกทำให้เป็นแก๊สซึ่งผลิตภัณฑ์ มีเทน ไฮโดรเจน และคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อไป

2.4.2 ผลิตภัณฑ์จากกระบวนการแยกสลายด้วยความร้อน

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการนี้ แบ่งออกเป็น 3 ส่วน คือ

2.4.2.1 แก๊ส: ในการทำลายพันธะด้วยความร้อนแก๊สที่ได้ส่วนใหญ่จะประกอบด้วย คาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 53 โดยน้ำหนัก คาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 39 โดยน้ำหนัก สารประกอบไฮโดรคาร์บอนร้อยละ 6.7 โดยน้ำหนัก และไฮโดรเจนร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก ตามสภาวะเงื่อนไขที่อยากให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สมาก จะมีการเติมอากาศลงไปในปฏิกรณ์ด้วย เพื่อให้คาร์บอนบางส่วนเกิดการเผาไหม้ ทำให้ได้แก๊สจากการเผาไหม้มากขึ้น และทำให้เกิดแก๊สผสมระหว่างไฮโดรเจน กับคาร์บอนมอนอกไซด์มากจะเรียกแก๊สผสมนี้ว่า “แก๊สสังเคราะห์ (Synthetic gas)” สำหรับกระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมี โดยความร้อนเพื่อให้ได้แก๊สเป็นส่วนใหญ่นี้เรียกว่า “แก๊สซิฟิเคชัน (Gasification)” กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงประมาณ 1,500-1,600 องศาเซลเซียส ซึ่งต้องเติมอากาศหรือออกซิเจนเข้าไปบางส่วนเพื่อรักษาสภาพของอุณหภูมิสูงๆนี้ได้ สารอินทรีย์ที่มีองค์ประกอบของคาร์บอนจะเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจน ไอน้ำ และคาร์บอนไดออกไซด์ ได้แก๊สเชื้อเพลิงเป็นผลิตภัณฑ์หลัก

2.4.2.2 ของเหลว : ของเหลวที่ได้จากการทำลายพันธะด้วยความร้อนมีชื่อเรียกว่า น้ำมันชีวภาพ “Pyrolysis oil” หรือ “Bio – oil” ของเหลวนี้นี้ประกอบด้วยน้ำ และสารอินทรีย์ ซึ่งควบแน่นออกมาจากกระบวนการ นอกจากนี้อาจจะประกอบด้วยเซลลูโลส และลิกนิน ซึ่งหลุดออกจากกระบวนการได้โดยการระเหย สำหรับสภาวะเงื่อนไขจะไม่มีอากาศหรือว่าออกซิเจนเลยในระบบ และมีการให้ความร้อนกับระบบในอัตราที่สูง และเร็ว จึงทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำมันชีวภาพมากที่สุด เรียกกระบวนการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบด้วยความร้อนเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวเป็นส่วนใหญ่นี้ว่า การแยกสลายด้วยความร้อน

2.4.2.3 ของแข็ง : ของแข็งที่ได้จากกระบวนการทำลายพันธะด้วยความร้อนนี้จะเรียกว่า ชาร์ (Char) ซึ่งจะมีคุณสมบัติใกล้เคียงกับคาร์บอน ซึ่งเงื่อนไขสภาวะที่เหมาะสมคือ ไม่มีการให้อากาศหรือว่าออกซิเจนเลยในระบบและมีอัตราการให้ความร้อนอย่างช้าๆ และสม่ำเสมอเป็นขั้นตอนเริ่มต้นของการทำให้โครงสร้างมีรูพรุน โดยทำให้เกิดการแตกตัวทางเคมีของสารที่ไม่ใช่คาร์บอน (เช่น ไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน) ออกมาในรูปของแก๊ส คาร์บอนอิสระที่มีอยู่จะรวมตัวกันในรูปของชาร์ จึงทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็งมาก เรียกกระบวนการการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบเพื่อให้ได้ของแข็งเป็นส่วนใหญ่นี้ว่า “คาร์บอนไนเซชัน (Carbonization)” ชาร์ที่ได้จากกระบวนการคาร์บอนไนเซชันควรมีลักษณะดังต่อไปนี้

- มีสีดำตลอด (Uniformly black)
- เมื่อหักดู ส่วนที่หักจะมีผิวที่เป็นมันเงา (Shiny surface)
- ปลายที่หักจะแหลมคม (Sharp)
- ปราศจากผงฝุ่นและขี้เถ้า

ชาร์ที่ได้จากขั้นตอนการคาร์บอนเซชันนี้มีความสามารถในการดูดซับต่ำ เพราะว่าการทำให้เกิดชาร์จะใช้อุณหภูมิประมาณ 400-600 องศาเซลเซียส ซึ่งยังคงมีน้ำมันทาร์ตกค้างอยู่ภายในช่องว่าง (Pore) หรือเกาะอยู่ตามผิว จึงจำเป็นต้องนำไปผ่านกระบวนการพัฒนาโครงสร้างไปในทิศทางเดียวกับการเกิดคาร์บอนเซชัน หรือ ก็คือการทำการกระตุ้นนั่นเอง

2.4.3 ประโยชน์ของผลิตภัณฑ์จากกระบวนการแยกสลายด้วยความร้อน

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการแยกสลายด้วยความร้อนสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ ดังนี้

- ผลิตภัณฑ์แก๊ส : ค่าความร้อนของแก๊สที่ได้มีค่าสูงเทียบได้กับเชื้อเพลิงหลายชนิดสามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงได้
- ผลิตภัณฑ์ของเหลว : สมบัติของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการแยกสลายด้วยความร้อนมีคุณสมบัติอยู่ระหว่างน้ำมันดีเซล และน้ำมันเตา กล่าวคือ มีค่าความถ่วงจำเพาะ ความหนืด และการกลั่นลำดับส่วนใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล ในขณะที่คุณค่าเชิงความร้อนใกล้เคียงกับน้ำมันเตา แต่มีปริมาณซัลเฟอร์น้อยกว่าน้ำมันเตา ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นพลังงานใหม่ได้
- ผลิตภัณฑ์ของแข็ง : ใช้เป็นตัวดูดซับได้ โดยต้องนำชาร์ที่ได้ทำการกระตุ้นอีกครั้งหนึ่งก่อน เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวและเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับ

2.5 การจำแนกขนาดรูพรุนตามมาตรฐาน IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)

เราสามารถจำแนกรูพรุนได้เป็น 3 ประเภท ได้แก่

รูพรุนประเภทแรกคือ “ไมโครพอร์ (Micropore)” เป็นรูพรุนที่มีขนาดความกว้างไม่เกิน 2 นาโนเมตร โครงสร้างรูพรุน แบบไมโครพอร์นี้ถ้ามีอยู่จำนวนมากจะส่งผลให้วัสดุ ดังกล่าวมีขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะสูงมาก (หมายถึงพื้นที่ผิวของวัสดุที่โมเลกุลใดๆสามารถเข้าถึงได้ต่อหน่วยน้ำหนักของวัสดุนั้น) และเนื่องจากความกว้างของรูพรุนแบบ ไมโครพอร์มีขนาดที่โตกว่าขนาดของโมเลกุลทั่วไปไม่มากนัก ผลที่ตามมาคือ เมื่อมีโมเลกุลใดๆ เคลื่อนที่เข้ามาอยู่ในรูพรุนแล้วโมเลกุลเหล่านั้นจะตกอยู่ภายใต้อิทธิพลของแรงอันตรกิริยาจากผนังของรูพรุน เราเรียกแรงอันตรกิริยา นี้ว่า “แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals interaction)” และแรงแวนเดอร์วาลส์นี้เองที่ทำให้โครงสร้างรูพรุนแบบไมโครพอร์สามารถกักเก็บโมเลกุลบางชนิดเอาไว้ได้ ซึ่งเป็นประโยชน์อย่างยิ่งเมื่อนำวัสดุที่มีรูพรุนแบบไมโครพอร์ไปประยุกต์ใช้ในเทคโนโลยีการดูดซับ (Adsorption) หรือ วัสดุสำหรับตรึงรูปตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี ในงานวิจัยด้านวัสดุที่มีรูพรุนในอดีต นักวิจัยมักจะมุ่งเน้นความสำคัญ ไปที่การสังเคราะห์รูพรุนขนาดไมโครพอร์เป็นหลัก เนื่องด้วยต้องการเพิ่มขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ เท่านั้นตัวอย่างของตัวดูดซับที่

เอกสารนี้เป็นลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี (KMITA) ไม่สามารถนำข้อมูลไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้ง รูพรุนประเภทที่สองซึ่งมีขนาดรูพรุนที่กว้างกว่าคือ มีขนาดความกว้างในช่วง 2 ถึง 50 นาโนเมตร เรียกว่า “มีโซพอร์ (Mesopore)” โดยเฉพาะอย่างยิ่งรูพรุน แบบมีโซพอร์ขนาดเล็ก (ขนาด

ความกว้างอยู่ระหว่าง 2 ถึง 10 นาโนเมตร) จะมีประโยชน์คล้ายกับรูพรุน แบบไมโครพอร์ในด้านความสามารถในการกักเก็บโมเลกุลโดยเฉพาะอย่างยิ่งโมเลกุลขนาดใหญ่จำพวกสารชีวโมเลกุลเช่น เอนไซม์ หรือ ดีเอ็นเอ เป็นต้นเนื่องจาก สารชีวโมเลกุลโดยมากมีขนาดโมเลกุลที่ใหญ่ในระดับนาโนเมตร จึงทำให้แรงแวนเดอร์วาลส์จากผนังของมีโซพอร์ ยังคงมีอิทธิพลต่อโมเลกุลขนาดใหญ่เหล่านี้ ผลที่ตามมาทำให้โครงสร้างรูพรุนแบบมีโซพอร์ขนาดเล็กยังคงมีศักยภาพในการกักเก็บสารชีวโมเลกุลเหล่านี้ได้เป็นอย่างดี ด้วยลักษณะดังกล่าวจึงทำให้โครงสร้าง รูพรุนแบบมีโซพอร์นั้นมักถูกนิยมนำมาใช้เป็นวัสดุสำหรับการตรึงรูปร่างเอนไซม์ [35] สำหรับรูพรุนแบบมีโซพอร์ขนาดใหญ่ (ขนาดความกว้างตั้งแต่ 10 นาโนเมตร) ตัวอย่างสารดูดซับที่มีขนาดของรูเป็นมีโซพอร์ ได้แก่ ซิลิกาเจล (Silica gel) อะลูมินาเจล (Alumina gels) อะมิโนซิลิเกตคตะลิสต์ (Aminosilicate catalyst)

รูพรุนประเภทที่สามคือ “แมคโครพอร์ (Macropore)” หมายถึง รูพรุนที่มีขนาดความกว้างตั้งแต่ 50 นาโนเมตร ขึ้นไป เดิมทีในอดีตนั้นโครงสร้างรูพรุนขนาดใหญ่เหล่านี้ (ทั้งมีโซพอร์ขนาดใหญ่และแมคโครพอร์) ไม่ได้ได้รับความสนใจมากนัก เนื่องจากไม่ได้มีส่วนช่วยโดยตรงต่อการเพิ่มขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุพอร์รวมถึงการมีขนาดความกว้างของรูพรุนที่ใหญ่กว่าโมเลกุลทั่วไปมาก(หลายร้อยเท่า) จึงทำให้แรงแวนเดอร์วาลส์ไม่มีอิทธิพลภายในรูพรุนเหล่านี้ อย่างไรก็ตามในปัจจุบันนักวิจัยด้านวัสดุที่มีรูพรุนได้มุ่งความสำคัญไปยังการมีอยู่ของโครงสร้างรูพรุนขนาดใหญ่เหล่านี้ในวัสดุ เนื่องจากโครงสร้างรูพรุน ดังกล่าวมีประโยชน์เป็นอย่างมากในด้านการเป็นช่องทาง ลำเลียงขนาดใหญ่สำหรับการเคลื่อนที่ของโมเลกุลต่างๆ ไปยังรูพรุนแบบไมโคร พอร์ที่มีขนาดเล็กกว่าได้ง่ายและรวดเร็วขึ้น เนื่องจากช่วยลดความต้านทานที่เกิดจากการ แพร่ผ่านรูพรุนของโมเลกุลของของไหลที่เคลื่อนที่เข้ามาได้ [36-39]

2.6 กระบวนการดูดซับ (Adsorption Process)

การดูดซับเป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการสะสมตัวของสาร หรือความเข้มข้นของสารที่บริเวณพื้นผิวหรือระหว่างผิวหน้า (Interface) กระบวนการนี้สามารถเกิดที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่าง 2 สภาวะใด ๆ เช่น ของเหลวกับของเหลว แก๊สกับของเหลว แก๊สกับของแข็ง หรือของเหลวกับของแข็ง โดยโมเลกุลหรือคอลลอยด์ที่ถูกดูดจับเรียกว่า สารถูกดูดซับ (Adsorbate) ส่วนสารที่ทำหน้าที่ดูดซับ เรียกว่า สารดูดซับ (Adsorbent)

2.6.1 กลไกของกระบวนการดูดซับ

การดูดซับ (Adsorption) เป็นกระบวนการที่สารละลายหรือสารแขวนลอยขนาดเล็กซึ่งละลายอยู่ในน้ำให้อยู่บนผิวของสารอีกชนิดหนึ่ง โดยที่สารละลายหรือสารแขวนลอย ขนาดเล็กนี้เรียกว่า Adsorbate ส่วนของแข็งที่มีผิวเป็นที่เกาะจับของสารที่ถูกดูดซับเรียกว่า Adsorbent การดูดซับนี้จะเป็นการดูดซับแบบระหว่างสถานะ (Phase) ต่างๆทั้งสามสถานะ คือ ของเหลว (Liquid) แก๊ส (Gas) และ ของแข็ง (Solid) ซึ่งมีได้ทั้งแบบ ของเหลว-ของเหลว แก๊ส-ของเหลว แก๊ส-ของแข็ง และ ของเหลว-ของแข็ง โดยในที่นี้จะพิจารณาถึงเฉพาะแบบ ของเหลว-ของแข็ง (Liquid-Solid

Interface) ในการดูดติดผิวโมเลกุลของสารละลายหรือสารแขวนลอยก็จะถูกกำจัดออกจากน้ำและไปเกาะติดอยู่บนตัวดูดซับ โมเลกุลของสารส่วนใหญ่จะเกาะจับอยู่กับผิวภายในโพรงของตัวดูดซับและมีเพียงส่วนน้อยเท่านั้นที่เกาะอยู่ที่ผิวภายนอก การถ่ายเทโมเลกุลจากน้ำไปหาตัวดูดซับเกิดขึ้นได้จนถึงสมดุลจึงหยุด ณ จุดสมดุล ความเข้มข้นของโมเลกุลในน้ำจะเหลือน้อยเพราะโมเลกุลส่วนใหญ่เคลื่อนที่ไปเกาะจับอยู่กับตัวดูดซับโดยในการเกาะติดจะมี Driving Force อยู่ 2 แบบ คือ การดูดซับทางกายภาพ และกาดูดซับทางเคมี

2.6.2 ประเภทของการดูดซับ

ปัจจัยสำคัญในการบอกชนิดของกระบวนการดูดซับจะพิจารณาจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวของสารดูดซับ ถ้าแรงยึดเหนี่ยวเป็นแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals Forces) จะเป็นการดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption) แต่ถ้าแรงยึดเหนี่ยวทำให้เกิดพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวของสารดูดซับจะเรียกว่า การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption)

2.6.2.1 การดูดซับทางกายภาพ

เป็นการดูดซับที่เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลอย่างอ่อน คือ แรงแวนเดอร์วาลส์ (Vander Waals Forces) ซึ่งเกิดจากการรวมแรง 2 ชนิด คือ แรงกระจาย (London dispersion force) และแรงไฟฟ้าสถิตย์ (Electrostatic force) การดึงดูดด้วยแรงที่อ่อนทำให้การดูดซับประเภทนี้มีพลังงานการคายความร้อนค่อนข้างน้อย คือ ต่ำกว่า 20 กิโลจูลต่อโมลและสามารถเกิดการผันกลับของกระบวนการได้ง่าย ซึ่งเป็นข้อดี เพราะสามารถฟื้นฟูสภาพของตัวดูดซับได้ง่ายด้วย สารที่ถูกดูดซับสามารถเกาะอยู่รอบ ๆ ผิวของสารดูดซับได้หลายชั้น (Multilayer) หรือในแต่ละชั้นของโมเลกุลสารถูกดูดซับจะติดอยู่กับชั้นของโมเลกุลของสารถูกดูดซับในชั้นก่อนหน้า โดยจำนวนชั้นจะเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของสารถูกดูดซับ และจะเพิ่มมากขึ้นตามความเข้มข้นที่สูงขึ้นของตัวถูกละลายในสารละลาย

2.6.2.2 การดูดซับทางเคมี

การดูดซับประเภทนี้เกิดขึ้นเมื่อตัวถูกดูดซับกับตัวดูดซับทำปฏิกิริยาเคมีกัน ซึ่งส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของตัวถูกดูดซับเดิม คือมีการทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมหรือกลุ่มอะตอมเดิมแล้วมีการจัดเรียงอะตอมไปเป็นสารประกอบใหม่ขึ้น โดยมีพันธะเคมีซึ่งเป็นพันธะที่แข็งแรง มีพลังงานกระตุ้นเข้ามาเกี่ยวข้องทำให้ความร้อนของการดูดซับมีค่าสูงประมาณ 50-400 กิโลจูลต่อโมล หมายความว่า การกำจัดตัวถูกดูดซับออกจากผิวตัวดูดซับจะทำได้ยาก คือไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ (Irreversible) และการดูดซับประเภทนี้จะเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer) เท่านั้น ซึ่งการดูดซับทางกายภาพและทางเคมีมีข้อแตกต่างกันหลายอย่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษามาก่อน ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.2 แสดงความแตกต่างระหว่างการดูดซับทางกายภาพและทางเคมี

ตัวแปร	การดูดซับทางกายภาพ	การดูดซับทางเคมี
1. ค่าความร้อนของการดูดซับ	น้อยกว่า 20 กิโลจูลต่อเมตร	20 กิโลจูลต่อเมตร
2. อุณหภูมิที่เกิดการดูดซับ	ต่ำ	สูง
3. แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล	แรงแวนเดอร์วาลส์	พันธะเคมี
4. การผันกลับของปฏิกิริยา	ผันกลับได้	ส่วนใหญ่ไม่ผันกลับ
5. การดูดซับบนแก๊สของแข็ง	เกิดได้เกือบทุกชนิด	เกิดเฉพาะบางระบบ
6. พลังงานก่อกัมมันต์ในกระบวนการเกิด	ไม่เกี่ยวข้อง	เกี่ยวข้อง
7. รูปแบบชั้นของการดูดซับ	monolayer และ multilayer	monolayer

2.6.3 ไอโซเทอมการดูดซับ

การดูดซับเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับคือ ความดันหรือความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับ อุณหภูมิ ชนิดของสารถูกดูดซับและสารดูดซับ ดังนั้นในการดูดซับจะต้องคำนึงถึงปัจจัยเหล่านี้ด้วย โดยทั่วไปมักจะควบคุมให้อุณหภูมิของการดูดซับให้คงที่ และศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของตัวถูกดูดซับกับความดันหรือความเข้มข้นของสารละลายที่สภาวะสมดุลของการดูดซับ โดยเส้นกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ดังกล่าวเรียกว่า “ไอโซเทอม (Isotherm)” ดังแสดงในรูปที่ 2.5 ซึ่งเป็นการจำแนกไอโซเทอมการดูดซับแก๊สตามระบบ IUPAC โดยไอโซเทอม 5 ชนิดแรก (Type I ถึง Type V) ได้ถูกจำแนกไว้ตั้งแต่ ปี ค.ศ. 1940 โดยนักวิทยาศาสตร์ 4 ท่าน ได้แก่ S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Diming and E. Teller หรืออาจเรียกการจำแนกไอโซเทอม 5 ชนิดแรกว่าเป็นการจำแนกตามแบบของ BDDT

Type I เป็นไอโซเทอมสำหรับการดูดซับที่เป็นแบบชั้นเดียว (Monolayer adsorption) หรือเรียกว่าแบบแลงเมียร์ (Langmuir) เป็นแบบที่ง่ายที่สุด เป็นปรากฏการณ์การดูดซับของสารที่ไม่มี ความพรุน หรือมีรูพรุนขนาดเล็กเป็นจำนวนมาก เช่น ถ่านกัมมันต์ หรือซีโอไลต์ พบทั้งในการดูดซับทางเคมี และการดูดซับทางกายภาพ ซึ่งปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่ความดันสัมพัทธ์ (Relative pressure) ต่ำๆ และที่ความดันสัมพัทธ์สูง เข้าใกล้ 1 จะมีการดูดซับเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย

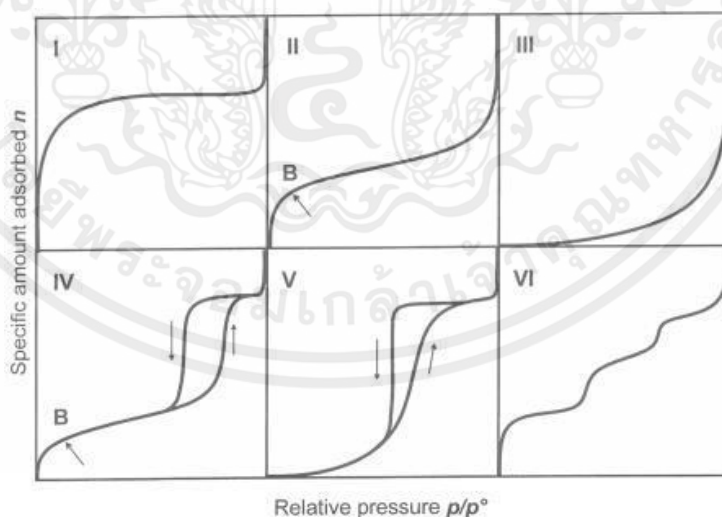
Type II ไอโซเทอมรูปตัวเอส (S-shaped isotherm) มักจะเกิดกับวัสดุที่ไม่มี ความพรุนหรือมี ความพรุนขนาดใหญ่ (Macro-porous) ที่จุดเปลี่ยนกราฟ (Inflection point or knee of isotherm) เป็นตำแหน่งที่ผิวหน้าถูกคลุมแบบชั้นเดียวเกือบสมบูรณ์แล้ว เมื่อเพิ่มความดันจะทำให้การดูดซับเกิดขึ้นมากกว่าหนึ่งชั้นดังนั้นการดูดซับแบบนี้จึงเป็นการดูดซับแบบหลายชั้น (Multilayer adsorption)

Type III เป็นไอโซเทอมที่ไม่มีจุดเปลี่ยนกราฟ มีรูปร่างคล้ายกระจกเงา ไอโซเทอมแบบนี้ไม่ค่อยพบมากนักจะเกิดกับการดูดซับที่ไม่แข็งแรง เป็นการดูดซับที่เกิดขึ้นกับของแข็งที่ไม่มี รูพรุน (Nonporous solid) และของแข็งที่มีรูพรุนขนาดเล็กเป็นส่วนใหญ่ แต่เป็นพวกที่มีแรงดึงดูดระหว่างตัวดูดซับ และตัวถูกดูดซับที่ไม่แข็งแรงทำให้ดูดซับได้น้อย เกิดการดูดซับแบบขั้นเดียวที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำ แต่เมื่อเกิดการดูดซับแบบหลายชั้นจะเกิดแรงดึงดูดระหว่างตัวถูกดูดซับด้วยกันเองทำให้ดูดซับได้มากขึ้นที่ความดันสัมพัทธ์ที่มีค่าสูง

Type IV เป็นไอโซเทอมที่พบมากในวัสดุที่มีรูพรุนส่วนใหญ่เป็นรูพรุนขนาดกลาง (ขนาดรูพรุนระหว่าง 2-50 นาโนเมตร) ในช่วงแรกซึ่งมีค่าความดันสัมพัทธ์ต่ำเส้นไอโซเทอมจะเหมือนกับไอโซเทอมชนิดที่ 2 จากนั้นการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อความดันสัมพัทธ์สูงขึ้นเนื่องจากเกิดการควบแน่นแคปิลลารี (Capillary condensation) ขึ้นในรูพรุน ซึ่งทำให้เกิด Hysteresis loop ในช่วง Desorption ซึ่งข้อมูลของการเกิดการควบแน่นในช่วงแคปิลลารีสามารถนำมาคำนวณหาการกระจายขนาดของรูพรุน (Pore size distribution) ในของแข็งที่มีรูพรุนขนาดกลางได้ การควบแน่นแคปิลลารีทำให้ช่วง Desorption มีปริมาณดูดซับที่สูงกว่าการเกิดการดูดซับที่ความดันเท่ากัน

Type V เหมือนไอโซเทอมชนิด Type IV ต่างกันเพียงเกิดการควบแน่นในรูพรุน (มี Hysteresis loop) ไอโซเทอมแบบนี้จะพบไม่บ่อยนัก

Type VI เป็นไอโซเทอมแบบขั้นบันได (Stepped isotherm) ไอโซเทอมแบบนี้จะพบไม่บ่อยนัก โดยมากพบในระบบที่เป็นการดูดซับแบบขั้นต่อขั้นบนพื้นที่ผิวที่ค่อนข้างคล้ายกัน (Uniform) โดยรูปร่างของไอโซเทอมจะขึ้นอยู่กับระบบ และอุณหภูมิในการดูดซับ



รูปที่ 2.5 ไอโซเทอมการดูดซับ [39]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.7 ข้าว

ข้าว (*Oryza sativa* L.) วงศ์ Poaceae หรือ Gramineae ข้าวเป็นพืชล้มลุกตระกูลหญ้าและจัดเป็นพืชใบเลี้ยงเดี่ยว ที่สามารถกินเมล็ดได้ ข้าวมีประมาณ 23 ชนิด แต่มีเพียงไม่กี่ชนิดที่นำมาใช้ในการเพาะปลูก ข้าวเป็นธัญพืชที่สำคัญชนิดหนึ่งของโลก และยังเป็นแหล่งอาหารที่ให้คาร์โบไฮเดรตและพลังงานที่จำเป็นสำหรับมนุษย์ โดยกว่าครึ่งหนึ่งของประชากรโลกบริโภคข้าวเป็นหลัก สำหรับประเทศไทยข้าวเป็นพืชเศรษฐกิจ ที่สามารถหารายได้ปีละหลายแสนล้านบาทซึ่งประเทศไทยมีพื้นที่ปลูกข้าวประมาณ 62 ล้านไร่ ได้ผลผลิตปีละประมาณ 36.5 ล้านตันข้าวเปลือก [40]

2.7.1 ลักษณะที่สำคัญของข้าว

ลักษณะที่สำคัญของข้าวแบ่งออกได้เป็นลักษณะที่เกี่ยวกับการเจริญเติบโต และลักษณะที่เกี่ยวกับการขยายพันธุ์ ดังนี้

2.7.1.1 ลักษณะที่เกี่ยวกับการเจริญเติบโต ลักษณะที่มีความสัมพันธ์กับการเจริญเติบโตของต้นข้าว ได้แก่ ราก ลำต้น และใบ ส่วนต่างๆของต้นกล้าซึ่งเพาะให้งอกในที่ที่มีแสงแดด ส่วนต่างๆของต้นกล้า ซึ่งเพาะให้งอกในที่ที่มีแสงแดด [41]

(1) ราก เป็นส่วนที่อยู่ใต้ผิวดิน ใช้ยึดลำต้นกับดิน เพื่อไม่ให้ต้นล้ม แต่บางครั้งก็มีรากพิเศษเกิดขึ้นที่ข้อ ซึ่งอยู่เหนือพื้นดินด้วย ต้นข้าวไม่มีรากแก้ว แต่มีราก ฝอยแตกแขนงกระจายอยู่ใต้ผิวดิน ด้วยเหตุนี้รากของ ข้าวจึงไม่ได้อยู่ลึกมากจากพื้นผิวดิน แต่ละแขนงของ รากฝอยจะมีรากขนอ่อน รากของต้นข้าวนอกจากจะ เกิดที่โคนต้นแล้ว รากอาจเกิดขึ้นที่ข้อซึ่งอยู่ใต้ดินและ อยู่ใต้น้ำด้วย ต้นข้าวใช้รากสำหรับดูดเอาอาหารจากดิน อาหารของต้นข้าวประกอบด้วย แร่ธาตุต่างๆ และน้ำ อาหารเหล่านี้จะถูกส่งไปที่ใบ เพื่อเปลี่ยนเป็นแป้ง โดยวิธีการที่เรียกว่า สังเคราะห์แสง

2) ลำต้น มีลักษณะเป็นโพรงตรงกลางและแบ่งออกเป็นปล้องๆ โดยมีข้อกั้นระหว่างปล้อง ความยาวของปล้องนั้นแตกต่างกัน จำนวนปล้องจะเท่ากับจำนวนใบของต้นข้าว ปกติมีประมาณ 20-25 ปล้อง ปล้องซึ่งอยู่ที่โคนต้น จะสั้นกว่าและหนากว่าปล้อง ซึ่งอยู่ที่ปลายของลำต้น นอกจากนี้ ปล้องซึ่งอยู่ที่โคนจะมีขนาดโตกว่าปล้อง ที่อยู่ตรงส่วนปลาย ยกเว้นข้าวขึ้นน้ำ ที่ต้องยึดต้นให้สูง เมื่อน้ำลึก ปล้องของข้าวขึ้นน้ำยาวมาก และปล้องที่อยู่ใกล้ผิวน้ำ จะโตกว่าที่อยู่ลึกลงไปใต้น้ำที่ข้อ ซึ่งเป็นส่วนที่แบ่งลำต้นออกเป็นปล้องๆ นั้น มีตา สำหรับเจริญเติบโตออกมาเป็นหน่อ ข้อละหนึ่งตา และอยู่สลับกันไปจากข้อหนึ่งไปอีกข้อหนึ่ง สีของข้อก็แตกต่างกันไป ตามชนิดของพันธุ์ข้าว ซึ่งอาจจะเป็นสีเหลือง หรือสีม่วงก็ได้ ส่วนความยาวของปล้องนั้น ก็แตกต่างกันไปตามชนิดของพันธุ์ พันธุ์ต้นสูงจะมีปล้องยาวกว่าพันธุ์ต้นเตี้ย ต้นข้าวถูกห่อด้วยกาบใบ จึงทำให้ไม่สามารถมองเห็นลำต้น หรือปล้องของต้นข้าวในระยะแรกๆ แต่ต้นข้าวมีการยืดลำต้นสูงในระยะออกรวง จนสามารถมองเห็นลำต้นได้ ต้นข้าวกำลังงอก ต้นข้าวกำลังงอก

(3) ใบ ต้นข้าวมีใบไว้สำหรับทำการสังเคราะห์แสง เพื่อเปลี่ยนแร่ธาตุ อาหาร น้ำ และคาร์บอนไดออกไซด์ ให้เป็นแป้ง เพื่อใช้ในการเจริญเติบโต และสร้างเมล็ดของต้นข้าว ใบประกอบด้วย กาบใบและแผ่นใบ กาบใบ และแผ่นใบ เชื่อมติดกันด้วยข้อต่อของใบ กาบใบ คือ ส่วนที่ติดอยู่กับข้อของลาต้น และห่อหุ้มต้นข้าวไว้ แต่ละข้อมีเพียงหนึ่งกาบใบเท่านั้น แผ่นใบ คือ ส่วนที่อยู่เหนือ ข้อต่อของใบ มีลักษณะเป็นแผ่นแบนบางๆ พันธุ์ข้าวแต่ละพันธุ์จะมีความยาว ความกว้าง รูปร่าง สีของใบ ตลอดจนถึงการทามุมของใบกับลาต้นไม่เหมือนกัน นอกจากนี้ ที่แผ่นใบของข้าวบางพันธุ์ ก็มีขนหรือไม่มีขนด้วย เมื่อใช้มือจับแผ่นใบที่มีขน จะรู้สึกวุ้นๆ ใบบนนั้นไม่เรียบ แต่แผ่นใบที่ไม่มีขน จะรู้สึกเรียบๆ ใบข้าวมีขนาดรูปร่างแตกต่างกันไป ตามชนิดของพันธุ์ข้าว และบางพันธุ์มีแผ่นใบทามุมกว้าง หรือทามุมแคบกับลาต้น เส้นใบของข้าวมองเห็นได้ชัด จากด้านบนของแผ่นใบ เส้นใบจะขนานกัน เพราะข้าวเป็นพืชพวกใบเลี้ยงเดี่ยว ใบข้าว ใบสุดท้าย ซึ่งหมายถึง ใบที่อยู่ติดกับรวงข้าว เรียกว่า ใบธง ปกติใบธงจะมีลักษณะสั้น และทามุมกับลาต้น แตกต่างจากใบอื่นๆ ที่อยู่ข้างล่าง ที่ข้อต่อของใบ ซึ่งเป็นส่วนที่เชื่อมต่อระหว่างกาบใบ และแผ่นใบ มีลักษณะคล้ายๆ กับข้อที่กั้นแบ่งต้นข้าวออกเป็นปล้องๆ และที่ข้อต่อของใบนี้ มีเยื่อแก่น้ำฝน และเขี้ยวกันแมลงติดอยู่ด้วย เขี้ยวกันแมลงมีสองอัน ลักษณะเป็นพู่คล้ายหางกระรอก ติดอยู่ข้างละอันของข้อต่อของใบ ส่วนเยื่อแก่น้ำฝนนั้น มีอันเดียว มีลักษณะเป็นแผ่นบางๆ อยู่ด้านในของข้อต่อของใบ และประกบติดอยู่กับลาต้น เยื่อแก่น้ำฝนมีขนาดและสีแตกต่างกันไป ตามชนิดของพันธุ์ข้าว อย่างไรก็ตาม ใบแก่ๆ อาจไม่มีเขี้ยวกันแมลงเหลือติดอยู่เลย เพราะได้ร่วงหล่นไปเสียแล้ว ต้นข้าวต้นเดียวอาจแตกออกเป็นหน่อใหม่ ประมาณ 5-15 หน่อ หน่อใหม่ที่แตกออกมา จะมีจำนวนใบน้อยกว่าต้นแรกของมัน และบางหน่ออาจไม่มีรวง

2.7.1.2 ลักษณะที่เกี่ยวกับการขยายพันธุ์ ต้นข้าวมีการขยายพันธุ์ด้วยเมล็ดซึ่งเกิดจากการผสมระหว่างเกสรตัวผู้ และเกสรตัวเมีย เพราะฉะนั้น ลักษณะที่สำคัญเกี่ยวกับการขยายพันธุ์ ได้แก่ รวงดอกข้าว และเมล็ดข้าว ส่วนต่างๆของรวงข้าว ส่วนต่างๆของรวงข้าว [7]

(1) รวง หมายถึง ข้อดอกของข้าว (inflorescence) ซึ่งเกิดขึ้นที่ข้อของปล้องอันสุดท้ายของต้นข้าว ระยะระหว่างข้ออันบนของปล้องอันสุดท้าย กับข้อต่อของใบธง เรียกว่า คอรวง ดังนั้น คอรวงจะสั้นหรือยาว ย่อมขึ้นอยู่กับระยะระหว่างข้ออันบนของปล้องสุดท้ายกับข้อต่อ ของใบธง ชาวนาในภาคใต้ที่เก็บเกี่ยวข้าวด้วยแกระ มีความต้องการจะปลูกข้าว ชนิดที่มีคอรวงยาว แต่ชาวนาที่เก็บเกี่ยวด้วยเคียวนั้น ไม่คำนึงถึงความยาวของคอรวงเลย นอกจากนี้ ที่ข้ออันบนของปล้องอันสุดท้ายอาจเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า ฐานของรวง หรือฐานของข้อดอก รวงข้าวประกอบด้วยก้านอันใหญ่ต่อจากคอรวงขึ้นไป แล้วแตกแขนงแบบราซีมอสโมดبرانซิง (racemose mode branching) ออกไปมากมาย โดยแต่ละข้อของก้านอันใหญ่แตกแขนงออกไปเรียกว่า แขนงที่หนึ่ง (primary branches) และแต่ละข้อของแขนงที่หนึ่ง จะแตกแขนงออกไปอีกเป็นแขนงที่สอง (secondary branches) ดอกข้าว

(spikelets) มีก้านดอก ซึ่งเรียกว่า เพดิเซล (pedicel) จะติดอยู่ที่แขนงที่สองของรวงข้าว ลักษณะของรวงข้าว เช่น ความยาว รูปร่าง ความถี่ห่างของข้อของแขนงหรือระแนง ตลอดถึงมุมของการแตกแขนงออกไปเป็นแขนงที่หนึ่งและแขนงที่สองนั้น แตกต่างกันไป ตามชนิดของพันธุ์ข้าว การมีข้อของแขนงที่หนึ่ง และแขนงที่สองถี่นั้น เรียกว่า ระแนงถี่ ทำให้มีจำนวนดอกต่อรวงมาก ซึ่งเป็นลักษณะของพันธุ์ข้าวที่จะให้ผลผลิตสูง ดอกข้าว ดอกข้าว

(2) ดอกข้าว หมายถึง ส่วนที่มีเกสรตัวผู้และเกสร ตัวเมียสำหรับผสมพันธุ์ ดอกข้าวประกอบด้วย เปลือกนอกใหญ่สองแผ่นประสานกัน เพื่อห่อหุ้มส่วนที่อยู่ภายในไว้ เปลือกนอกใหญ่แผ่นนอก เรียกว่า เลมมา (lemma) ส่วนเปลือกนอกใหญ่แผ่นใน เรียกว่า พาเลีย (palea) ทั้งสองเปลือกนี้ ภายนอกของมันเป็นอาจมีขน หรือไม่มีขนก็ได้ ถ้าที่เปลือกนี้ไม่มีขน ที่ใบของมันก็มักจะไม่มีขนและผิวเรียบด้วย ที่ปลายสุดของเปลือกนอกใหญ่แผ่นนอก จะมีลักษณะเป็นปลายแหลมยื่นออกมา เรียกว่า หาง (awn) พันธุ์ข้าวบางพันธุ์มีหางสั้น บางพันธุ์มีหางยาว พันธุ์ที่มีหางยาว เป็นลักษณะที่ไม่ต้องการ เพราะทำให้เก็บเกี่ยว และนวดยาก นอกจากนี้ อาจทำให้ผู้เข้าไปเก็บเกี่ยวเกิดเป็นแผลตามผิวหนังได้ง่าย ที่ปลายด้านล่างของเปลือกนอกใหญ่ทั้งสองแผ่นเท่านั้น ที่ประสานติดกันอยู่บนก้านสั้นๆ ที่เรียกว่า ราซิลลา (rachilla) และที่ด้านบนของราซิลลานั้น จะมีแผ่นบางๆ สองแผ่นขนาดเท่าๆกัน ทาหน้าที่บังคับให้เปลือกนอกทั้งสองแผ่นดังกล่าว เปิดหรือปิดได้ แผ่นบางๆ สองแผ่นนี้ เรียกว่า โลติคูลส์ (lodicules) ที่ฐานของราซิลลาจะมีเปลือกบางๆ อีกสองแผ่น ขนาดเล็กกว่าเลมมา และพาเลีย และมีรูปร่างค่อนข้างยาว ประกอบอยู่ที่ฐานของเปลือกนอกใหญ่ เรียกว่า เปลือกนอกเล็ก (sterile lemmas) ซึ่งที่ปลายด้านล่างของเปลือกนอกเล็กจะประสานติดกันอยู่รอบๆ ข้อ ที่เรียกว่า รูดิเมนทารี กลูมส์ (rudimentary glumes) ต่อลงมาก็จะเป็นก้านดอก ซึ่งติดอยู่บนแขนงที่สองของรวงข้าว ส่วนที่อยู่ภายในซึ่งเปลือกนอกใหญ่ห่อหุ้มไว้นั้น ได้แก่ เกสรตัวผู้ (stamen) และเกสรตัวเมีย (pistil) เกสรตัวผู้ประกอบด้วย กระจเปาะเกสรตัวผู้ (anther) เป็นสีเหลือง ซึ่งภายในมีละอองเกสรตัวผู้ (pollen grains) ขนาดเล็กจำนวนมาก กระจเปาะนี้ติดอยู่บนก้านยาว เรียกว่า ฟิลาเมนต์ (filament) และเชื่อมติดอยู่กับฐานของดอก ในดอกข้าวแต่ละดอก จะมีกระจเปาะเกสรตัวผู้จำนวน 6 อัน ส่วนเกสรตัวเมียนั้นประกอบด้วย ที่รับละอองเกสรตัวผู้ (stigma) ซึ่งมีลักษณะคล้ายหางกระรอกขนาดเล็ก จำนวนสองอัน แต่ละอันมีก้าน (style) เชื่อมติดอยู่กับรังไข่ (ovary) ในรังไข่จะมีไข่ เมื่อถูกผสมเกสรแล้วจะกลายเป็นเมล็ด ดอกข้าวเป็นดอกชนิดที่เรียกว่า ดอกสมบูรณ์เพศ (perfect flower) เพราะมีเกสรตัวผู้ และเกสรตัวเมีย อยู่ในดอกเดียวกัน ฉะนั้น การผสมเกสร (pollination) ส่วนใหญ่จึงเป็นแบบการผสมตัวเอง (self-pollination) และมีการผสมเกสรแบบข้ามต้น (cross-pollination) เป็นจำนวนน้อยมาก หรือประมาณ 0.5-5% เท่านั้น ปกติการผสมเกสร เกิดขึ้นภายในดอกเดียวกัน ในเวลาเช้า

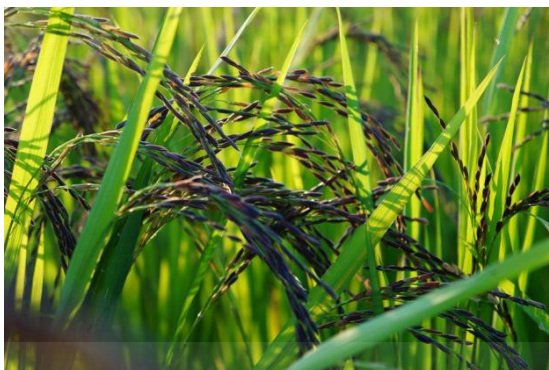
และก่อนที่เปลือกนอกใหญ่จะบานออกเล็กน้อยดอกข้าวจะเริ่มบานจากปลายรวง ลงมาสู่โคนของรวง ข้าวและรวงหนึ่งจะใช้เวลาประมาณ 7 วัน เพื่อให้ดอกทุกดอกได้บาน และมีการผสมเกสร

(3) เมล็ดข้าว หมายถึง ส่วนที่เป็นแป้งที่เรียกว่า เอ็นโดสเปิร์ม (endosperm) และส่วนที่เป็นคัพภะ ซึ่งห่อหุ้มไว้โดยเปลือกนอกใหญ่สองแผ่น เอ็นโดสเปิร์มเป็นแป้งที่เราบริโภค คัพภะเป็นส่วนที่มีชีวิต และงอกออกมาเป็นต้นข้าวเมื่อเอาไปเพาะ เมล็ดข้าว เมล็ดข้าว การที่ละอองเกสรตัวผู้ตกลงบนที่รับละอองเกสรของเกสรตัวเมียนั้น เรียกว่า การผสมเกสร หลังจากการผสมเกสรเล็กน้อย ละอองเกสรตัวผู้ก็จะงอกลงไปในก้าน ของที่รับละอองเกสร เพื่อจะได้นำนิวเคลียสจากละอองเกสรตัวผู้ ลงไปผสม โดยรวมตัวกับไข่ และนิวเคลียสอื่นๆ ในรังไข่ นิวเคลียสที่ได้ออกมาพร้อมกับไข่ จะเจริญเติบโตเป็นคัพภะ ส่วนนิวเคลียสที่ได้ออกมาพร้อมกับนิวเคลียสอื่นๆ (polar nuclei) ก็จะเจริญเติบโตเป็นแป้ง ที่เรียกว่า เอ็นโดสเปิร์ม หลังจากการผสมเกสร ประมาณ 30 วัน เมล็ดข้าวก็จะแก่ พร้อมทั้งจะเก็บเกี่ยวได้ เมื่อได้แกะเปลือกนอกใหญ่ของเมล็ดข้าวเปลือกที่เก็บเกี่ยวมา จะได้เมล็ดข้าว ที่เรียกว่า ข้าวกล้อง (brown rice) เมล็ดข้าวกล้องมักจะเป็นสีน้ำตาลอ่อนๆ และเมื่อผ่าตัดเมล็ดข้าวกล้องออกตามความยาวแล้ว ศึกษาลักษณะของมันอย่างละเอียด จะพบว่า เมล็ดข้าวกล้องประกอบด้วย เยื่อชั้นนอกบางๆ เรียกว่า เพอริคาร์พเลเยอร์ (pericarp layers) จำนวน 3 ชั้น เยื่อชั้นกลางบางหนึ่งชั้น เรียกว่า เท็กเมน (tegmen) และเยื่อชั้นในบางๆ อีกหนึ่งชั้น เรียกว่า อะลูโรนเลเยอร์ (aleurone layer) ถ้าเพอริคาร์พเลเยอร์เป็นสีน้ำตาล เมล็ดข้าวกล้องก็จะเป็นสีน้ำตาล และถ้าเพอริคาร์พเลเยอร์เป็นสีแดง เมล็ดข้าวกล้องก็จะเป็นสีแดง ส่วนภายในที่เป็นแป้ง จะมีลักษณะเป็นแป้งสีขาวหรือใส เป็นจำนวนน้อยมาก ที่มีแป้งเป็นสีแดง ข้าวเหนียวจะมีแป้งเป็นสีขาวขุ่น ส่วนข้าวเจ้ามีแป้งใสกว่า อย่างไรก็ตาม ที่แป้งของเมล็ดข้าวเจ้า อาจมีจุดสีขาวขุ่นเกิดขึ้นที่ด้านข้าง หรือตรงกลางของเมล็ดก็ได้ ซึ่งเรียกว่า ท้องไข หรือ ท้องปลาชิว (chalkiness หรือ white center) [42]

2.7.2 ข้าวไรซ์เบอร์รี่

ข้าวไรซ์เบอร์รี่ (riceberry) เป็นพันธุ์ข้าวที่ได้มาจากการผสมพันธุ์ข้ามสายพันธุ์ ระหว่างข้าวเจ้าหอมนิลร่วมกับข้าวขาวดอกมะลิ 105 จากการพัฒนาพันธุ์ข้าวไรซ์เบอร์รี่โดยศูนย์วิทยาศาสตร์ข้าว มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์และได้รับความร่วมมือจากคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) เพื่อให้ได้เมล็ดพันธุ์ที่มีคุณภาพดีและให้ประโยชน์สูงสุดแก่ผู้บริโภค คุณสมบัติเด่นทางด้านโภชนาการของข้าวไรซ์เบอร์รี่ คือมีสารต้านอนุมูลอิสระสูง ได้แก่ เบต้าแคโรทีน, แกมมาโอไรซานอล, วิตามินอี, แทนนิน, สังกะสีและโฟเลตสูง นอกจากนี้มีดัชนีน้ำตาลต่ำ-ปานกลาง ซึ่งจากคุณสมบัติข้อนี้ นอกจากจะใช้รับประทานเพื่อเสริมสร้างสุขภาพที่ดี ลดความเสี่ยงต่อการเป็นโรคเบาหวานได้แล้ว ทางกรมแพทย์ยังนำไปใช้ทาผลิตภัณฑ์ด้านอาหารโภชนาบำบัดได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.6 ข้าวไรซ์เบอร์รี่

ในสารสีม่วงของข้าวหอมมะลิสีนิลมีสารประกอบที่สำคัญก็คือ "แอนโทไซยานิน" ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นสารต่อต้านอนุมูลอิสระที่พบมากในองุ่นแดงและพ룬 โดยที่ข้าวหอมมะลิสีนิล เช่น ข้าวไรซ์เบอร์รี่ ก็มีสารนี้อยู่มากด้วยเช่นกัน สารแอนโทไซยานินที่มีในข้าวไรซ์เบอร์รี่ สามารถช่วยในการลดการหลุดร่วง แดกหักของเส้นผม และช่วยให้เส้นผมดางงาม รากผมแข็งแรง และช่วยให้เลือดไหลเวียนดีขึ้น ป้องกันคุณไม่ให้อ้วนง่าย ช่วยให้ร่างกายแข็งแรง สุขภาพดีและดูอ่อนกว่าวัย

จากรายงานการวิจัยของประเทศญี่ปุ่นในการทดสอบสารแอนโทไซยานินพบว่า สามารถกระตุ้นการเจริญของเส้นผมได้เร็วขึ้นถึง 2 เท่าและยังช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการการมองเห็น ช่วยลดการอักเสบของเนื้อเยื่อ ช่วยลดการอุดตันของไขมันในเส้นเลือด ช่วยป้องกันโรคเบาหวาน ช่วยบำรุงสายตา สามารถป้องกันมะเร็งทรวงอก มะเร็งกระเพาะอาหารและมะเร็งเม็ดเลือดขาว นอกจากนี้ยังพบว่ามีสารอาหารที่มีประโยชน์จำนวนมากที่มีในสีในเมล็ดข้าว ดังนั้นการบริโภคข้าวไรซ์เบอร์รี่จึงเป็นอีกทางเลือกที่ดีเยี่ยมสำหรับการมีสุขภาพร่างกายที่ดีอีกด้วย [43]

2.7.3 ลักษณะทางสรีรวิทยาของข้าว (Physiological trait)

2.7.3.1 อัตราการเจริญของพืช (Crop growth rate; CGR)

อัตราการเจริญเติบโต (CGR) เป็นดัชนีบ่งบอกถึงอัตราการสะสมน้ำหนักของพืชต่อพื้นที่ดินต่อหนึ่งหน่วยเวลา ในทางพืชไร่มีการใช้ค่านี้นี้กันมากในการศึกษาการเจริญเติบโตของพืช โดยอัตราการเจริญเติบโต ของพืชขึ้นอยู่กับอัตราการสังเคราะห์แสง และการสังเคราะห์แสงนั้นจะมากหรือน้อย ขึ้นอยู่กับพื้นที่ใบ หรือดัชนีพื้นที่ใบ (LAI) ซึ่งเป็นดัชนีที่บ่งบอกถึงปริมาณพื้นที่ใบต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ดิน ซึ่งดัชนีพื้นที่ใบมีความสำคัญต่อกระบวนการสังเคราะห์แสงของพืช อัตราการเจริญเติบโตของพืชจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับพื้นที่ใบที่ใช้ในการสังเคราะห์แสง ถ้าพืชที่มีดัชนีพื้นที่ใบมากย่อมมีโอกาสที่จะรับแสงและสังเคราะห์แสงได้มาก แต่ก็อาจไม่เป็นเช่นนั้นเสมอไป ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับ การเรียงตัวของใบ หากมีการเรียงไม่เหมาะสมก็จะก่อให้เกิดการบังแสงกับใบอื่น พื้นที่ใบจะมีการเปลี่ยนแปลงไปตามอายุ โดยการเปลี่ยนแปลงนี้จะมากหรือน้อยจะขึ้นอยู่กับระยะเวลาที่ใช้ในการปลูกและปัจจัยอื่นๆ พืชจะมีการสังเคราะห์แสงสูงสุดเมื่อดัชนีพื้นที่ใบอยู่ในระดับที่เหมาะสมและค่าดัชนีพื้นที่ใบที่

เหมาะสมจะแตกต่างกันไปตามชนิดของพืชตามสภาพแวดล้อมตลอดจนความเข้มแสง ซึ่งจะมีผลโดยตรงกับอัตราการเจริญเติบโต (CGR) ของพืชแต่ละชนิด [44]

2.7.3.2 น้ำหนักแห้ง (Dry matter)

น้ำหนักแห้งเป็นดัชนีหนึ่งที่สามารถใช้บ่งบอกระดับการเจริญเติบโตของพืช น้ำหนักแห้งเป็นผลลัพธ์ที่เกิดขึ้นจากการสังเคราะห์แสง และน้ำหนักแห้งที่เกิดขึ้นนี้จะมากหรือน้อย เราสามารถพิจารณาหรือวัดได้จากอัตราการเจริญเติบโต (CGR) โดยทั่วไปพืชที่มี CGR สูงย่อมให้น้ำหนักแห้งสูงด้วย และยังสามารถใช้เป็นดัชนีที่บอกระดับการให้ผลผลิตได้ด้วยเช่นกัน น้ำหนักแห้งที่เพิ่มขึ้นจะมีความสำคัญกับศักยภาพการให้ผลผลิตข้าว หากพืชจะให้ผลผลิตที่สูง พืชจะต้องมีการเจริญเติบโต หรือการสะสมน้ำหนักแห้งที่มากพอ

2.7.3.3 ดัชนีเก็บเกี่ยว (Harvest index; HI)

ดัชนีเก็บเกี่ยว (HI) เป็นสัดส่วนของผลผลิตในทางชีวภาพที่กลายมาเป็นผลผลิตทางเศรษฐกิจเป็นสิ่งที่บอกระดับประสิทธิภาพในกระบวนการสังเคราะห์แสงในพืช (partitioning efficiency) จากต้นและใบ (source) ไปยังส่วนที่เจริญเป็นผลผลิตหรือส่วนที่ถูกเก็บเกี่ยว (sink) ถ้าสัดส่วนหรือปริมาณของผลผลิตทางชีวภาพเปลี่ยนแปลงมาเป็นผลผลิตมากขึ้นเท่าใดค่าดัชนีเก็บเกี่ยวก็จะเพิ่มปริมาณสูงขึ้นเท่านั้น

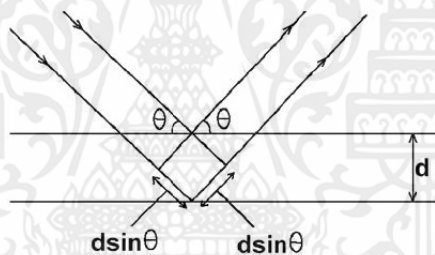
2.8 เครื่องมือและเทคนิคการวัด

2.8.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์ (X-ray diffraction, XRD) [45]

ในปี ค.ศ.1895 W.C. Rontgen ได้ค้นพบรังสีเอ็กซ์ (x-ray) ซึ่งเป็นสเปกตรัมของการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าช่วงหนึ่ง มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 0.1 – 100 Å หรือ 0.01 – 10 nm รังสีเอ็กซ์จัดว่าเป็นแหล่งพลังงานที่สำคัญในการศึกษาทางวิทยาศาสตร์หลายอย่างดังที่มีผู้ได้รับรางวัลโนเบลไปแล้วหลายท่าน ซึ่งล้วนแล้วแต่ศึกษาเกี่ยวกับสมบัติและการเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอ็กซ์กับสสารทั้งสิ้น การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอ็กซ์กับสสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่างๆเช่น เกิดการเปล่งแสงบางชนิด (emission) การดูดกลืน (absorption) การกระเจิง (scattering) หรือเกิด การเลี้ยวเบน (diffraction) เป็นต้น ปรากฏการณ์เหล่านี้เป็นลักษณะเฉพาะ (characteristic) ของ แต่ละสารที่เราสามารถนำมาวิเคราะห์ทางเคมีได้ดังนี้คือ

1. ใช้วิเคราะห์หาค่าองค์ประกอบของธาตุต่างๆใน (elemental analysis) ทั้งในเชิงคุณภาพ (qualitative) และปริมาณ (quantitative)
2. ใช้ศึกษาหาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ (electronic structure) ซึ่งสามารถให้ข้อมูล เกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี (chemical bonding)

3. ใช้ศึกษาโครงสร้างผลึก (crystal structure) หรือโมเลกุลของสารด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (x-ray diffraction) ในการศึกษาครั้งนี้ได้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกของ ตัวแร่ปฏิกิริยาโลหะ การวิเคราะห์สารตัวอย่างโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์เป็นวิธีที่รวดเร็วและตรวจสอบได้ง่าย ใช้สารปริมาณน้อย สะดวกและรวดเร็ว เมื่อฉายรังสีเอ็กซ์ลงไปยัง สารตัวอย่างโดยมีค่าความยาวคลื่นที่แน่นอน โดยกำหนดมุมที่รังสีตกกระทบกับสารตัวอย่าง พบว่ามุมที่รังสีสะท้อนออกมาจะเกิดการแทรกสอดเกิดขึ้นที่มุมสะท้อนค่าหนึ่ง ซึ่งสามารถวัดออกมาโดยใช้ฟิล์มถ่ายรูปหรือต่อกับเครื่อง diffractometer นำมาเขียนเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมาและมุมที่เลี้ยวเบนจากแนวเดิม ซึ่งจะได้สเปกตรัมของสารตัวอย่าง มาจากค่าความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมา ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ และค่ามุมที่เลี้ยวเบน นำมาคำนวณหาค่าความหนาของชั้นผลึกของสารที่รังสีเอ็กซ์ไปตกกระทบแล้ว สะท้อนกลับหรือค่า d-spacing ได้ Bragg ได้แสดงการเกิดดิฟแฟรกชันอันเนื่องจากการสะท้อนด้วยระนาบ (hkl) ซึ่งมีระยะห่างของระนาบเท่ากับ d ดังแสดงในภาพที่ 2.7

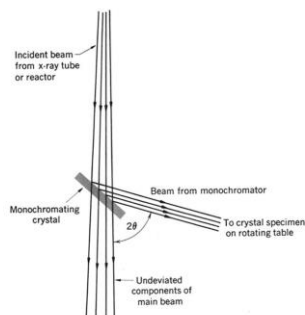


รูปที่ 2.7 การสะท้อนของรังสีเอ็กซ์จากระนาบผลึกที่ขนานกันและระยะห่างของระนาบเท่ากับ d (ที่มา: <http://www.cefns.nau.edu/geology/naml/Meteorite/Book-GlossaryB.html>)

จากภาพที่ 2.7 ถ้าให้มุมตกกระทบและมุมดิฟแฟรกชันเท่ากับ θ รังสีดิฟแฟรกชันจะเกิดการแทรกสอดแบบเสริมสร้างได้ในกรณีที่ความแตกต่างของระยะทางการเดินทางของรังสีทั้ง 2 เส้น (เส้น 1 และ 2) มีค่าเป็นจำนวนเต็มเท่าของความยาวคลื่น นั่นคือ

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.7)$$

สมการนี้เรียกว่า เงื่อนไขการดิฟแฟรกชันของ Bragg โดยที่สมการนี้จะเกิดขึ้นได้เมื่อ $\lambda < 2d$ ไม่ว่ากรณีใด ซึ่งในการทดลองจะวัดมุมที่กระเจิงออกจากแนวรังสีเดิม ซึ่งจะมีค่าเท่ากับ 2θ แสดงดังภาพที่ 2.8

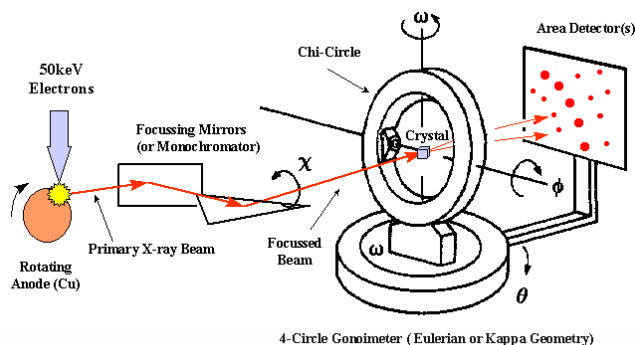


รูปที่ 2.8 การวัดมุมจากการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

ในการทดลองจะได้กราฟระหว่างความเข้มของรังสีเอ็กซ์ กับค่ามุม 2θ ซึ่งกราฟที่ได้จากวิเคราะห์จะระบุขนาดซึ่งเป็นเลขดัชนี miller (hkl) ไว้ จากกราฟสามารถคำนวณหาค่า d แล้ว นำไปคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ (lattice constant) ตัวอย่างเช่น ในโครงสร้างที่เป็น เฮกซโกนอล (hexagonal phase) สามารถคำนวณหาค่า d ได้จากสมการ

เครื่องมือที่วัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์คือเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray Diffractometer) โดยมีหลักการทำงานคือ เมื่อปล่อยกระแสเข้าไปยังขั้วแคโทด ซึ่งเป็นเส้นลวดให้ความร้อน เพื่อให้ไส้หลอดร้อนขึ้นหรือมีพลังงานสูงพอ ทำให้อิเล็กตรอนพลังงานสูงหลุดออกมาจากขั้วแคโทดและพุ่งเข้าชนแอนโนด ซึ่งเป็นโลหะที่นำความร้อนได้ดี (โลหะที่นิยมใช้เป็นขั้วแอนโนดคือทองแดงและโมลิบดีนัม โดยหลอดที่ใช้ทองแดงจะเป็นแหล่งกำเนิดแสงที่เหมาะสมกับผลึกขนาดเล็กหรือมีขนาดหน่วยเซลล์ใหญ่ ส่วนโมลิบดีนัมเหมาะสำหรับผลึกขนาดใหญ่หรือผลึกที่มีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ได้ดี) จึงทำให้อิเล็กตรอนวงในหลุดออกมา เมื่ออิเล็กตรอนชั้นอื่นเข้าไปแทนที่ออร์บิทัลที่ว่าง แอนโนดจะคายพลังงานออกมาในรูปรังสีเอ็กซ์ และความร้อนจะต้องมีน้ำหล่อเย็น โดยทั่วไปรังสีเอ็กซ์จะเกิดขึ้นโดยปริมาณ 1 % ของพลังงานที่คายออกมาทั้งหมด รังสีเอ็กซ์ที่คายออกมามีทั้งรังสีเอ็กซ์แบบเฉพาะตัว (Characteristic) ที่เป็น $K\alpha$ และ $K\beta$ จากนั้นจึงใช้แผ่นกรองแสงซึ่งเป็นตัวดูดกลืนความยาวคลื่นที่ไม่ต้องการ กำจัดเอาฟลักของ $K\beta$ ออกไปเพื่อให้เหลือรังสีเอ็กซ์ที่มีการเลี้ยวเบนจะถูกตรวจวัดโดยดีเทกเตอร์ (Detector) ซึ่งสามารถวัดรังสีกระเจิงได้ ณ มุมต่างๆ ทำให้หาค่า 2θ ได้ ข้อมูลที่บันทึกผลออกมาแสดงในรูปกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้ม (Intensity) และค่ามุม 2θ โดยสารแต่ละชนิดจะให้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่แตกต่างกันไป โดยสามารถทำการตรวจสอบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ได้โดยการนำไปเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่อยู่ในแฟ้มข้อมูล joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง (X-ray Diffractometer) แสดงดังรูป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.9 ส่วนประกอบของเครื่อง XRD

(ที่มา: <https://anic.kaust.edu.sa/Pages/Facilities.aspx>)

2.8.2 เทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) [46-47]

การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของสาร ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานในการสั่นของโมเลกุลอินฟราเรด เป็นช่วงหนึ่งของสเปกตรัมของการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีเลขคลื่น (Wave number) อยู่ในช่วงประมาณ $12,800$ ถึง 10 cm^{-1} หรือช่วงความยาวคลื่นจาก 0.78 - $1000\text{ }\mu\text{m}$ ช่วงของอินฟราเรดแบ่งได้เป็น 3 ช่วงคือ

ช่วงใกล้อินฟราเรด (Near IR region) เป็นช่วงที่อยู่ใกล้กับช่วงวิสิเบิล พบว่าแถบการดูดกลืน (Absorption band) ที่ได้ค่อนข้างต่ำ มีประโยชน์ในการวิเคราะห์สารประกอบอะโรมาติก (Aromatic compounds)

ช่วงกลางอินฟราเรด (Middle IR region) ช่วงนี้แบ่งออกเป็น Group frequency region อยู่ระหว่าง 4000 - 1300 cm^{-1} ซึ่งสเปกตรัมที่ได้ในช่วงนี้ส่วนใหญ่ได้จากพวกหมู่ฟังก์ชัน (Functional groups) แต่ไม่ให้โครงสร้างของโมเลกุลที่สมบูรณ์และ Finger print region อยู่ระหว่าง 1300 - 200 cm^{-1} สเปกตรัมที่ได้ในช่วงนี้ส่วนใหญ่เกิดจากโครงสร้างของโมเลกุลที่สมบูรณ์ ดังนั้นสเปกตรัมที่ได้จึงค่อนข้างยุ่งยาก การวิเคราะห์จึงต้องใช้วิธีเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของสารที่ทราบโครงสร้างแล้ว

ช่วงไกลอินฟราเรด (Far IR region) ช่วงนี้ไม่ค่อยได้ใช้ ในการวิเคราะห์เนื่องจากสเปกตรัมช่วงนี้มักเกิดจากการสั่นของโครงสร้างหรือเกิดการหมุนของโมเลกุล ช่วงนี้อยู่ระหว่าง 200 - 1000 cm^{-1} สำหรับช่วงเลขคลื่นที่ใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์นั้น เป็นช่วงกลางอินฟราเรดเป็นส่วนใหญ่ คือ 4000 - 400 cm^{-1} กระบวนการดูดกลืนแสงอินฟราเรด โมเลกุลของสารจะดูดกลืนแสงอินฟราเรดได้ต้องมีลักษณะ และสภาวะที่เหมาะสม คือ

1. รังสีหรือแสงนั้นจะต้องมีพลังงานพอเหมาะพอดี ที่จะทำให้เกิดทรานซิชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีให้คัดลอกสิ่งนี้ฟรี และต้องอ้างอิงถึงชื่อของเอกสารนี้ทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. ต้องเกิดการคู่ควบ (Coupling) พอดีระหว่างสนามไฟฟ้าจากการแผ่รังสีกับสารนั้น เมื่อมีการดูดกลืนพลังงานแล้วจะทำให้เกิดโมเมนต์ขั้วคู่ของโมเลกุลนั้นเปลี่ยนไปดังนั้นเมื่อแสงอินฟราเรดผ่านเข้าไปในโมเลกุลของสารใดก็ตาม แล้วเกิดปรากฏการณ์ทั้งสองอย่างข้างบนนี้เรียกระหว่างกันว่า IR active ถ้าไม่มีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่แสดงว่าสารนั้นเป็น IR inactive ถือว่าไม่มีการดูดกลืนแสงอินฟราเรด ถ้ามีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่มากจะได้พีคแถบดูดกลืนสูง ถ้าเปลี่ยนแปลงน้อยจะได้พีคแถบดูดกลืนต่ำ

2.8.2.1 ประเภทของเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี

เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์แบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ

1) เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ที่ใช้ระบบกระจายแสง (Dispersive infrared spectrophotometer) ซึ่งมีทั้งลำแสงเดี่ยว (Single beam) และชนิดลำแสงคู่ (Double beam) แต่ลำแสงคู่เป็นเครื่องที่ได้รับความนิยมมากกว่า และพบเห็นโดยทั่วไปเพราะแบลคกราวนด์ (Background) ที่เกิดจากแก๊สในบรรยากาศเช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และไอน้ำ จะหมดปัญหาไป

2) เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR) โดยทั่วไปเครื่องมือทางสเปกโทรสโคปี นั้นมักใช้หลักการกระจายแสงของสเปกตรัม การแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงที่สนใจ เป็นตัวกำหนด เช่น ในช่วงของอินฟราเรดดังที่กล่าวมาแล้ว จากการบันทึกผลของค่าความเข้มข้นของแสงต่อความถี่ หรือความยาวคลื่นซึ่งได้ออกมาเป็นสเปกตรัมเรียกว่า Frequency-domain spectrum ดังที่เป็นกันอยู่ แต่ถ้าใช้วิธีการวัดต่างไปโดยวัดความเข้มข้นของแสงหรือกำลังของแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆกันอย่างต่อเนื่องเทียบกับเวลาเรียกว่า Time-domain spectroscopy หรือโดยทั่วไปเรียก Fourier Transform Spectroscopy ซึ่งจะให้สเปกตรัมที่ได้จากการวัดการดูดกลืนแสงที่ความถี่ต่างๆพร้อมกันหมด ดังนั้นจึงสามารถช่วยให้การวิเคราะห์รวดเร็วขึ้น การแยก (Resolution) ก็ดีขึ้น หรือเป็นการทำให้ Signal-to-noise ratio ดีขึ้นกว่าวิธีธรรมดา

ข้อดีของการใช้เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม ที่เห็นได้ชัดๆก็คือ ช่วยให้การวิเคราะห์หรือการวัดสเปกตรัมของสารตัวอย่างทำได้เร็วกว่าเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ธรรมดาหลายเท่า เพราะการวัดด้วยเครื่องธรรมดาจะเป็นแบบวัดทีละความถี่ ส่วน FT-IR วัดที่ความถี่ต่างๆอย่างต่อเนื่อง นอกจากนี้ยังสามารถช่วยให้การวิเคราะห์ง่าย และสะดวกขึ้นด้วยการใช้คอมพิวเตอร์ควบคุม

การทำงาน ส่วนข้อเสีย คือ FT-IR เป็นเครื่องมือที่มีราคาแพง และต้องเสียค่าบำรุงรักษาสูง

2.8.3 เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron microscope, SEM) [48]

เป็นเทคนิคที่เกิดจากการคิดค้นเพื่อพัฒนาประสิทธิภาพในการมองเห็นวัตถุของกล้องจุลทรรศน์ให้สามารถแจจแสงรายละเอียดของภาพได้มากขึ้นกว่าเดิม โดยการประกบนำเอาอิเล็กตรอนให้สามารถแจจแสงรายละเอียดของภาพได้มากขึ้นกว่าเดิม ที่มีช่วงคลื่นสั้นกว่าคลื่นแสงมาใช้แทนคลื่นแสงและใช้เลนส์สนามไฟฟ้ามาแทนเลนส์กระจก และมีตัวตรวจวัดที่จะมาจับสัญญาณอิเล็กตรอนที่เกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนไปกระทบผิวตัวอย่าง จากนั้นก็จะมีอุปกรณ์ในการแปลงสัญญาณที่ได้ให้เป็นสัญญาณภาพที่ปรากฏบนจอร์รับภาพต่อไป เทคนิคนี้มีการใช้งานอย่างกว้างขวางในหลายสาขา เช่น วัสดุศาสตร์ ไมโครอิเล็กทรอนิกส์ ธรณีวิทยา ชีววิทยา และการแพทย์ ซึ่งมีจุดเด่นที่สำคัญ 3 ประการ ได้แก่ (1) สามารถให้ภาพที่มีความชัดลึกสูง (High Depth of Field) (2) สามารถให้กำลังแยกแยะเชิงสูง (High Spatial Resolution) (3) สามารถใช้ร่วมกับเทคนิคอื่น เช่น Energy Dispersive Spectrometry (EDS) และ Wavelength Dispersive Spectrometry (WDS) เพื่อเป็นข้อมูลเชิงเคมี โดยเครื่องมือที่ใช้ เรียกว่า กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)

2.8.3.1 หลักการทำงานของ SEM

หลักการทำงานของเครื่อง SEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron Gun) ซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser Lens) ซึ่งทำหน้าที่ปรับลำอิเล็กตรอน (Electron Beam) ให้มีขนาดแคบลง เพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งสู่เบื้องล่างผ่านเลนส์วัตถุ (Objective Lens) ซึ่งมีหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุหรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (Scanning Coil) ของลำอิเล็กตรอน ทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนบนพื้นผิวที่ระดับต่างๆทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณชนิดต่างๆ ออกมา

สัญญาณที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่างๆที่เกิดขึ้น คือ

1. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron) เป็นกลุ่มอิเล็กตรอนพลังงานต่ำประมาณ 3-5 อิเล็กตรอนโวลต์ เกิดที่ผิวระดับไมลิก (ไม่เกิน 10 นาโนเมตร) โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวที่ผิวอิเล็กตรอนต่ำ

2. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattered Electron) เป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่เสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วนและกระเจิงกลับออกมา ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดที่พื้นผิวระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร โดยเกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง

3. สัญญาณภาพจากรังสีเอ็กซ์ ชนิดที่เป็นรังสีเอ็กซ์เฉพาะตัว เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนจากชั้นโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่ และต้องลดพลังงานภายในเนื่องจากอิเล็กตรอนที่ถูกดึงมาแทนที่มีพลังงานสูงกว่า โดยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อให้ตัวเองมีพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงจรรอบมา ทำให้อิเล็กตรอนต้องรักษาสมดุลของโครงสร้างภายในอะตอม โดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่ และต้องลดพลังงานภายในเนื่องจากอิเล็กตรอนที่ถูกดึงมาแทนที่มีระดับพลังงานสูงกว่า โดยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่เข้ามาแทนที่ ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุ จึงสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ธาตุตามลำดับพลังงานของตัวอย่างได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ

2.8.3.2 ส่วนประกอบของ SEM

ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงดังภาพที่ 2.13 และมีส่วนประกอบสำคัญอยู่ในท่อสุญญากาศ โดยหน้าที่ของส่วนประกอบแต่ละอันมีรายละเอียดดังนี้

1) แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบปืนอิเล็กตรอน (Electron Gun) โดยทั่วไปใช้ขดลวดทั้งสแตนอิเล็กตรอนที่ใช้ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด คือ อิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับและอิเล็กตรอนทุติยภูมิ

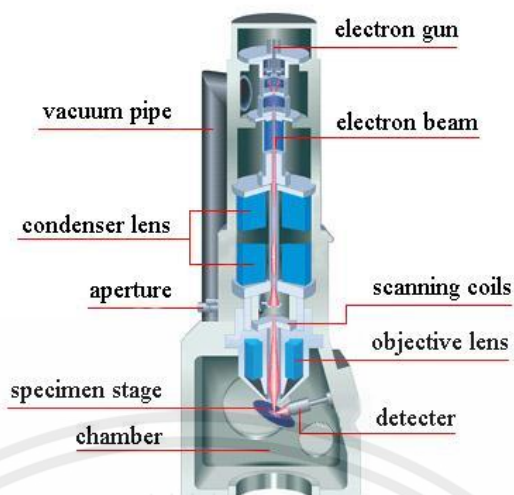
2) เลนส์รวมแรง (Condenser Lens) ทำหน้าที่บังคับให้อิเล็กตรอนมีขนาด และความเข้มข้นเหมาะสมกับตัวอย่าง เพื่อให้ได้ภาพที่ชัดที่สุดที่กำลังขยายที่ต้องการ การลดขนาดของลำอิเล็กตรอนจะช่วยเพิ่มขนาดของกำลังขยาย

3) ขดลวดสำหรับการส่องกราด (Scanning Coil) ทำหน้าที่บังคับให้อิเล็กตรอนเคลื่อนในแนวนอนและแกนตั้งบนระนาบของตัวอย่าง

4) เลนส์วัตถุ (Objective Lens) เป็นเลนส์ที่ทำให้อิเล็กตรอนเกิดภาพขั้นต้น อาศัยอำนาจสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็ก สามารถปรับเปลี่ยนกำลังขยายความคมชัดของภาพได้ โดยการปรับปริมาณกระแสไฟฟ้าในขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของเส้นแรงแม่เหล็ก

5) ตัวตรวจวัดอิเล็กตรอน (Detector) ตัวเปลี่ยนสัญญาณอิเล็กตรอนให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าหรือสัญญาณภาพ โดยเก็บสัญญาณแต่ละจุดจากปลายอิเล็กตรอน ปรากฏเป็นภาพบนจอภาพ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

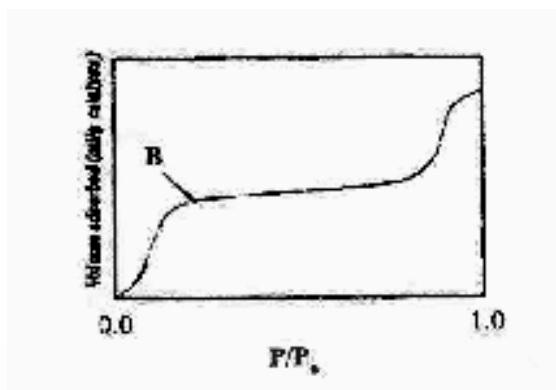


รูปที่ 2.10 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
(ที่มา: <http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/micro-analysis-instrument-menu/item/96-scanning-electron-microscope.html>)

2.8.4 เทคนิคบีอีที (Brunauer- Emmett-Teller Method, BET) [46-49]

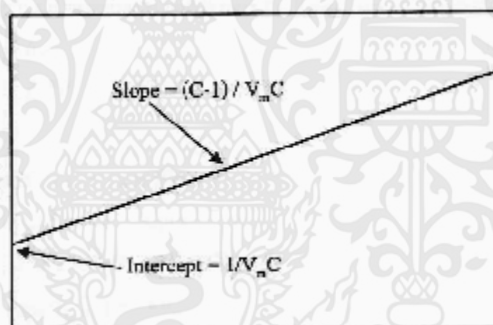
พื้นที่ผิว (Surface Area) ของสาร เป็นสมบัติทางภาพภาพที่มีความสำคัญต่อการนำไปใช้ประกอบการพิจารณาเพื่อนำสารนั้นไปพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่มีคุณภาพตามที่ต้องการหรือตามที่มาตรฐานกำหนด การวัดพื้นที่ผิวภายในวัสดุที่มีความพรุนทำได้โดยการศึกษาการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนหรือแก๊สอื่นที่มีขนาดเล็ก เช่น อาร์กอน โดยใช้ประโยชน์จากไอโซเทอมของการดูดซับทางกายภาพ หรือวิธีบีอีที (BET ย่อมาจาก Brunauer- Emmett-Teller Method) ที่อุณหภูมิของแก๊สเหลว (ในที่นี้เป็นอุณหภูมิของไนโตรเจนเหลวหรืออาร์กอนเหลว) ซึ่งขึ้นอยู่กับ การดูดซับ โดยจะหาจำนวนโมเลกุลที่ใช้เพื่อเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว ซึ่งจะทำให้สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวภายในได้ การดูดซับของ N_2 ดังรูป จะเกิดได้เร็วในช่วงแรกโดยจะเพิ่มตามความดัน จนกระทั่งถึงจุดเปลี่ยนแปลง (ตำแหน่ง B) ซึ่งเส้นกราฟจะราบ แสดงถึงปรากฏการณ์ที่การดูดซับบนพื้นที่ผิวแบบชั้นเดียว จะเกิดการควบแน่นของไนโตรเจนในรูพรุนทำให้ปริมาตรของการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.11 กราฟการวัดพื้นที่ผิวโดยวิธีการดูดซับของแก๊สด้วยปฏิกิริยา

สมการนี้เขียนให้อยู่ในรูปของกราฟเส้นตรง $Y = a + bx$ เมื่อให้ X เป็น P/P_0 , Y เป็น $P/(P_0 - P)$, a คือจุดตัดแกน Y เป็น $1/V_m C$ และเทอม b ความชัน เป็น $(C-1)/V_m C$ จากนั้นทำการเขียนกราฟที่ได้จากการคำนวณในรูปเส้นตรงของสมการปฏิกิริยา ดังรูป 2.17



รูปที่ 2.12 กราฟที่ได้จากการคำนวณในรูปเส้นตรงของสมการปฏิกิริยา

จากสมการของปฏิกิริยา สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะของสารได้ โดยนำค่าปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในการคลุมผิวของสาร หรือค่า V_m ที่ได้สมการ 2.9 ไปคำนวณหาจำนวนโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับในสภาพ 1 ชั้นโมเลกุล แล้วจึงนำไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้สมการดังนี้

$$S_{sp} = N_A \cdot a_{max} \cdot S_0 / W \quad (2.10)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้
โดยที่

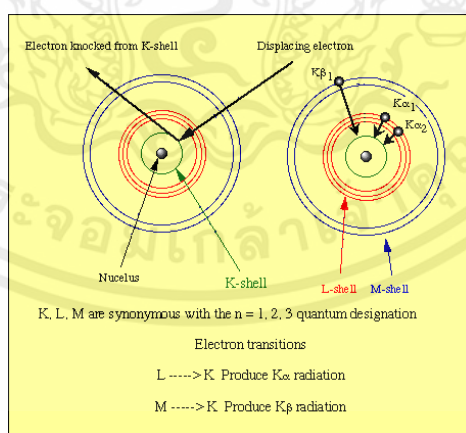
S_{sp} คือ พื้นที่ผิวจำเพาะของสาร (หน่วยเป็นตารางเมตรต่อกรัม)

N_A	คือ เลขอาโวกาโดร (6.02×10^{23}) (หน่วยเป็นโมเลกุลต่อกรัมโมล)
a_{max}	คือ จำนวนโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับในสภาพ 1 ชั้นโมเลกุล (เท่ากับ $V_m/22414$)
S_o	คือ พื้นที่ผิวหน้าตัดของโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับ (1.62×10^{-20}) (หน่วยเป็นตารางเมตร)
W	คือ น้ำหนักของสารหรือตัวดูดซับ (หน่วยเป็นกรัม)

2.8.5 การศึกษาปริมาณธาตุด้วยรังสีเอกซ์ (Energy Dispersive Spectrometry, EDS)

2.8.5.1 หลักการทำงานของ EDS

การวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์ สำหรับ SEM ในระบบวิเคราะห์แบบ Energy Dispersive Spectrometry (EDS) มีหลักการวิเคราะห์ คือ เมื่อลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรในชั้นของอะตอม เช่น ชั้น K หรือ L แล้วเกิดการถ่ายโอนพลังงานให้แก่อิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนในชั้นที่ได้รับพลังงานดังกล่าวมีพลังงานสูงเกิน พลังงานยึดเหนี่ยว (Binding Energy) ของชั้นโคจรจึงหลุดออกจากวงโคจรและทำให้เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นโคจร จากนั้นอะตอมของวงโคจรชั้นถัดไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรที่เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอน ด้วยการปล่อยพลังงานส่วนเกินในรูปของรังสีเอกซ์ แล้วอิเล็กตรอนจะเข้ามาแทนที่พลังงานส่วนเกินนี้มีพลังงานเท่ากับความแตกต่างของระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะชั้นโคจรของอิเล็กตรอน และเฉพาะของธาตุนั้นๆ จึงมีค่าพลังงานเฉพาะค่า เรียกรังสีเอกซ์ชนิดนี้ว่า รังสีเอกซ์เฉพาะตัว ซึ่งแสดงกระตุ้นให้เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 การกระตุ้นให้เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวโดยใช้ลำอิเล็กตรอน [50]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ในระบบการวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์แบบ EDS หัววัดรังสีที่นิยมใช้ในปัจจุบัน คือหัววัดรังสี
 แบบ Si(Li) ซึ่งเหมาะสำหรับการวัดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่มีพลังงานในช่วง 1 ถึง 30 กิโลอิเล็กตรอน

โวลต์ หรือ หัววัดชนิดเจอร์มาเนียมความบริสุทธิ์สูง (High Purity Germanium, HPGe) ซึ่งสามารถวัดรังสีเฉพาะตัวในช่วงกว้างคือ 3 ถึง 200 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ ทั้งนี้หัววัดรังสีเอ็กซ์ทั้งสองแบบ จะเปลี่ยนแปลงพลังงานของรังสีให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าในรูปของศักย์ไฟฟ้า โดยขนาดของสัญญาณไฟฟ้าที่ทางออกของหัววัดจะแปรผันตรงกับพลังงานของรังสีที่ตกกระทบบนหัววัด จากนั้นวงจรขยายแบบช่องเดี่ยวหรือหลายช่องจะเก็บสัญญาณไฟฟ้าจากหัววัดในหน่วยความจำที่อยู่ภายในเครื่อง และแสดงผลการวิเคราะห์บนจอภาพในรูปของสเปกตรัม พร้อมทั้งผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณและคุณภาพโดยโปรแกรมสำเร็จรูป

2.8.5.2 การวิเคราะห์ธาตุ

สำหรับการวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์แบบ EDS สามารถกระทำได้ 3 วิธีคือ

1. การวิเคราะห์ส่องกราดเฉพาะพื้นที่ (Area scan analysis) หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าเอกซเรย์แมปปิง (x-ray mapping) ซึ่งจะเป็นการวิเคราะห์โดยใช้ลำอิเล็กตรอนส่องกราดบนพื้นผิวตัวอย่างเป็นพื้นที่เล็กๆ โดยความกว้างของพื้นที่ขึ้นกับกำลังขยายที่ใช้ ลักษณะการส่องกราดเป็นแนวจากซ้ายไปขวา และจากบนล่าง ภาพที่ได้จากการวิเคราะห์จะแสดงลักษณะการกระจายของธาตุนั้นๆ

2. การวิเคราะห์ส่องกราดตามแนวเส้น (line scan analysis) เป็นการวิเคราะห์ที่ใช้การส่องกราดลำอิเล็กตรอนตามแนวบนตัวอย่างตรงตำแหน่งที่สนใจ เพื่อวัดความเข้มของรังสีเอ็กซ์เฉพาะตัว นิยมใช้ในกรณีที่ต้องการจะหาขอบเขตของรอยต่อหรือเฟสของโครงสร้าง

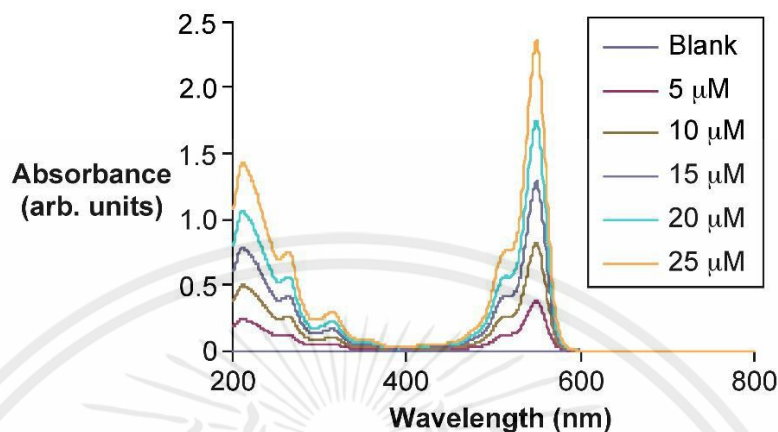
3. การวิเคราะห์เฉพาะจุด เป็นการวิเคราะห์ที่ให้ลำอิเล็กตรอนกระทบอยู่หนึ่งกับที่บนพื้นผิวตัวอย่าง ตรงจุดที่ต้องการวิเคราะห์เพื่อวัดค่าปริมาณรังสีเอ็กซ์เฉพาะตรงจุดที่ต้องการรังสีเอ็กซ์เฉพาะตัวที่เกิดจากตัวอย่าง

2.8.6 UV-VIS Spectroscopy

UV-VIS spectrophotometer เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดปริมาณแสงและค่า intensity โดยอาศัยหลักการดูดกลืนรังสีของสารที่อยู่ในช่วง Ultra violet (UV) และ Visible (VIS) ความยาวคลื่นประมาณ 190-1000 นาโนเมตร ส่วนใหญ่จะเป็นสารประกอบเชิงซ้อน, สารอินทรีย์ และสารอนินทรีย์ ทั้งที่มีสีและไม่มีสี โดยสารแต่ละชนิดจะดูดกลืนรังสีในช่วงความยาวคลื่นที่แตกต่างกันและปริมาณการดูดกลืนรังสีก็ขึ้นอยู่กับความเข้มของสารนั้น [51]

ซึ่งคุณสมบัติในการดูดกลืนแสงของสารเมื่อโมเลกุลของตัวอย่างถูกฉายด้วยแสงที่มีพลังงานเหมาะสมจะทำให้อิเล็กตรอนภายในอะตอมเกิดการดูดกลืนแสงแล้วเปลี่ยน สถานะไปอยู่ในชั้นที่มีระดับพลังงานสูงกว่าเมื่อทำการวัดปริมาณของแสงที่ ผ่านหรือสะท้อนมาจากตัวอย่างเทียบกับแสงจากแหล่งกำเนิดที่ความยาวคลื่นค่า ต่างๆตามกฎของ Beer-Lambert ค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ของสารจะแปรผันกับจำนวนโมเลกุลที่มีการดูดกลืนแสง ดังนั้นจึงสามารถใช้เทคนิคนี้ในระบุชนิดและปริมาณของสารต่างๆที่มีอยู่ในตัวอย่างได้ โดยผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะแสดง

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) และค่าความยาวคลื่น (Wavelength) ซึ่งเรียกว่า Spectrum ดังรูป



รูปที่ 2.14 UV-VIS spectrum [52]

2.8.6.1 รูปแบบของเครื่อง UV-Vis spectrophotometer

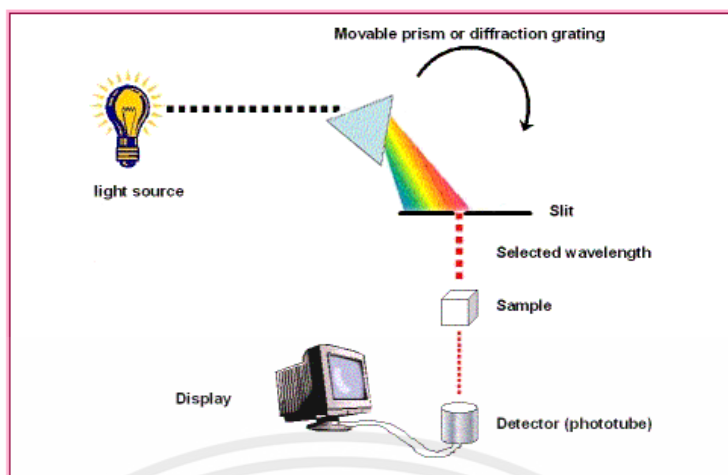
(1) สเปกโตรโฟโตมิเตอร์แบบลำแสงเดี่ยว (single beam spectrophotometer) เมื่อแสงออกจากแหล่งกำเนิดแสง (light source) แล้ว จะผ่านโมโนโครเมเตอร์ที่เป็นเกรตติ้ง (grating) และสารตัวอย่าง (sample) ตามลำดับ แล้วจึงเข้าสู่ตัวตรวจจับสัญญาณ (detector) ตลอดเส้นทางของลำแสงนี้มีลำแสงเดี่ยว จึงเรียก สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ประเภทนี้ว่าแบบลำแสงเดี่ยว เนื่องจากสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ประเภทนี้ใช้ลำแสงเพียงลำเดียวผ่านจากโมโนโครเมเตอร์ไปสู่สารละลายที่ต้องการวัดและเข้าสู่ตัวตรวจจับสัญญาณเลย ดังนั้นการวัดจึงต้องวัด 2 ครั้ง ดังนี้ [53]

- ครั้งแรกเซลล์บรรจุแบบล่งค์ (blank) ซึ่งเป็นตัวทาลายของตัวอย่างที่เราต้องการวัดเมื่อลำแสงผ่านเซลล์ ปรับเครื่องให้อยู่ในตำแหน่ง “ศูนย์” (set zero)

- ส่วนครั้งหลังบรรจุสารละลายที่ต้องการวัด (sample) แล้วจึงให้ลำแสงผ่านเซลล์ ความแตกต่างระหว่างการดูดกลืนแสงของทั้ง 2 ครั้งจะปรากฏบนหน้าปัดมิเตอร์จากนั้นก็สามารวัดตัวอย่างที่ความเข้มข้นอื่นๆ ต่อไปได้เลย โดยไม่ต้องกลับไปวัดแบบล่งค์อีก

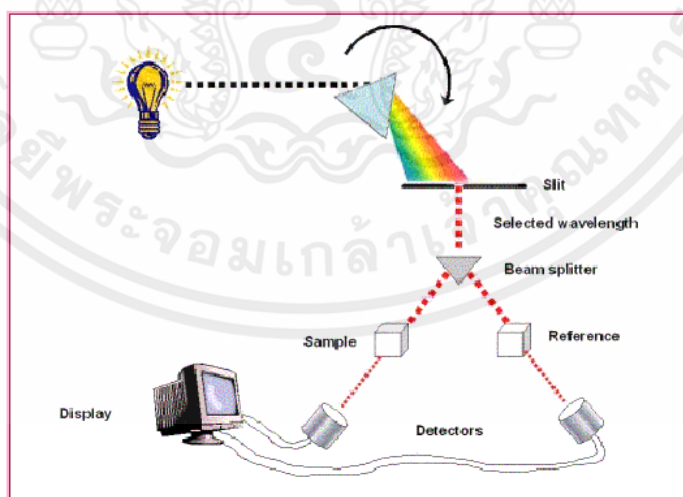
- การเปลี่ยนความยาวคลื่น จะต้องวัดแบบล่งค์ใหม่ทุกครั้ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



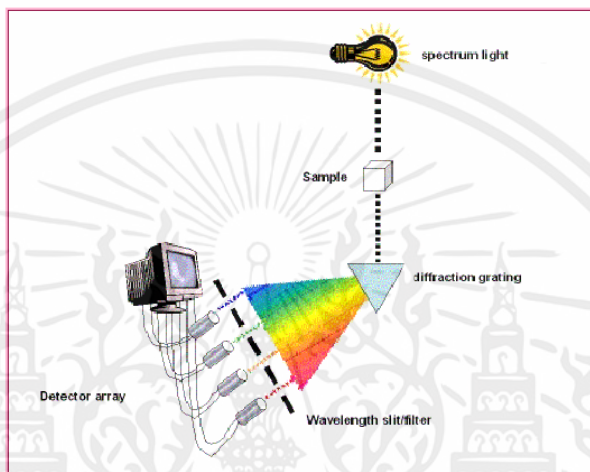
รูปที่ 2.15 สเปกโทรโฟโตมิเตอร์แบบลาแสงเดี่ยว

(2) สเปกโทรโฟโตมิเตอร์แบบลำแสงคู่ (double beam spectrophotometer) เมื่อลาแสงจากแหล่งกำเนิดแสงออกจากช่องแสงออก (exit slit) แล้วลาแสงจะไปสู่อุปกรณ์ตัดลาแสง (beam chopper) ซึ่งจะทาหน้าที่สะท้อนลาแสงไปผ่านสารตัวอย่าง (sample) ในขณะที่ต่อมาจะสะท้อนลาแสงไปผ่านสารอ้างอิง (reference) ซึ่งก็คือแบล็คนั้นเอง โดยที่ลาแสงทั้งสองจะมีความเข้มแสงเท่ากันก่อนที่จะผ่านสารตัวอย่างหรือสารอ้างอิง เมื่อลาแสงทั้งสองนี้ไปตกกระทบบนตัวตรวจจับสัญญาณ ความแตกต่างของความเข้มแสงหลังจากผ่านสารตัวอย่างหรือสารอ้างอิงจะกลายเป็นค่าการดูดกลืนแสงของตัวอย่าง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับอาจารย์งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
รูปที่ 2.16 สเปกโทรโฟโตมิเตอร์แบบลาแสงคู่
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(3) สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ที่มีไดโอดอาร์เรย์เป็นตัวตรวจจับสัญญาณ (spectrophotometer แบบ diode array detector) เป็นการตรวจจับสัญญาณ โดยวัดการดูดกลืนของแสง เช่นเดียวกับสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ทั่วไป เพียงแต่การเก็บข้อมูลมิใช่การเก็บเพียง 1 หรือ 2 ความยาวคลื่นเท่านั้น แต่สามารถเก็บข้อมูลได้เป็นช่วงของความยาวคลื่น ที่ผู้วิเคราะห์สามารถเลือกได้ โดยใช้เวลาเพียงนิดเดียว เนื่องจากสามารถวัดทุก ความยาวคลื่นได้ในเวลาเดียวกัน เหมาะสำหรับการเก็บข้อมูลที่เป็นสเปกตรัม หรือต้องการติดตามการเปลี่ยนแปลงการดูดกลืนของสารที่หลายความยาวคลื่น



รูปที่ 2.17 สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ที่มีไดโอดอาร์เรย์เป็นตัวตรวจจับสัญญาณ

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากที่ได้กล่าวไปในความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัยในบทที่ 1 ข้างต้น งานวิจัยนี้มีแนวคิดในการนำดินปนถ่านหิน (Leonardite) ที่เป็นผลิตภัณฑ์เหลือทิ้งจากการทำเหมืองแร่ลิกไนต์ในประเทศไทย มาใช้ให้เกิดประโยชน์ โดยจะทำการสกัดสารประกอบฮิวมิกออกจากดินปนถ่านหินด้วยกระบวนการสกัดด้วยกรดและเบส เพื่อแยกสารประกอบฮิวมิกออกเป็น 3 องค์ประกอบหลักได้แก่ ฮิวมิน กรดฮิวมิก และกรดฟุลวิกด้วยเงื่อนไขที่เหมาะสม ใช้พลังงานน้อยและมีขั้นตอนไม่ยุ่งยาก และพัฒนาการนำสารประกอบฮิวมิกที่แยกได้มาประยุกต์ใช้ให้เกิดประโยชน์ที่เหมาะสมต่อคุณสมบัติ ทั้งทางด้านเกษตรกรรมที่ใช้กรดฮิวมิกในการช่วยการเจริญเติบโตของข้าวไรซ์เบอร์รี่ และการสังเคราะห์วัสดุพอรุนสำหรับดูดซับจากฮิวมิน ทั้งนี้ในส่วนทฤษฎีและหลักการจึงขอรวบรวมรายละเอียดที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้เพื่อสามารถนำไปปรับใช้กับงานวิจัย เช่น กระบวนการสกัดสารประกอบฮิวมิกจากดินปนถ่านหิน ปัจจัยต่างๆที่ส่งผลต่อการสกัดสารประกอบฮิวมิก กระบวนการประยุกต์ใช้

สารประกอบฮิวมิกเพื่อเกษตรกรรม และกระบวนการสังเคราะห์วัสดุพูนดินจากผลิตภัณฑ์จากดินปนถ่านหิน เป็นต้น

ในบทความของ Robert E. P. [6] ได้มีการนิยามความหมายของสารประกอบฮิวมิก (Humic substance) ไว้ว่า สารประกอบฮิวมิกคือสารที่เป็นองค์ประกอบของฮิวมัสหรือสารประกอบอินทรีย์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง มีคุณสมบัติชอบน้ำ มีโครงสร้างที่ไม่แน่นอน มีคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่หลากหลาย ซึ่งคุณสมบัติเหล่านี้ส่งผลให้สารประกอบฮิวมิกสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้อย่างหลากหลาย องค์ประกอบทางเคมีของสารประกอบฮิวมิกประกอบไปด้วย คาร์บอน ออกซิเจน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และซัลเฟอร์ เชื่อมต่อกันด้วยพันธะของคาร์บอนที่เป็นโครงสร้างแบบสายโซ่ 40% และโครงสร้างแบบอะโรมาติกคาร์บอน 60% โครงสร้างทางเคมีของสารประกอบฮิวมิกประกอบโครงสร้างอะโรมาติกใหญ่ ซึ่งเชื่อมต่อกันด้วยโครงสร้างย่อยต่างๆ เช่น กรดอะมิโน (Amino acid) สายโซ่ของน้ำตาล (Aliphatic sugar) และ เปปไทด์ (Peptide) และยังมีองค์ประกอบของหมู่ฟังก์ชันที่มีความเป็นกรด เช่น หมู่คาร์บอกซิลิก (Carboxylic group) และหมู่ฟีนอล (Phenol group)

สารประกอบฮิวมิกสามารถแยกออกได้เป็นส่วนประกอบที่สำคัญ 3 ชนิดคือ ฮิวมิน (Humic acid) กรดฮิวมิก (Humic acid) และ กรดฟุลวิก (Fulvic acid) ซึ่งสามารถจำแนกได้จากคุณสมบัติการละลายในสภาวะที่ต่างกันของสาร

ฮิวมิน (Humic acid) คือองค์ประกอบของสารประกอบฮิวมิกที่มีคุณสมบัติที่ไม่สามารถละลายในค่าความเป็นกรดใดๆ มีโครงสร้างขนาดใหญ่ น้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุด โครงสร้างทางเคมีและฟิสิกส์ยังไม่สามารถสรุปได้อย่างแน่นอน โดยฮิวมินคือองค์ประกอบที่เป็นดินของสารประกอบฮิวมิกซึ่งเป็นโครงสร้างที่ถูกทำลายได้ยากสุด

กรดฮิวมิก (Humic acid) คือองค์ประกอบของสารประกอบฮิวมิกที่ไม่สามารถละลายในสารละลายที่มีค่าความเป็นกรดต่ำ โครงสร้างประกอบไปด้วยโครงสร้างอะโรมาติกคาร์บอนและสายโซ่คาร์บอนที่แตกตัวได้ง่าย จากคุณสมบัติการละลายข้างต้นกรดฮิวมิกสามารถตกตะกอนภายใต้สารละลายที่มีค่าความเป็นกรดต่ำกว่า 2 เมื่อทำการสังเคราะห์กรดฮิวมิกจะออกมาในรูปของเกลือของกรดฮิวมิกหรือเกลือฮิวเมต

กรดฟุลวิก (Fulvic acid) คือองค์ประกอบของสารประกอบฮิวมิกที่สามารถละลายได้ในสารละลายในค่าความเป็นกรดใดๆ มีโครงสร้างขนาดเล็กที่สุดในองค์ประกอบทั้ง 3 ชนิด โครงสร้างทางเคมีประกอบไปด้วยสายโซ่คาร์บอนที่แตกตัวได้ง่ายและโครงสร้างอะโรมาติกคาร์บอนเป็นส่วนน้อยเมื่อเทียบกับกรดฮิวมิกที่ผ่านการแยกจากต้นกำเนิดเดียว มีหมู่ฟังก์ชันของ $-COOH$ และ COH ที่มากกว่ากรดฮิวมิกจึงทำให้มีค่าความเป็นกรดสูง

จากคุณสมบัติการละลายที่กล่าวมาข้างต้น พบว่าสารประกอบฮิวมิกทั้ง 3 ชนิดมีคุณสมบัติการละลายในสารละลายที่มีค่าความเป็นกรดที่ต่างกัน จากคุณสมบัตินี้กระบวนการแยกสารประกอบฮิวมิกจึงใช้การแยกด้วยสารละลายกรดและเบส (Base acid treatment) ซึ่งมีหลากหลายขั้นตอนและกระบวนการที่ต่างกันออกไป ในปี 2012 Shozo K., Akira W., Kazuhito I. และ Shigemitsu A [15]

ได้ทำการศึกษากระบวนการการสังเคราะห์กรดฮิวมิกและกรดฟุลวิกจากดิน โดนทำการศึกษาเพื่อเปรียบกระบวนการสังเคราะห์สารประกอบฮิวมิกที่มีการใช้อย่างแพร่หลาย 2 กระบวนการได้แก่ กระบวนการของ Nagoya University (Nagoya method) และกระบวนการของ International Humic Substances Society (IHSS) โดยทั้งสองกระบวนการใช้หลักการเดียวกันในการแยกสารประกอบฮิวมิกคือ การใช้สารละลายกรดและเบสเพื่อแยกสารประกอบฮิวมิกเป็น 3 ชนิด แต่มีขั้นตอนและกระบวนการต่างกันดังนี้

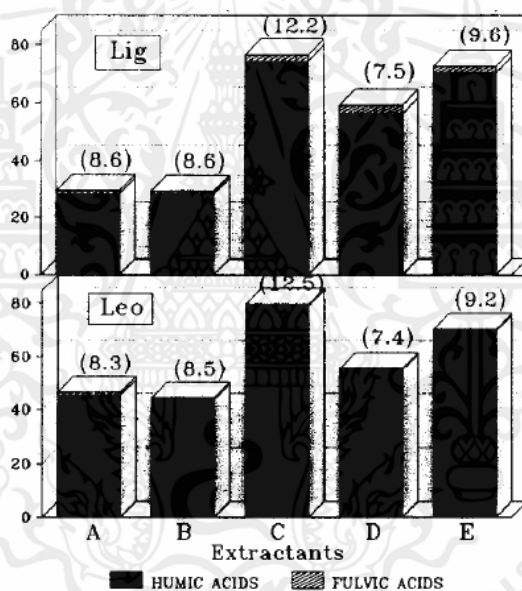
กระบวนการ Nagoya จะเริ่มต้นโดยการนำตัวอย่างดินที่ต้องการแยกผสมกับสารละลายเบสที่มีความเข้มข้น 0.1 โมลาร์แล้วทำการปั่นกวนผสมภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน (N_2 atmosphere) จากนั้นจึงทำการเติมสารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) 3 โมลาร์ในสารตัวอย่างแล้วทำการปั่นเหวี่ยงความเร็วสูงเพื่อแยกตะกอนฮิวมินออกจากสารละลาย จากนั้นจึงนำสารละลายที่มีองค์ประกอบของกรดฮิวมิกและกรดฟุลวิกมาทำการปรับค่าความเป็นกรดต่างด้วยการเติมสารละลายไฮโดรคลอริก (HCl) 3 โมลาร์ทำการปั่นกวนเป็นเวลา 10 ถึง 16 ชั่วโมง แล้วทำการปั่นเหวี่ยงแยกตะกอนภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนและจึงทำการกรองแยกตะกอนของกรดฮิวมิกออกจากสารละลาย กรดฮิวมิกที่ผ่านการแยกจะถูกล้างด้วยสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3 โมลาร์และทำการอบไล่ความชื้นเพื่อให้ได้กรดฮิวมิกในรูปผงกรดฮิวมิก

ในส่วนของกระบวนการ IHSS จะเริ่มต้นด้วยการทำให้ตัวอย่างดินมีความบริสุทธิ์ด้วยการปรับค่าเป็นกรดต่างของดินให้เท่ากับ 1 ด้วยการปั่นกวนตัวอย่างดินพร้อมกับสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 1 โมลาร์ จากนั้นจึงทำการปั่นเหวี่ยงความเร็วสูงเพื่อแยกตะกอนออกจากสารละลาย นำตะกอนดินที่แยกได้ผสมกับสารละลายเบส 0.1 โมลาร์แล้วทำการปั่นกวนภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นจึงทำการปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอนฮิวมินออกจากสารละลาย สารละลายที่ได้จากการแยกตะกอนถูกนำมาปรับค่าความเป็นกรดให้เท่ากับ 1 ด้วยสารละลายไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 โมลาร์ทำการปั่นกวนเป็นเวลา 10-16 ชั่วโมง และทำการปั่นเหวี่ยงความเร็วสูงเพื่อแยกตะกอนของกรดฮิวมิกออกจากสารละลายและการอบไล่ความชื้นเพื่อให้ได้กรดฮิวมิกในรูปผงกรดฮิวมิก

จากการศึกษาข้างต้นสามารถสรุปได้ว่ากระบวนการที่สำคัญของการแยกสารประกอบฮิวมิกคือ กระบวนการแยกด้วยสารละลายเบสและสารละลายกรด (base acid treatment) ซึ่งสามารถแยกสารประกอบฮิวมิกทั้งสามชนิดออกจากตัวอย่างดินได้ นอกจากการศึกษากระบวนการในการแยกสารประกอบฮิวมิกแล้วในงานวิจัยส่วนใหญ่เป็นการศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่ส่งผลต่อ ค่าร้อยละของผลผลิตที่ได้ (% yield), อัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอน (H/C), อัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอน (O/C) และ ค่าร้อยละของหมู่ฟังก์ชันของกรดฮิวมิก (functional group) เช่น ชนิดของเบสที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา, ความเข้มข้นของสารละลายเบส, เวลาที่ใช้ในการกระบวนการ, อุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการ หรือ ความเข้มข้นของสารละลายเบสที่ได้ใช้ในกระบวนการ เป็นต้น

งานวิจัยของ Garcia D., Cegarra J., Abad M. [5] ได้สังเคราะห์กรดฮิวมิกจากถ่านหินลิกไนต์ และลิโอโนนาไดซ์ โดยทำการศึกษาปัจจัย สารตั้งต้นของการแยก ชนิดของสารละลายเบส และ ความ

เข้มข้นของสารละลายเบส ที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์กรดฮิวมิก โดยจะทำการศึกษาการแยกสารประกอบฮิวมิกที่ใช้ชนิดของสารละลายและความเข้มข้นที่สารละลายต่างกันที่เงื่อนไขดังต่อไปนี้ 0.1 M NaOH, 0.1 M KOH และ 0.25 M KOH รวมทั้งสารละลายเบสที่มีการเติมสารละลายเตตระโซเดียมไฟโรฟอสเฟต ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) ร่วมกับสารละลายเบสที่เงื่อนไขดังต่อไปนี้ 0.1M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ และ 0.1 M NaOH/ $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ แล้วจึงทำการวิเคราะห์ผลที่มีต่อ อัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอน (H/C), อัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอน (O/C) และ ค่าร้อยละของหมู่ฟังก์ชันของกรดฮิวมิก (functional group) ของกรดฮิวมิก จากการศึกษาพบว่าชนิดและความเข้มข้นของสารละลายเบสที่ใช้มีผลต่อ %yield ของกรดฮิวมิกที่ได้ (รูปที่ 2.18) พบว่าเมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลายเบสมากขึ้น (รูปที่ 2.18 B และ รูปที่ 2.18 C) จะให้ร้อยละของผลผลิตของกรดฮิวมิกที่ได้จากการแยกที่มากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามการใช้ชนิดของเบสที่ต่างกัน (รูปที่ 2.18 B และ รูปที่ 2.18 C) ไม่ได้ส่งผลอย่างเป็นนัยยะสำคัญต่อร้อยละของผลผลิตของกรดฮิวมิกที่ได้



รูปที่ 2.18 ผลค่าร้อยละของผลผลิตที่ได้ของสารประกอบฮิวมิกที่ผ่านการแยกจากลิกไนต์ (Lig) และ ลีโอนาดิซ (Leo) ด้วยเงื่อนไข (A) 0.1 M NaOH, (B) 0.25 M KOH, (C) 0.1 M KOH, (D) $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ และ (E) 0.1 M NaOH/ $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

นอกจากนี้พบว่า สารตั้งต้นของการแยก ชนิดของสารละลายเบส และ ความเข้มข้นของสารละลายเบส มีผลต่อองค์ประกอบทางเคมีของกรดฮิวมิกที่ผ่านการแยกแสดงดังตารางที่ 2.3 โดยพบว่ากรดฮิวมิกที่ผ่านการจากลีโอนาดิซจะมีค่าร้อยละความเป็นคาร์บอนที่ต่ำกว่าและค่าร้อยละความเป็นไฮโดรเจนที่สูงกว่ากรดฮิวมิกที่แยกได้จากลิกไนต์ จึงส่งผลให้ค่า H/C มีค่าสูงกว่าด้วย ซึ่งค่า H/C ที่ได้แสดงถึงความเป็นโครงสร้างสายโซ่ของโครงสร้างกรดฮิวมิก โดยเมื่อค่า H/C มีค่ามากขึ้น

แสดงว่าโครงสร้างสายโซ่ในกรดฮิวมิกมีค่ามากขึ้นเช่นกัน ซึ่งอ้างอิงได้จากงานวิจัยของ J.H.A. Butler และ Ladd J.N. [53] นอกจากนี้ค่า N/C สามารถใช้ในการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของสารฮิวมิกได้ จากตารางที่ 2.3 จะเห็นค่า N/C ของกรดฮิวมิกจากลีโอไอโอดีนมีค่าสูงกว่ากรดฮิวมิกจากลิกไนต์ ซึ่งแสดงได้ถึงว่ากรดฮิวมิกที่จากลีโอไอโอดีนมีน้ำหนักโมเลกุลหรือปริมาณของกรดฮิวมิกที่มากกว่ากรดฮิวมิกที่ได้จากลิกไนต์นั่นเอง

ตารางที่ 2.3 องค์ประกอบทางเคมีของกรดฮิวมิกที่แยกจากลิกไนต์ (Lig) และลีโอไอโอดีน (Leo) ด้วยเงื่อนไขต่างๆ

Extractants	Carbon	Ash	C	H	O plus S ^a	N	H/C ^b	O/C ^b	N/C ^b
0.1 M NaOH	Lig	0.73	54.8	3.68	40.7	0.79	80.6	55.8	1.23
	Leo	0.50	57.1	4.70	36.6	1.58	98.9	48.2	2.37
0.1 M KOH	Lig	0.84	60.7	3.16	35.2	0.98	62.4	43.4	1.39
	Leo	0.72	59.4	4.52	34.5	1.61	91.4	43.6	2.33
0.25 M KOH	Lig	1.37	56.9	3.85	37.8	1.44	81.2	49.9	2.17
	Leo	1.14	55.5	4.54	38.6	1.37	98.1	52.1	2.12
0.1 M Na ₄ P ₂ O ₇	Lig	1.23	53.6	3.51	42.0	0.83	78.6	58.7	1.34
	Leo	0.79	53.1	4.50	41.0	1.43	101.8	58.0	2.31
0.1 M NaOH/Na ₄ P ₂ O ₇	Lig	1.44	52.3	3.62	43.3	0.79	83.1	62.1	1.31
	Leo	0.94	53.1	4.58	41.1	1.25	103.5	58.0	2.03

^a By difference.

^b Atomic ratio × 100.

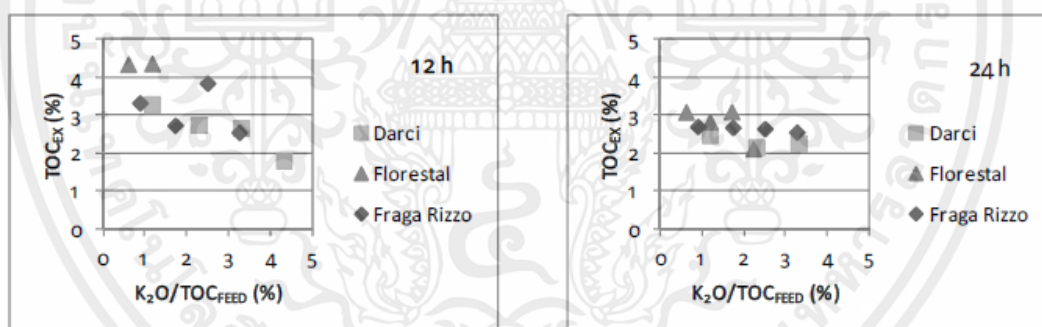
งานวิจัยของ Saito B. และ Seckler M. M. [54] ได้มีการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อปริมาณสารอินทรีย์ (Total organic content, TOC) ในสารประกอบฮิวมิกที่สังเคราะห์จากแหล่งถ่านหินประเทศบราซิล โดยทำการศึกษากำหนดจากทั้งหมด 4 แห่ง ได้แก่ Fraga Rizzo, Darci, Florestal และ Kurt นอกจากนี้ได้ทำการศึกษาผลของความเข้มข้นที่ 0.5, 1.0, 1.5 และ 2.0 โมลาร์ ของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และผลของเวลาที่ใช้ในกระบวนการแยกที่ 12 และ 24 ชั่วโมง จากการศึกษาพบว่าแหล่งกำเนิดของสารตั้งต้นถ่านหินที่นำมาทำการแยกสารประกอบฮิวมิกมีผลต่อปริมาณสารอินทรีย์และค่าร้อยละผลผลิตของกรดฮิวมิกที่สังเคราะห์ได้ จากตารางที่ 2.4 แสดงปริมาณสารอินทรีย์และปริมาณสารประกอบฮิวมิกของถ่านหินจากแหล่งกำเนิดทั้ง 4 แห่ง พบว่าถ่านหินที่มีปริมาณสารอินทรีย์มากและสารประกอบฮิวมิกมากคือถ่านหินจาก Fraga Rizzo ซึ่งเป็นถ่านหินที่มี

เอกสารนี้เป็นคุณภาพมากที่สุดในการนำมาสกัดแยกสารประกอบฮิวมิกนั้น ไม่นอนุญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.4 การวิเคราะห์ปริมาณสารอินทรีย์และปริมาณสารประกอบฮิวมิกเพื่อบ่งบอกคุณภาพของถ่านหินจากแหล่งกำเนิดที่ต่างกัน

Peat	Organic content	HSs content	Neutral inorganics content	Salt content	Quality
Fraga Rizzo	++	+++	+	+	High
Darci	+	++	+++	+	Low
Florestal	+++	+	++	++	Medium
Kurt	+++	++	++	+	High

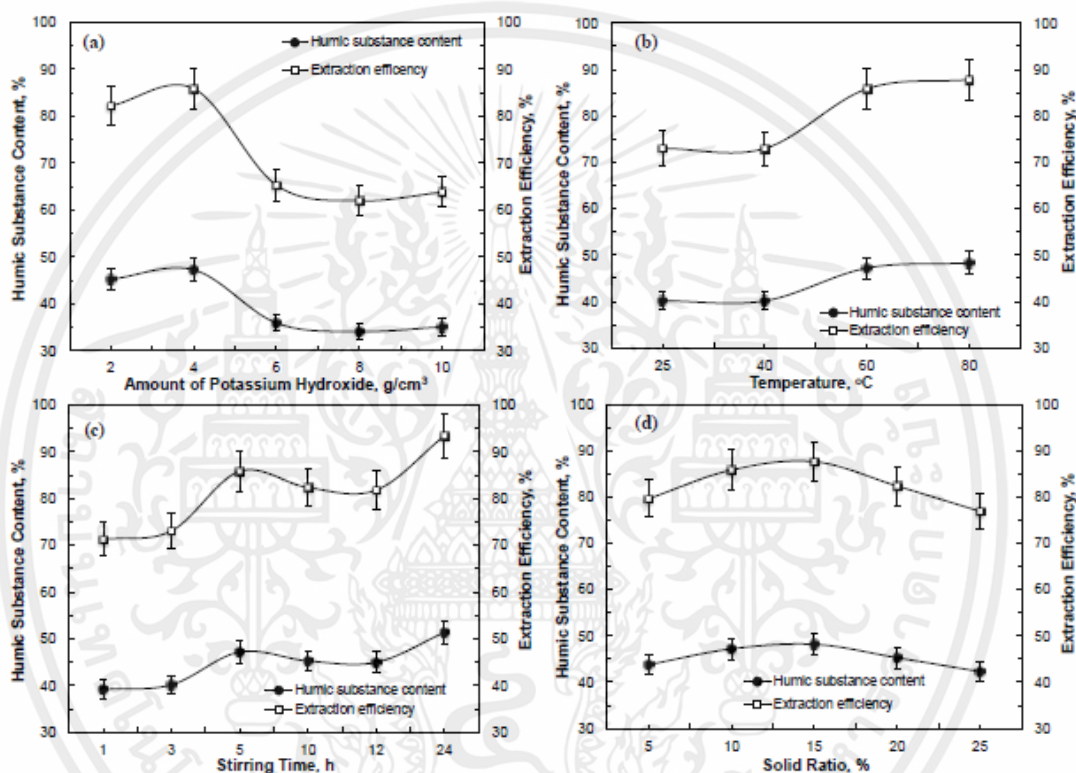
จากรูปที่ 2.19 ได้แสดงปริมาณสารอินทรีย์ของกรดฮิวมิกที่สังเคราะห์ด้วยเงื่อนไขเวลาและความเข้มข้นของสารละลายเบสที่ต่างกันพบว่า ปริมาณสารอินทรีย์ของกรดฮิวมิกได้ลดลงเมื่อเพิ่มเวลาในกระบวนการแยกสารประกอบฮิวมิกจาก 12 ชั่วโมงเป็น 24 ชั่วโมง เนื่องจากเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่มากเกินไปทำให้สารอินทรีย์ที่อยู่ในรูปเจลของกรดฮิวมิกเกิดการสลายตัวได้นั่นเอง นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อมีการเพิ่มเข้มข้นของสารละลายเบส ปริมาณสารอินทรีย์ของกรดฮิวมิกมีค่าลดลงเนื่องมาจากเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเบสมากขึ้น สปีซีของโพแทสเซียมในสารละลายมากขึ้นจึงเกิดการขัดขวางการเกิดพันธะระหว่างโพแทสเซียมและสารประกอบฮิวมิก โดยในงานวิจัยนี้ความเข้มข้นของสารละลายเบสที่เหมาะสมในการสังเคราะห์กรดฮิวมิกคือสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ 0.5 โมลาร์



รูปที่ 2.19 ปริมาณสารอินทรีย์ของกรดฮิวมิกที่สังเคราะห์ด้วยเงื่อนไขเวลาและความเข้มข้นของสารละลายเบสที่ต่างกัน

จากผลการทดลองข้างต้นได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Omer C., Cengiz K., และ Ahmet A. [55] ซึ่งได้ทำการศึกษาปัจจัยของความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีต่อสารประกอบฮิวมิกที่แยกได้จากลีโอนาไดซ์แสดงดังรูปที่ 2.20 จากการศึกษาพบว่าปริมาณสารประกอบฮิวมิกมีค่าลดลงเนื่องมาจากเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเบสมากขึ้น นอกจากนี้ปัจจัยของอุณหภูมิและเวลาในกระบวนการแยกมีผลต่อปริมาณสารประกอบฮิวมิก (แสดงดังรูปที่ 2.20)

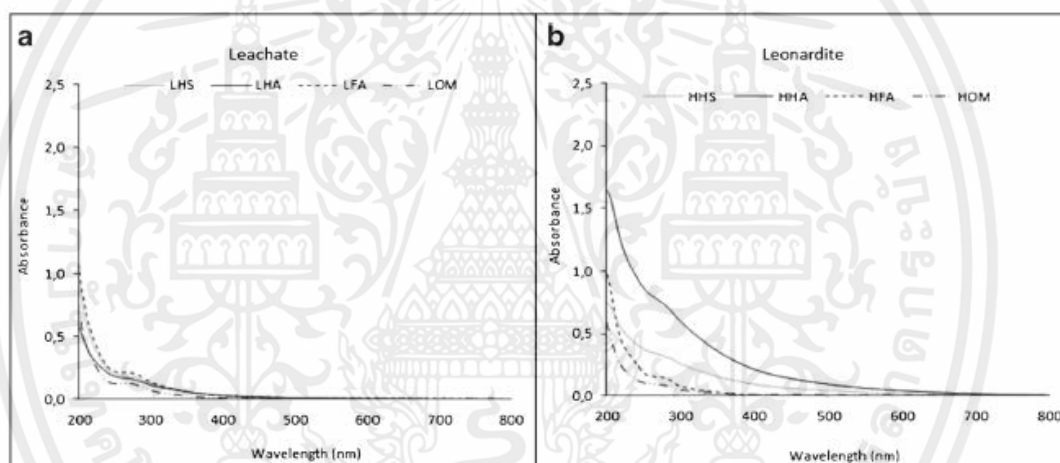
เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่มากขึ้นปริมาณของสารประกอบฮิวมิกที่ได้มีมากขึ้นด้วย โดยปริมาณของสารประกอบฮิวมิกที่ได้มากที่สุดเมื่อใช้เวลาในกระบวนการปฏิกิริยาที่ 24 ชั่วโมง แต่อย่างไรก็ตามปริมาณของสารประกอบฮิวมิกที่เพิ่มขึ้นไม่ได้เพิ่มขึ้นมากอย่างเป็นนัยยะสำคัญสำหรับความคุ้มค่ากระบวนการทางอุตสาหกรรม ดังนั้นการใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 5 ชั่วโมงจึงเป็นเวลาที่เหมาะสมในกระบวนการแยกสำหรับงานวิจัยนี้เนื่องจากใช้เวลาที่สั้นกว่า ใช้พลังงานน้อย แต่ได้ผลผลิตในปริมาณที่ใกล้เคียงกับการใช้เวลา 24 ชั่วโมง



รูปที่ 2.20 ผลของความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในกระบวนการแยก และอัตราส่วนระหว่างลิโอนาไดซ์และสารละลายเบส ที่มีต่อค่าร้อยละปริมาณสารประกอบฮิวมิก

เมื่อถ่านหินหรือลิโอนาไดซ์ผ่านกระบวนการแยกด้วยกรดและเบสแล้ว ผลผลิตที่ได้คือสารประกอบฮิวมิกทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ ฮิวมิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิก โดยสารประกอบฮิวมิกที่ได้จากเอกสารนี้เป็นการแยกได้ถูกวิเคราะห์คุณสมบัติรวมทั้งองค์ประกอบทางเคมีและทางโครงสร้าง (Chemical and structural characterization) ด้วยเทคนิค SEM/EDX, CHNO, FTIR, UV-Vis หรือ XRD เป็นต้น เพื่อศึกษาความแตกต่างรวมทั้งลักษณะบ่งชี้ของสารประกอบทั้งสามชนิด โดยในงานวิจัยของ

Abdelghani T., Aurore R., Jacqueline D., Philippe D., Philippe T., และ Marc O. [56] ได้ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบอิวมิกจากลีโอไนต์และน้ำเสีย (landfill leachate) ด้วยกระบวนการสกัดด้วยกรดและเบส โดยใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 3 โมลาร์ ในขั้นตอนการสกัดด้วยเบสเพื่อให้เกิดการตกตะกอนของสารอิวมิน หลังจากนั้นจึงนำสารละลายที่มีองค์ประกอบของกรดอิวมิกและกรดฟุลวิกปรับค่าความเป็นกรดต่างให้เท่ากับ 2 ด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) เพื่อให้เกิดการตกตะกอนของกรดอิวมิก โดยสารประกอบอิวมิกที่สังเคราะห์ได้จะถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC, IR, UV/Vis และ NMR จากการศึกษาเทคนิค UV-Vis พบว่าสารประกอบอิวมิกมีการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 200 นาโนเมตรดังแสดงในรูปที่ 2.21 ซึ่งเป็นช่วงการดูดกลืนแสงของพันธะคู่ $C=O$ และพันธะ $C=C$ ของวงอะโรมาติก แสดงได้ว่าโครงสร้างหลักของสารประกอบอิวมิกประกอบไปด้วยพันธะคู่ $C=O$ และโครงสร้างวงอะโรมาติก $C=C$



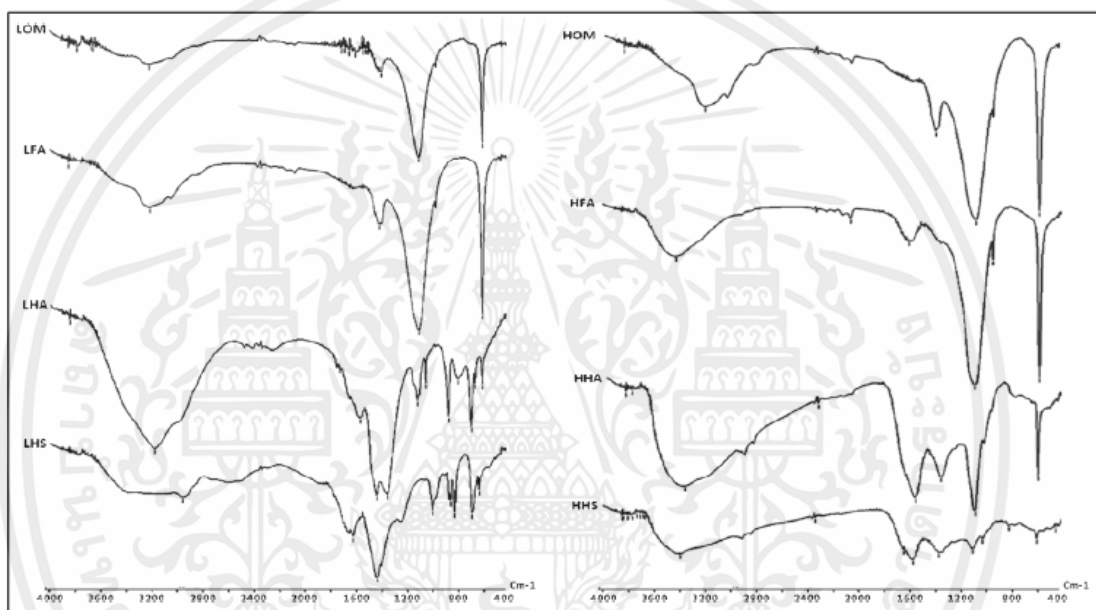
รูปที่ 2.21 กราฟการดูดกลืนแสงของสารประกอบอิวมิกที่สกัดได้จากน้ำเสียและลีโอไนต์

นอกจากนี้ได้นำค่าการดูดกลืนแสงในความยาวคลื่น 254 และ 365 นาโนเมตร และค่าการดูดกลืนแสงในความยาวคลื่น 465 และ 665 nm มาคำนวณหาอัตราส่วน E2/E3 และ E4/E6 ตามลำดับ (แสดงดังตารางที่ 2.5) ซึ่งค่าอัตราส่วนเหล่านี้สามารถใช้แสดงค่าน้ำหนักโมเลกุลและค่าความเป็นอะโรมาติกของสารประกอบอิวมิกได้ โดยอัตราส่วน E2/E3 และ E4/E6 มีค่าแปรผกผันกับความเป็นอะโรมาติกของสาร เมื่อค่า E2/E3 และ E4/E6 มีค่าลดลง (<5) แสดงว่าค่าความเป็นอะโรมาติกของสารและน้ำหนักโมเลกุลของสารมีค่ามากขึ้นนั่นเอง จากตารางที่ 2.5 พบว่ากรดอิวมิก (LHA และ HHA) มีค่าความเป็นอะโรมาติกที่มากกว่ากรดฟุลวิก (LFA และ HFA) เนื่องจากโครงสร้างของกรดฟุลวิกจะมีสัดส่วนเป็นโครงสร้างแบบสายโซ่คาร์บอนมากกว่าโครงสร้างอะโรมาติกคาร์บอน

ตารางที่ 2.5 อัตราส่วนการดูดกลืนแสงของสารประกอบฮิวมิก

Parameter	Leachate				Leonardite			
	LHS	LHA	LFA	LOM	HHS	HHA	HFA	HOM
E2/E3	4.39	3.56	4.69	6.75	2.79	2.73	5.36	6.72
E4/E6	3.1	3.0	4.4	7	2.9	2.8	5.4	7.6

E2/E3 ratio of absorbance at 254 and 365 nm. E4/E6 ratio of absorbance at 465 and 665 nm



รูปที่ 2.22 กราฟสเปกตรัม FT-IR ของสารประกอบฮิวมิกที่สกัดจากน้ำเสียและลีโอนาร์ไดต์

เมื่อนำสารประกอบฮิวมิกที่สังเคราะห์ได้จากน้ำเสียและลีโอนาร์ไดต์มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR เพื่อศึกษาการสั่นของพันธะ และหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบฮิวมิก พบว่าสารประกอบฮิวมิกทั้งสามชนิดที่สังเคราะห์จากน้ำเสียและลีโอนาร์ไดต์มีรูปแบบของสเปกตรัมที่ใกล้เคียงกัน ดังรูปที่ 2.22 โดยในสารฮิวมิน (OM) และกรดฟูลวิก (FA) มีการเกิดการสั่นของพันธะที่ใกล้เคียงกันในช่วง $3300\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ (แสดงถึงพันธะ H ของหมู่ฟังก์ชันที่มี OH groups และ N-H stretching), พิกที่ตำแหน่ง 1400 cm^{-1} (แสดงถึง O-H deformation, CH_3 bending, C-O stretching of phenolic OH, และ COO- anti-symmetric stretching) พิกที่ตำแหน่ง 1110 cm^{-1} (แสดงถึง C-OH stretch of aliphatic alcohol) และพิกที่ตำแหน่ง 617 cm^{-1} (แสดงถึง deformation of -COOH หรือ the Si-O vibration ของซิลิกา) จากรูปที่ 2.22 พบว่าพิกในช่วง 617 และ 1100 cm^{-1} มีค่าการดูดกลืนที่

มากกว่าในกรดฮิวมิกและสารฮิวมิน เนื่องจากโครงสร้างของกรดฟูลวิกที่ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิกและโครงสร้างสายโซ่คาร์บอน (aliphatic carbon) แต่ในกรดฮิวมิก (HA) ได้เกิดพีคการสั่นของพันธะในช่วง 1580 cm^{-1} ซึ่งเป็นช่วงการสั่นของพันธะใน aromatic C=C, C=O และ COO- มากกว่าในกรดฟูลวิก แสดงได้ถึงปริมาณของโครงสร้างอะโรมาติกในกรดฮิวมินนั่นเอง

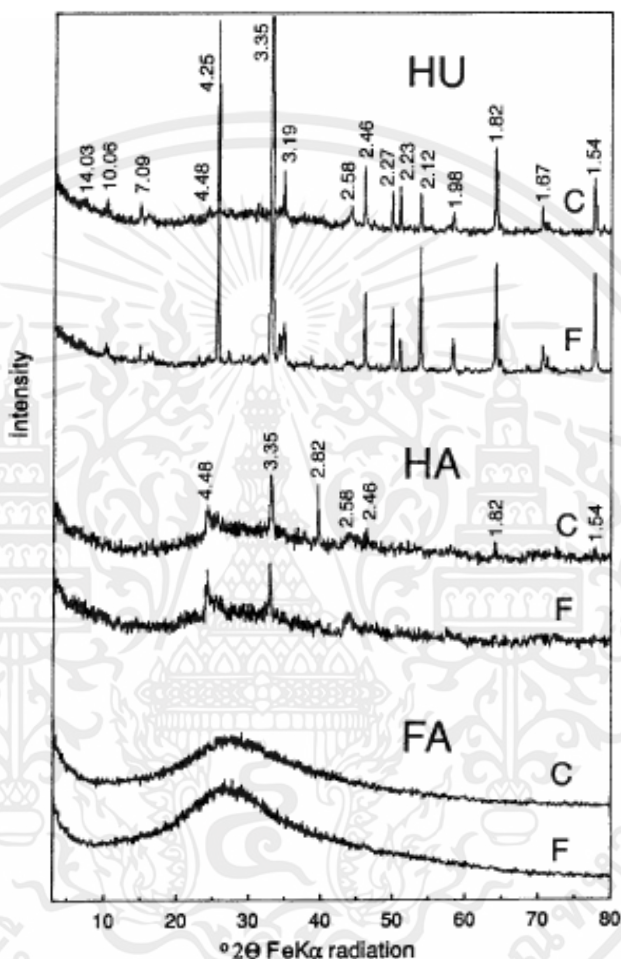
จากงานวิจัยข้างต้นจะเห็นได้ว่าเทคนิค UV-Vis และ FTIR สามารถบอกองค์ประกอบทางโครงสร้างของสารประกอบฮิวมิกได้ เทคนิคเหล่านี้จึงนิยมนำมาใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบทางโครงสร้างของสารประกอบฮิวมิกที่สังเคราะห์ด้วยเงื่อนไขที่ต่างกัน นอกจากนี้เทคนิคการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน และไนโตรเจน (CHN analysis) ยังเป็นอีกเทคนิคที่สามารถช่วยวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีและทางโครงสร้างของสารประกอบฮิวมิกได้ ในงานวิจัยของ Aly A. Helal, G.A. Murad และ A.A. Helal [57] ได้ทำการศึกษาการวิเคราะห์ความแตกต่างระหว่างสารประกอบฮิวมิกทั้งสามชนิดด้วยเทคนิค CHN FTIR และ UV-Vis เพื่อใช้จำแนกความแตกต่างทางองค์ประกอบทางเคมีและทางโครงสร้างของสารประกอบฮิวมิก โดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CHNO ซึ่งเป็นการวิเคราะห์ที่ช่วยบอกปริมาณของธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจนและออกซิเจนของสารตัวอย่าง จากการศึกษาพบว่า สารฮิวมิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิกมีปริมาณคาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน และไนโตรเจนที่ใกล้เคียงกัน โดยสารฮิวมินและกรดฮิวมิกมีค่าร้อยละความเป็นคาร์บอนที่มากกว่ากรดฟูลวิกดังตารางที่ 2.6 ในขณะที่กรดฟูลวิกมีปริมาณออกซิเจนที่มากกว่ากรดฮิวมิกและสารฮิวมิน ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างทางเคมีของสารประกอบฮิวมิก

ตารางที่ 2.6 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของสารประกอบฮิวมิก

Sample	Yield (%)	Elemental composition (%)					Atomic H/C ratio	Atomic O/C ratio	Atomic C/N ratio
		C	H	O	N	S			
FA	0.32	51.5	5.03	39.41	2.11	1.95	1.17	0.57	28.5
HA	0.75	56.2	4.48	34.90	2.60	1.82	0.96	0.47	25.2
Humin	1.08	57.6	4.57	33.74	2.34	1.75	0.95	0.35	25.7

นอกจากนี้ค่าร้อยละการมีอยู่ของคาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจนและไนโตรเจนของสารที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CHNO สามารถนำไปใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบทางโครงสร้างของสารได้ โดยการนำค่าร้อยละของธาตุที่ได้มาคำนวณเป็นค่าสัดส่วนอะตอมระหว่าง H/C O/C และ N/C : ซึ่งค่าสัดส่วนอะตอมเหล่านี้สามารถช่วยบอกแนวโน้มขององค์ประกอบทางโครงสร้างของสารได้ ค่า H/C สามารถบ่งบอกว่าค่าความหนาแน่นของพันธะระหว่างคาร์บอนและไฮโดรเจนได้ เมื่อค่า H/C มีค่าสูงจะแสดงได้ถึงการมีสัดส่วนของโครงสร้างสายโซ่คาร์บอน (aliphatic) ในโครงสร้างของสารมาก

ในส่วนของค่า N/C สามารถใช้บ่งชี้ของน้ำหนักโมเลกุลของสารได้ โดยเมื่อน้ำหนักโมเลกุลของสารตัวอย่างมากส่งผลให้ปริมาณสัดส่วนอะตอม N/C มากนั่นเอง จากตารางที่ 2.6 พบว่ากรดฟูลิคมีค่า H/C มากกว่าในกรดฮิวมิกและสารฮิวมิน สามารถวิเคราะห์ได้ภายในโครงสร้างของกรดฟูลิคมีสัดส่วนของโครงสร้างที่เป็นสายโซ่มากกว่าในกรดฮิวมิกและสารฮิวมิน ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ได้กล่าวมาข้างต้น



รูปที่ 2.23 กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารประกอบฮิวมิก

นอกจากเทคนิคการวิเคราะห์ที่ได้กล่าวมาข้างต้น การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD เป็นอีกเทคนิคที่สามารถใช้จำแนกความแตกต่างและช่วยยืนยันความบริสุทธิ์ของสารประกอบฮิวมิกที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยของ A. Naidja et al. [58] ได้มีการศึกษาการวิเคราะห์สารประกอบฮิวมิกทั้งสารฮิวมิน กรดฮิวมิกและกรดฟูลิคด้วยเทคนิค FTIR, UV-Vis และ XRD รูปที่ 2.23 แสดงกราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารประกอบฮิวมิกทั้ง 3 ชนิด จากรูปพบว่าสารประกอบฮิวมิกมีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่แตกต่างกัน กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารฮิวมิน (HU) ซึ่งเป็นผลผลิตที่เป็น

องค์ประกอบของดินในสารตั้งต้นพีคการเลี้ยวเบนที่ 4.25, 2.23, 2.12, 1.98, 1.82, 1.67, and 1.54 Å^o ซึ่งเป็นการเลี้ยวเบนในระนาบ (101), (100), (111), (200), (112), (201), (202), และ (211) ของควอตซ์ และมีพีคการเลี้ยวเบนที่ 7.09 and 1.54 Å^o ซึ่งเป็นการเลี้ยวเบนในระนาบ (002) และ (060) ของคลอไรท์ นอกจากนี้ยังปรากฏพีคการเลี้ยวเบนที่ 10.06, 4.48, 3.19, 2.58, และ 1.98 Å^o ซึ่งเป็นการเลี้ยวเบนในระนาบ (001), (114), (110), (131) ของซิลิเกต แต่ในกราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของกรดฮิวมิก (HA) พบว่าพีคของซิลิเกตและควอตซ์ได้หายไปจากโครงสร้างของกรดฮิวมิก เนื่องจากองค์ประกอบของดินหรือสิ่งปนเปื้อนถูกกำจัดออกจากสารประกอบฮิวมิกไปในรูปของสารฮิวมินแล้วนั่นเอง

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่ได้กล่าวมาข้างสามารถสรุปได้ว่าลิโอโนนาไดซ์หรือดินปนถ่านหินเป็นสารอินทรีย์ธรรมชาติที่ซึ่งสามารถนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นของการสังเคราะห์สารประกอบฮิวมิกได้ โดยสารประกอบฮิวมิกประกอบด้วยองค์ประกอบย่อย 3 ชนิดได้แก่ สารฮิวมิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิก ซึ่งสามารถจำแนกได้จากคุณสมบัติการละลายในสารละลายที่มีค่าความเป็นกรดต่างที่ต่างกัน กระบวนการการสังเคราะห์สารประกอบฮิวมิกจากดินปนถ่านหินจึงอาศัยคุณสมบัติของการละลายนี้ โดยใช้กระบวนการสกัดด้วยกรดและเบส (Base-acid treatment process) ในการสกัดแยกสารประกอบฮิวมิกเป็นองค์ประกอบ 3 ส่วนจากดินปนถ่านหิน โดยในกระบวนการแยกด้วยกรดและเบสล้วนมีปัจจัยต่างๆที่ส่งผลต่อ ค่าร้อยละของผลผลิตที่ได้ (% yield), อัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอน (H/C), อัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอน (O/C) และ ค่าร้อยละของหมู่ฟังก์ชันของกรดฮิวมิก (functional group) ของสารประกอบฮิวมิก เช่น ปัจจัยเวลาและอุณหภูมิขณะทำปฏิกิริยา ปัจจัยชนิดและความเข้มข้นของสารละลายกรดเบสที่ใช้ในปฏิกิริยา รวมทั้งแหล่งที่มาและอายุของสารตั้งต้น เป็นต้น โดยสารประกอบฮิวมิกที่ผ่านการสกัดจากกระบวนการดังกล่าวจะถูกวิเคราะห์ค่าร้อยละคาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน และไนโตรเจนด้วยเทคนิค CHNO วิเคราะห์การสั่นของพันธะและหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR และวิเคราะห์การดูดกลืนแสงด้วยเทคนิค UV-Vis ทั้งนี้เทคนิคดังกล่าวที่กล่าวมาข้างต้นนั้นสามารถวิเคราะห์เชิงลึกถึงโครงสร้างทางเคมีและทางกายภาพของสารประกอบฮิวมิกได้นั่นเอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการสกัดแยกสารประกอบฮิวมิกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขที่เหมาะสม โดยใช้กระบวนการแยกด้วยกรดและเบสร่วมกับการปั่นเหวี่ยงความเร็วสูงด้วยปัจจัยเงื่อนไขดังต่อไปนี้ ขนาดอนุภาคของดินปนถ่านหิน, เวลาที่ใช้ในการแยก, อุณหภูมิที่ใช้การในแยก และ ความเข้มข้นของสารละลายเบสที่ใช้ในการแยก และนำสารประกอบฮิวมิกที่แยกได้ไปประยุกต์ใช้ให้เหมาะสม ดังนี้

1. ศึกษาการสังเคราะห์วัสดุรูพรุนจากสารฮิวมินที่ทำการแยกจากดินปนถ่านหินด้วยกระบวนการเผาภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนด้วยอุณหภูมิและเวลาต่างๆ
2. ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับน้ำสีของวัสดุรูพรุนจากฮิวมิน และ
3. ศึกษาผลต่อการเจริญเติบโตของข้าวไรซ์เบอร์รี่เมื่อใช้กรดฮิวมิกเป็นตัวเติมในดินในอัตราส่วนต่างๆ

3.1 การสุ่มเก็บตัวอย่างดินปนถ่านหินจากเหมืองแร่ลิกไนต์

ตัวอย่างดินปนถ่านหินถูกสุ่มเก็บตัวอย่างจากเหมืองแร่ลิกไนต์ภายใต้บริษัท สันติตรานนท์ จำกัด อำเภอแม่ตึบ จังหวัดลำปาง โดยมีการสุ่มเก็บตัวอย่างกองดินบริเวณขอบเหมืองดังรูปที่ 3.1 ในเดือนสิงหาคม พ.ศ. 2559 เหมืองแร่สันติตรานนท์ได้รับประทานบัตรเปิดเหมือง ณ พฤษภาคม พ.ศ. 2548 มีอายุในการทับถมของตัวอย่างดินปนถ่านหิน 8 ปีนับจากวันสุ่มเก็บตัวอย่าง



รูปที่ 3.1 แผนผังขอบเขตเหมืองแร่สันติตรานนท์ อำเภอแม่ตึบ จังหวัดลำปาง และบริเวณที่ทำการสุ่มตัวอย่างดินปนถ่านหิน

3.2 การเตรียมตัวอย่างดินปนถ่านหิน

3.2.1 อุปกรณ์

1. โกร่งบดสาร (Mortar)



รูปที่ 3.2 โกร่งบดสาร

2. ตู้อบ (Oven)



รูปที่ 3.3 ตู้อบ

3. เครื่องคัดขนาดอนุภาคแบบเขย่า (sieve shaker analysis)



รูปที่ 3.4 เครื่องคัดขนาดอนุภาค

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งาน... มอนูญาคให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. ซ้อนตักสาร (Spatula)



รูปที่ 3.5 ซ้อนตักสาร

3.2.2 วัสดุและสารเคมี

1. ตัวอย่างดินปนถ่านหิน (Leonardite)



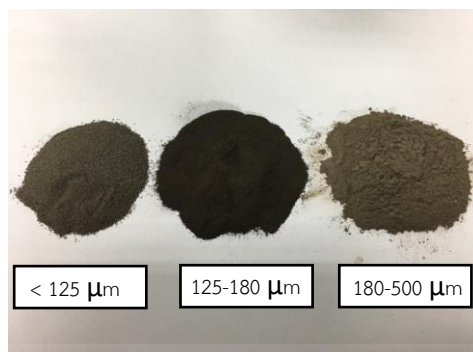
รูปที่ 3.6 ดินปนถ่านหิน

3.2.3 ขั้นตอนการทดลอง

1. นำเศษหิน เศษใบไม้ รากไม้หรือสิ่งปนเปื้อนออกทิ้ง
2. ทำการแบ่งดินปนถ่านหินให้เป็นก้อนขนาดเล็ก แล้วทำการอบไล่ความชื้นในตู้อบที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 48 ชั่วโมง
3. นำตัวอย่างดินปนถ่านหินที่ปราศจากความชื้นบดให้ละเอียดเป็นเนื้อเดียวกันด้วยโกร่งบดสาร

4. แยกขนาดอนุภาคด้วยเครื่องคัดขนาดอนุภาคแบบเขย่าให้ได้ 3 ขนาด ได้แก่ น้อยกว่า 125 ไมครอน ระหว่าง 125-180 ไมครอน และ 180-500 ไมครอน

5. จัดเก็บดินปนถ่านหินที่ผ่านการแยกขนาดอนุภาคแล้วในภาชนะปิด

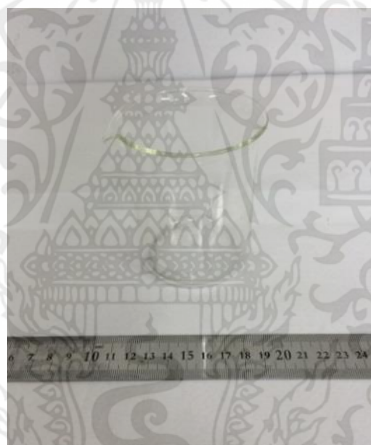


รูปที่ 3.7 ดินปนถ่านหินที่ผ่านการแยกขนาดอนุภาคแล้ว

3.3 การแยกสารประกอบฮิวมิกจากดินปนถ่านหิน

3.3.1 อุปกรณ์

1. ปีกเกอร์แก้วและปีกเกอร์พอลิเมอร์ (Beaker)



รูปที่ 3.8 ปีกเกอร์

2. หลอดสำหรับปั่นเหวี่ยงแบบมีฝาปิด (Centrifuge tube)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 3.9 หลอดปั่นเหวี่ยง

3. ช้อนตักสาร (Spatula)



รูปที่ 3.10 ช้อนตักสาร

4. เครื่องกวนสารละลายพร้อมให้ความร้อน (stirrer)



รูปที่ 3.11 เครื่องให้ความร้อน

5. แท่งแม่เหล็กปั่นกวนสาร (Magnetic stirrer)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 3.12 แท่งแม่เหล็กปั่นกวนสาร

6. ตู้อบ (Oven)



รูปที่ 3.13 ตู้อบ

7. หลอดหยดแก้ว (Glass dropper)



รูปที่ 3.14 หลอดหยดแก้ว

8. เครื่องชั่งสารเคมี (Balance meter)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหารายละเอียดของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 3.15 เครื่องชั่งสาร

9. เครื่องปั่นเหวี่ยงตกตะกอนความเร็วสูง (Centrifuge)



รูปที่ 3.16 เครื่องปั่นเหวี่ยงตกตะกอน

10. ชุดกรองสารแบบลดความดัน (Buchner Funnel filter)



รูปที่ 3 17 ชุดกรองสารแบบลดความดัน

3.3.2 วัสดุและสารเคมี

1. ดินปนถ่านหินที่ผ่านการแยกขนาดอนุภาค (Leonardite)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น กรุณาอย่าได้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 3.18 ดินปนถ่านหิน

2. น้ำปราศจากประจุ (De-ionized water)



รูปที่ 3.19 น้ำปราศจากประจุ

3. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide, KOH)



รูปที่ 3.20 โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

4. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide, NaOH)



รูปที่ 3.21 โซเดียมไฮดรอกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl)



รูปที่ 3.22 กรดไฮโดรคลอริก

6. อะซิโตน (Acetone)



รูปที่ 3.23 อะซิโตน

7. เอทานอล (Ethanol)



รูปที่ 3.24 เอทานอล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.3 ขั้นตอนการทดลอง

การแยกสารประกอบฮิวมิกจากดินปนถ่านหินโดยใช้น้ำปราศจากประจุเป็นตัวทำละลาย

1. เตรียมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ให้มีเงื่อนไขความเข้มข้นดังนี้ 0.05, 0.1, 0.25 และ 0.5 โมลาร์ ปริมาตร 400 มิลลิลิตรลงในบีกเกอร์ปริมาตร 500 มิลลิลิตร โดยใช้น้ำปราศประจุ (DI water) เป็นตัวทำละลาย
2. ชั่งตัวอย่างแร่ที่ทำการบดละเอียดและแยกขนาดอนุภาคแล้วปริมาณ 40 กรัมในภาชนะ ปริมาตร 250 มิลลิลิตร
3. ผสมตัวอย่างแร่ที่ชั่งไว้ลงในบีกเกอร์ที่บรรจุสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นตามเงื่อนไข แล้วทำการปั่นกวนให้เข้ากัน
4. ปั่นกวนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็กบนแท่นให้ความร้อน และให้ความร้อนขณะทำการสกัดที่เงื่อนไขอุณหภูมิดังนี้ 0 °C, อุณหภูมิห้อง, 40 °C และ 60 °C
5. ทำการปั่นกวนสารละลายภายใต้เงื่อนไขเวลาดังนี้ 0.5, 1, 2, 3, 6, 12, และ 24 ชั่วโมง



รูปที่ 3.25 การปั่นกวนดินปนถ่านหินในสารละลายเบส

6. เมื่อปั่นกวนสารตามเงื่อนไขเวลาที่ต้องการแล้ว นำสารละลายบรรจุในหลอดสำหรับปั่นเหวี่ยงและนำเข้าเครื่องปั่นเหวี่ยง โดยทำการปั่นเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 5000 รอบต่อนาทีภายใต้เงื่อนไขเวลาเท่ากับ 15 นาที
7. สารละลายจะเกิดการตกตะกอน ทำการกรองตะกอนออกจากสารละลายด้วยกระดาษกรองขนาด 45 ไมครอน
8. นำตะกอนที่ได้จากการกรองทำการอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเอกสารนี้เป็นเวลา 24 ชั่วโมงไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น
9. จะได้สารฮิวมินออกมาในรูปแบบก้อนแข็งถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



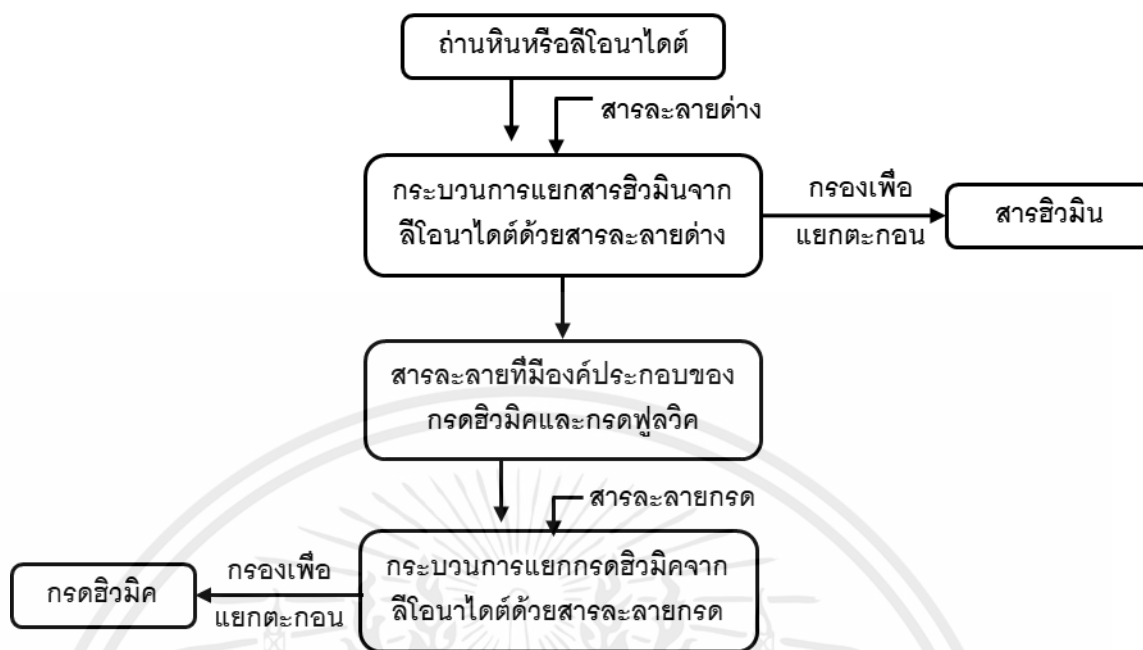
รูปที่ 3.26 สารอิพ็อกซีที่ผ่านการอบไล่ความชื้น

10. นำสารละลายที่ทำการกรองตะกอนออกแล้วใส่ในบีกเกอร์และทำการปรับค่าความเป็นกรด-ด่างด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 3 โมลาร์ ให้สารละลายมีค่าความเป็นกรดเท่ากับ 1
11. ปั่นกวนสารละลายให้เข้ากันด้วยแท่งแม่เหล็กเป็นเวลา 15 นาที
12. บรรจุสารละลายลงในหลอดสำหรับปั่นเหวี่ยง และนำเข้าเครื่องปั่นเหวี่ยง โดยทำการปั่นเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 5000 รอบต่อนาที ภายใต้เงื่อนไขเวลาเท่ากับ 15 นาที
13. ตัวอย่างที่ได้จะเกิดการตกตะกอนเมื่อบั่นเหวี่ยงแล้ว ทำการกรองตะกอนออกจากสารละลายด้วยกระดาษกรองขนาด 45 ไมครอน
14. นำตะกอนที่ได้จากการกรองทำการอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
15. จะได้กรดอิพ็อกซีในรูปแบบผงโพแทสเซียมอิพ็อกซี



รูปที่ 3.27 โพแทสเซียมอิพ็อกซีที่ผ่านการอบไล่ความชื้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 16. ทำการชั่งน้ำหนักตัวอย่างด้วยเครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่งเพื่อทำการคำนวณเปอร์เซ็นต์ของอิพ็อกซีและโพแทสเซียมอิพ็อกซีที่ได้



รูปที่ 3.28 ขั้นตอนการแยกกรดฮิวมิกและฮิวมินจากดินปนถ่านหิน

การแยกสารประกอบฮิวมิกจากดินปนถ่านหินโดยใช้น้ำปราศจากประจุและสารละลาย

อินทรีย์เป็นตัวทำละลาย

1. เตรียมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ให้มีเงื่อนไขความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ โดยใช้ตัวทำละลายเป็น น้ำปราศจากประจุกับเอทานอลและน้ำปราศจากประจุกับอะซิโตน ในเงื่อนไขอัตราส่วนระหว่างน้ำปราศจากประจุกับตัวทำละลายอินทรีย์ให้มีเงื่อนไข ดังนี้ 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8 และ 1:9 ในปริมาตรสุทธิ 400 มิลลิลิตร

2. ชั่งตัวอย่างแร่ที่ทำการบดละเอียดและแยกขนาดอนุภาคแล้วปริมาณ 40 กรัมในบีกเกอร์ปริมาตร 250 มิลลิลิตร

3. ผสมตัวอย่างแร่ที่ชั่งไว้ลงในบีกเกอร์ที่บรรจุสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ แล้วทำการปั่นกวนให้เข้ากัน โดยปั่นกวนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็กบนแท่นให้ความร้อน และให้ความร้อนขณะทำการสกัดที่เงื่อนไข อุณหภูมิห้อง ภายใต้เงื่อนไขเวลา 3 ชั่วโมง

4. เมื่อปั่นกวนสารตามเงื่อนไขเวลาที่ต้องการแล้ว นำสารละลายบรรจุในหลอดสำหรับปั่นเหวี่ยงและนำเข้าเครื่องปั่นเหวี่ยง โดยทำการปั่นเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 5000 รอบต่อนาทีภายใต้เงื่อนไขเวลาเท่ากับ 15 นาที

5. สารละลายจะเกิดการตกตะกอน ทำการกรองตะกอนออกจากสารละลายด้วยกระดาษกรองขนาด 45 ไมครอน

6. นำตะกอนที่ได้จากการกรองทำการอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
7. จะได้สารฮิวมินออกมาในรูปแบบผง
8. นำสารละลายที่ทำการกรองตะกอนออกแล้วใส่ในบีกเกอร์และทำการปรับค่าความเป็นกรด-ด่างด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 3 โมลาร์ ให้สารละลายมีค่าความเป็นกรดเท่ากับ 1
9. ปั่นกวนสารละลายให้เข้ากันด้วยแท่งแม่เหล็กเป็นเวลา 15 นาที
10. บรรจุสารละลายลงในหลอดสำหรับปั่นเหวี่ยง และนำเข้าเครื่องปั่นเหวี่ยง โดยทำการปั่นเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 5000 รอบต่อนาทีภายใต้เงื่อนไขเวลาเท่ากับ 15 นาที
11. ตัวอย่างที่ได้จะเกิดการตกตะกอนเมื่อปั่นเหวี่ยงแล้ว ทำการกรองตะกอนออกจากสารละลายด้วยกระดาษกรองขนาด 45 ไมครอน
12. นำตะกอนที่ได้จากการกรองทำการอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
13. จะได้กรดฮิวมิกในรูปแบบผงโพแทสเซียมฮิวเมต
14. ทำการชั่งน้ำหนักตัวอย่างด้วยเครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่งเพื่อทำการคำนวณเปอร์เซ็นต์ของฮิวมินและโพแทสเซียมฮิวเมตที่ได้

3.4 การตรวจวัดและวิเคราะห์สารประกอบฮิวมิกที่แยกจากดินปนถ่านหิน

3.4.1 การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

การศึกษาสัณฐานวิทยา (Morphology) ของตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยตัวอย่างจะทำการเคลือบด้วยทองด้วยวิธี Sputtering ก่อนที่จะทำการวัด เพื่อให้พื้นผิวของตัวอย่างมีการนำไฟฟ้าเมื่อทำการวัดจะทำให้พื้นผิวมีความคมชัดในการตรวจวัด ซึ่งเงื่อนไขที่ทำการวัดแสดงใน ตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วย SEM

Scanning electron microscope	FEI Strata 235DB dual-beam FIB/SEM
Magnification	1000X, 3000X and 5000X
Microchemical analysis	Element mapping and energy dispersive X-ray spectrometry (EDS)



รูปที่ 3.29 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

3.4.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์ (X-ray Diffraction, XRD)

การศึกษาความเป็นผลึก (Crystallinity) องค์ประกอบธาตุและสารประกอบที่อยู่ในสารประกอบอิมมิกที่แยกจากดินปนถ่านหินทั้งสามชนิด เพื่อป้องกันความจำเพาะของสารประกอบอิมมิกที่แยกได้ โดยเงื่อนไขที่ใช้ในการวิเคราะห์แสดงใน ตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วย XRD

X-ray Diffractometer	Bruler model AXS, d8 Advance
2θ	5 – 85 degrees
Power	40 kV, 40 mA
Increment (Step size)	0.02 degree
Scanspeed (Step time)	0.5 s



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องแจ้งถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 3.30 เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์

3.4.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานซฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)

การศึกษาหมู่ฟังก์ชัน (Functional group) บนพื้นผิวของตัวอย่าง โดยในการวัดจะมีการเตรียมตัวอย่างตามขั้นตอนดังนี้

- (1) นำผงของตัวอย่างบดผสมกับผง Potassium bromide (KBr)
- (2) นำผงที่ทำการผสมในข้อ (1) ไปอัดด้วยเครื่องไฮดรอลิก เป็นเวลา 5 นาที เพื่อขึ้นรูปให้เป็นแผ่น

ซึ่งเงื่อนไขในการวิเคราะห์ แสดงดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วย FTIR

FTIR Spectrometer	Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR Spectrometer
Measurement mode	Transmission
Wavenumber range	400–4000 cm^{-1}



รูปที่ 3.31 เครื่องฟูเรียร์ทรานซฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

3.4.4 การวิเคราะห์คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน ออกซิเจน ด้วยเครื่อง CHNO Element Analysis

การศึกษาองค์ประกอบธาตุคาร์บอน ไนโตรเจน ไฮโดรเจนและออกซิเจนในตัวอย่าง โดยใช้การเผาและวิเคราะห์ปริมาณธาตุจากแก๊สผลิตภัณฑ์ ซึ่งเงื่อนไขที่ใช้ในการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วย CHNO

CHNO Element Analyser	LECO, CHN628
Analysis temperature	900°C



รูปที่ 3.32 เครื่องวิเคราะห์คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน ออกซิเจน

3.4.5 การวิเคราะห์ดูดกลืนแสง ด้วยเครื่อง UV-Vis spectroscopy

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคยูวีวิซสเปกโทรสโกปี (UV-Vis Spectroscopy, UV-vis) ศึกษาประสิทธิภาพการดูดกลืนคลื่นแสงของสารละลายโพแทสเซียมฮิวเมต เพื่อใช้วิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุล และความเป็นอะโรมาติก (aromaticity) ของสารประกอบฮิวมิก โดยในการวิเคราะห์มีการเตรียมตัวอย่างตามขั้นตอนดังนี้

- (1) เตรียมสารละลายโซเดียมไบคาร์บอเนต (NaHCO_3) ความเข้มข้น 0.05M เป็นตัวทำละลายสารประกอบโพแทสเซียมฮิวเมต
 - (2) นำผงสารประกอบโพแทสเซียมฮิวเมตละลายในตัวทำละลายที่เตรียมไว้ข้างต้น (40 mg/L)
 - (3) ทำการป้อนสารละลายตัวอย่างด้วยเครื่องอัลตราโซนิก
- ซึ่งเงื่อนไขที่ใช้ในการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 3.5

ตารางที่ 3.5 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วย UV-Vis

UV-Vis spectrometer	T92+, PG instruments
Analysis wavenumber	280, 360, 465 and 665 nm
Solvent	NaHCO_3 0.05 M
Concentration	Humic acid 4 mg/L



รูปที่ 3.33 เครื่องวิเคราะห์การดูดกลืนแสง

3.5 การสังเคราะห์วัสดุพูนจากสารฮิวมิน

ทำการทดลองการสังเคราะห์วัสดุพูนจากสารฮิวมิน ซึ่งเป็นหนึ่งในองค์ประกอบของสารประกอบฮิวมิกที่ทำการแยกจากดินปนถ่านหิน โดยใช้กระบวนการเผาภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน (Pyrolysis) ด้วยเงื่อนไขต่างๆ เพื่อเป็นการปรับปรุงโครงสร้างทางกายภาพและทางเคมีของสารฮิวมิน

3.5.1 อุปกรณ์

1. โกร่งบดสาร (Mortar)



รูปที่ 3.34 โกร่งบดสาร

2. ภาชนะเซรามิกสำหรับเผาสาร (Ceramic boat)



รูปที่ 3.35 ภาชนะเซรามิก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. ท่อควอทซ์สำหรับเผาสาร (Quartz tube)



รูปที่ 3.36 ท่อควอทซ์

4. เตาเผาแบบแนวนอน (Horizontal Tube Furnace)



รูปที่ 3.37 เตาเผาแบบแนวนอน

5. ช้อนตักสาร (Spatula)



รูปที่ 3.38 ช้อนตักสาร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.5.2 วัสดุและสารเคมี

1. ฮิวมิน (Humin)



รูปที่ 3.39 ฮิวมิน

3.5.3 ขั้นตอนการทดลอง

การสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนจากฮิวมินด้วยกระบวนการเผา (Pyrolysis)

1. ทำการบดสารฮิวมินที่ผ่านการอบไล่ความชื้นด้วยโถร่อนบดสาร
2. ชั่งตัวอย่างสารฮิวมินที่ผ่านการบดแล้ว 3 กรัม ใส่ในภาชนะเซรามิกรูปทรงเรือสำหรับเผาสาร
3. นำภาชนะบรรจุฮิวมินใส่ในเตาเผาแนวนอนทำการเผาฮิวมินด้วยอุณหภูมิ 300, 500, 700 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2, 3 และ 4 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน
4. เก็บตัวอย่างวัสดุคาร์บอนจากฮิวมินใส่ในภาชนะปิดล็อกเพื่อป้องกันความชื้น



รูปที่ 3.40 ตัวอย่างวัสดุดูดซับจากฮิวมินที่ผ่านกระบวนการเผาที่ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษานี้เท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.6 การวิเคราะห์ผลการสังเคราะห์วัสดุพูนจากฮิวมินด้วยกระบวนการเผา

วัสดุพูนจากฮิวมินที่ผ่านกระบวนการเผาแล้วจะถูกวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐาน ขนาดอนุภาค และการกระจายตัวที่เปลี่ยนไป และการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างหมู่ฟังก์ชันของสาร รวมถึงความเป็นรูพรุนของวัสดุพูนจากฮิวมิน

3.6.1 การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

การศึกษาสัณฐานวิทยา (Morphology) ของตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยตัวอย่างจะทำการเคลือบด้วยทองด้วยวิธี Sputtering ก่อนที่จะทำการวัด เพื่อให้พื้นผิวของตัวอย่างมีการนำไฟฟ้าเมื่อทำการวัดจะทำให้พื้นผิวมีความคมชัดในการตรวจวัด ซึ่งเงื่อนไขที่ทำการวัดแสดงใน ตารางที่ 3.6

ตารางที่ 3.6 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วย SEM

Scanning electron microscope	FEI Strata 235DB dual-beam FIB/SEM
Magnification	1000X, 3000X and 5000X
Microchemical analysis	Element mapping and energy dispersive X-ray spectrometry (EDS)



รูปที่ 3.41 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

3.6.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)

การศึกษาหมู่ฟังก์ชัน (Functional group) บนพื้นผิวของตัวอย่าง โดยในการวัดจะมีการเตรียมตัวอย่างตามขั้นตอนดังนี้

- (1) นำผงของตัวอย่างบดผสมกับผง Potassium bromide (KBr)

(2) นำผงที่ทำการผสมในข้อ (1) ไปอัดด้วยเครื่องไฮดรอลิก เป็นเวลา 5 นาที เพื่อขึ้นรูปให้เป็นแผ่น

ซึ่งเงื่อนไขในการวิเคราะห์ แสดงดังตารางที่ 3.7

ตารางที่ 3.7 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วย FTIR

FTIR Spectrometer	Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR Spectrometer
Measurement mode	Transmission
Wavenumber range	400–4000 cm^{-1}



รูปที่ 3.42 เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

3.6.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Brunauer–Emmett–Teller (BET)

การศึกษาพื้นที่ผิว (Surface area) และความเป็นรูพรุน (Porosity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนชีวมวล ด้วยการวัดการดูดซับ คายซับแก๊สไนโตรเจนของตัวอย่าง โดยในการวิเคราะห์จะใช้ตัวอย่างที่เป็นผง บรรจุลงในเซลล์แก้วที่มีลักษณะเป็นกระเปาะ แล้วทำการไล่ความชื้น (Degas) เพื่อกำจัดโมเลกุลของน้ำออกจากตัวอย่างก่อนทำการวิเคราะห์ ซึ่งเงื่อนไขที่ใช้ในการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 3.8

ตารางที่ 3.8 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วย BET

เครื่อง Brunauer–Emmett–Teller	Quantachrome NOVA 2000e
Sample weight	0.1000 g
Degas status	150°C , 3 hr
Analysis Point	Adsorption 40 point, Desorption 34 point และ BET 11 point
Carrier gas	N_2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



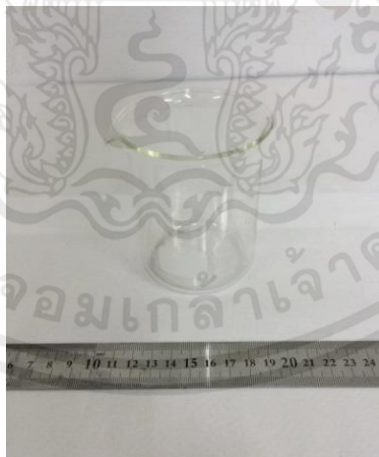
รูปที่ 3.43 เครื่องวัดการดูดซับไนโตรเจน

3.7 การทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับน้ำสีของวัสดุรูปุนจากอิวมิน

เมื่อทำการสังเคราะห์วัสดุรูปุนจากอิวมินที่ผ่านกระบวนการเผาด้วยเงื่อนไขต่างแล้ว จึงนำวัสดุรูปุนมาทดสอบความสามารถในการดูดซับน้ำสีเมทิลีนบลู (Methylene Blue) แล้วจึงทำการทดสอบดูดกลืนแสงของตัวอย่างน้ำที่ผ่านการดูดซับเพื่อวิเคราะห์ประสิทธิภาพการดูดซับของวัสดุรูปุนจากอิวมิน

3.7.1 อุปกรณ์

1. ปีกเกอร์แก้ว (Beaker)



รูปที่ 3.44 ปีกเกอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. น้ำปราศจากประจุ (De-ionized water)



รูปที่ 3.45 น้ำปราศจากประจุ

3. เครื่องกวนสารละลายพร้อมให้ความร้อน (Hot plate stirrer)



รูปที่ 3.46 เครื่องให้ความร้อน

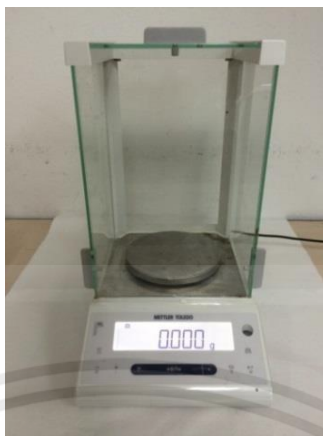
4. แท่งแม่เหล็กปั่นกวนสาร (Magnetic stirrer)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 3.47 แท่งแม่เหล็กปั่นกวนสาร

5. เครื่องชั่งสารเคมี (Balance meter)



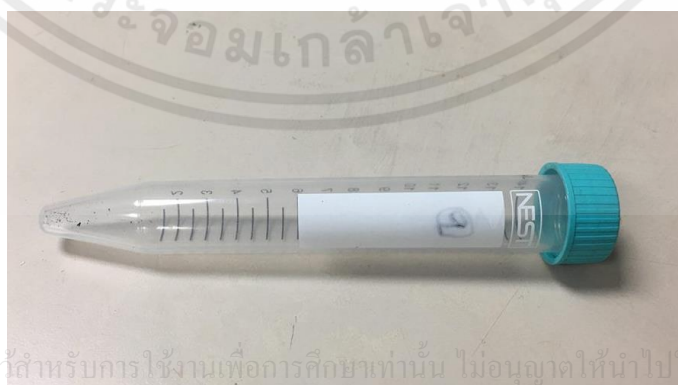
รูปที่ 3.48 เครื่องชั่งสาร

6. ช้อนตักสาร (Spatula)



รูปที่ 3.49 ช้อนตักสาร

7. หลอดสำหรับปั่นเหวี่ยงขนาดเล็ก (Centrifuge tube)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 3.50 หลอดสำหรับปั่นเหวี่ยง

8. กระดาษกรองสาร (Filter paper)



รูปที่ 3.51 กระดาษกรอง

3.7.2 วัสดุและสารเคมี

1. วัสดุรูปจากอิวมินที่ผ่านกระบวนการเผา



รูปที่ 3.52 วัสดุรูปจากอิวมิน

2. เมทิลีนบลู (Methylene Blue)



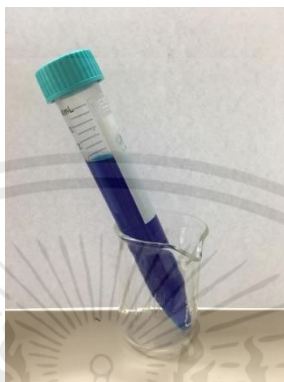
รูปที่ 3.53 เมทิลีนบลู

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.7.3 ขั้นตอนการทดลอง

1. เตรียมสารละลายซี้อย้อมเมทิลีนบลูความเข้มข้น 25 มิลลิกรัมต่อลิตร
2. ชั่งวัสดุคาร์บอนจากฮิวมิน 1 กรัม ใส่ในหลอดสำหรับปั่นเหวี่ยง
3. เติมสารละลายซี้อย้อมเมทิลีนบลูลงในหลอดสำหรับปั่นเหวี่ยงที่บรรจุวัสดุคาร์บอนจาก

ฮิวมิน



รูปที่ 3.54 น้ำสีเมทิลีนบลูก่อนทำการทดสอบ

4. ทำการปั่นเหวี่ยงด้วยความเร็วรอบ 3000 rpm เป็นเวลา 5 นาที



รูปที่ 3.55 น้ำสีเมทิลีนบลูหลังทำการทดสอบ

5. กรองผงวัสดุคาร์บอนจากฮิวมินออกจากสารละลายซี้อย้อมที่ถูกดูดซับแล้วด้วยกระดาษ

กรอง

6. นำสารละลายซี้อย้อมที่ถูกดูดซับแล้ววัดความสามารถในการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิค UV-

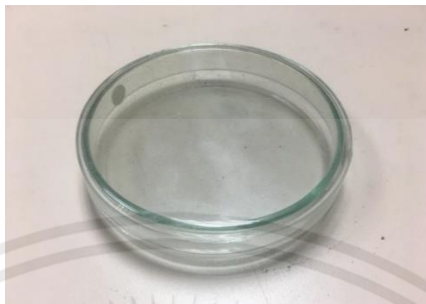
Vis Spectroscopy เพื่อวิเคราะห์ความสามารถในการดูดซับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารทสงาน... ไม่อนุญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.8 การประยุกต์ใช้สารประกอบชีวมิคในทางเกษตรกรรม

3.8.1 อุปกรณ์

1. จานเพาะเชื้อแบบมีฝาปิด (Petri dish)



รูปที่ 3.56 จานเพาะเชื้อ

2. ถาดหลุมสำหรับเพาะต้นกล้า



รูปที่ 3.57 ถาดหลุม

3. กระถางต้นไม้พลาสติกขนาด 17 นิ้ว



รูปที่ 3.58 กระถางพลาสติก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.8.2 วัสดุและสารเคมี

1. เมล็ดพันธุ์ข้าวไรซ์เบอร์รี่



รูปที่ 3.59 เมล็ดพันธุ์ข้าว

2. ดินสำหรับเพาะปลูก



รูปที่ 3.60 ดิน

3. กรดฮิวมิกหรือโพแทสเซียมฮิวเมตแบบผง (Humic acid)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น โดยอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 3.61 กรดฮิวมิก

3.8.3 ขั้นตอนการทดลอง

การปลูกข้าวไรซ์เบอร์รี่

1. นำเมล็ดพันธุ์ข้าวไรซ์เบอร์รี่แช่น้ำและปิดฝาเป็นเวลา 2 วัน
2. ทำการบ่มเพาะเมล็ดโดยการวางเมล็ดในจานเพาะเชื้อแล้วปิดฝาเป็นเวลา 3 วันหรือจนกว่ารากของเมล็ดจะงอกจนความยาว 3-5 เซนติเมตร



รูปที่ 3.62 เมล็ดข้าวที่ผ่านการบ่มจนรากงอก

3. นำดินอิฐมวลสำหรับเพาะปลูกใส่ลงในถาดหลุมเพาะกล้าจำนวน 5 ถาด แล้วทำการเจาะรูตรงกลางหลุม
4. นำเมล็ดข้าวที่มีรากงอกใส่ลงในหลุมจำนวนหลุมละ 1-2 เมล็ด แล้วทำการกลบหลุมดิน
5. เมื่อต้นกล้าออกจากดินยาวเกิน 10 เซนติเมตรจึงทำการย้ายต้นกล้าลงกระถางเพาะนำดินใส่ในกระถางแล้วจึงนำต้นกล้าลงกระถาง กระถางละ 5 ต้น จำนวน 12 กระถาง



รูปที่ 3.63 นำต้นกล้าที่มีขนาดมากกว่า 10 เซนติเมตรปลูกลงกระถางใหญ่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการใช้งานเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ในประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การทดสอบการใช้กรดฮิวมิกหรือโพแทสเซียมฮิวเมตเป็นตัวเติมในดิน

1. เมื่อต้นข้าวมีอายุ 30 วันนับจากวันที่เพาะเมล็ดลงถาดหลุม จึงทำการเก็บตัวอย่างต้นข้าว
2. ล้างดินและสิ่งสกปรกออกจากรากและลำต้นของต้นข้าวให้สะอาด
3. ทำการวัดน้ำหนักและความยาวของราก ลำต้น และใบ ของต้นข้าว แล้วจดบันทึก
4. เมื่อต้นข้าวมีอายุ 30 วัน จึงทำการใส่สารละลายโพแทสเซียมฮิวเมตลงในดินของต้นข้าว
เงื่อนไขละ 3 กระถาง โดยมีเงื่อนไขต่อไปนี้
 - (1) ไม่ทำการเติมสารโพแทสเซียมฮิวเมต (none)
 - (2) เติมสารโพแทสเซียมฮิวเมตความเข้มข้น 400 มิลลิกรัมต่อลิตร (HA)
 - (3) เติมสารโพแทสเซียมฮิวเมตความเข้มข้น 800 มิลลิกรัมต่อลิตร (HA)
 - (4) เติมสารโพแทสเซียมฮิวเมตความเข้มข้น 1200 มิลลิกรัมต่อลิตร (HA)
5. ทำการเติมสารโพแทสเซียมฮิวเมตตามเงื่อนไขที่กำหนดข้างต้นลงในกระถางต้นข้าวทุก 7 วัน
6. ทำการเก็บตัวอย่างต้นข้าวทุก 14 วัน แล้วทำการชั่งน้ำหนักวัดความยาวของราก ลำต้น และใบ และทำการจดบันทึกค่าเพื่อทำการเปรียบเทียบการเจริญเติบโตของต้นข้าวภายใต้เงื่อนไขต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

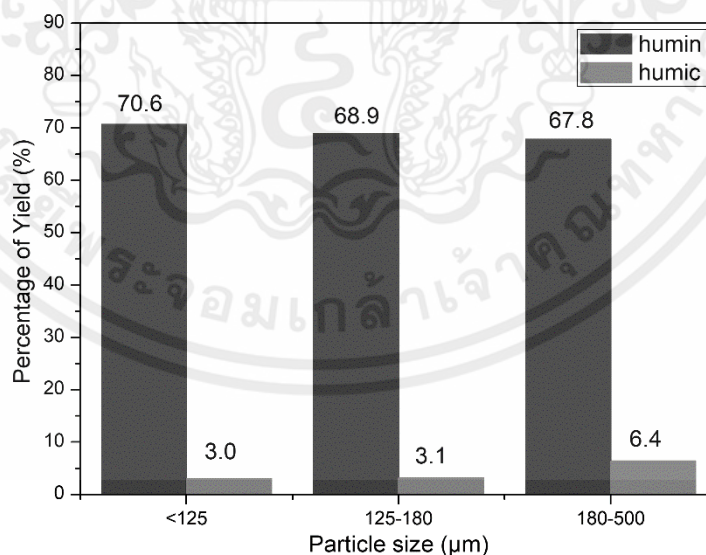
ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1 การศึกษาการแยกสารประกอบฮิวมิกจากดินปนถ่านหินโดยใช้น้ำปราศจากประจุเป็นตัวทำละลาย

ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาการแยกสารประกอบฮิวมิกจากดินปนถ่านหินด้วยกระบวนการแยกด้วยกรดและเบส (Acid-base treatment) ร่วมกับกระบวนการปั่นเหวี่ยงความเร็วสูง (Centrifugation) เพื่อทำการแยกสารประกอบฮิวมิกตามคุณสมบัติการละลายของสารดังที่กล่าวมาในบทก่อนหน้า โดยจากผลการทดลองพบว่าสารประกอบฮิวมิกที่สามารถแยกได้จากดินปนถ่านหินประกอบด้วย ฮิวมิน และกรดฮิวมิก กรดฮิวมิกจะอยู่ในรูปของอนุพันธ์ของเกลือโพแทสเซียมฮิวเมตตามชนิดของสารละลายเบสที่ใช้ ซึ่งปริมาณผลผลิตของฮิวมินที่ได้คิดเป็นร้อยละ 80 และปริมาณผลผลิตของโพแทสเซียมฮิวเมตที่ได้เป็นร้อยละ 20 โดยในงานวิจัยได้ทำการศึกษาปัจจัยของ ขนาดอนุภาค อุณหภูมิ ความเข้มข้นของสารละลายต่าง และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อการแยกสารประกอบฮิวมิกจากดินปนถ่านหิน ซึ่งมีผลการทดลองดังต่อไปนี้

4.1.1 อิทธิพลของขนาดอนุภาคของดินปนถ่านหิน

4.1.1.1 ผลการวิเคราะห์ปริมาณผลผลิต (Solid yield)



รูปที่ 4.1 ค่าร้อยละผลผลิตของฮิวมินและกรดฮิวมิกที่ผ่านการแยกจากดินปนถ่านหิน ภายใต้เงื่อนไขขนาดอนุภาคที่แตกต่างกันที่ น้อยกว่า 125, 125-180 และ 180-500 ไมโครเมตร โดยทำการแยกด้วยเงื่อนไขความเข้มข้นของสารละลายต่างที่ 0.1 โมลาร์เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ณ อุณหภูมิห้อง

จากรูปที่ 4.1 แสดงร้อยละผลผลิตของสารประกอบฮิวมิกที่ผ่านการแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขขนาดอนุภาคของดินปนถ่านหินที่ต่างกัน จากวิจัยพบว่าผลิตภัณฑ์ของสารประกอบฮิวมิกที่ได้จากการแยกดินปนถ่านหินประกอบด้วยกัน 2 ชนิดคือ ฮิวมิน และโพลีแซคไคฮิวเมต ซึ่งผลผลิตหลักที่แยกออกมาได้มากที่สุดคือฮิวมินซึ่งเป็นองค์ประกอบของดินที่ยังไม่ผ่านกระบวนการฮิวมิฟิเคชัน (Humification) หรือกระบวนการย่อยให้เกิดสารฮิวมิคินันเอง [60] โดยร้อยละผลผลิตของฮิวมินที่คิดเป็น 70 % ในส่วนของกรดฮิวมิคหรือโพลีแซคไคฮิวเมตซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของสารประกอบฮิวมิคสามารถแยกออกมาได้จากดินปนถ่านหินคิดเป็นปริมาณ 20 % ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณของสารประกอบฮิวมิคที่เกิดขึ้นในดินปนถ่านหินนั้นต้องอาศัยระยะเวลาในการทับถมและย่อยสลายเป็นเวลานาน [61] แต่เนื่องด้วยสารตั้งต้นดินปนถ่านหินในงานวิจัยนี้ได้มาจากเหมืองแร่ลิกไนต์ที่มีอายุการทำเหมืองเพียงแค่ 5 ปี จึงทำให้ยังเกิดกระบวนการ Humification ของดินปนถ่านหินในปริมาณน้อยนั่นเอง

จากผลการศึกษาปัจจัยของอนุภาคของดินปนถ่านหินที่มีต่อการแยกสารประกอบฮิวมิคพบว่าเมื่อขนาดอนุภาคของดินปนถ่านหินเพิ่มมากขึ้น ทำให้สามารถแยกโพลีแซคไคฮิวเมตออกมาได้มากขึ้น โดยเมื่อใช้ขนาดอนุภาคของดินปนถ่านหินระหว่าง 180-500 ไมโครเมตรจะให้ปริมาณผลผลิตของโพลีแซคไคฮิวเมตออกมามากที่สุด เนื่องจากคุณสมบัติความแข็งของสารประกอบในดินปนถ่านหินซึ่งประกอบด้วยดินและแร่ลิกไนต์ โดยแร่ลิกไนต์มีความแข็งมากจึงทำให้เมื่อทำการบดละเอียดจึงมีขนาดอนุภาคใหญ่ ดังนั้นในดินปนถ่านหินที่มีขนาดอนุภาคมากจึงประกอบไปด้วยปริมาณของแร่ลิกไนต์และดินที่ผ่านกระบวนการย่อยแล้วมากกว่าในดินปนถ่านหินที่มีขนาดเล็กกว่าจึงทำให้สามารถแยกโพลีแซคไคฮิวเมตออกมาในปริมาณที่มากกว่านั่นเอง

4.1.1.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของสารฮิวมิค (Structural Characterization)

การวิเคราะห์องค์ประกอบและโครงสร้างของสารประกอบฮิวมิคถูกนำมาใช้เพื่อบ่งชี้โครงสร้างและความบริสุทธิ์ของสารประกอบฮิวมิคที่สามารถแยกออกมาได้ โดยสารประกอบฮิวมิคจะถูกวิเคราะห์ค่าความเป็นโครงสร้างอะโรมาติก ค่าปริมาณออกซิเจน และปริมาณหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิกในโครงสร้างด้วยเทคนิค CHNO, FTIR และ UV-Vis ซึ่งมีผลวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

เนื่องจากสารประกอบฮิวมิคเป็นสารประกอบจำพวก Non- stoichiometric จึงถูกศึกษาองค์ประกอบและโครงสร้างออกมาในรูปของผลเฉลยสัดส่วนของธาตุภายในองค์ประกอบ [62] ตารางที่ 4.1 ได้แสดงร้อยละองค์ประกอบทางเคมีของธาตุ ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และออกซิเจนของกรดฮิวมิคที่ผ่านการแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขขนาดอนุภาคที่แตกต่างกัน จากตารางพบว่าปริมาณร้อยละของธาตุคาร์บอนของโพลีแซคไคฮิวเมตมีค่ามากขึ้นเมื่อมีการใช้ขนาดอนุภาคของดินปนถ่านหินที่มากขึ้น แต่ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงของปริมาณร้อยละไฮโดรเจนและไนโตรเจนเมื่อใช้ขนาดอนุภาคของดินปนถ่านหินที่แตกต่างกัน นอกจากปริมาณร้อยละองค์ประกอบทางเคมีของธาตุแล้วได้

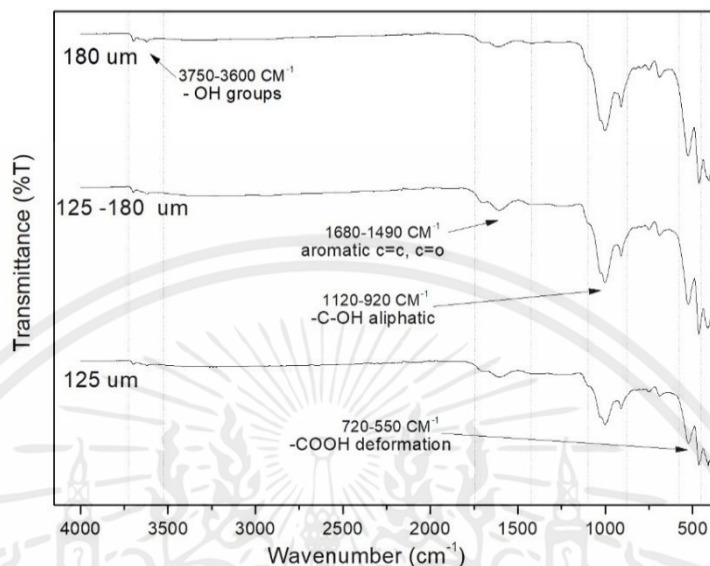
ทำการวิเคราะห์ค่าสัดส่วนอะตอมขององค์ประกอบทางเคมีของโพแทสเซียมฮิวเมตในรูปแบบของ H/C, N/C และ O/C ดังแสดงในตารางที่ 4.1 ซึ่งค่าสัดส่วนอะตอม H/C สามารถใช้บ่งบอกโครงสร้างหลักของกรดฮิวมิกได้ เมื่อค่าสัดส่วนของอะตอม H/C มีค่ามากขึ้นแสดงได้ถึงปริมาณโครงสร้างแบบสายโซ่คาร์บอนมาก (Aliphatic) ในทางตรงกันข้ามเมื่อค่าสัดส่วนอะตอม H/C มีค่าลดลงแสดงได้ถึงโครงสร้างของกรดฮิวมิกที่มีปริมาณโครงสร้างแบบวงอะโรมาติก (Aromatic carbon) มากขึ้นนั่นเอง [63] นอกจากนี้ค่าสัดส่วนอะตอม H/C ยังบ่งบอกถึงปริมาณพันธะระหว่าง H และ C ในโครงสร้างของหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิกและคาร์บอนิก (Carboxylic and carbonyl group) ในส่วนของค่าสัดส่วน O/C เป็นค่าสัดส่วนอะตอมที่สามารถใช้บ่งชี้ปริมาณโครงสร้างออกซิเจนในโครงสร้างของสารประกอบฮิวมิกได้ โดยเมื่อค่า O/C มีค่ามากขึ้นแสดงได้ว่ามีปริมาณออกซิเจนในโครงสร้างของสารประกอบฮิวมิกมากขึ้น [64] จากผลการวิเคราะห์ค่าสัดส่วนอะตอมของกรดฮิวมิกในตารางที่ 4.1 พบว่าเมื่อทำการแยกสารประกอบฮิวมิกด้วยเงื่อนไขอนุภาคที่มากขึ้น ค่า H/C ของโพแทสเซียมฮิวเมตมีค่าลดลง แสดงให้เห็นมาเมื่อใช้ขนาดอนุภาคในช่วง 180-500 ไมโครเมตรส่งผลให้โครงสร้างของโพแทสเซียมฮิวเมตที่มีปริมาณสัดส่วนโครงสร้าง aromatic ที่มากขึ้นมีความเป็นโครงสร้าง aliphatic ที่ลดลง และเมื่อทำการวิเคราะห์ค่าสัดส่วน O/C พบว่าเมื่อใช้ขนาดอนุภาคของดินปนถ่านหินที่มากขึ้นส่งผลให้ค่า O/C ลดลงแสดงได้ถึงว่า โพแทสเซียมฮิวเมตที่ใช้ขนาดอนุภาคระหว่าง 180-500 ไมโครเมตรมีปริมาณออกซิเจนในโครงสร้างลดลงเมื่อเทียบกับการใช้ดินปนถ่านหินที่ขนาดอนุภาคเล็กนั่นเอง

ตารางที่ 4.1 ร้อยละองค์ประกอบทางเคมีของธาตุ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และออกซิเจนของกรดฮิวมิกที่ผ่านการแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขอนุภาคที่แตกต่างกัน และค่าสัดส่วนอะตอมขององค์ประกอบทางเคมีของกรดฮิวมิก

Particle size	%C	%H	%N	%O+S	H/C	N/C	O/C
<125	22.21	2.38	0.99	74.41	1.29	0.04	2.51
125-180	25.29	2.18	1.14	71.40	1.03	0.04	2.12
180-500	31.78	2.99	1.35	63.88	1.13	0.04	1.51

นอกจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CHNO ที่สามารถใช้บ่งชี้โครงสร้างของสารประกอบฮิวมิกได้แล้ว การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR สามารถใช้วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและโครงสร้างของสารประกอบฮิวมิกได้ด้วย โดยเมื่อนำโพแทสเซียมฮิวเมตที่ผ่านการแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขอนุภาคที่แตกต่างกันวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR ในช่วง $400-4000\text{ cm}^{-1}$ พบว่าโพแทสเซียมฮิวเมตแสดงพีคที่ใกล้เคียงกันในช่วง พีคที่ $3400-3300\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นหมู่ -OH stretching ในหมู่ไฮดรอกซิลหรือคาร์

บอนิล, พีคที่ $1680-1490\text{ cm}^{-1}$ เป็นหมู่ aromatic $-C=C-$, $-C=O-$ stretching เป็น aromatic ring ของลิกนิน, พีคที่ $1120-920\text{ cm}^{-1}$ เป็นหมู่ $C-OH$ stretching -ของสายโซ่แอลกอฮอล์ และ พีคที่ $720-550\text{ cm}^{-1}$ เป็น deformation ของหมู่ $-COOH$ [58] ดังแสดงในรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 กราฟ FTIR ของกรดฮิวมิกที่การแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขขนาดอนุภาคที่ต่างกััน

โดยเมื่อนำพีคที่ปรากฏบนกราฟ FTIR มาวิเคราะห์ค่าพื้นที่ใต้กราฟดังแสดงในตารางที่ 4.2 พบว่าเมื่อทำการแยกโพแทสเซียมฮิวเมตจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขขนาดอนุภาคที่ต่างกััน มีผลต่อโครงสร้างและปริมาณหมู่ฟังก์ชันในโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โดยเมื่อมีการใช้ขนาดอนุภาคที่มากขึ้นส่งผลให้ค่าความเป็นอะโรมาติก $C=C$ และ $C=O$ ในโครงสร้างของโพแทสเซียมฮิวเมตมีค่ามากขึ้น และมีค่ามากที่สุดในช่วงขนาดอนุภาค 180-500 ไมโครเมตร ในขณะที่ค่าพื้นที่ใต้กราฟของพีคหมู่ฟังก์ชันอื่น ๆ มีค่าใกล้เคียงกันเมื่อใช้ขนาดอนุภาคของดินปนถ่านหินที่ต่างกััน

ตารางที่ 4.2 ค่าพื้นที่ใต้กราฟของกราฟ FTIR ของกรดฮิวมิกที่การแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขขนาดอนุภาคที่ต่างกััน

Peak	Particle size (μm)		
	125	125-180	180-500
-COOH deform [$610-720\text{ cm}^{-1}$]	0.47	0.47	0.48
-C-OH aliphatic [$920-1120\text{ cm}^{-1}$]	4.54	4.72	4.74
$C=O, C=C$ [$1490-1680\text{ cm}^{-1}$]	0.71	0.71	0.74
H bond in O-H and N-H stretch [$3600-3750\text{ cm}^{-1}$]	0.26	0.25	0.21

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับกรใช้ส่วนตัวเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีข้อตกลงเบื้องต้นที่ต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การวิเคราะห์ด้วย UV-Vis ถูกนำมาใช้เพื่อยืนยันผลวิเคราะห์องค์ประกอบและโครงสร้างของสารประกอบฮิวมิก โดยโพแทสเซียมฮิวเมตได้ถูกวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 280, 360, 465 และ 665 นาโนเมตร และทำการคำนวณให้อยู่ในรูปของอัตราส่วนการดูดกลืน E2/E3 และ E4/E6 ตามลำดับ โดยค่าอัตราส่วนการดูดกลืนสามารถใช้บ่งชี้ ความเป็นอะโรมาติก น้ำหนักโมเลกุล และค่าความเป็นกรดของโครงสร้างของโพแทสเซียมฮิวเมตได้ [65] โดยเมื่อค่า E2/E3 และ E4/E6 มีค่าต่ำ (<5) แสดงได้ถึง การมีปริมาณของอะโรมาติกในโครงสร้างมาก มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และมีความเป็นกรดต่ำ ในทางตรงกันข้ามหากค่า E2/E3 และ E4/E6 มีค่าสูง (>5) แสดงได้ถึง การมีปริมาณของอะโรมาติกในโครงสร้างน้อย มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และมีความเป็นกรดสูง

ค่าอัตราส่วนการดูดกลืนแสงของกรดฮิวมิกการแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขขนาดอนุภาคที่แตกต่างกันแสดงดังตารางที่ 4.3 จากการวิเคราะห์พบว่าเมื่อทำการแยกโพแทสเซียมฮิวเมตจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขขนาดอนุภาคที่แตกต่างกันมีผลต่อความเป็นอะโรมาติก น้ำหนักโมเลกุล และค่าความเป็นกรดของโครงสร้างของโพแทสเซียมฮิวเมต เมื่อทำการแยกโพแทสเซียมฮิวเมตด้วยดินปนถ่านหินที่ขนาดอนุภาคมากขึ้น ค่าอัตราส่วนการดูดกลืนแสงมีค่าลดลงแสดงว่า เมื่อใช้ขนาดอนุภาคมากขึ้น ส่งผลให้มีปริมาณของอะโรมาติกในโครงสร้างมากขึ้น มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น และมีความเป็นกรดต่ำลงสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CHNO และ FTIR ที่ได้กล่าวมาข้างต้น

ตารางที่ 4.3 ค่าอัตราส่วนการดูดกลืนแสงของกรดฮิวมิกการแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขขนาดอนุภาคที่แตกต่างกัน ที่ความยาวคลื่น 280 และ 360 (E2/E3) และ 465 และ 665 (E4/E6) นาโนเมตร

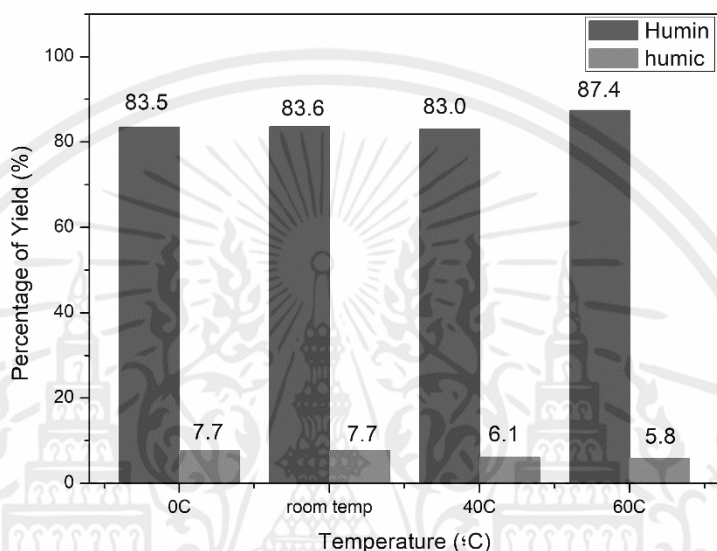
Parameters	Particle size (μm)		
	<125	125-180	180-500
E2/E3	2.2	2.13	1.97
E4/E6	7.7	7.77	7.33

จากผลการวิเคราะห์ปริมาณผลผลิตและการวิเคราะห์โครงสร้างของโพแทสเซียมฮิวเมตด้วยเทคนิค CHNO, FTIR และ UV-Vis ที่ได้กล่าวมาข้างต้นสามารถสรุปได้ว่าเมื่อใช้ดินปนถ่านหินที่มีขนาดอนุภาคมากขึ้นส่งผลให้มีปริมาณผลผลิตของโพแทสเซียมฮิวเมตมากขึ้น และส่งผลให้โพแทสเซียมฮิวเมตที่แยกออกมาได้มีโครงสร้างที่มีปริมาณอะโรมาติกที่มากขึ้น มีค่าความเป็นกรดในโครงสร้างที่ลดลงแต่ยังคงมีหมู่ฟังก์ชันที่จำเป็นอย่างหมู่คาร์บอกซิลิกและคาร์บอนิลปรากฏอยู่ โดย

การใช้ดินปนถ่านหินที่ขนาดอนุภาคระหว่าง 180-500 ไมโครเมตรเป็นเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดในการแยกโพแทสเซียมฮิวเมตจากดินปนถ่านหิน

4.1.2 อิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

4.1.2.1 ผลการวิเคราะห์ปริมาณผลผลิต (Solid yield)



รูปที่ 4.3 ค่าย่อยผลผลิตของฮิวมินและกรดฮิวมิกที่ผ่านการแยกจากดินปนถ่านหิน ภายใต้เงื่อนไขอุณหภูมิที่แตกต่างกันที่ 0-60 องศาเซลเซียส โดยทำการกระบวนการแยกด้วยเงื่อนไขขนาดอนุภาคที่ 180 – 500 ไมโครเมตร และความเข้มข้นของสารละลายต่างที่ 0.1 โมลาร์เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.3 แสดงค่าย่อยผลผลิตของฮิวมินและกรดฮิวมิกที่ผ่านการแยกจากดินปนถ่านหิน ภายใต้เงื่อนไขอุณหภูมิที่แตกต่างกันที่ พบว่าเมื่ออุณหภูมิขณะทำปฏิกิริยามีผลต่อปริมาณผลผลิตของโพแทสเซียมฮิวเมต โดยเมื่อมีการใช้อุณหภูมิเพิ่มขึ้นปริมาณโพแทสเซียมฮิวเมตที่แยกออกมาได้มีปริมาณลดลง เนื่องจากเมื่อมีการใช้อุณหภูมิสูงขึ้น (45-110°C) กรดฮิวมิกจะถูกทำลายพันธะและเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีเป็นอนุพันธ์ชนิดอื่น [66] ทำให้ไม่สามารถสร้างพันธะร่วมกับโพแทสเซียมได้ จึงทำให้ปริมาณโพแทสเซียมฮิวเมตที่ได้มีปริมาณลดลงนั่นเอง โดยเมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 0 ถึง อุณหภูมิห้องจะให้ปริมาณผลผลิตโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ออกมามากที่สุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.1.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของสารฮิวมิก (Structural Characterization)

จากตารางที่ 4.4 แสดงร้อยละองค์ประกอบทางเคมีของโพแทสเซียมฮิวเมตผ่านการแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขอุณหภูมิที่แตกต่างกัน พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามากขึ้นปริมาณคาร์บอนในโครงสร้างของโพแทสเซียมฮิวเมตมีค่าลดลง ในขณะที่ค่าร้อยละไฮโดรเจนและไนโตรเจนมีค่าใกล้เคียงกันเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ เมื่อทำการวิเคราะห์ค่าสัดส่วนอะตอมพบว่า ค่า H/C ของโพแทสเซียมฮิวเมตมีค่ามากขึ้นเมื่อมีการใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มากขึ้น แสดงได้ว่าการแยกโพแทสเซียมที่อุณหภูมิต่ำจะให้ผลผลิตที่มีปริมาณอะโรมาติกในโครงสร้างที่มากกว่าในอุณหภูมิสูง และพบว่าเมื่อใช้อุณหภูมิที่สูงขึ้นจะมีค่า O/C ที่มากขึ้นแสดงว่ามีปริมาณออกซิเจนในโครงสร้างที่มากขึ้นนั่นเอง

ตารางที่ 4.4 ร้อยละองค์ประกอบทางเคมีของธาตุ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และออกซิเจนของกรดฮิวมิกที่ผ่านการแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขอุณหภูมิที่แตกต่างกัน และค่าสัดส่วนอะตอมขององค์ประกอบทางเคมีของกรดฮิวมิก

Temperature(°C)	%C	%H	%N	%O+S	H/C	N/C	O/C
0	30.44	2.4	1.36	65.80	0.95	0.04	1.62
room temp	30.58	2.41	1.36	65.65	0.94	0.04	1.61
40	30.00	2.37	1.34	66.29	0.95	0.04	1.66
60	26.06	2.22	1.17	70.55	1.02	0.04	2.03

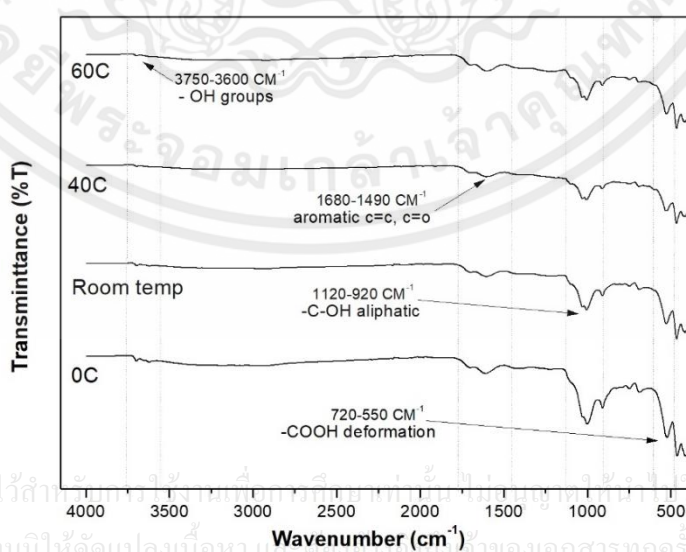
จากรูปที่ 4.4 แสดงกราฟ FTIR ของกรดฮิวมิกที่การแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขอุณหภูมิแตกต่างกัน พบว่าโพแทสเซียมฮิวเมตแสดงพีคที่ใกล้เคียงกันในช่วง พีคที่ $3400-3300\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นหมู่ -OH stretching ในหมู่ไฮดรอกซิลหรือคาร์บอนิล, พีคที่ $1680-1490\text{ cm}^{-1}$ เป็นหมู่ aromatic $-C=C-$, $-C=O-$ stretching เป็น aromatic ring ของลิกนิน, พีคที่ $1120-920\text{ cm}^{-1}$ เป็นหมู่ C-OH stretching -ของสสายโซ่แอลกอฮอล์ และ พีคที่ $720-550\text{ cm}^{-1}$ เป็น deformation ของหมู่ -COOH

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.5 ค่าพื้นที่ใต้กราฟของกราฟ FTIR ของกรดฮิวมิกที่การแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขอุณหภูมิที่แตกต่างกัน

Peak	Temperature (°C)			
	0	RT	40	60
-COOH deform [610-720 cm ⁻¹]	0.45	0.22	0.13	0.06
-C-OH aliphatic [920-1120 cm ⁻¹]	2.21	2.89	2.68	1.86
C=O, C=C [1490-1680 cm ⁻¹]	0.75	0.56	0.49	0.51
H bond in O-H and N-H stretch [3600-3750 cm ⁻¹]	0.26	0.22	0.1	0.1

โดยเมื่อนำพิกที่ปรากฏบนกราฟ FTIR มาวิเคราะห์หาค่าพื้นที่ใต้กราฟดังแสดงในตารางที่ 4.5 พบว่าเมื่อทำการแยกโพแทสเซียมฮิวเมตจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขอุณหภูมิที่แตกต่างกัน มีผลต่อโครงสร้างและปริมาณหมู่ฟังก์ชันในโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โดยเมื่อมีการใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มากขึ้นส่งผลให้ค่าความเป็นอะโรมาติก C=C และ C=O ในโครงสร้างของโพแทสเซียมฮิวเมตมีค่ามากลดลง โดยค่าความเป็นอะโรมาติกมีค่ามากที่สุดเมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 0 องศาเซลเซียส นอกจากนี้พบว่าเมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มากขึ้นปริมาณหมู่ฟังก์ชัน หมู่ C-OH stretching - ของสายโซ่แอลกอฮอล์ และ deformation ของหมู่ -COOH มีค่าลดลง เนื่องจากโครงสร้างของโพแทสเซียมฮิวเมตที่ผ่านการแยกที่อุณหภูมิสูงจะถูกทำลายโครงสร้างและพันธะลงจึงมีปริมาณพันธะต่างๆในหมู่ฟังก์ชันลดลงตามไปด้วยนั่นเอง



รูปที่ 4.4 กราฟ FTIR ของกรดฮิวมิกที่การแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขอุณหภูมิแตกต่างกัน

จากตารางที่ 4.6 แสดงค่าอัตราส่วนการดูดกลืนแสงของกรดฮิวมิคการแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขอุณหภูมิที่แตกต่างกัน พบว่าเมื่อทำการแยกโพแทสเซียมฮิวเมตจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขอุณหภูมิที่แตกต่างกันมีผลต่อความเป็นอะโรมาติก น้ำหนักโมเลกุล และค่าความเป็นกรดของโครงสร้างของโพแทสเซียมฮิวเมต โดยเมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่สูงขึ้นส่งผลให้ค่าอัตราส่วน E2/E3 และ E4/E6 มีค่าสูงขึ้นด้วย แสดงได้ว่า มีปริมาณของอะโรมาติกในโครงสร้างมากลดลง มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลง และมีความเป็นกรดสูงขึ้นสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CHNO และ FTIR ที่ได้กล่าวมาข้างต้น

ตารางที่ 4.6 ค่าอัตราส่วนการดูดกลืนแสงของกรดฮิวมิคการแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขอุณหภูมิที่แตกต่างกัน ที่ความยาวคลื่น 280 และ 360 (E2/E3) และ 465 และ 665 (E4/E6) นาโนเมตร

Parameters	Temperature (°C)			
	0	Room temp	40	60
E2/E3	1.47	1.97	2.07	2.1
E4/E6	5.04	5.04	6.59	7.73

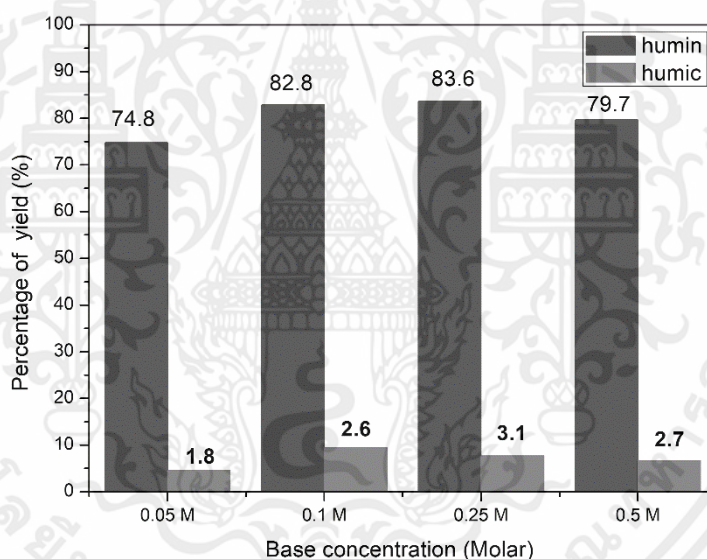
จากผลการวิเคราะห์ปริมาณผลผลิตและการวิเคราะห์โครงสร้างของโพแทสเซียมฮิวเมตด้วยเทคนิค CHNO, FTIR และ UV-Vis ที่ได้กล่าวมาข้างต้นสามารถสรุปได้ว่าเมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มากขึ้นทำให้พันธะและโครงสร้างของกรดฮิวมิคถูกทำลายและไม่สามารถฟอร์มให้อยู่ในรูปของโพแทสเซียมฮิวเมตได้ จึงมีปริมาณผลผลิตของโพแทสเซียมฮิวเมตที่ลดลงเมื่อมีการใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่สูงขึ้น และเมื่อทำการวิเคราะห์องค์ประกอบและโครงสร้างของโพแทสเซียมฮิวเมตพบว่าเมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่สูงขึ้นจะส่งผลให้มีโครงสร้างที่มีปริมาณอะโรมาติกที่มากขึ้น มีค่าความเป็นกรดในโครงสร้างที่ลดลง และหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิกถูกทำลายเมื่อใช้อุณหภูมิสูงถึง 60 องศาเซลเซียส การใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่ำที่ 0 องศาเซลเซียสจะให้มีปริมาณผลผลิตโพแทสเซียมฮิวเมตมาก และมีปริมาณอะโรมาติกในโครงสร้างมากที่สุด แต่มีค่าใกล้เคียงกับการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องซึ่งถือเป็นความแตกต่างเพียงเล็กน้อย ดังนั้นเมื่อคำนึงถึงต้นทุนและพลังงานที่ใช้ การแยกสารประกอบฮิวมิคจากดินปนถ่านหินภายใต้อุณหภูมิห้องจึงเป็นเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.3 อิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลายต่างที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

4.1.3.1 ผลการวิเคราะห์ปริมาณผลผลิต (Solid yield)

จากรูปที่ 4.5 แสดงค่าร้อยละผลผลิตของฮิวมินและกรดฮิวมิกที่ผ่านการแยกจากดินปนถ่านหิน ภายใต้เงื่อนไขความเข้มข้นของสารละลายที่แตกต่างกัน พบว่าเมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลายต่างสูงขึ้นตั้งแต่ช่วง 0.05 – 0.1 โมลาร์ ปริมาณโพแทสเซียมฮิวเมตที่แยกออกมาได้มีปริมาณมากขึ้น แต่เมื่อเพื่อความเข้มข้นของสารละลายต่างมากขึ้นอีกในช่วง 0.1-0.5 โมลาร์ พบว่าปริมาณโพแทสเซียมฮิวเมตที่แยกออกมาได้มีปริมาณลดลง เนื่องจากเมื่อมีการใช้ความเข้มข้นของสารละลายต่างมาก ทำให้มีโมเลกุลของโพแทสเซียมมากจึงเกิดการสร้างพันธะระหว่างโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ออกมาในรูปของอนุพันธ์ Halide salt หรือโพแทสเซียมคลอไรด์แทนที่โมเลกุลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์จะเกิดพันธะกับกรดฮิวมิกเพื่อฟอร์มเป็นโพแทสเซียมฮิวเมต[5] ส่งผลให้ปริมาณโพแทสเซียมฮิวเมตที่ได้ลดลงนั่นเอง



รูปที่ 4.5 ค่าร้อยละผลผลิตของฮิวมินและกรดฮิวมิกที่ผ่านการแยกจากดินปนถ่านหิน ภายใต้เงื่อนไขความเข้มข้นของสารละลายต่างที่แตกต่างกันที่ 0.05-0.5 โมลาร์ โดยทำกระบวนการแยกด้วยเงื่อนไขขนาดอนุภาคที่ 180 – 500 ไมโครเมตร และ ณ อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 ชั่วโมง

4.1.3.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของสารฮิวมิก (Structural Characterization)

จากตารางที่ 4.5 แสดงค่าร้อยละองค์ประกอบทางเคมีของธาตุ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และออกซิเจนของกรดฮิวมิกที่ผ่านการแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขความเข้มข้นของสารละลายต่างที่แตกต่างกัน พบว่าเมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลายต่างสูงขึ้นตั้งแต่ช่วง 0.05 – 0.1 โมลาร์ ค่า

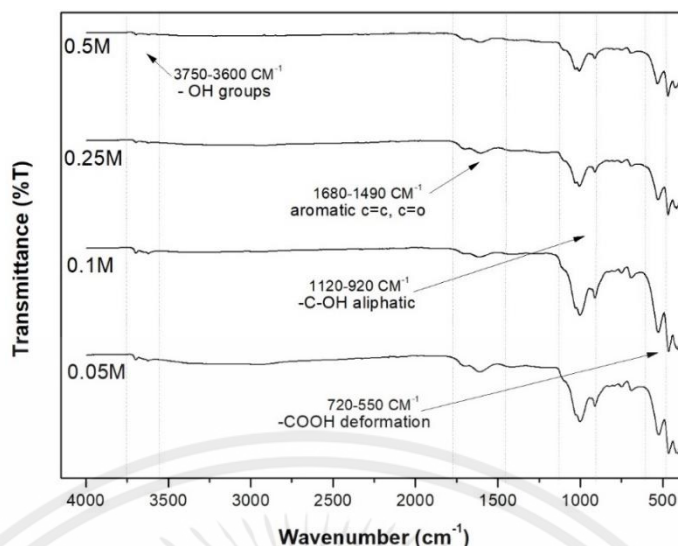
ร้อยละของคาร์บอนมีค่ามากขึ้น และเมื่อเพื่อความเข้มข้นของสารละลายต่างมากขึ้นอีกในช่วง 0.1-0.5 โมลาร์ พบว่าค่าร้อยละคาร์บอนมีค่าลดลง โดยค่าร้อยละคาร์บอนของโพแทสเซียมฮิวเมตมีค่ามากที่สุดเมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลายต่างที่ 0.1 โมลาร์ ในขณะที่เมื่อมีการใช้ความเข้มข้นของสารละลายต่างที่สูงขึ้นในช่วง 0.1-0.5 โมลาร์ ส่งผลให้ค่าร้อยละไฮโดรเจนและไนโตรเจนมีลดลงแต่เป็นการลดลงแบบไม่มีนัยยะสำคัญ และเมื่อทำการวิเคราะห์ค่าสัดส่วนอะตอมพบว่า ค่า H/C มีค่ามากที่สุดเมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลายต่างที่ 0.05 โมลาร์ และมีค่าใกล้เคียงกันเมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย แสดงได้ว่าถึงแม้ปริมาณผลผลิตโพแทสเซียมฮิวเมตที่ได้เมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายต่างจะลดลง แต่โพแทสเซียมฮิวเมตที่ได้มีปริมาณโครงสร้างอะโรมาติกที่มากกว่าการใช้ความเข้มข้นสารละลายต่างต่ำ

ตารางที่ 4.7 ร้อยละองค์ประกอบทางเคมีของธาตุ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และออกซิเจนของกรดฮิวมิกที่ผ่านการแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขความเข้มข้นของสารละลายต่างที่แตกต่างกัน และค่าสัดส่วนอะตอมขององค์ประกอบทางเคมีของกรดฮิวมิก

Base concentration	%C	%H	%N	%O+S	H/C	N/C	O/C
0.05M	10.28	1.83	0.56	87.33	2.13	0.05	6.37
0.1M	31.78	2.99	1.35	63.88	1.13	0.04	1.51
0.25M	26.06	2.22	1.17	70.55	1.02	0.04	2.03
0.5M	25.35	2.08	1.12	71.46	0.99	0.04	2.11

จากรูปที่ 4.6 แสดงกราฟ FTIR ของกรดฮิวมิกที่การแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขอุณหภูมิแตกต่างกัน พบว่าโพแทสเซียมฮิวเมตแสดงพีคที่ใกล้เคียงกันในช่วง พีคที่ $3400-3300\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นหมู่ -OH stretching ในหมู่ไฮดรอกซิลหรือคาร์บอนิล, พีคที่ $1680-1490\text{ cm}^{-1}$ เป็นหมู่ aromatic -C=C-, -C=O- stretching เป็น aromatic ring ของลิกนิน, พีคที่ $1120-920\text{ cm}^{-1}$ เป็นหมู่ C-OH stretching -ของสายโซ่แอลกอฮอล์ และ พีคที่ $720-550\text{ cm}^{-1}$ เป็น deformation ของหมู่ -COOH โดยจากกราฟจะเห็นได้ว่า พีคที่ $1680-1490\text{ cm}^{-1}$ -C=C-, -C=O- stretching เป็น aromatic ring ของลิกนิน และ พีคที่ $1120-920\text{ cm}^{-1}$ เป็นหมู่ C-OH stretching -ของสายโซ่แอลกอฮอล์มีความเข้มต่างกันเมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลายต่างที่ต่างกัน โดยพีคที่ $1680-1490\text{ cm}^{-1}$ และ $1120-920\text{ cm}^{-1}$ มีความเข้มสูงที่สุดเมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลายต่างที่ 0.1 M

เอกสารนี้เป็นเอกสารต้นฉบับที่จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการศึกษาวิจัยเท่านั้น ไม่สามารถนำออกจำหน่ายหรือทำซ้ำโดยไม่ได้รับอนุญาต



รูปที่ 4.6 กราฟ FTIR ของกรดฮิวมิกที่การแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขความเข้มข้นของสารละลายต่างแตกต่างกัน

เมื่อนำพีคที่ปรากฏบนกราฟ FTIR มาวิเคราะห์ค่าพื้นที่ใต้กราฟดังแสดงในตารางที่ 4.8 พบว่าเมื่อทำการแยกโพแทสเซียมฮิวเมตจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขความเข้มข้นของสารละลายต่างที่แตกต่างกันมีผลต่อโครงสร้างและปริมาณหมู่ฟังก์ชันในโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เมื่อใช้ความเข้มข้นสารละลายต่างมากขึ้นในช่วง 0.05-0.1 โมลาร์ ค่าปริมาณ -COOH deform , -C-OH aliphatic และ C=O, C=C มีปริมาณมากขึ้น แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายต่างขึ้นในช่วง 0.1-0.5 โมลาร์ ปริมาณ -COOH deform , -C-OH aliphatic และ C=O, C=C มีปริมาณลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลวิเคราะห์ปริมาณผลผลิตและผลวิเคราะห์ CHNO ดังที่กล่าวมาข้างต้น

ตารางที่ 4.8 ค่าพื้นที่ใต้กราฟของกราฟ FTIR ของกรดฮิวมิกที่การแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขความเข้มข้นของสารละลายต่างที่แตกต่างกัน

Peak	Base concentration (M)			
	0.05	0.1	0.25	0.5
-COOH deform [610-720 cm ⁻¹]	0.38	0.48	0.22	0.22
-C-OH aliphatic [920-1120 cm ⁻¹]	2.82	4.34	2.89	2.3
C=O, C=C [1490-1680 cm ⁻¹]	0.37	0.41	0.56	0.36
H bond in O-H and N-H stretch [3600-3750 cm ⁻¹]	0.15	0.21	0.22	0.05

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใด [3600-3750 cm⁻¹] ให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อวิเคราะห์ค่าอัตราส่วนการดูดกลืนแสงของกรดฮิวมิคการแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขความเข้มข้นของสารละลายต่างที่แตกต่างกัน พบว่าเมื่อความเข้มข้นสารละลายต่างมากขึ้น ค่า E2/E3 และ E4/E6 มีค่าเพิ่มมากขึ้นแต่เพิ่มมากขึ้นเพียงเล็กน้อย แต่มีค่าน้อยที่สุดเมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลายต่างที่ 0.05 โมลาร์

ตารางที่ 4.9 ค่าอัตราส่วนการดูดกลืนแสงของกรดฮิวมิคการแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขความเข้มข้นของสารละลายต่างที่แตกต่างกัน ที่ความยาวคลื่น 280 และ 360 (E2/E3) และ 465 และ 665 (E4/E6) นาโนเมตร

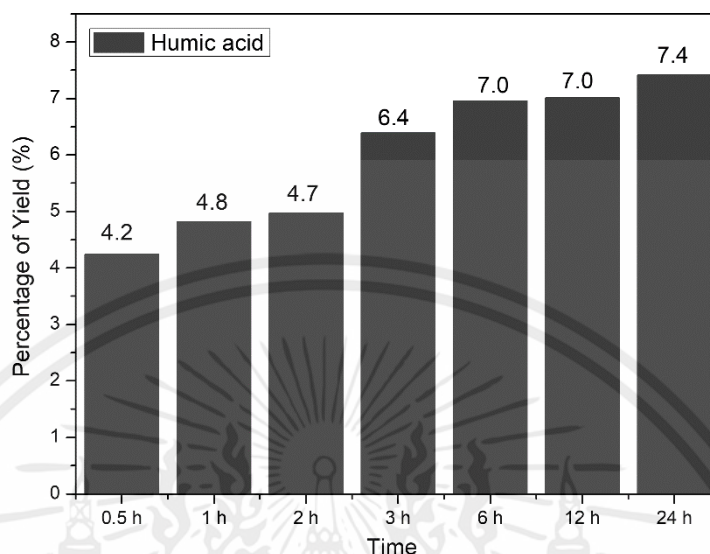
Parameters	Base concentration (Molar)			
	0.05	0.1	0.25	0.5
E2/E3	1.89	1.94	1.97	2.06
E4/E6	4.73	5.63	5.04	5.27

จากผลการวิเคราะห์ปริมาณผลผลิตและการวิเคราะห์โครงสร้างของโพแทสเซียมฮิวเมตด้วยเทคนิค CHNO, FTIR และ UV-Vis ที่ได้กล่าวมาข้างต้นสามารถสรุปได้ว่าความเข้มข้นของสารละลายต่างมีผลต่อปริมาณผลผลิตและโครงสร้างของโพแทสเซียมฮิวเมต โดยเมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลายมากขึ้นในช่วง 0.05-0.1 โมลาร์ ปริมาณโพแทสเซียมฮิวเมตที่แยกออกมาได้มีปริมาณมากขึ้น แต่มีปริมาณลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายต่างในช่วง 0.1-0.5 โมลาร์ ดังนั้นการใช้ความเข้มข้นของสารละลายต่างที่ 0.1 โมลาร์จึงเป็นเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดที่ใช้ในการแยกสารประกอบฮิวมิค ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์โครงสร้างของโพแทสเซียมฮิวเมตซึ่งพบว่า เมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลายที่ 0.1 โมลาร์จะให้ปริมาณความเป็นอะโรมาติกและค่าความเป็นกรด และปริมาณหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิกและคาร์บอนิลที่เหมาะสมที่สุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.4 อิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

4.1.4.1 ผลการวิเคราะห์ปริมาณผลผลิต (Solid yield)



รูปที่ 4.7 ค่าร้อยละผลผลิตของกรดฮิวมิกที่ผ่านการแยกจากดินปนถ่านหิน ภายใต้เงื่อนไขเวลาที่แตกต่างกันที่ 0.5-24 ชั่วโมง โดยทำกระบวนการแยกด้วยเงื่อนไขขนาดอนุภาคที่ 180 500 ไมโครเมตร และความเข้มข้นสารละลายต่างที่ 0.1 โมลาร์ ณ อุณหภูมิห้อง

จากรูปที่ 4.7 แสดงค่าร้อยละผลผลิตของโพแทสเซียมฮิวเมตที่ผ่านการแยกจากดินปนถ่านหิน ภายใต้เงื่อนไขเวลาที่แตกต่างกัน พบว่าเมื่อทำการเพิ่มเวลาการทำปฏิกิริยาในการแยกสารประกอบฮิวมิกมากขึ้น โพแทสเซียมฮิวเมตที่ได้มีปริมาณเพิ่มมากขึ้น แต่ทั้งนี้เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 3 – 24 ชั่วโมงพบว่าปริมาณของโพแทสเซียมฮิวเมตที่ได้มีค่ามากขึ้นและเข้าสู่สมดุล โดยปริมาณที่เพิ่มขึ้นนั้นเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา

4.1.4.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของสารฮิวมิก (Structural Characterization)

จากตารางที่ 4.10 แสดงร้อยละองค์ประกอบทางเคมีของธาตุ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และออกซิเจนของกรดฮิวมิกที่ผ่านการแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขเวลาในการทำปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน พบว่าเวลาในการทำปฏิกิริยาที่แตกต่างกันมีผลต่อค่าร้อยละคาร์บอนของโพแทสเซียมฮิวเมต โดยค่าร้อยละคาร์บอนของโพแทสเซียมฮิวเมตมีค่ามากที่สุดเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 3 ชั่วโมง และเมื่อดูที่ผลวิเคราะห์ร้อยละของไฮโดรเจนและไนโตรเจนพบว่าเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่มากขึ้นส่งผลให้มีร้อยละไฮโดรเจนและไนโตรเจนเพิ่มมากขึ้นด้วย และมีค่าใกล้เคียงกันเมื่อใช้เวลาทำปฏิกิริยาในช่วง 3-24 ชั่วโมง เมื่อทำการวิเคราะห์ค่าสัดส่วนอะตอมขององค์ประกอบทางเคมี

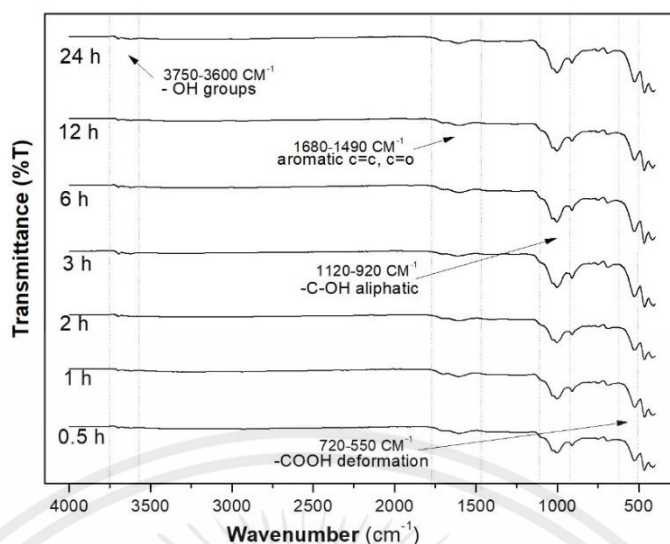
พบว่าค่า H/C มีค่ามากขึ้นเมื่อมีการใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่มากขึ้น แต่มีค่าใกล้เคียงกันใน ช่วงเวลา 3-24 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.10 ร้อยละองค์ประกอบทางเคมีของธาตุ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และออกซิเจน ของกรดฮิวมิกที่ผ่านการแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ แตกต่างกัน และค่าสัดส่วนอะตอมขององค์ประกอบทางเคมีของกรดฮิวมิก

Time (h)	%C	%H	%N	%O+S	H/C	N/C	O/C
0.5	27.07	2.39	1.31	69.23	1.06	0.04	1.92
1	26.73	2.30	1.28	69.68	1.03	0.04	1.96
2	24.19	2.15	1.20	72.46	1.07	0.04	2.25
3	31.78	2.99	1.35	63.88	1.13	0.04	1.51
6	26.42	2.74	1.05	69.79	1.24	0.03	1.98
12	25.93	2.73	1.15	70.19	1.26	0.04	2.03
24	21.67	2.49	0.98	74.85	1.38	0.04	2.59

จากรูปที่ 4.8 แสดงกราฟ FTIR ของกรดฮิวมิกที่การแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเวลาที่แตกต่างกัน พบว่าโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์แสดงพีคที่ใกล้เคียงกันในช่วง พีคที่ $3400-3300\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นหมู่ -OH stretching ในหมู่ไฮดรอกซิลหรือคาร์บอนิล, พีคที่ $1680-1490\text{ cm}^{-1}$ เป็นหมู่ aromatic -C=C- , -C=O- stretching เป็น aromatic ring ของลิกนิน, พีคที่ $1120-920\text{ cm}^{-1}$ เป็นหมู่ C-OH stretching -ของสายโซ่แอลกอฮอล์ และ พีคที่ $720-550\text{ cm}^{-1}$ เป็น deformation ของหมู่ -COOH โดยจากกราฟจะเห็นได้ว่าพีคที่ $1120-920\text{ cm}^{-1}$ เป็นหมู่ C-OH stretching ของสายโซ่ มีความเข้มมากขึ้น เมื่อมีการเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาในช่วง 3-24 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.8 กราฟ FTIR ของกรดฮิวมิกที่การแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขเวลาที่แตกต่างกัน

เมื่อนำพีคที่ปรากฏบนกราฟ FTIR มาวิเคราะห์ค่าพื้นที่ใต้กราฟดังแสดงในตารางที่ 4.11 พบว่าเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้นปริมาณของหมู่ฟังก์ชัน -COOH deform และ -C-OH aliphatic มีค่าเพิ่มมากขึ้น โดยเพิ่มสูงขึ้นเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 6 ชั่วโมง และเริ่มเข้าสู่สมดุลในช่วง 6-24 ชั่วโมง ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ค่าสัดส่วนอะตอม H/C ที่ได้กล่าวมาในข้างต้น ในขณะที่ค่าความเป็นอะโรมาติก C=O, C=C มีปริมาณใกล้เคียงกันเมื่อมีการใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ต่างกััน

ตารางที่ 4.11 ค่าพื้นที่ใต้กราฟของกราฟ FTIR ของกรดฮิวมิกที่การแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขเวลาที่แตกต่างกัน

Peak (cm ⁻¹)	Time (hour)							
	0.5	1	2	3	5	6	12	24
-COOH deform [610-720 cm ⁻¹]	0.32	0.33	0.32	0.38	0.32	0.43	0.44	0.46
-C-OH aliphatic [920-1120 cm ⁻¹]	3.21	3.6	3.4	3.34	3.7	4.79	4.11	4.64
C=O, C=C [1490-1680 cm ⁻¹]	0.6	0.62	0.53	0.68	0.63	0.7	0.65	0.56
H bond in O-H and N-H stretch [3600-3750 cm ⁻¹]	0.26	0.22	0.28	0.28	0.27	0.21	0.25	0.23

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.12 ค่าอัตราส่วนการดูดกลืนแสงของกรดฮิวมิกการแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขเวลาที่แตกต่างกัน ที่ความยาวคลื่น 280 และ 360 (E2/E3) และ 465 และ 665 (E4/E6) นาโนเมตร

Parameters	Time (hour)						
	0.5	1	2	3	6	12	24
E2/E3	1.96	1.90	1.86	1.84	1.97	2.01	2.05
E4/E6	5.18	5.07	4.9	4.63	4.88	6.88	7.33

จากตารางที่ 4.12 แสดงค่าอัตราส่วนการดูดกลืนแสงของกรดฮิวมิกการแยกจากดินปนถ่านหินด้วยเงื่อนไขเวลาที่แตกต่างกัน พบว่าเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นในช่วง 0.5-3 ชั่วโมง ค่า E2/E3 และ ค่า E4/E6 มีค่าลดลง แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้นในช่วง 3-24 ชั่วโมง พบว่าค่า E2/E3 และ ค่า E4/E6 มีค่าเพิ่มขึ้นและเข้าสู่สมดุล โดยค่า E2/E3 และ E4/E6 มีค่าต่ำที่สุดเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 3 ชั่วโมง แสดงได้ว่า มีปริมาณของอะโรมาติกในโครงสร้างมาก มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และมีความเป็นกรดต่ำ

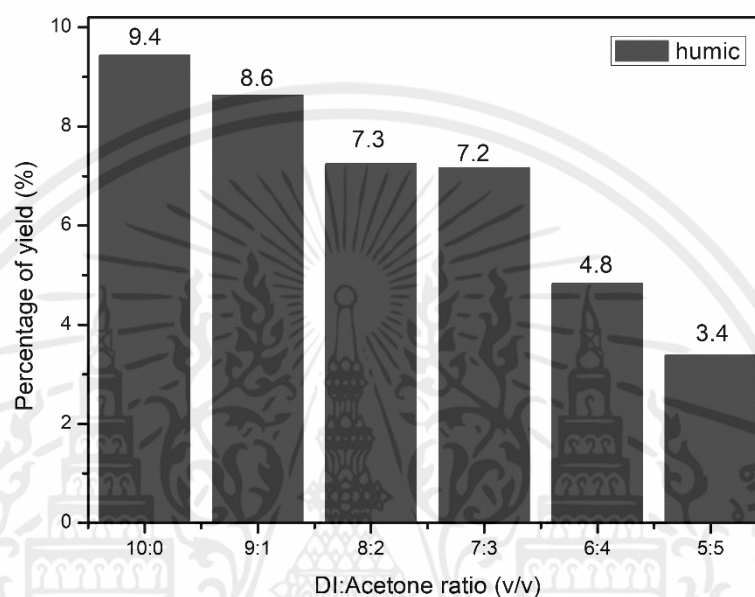
จากผลการวิเคราะห์ปริมาณผลผลิตและการวิเคราะห์โครงสร้างของโพแทสเซียมฮิวเมตด้วยเทคนิค CHNO, FTIR และ UV-Vis ที่ได้กล่าวมาข้างต้นสามารถสรุปได้ว่า เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามีผลต่อปริมาณผลผลิตโพแทสเซียมฮิวเมต โดยเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่มากขึ้นจะสามารถแยกโพแทสเซียมฮิวเมตได้มากขึ้น แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้นในช่วง 3-24 ชั่วโมงพบว่าปริมาณโพแทสเซียมฮิวเมตที่ได้เข้าสู่สมดุล ดังนั้นเมื่อคำนึงถึงต้นทุนและพลังงานการใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 3 ชั่วโมงจึงเป็นเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดในการแยกสารประกอบฮิวมิก และเมื่อทำการวิเคราะห์โครงสร้างก็พบว่าการใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 3 ชั่วโมงมีปริมาณอะโรมาติกในโครงสร้างมาก และมีปริมาณหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิกและคาร์บอนิลที่เหมาะสม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2 การศึกษาการแยกสารประกอบฮิวมิคจากดินปนถ่านหินโดยใช้น้ำปราศจากประจุและสารละลายอินทรีย์เป็นตัวทำละลาย

4.2.1 อะซิโตน (Acetone)

4.2.1.1 ผลการวิเคราะห์ปริมาณผลผลิต (Solid yield)



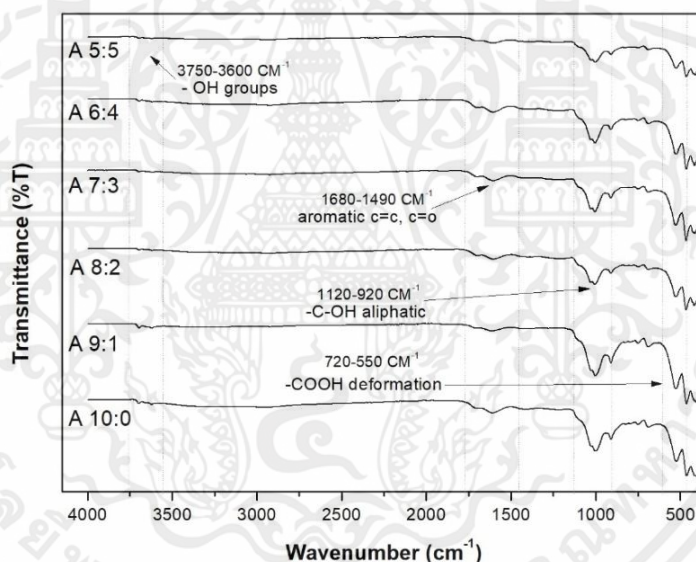
รูปที่ 4.9 ค่าร้อยละผลผลิตของกรดฮิวมิคที่ผ่านการแยกจากดินปนถ่านหิน โดยใช้อะซิโตนเป็นตัวทำละลายร่วมกับน้ำปราศจากประจุ โดยที่อัตราส่วนระหว่างน้ำปราศจากประจุและอะซิโตนแตกต่างกันที่ 10:0-5:5 ร้อยละโดยปริมาตร โดยทำการกระบวนการแยกด้วยเงื่อนไขขนาดอนุภาคที่ 180-500 ไมโครเมตร และความเข้มข้นสารละลายต่างๆที่ 0.1 โมลาร์ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ณ อุณหภูมิห้อง

จากรูปที่ 4.9 แสดงค่าร้อยละผลผลิตของโพแทสเซียมฮิวเมตที่ผ่านการแยกจากดินปนถ่านหิน โดยใช้อะซิโตนเป็นตัวทำละลายร่วมกับน้ำปราศจากประจุ โดยที่อัตราส่วนระหว่างน้ำปราศจากประจุและอะซิโตนแตกต่างกันที่ 10:0-5:5 ร้อยละโดยปริมาตร พบว่า เมื่อมีปริมาณอัตราส่วนของอะซิโตนมากขึ้น ปริมาณผลผลิตโพแทสเซียมฮิวเมตที่แยกได้มีปริมาณลดลง เนื่องจากคุณสมบัติการเป็นตัวทำละลายของอะซิโตน โดยเมื่อมีปริมาณอะซิโตนในตัวทำละลายในอัตราส่วนที่มากขึ้นทำให้สารออร์แกนิก (Organic matter) ในโครงสร้างของกรดฮิวมิคถูกละลายและถูกทำลายพันธะ [67] จึงส่งผลให้ไม่สามารถฟอร์มให้อยู่ในรูปของโพแทสเซียมฮิวเมตได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.1.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของสารอิมิด (Structural Characterization)

โดยเมื่อทำการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของโพแทสเซียมอิมิดที่ได้ด้วยเทคนิค FTIR ดังแสดงในรูปที่ 4.10 พบว่าโพแทสเซียมอิมิดแสดงพีคที่ใกล้เคียงกันในช่วง พีคที่ $3400-3300\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นหมู่ -OH stretching ในหมู่ไฮดรอกซิลหรือคาร์บอนิล, พีคที่ $1680-1490\text{ cm}^{-1}$ เป็นหมู่ aromatic $-C=C-$, $-C=O-$ stretching เป็น aromatic ring ของลิควิน, พีคที่ $1120-920\text{ cm}^{-1}$ เป็นหมู่ C-OH stretching -ของสายโซ่แอลกอฮอล์ และ พีคที่ $720-550\text{ cm}^{-1}$ เป็น deformation ของหมู่ $-COOH$ จากกราฟ FTIR พบว่าเมื่ออัตราส่วนปริมาณของอะซิโตนในตัวทำละลายมาก ความเข้มพีคในช่วงพีคที่ $1120-920\text{ cm}^{-1}$ และ $720-550\text{ cm}^{-1}$ แสดงได้ว่าเมื่อมีปริมาณอะซิโตนในตัวทำละลายมากขึ้นส่งผลให้สารออกฤทธิ์ภายในโครงสร้างของโพแทสเซียมถูกทำลายและมีปริมาณลดลง และเมื่อทำการเพิ่มอัตราส่วนปริมาณอะซิโตนตั้งแต่ A7:3 ถึง A5:5 พบว่าปริมาณความเป็นโครงสร้างอะโรมาติกภายในโครงสร้างของโพแทสเซียมอิมิดลดลงเช่นเดียวกัน



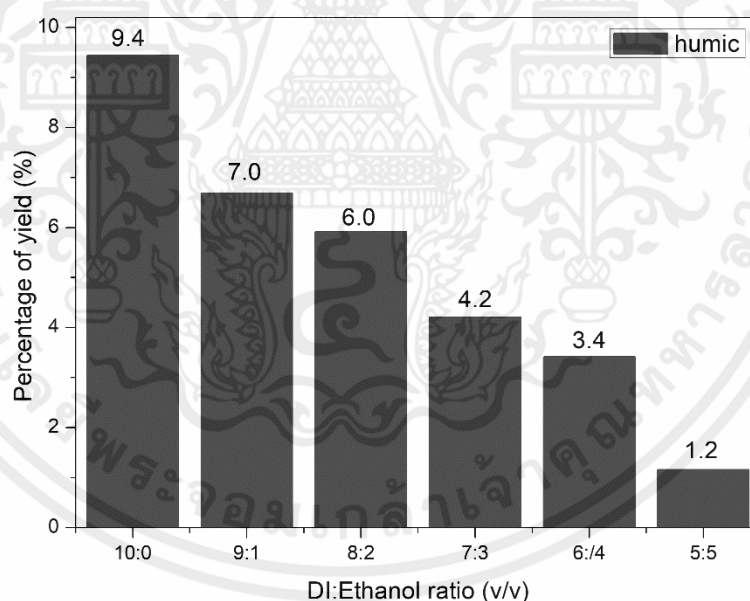
รูปที่ 4.10 กราฟ FTIR ของกรดอิมิดที่การแยกจากดินปนถ่านหิน โดยใช้อะซิโตนเป็นตัวทำละลายร่วมกับน้ำปราศจากประจุ โดยที่อัตราส่วนระหว่างน้ำปราศจากประจุและอะซิโตนแตกต่างกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

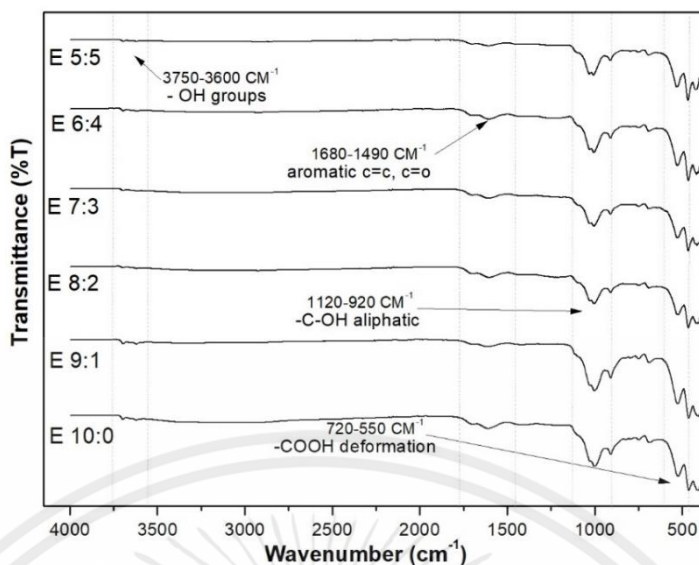
4.2.2 เอทานอล (Ethanol)

4.2.2.1 ผลการวิเคราะห์ปริมาณผลผลิต (Solid yield)

จากรูปที่ 4.11 แสดงค่าร้อยละผลผลิตของกรดฮิวมิกที่ผ่านการแยกจากดินปนถ่านหิน โดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายร่วมกับน้ำปราศจากประจุ โดยที่อัตราส่วนระหว่างน้ำปราศจากประจุและเอทานอลแตกต่างกันที่ 10:0–5:5 ร้อยละโดยปริมาตร พบว่าเมื่อมีปริมาณอัตราส่วนของเอทานอลมากขึ้น ปริมาณผลผลิตโพแทสเซียมฮิวเมตที่แยกได้มีปริมาณลดลง เนื่องจากคุณสมบัติเฉพาะตัวของเอทานอลที่เป็นตัวทำละลายที่มีค่าความมีขั้วของพันธะที่ต่ำกว่าน้ำ จึงทำให้มีความสามารถในการทำละลายในปฏิกิริยาของการแยกสารประกอบฮิวมิกได้ต่ำกว่าน้ำ โดยเมื่อทำการเติมเอทานอลลงไปในตัวทำละลายในปฏิกิริยาพบว่าปริมาณผลผลิตของโพแทสเซียมฮิวเมตลดลงถึง 40% และเมื่อเทียบกับปริมาณผลผลิตของโพแทสเซียมฮิวเมตที่ผ่านการแยกจากดินปนถ่านหิน โดยใช้อะซิโตนเป็นตัวทำละลายร่วมกับน้ำปราศจากประจุ พบว่าการใช้อะซิโตนเป็นตัวทำละลายร่วมกับน้ำสามารถแยกโพแทสเซียมฮิวเมตได้มากกว่าการใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายร่วม เนื่องจากอะซิโตนมีค่าความเป็นขั้วของพันธะมากกว่าเอทานอลนั่นเอง



รูปที่ 4.11 ค่าร้อยละผลผลิตของกรดฮิวมิกที่ผ่านการแยกจากดินปนถ่านหิน โดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายร่วมกับน้ำปราศจากประจุ โดยที่อัตราส่วนระหว่างน้ำปราศจากประจุและเอทานอลแตกต่างกันที่ 10:0–5:5 ร้อยละโดยปริมาตร โดยทำการบวกรวมการแยกด้วยเงื่อนไขขนาดอนุภาคที่ 180-500 ไมโครเมตร และความเข้มข้นสารละลายต่างที่ 0.1 โมลาร์ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ณ อุณหภูมิห้อง



รูปที่ 4.12 กราฟ FTIR ของกรดฮิวมิกที่การแยกจากดินปนถ่านหิน โดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายร่วมกับน้ำปราศจากประจุ โดยใช้อัตราส่วนระหว่างน้ำปราศจากประจุและเอทานอลแตกต่างกัน

4.2.2.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของสารฮิวมิก (Structural Characterization)

โดยเมื่อทำการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของโพแทสเซียมฮิวเมตที่ได้ด้วยเทคนิค FTIR ดังแสดงในรูปที่ 4.10 พบว่าโพแทสเซียมฮิวเมตแสดงพีคที่ใกล้เคียงกันในช่วง พีคที่ $3400-3300\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นหมู่ -OH stretching ในหมู่ไฮดรอกซิลหรือคาร์บอนิล, พีคที่ $1680-1490\text{ cm}^{-1}$ เป็นหมู่ aromatic $-C=C-$, $-C=O-$ stretching เป็น aromatic ring ของลิกนิน, พีคที่ $1120-920\text{ cm}^{-1}$ เป็นหมู่ C-OH stretching -ของสสายโซ่แอลกอฮอล์ และ พีคที่ $720-550\text{ cm}^{-1}$ เป็น deformation ของหมู่ $-COOH$ จากกราฟ FTIR พบว่าเมื่ออัตราส่วนปริมาณของเอทานอลในตัวทำละลายมาก ความเข้มพีคของหมู่ฟังก์ชันต่างๆของโพแทสเซียมฮิวเมตมีความเข้มลดลง แสดงได้ถึงปริมาณความเป็นอะโรมาติก หมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิกและคาร์บอนิลที่ลดลง

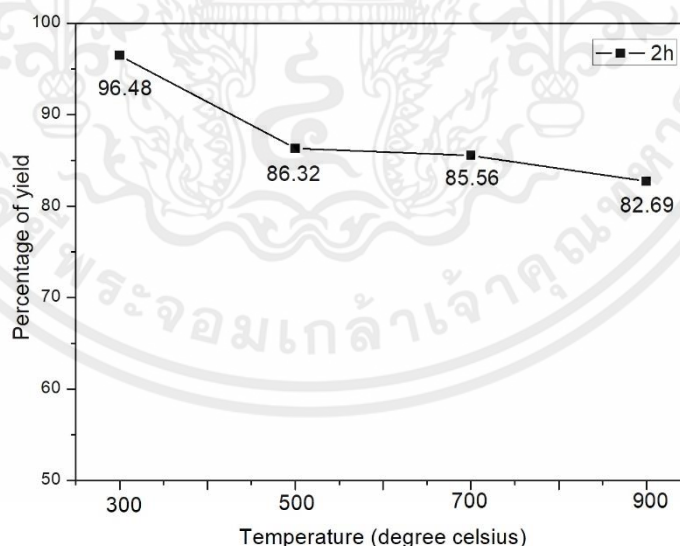
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3 การศึกษาการสังเคราะห์วัสดุพรุนจากสารฮิวมิน

จากผลการทดลองที่ได้กล่าวมาในหัวข้อ 4.1. และ 4.2 พบว่าฮิวมินเป็นผลผลิตที่ได้จากการแยกสารประกอบฮิวมิกที่มีปริมาณมากที่สุดคิดเป็นร้อยละ 80 ซึ่งโดยทั่วไปฮิวมินจะเป็นผลิตภัณฑ์เหลือทิ้ง (Waste product) หรือเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าต่ำในอุตสาหกรรมการผลิตกรดฮิวมิกจากดินปนถ่านหิน ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษานำฮิวมินไปประยุกต์ใช้ให้เกิดประโยชน์และเพิ่มมูลค่าให้กับผลิตภัณฑ์เหลือทิ้ง โดยนำฮิวมินผ่านกระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis) ที่อุณหภูมิ 300, 500, 700 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2, 3 และ 4 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เพื่อสังเคราะห์เป็นวัสดุพรุนจากฮิวมินและประยุกต์ใช้เป็นวัสดุในการดูดซับน้ำสี โดยมีผลการทดลองดังต่อไปนี้

4.3.1 อิทธิพลของอุณหภูมิในกระบวนการไพโรไลซิส

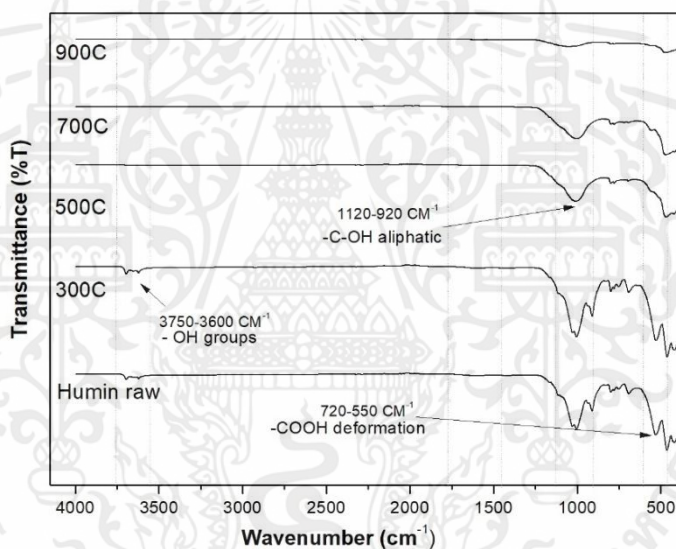
จากรูปที่ 4.13 แสดงค่าร้อยละผลผลิตของวัสดุพรุนจากฮิวมินที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสด้วยเงื่อนไขอุณหภูมิที่แตกต่างกัน พบว่าเมื่ออุณหภูมิไพโรไลซิสมากขึ้นปริมาณผลผลิตของวัสดุพรุนจากฮิวมินที่ได้มีปริมาณลดลง โดนเมื่อใช้อุณหภูมิไพโรไลซิสที่ 900 องศาเซลเซียสพบว่าผลผลิตของวัสดุพรุนเหลือเพียง 80 % เท่านั้น ทั้งนี้เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิไพโรไลซิสสูงขึ้น โครงสร้างที่เป็นสารอินทรีย์จำพวกโครงสร้างวงอะโรมาติกและโครงสร้างหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิกในโครงสร้างของฮิวมินถูกทำลายลง จึงทำให้มีปริมาณผลผลิตวัสดุพรุนที่ลดลง



รูปที่ 4.13 ค่าร้อยละผลผลิตของวัสดุพรุนจากฮิวมินที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสด้วยเงื่อนไขอุณหภูมิที่แตกต่างกันที่ 300 – 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาวิจัยเท่านั้น ไม่สามารถนำข้อมูลไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

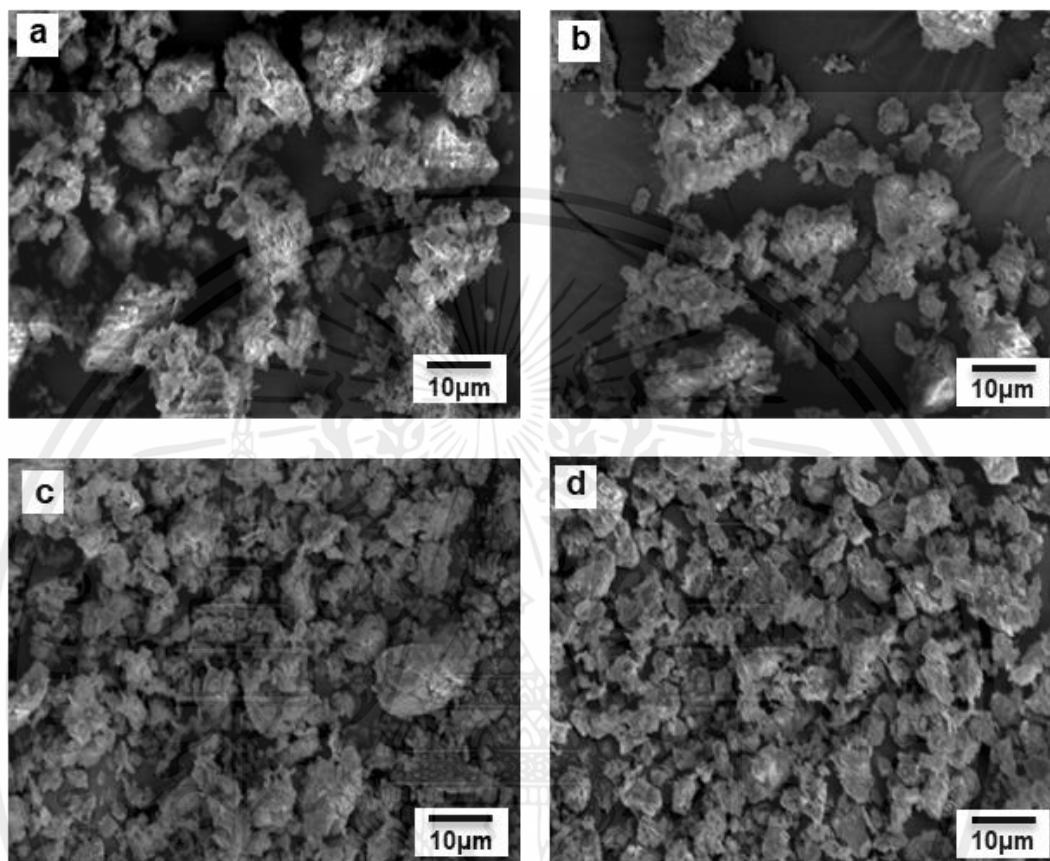
เมื่อทำการวิเคราะห์วัสดุพอรุนจากฮิวมินที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสด้วยเงื่อนไขอุณหภูมิที่แตกต่างกันด้วยเทคนิค FTIR พบว่า วัสดุพอรุนจากฮิวมินปรากฏพีคใกล้เคียงกันที่ตำแหน่ง $3400-3300\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นหมู่ -OH stretching ในหมู่ไฮดรอกซิลหรือคาร์บอนิล, พีคที่ $1120-920\text{ cm}^{-1}$ เป็นหมู่ C-OH stretching -ของสายโซ่แอลกอฮอล์ และ พีคที่ $720-550\text{ cm}^{-1}$ เป็น deformation ของหมู่ -COOH โดยเมื่อใช้อุณหภูมิไพโรไลซิสเพิ่มขึ้นพบว่าความเข้มของพีคต่างๆที่ปรากฏของวัสดุพอรุนจากฮิวมินมีความเข้มลดลง แสดงได้ว่าโครงสร้างอแกนิกและหมู่ฟังก์ชันต่างๆในฮิวมินถูกทำลายเมื่อใช้อุณหภูมิไพโรไลซิสที่สูงขึ้น โดยเมื่อใช้อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสพบว่าไม่ปรากฏพีคที่ $3400-3300\text{ cm}^{-1}$ และ $720-550\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นพีคของหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิกและคาร์บอนิลในโครงสร้างของวัสดุพอรุนที่ได้เลย ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ปริมาณผลผลิตของวัสดุพอรุนตามที่ได้กล่าวมาข้างต้น



รูปที่ 4.14 กราฟ FTIR ของวัสดุพอรุนจากฮิวมินที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสด้วยเงื่อนไขอุณหภูมิที่แตกต่างกันที่ 300 – 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.15 แสดงภาพ SEM ของวัสดุพอรุนจากฮิวมินที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสด้วยเงื่อนไขอุณหภูมิที่ (a) 300, (b) 500, (c) 700 และ (d) 900 องศาเซลเซียส ตามลำดับ พบว่าวัสดุพอรุนที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสของฮิวมินมีลักษณะเป็นอนุภาคขนาดเล็กที่มีพื้นผิวขรุขระ มีความเป็นรูพรุนที่พื้นผิว โดยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสแก่ฮิวมินส่งผลให้ขนาดอนุภาคของวัสดุพอรุนที่ได้มีขนาดเล็กลง โดยที่อุณหภูมิไพโรไลซิสที่ 300 องศาเซลเซียสอนุภาคของวัสดุพอรุนจะมีขนาดใหญ่และมีการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อน ในขณะที่อุณหภูมิไพโรไลซิสที่สูงขึ้นในช่วง 500-700 องศาเซลเซียส อนุภาคของวัสดุพอรุนมีขนาดเล็กลงและมีการกระจายตัวที่ดีขึ้น แต่เมื่อให้อุณหภูมิไพโรไลซิส

โรไลซิสที่ 900 องศาเซลเซียสกลับพบว่าขนาดอนุภาคของวัสดุพรุนมีขนาดเล็กลงแต่เกิดการรวมตัวกันมีลักษณะเป็นแผ่นและเป็นก้อน เนื่องจากอนุภาคขนาดเล็กต้องการพลังงานพื้นผิว (Surface energy) จึงเกิดการรวมตัวกันนั่นเอง



รูปที่ 4.15 ภาพ SEM ของ วัสดุพรุนจากฮิวมินที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสด้วยเงื่อนไขอุณหภูมิที่ (a) 300, (b) 500, (c) 700 และ (d) 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

เมื่อนำวัสดุพรุนวิเคราะห์ด้วยเทคนิค N_2 adsorption-desorption พบว่าอุณหภูมิไพโรไลซิสมีผลต่อ พื้นที่ผิว ปริมาตรและขนาดรูพรุนของวัสดุพรุนจากฮิวมินดังแสดงที่ตารางที่ 4.13 โดยฮิวมินที่ได้จากดินปนถ่านหินซึ่งยังไม่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสมีพื้นที่ผิวอยู่ที่ $25.33 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ แต่เมื่อนำฮิวมินผ่านกระบวนการไพโรไลซิสพบว่าวัสดุพรุนจากฮิวมินมีค่าพื้นที่ผิวที่มากขึ้น โดยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสขึ้นในช่วง 300-700 องศาเซลเซียส วัสดุพรุนมีค่าพื้นที่ผิวที่มากขึ้น สอดคล้องกับผล SEM ที่ได้รายงานไปข้างต้น เนื่องจากวัสดุพรุนมีขนาดเล็กลงและมีการกระจายตัวที่ดีจึงมีพื้นที่ผิวที่มากขึ้น แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสถึง 900 องศาเซลเซียสก็พบว่าพื้นที่ผิวของวัสดุพรุนที่ได้มีค่าลดลง เนื่องจากเกิดการรวมตัวกันของอนุภาควัสดุพรุนนั่นเอง โดยฮิวมินและวัสดุพรุนจากฮิวมินต่างมี

ขนาดรูพรุนอยู่ในระดับนาโนเมตรดังแสดงในตารางที่ 4.13 โดยวัสดุรูพรุนจากฮิวมินจัดอยู่ในวัสดุรูพรุนประเภทเมโสพอรัส (Mesoporous materials)

ตารางที่ 4.13 พื้นที่ผิว ปริมาตรและขนาดรูพรุนของวัสดุรูพรุนจากฮิวมินที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสด้วยเงื่อนไขอุณหภูมิที่แตกต่างกันที่ 300 – 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

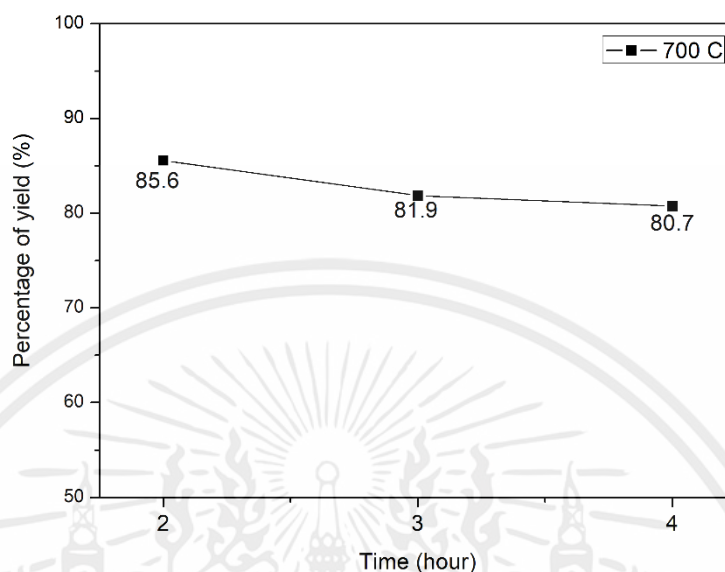
Temperature	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore size (nm)
Humin raw	25.33	0.09	3.97
300	29.88	0.12	3.97
500	31.56	0.11	3.69
700	37.45	0.12	3.69
900	16.25	0.07	3.95

จากผลการวิเคราะห์ข้างต้นพบว่ากระบวนการไพโรไลซิสจะช่วยปรับปรุงคุณสมบัติของฮิวมินให้มีพื้นที่ผิวที่และความเป็นรูพรุนที่มากขึ้น โดยอุณหภูมิไพโรไลซิสมีผลต่อโครงสร้างทางเคมี ขนาดอนุภาค พื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนของวัสดุรูพรุนจากฮิวมิน โดยเมื่ออุณหภูมิไพโรไลซิสเพิ่มขึ้นในช่วง 500-700 องศาเซลเซียส วัสดุรูพรุนที่ได้จะมีพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนมากขึ้น มีขนาดอนุภาคเล็กและมีการกระจายตัวที่ดี รวมทั้งมีโครงสร้างของหมู่ฟังก์ชันที่จำเป็นเหลืออยู่อีกด้วย

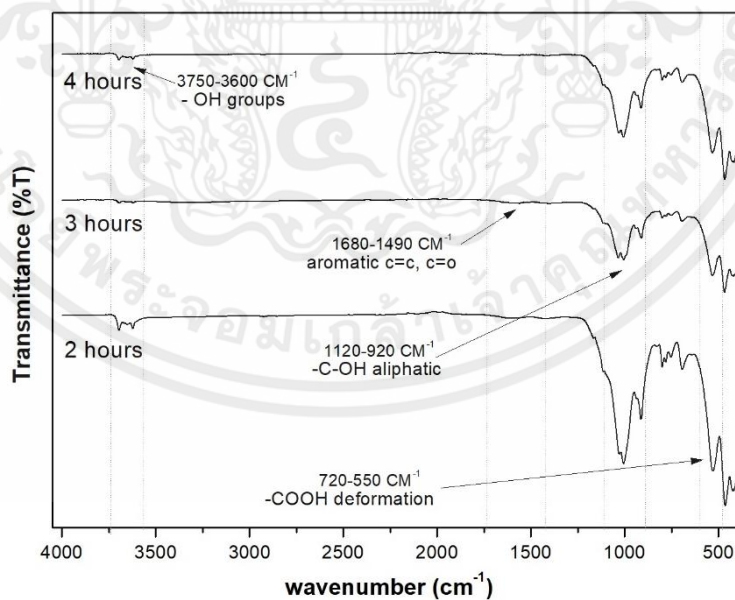
4.3.2 อิทธิพลของเวลาในกระบวนการไพโรไลซิส

จากรูปที่ 4.16 แสดงค่าร้อยละผลผลิตของวัสดุรูพรุนจากฮิวมินที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยเงื่อนไขเวลาที่แตกต่างกันที่ 2, 3 และ 4 ชั่วโมง พบว่าเมื่อเวลาในกระบวนการไพโรไลซิสขึ้นในช่วง 3-4 ชั่วโมง ปริมาณผลผลิตวัสดุรูพรุนที่ได้มีปริมาณลดลง แต่มีการลดลงเพียงเล็กน้อย เนื่องจากอุณหภูมิไพโรไลซิสที่สูงไม่ได้ช่วยเพิ่มอัตราการทำลายโครงสร้างของสารอินทรีย์ในโครงสร้างของฮิวมินอย่างเป็นนัยสำคัญ โดยเมื่อทำการวิเคราะห์โครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันของวัสดุรูพรุนด้วยเทคนิค FTIR ดังแสดงในรูปที่ 4.17 พบว่า วัสดุรูพรุนจากฮิวมินปรากฏพีกใกล้เคียงกันที่ตำแหน่ง 3400–3300 cm⁻¹ ซึ่งเป็นหมู่ -OH stretching ในหมู่ไฮดรอกซิลหรือคาร์บอนิล, พีกที่ 1120-920 cm⁻¹ เป็นหมู่ C-OH stretching -ของสสายโซ่แอลกอฮอล์ และ พีกที่ 720-550 cm⁻¹ เป็น deformation ของหมู่ -COOH โดยพีกของสารอินทรีย์ในโครงสร้างของวัสดุรูพรุนมีความเข้มมากที่สุดเมื่อใช้เวลาไพโรไลซิสที่ 2 ชั่วโมง แต่เมื่อเพิ่มเวลาไพโรไลซิสขึ้นพบว่าความเข้มพีก

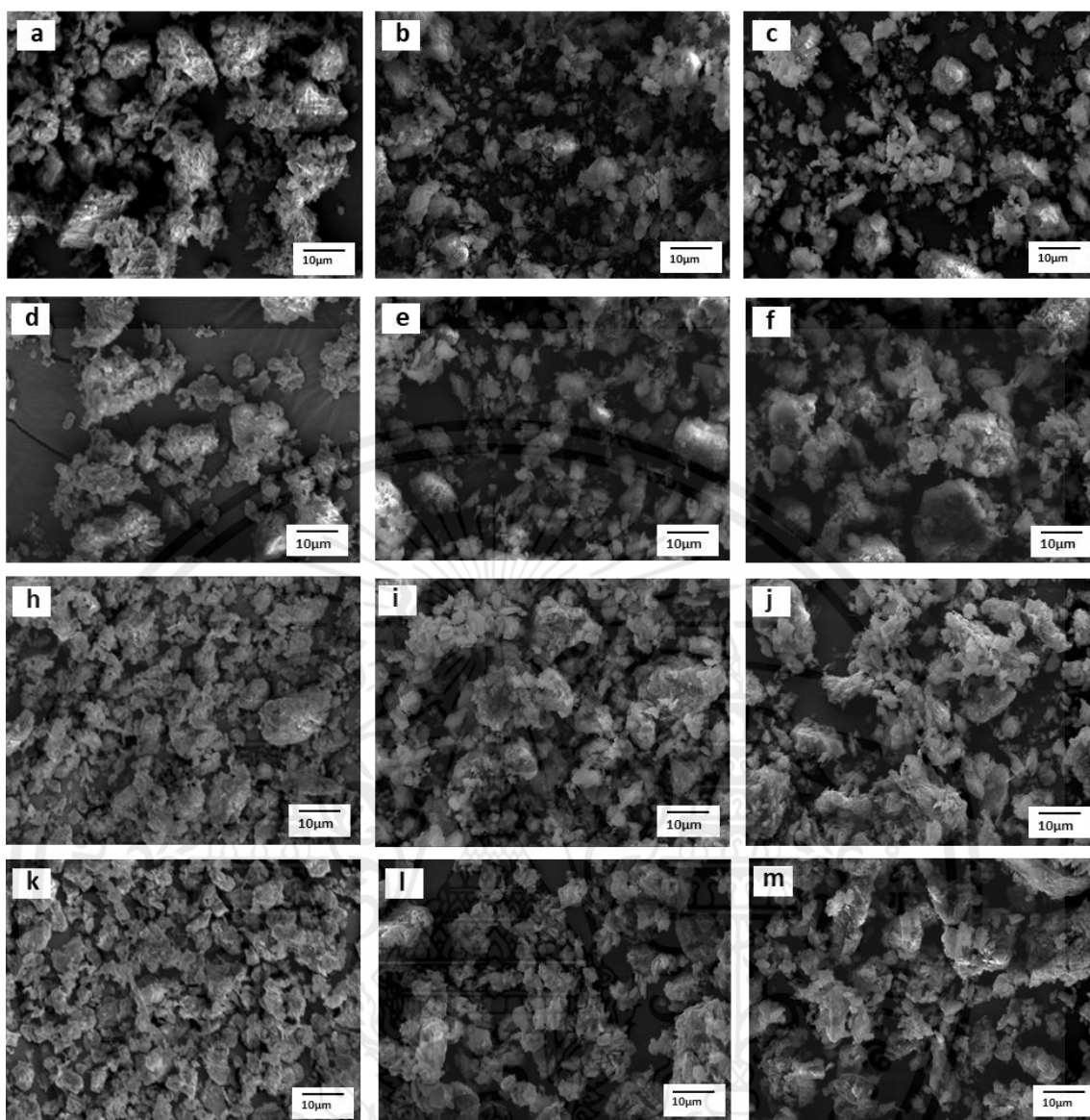
ของสารอินทรีย์มีค่าลดลง แต่มีความใกล้เคียงกันในการใช้เวลาในช่วง 3-4 ชั่วโมง ซึ่งสอดคล้องกับผล
 ค่าร้อยละผลผลิตของวัสดุพอรุนที่ได้กล่าวถึงข้างต้น



รูปที่ 4.16 ค่าร้อยละผลผลิตของวัสดุพอรุนจากฮิวมินที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสด้วยเงื่อนไขเวลาที่
 แตกต่างกันที่ 2, 3 และ 4 ชั่วโมง ณ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 รูปที่ 4.17 กราฟ FTIR ของวัสดุพอรุนจากฮิวมินที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสด้วยเงื่อนไขเวลาที่
 แตกต่างกันที่ 2, 3 และ 4 ชั่วโมง ณ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.18 ภาพ SEM ของ วัสดุรุกรุนจากฮิวมินที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสด้วยเงื่อนไขอุณหภูมิที่ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา (a) 2, (b) 3 และ (c) 4 ชั่วโมง , วัสดุรุกรุนจากฮิวมินที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสด้วยเงื่อนไขอุณหภูมิที่ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา (d) 2, (e) 3 และ (f) 4 ชั่วโมง, วัสดุรุกรุนจากฮิวมินที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสด้วยเงื่อนไขอุณหภูมิที่ 700 องศาเซลเซียสเป็นเวลา (h) 2, (i) 3 และ (j) 4 ชั่วโมง และ วัสดุรุกรุนจากฮิวมินที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสด้วยเงื่อนไขอุณหภูมิที่ 900 องศาเซลเซียสเป็นเวลา (k) 2, (l) 3 และ (m) 4 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.18 แสดงภาพ SEM ของวัสดุรูพรุนจากอิวมินผ่านกระบวนการไพโรไลซิส ณ อุณหภูมิและเวลาที่ต่างกัน พบว่าเมื่อใช้เวลาไพโรไลซิสที่ 2 ชั่วโมง อนุภาคของวัสดุรูพรุนมีลักษณะเป็นก้อนมีการอนุภาคกระจายตัวกันเหมาะสม และเมื่อเพิ่มเวลาในกระบวนการไพโรไลซิสที่ 3 ชั่วโมง อนุภาคของวัสดุรูพรุนมีขนาดเล็กลง เกิดการรวมตัวกันเป็นก้อนอนุภาคขนาดเล็กบางจุด แต่ยังคงมีการกระจายตัวที่เหมาะสม แต่เมื่อเพิ่มเวลาในกระบวนการไพโรไลซิสที่ 4 ชั่วโมง พบว่าอนุภาคของวัสดุรูพรุนจากอิวมินมีขนาดเล็กลง แต่เกิดการรวมตัวกันเป็นแผ่นและเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนอนุภาคขนาดใหญ่ เพื่อลดพลังงานพื้นผิว ดังรูปที่ 4.18(c), 4.18(f), 4.18(j) และ 4.18(m) ซึ่งแสดงรูป SEM ของวัสดุรูพรุนจากอิวมินที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ณ อุณหภูมิ 300, 500, 700 และ 900 ตามลำดับ ซึ่งขนาดอนุภาคและการกระจายตัวของอนุภาคส่งผลต่อความเป็นรูพรุนและพื้นที่ผิวของวัสดุรูพรุนจากอิวมิน

ตารางที่ 4.14 พื้นที่ผิว ปริมาตรและขนาดรูพรุนของวัสดุรูพรุนจากอิวมินที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสด้วยเงื่อนไขอุณหภูมิที่ 300-900 องศาเซลเซียส และเวลาที่แตกต่างกันที่ 2-4 ชั่วโมง

Time(h)	Temperature(°C)	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore size (nm)
2	300	29.9	0.122	3.9
	500	31.6	0.113	3.6
	700	37.5	0.123	3.6
	900	16.3	0.068	3.9
3	300	29.9	0.123	2.9
	500	42.7	0.197	3.7
	700	48.0	0.144	3.6
	900	15.8	0.063	3.9
4	300	30.3	0.129	3.9
	500	39.8	0.144	3.7
	700	45.3	0.148	3.6
	900	15.7	0.067	3.9

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษานานาชาติ ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ในการค้า
จากตารางที่ 4.14 แสดงพื้นที่ผิว ปริมาตรและขนาดรูพรุนของวัสดุรูพรุนจากอิวมินที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสด้วยเงื่อนไขอุณหภูมิที่ 300-900 องศาเซลเซียส และเวลาที่แตกต่างกันที่ 2-4 ชั่วโมง พบว่าเมื่อเวลาในกระบวนการไพโรไลซิสมากขึ้นพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของวัสดุรูพรุนมีค่า

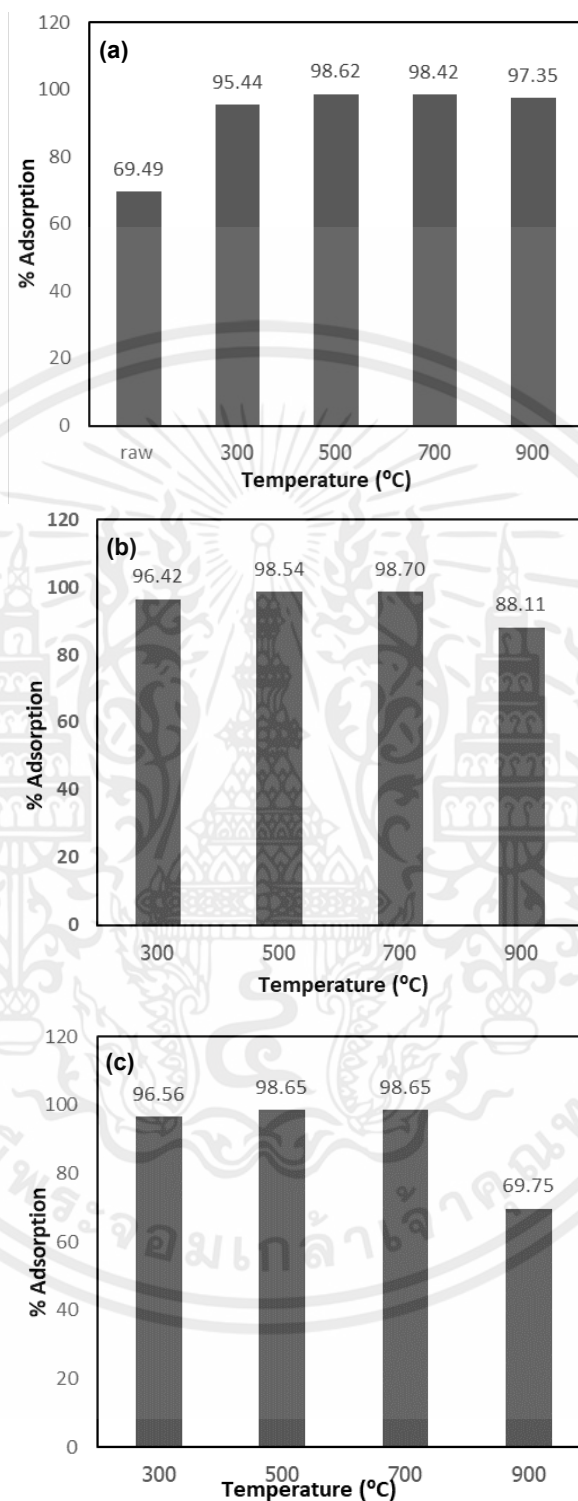
มากขึ้น แต่เมื่อใช้เวลาในกระบวนการโฟโรไลซิสที่ 4 ชั่วโมงก็พบว่าวัสดุพูนมีพื้นที่ผิวลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผล SEM ที่วัสดุพูนมีการรวมตัวกันเป็นแพและเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนเมื่อเพิ่มเวลาในการโฟโรไลซิส จึงส่งผลต่อการลดลงของพื้นที่ผิวด้วยนั่นเอง

จากผลการวิเคราะห์ข้างต้นพบว่าอุณหภูมิและเวลาในกระบวนการโฟโรไลซิสมีผลต่อโครงสร้างทางเคมี พื้นที่ผิว ความเป็นรูพรุนและขนาดอนุภาคของวัสดุพูนจากฮิวมิน โดยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและเวลาโฟโรไลซิสในช่วง 500-700 องศาเซลเซียส และ 2-3 ชั่วโมงตามลำดับ วัสดุพูนจากฮิวมินจะมีขนาดอนุภาคเล็กลงมีการกระจายตัวที่ดี ไม่เกาะกลุ่มกันเป็นก้อน มีค่าพื้นที่ผิวสูงขึ้นและมีรูพรุนในระดับนาโนเมตร รวมทั้งโครงสร้างอินทรีย์ที่จำเป็นในโครงสร้างของวัสดุพูนยังไม่ถูกทำลาย โดยวัสดุพูนจากฮิวมินมีพื้นที่ผิวมากที่สุดเมื่อทำการกระบวนการโฟโรไลซิสที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งสามารถสรุปได้ว่ากระบวนการโฟโรไลซิสจะช่วยปรับปรุงคุณสมบัติของฮิวมินให้มีพื้นที่ผิวที่และความเป็นรูพรุนที่มากขึ้น ซึ่งส่งผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับโดยจะกล่าวถึงในหัวข้อถัดไป



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

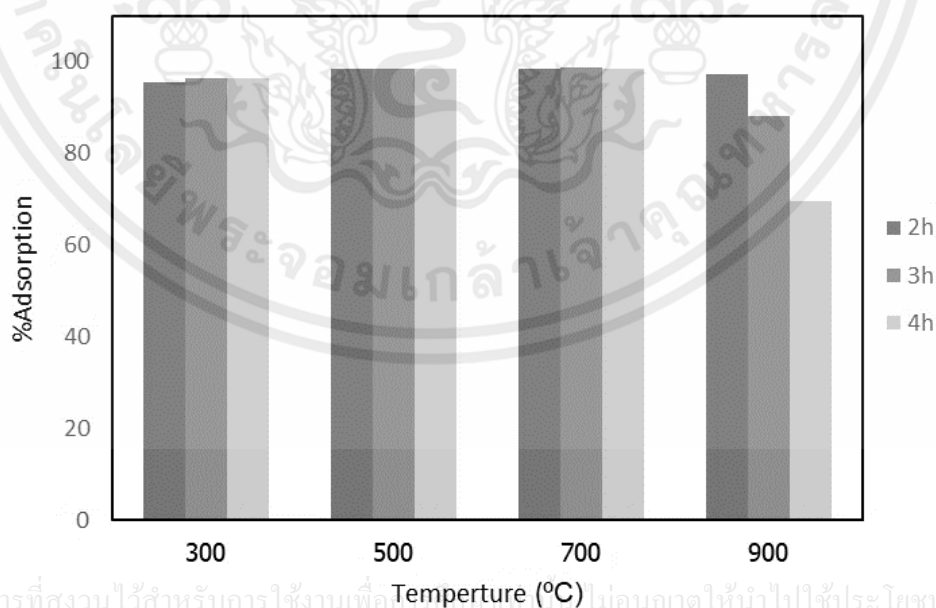
4.3.3 การทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับน้ำสีของวัสดุพรุนจากฮิวมิน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

รูปที่ 4.19 ประสิทธิภาพการดูดซับน้ำสีเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 25 ppm ของวัสดุพรุนจากฮิวมินที่ ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีเหตุผลเบื้องหน้า และต่อเบื้องหลังของเอกสารนี้ เราทราบดีว่า การนำไปใช้ ผ่านกระบวนการไฟโรไลซิสด้วยเงื่อนไขอุณหภูมิที่แตกต่างกันที่ 300 – 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา (a) 2, (b) 3 และ (c) 4 ชั่วโมง

วัสดุพูนจากอิวมินที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสด้วยอุณหภูมิและเวลาต่างๆได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุดูดซับ โดยทำการทดสอบการดูดซับน้ำสีตั้งที่ได้กล่าวมาในบทก่อนหน้า ซึ่งผลการทดสอบการดูดซับน้ำสีของวัสดุพูนแสดงดังรูปที่ 4.19 ซึ่งแสดงผลการทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับน้ำสีเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 25 ppm ของวัสดุพูนที่สังเคราะห์ด้วยเงื่อนไขที่แตกต่างกัน จากผลการทดสอบพบว่าอิวมินที่ยังไม่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสมีประสิทธิภาพการดูดซับอยู่ที่ 69 % และเมื่อนำอิวมินผ่านกระบวนการไพโรไลซิสเป็นวัสดุพูนพบว่ามีประสิทธิภาพการดูดซับที่มากขึ้น โดยเมื่ออุณหภูมิไพโรไลซิสที่ใช้เพิ่มขึ้นในช่วง 300-700 องศาเซลเซียสพบว่า วัสดุพูนมีประสิทธิภาพการดูดซับที่มากขึ้น แต่เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสที่ 900 องศาเซลเซียส วัสดุพูนมีประสิทธิภาพการดูดซับที่ลดลง ทั้งนี้เนื่องจาก ณ อุณหภูมิไพโรไลซิสสูงๆจะส่งผลให้โครงสร้างสารอินทรีย์ในโครงสร้างของวัสดุพูนถูกทำลายจนหมด จึงไม่มีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถใช้จับกับน้ำสีเมทิลีนบลูได้ [68] จึงทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับน้ำสีลดลงนั่นเอง ในทางเดียวกันเมื่อทำการเพิ่มเวลาในกระบวนการไพโรไลซิสในช่วง 2-3 ชั่วโมงพบว่าวัสดุพูนมีประสิทธิภาพการดูดซับเพิ่มขึ้น และลดลงเมื่อเพิ่มเวลาในการไพโรไลซิสที่ 4 ชั่วโมง โดยวัสดุพูนจากอิวมินที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมงมีประสิทธิภาพการดูดซับน้ำสีเมทิลีนบลูมากที่สุดถึง 98.7% ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของวัสดุพูนที่ได้รายงานไปข้างต้น โดยแนวโน้มประสิทธิภาพการดูดซับของวัสดุพูนจากอิวมินที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสด้วยเงื่อนไขที่ต่างกันได้แสดงดังรูปที่ 4.20



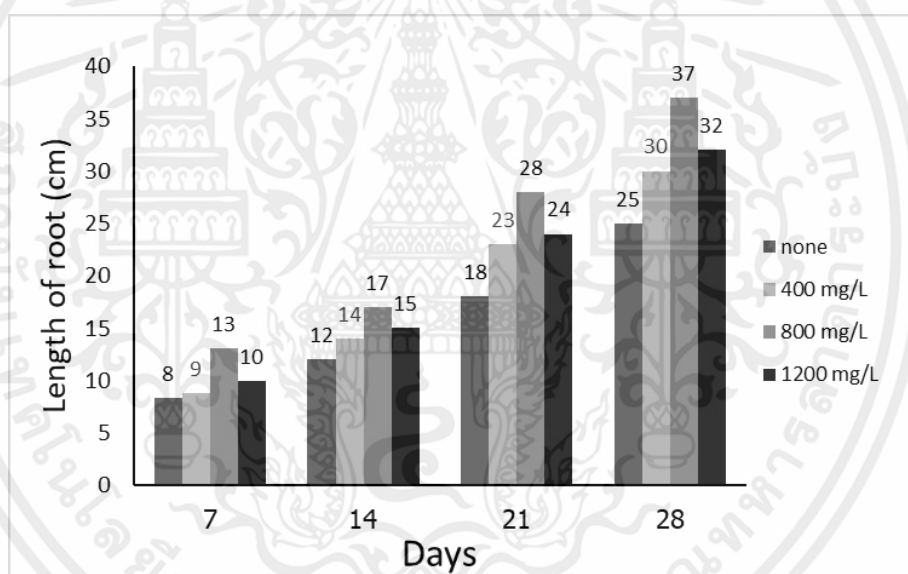
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการวิจัยเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใด

รูปที่ 4.20 ภาพแสดงการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับน้ำสีเมทิลีนบลูของวัสดุพูนจากอิวมินที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสด้วยเงื่อนไขอุณหภูมิและที่แตกต่างกัน

4.4 การศึกษาการประยุกต์ใช้สารประกอบชีวมิคในทางเกษตรกรรม

กรดชีวมิคหรือโพแทสเซียมชีวเมตที่แยกได้จากดินปนถ่านหินด้วยกระบวนการแยกด้วยกรดและเบส (Base-acid treatment) ด้วยเงื่อนไขที่เหมาะสมดังที่ได้กล่าวไปในหัวข้อข้างต้น ได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเติมแต่งดินสำหรับการปลูกข้าวพันธุ์ไรซ์เบอร์รี่ โดยโพแทสเซียมชีวเมตความเข้มข้น 400, 800 และ 1200 มิลลิกรัมต่อลิตร จะถูกเติมลงในดินสำหรับปลูกข้าวไรซ์เบอร์รี่ทุกๆ 7 วัน หลังจากต้นข้าวมีอายุ 15 วันหลังลงกระถางเพาะ โดยทำการเก็บตัวอย่างต้นข้าวไรซ์เบอร์รี่เพื่อทำการวิเคราะห์ ความยาวรากและลำต้น น้ำหนักสดรากและลำต้น และน้ำหนักแห้งรากและลำต้น ซึ่งจะมีผลการทดลองดังต่อไปนี้

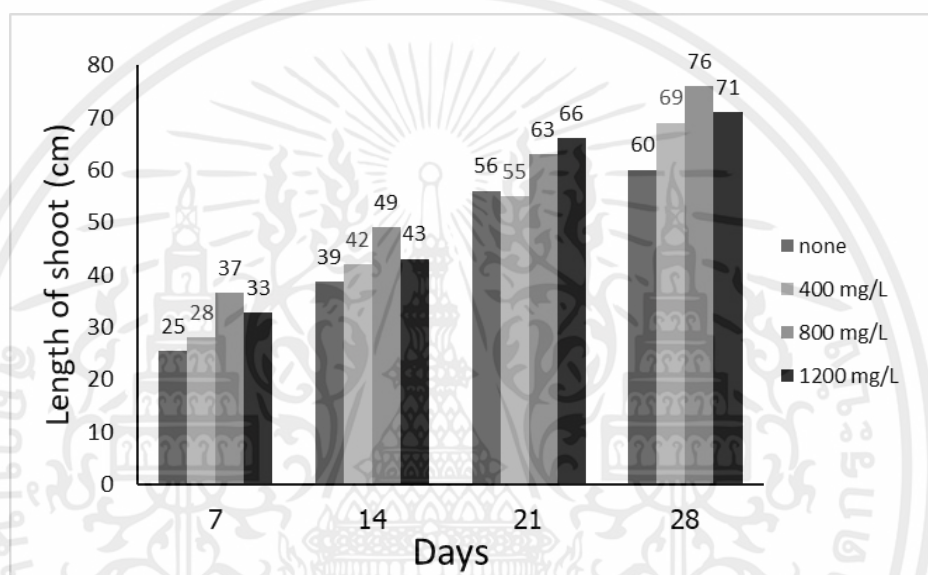
4.4.1 อิทธิพลของความเข้มข้นของโพแทสเซียมชีวเมตที่มีต่อการเจริญเติบโตของข้าวไรซ์เบอร์รี่



รูปที่ 4.21 ผลการวิเคราะห์ความยาวรากของข้าวพันธุ์ไรซ์เบอร์รี่ที่มีอายุ 7, 14, 21 และ 28 วัน หลังจากทำการเติมโพแทสเซียมชีวเมต ที่อัตราความเข้มข้น 0 (none), 400, 800 และ 1200 มิลลิกรัมต่อ ลิตร

รูปที่ 4.21 แสดงผลการวิเคราะห์ความยาวรากของข้าวไรซ์เบอร์รี่หลังเติมโพแทสเซียมชีวเมตที่อัตราความเข้มข้น 400, 800 และ 1200 มิลลิกรัมต่อ ลิตร พบว่ารากของต้นข้าวไรซ์เบอร์รี่มีความยาวที่แตกต่างกัน เมื่อเปรียบเทียบความยาวของต้นข้าวที่อายุ 7 และ 14 วันหลังการเติมโพแทสเซียมชีวเมตพบว่ารากต้นข้าวไรซ์ที่ได้รับโพแทสเซียมชีวเมตความเข้มข้น 400 และ 1200 มิลลิกรัมต่อลิตรมี

ความยาวใกล้เคียงกับต้นข้าวไรซ์เบอร์รี่ที่ไม่ถูกเติมสารใดๆ แต่ต้นข้าวที่ได้รับฮิวเมตความเข้มข้น 800 มิลลิกรัมต่อลิตร มีความยาวมากที่สุด แต่เมื่อพิจารณาความยาวรากของต้นข้าวไรซ์เบอร์รี่ที่มีอายุ 14, 21 และ 28 วันพบว่า ต้นข้าวไรซ์เบอร์รี่ที่ได้รับโพแทสเซียมฮิวเมตมีความยาวรากที่ยาวกว่าต้นข้าวไรซ์เบอร์รี่ที่ไม่ได้รับสารใดๆ โดยรากของต้นข้าวที่ได้รับโพแทสเซียมฮิวเมตความเข้มข้น 800 มิลลิกรัมต่อลิตร มีความยาวรากมากที่สุด รองลงมาคือต้นข้าวได้รับโพแทสเซียมฮิวเมตความเข้มข้น 1200 มิลลิกรัมต่อลิตร และ ต้นข้าวได้รับโพแทสเซียมฮิวเมตความเข้มข้น 400 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ



รูปที่ 4.22 ผลการวิเคราะห์ความยาวต้นของข้าวพันธุ์ไรซ์เบอร์รี่ที่มีอายุ 7, 14, 21 และ 28 วัน หลังจากทำการเติมโพแทสเซียมฮิวเมต ที่อัตราความเข้มข้น 0 (none), 400, 800 และ 1200 มิลลิกรัมต่อ ลิตร

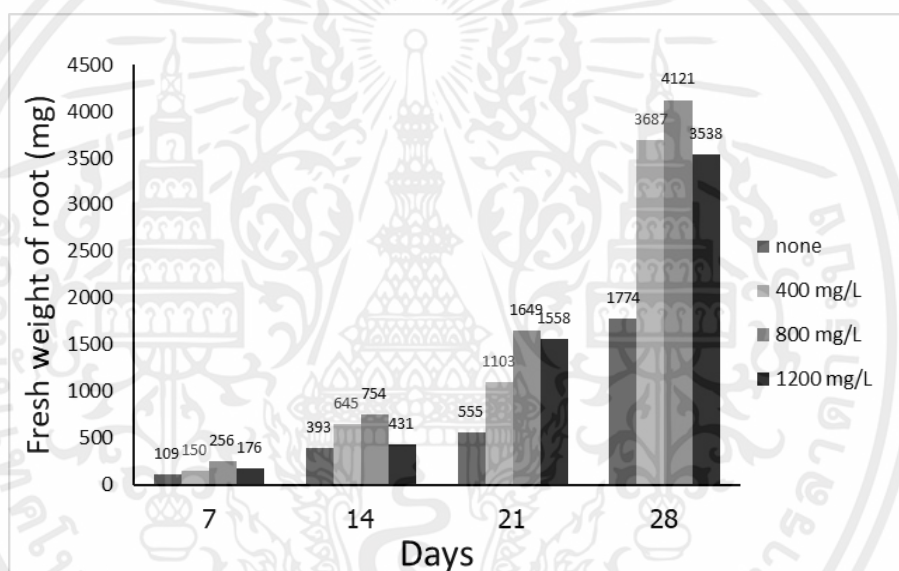
รูปที่ 4.22 แสดงผลการวิเคราะห์ความยาวต้นของข้าวไรซ์เบอร์รี่หลังเติมโพแทสเซียมฮิวเมตที่อัตราความเข้มข้น 400, 800 และ 1200 มิลลิกรัมต่อ ลิตร พบว่าลำต้นของต้นข้าวไรซ์เบอร์รี่มีความยาวที่แตกต่างกัน เมื่อพิจารณาต้นข้าวไรซ์เบอร์รี่ที่มีอายุ 28 วันหลังการเติมโพแทสเซียมฮิวเมตพบว่า ลำต้นของต้นข้าวได้รับโพแทสเซียมฮิวเมตความเข้มข้น 800 มิลลิกรัมต่อลิตร มีความยาวต้นมากที่สุด รองลงมาคือต้นข้าวได้รับโพแทสเซียมฮิวเมตความเข้มข้น 1200 มิลลิกรัมต่อลิตร และ ต้นข้าวได้รับ

โพแทสเซียมฮิวเมตความเข้มข้น 400 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นโพแทสเซียมฮิวเมตความเข้มข้น 400 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

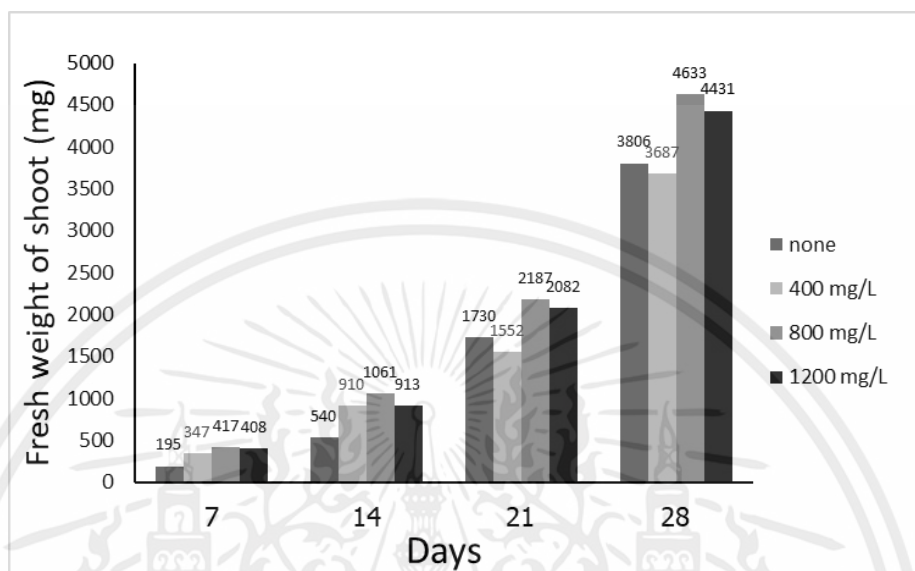
จากรูปที่ 4.23 แสดงผลการวิเคราะห์น้ำหนักสดรากของข้าวพันธุ์ไรซ์เบอร์รี่หลังเติมโพแทสเซียมอิมเมตที่อัตราความเข้มข้น 400, 800 และ 1200 มิลลิกรัมต่อ ลิตร พบว่ารากของต้นข้าวไรซ์เบอร์รี่มีน้ำหนักสดที่แตกต่างกัน โดยเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำหนักสดของรากของต้นข้าวที่อายุ 7 และ 14 วันหลังการเติมโพแทสเซียมอิมเมตพบว่า ต้นข้าวที่มีการเติมโพแทสเซียมอิมเมตความเข้มข้น 400 และ 1200 มิลลิกรัมต่อลิตรมีน้ำหนักสดของรากที่ใกล้เคียงกัน และมีน้ำหนักสดของรากมากกว่าต้นข้าวไรซ์เบอร์รี่ที่ไม่มีการเติมสารใดๆเพียงเล็กน้อย แต่เมื่อพิจารณาน้ำหนักสดของรากของต้นข้าวที่อายุ 28 พบว่าต้นข้าวที่ได้รับโพแทสเซียมอิมเมตมีน้ำหนักสดของรากมากกว่าต้นข้าวไรซ์เบอร์รี่ที่ไม่มีการใส่สารเติมแต่งใดๆและต้นข้าวที่ได้รับโพแทสเซียมอิมเมตความเข้มข้น 800 มิลลิกรัมต่อลิตร มีน้ำหนักสดของรากมากที่สุด รองลงมาคือต้นข้าวได้รับโพแทสเซียมอิมเมตความเข้มข้น 400 มิลลิกรัมต่อลิตร และต้นข้าวได้รับโพแทสเซียมอิมเมตความเข้มข้น 1200 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ



รูปที่ 4.23 ผลการวิเคราะห์น้ำหนักสดรากของข้าวพันธุ์ไรซ์เบอร์รี่ที่มีอายุ 7, 14, 21 และ 28 วัน หลังจากทำการเติมโพแทสเซียมอิมเมต ที่อัตราความเข้มข้น 0 (none), 400, 800 และ 1200 มิลลิกรัมต่อ ลิตร

จากรูปที่ 4.24 แสดงผลการวิเคราะห์น้ำหนักสดของต้นของข้าวพันธุ์ไรซ์เบอร์รี่หลังเติมโพแทสเซียมอิมเมตที่อัตราความเข้มข้น 400, 800 และ 1200 มิลลิกรัมต่อ ลิตร พบว่าต้นของต้นข้าวไรซ์เบอร์รี่มีน้ำหนักสดที่แตกต่างกัน เมื่อเปรียบเทียบกับน้ำหนักสดต้นของต้นข้าวไรซ์เบอร์รี่ที่มีอายุ 7 และ 14 วันพบว่าต้นข้าวที่ได้รับโพแทสเซียมอิมเมตที่ความเข้มข้นต่างกันมีน้ำหนักสดของต้นที่ใกล้เคียงกัน แต่เมื่อพิจารณาด้านข้าวไรซ์เบอร์รี่ที่มีอายุ 21 และ 28 วัน พบว่าต้นข้าวที่ได้รับโพแทสเซียมอิมเมตมีน้ำหนักสดของต้นมากกว่าต้นข้าวไรซ์เบอร์รี่ที่ไม่มีการใส่สารเติมแต่งใดๆ และต้น

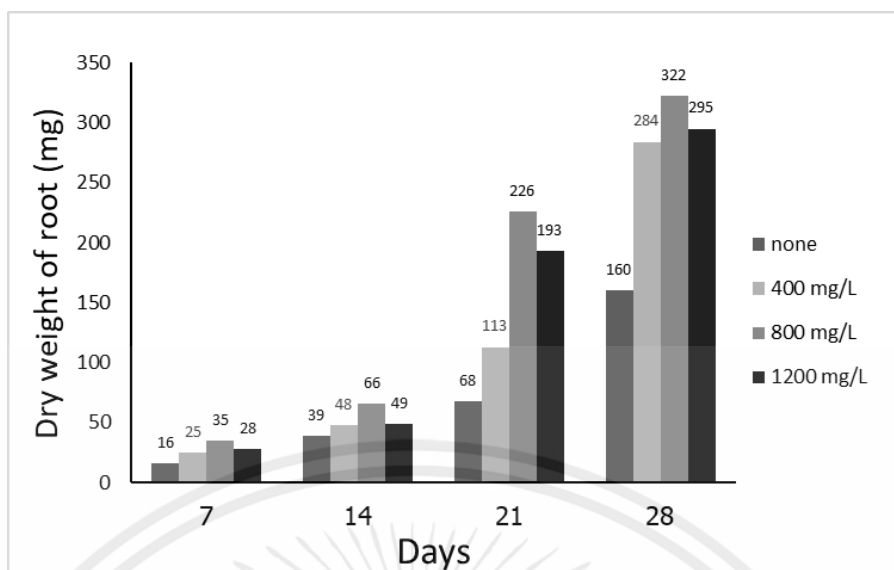
ข้าวที่ได้รับโพแทสเซียมฮิวเมตความเข้มข้น 800 มิลลิกรัมต่อลิตร มีน้ำหนักสดของต้นมากที่สุด รองลงมาคือต้นข้าวได้รับโพแทสเซียมฮิวเมตความเข้มข้น 1200 มิลลิกรัมต่อลิตร และ ต้นข้าวได้รับโพแทสเซียมฮิวเมตความเข้มข้น 400 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ



รูปที่ 4.24 ผลการวิเคราะห์น้ำหนักสดต้นของข้าวพันธุ์ไรซ์เบอร์รี่ที่มีอายุ 7, 14, 21 และ 28 วัน หลังจากทำการเติมโพแทสเซียมฮิวเมต ที่อัตราความเข้มข้น 0 (none), 400, 800 และ 1200 มิลลิกรัมต่อ ลิตร

จากรูปที่ 4.25 แสดงผลการวิเคราะห์น้ำหนักแห้งของรากของข้าวพันธุ์ไรซ์เบอร์รี่หลังเติมโพแทสเซียมฮิวเมตที่อัตราความเข้มข้น 400, 800 และ 1200 มิลลิกรัมต่อ ลิตร พบว่ารากของต้นข้าวไรซ์เบอร์รี่มีน้ำหนักแห้งที่แตกต่างกัน เมื่อเปรียบเทียบน้ำหนักแห้งของรากของต้นข้าวไรซ์เบอร์รี่ที่มีอายุ 7 และ 14 วันพบว่าต้นข้าวที่ได้รับโพแทสเซียมฮิวเมตความเข้มข้น 400 และ 1200 มิลลิกรัมต่อลิตรมีน้ำหนักแห้งของรากที่ใกล้เคียงกัน แต่เมื่อพิจารณาต้นข้าวไรซ์เบอร์รี่ที่มีอายุ 21 และ 28 วันพบว่า ต้นข้าวที่ได้รับโพแทสเซียมฮิวเมตความเข้มข้น 800 มิลลิกรัมต่อลิตร มีน้ำหนักแห้งของรากของต้นมากที่สุด รองลงมาคือต้นข้าวได้รับโพแทสเซียมฮิวเมตความเข้มข้น 1200 มิลลิกรัมต่อลิตร ต้นข้าวได้รับโพแทสเซียมฮิวเมตความเข้มข้น 400 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ โดยต้นข้าวไรซ์เบอร์รี่ที่ได้รับโพแทสเซียมฮิวเมตมีน้ำหนักแห้งของรากมากกว่าต้นข้าวไรซ์เบอร์รี่ที่ไม่มีการใส่สารเติมแต่ง

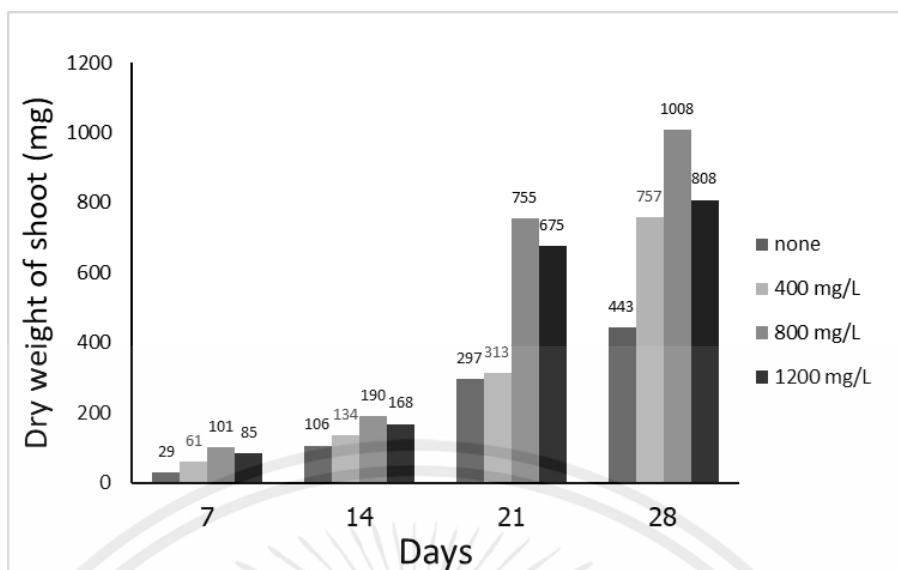
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.25 ผลการวิเคราะห์น้ำหนักแห้งรากของข้าวพันธุ์โรซ์เบอร์รี่ที่มีอายุ 7, 14, 21 และ 28 วัน หลังจากทำการเติมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ที่อัตราความเข้มข้น 0 (none), 400, 800 และ 1200 มิลลิกรัมต่อ ลิตร

จากรูปที่ 4.26 แสดงผลการวิเคราะห์น้ำหนักแห้งของต้นของข้าวพันธุ์โรซ์เบอร์รี่หลังเติม โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่อัตราความเข้มข้น 400, 800 และ 1200 มิลลิกรัมต่อ ลิตร พบว่าต้นของต้นข้าว โรซ์เบอร์รี่มีน้ำหนักแห้งที่แตกต่างกัน เมื่อเปรียบเทียบน้ำหนักแห้งของต้นของต้นข้าวโรซ์เบอร์รี่ที่มี อายุ 7 และ 14 วันพบว่าต้นข้าวที่ได้รับโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 400 และ 1200 มิลลิกรัมต่อ ลิตรมีน้ำหนักแห้งของต้นที่ใกล้เคียงกัน แต่เมื่อพิจารณาต้นข้าวโรซ์เบอร์รี่ที่มีอายุ 21 และ 28 วัน พบว่าต้นข้าวโรซ์เบอร์รี่ที่ได้รับโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์มีน้ำหนักแห้งของต้นมากกว่าต้นข้าวโรซ์เบอร์รี่ที่ไม่ มีการใส่สารเติมแต่งใดๆ และต้นข้าวโรซ์เบอร์รี่ที่ได้รับโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 800 มิลลิกรัม ต่อลิตร มีน้ำหนักแห้งของรากของต้นมากที่สุด รองลงมาคือต้นข้าวได้รับโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความ เข้มข้น 1200 มิลลิกรัมต่อลิตร ต้นข้าวได้รับโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 400 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.26 ผลการวิเคราะห์น้ำหนักแห้งต้นของข้าวโพดไร่โรซเบอรี่ที่มีอายุ 7, 14, 21 และ 28 วัน หลังจากทำการเติมโพแทสเซียมฮิวเมต ที่อัตราความเข้มข้น 0 (none), 400, 800 และ 1200 มิลลิกรัมต่อ ลิตร

จากผลการวิเคราะห์ความยาวรากและความยาวลำต้นของต้นข้าวโพดไร่โรซเบอรี่ที่มีการเติมโพแทสเซียมฮิวเมตพบว่า ต้นข้าวโพดไร่โรซเบอรี่ที่มีการเติมโพแทสเซียมฮิวเมตมีความยาวของรากและต้นมากกว่าต้นข้าวโพดไร่โรซเบอรี่ที่ไม่มีการเติมแต่งสารใดๆ เนื่องจากโพแทสเซียมฮิวเมตที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างที่เป็นหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิก ($-COOH$) ซึ่งทำหน้าที่เป็นหมู่ฟังก์ชันที่เป็นตัวช่วยแลกเปลี่ยนประจุ (Natural buffering group) [69] การเติมโพแทสเซียมฮิวเมตจึงช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดน้ำและแร่ธาตุให้แก่ต้นข้าวโพดไร่โรซเบอรี่ ส่งผลให้อัตราการสร้างเซลล์ การเจริญเติบโตของเซลล์ และอัตราการเจริญเติบโตของต้นข้าวโพดไร่โรซเบอรี่เพิ่มมากขึ้น [70] จึงส่งผลให้ต้นข้าวโพดไร่โรซเบอรี่ที่เติมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์มีความยาวของรากและลำต้นมากกว่าต้นข้าวโพดไร่โรซเบอรี่ที่ไม่มีการเติมสารใดๆ

จากผลการวิเคราะห์น้ำหนักสดและน้ำหนักแห้งของรากและต้นของต้นข้าวโพดไร่โรซเบอรี่พบว่า ต้นข้าวโพดไร่โรซเบอรี่ที่มีการเติมโพแทสเซียมฮิวเมตมีน้ำหนักสดและน้ำหนักแห้งของรากและต้นมากกว่าต้นข้าวโพดไร่โรซเบอรี่ที่ไม่มีการเติมแต่งสารใดๆ เนื่องจากหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิกในโครงสร้างของโพแทสเซียมฮิวเมตช่วยเพิ่มอัตราการแลกเปลี่ยนไอออนในดินจึงทำให้เพิ่มประสิทธิภาพการดูดน้ำและอาหารของพืชจึงทำให้พืชมีอัตราการสังเคราะห์แสงและอัตราการสะสมสารชีวมวล (Biomass accumulation) ของต้นข้าวโพดไร่โรซเบอรี่มากยิ่งขึ้น [71] งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น และจากผลการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของโพแทสเซียมฮิวเมตที่มีต่อการเจริญเติบโตของข้าวโพดไร่โรซเบอรี่ที่ได้กล่าวมาข้างต้น พบว่าความเข้มข้นของโพแทสเซียมฮิวเมตมีผลต่อการ

เจริญเติบโตของต้นข้าวไรซ์เบอร์รี่ โดยเมื่อมีการเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของโพแทสเซียมฮิวเมตจาก 400 เป็น 800 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่าต้นข้าวไรซ์เบอร์รี่มีการเจริญเติบโตที่ดีขึ้น โดยมีการเพิ่มขึ้นของความยาวรากและลำต้น และมีการเพิ่มขึ้นของปริมาณสารชีวมวลทั้งรากและลำต้น แต่ในทางตรงกันข้ามเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของโพแทสเซียมฮิวเมตจาก 800 เป็น 1200 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่าข้าวไรซ์เบอร์รี่มีอัตราการเจริญเติบโตที่น้อยลง โดยข้าวไรซ์เบอร์รี่มีอัตราการเจริญเติบโตมากที่สุดเมื่อทำการเติมโพแทสเซียมฮิวเมตความเข้มข้น 800 มิลลิกรัมต่อลิตร ทั้งนี้เนื่องจากการเติมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในปริมาณความเข้มข้นมากขนาดนั้นทำให้มีปริมาณอนุพันธ์ของเกลือจำนวนมากในดิน (Salt stress) ซึ่งหากปริมาณมากเกินไปเกินความต้องการของพืชอาจทำให้เกิดสภาวะเป็นพิษต่อพืช และทำให้ประสิทธิภาพการดูดซึมน้ำและแร่ธาตุของพืชลดลง [72] ส่งผลให้พืชมีอัตราการสะสมชีวมวลต่ำลง จึงทำให้ความยาวและน้ำหนักของรากและต้นของต้นข้าวไรซ์เบอร์รี่ลดลงนั่นเอง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาพบว่าดินปนถ่านหินจากเหมืองแร่ลิกไนต์ จังหวัดลำปาง สามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการสกัดแยกสารประกอบฮิวมิกได้ด้วยเงื่อนไขที่เหมาะสม หลังจากนำดินปนถ่านหินผ่านกระบวนการแยกด้วยกรดและเบส (Acid-base treatment) พบว่าสามารถทำการแยกสารประกอบฮิวมิกออกได้เป็นสองชนิดตามคุณสมบัติการละลายได้แก่ ฮิวมินและกรดฮิวมิก ซึ่งฮิวมินและกรดฮิวมิกจากดินปนถ่านหินนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านสิ่งแวดล้อมและทางด้านเกษตรกรรมได้อย่างมีประสิทธิภาพ

โดยจากการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการแยกสารประกอบฮิวมิกจากดินปนถ่านหินพบว่า ขนาดอนุภาคดินปนถ่านหิน อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ความเข้มข้นของสารละลายต่าง และตัวทำละลาย มีผลต่อปริมาณผลผลิตและโครงสร้างทางเคมีของสารประกอบฮิวมิก ซึ่งเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดที่สามารถแยกฮิวมินและกรดฮิวมิกจากดินปนถ่านหินได้ปริมาณผลผลิตและโครงสร้างทางเคมีที่เหมาะสมได้แก่ เงื่อนไขการใช้ขนาดอนุภาคของดินปนถ่านหินระหว่าง 180-500 ไมโครเมตร โดยทำกระบวนการแยกด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ณ อุณหภูมิห้อง ซึ่งปริมาณผลผลิตของฮิวมินที่ได้คิดเป็นร้อยละ 80 และปริมาณผลผลิตของกรดฮิวมิกที่ได้เป็นร้อยละ 20 โดยกรดฮิวมิกที่ได้จากการแยกจะอยู่ในรูปเกลือของกรดฮิวมิกหรือโพแทสเซียมฮิวเมต (KCl) นั่นเอง

กรณีของการนำโพแทสเซียมฮิวเมตไปประยุกต์ใช้งานทางด้านเกษตรกรรมนั้น จากการศึกษาโครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันของโพแทสเซียมฮิวเมตที่แยกได้จากดินปนถ่านหินพบว่า โพแทสเซียมฮิวเมตประกอบไปโครงสร้างอะโรมาติกคาร์บอนขนาดใหญ่ร่วมกับสายโซ่คาร์บอนที่มีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิกและฟีนอลซึ่งมีคุณสมบัติเหมาะสมในการใช้เป็นสารเติมแต่งดินเพื่อเกษตรกรรม โดยจากการศึกษาการใช้โพแทสเซียมฮิวเมตเป็นสารเติมแต่งดินในการปลูกข้าวพันธุ์ไรซ์เบอร์รี่พบว่าความเข้มข้นของโพแทสเซียมฮิวเมตที่ทำการเติมลงในดินสำหรับเพาะปลูกมีผลต่ออัตราการเจริญเติบโตของข้าวไรซ์เบอร์รี่ โดยทำการศึกษาจาก ความยาวของรากและความยาวลำต้น การสะสมน้ำหนักสดและน้ำหนักแห้งของรากและลำต้น ของข้าวไรซ์เบอร์รี่ พบว่าเมื่อทำการเติมโพแทสเซียมฮิวเมตความเข้มข้น 800 มิลลิกรัมต่อลิตร มีอัตราการเจริญเติบโตของข้าวไรซ์เบอร์รี่มากที่สุดเมื่อเทียบกับต้นข้าวไรซ์เบอร์รี่ที่ไม่ได้เติมโพแทสเซียมฮิวเมต

กรณีของการนำฮิวมินไปประยุกต์ใช้งานนั้น จากการศึกษาสัณฐานและโครงสร้างของฮิวมินพบว่า ฮิวมินมีลักษณะเป็นอนุภาคขนาดเล็กมีพื้นผิวขรุขระมีความเป็นรูพรุนเล็กน้อย และมีโครงสร้างของหมู่อะลูมิเนียมซิลิเกตซึ่งเป็นองค์ประกอบของดินและมีองค์ประกอบของหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิกใน

โครงสร้าง เมื่อนำฮิวมินผ่านกระบวนการไพโรไลซิสและทำการศึกษาปัจจัยของอุณหภูมิและเวลาในกระบวนการไพโรไลซิสพบว่า ปัจจัยของอุณหภูมิและเวลาในกระบวนการไพโรไลซิสมีผลต่อ ขนาดอนุภาค พื้นที่ผิว และปริมาตรรูพรุนของวัสดุรูพรุนจากฮิวมิน ซึ่งส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพการดูดซับของวัสดุรูพรุนจากฮิวมินอีกด้วย ซึ่งจากการศึกษาพบว่าฮิวมินที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ให้ผลผลิตเป็นวัสดุรูพรุนที่มีพื้นที่ผิว ขนาดอนุภาคและปริมาณรูพรุนที่เหมาะสมที่สุด และเมื่อนำวัสดุรูพรุนทดสอบประสิทธิภาพด้วยการดูดซับน้ำสีเมทิลีนบลูก็พบว่าวัสดุรูพรุนจากฮิวมินมีประสิทธิภาพในการดูดซับน้ำสีได้มากถึง 98 เปอร์เซ็นต์

5.2 แนวทางการพัฒนา

ควรศึกษาปัจจัยของแหล่งกำเนิดของสารตั้งต้นดินปนถ่านหินที่แตกต่างกัน เนื่องจากสภาพแวดล้อมและระยะเวลาการทับถมของลิกไนต์และดินปนถ่านหินอาจมีผลต่อปริมาณสารประกอบฮิวมินภายในดินปนถ่านหิน รวมทั้งศึกษาปัจจัย นอกจากนี้อาจศึกษาการเติมเอนไซม์ในการช่วยย่อยดินปนถ่านหินก่อนผ่านกระบวนการแยก เพื่อช่วยเพิ่มปฏิกิริยาฮิวมิคพีเคชันภายในดินปนถ่านหินได้

ในส่วนของการประยุกต์ใช้งาน สารประกอบฮิวมิคทั้งฮิวมินและกรดฮิวมิคสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย ในกรณีของวัสดุรูพรุนจากฮิวมิคอาจทำการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับน้ำสีประเภทอื่น เช่น เมทิลเรด เมทิลออเรนจ์ หรือโรดามีน บี เป็นต้น หรืออาจศึกษาการนำวัสดุรูพรุนจากฮิวมินใช้เป็นวัสดุดูดซับน้ำมันหรือดูดซับน้ำเสีย ในกรณีของกรดฮิวมิคหรือโพลีแซคคาไรด์ฮิวมิน อาจนำไปประยุกต์ใช้เป็นสารเติมดินให้กับพืชชนิดอื่นที่ต้องการเพิ่มผลผลิตทางเกษตรกรรม เช่น ข้าว ข้าวโพด มันสำปะหลัง ผักสวนครัว เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] Sun Q.B, Weimin D, Yuncong L., Guodong L., Jiuai S. and Qishuo D., “Characterization of humic acids derived from Leonardite using a solid-state NMR spectroscopy and effects of humic acids on growth and nutrient uptake of snap bean”. *Chemical Speciation & Bioavailability*, vol. 27(4), pp. 156-161, 2016
- [2] Rex Weyler. “ถ่านหิน: ภัยมืดแห่งยุคของโลกไนต์”. [Online] เข้าถึงได้จาก: <http://www.greenpeace.org>. 2558.
- [3] Tothirakun, W., Suksamiti, P., and Tokamondharm, J., 2009, “Preparation of Humate Salt Compounds from Lignite Coal Soil in Mae Moh Mine Lampang”, Research Papers of Primary Industries and Mines Office Region 3 (North), Department of Primary Industries and Mines, Ministry of Industry, 67 pages. (In Thai)
- [4] Clasen H. A. C., Lessa R., Kaemmerer M. and Koetz, P., “Ácidos húmicos e fúlvicos do carvão em jazida de candiota. Rev. Bras. de Agrociência”, vol. 4(1), pp. 35-40, 1998 (In Portuguese).
- [5] Garcia D., Cegarra J. and Abad M., “A comparison between alkaline and decomplexing reagents to extract humic acids from low rank coals”. *Fuel Processing Technology*, vol. 48, pp. 51-60, 1996.
- [6] Robert E. Pettit, “organic matter, humus, humate, humic acid, fulvic acid and humin: their importance in soil fertility and plant health”, Emeritus Associate Professor Texas A&M University
- [7] Nederlof M.M., de Wit J.C.M, van Riemsdijk W.H and Koopal LK., “Determination of proton affinity distributions for humic substances”. *Environ Sci Technol.*, vol. 27(5), pp. 846–56, 1993.
- [8] Shin H.S., Rhee S.W., Lee B.H. and Moon C.H., “Metal binding sites and partial structures of soil fulvic and humic acids compared: aided by EU(III) luminescence spectroscopy and DEPT/QUAT 13C NMR pulse techniques”, *Org Geochem.*, vol. 24(5), pp. 523–9, 1996.
- [9] Scott D., McKnight D., Blunt-Harris E., Kolesar S., Lovley D., “Quinone moieties act as electron acceptors in the reduction of humic substances by humics-reducing microorganisms”, *Environ Sci Technol.*, vol. 32(19), pp. 2984–9. (1998).

- [10] Lovely D.R., Coates J.D., Blunt-Harris E.L., Phillips E.J.P, and Woodward J.C., “Humic substances as electron acceptors for microbial respiration”. *Nature (London)*, pp. 382: 445, (1996)
- [11] John B., Michael H. and Russell C., (2007) What are Humic substances, [Online]. เข้าถึงได้จาก: <http://www.humicsubstances.org/whatarehs>, [20 October 2016].
- [12] John R. E., John L. H., “The lignin component of humic substances: Distribution among soil and sedimentary humic, fulvic, and base-insoluble fractions”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 48(10), pp. 2065-2074, 1984.
- [13] Duan J.; Gregory j., “Coagulation by hydrolyzing metal salts.”, *Advances in colloid and Interface Science*, vol. 100-102, pp. 475-502., 2003.
- [14] Murray, K., & Linder, P.W., “Fulvic acids: Structure and metal binding. I. A random molecular model”. *Journal of Soil Science*, vol. 34, pp. 511-523, 1983.
- [15] Shozo K., Akira W., Kazuhito I. and Shigemitsu A., “Comparison of two methods of preparation of humic and fulvic acids, IHSS method and NAGOYA method”. *Soil Science and Plant Nutrition*, pp. 0038-0768, 1992.
- [16] Burdick, E.M., “Commercial Humates for Agriculture and the Fertilizer Industry.” *Economic Botany.*, vol. 19(2), pp. 152-156, 1965.
- [17] Buntita J., Juthamart S., Sanchai K., Wasawat K., Apiluck E., “Effect of carbonization temperature on humic substance extracted from Thailand’s leonardite for carbon adsorbent” The 6th Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology (JCREN 2017)
- [18] Zeledón, Z., Lao, C., Xavier, F., Sole, M., “Removal of PAHs from Water Using an Immature Coal (Leonardite)”, *Chemosphere*, vol. 67, pp. 505-512, 2007.
- [19] Young, B.C., Olson, E.S., Knudson, C.L., Timpe, R.C., “Activated Carbons from North Dakota Lignite and Leonardite”, [Online] เข้าถึงได้จาก: web.anl.gov [5 August 2014].
- [20] Senn, T.L. and Kingman, A.R., “Review of humus and humic acids”, Clemson University, Department of Horticulture, Research Series No. 145, 1973,
- [21] Freeman, P.G., “The use of lignite products as plant growth stimulants technology and use of lignite”, *Technology and Use of Lignite, I.C. Bureau of Mines Information Circular*, vol. 8471, pp. 150 – 164., 1969.
- [22] ไพบูลย์ วิวัฒน์วงศ์วนา, 2544, “เคมีดิน”, ห้างหุ้นส่วนจำกัดเชียงใหม่พิมพ์สวย, หน้า 98 – 104.

- [23] Schnitzer, M. and Khan, S.U., “Humic substances in the environment”, *New York, Marcel Dekker Ince.*, 1972.
- [24] Duan J.; Gregory j.; Coagulation by hydrolyzing metal salts. *Advances in colloid and Interface Science*, vol. 100-102, pp. 475-502, 2003.
- [26] Waksman, S.A., “Humus origin, chemical composition, and importance in nature”, London, Baillere Tindall & Cox, 1936.
- [27] Novak, J., Kozler, J., Janos, P., Cezikova, J., Tokarova, V. and Madronova, L., “Humic acids from coals of the North-Bohemian coal field: I. Preparation and characterisation”, *Reactive and Functional Polymers*, Vol. 47, pp. 101 – 109., 2001.
- [28] คณาจารย์ภาควิชาปฐพีวิทยา คณะเกษตร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2544, “ปฐพีวิทยาเบื้องต้น”, สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, หน้า 250 – 255.
- [29] Tothirakun, W., Suksamiti, P., and Tokamondharm, J., 2009, “Preparation of Humate Salt Compounds from Lignite Coal Soil in Mae Moh Mine Lampang”, *Research Papers of Primary Industries and Mines Office Region 3 (North)*, Department of Primary Industries and Mines, Ministry of Industry.
- [30] Efanov, M.V., Galochkin, A.I. and Chernenko, P.P., “Preparation of sodium oxyhumates from peat”, *Solid Fuel Chemistry*, Vol. 42, No. 2, pp. 82 – 85., 2008.
- [31] Fong, S.S. and Seng, L., “A comparative evaluation on the oxidative approaches for extraction of humic acids from low rank coal of Mukah, Sarawak”, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, Vol. 18, No. 1, pp. 34 – 40., 2007.
- [32] M. Miura, H. Kaga, A. Sakurai, K. Takahashi, “Rapid pyrolysis of wood block by microwave heating”, *Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 71, pp. 187-199, 2004.
- [33] G. Q. Lu and X.S. Zhao, *Nanoporous materials: an overview*. (2004) Nanoporous Materials: Science and Engineering, Imperial College Press.
- [34] อติศักดิ์ ไสยสุข. 2557. วัสดุที่มีรูพรุนแบบลำดับชั้น: ความสำคัญและประโยชน์. เชียงใหม่. สำนักพิมพ์คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [35] S. Mitchell, J. Pérez-Ramírez, “Mesoporous zeolites as enzyme carriers: Synthesis, characterization, and application in biocatalysis”, *Cat. Today*, vol. 168, pp.28-37, 2011.
- [36] E.C. Peters, F. Svec and Jean M.J. Frechet, “Rigid macroporous polymer monoliths”, *Adv. Mater*, vol. 14, pp. 1169-1181, 1999.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [37] Z. Yuan, B. Su, “ Insight into hierarchically meso- macroporous structured materials”,*J. Mat. Chem*, vol. 16, pp. 663-677, 2006.
- [38] G. Centi, S. Perathoner, “ Novel catalyst design for multiphase reaction ”, *Cat.Today*, vol. 79-80, pp. 3-13, 2003.
- [39] Hoa Andy. “ Adsorption Isotherm. ” [Online] . เข้าถึงได้จาก : <http://particlessciences.blogspot.com>. 2013.
- [40] สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร. 2558. สถิติการเกษตรของประเทศไทยปี 2558. [Online]. เข้าถึงได้จาก: http://www.oae.go.th/download/download_journal/2559.pdf.
- [41] ประพาส วีระแพทย์. 2520. “ข้าว.” สารานุกรมไทยสำหรับเยาวชน. เล่มที่ 3 : 8-49.
- [42] ฟาร์มสุขพอเพียง. 2558. การทานหว่านข้าวไรซ์เบอร์รี่ที่ทุ่งกุลาร้องไห้. [Online]. เข้าถึงได้จาก : http://riceberry101.blogspot.com/2015/11/blog-post_28.html.
- [43] ศูนย์วิทยาศาสตร์ข้าว. 2558. ข้าวไรซ์เบอร์รี่ (Riceberry). [Online]. เข้าถึงได้จาก :<http://www.graceherb.com>.
- [44] เฉลิมพล แซมเพชร. 2542. “สรีรวิทยาการผลิตพืชไร่.” เกษตรศาสตร์ สาขาวิชาพืชไร่.บัณฑิตวิทยาลัย, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [45] “หลักการเครื่องวิเคราะห์ทดสอบทางรังสีเอกซ์”. (ออนไลน์). เข้าถึงได้จาก: <http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/>, 2558.
- [46] วีระศักดิ์ อุดมกิจเดชา และคณะ. 2543. เครื่องมือวิจัยทางวัสดุศาสตร์: ทฤษฎีและหลักการทํางานเบื้องต้น. กรุงเทพมหานคร. สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย. หน้า 221-228.
- [47] แม่่น อมรสิทธิ์ และ อมร เพชรสม. 2539. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือของพิมพ์. หน้า 108-192.
- [48] หัสวิภา หมายมั่น. “Scanning Electron Microscope: SEM.” [Online]. เข้าถึงได้จาก :<http://www.mfu.ac.th>
- [49] Daegi Kim, Kwanyong Lee, Ki Young Park, “ Hydrothermal carbonization of anaerobically digested sludge for solid fuel production and energy recovery ”, *Fuel*, vol. 130, pp. 120-125, 2014.
- [50] Gas sorption- principles of operation. 2544. [Online] เข้าถึงได้จาก : <http://www.quantachrome.com/GasSorption/index.htm>. [April 2014]
- [51] สถาบันนวัตกรรมและพัฒนาระบบการเรียนรู้อ มหาวิทยาลัยมหิดล. 2559. ส่วนประกอบของเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์. [Online]. เข้าถึงได้จาก : <http://www.il.mahidol.ac.th>.
- [52] Luke Sutherland. 2007. UV-VIS spectrum of bisulphide in sewage. [Online]. เข้าถึงได้จาก: https://en.wikipedia.org/wiki/File:UVVIS_spectrum_sewage.jpg

- [53] J.H.A. Butler and J.N. Ladd, "Effect of extractant and molecular size on the optical and physical properties of soil humic acids". *Aust. J. Soil Res.*, Vol. 7, pp. 229-232., 1969
- [54] B. Saito¹ and M. M. Seckler, "alkaline extraction of humic substances from peat applied to organic-mineral fertilizer production", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 31, pp.675-682., 2014
- [55] O. Canieren, C. Karaguzel and A. Aydin, "effect of physical pre-enrichment on humic substance recovery from leonardite", *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, Vol. 53(1), pp. 502–514, 2017
- [56] A. Tahiri, A. Richel, Ja. Destain, P. Druart, P. Thonart and M. Ongena, "Comprehensive comparison of the chemical and structural characterization of landfill leachate and leonardite humic fractions", *Anal Bioanal Chem*, Vol. 408, pp. 1917–1928, 2016.
- [57] A.A. Helal, G.A. Murad and A.A. Helal, "Characterization of different humic materials by various analytical techniques", *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 4, pp. 51–54, 2011.
- [58] a. Naidja, p. M. Huang, d. W. Anderson, and c. Van kessel, "Fourier Transform Infrared, UV-Visible, and X-ray Diffraction Analyses of Organic Matter in Humin, Humic Acid, and Fulvic Acid Fractions in Soil Exposed to Elevated CO₂ and N Fertilization", *Applied spectroscopy*, Vol. 56(3), pp. 318-324, 2002
- [61] K.H. Kang, H.S. Shin, H. Park, "Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications", *Water Research*, Vol 36, pp 4023–4032, 2002
- [62] Steelink C., "Implications of elemental characteristics of humic substances. In Humic Substances in Soil, Sediment, and Water" *Geochemistry, Isolation and Characterization*, pp 457-475, 1985
- [63] James a. R. and Jatrck m., "Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances", *Org. Geochem.*, Vol 17(5), pp 635-648, 1991
- [64] Perdue E. M.; "Analytical constraints on the structural features of humic substances.", *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol 48, pp 1435-1443, 1984
- [65] Chin YP.; Aiken G.; O'Loughlin E., "Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances", *Environ Sci Technol.*, Vol 28(11), pp 1853–1858, 1994

- [66] Kolokassidou C., Pashalidis I., Costa C.N., “Thermal stability of solid and aqueous solution of humic acid.” *Thermochimica Acta*, Vol 454(2), pp 78-83, 2007
- [67] J. Kosaka , C. Honda and A. Izekei, “Fractionation of humic acid by organic solvents”, *Soil Science and Plant Nutrition*, Vol 7(2), pp 48-53
- [68]] Wenjin, Y., Dingcai, W., Ruowen, F., “Effect of Surface Chemistry on the Adsorption of Basic Dyes on Carbon Aerogels”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol 312, pp 118-124, 2008
- [69] Volkmar, K. M., Y. Hu, and H. Steppuhn, “Physiological responses of plants to salinity: A review”. *Can. J.Plant Sci.* Vol 78, pp 19–27, 1998
- [70] Zandonadi, D.B., M.P. Santos, J. G. Busato, L.E.P. Peres and A.R. Façanha, “Plant physiology as affected by humified organic matter”. *Theoretical and Experimental Plant Physiology*. Vol 25(1), pp.12-25, 2013.
- [71] Zandonadi, D.B., L.P. Canellas, and A.R. Façanha, “Indolacetic and humic acids induce lateral root development through a concerted plasmalemma and tonoplast H⁺ pumps activation”. *Planta*. Vol 225, pp1583–1595, 2007.
- [72] Refaiy A., S. EL-Kosary, A. S. El- Khawaga and N. R. El-Sherbeny, “Effect of Potassium Humate on Plant Growth and Chemical Contents of Banana Plantlets Grown in vitro under Salinity Stress”, *Middle East Journal of Agriculture Research*, Vol 5(1), pp 45-49, 2016

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Humic substance extraction from leonardite, lignite Mae Mho Mine by base-acid treatment process

Buntita Jomhataikool^{1,a*}, Sanchai Kuboon^{2,b}, Wasawat Kraithong^{2,c}, Apiluck Eiad-ua^{1,d}

¹College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL),
Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

²National Nanotechnology Center, National Science and Technology Development Agency (NSTDA), 111, Thailand

*E-mail: ^abuntitagee@hotmail.com, ^bsanchai@nanotec.or.th, ^cwasawat@nanotec.or.th, ^dapiluck.ei@kmitl.ac.th

Abstract

Humic substance (HS) is very important for soil agriculture that affects physical and chemical properties and improves soil fertility. Humic substances are complex mixtures of polydispersed materials formed by biochemical and chemical reactions during the decay and transformation of plant and microbial remains. Humic substances were extracted from leonardite of lignite Mae Mho Mine in Lampang province by using base-acid treatment and centrifugation. This research studied the effect of time and temperature in base treatment process and the effect of soils particle size. The humic substance which contain humin, humic acid (HAs) and fulvic acid (FAs) were extracted by base-acid treatment. Firstly, soil sample were stirred in base solution and precipitated by centrifugation. The humin precipitate that the fraction is not soluble in water at any pH value was dried at 90°C. Then, the soluble (HAs and FAs) were pH adjusted to 2 by using 3M HCl and stirred in room temperature. The humic fraction precipitate were separated by centrifugation and was dried at 90°C. The soluble was pH adjusted to 4-5 and settled for 24 hr. The fulvic acid precipitate was dried at 90°C. Humic substances were studied for element analysis and chemical structure by FT-IR and CHNO. The yields of humic acid were increased at the increase of soils particle size and base reaction time.

Keywords: Humic substance, Humic acid, Fulvic acid, leonardite, soil extraction

Introduction

Leonardite is a natural oxidation product of lignite with brown and coal-like appearance, associated with near surface mining [1]. It is a rich source of humic acid (up to 90%) [2]. Leonardite is used to condition soils either by applying it directly to the soil as soil fertilizer, as a stabilizer for ion-exchange resins in water treatment [3].

Mae moh lignite mine from Lampang province in Northern of Thailand is the largest open-pit lignite mine in Southeast Asia. It is produce 16 million tons of lignite per year for requirements of Mae Moh's mine-mouth thermal power plants. The mine causes both direct and indirect environmental impacts on land use, quality of life, forests and wildlife; it has also caused pollution in such forms as dust, noise, and water contamination, odors from the spontaneous combustion of lignite and vibration from blasting [4].

Humic substance (HSs) is very important for soil agriculture that affects physical and chemical properties and improves soil fertility.[5] HSs are known to significantly affect the behavior of pollutants in natural environments, such as trace metal speciation and toxicity[6-7], mineral growth and dissolution and redox behavior in soils, improving nutrient uptake, especially phosphorous, sulfur and nitrogen, improving water holding capacity for better drought resistance and reduction in water usage. Recent studies that it may be dynamically involved in carbon and electron flow in anaerobic. [8-9]

Humic substance (HSs) can be divided into three main fractions by solubility in various pH: Humin, Humic acid (HA or HAs) and Fulvic acid (FA or FAs). Humin is an organic matter that is insoluble in water at all pH. These dark brown solids are inhomogeneous and their structures are often vaguely described. HA and FA solution can be extracted from soil and other



solid phase using a strong base at high pH. Humic acids are insoluble at low pH, that they can precipitated by adding strong acid or adjust the solution to pH 1. Fulvic acid is the materials that can soluble at all pH and can precipitate by adjust pH to 4-5.[10] Humic substances can extracted from leonardite, soil and sediment by base-acid treatment process that using strong base and strong acid solution for precipitation of Humin, Humic acid and fulvic acid fraction. [11] Humic substance can be extracted by 2 conventional method that are NAGOYA method and IHSS method. NAGOYA method, in base extraction process must be stand in N₂ atmosphere for 48 hours and HA solutions was diluted with 50 times the volume of 3% NaCl solution and were repeated until the acid supernatant became almost colorless. FA fraction was passed through the cation exchange resin to be transformed to the H⁺-form and freeze-dried to get a powder of FA sample. In IHSS method, soil sample must be acidified to pH 1-2 before extracted. The extraction process must be stand in N₂ atmosphere and used column of Amberlite XAD-8 and ultrafiltration for separate the FA fraction. [12]

This present work is study extraction of humic substance from leonardite of lignite Mae Mho Mine from Lamphang province in Northern of Thailand by using base-acid treatment and centrifugation. This research studied the effect of time and temperature in base treatment process and the effect of soils particle size. The objective of this work is to find the obtimize condition for extraction humic acid from Thailand's leonardite soil with easy, safty and low energy process.

Materials and methods

Materials

Leonardite soil sample was collected from lignite mine at Mae moh, Lamphang province, Northern Thailand since August 2016. The sample was dried at 80°C for 24 hour to remove water and moisture contents. After that, the soil piece was milled into powder by mortar and sieved for selection of particle size to 3 section that are over 180 µm, between 125-180 µm and less than 125 µm, respectively.

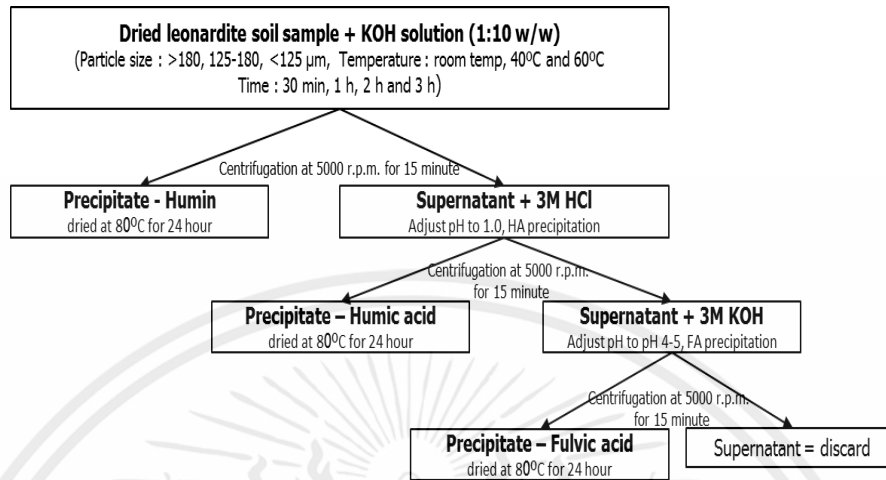
Humic substance extraction Method

The Humic substance extraction from leonardite had been carried out following the method by suggest by D. gracia [10], using base-acid treatment in figure 1. Soil extraction experimental consists of mixing 40 g of dry leonardite powder with 400 ml of 0.01M KOH solution during 30 minute, 1, 2 and 3 hour at room temperature, 40°C and 60°C. Then, the soluble containing HA+FA were separated from insoluble fraction containing humin by centrifuge at 5000 rpm for 15 minute. The humin fraction was dried at 90°C for 24 hour. The HA+FA solution were carefully removed and adjust to pH 2.0 by adding concentrate HCl. The precipitates formed at pH 2.0 that conventionally known as humic acid (HA) were separated from solution by centrifuge at 5000 rpm for 15 minute and dried at 90°C for 24 hour. The solution containing FA was adjusted to pH 4.5 by adding concentrate KOH and the fulvic acid (FA) precipitates was formed. The FA precipitate were separated from solution by centrifuge at 5000 rpm for 15 minute and dried at 90°C for 24 hour.

Characterization

The humic substances were characterizing morphology, element composition and chemical sructure by Scanning electron microscope (SEM), CHN analyzer and Fourier transform infrared spectroscope (FT-IR), respectively. In FT-IR spectroscopy, One milligram of dried humic fraction was mixed, ground with 100 mg of potassium bromide (KBr) and then mechanically pressed to form a pellet.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Results and discussion

Scanning electron microscopy (SEM) was conducted to study the morphology of humic substance. The SEM images in figure 2 indicated to the 3 fraction of humic substances with different microstructures morphology. In figure 2 (I) is show the morphology of humin which is non conductive bulk material with few porous structure. Furthermore, in figure 2 (II) and (III) are show the microstructure morphology of fulvic acid and humic acid, respectively. The HA and FA fraction morphology are composed of particles with various shapes and sizes distribution however, HA was homogeneously than FA due to the agglomeration of small particle .

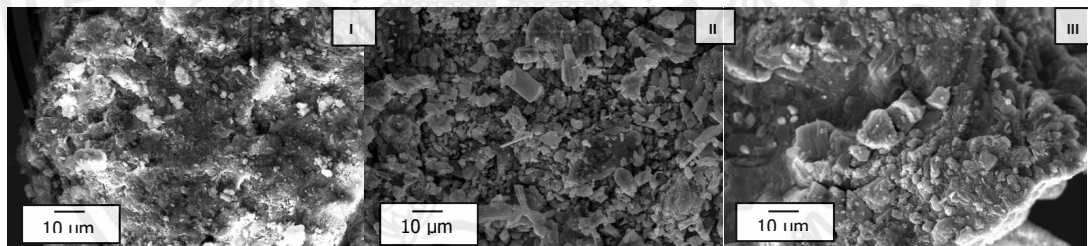


Figure 2. SEM image of (I) Humin, (II) Fulvic acid and (III) humic acid that extracted from leonardite soil with 0.01M KOH and particle size at 180 μm for 3h at room temperature

The solid yield result of humin and humic acid are displayed on figure 3. In figure 3(I) is show several of particle size conditions. The result indicate that the solid yield of humic acid increase with increasing of the particle size. This is because of the hard mashing property of lignite composition in raw material can make lignite and leonardite in large particle however soil particle is normally in small particle. Leonardite is composed in large size (>180 μm) higher than small particle leading to higher extraction of humic acid. However, in figure 3(II) show decreasing of humic acid solid yield with increasing of the reaction temperature and highest at room temperature reaction condition. Humic acid extracted with higher temperature (40-110 °C) result in cyclic and structure change that affect to soluble and chemical properties [13] In different of reaction time in base extraction as shown in figure 3(III), the humic acid yield is increase with increasing reaction time.

เอกสารนี้เป็น
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น ยกเว้นผู้มีสิทธิ์พิเศษสงวนเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

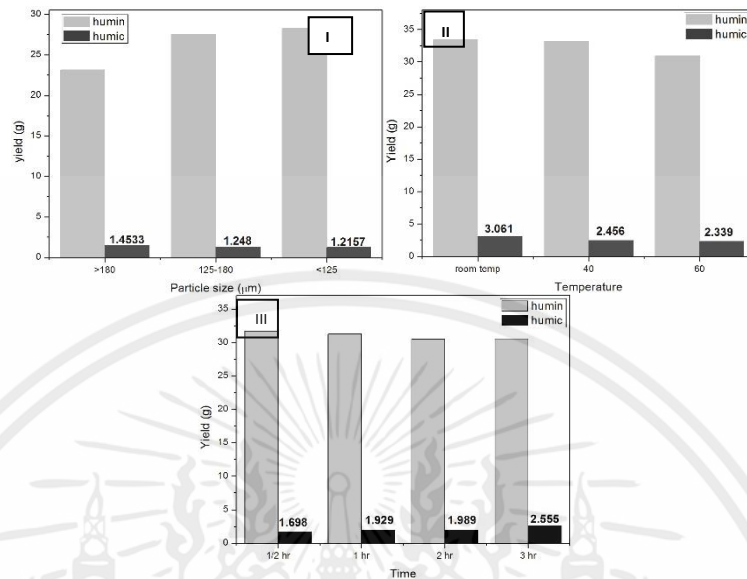


Figure 3. Yield of humin and humic acid derived from leonardite with different conditions: (I) varying the soil particle size with 0.01M KOH for 3h at room temperature, (II) varying base treatment temperature with 0.01M KOH and particle size at 180 μm for 3h and (III) varying reaction time in base treatment concentration with 0.01M KOH at room temperature and particle size at 180 μm

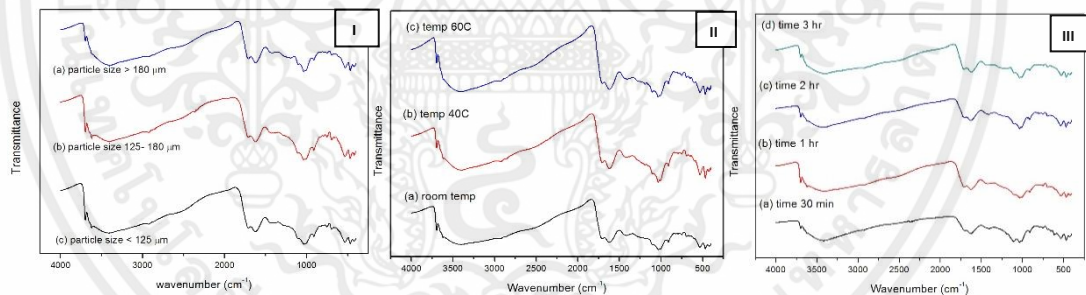


Figure 4. FTIR spectra of humic acid derived from leonardite with different conditions: (I) varying the soil particle size with 0.01M KOH for 3h at room temperature, (II) varying base treatment temperature with 0.01M KOH and particle size at 180 μm for 3h and (III) varying reaction time in base treatment concentration with 0.01M KOH at room temperature and particle size at 180 μm .

The FTIR spectra of humic acid in different conditions recorded in the 4000–400 cm^{-1} range are presented in Figure 4. The HA spectra bands were similar in various condition. In addition, the spectra bands around 3400–3300 cm^{-1} (O–H and N–H stretch), 1580 cm^{-1} (aromatic C=C, C=O, COO⁻), 1380 cm^{-1} (O–H deformation, CH₃ bending, C–O stretching of phenolic OH and COO⁻ anti-symmetric stretching), 1110 cm^{-1} (C–OH stretch of aliphatic alcohol) and 618 cm^{-1} (deformation of –COOH). These results accord with those reported by Kang et al [14]. The results indicate humic acid that was extracted from Thailand's leonardite is purity product with similar spectra with commercial HA [15].

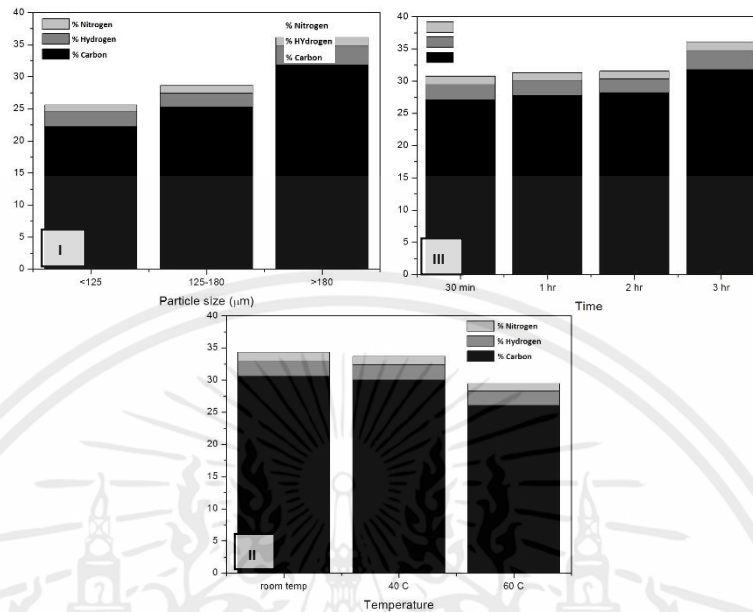


Figure 5. CHN element result of humic acid derived from leonardite with different conditions: (I) varying the soil particle size with 0.01M KOH for 3h at room temperature, (II) varying base treatment temperature with 0.01M KOH and particle size at 180 μm for 3h and (III) varying reaction time in base treatment concentration with 0.01M KOH at room temperature and particle size at 180 μm

CHN element result of HAs extracted is according with solid yield and FTIR results. HAs extracted from leonardite was increased of particle size showed increasing percentages of C. However, in various reaction temperatures showed increasing percentages of C when decreasing temperatures. Although the solid yield was increasing trend in different time, the percentage of C is increase with increasing reaction time. Also, If increase the reaction time, solid yield and percentage of C will increase but not significant and reach a stable state.

Conclusion

The 3 fraction of humic substances are humin, humic acid and fulvic acid which can be extracted from Thailand's leonardite soil by base-acid treatment and centrifugation. Humin is major product from the extraction process. The leonardite sample composition has high soil content. The yields of humic acid were increased at the higher particle size but decreased at higher base reaction temperature. According with elemental analysis; the percentage of carbon was increased when increased the particle size and the reaction time. However, in different of base reaction temperature, the humic acid yield result was increased with decreased reaction temperature. The optimize condition indicate the highest yield and purity of humic acid which is extraction with 0.01M for 3 hour at room temperature and meshed particle size to 180 μm . The method in this work can be extracted purity HSs fraction from Thailand's leonardite soil with using general scientific equipment and less chemical, less time and normal atmosphere. It is lead to easy, safety and low energy process compare with other method.

Acknowledgements

The authors are grateful to the Research and Researcher for Industry (RRI), The Thailand Reseach Fund (TRF) and Suntitranon Co., Ltd, The authors are also thankful to the National Nanotechnology Center (NANOTEC), National Science and Technology Development



Agency (NSTDA) and College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang for their supporting.

References

- [1] Sun Q.B, Weimin D, Yuncong L., Guodong L., Jiulai S. and Qishuo D., (2016) Characterization of humic acids derived from Leonardite using a solid-state NMR spectroscopy and effects of humic acids on growth and nutrient uptake of snap bean. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 27(4): 156-161.
- [2] Tothirakun W., Suksamiti P., and Tokamondharm J.,(2009) "Preparation of Humate Salt Compounds from Lignite Coal Soil in Mae Moh Mine Lampang", *Research Papers of Primary Industries and Mines Office Region 3 (North)*, Department of Primary Industries and Mines, Ministry of Industry, 67 P.
- [3] Clasen H. A. C., Lessa R., Kaemmerer M. and Koetz, P, (1998) Ácidos húmicos e fúlvicos do carvão em jazida de candiota. *Rev. Bras. de Agrociência*, 4(1): 35-40 (In Portuguese).
- [4] Chanin T. and Suthipong S., (2011) Mae Moh Lignite Mine and Environmental Management. *Geosystem Engineering*, 14(2)
- [5] Bartschat B.M., Cabaniss S.E. and Morel F.M.M., (1992) Oligo electrolyte model for cation binding by humic substances. *Environ Sci Technol.*, 26(2): 284–94.
- [6] Nederlof M.M., de Wit J.C.M, van Riemsdijk W.H and Koopal LK., (1993), Determination of proton affinity distributions for humic substances. *Environ Sci Technol.*, 27(5): 846–56.
- [7] Shin H.S., Rhee S.W., Lee B.H. and Moon C.H., (1996) Metal binding sites and partial structures of soil fulvic and humic acids compared: aided by EU(III) luminescence spectroscopy and DEPT/QUAT ¹³C NMR pulse techniques. *OrgGeochem.*, 24(5): 523–9.
- [8] Scott D., McKnight D., Blunt-Harris E., Kolesar S., Lovley D., (1998) Quinone moieties act as electron acceptors in the reduction of humic substances by humics-reducing microorganisms. *Environ Sci Technol.*, 32(19): 2984–9.
- [9] Lovely D.R., Coates J.D., Blunt-Harris E.L., Phillips E.J.P, and Woodward J.C., (1996) Humic substances as electron acceptors for microbial respiration. *Nature (London)*, 382: 445
- [10] John B., Michael H. and Russell C., (2007) What are Humic substances, Available from: <http://www.humicsubstances.org/whatarehs.html>, Cited 20 october 2016.
- [11] Garcia D., Cegarra J. and Abad M., (1996) A comparison between alkaline and complexing reagents to extract humic acids from low rank coals *Fuel Processing Technology*, 48: 51-60.
- [12] Shozo K., Akira W., Kazuhito I. and Shigemitsu A., (1992) Comparison of two methods of preparation of humic and fulvic acids, IHSS method and NAGOYA method. *Soil Science and Plant Nutrition*, 0038-0768
- [13] Kolokassidou C., Pashalidis I., Costa C.N., (2007) Thermal stability of solid and aqueous solution of humic acid. *Thermochimica Acta*, 454(2): 78-83
- [14] Kang K.H., Shin H.S.and Park H., (2002) Characterization of humic substances present in landfill leachates with different ages and implications. *Water Res.*; 36(16): 4023–32.
- [15] Abdelghani T., Aurore R., Jacqueline D., Philippe D., Philippe T. and Marc O., (2016) Comprehensive comparison of the chemical and structural characterization of landfill leachate and leonardite humic fractions. *Anal Bioanal Chem*, 408:1917–1928

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Effect of carbonization temperature on humic substance extracted from Thailand's leonardite for carbon adsorbent

Buntita Jomhataikool¹, Jutaporn Sayjumpa¹, Saichai Kuboon²,
Wasawat Kraithong² and Apiluck Eiad-ua*¹

¹ College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL), Ladkrabang, Bangkok 10520, THAILAND

² National Science and Technology Development Agency (NSTDA), 111, Paholyothin Rd. Klong Nueng, Klong Luang Pathumthani 12120, THAILAND

Corresponding author: e-mail apiluck.ei@kmitl.ac.th

Abstract

Humic substance (HS) had consists of 3 fractions humin (HU), humic acid (HA) and fulvic acid (FA) that can separate by different pH. In this research, HS was extracted from leonardite of lignite Mae Mho Mine in Lampang province by using base-acid treatment. Firstly, HS sample was stirred in base solution and precipitated by centrifugation. Humin precipitate that the fraction is not soluble in water at any pH value was dried at 90°C. Then, the soluble (HAs and FAs) were pH adjusted to 2. Humic fraction precipitate was separated by centrifugation and was dried at 90°C. The soluble was pH adjusted to 4-5 and settled for 24 hr. Fulvic acid precipitate was dried at 90°C. Humin is major product that over 80% yield of product. Solid yield of HA increase with increasing of particle size and time but decrease with increasing of temperature. The morphology of humin is non-conductive bulk material with few porous structures. It can be used as adsorbent for heavy metal or dye adsorption. This research was studied effect of carbonization temperature on humin. The result indicate that particle size and carbon content of carbonized humin were increase with increasing of temperature.

1. Introduction

Mae moh lignite mine from Lampang, Thailand is the largest open-pit lignite mine in Southeast Asia. The major product of mine is lignite that use as source of energy for electricity, cement and steam engine industrial [1]. Leonardite is a byproduct of lignite mine. It is natural oxidation product of lignite with brown and coal-like appearance, associated with near surface mining [2]. It is a rich source of humic substance. [3] Humic substance (HSs) can be divided into three main fractions by solubility in various pH: Humin (HU), Humic acid (HA) and Fulvic acid (FA). Humin is an organic matter that is insoluble in water at all pH. These dark brown solids are in homogenous and their structures are often vaguely described. HA and FA solution can extracted form soil and other solid phase using a strong base at high pH. Humic acids are insoluble at low pH, that they can precipitated by adding strong acid or adjust the solution to pH 1. Fulvic acid is the materials that can soluble at all pH and can precipitate by adjust pH to 4-5. [4] Humic substances can extracted from leonardite, soil by base-acid treatment process that using strong base and strong acid solution [5]. Humic substance (HSs) is very important for soil agriculture that affects physical and chemical properties and improves soil fertility. [6] Humic acid can be used in various application such as trace metal speciation and toxicity, mineral growth and dissolution and redox behavior in soils, improving nutrient uptake. [7] However, in previous work of the author, Humin is major product and 80% of extraction. Meanwhile, humic acid is only 10% of product. [8] In the reseach, humin is bulk material with few porous strecture. It can be improve the properties and used as adsorbent for heavy metal or dye adsorption. [9] This present work is study extraction of humic substance from leonardite of lignite Mae moh Mine. This research was shown the optimize condition for extract HS and studied the effect of temperature in carbonization process of HU.

2. Experimental

Leonardite sample was collected from Mae moh lignite mine at Lamphang province, Northern. Leonardite was dried at 80°C for 24 hour and was milled into powder with mortar. Sample powder was sieved particle size into 3 section that are over 180 μm , between 125-180 μm and less than 125 μm , respectively.

The Humic substance extraction from leonardite had been carried out following the method by previous research of the author. [9] The method consists of mixing 40 g of sampler with 400 ml of 0.1 M KOH solution during condition time and temperature. Then, the soluble were separated from insoluble fraction by centrifugation. Humin fraction was dried at 90°C for 24 hour. The HA+FA solution were carefully removed and adjust to pH 2.0 by adding concentrate HCl. The precipitates formed at pH 2.0 that conventionally known as humic acid (HA) were separated from solution by centrifuge and. The solution containing FA was adjusted to pH 4.5 by adding concentrate KOH and the fulvic acid (FA) precipitates was formed. The FA precipitate was separated from solution by centrifuge.

Dried humin fraction was milled into powder and carbonization at 300, 500, 700 and 900 °C for 2 hour in horizontal furnace under nitrogen (N_2) atmosphere. The carbon adsorbent from humin was characterize Scanning electron microscope (SEM) with Energy dispersive x-rays spectroscopy (EDX) Fourier transform infrared spectroscope (FT-IR)

3. Results and Discussion

Solid yield of HU and HA (Fig 1.) indicate that HU is over 80% of the product with gray colour. Solid yield of HA increase with increasing of particle size and time. In contrast, it was decreased with increasing of temperature because of with higher temperature result in cyclic and structure change that affect to soluble and chemical properties.

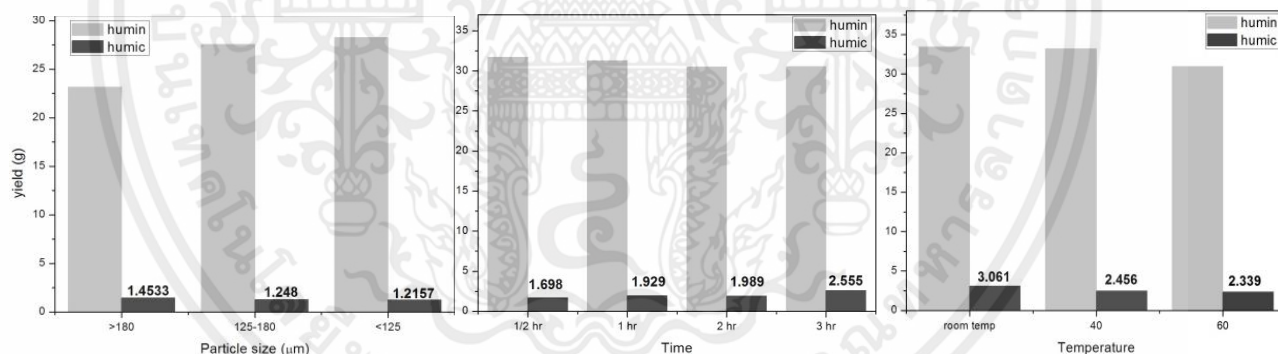


Fig.1 Yield of HU and HA with varying (I) particle size (II) temperature and (III) time

The SEM image in Fig. 2 indicated to the 3 fraction of humic substances with different microstructures morphology. The HA and FA fraction morphology are composed of particles with various shapes and sizes distribution however, HA was homogeneously than FA due to the agglomeration of small particle. In fig.2(I) is show morphology of humin which is non-conductive bulk material with few porous structures.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

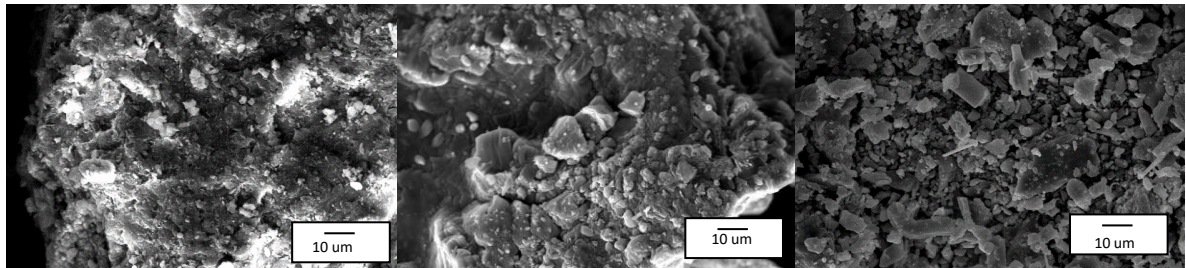


Fig.2 SEM image of (I) HU (II) FA and (III) HA extracted from leonardite soil with 0.01M KOH and particle size at 180 µm for 3h at room temperature

Morphology and particle size distribution of carbonized humin displayed in **Fig. 3**. The result indicates that the particle size of humin was decreased when increasing carbonization temperature. In addition, on higher temperature observe well-disperse and non-agglomerate humin particle. Because of decomposed of organic matter in humin structure on higher temperature accord with FT-IR result.

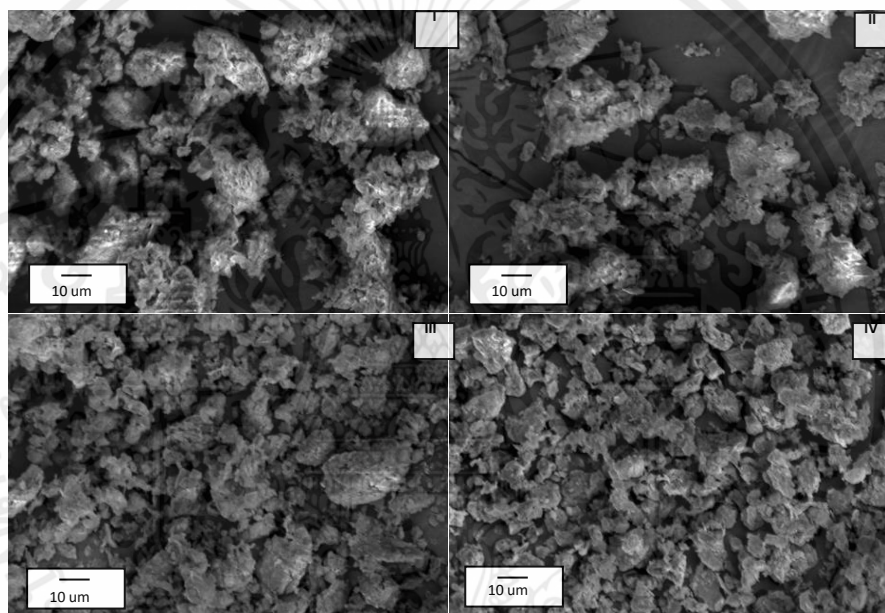


Fig.3 SEM image of Humin was carbonized at (I) 300, (II) 500, (III) 700 and (IV) 900 °C for 2 hour in N₂ atmosphere

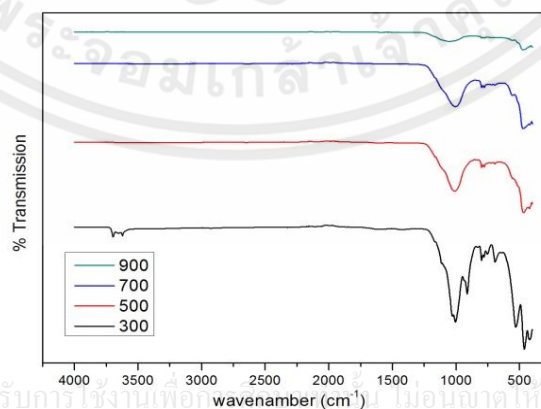


Fig.4 FT-IR spectra of carbonized humin with various temperatures.

The FT-IR spectra of different carbonized humin are shown in **Fig.4**. The spectra bands were similar in various conditions. In addition, the spectra band around 1005 cm⁻¹ (C-OH stretch of aliphatic alcohol), 910 cm⁻¹ (=C-H stretching) and 400-1000 cm⁻¹

¹ (aromatic band). The spectra around 400-1000 cm⁻¹ and around 3500 cm⁻¹ (O-H stretching).had board peak in higher temperature due to decomposed of organic matter and moisture, respectively.

Table 1 The composition of humin with different carbonization temperature.

Temperature (°C)	Element (%)					
	C	O	Al	Si	K	metal
Raw	8.83	54.3	11.15	20.20	2.77	2.75
300	9.15	49.15	12.19	22.58	3.34	3.59
500	10.18	42.39	12.39	23.40	6.74	4.90
700	17.50	50.07	10.27	17.21	2.47	2.48
900	20.28	44.56	10.11	18.78	2.22	4.05

The chemical compositions of humin with carbonization temperature were shown in **Table.1**. Because of humin is soil composition of leonardite so there structures have aluminosilicate group and few metals. The results in Table 1 indicate that percentage of carbon was increase when carbonization temperature was increase.

4. Conclusion

The fraction of Humic substance can be extracted from Thailand's leonardite soil by base-acid treatment and centrifugation. Humin is major product from the extraction process. Humin has few porous structures. Carbonization temperature has an effect on particle size and carbon content of humin. These results predict the porosity and adsorbent properties.

Acknowledgment

The authors are grateful to Research and Researcher for Industry (RRi) of The Thailand Reseach Fund (TRF), Suntitranon Co., Ltd, NANOTEC, NSTDA and Collect of nanotechnology, KMITL for their supporting.

References

- [1] Chanin, T.; Suthipong, S.; Geosystem Engineering, 14(2) (2011)
- [2] Sun, Q.B.; Weimin, D.; Yuncong, L.; Guodong, L.; Jiulai, S.; and Qishuo, D., *Chemical Speciation & Bioavailability*, 27(4), 156-161. (2016)
- [3] Tothirakun, W.; Suksamiti, P.; Tokamondharm, J.; Research Papers of Primary Industries and Mines Office Region 3 (North), Department of Primary Industries and Mines, Ministry of Industry, 67 (2009)
- [4] John, B.; Michael, H.; Russell, C.; What are Humic substances, Available from: <http://www.humicsubstances.org/whatarehs.html> (Last access: 2016.10.20)
- [5] Garcia, D.; Cegarra, J.; Abad, M.; *Fuel Processing Technology*, 48: 51-60 (1996)
- [6] Bartschat, B.M.; Cabaniss, S.E.; Morel F.M.M.; *Environ Sci Technol.*, 26(2): 284-94. (1992)
- [7] Shin, H.S.; Rhee, S.W.; Lee, B.H.; Moon, C.H.; *Org Geo chem* , 24(5): 523-9. (1996)
- [8] Buntita J., Sanchai K., Wasawat K. Apiluck E., Prep. 11th Pure and Applied Chemistry International Conference 2017, Feb 2-3, 2017, Bangkok, Thailand
- [9] Brian, C.Y.; Edwin S.O.; Curtis L.K.; Ronald, C.T.; University of North Dakota Energy & Environmental Research Center (EERC) Grand Forks, ND 58202

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Extraction and characterization of Humic substances derived from Thailand's leonardite

Buntita Jomhataikool¹, Sanchai kuboon², Wasawat Kraithong³, Apiluck Eiad-ua^{4*}

¹College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL), Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

²National Nanotechnology Center, National Science and Technology Development Agency (NSTDA), 111, Pathumthani, Thailand

*Email: Apiluck.ei@kmitl.ac.th

Abstract:

The major product of lignite mine in Lampang province, Thailand is lignite that use as source of energy for electricity and steam engine industry. Leonardite is a byproduct of lignite mine. It is natural oxidation product of lignite that associated with near surface mining. It was founded as a rich source of humic substance (HS). Humic substance consists of 3 fractions of humin (HU), humic acid (HA) and fulvic acid (FA) that can separate by different pH of base-acid treatment process. This research studied the effect of base concentration in base treatment process and effect of time during base-acid treatment process. The method consists of mixing of leonardite with base solution and stirring during condition time and base concentration. Then, the soluble was separated from insoluble fraction (humin) by centrifugation. The solution was adjusted to pH 2.0 by adding concentrate HCl. The precipitates formed at lower pH that conventionally known as humic acid (HA) was separated from solution by centrifuge. Humic substance was studied for morphology, chemical structure and element by SEM, FT-IR, UV-Vis and CHNO, respectively. Base concentration and reaction time have effect to solid yield and chemical structure. Solid yield and percentage of carbon of HA increase with increasing time and base concentration. Conversely, the oxidize molecule has decrease. This research provides relative of base treatment condition on humic substance extraction.

1. Introduction

Thailand is a significant producer of lignite, which is used almost exclusively for power generation or used as source of energy of cement and steam engine industrial. Total national lignite production is around 21 million tons per years.¹ Leonardite is a byproduct of lignite mine. It is natural oxidation product of lignite with brown and coal-like appearance, associated with near surface mining². It is a rich source of humic substance.³ Humic substance (HSs) can be divided into three mainfractions by solubility in

various pH: Humin, Humic acid (HA) and Fulvic acid (FA). Humin is an organic matter that is insoluble in water at all pH. Their structures are often vaguely described. Humic acid and Fulvic acid solution can extracted form soil and other solid phase using a strong base at high pH. Humic acids are insoluble at low pH, that they can precipitated by adding strong acid or adjust the solution to pH 1. Fulvic acid is the materials that can soluble at all pH and can precipitate by adjust pH to 4-5. ⁴ Humic substance (HSs) is very important for soil agriculture that affects physical

and chemical properties and improves soil fertility.⁵ Humic acid is the principle component of humic substance extraction cause it can be used in various applications. Humic acids are known to significantly affect the behavior of pollutants in natural environments, such as trace metal speciation and toxicity⁶, used as a natural feedstuff, it has positive effects on the health of various animal species. Humic acids are thought to be complex aromatic macromolecules with amino acids, amino sugars, peptides, aliphatic compounds involved in linkages between the aromatic groups. The hypothetical structure for humic acid, shown in figure 1, contains free and bound phenolic OH groups, quinone structures, nitrogen and oxygen as bridge units and COOH groups variously placed on aromatic rings.⁷

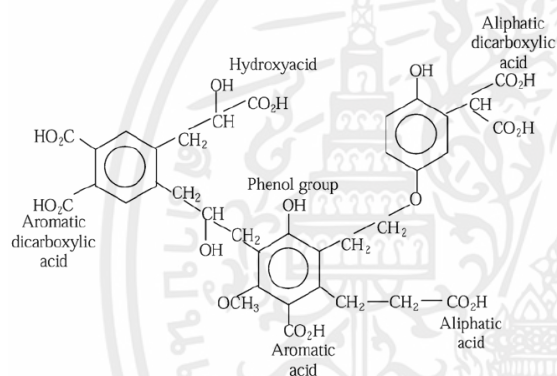


Figure 1. Hypothetical molecular structure of humic acid, showing important functional groups (Duan & Gregor, 2003)

The research is study extraction of humic substance from leonardite of lignite Mae Mho Mine from Thailand by using base-acid treatment and centrifugation. This work studied the effect of time and and base concentration in base treatment process and the effect of base type. The objective of this work is to find the optimize condition for extraction humic acid from Thailand's leonardite soil with easy, safety and low energy process.

2. Materials and Methods

2.1 Materials

Leonardite soil sample was collected from lignite mine at Mae moh, Lamphang province, Northern Thailand since August 2016. The sample was dried at 80°C for 24 hours to remove water and moisture contents. After that, the soil piece was milled into powder by mortar and sieved for selection of particle size between 180 to 500 µm.

2.2 Method of extraction

The Humic substance extraction from leonardite had been carried out following the method by suggest by D. gracia⁸, using base-acid treatment. Soil extraction experimental consists of mixing 40 g of dry leonardite powder with 400 ml of KOH solutions of concentrations of 0.05, 0.1, 0.25 or 0.5 M solution during 0.5, 1, 2, 3, 6, 12 and 24 hours at room temperature. Then, the soluble containing HA+FA were separated from insoluble fraction containing humin by centrifuge at 5000 rpm for 15 minutes. The humin fraction was dried at 90°C for 24 hours. The HA+FA solution were carefully removed and adjust to pH 2.0 by adding concentrate HCl. The precipitates formed at pH 2.0 that conventionally known as humic acid (HA) were separated from solution by centrifuge at 5000 rpm for 15 minutes and dried at 90°C for 24 hours.

2.3 Spectroscopic measurement

The humic substances were characterizing morphology, element composition and chemical structure by Scanning electron microscope (SEM), CHN analyzer, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and UV-Vis spectroscopy (UV-Vis) respectively. In FT-IR spectroscopy, one milligram of dried humic fraction was mixed, ground with 100 mg of potassium bromide (KBr) and then mechanically pressed to form a pellet. For UV-Vis spectroscopy, Humic acid were dissolved with 0.05 NaHCO₃ (4 mg/10 mL). A 0.05 M NaHCO₃ solution was used as the blank and humic acid was detected at a wavelength of 280 nm and 360 nm for E2/E3 and 465 nm and 665 nm for E4/E6 ratio.

3. Results & Discussion

3.1 Yield of humic substance

The solid yield of humic acid was displayed on figure 2. In figure 2(a), humic acid with different of base concentration were showed. The result indicates that solid yield of humic acid was increased with increasing base concentration to 0.1M but solid yield of humic acids was decreased with increasing base concentration to 0.5M. Because of with high concentration, the potassium species in base solution was formed into metal halide salt (KCl).⁸ In different reaction time on base extraction as shown in figure 2(b), the humic acid yield was increased with increasing reaction time. However, the solid yield of humic acid not significant change and reach a stable state with increase reaction time from 3 to 24 hours.

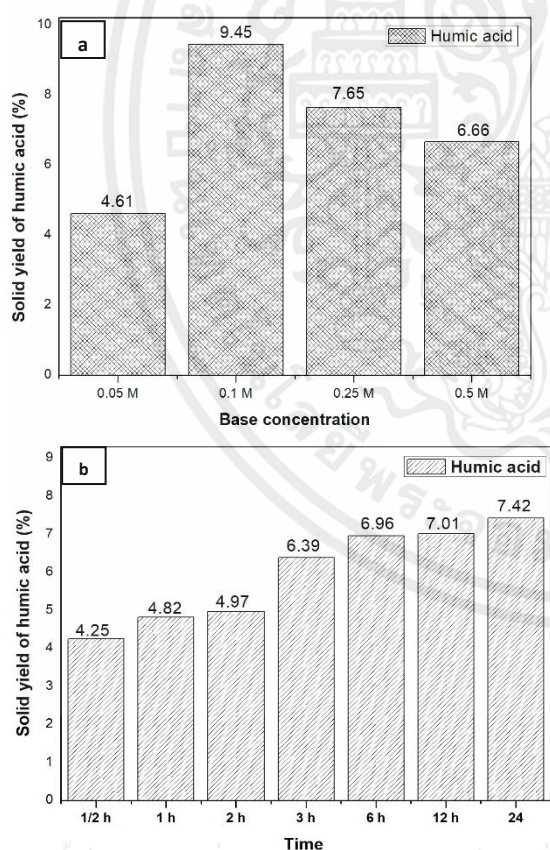
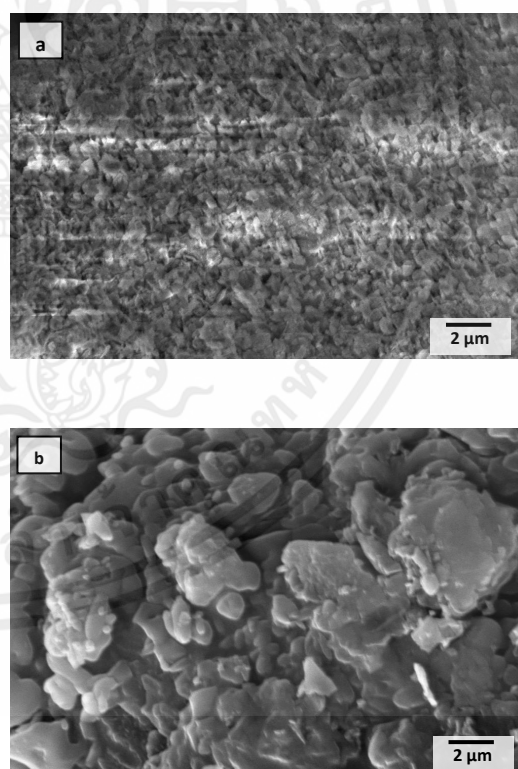


Figure 2. Solid yield of humic acid extracted from Leonardite with various (a) base concentrations and (b) times

3.2 Morphology and structural of humic substance

SEM images in figure 2 indicated the three fractions of humic substances with different microstructures morphology.

In figure 3. (a), the morphology of humin is shown which is nonconductive bulk material with few porous structure. Furthermore, in figure 3. (b) and (c) are showing the microstructure morphology of humic acid and fulvic acid, respectively. The HA and FA fraction morphology are composed of particles with various shapes and sizes distribution.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

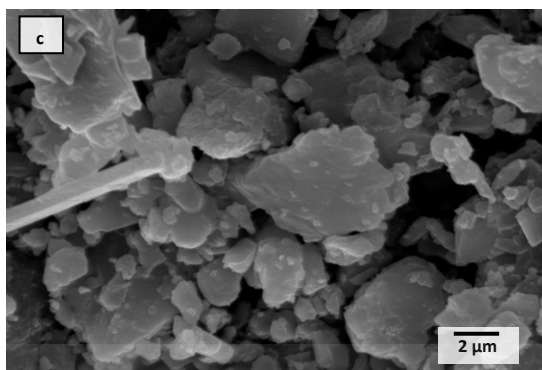


Figure 3. SEM image of (a) Humin, (b) Humic acid and (c) Fulvic acid that extracted from leonardite

soil with 0.01M KOH and particle size at 180 μm for 3h at room temperature.

3.3 Element analysis of humic acids

Element compositions study of humic substances has been review by steelink (1985).⁹ Because humic substances are non-stoichiometric materials they must be characterized in terms of their average properties. Element compositions (C, H, N, O plus S, atomic H/C, O/C and N/C ration) of humic acid was shown in table 1.

Table 1. Element composition and absorbance ratio of humic acid extracted with various time and base concentration

Parameters	Time (hours)							Base concentration (Molar)			
	0.5	1	2	3	6	12	24	0.05	0.1	0.25	0.5
C/%	24.19	26.73	27.07	31.78	26.42	25.93	21.67	10.28	31.78	26.06	25.35
H/%	2.15	2.30	2.39	2.99	2.74	2.73	2.49	1.83	2.99	2.22	2.08
N/%	1.20	1.28	1.31	1.35	1.05	1.15	0.98	0.56	1.35	1.17	1.12
O plus S/% ^a	72.46	69.68	69.23	63.88	69.79	70.19	74.85	87.33	63.88	70.55	71.46
H/C ^b	1.07	1.03	1.06	1.13	1.24	1.26	1.38	2.13	1.13	1.02	0.99
N/C ^b	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04
O/C ^b	2.25	1.96	1.92	1.51	1.98	2.03	2.59	6.37	1.51	2.03	2.11
E2/E3	1.96	1.90	1.86	1.84	1.97	2.01	2.05	1.89	1.84	1.97	2.06
E4/E6	5.18	5.07	4.9	4.63	4.88	6.88	7.33	4.73	4.63	5.04	5.27

^a by different

^b atomic ratio x 100

Humic acid extracted from leonardite with increasing base concentration from 0.05M to 0.1M showed increased percentages of C. However, percentage of C at higher concentration was decreased that according with solid yield result. In different reaction time, average percentage of C was increased with increasing reaction time up to 3 hours but decreased with increasing time from 3 to 24

hours. Percentage of C is highest at 3 hours reaction time due to the reaction is reach a stable state at higher reaction time. The percentage of H and N was not significant change in different condition.

The H/C ratio has also been used to indicate the degree of aromaticity or unsaturation (a small value) or aliphaticity (a

large value) of materials.¹⁰ H/C ratio is a function of hydrogen and carbon present in the functional group; primary carboxyl and carbonyl groups.¹¹ The O/C ratio appears to be qualitatively parameter for comparing the oxygen content of humic substance. As displays in table 1., the H/C ratio showed similar ratio with increasing reaction time up to 3 hours. However, H/C ratio was increased at higher reaction time. The oxygen content from O/C ratio was lowest at reaction time at 3 hours. In various base concentration, the H/C was increased with increasing concentration up to 0.1M but decreased with higher concentration (0.1M to 0.5M). The oxygen content from O/C ratio was lowest at 0.01M.

3.4 Structural and spectroscopic characteristics of the humic substances

UV-Vis spectroscopy

The value of E2/E3 and E4/E6 ratios is known to be inversely related to molecular weight and aromaticity, but proportional to O, C, and COOH content and total acidity.¹² A low ratio (<5) indicates a high degree of condensation of aromatic humic components, high molecular weight and low acidity. High ratio (>5) indicates a greater presence of aliphatic compounds, low molecular weight and high acidity.¹³ The E2/E3 and E4/E6 values of humic acid extracted from leonardite was shown in table 1. From absorbance ratio result indicate that the E2/E3 and E4/E6 values of humic acid extracted with different reaction time lower than 6 hours was not significant change but lowest at 3 hours. At higher reaction time, absorbance ratio was increased. In different base concentration, the E2/E3 and E4/E6 values of humic acid was decreased with increasing concentration up to 0.1M. However, the absorbance ratio was increased in higher base concentration and lowest 0.1M. This means that the aromaticity, molecular weight and acidity of humic acid extracted with higher reaction time and higher

base concentration was relatively lower than lower reaction time and lower base concentration, which accords with H/C and O/C results and report from Kang et al.¹⁴

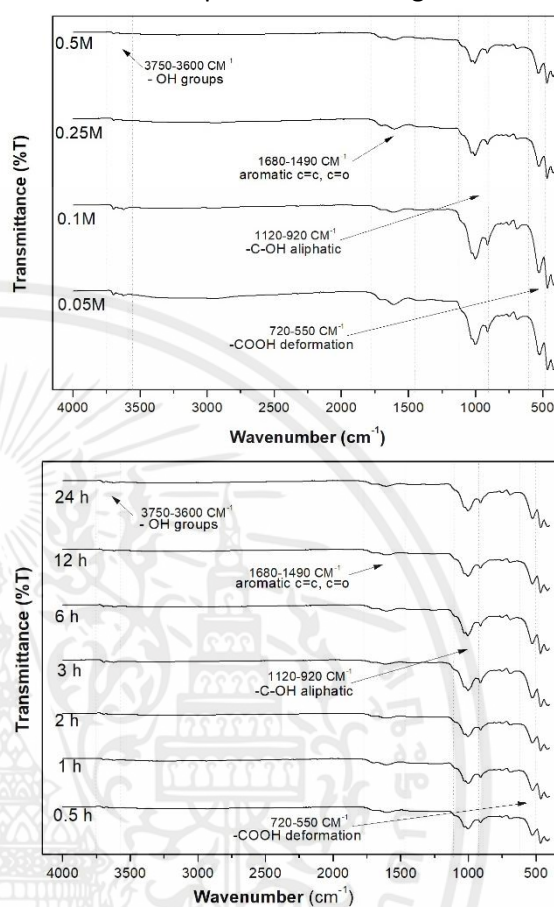


Figure 4. FT-IR spectra of humic acid derived from leonardite with various (a) base concentration and (b) reaction time.

IR spectra spectrometry

The FTIR spectra of humic acid in different conditions recorded in the 4000–400 cm^{-1} range are presented in Figure 4. The HA spectra bands were similar in various condition. In addition, the spectra bands around 3400–3300 cm^{-1} (O–H and N–H stretch), 1680–1490 cm^{-1} (aromatic C=C, C=O, COO–), 1120–920 cm^{-1} (C–OH stretch of aliphatic alcohol) and 720–550 cm^{-1} (deformation of –COOH). These results accord with those reported by Naidja A. et al¹⁵. The results indicate humic acid that was

extracted from Thailand's leonardite is purity product with similar spectra with commercial HA ¹³. Table 2. showed the peak area of OH group, C=C group, C-OH group and COOH group from FTIR spectra of humic acid product. With increasing reaction time, -COOH deformation and C-OH aliphatic was slightly increased but C=O, C=C and H-bond was similar. For different base concentration, -COOH deformation and C-OH aliphatic was slightly decreased with increasing base concentration. However, C=O, C=C and H bond was increased but decreased at higher 0.5M that according with Element composition and absorbance ratio result. Acidity of humic acid can be predict by using the peak area of FTIR spectra (-COOH and C-OH group). The acidity of humic acid was decreased with increased base concentration. However, acidity of humic acid was higher at higher reaction time (more than 3 hours).

Humic substance can be extracted from Thailand's leonardite soil by base-acid treatment and centrifugation. Humic acid was major product of extraction. Solid yield result indicated that yield of humic acid was increased with increasing reaction. But, yield of humic acid was reach to stable state at higher reaction. In different base concentration, solid yield of humic acid was highest at 0.1M and was decreased at higher concentration. The H/C, O/C, E2/E3, E4/E6 and peak area of functional group can be used to indicate three degrees of aromaticity, oxygen content and molecular weight of humic acid. Acidity of humic acid can be predict by using the peak area of acidic functional group. From solid yield, percentage of C, atomic H/C and O/C ratio, absorbance ratio and peak area of functional group result can be report that humic acid extracted at reaction time 3 hours and used base concentration at 0.1M was the optimum condition for extract purity humic acid from Thailand's leonardite.

4. Conclusion

Table 2. The peak area of functional group of humic acid acid extracted with various time and base concentration

Parameters	Time (hours)							Base concentration (Molar)			
	0.5	1	2	3	6	12	24	0.05	0.1	0.25	0.5
-COOH deform	0.32	0.33	0.32	0.38	0.43	0.44	0.46	0.38	0.38	0.22	0.22
-C-OH aliphatic	3.21	3.6	3.4	3.34	4.79	4.11	4.64	2.82	3.34	2.89	2.3
C=C, C=O aromatic	0.6	0.62	0.53	0.68	0.7	0.65	0.56	0.37	0.68	0.56	0.36
H bond in O-H	0.26	0.22	0.28	0.28	0.21	0.25	0.23	0.15	0.28	0.22	0.05

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Acknowledgements

The authors are grateful to the Research and Researcher for Industry (RRi), The Thailand Research Fund (TRF) and Suntitranon Co., Ltd,. The authors are also thankful to the National Nanotechnology Center (NANOTEC), National Science and Technology Development Agency (NSTDA) and College of Nanotechnology, KMITL for their supporting

References

1. World energy. *World energy resource 2016*, <https://www.worldenergy.org/data/resources> (accessed 22 October 2017).
2. Sun, Q.B.; Weimin, D.; Yuncong, L.; Guodong, L.; Jiulai, S.; and Qishuo, D., *Chemical Speciation & Bioavailability*, **2016**, 27(4), 156-161.
3. Tothirakun, W.; Suksamiti, P.; Tokamondharm, J.; *Research Papers of Primary Industries and Mines Office Region 3 (North)*, 67, 2009.
4. John B., Michael H. and Russell C., *What are Humic substances*, <http://www.humicsubstances.org/whatarehs> (Accessed 20 October 2016)
5. Bartschat B.M., Cabaniss S.E. and Morel F.M.M., Oligo electrolyte model for cation binding by humic substances. *Environ Sci Technol.*, **1992**, 26(2), 284-94.
6. Nederlof M.M.; Wit J.C.M; Riemsdijk W.H; Determination of proton affinity distributions for humic substances. *Environ Sci Technol.*, **1993**, 27(5), 846-56.
7. Duan J.; Gregory j.; Coagulation by hydrolyzing metal salts. *Advances in colloid and Interface Science*, **2003**, 100-102, 475-502.
8. Garcia D.; Cegarra J.; A comparison between alkaline and decomplexing reagents to extract humic acids, *Fuel Processing Technology*, **1996**, 48, 51-60
9. Steelink C., Implications of elemental characteristics of humic substances. In *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation and Characterization*, **1985**, 457-475.
10. JAMES A. R. and PATRICK M., Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances, *Org. Geochem.*, **1991**, 17(5), 635-648
11. Perdue E. M.; Analytical constraints on the structural features of humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1984**, 48, 1435-1443.
12. Chin YP.; Aiken G.; O'Loughlin E.; Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances., *Environ Sci Technol.* **1994**, 28(11), 1853-1858.
13. Abdelghani T.; Aurore R.; Jacqueline D.; Philippe D.; Philippe T.; Marc O.; Comprehensive comparison of the chemical and structural characterization of landfill leachate and Leonardite humic fractions, *Anal Bioanal Chem* **2016**, 408, 1917-1928.
14. Kang K.H.; Shin H.S.; Park H.; Characterization of humic substances present in landfill leachates with different ages and implications. *Water Res.*, **2002**, 36(16), 4023-4032.
15. Naidja a.; Huang P. M.; Anderson D. W.; Fourier Transform Infrared, UV-Visible and X-ray Diffraction Analyses of Organic Matter in Humin, Humic Acid, and Fulvic Acid Fractions in Soil Exposed, *APPLIED SPECTROSCOPY*, **2002**, 56(3), 318-32

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Journal of metals, materials and minarals
(JMMM)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Manuscript Template (A4 size)

Effect of humic acid extracted from Thailand's leonardite on rice growth

Buntita JOMHATAIKOOL¹, Kajornsak FAUNGNAWAKIJ², Sanchai KUBOON², Wasawat KRAITHONG², Sutee CHUTIPAICHIT¹, Masayoshi FUJI³ and Apiluck EIAD-UA^{1,*}

¹College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL), Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

²National Nanotechnology Center, National Science and Technology Development Agency (NSTDA), 111, Pathumthani, Thailand

³Advanced Ceramic Research center, Nagoya Institute of technology, Tajimi, Gifu 507-0033, Japan

*Corresponding author e-mail: apiluck.ei@kmitl.ac.th, Phone: +66 (0) 2329-8000-3132,

Fax: +66 (0) 232986265

Abstract

Leonardite general know as natural sources of humic substance. Humic substances are the components of humus which are high molecular weight compounds. Humic substances can be subdivided into three major fractions humin, humic acids and fulvic acids. These subdivisions are extract by using solution adjusted to different acid alkaline (pH levels). Humic acid is the principle component of humic substance extraction cause it can used in various application. Humic acids are thought to be complex aromatic macromolecules with amino acids, amino sugars, peptides, aliphatic compounds involved in linkages between the aromatic groups. The research is study separation of humic substance from leonardite of lignite Mine from Thailand by using base-acid treatment. Humic substance extracted from leonardite characterize by SEM, EDX and FTIR. Humic acid that extracted from leonardite with optimum condition was shown spectra band of O-H and N-H stretch, aromatic C=C, C=O, COO- and -COOH. The amino group and carboxylic group attached to natural buffering group for the ion exchanged in soil agriculture. From SEM/EDX, elemental composition of humic acids consist of C, O, N, Al, Si and KCl. Humic substances was used to condition soils either by applying it directly to the soil as soil fertilizer. This research on the impact of short-term humic acid application on rice berry growth. The results show that addition of HAs and leonardite was beneficial to leaf and root growth of rice berry compared with the control.

Keywords: Leonardite, Humic substance, Soil fertilizer, Rice growth, Potassium humate

1. Introduction

Humic substances (HSs) are the components of humus which are high molecular weight compounds that together form the brown to black hydrophilic, molecularly flexible, polyelectrolytes called humus [1]. Humic substances are organic compounds that occur everywhere in soils, sediments, water, and landfills [2]. Abundant natural resources of humic substances in Thailand are Leonardite that available in lignite mine from Lampang province in Northern of Thailand [3]. Leonardite is a byproduct of lignite mine. It is natural oxidation product of lignite with brown and coal-like appearance, associated with near surface mining [4]. Humic substance from leonardite can be divided into three main fractions by solubility in various pH: Humin, Humic acid (HA) and Fulvic acid (FA) [5]. Humic substances can be extracted from leonardite, soil and sediment by base-acid treatment process that using strong base and strong acid solution for precipitation of Humin, Humic acid and fulvic acid fraction [6]. Humin is an organic matter that is insoluble in water at all pH. These dark brown solids are inhomogeneous and their structures are often vaguely described. HA and FA solution can be extracted from soil and other solid phase using a strong base at high pH. Humic acids are insoluble at low pH, that they can be precipitated by adding strong acid or adjust the solution to

Manuscript Template (A4 size)

pH 1. Fulvic acid is the materials that can soluble at all pH and can precipitate by adjust pH to 4-5 [7].

Humic substance is very important for soil agriculture that affects physical and chemical properties and improves soil fertility [8]. Humic acid is the principle component of humic substance extraction cause it can used in various application. Humic acid are known to significantly affect the behavior of pollutants in natural environments, such as trace metal speciation and toxicity [9], used as a natural feedstuff, it has positive effects on the health of various animal species. Humic acids are thought to be complex aromatic macromolecules with amino acids, amino sugars, peptides, aliphatic compounds involved in linkages between the aromatic groups. The hypothetical structure for humic acid, shown in fig. 1, contains free and bound phenolic OH groups, quinone structures, nitrogen and oxygen as bridge units and COOH groups variously placed on aromatic rings [10].

Applications of HA also showed improved plant growth, seed germination, and fruit quality [11]. Humic substances can serve as nitrogen, phosphorus, and sulfur reservoirs; improve soil structure, aeration, and drainage; and increase buffering and exchange capacities by natural buffering group (-COOH) [12]. This research is study extraction of humin and humic acid in leonardite from of lignite Mae Mho Mine from Lamphang province in Northern of Thailand by using base-acid treatment and centrifugation. The optimum condition was used in extraction process. The objective of this work is separate humin and humic acid from leonardite with optimum condition and improve their agricultural application by study effect of humic acid on plant growth. Furthermore, humic acid is use as soil fertilizer for rice berry growth

2. Experimental

2.1 Materials

Leonardite soil sample was collected from lignite mine at Mae moh, Lamphang province, Northern Thailand since August 2016. The sample was dried at 80°C for 24 hours to remove water and moisture contents. After that, the soil piece was milled into powder by mortar and sieved for selection of particle size between 180 to 500 μm .

2.2 Method of humic acid extraction

The Humic substance extraction from leonardite had been carried out following the method by suggest by D. gracia [6], using base-acid treatment. Soil extraction experimental consists of mixing 40 g of dry leonardite powder with 400 ml of 0.1 M KOH during 3 hours at room temperature [12]. Then, the soluble containing HA+FA were separated from insoluble fraction containing humin by centrifuge at 5000 rpm for 15 minutes. The humin fraction was dried at 90°C for 24 hours. The HA+FA solution were carefully removed and adjust to pH 2.0 by adding concentrate HCl. The precipitates formed at pH 2.0 that conventionally known as humic acid (HA) were separated from solution by centrifuge at 5000 rpm for 15 minutes and dried at 90°C for 24 hours.

2.3 Humic acid characterization

Humic substances were characterizing morphology, element composition and chemical structure by Scanning electron microscope (SEM), Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (EDX), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). In FT-IR spectroscopy, one milligram of dried humic fraction was mixed, ground with 100 mg of potassium bromide (KBr) and then mechanically pressed to form a pellet.

2.4 Plant growth

Riceberry seeds were soaked in water for 2 days and placed inside a Petri dish on a moist paper towel for seedling of Riceberry. The Riceberry seeds with 1-cm. root was place in

nursery tray for seedlings. After 7 days, rice seedlings were moved to plant pots five seedlings per pots. Humic acid 1000 mgL^{-1} was treated to Riceberry every 7 days after 30 days. Every 14 days, the lengths of root and shoot and the weights of root and shoot were measured.

3. Results and discussion

3.1 Extraction of humic acid

Element analysis of humic acids

The chemical compositions of leonardite and extracted humic substances were shown in Table.1. Due to humic substances are non-stoichiometric materials they must be characterized in terms of their average properties [14]. On the other hand, humin is soil composition that separated from leonardite so their structures have higher aluminosilicate group, oxygen content and few metals than humic acid. Conversely, humic acid has higher carbon content than humin due to their structure is complex aromatic macromolecules with organic carbon content [10]. Moreover, the composition of humic acid consist of potassium (K) and Chloride (Cl) because the potassium species in base solution was formed into metal halide salt (KCl) and was supported on humic acid surface [6]. Humic acid with potassium halide salt in solid state general called potassium humate [15].

Morphology and structural of humic substance

SEM images in fig. 2 reported the fractions of humic substances extracted from leonardite with different microstructures morphology. In fig. 2. (a), the morphology of humin is shown which is nonconductive bulk material with few porous structure. Furthermore, in fig. 2. (b) show the microstructure morphology of humic acid. The HA fraction morphology are composed of particles with various shapes and sizes distribution. SEM image of humic acid with potassium halide salt of potassium humate was showed in fig.3. The result indicates that humic acid from leonardite that extracted with potassium hydroxide observe well-disperse and non-agglomerate of metal halide salt. The potassium salt particle was supported on humic surface and form humic acid into solid state [15].

Structural and spectroscopic characteristics of the humic substances

IR spectra spectrometry was used to characterize structural of humic substances. The FT-IR spectra of leonardite and extracted humic substances are show in Fig.4. The spectra were recorded in the $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ range. The IR spectra bands were similar in various composition of humic substances. In addition, the spectra bands around $3400\text{--}3300 \text{ cm}^{-1}$ (O–H and N–H stretch), $1680\text{--}1490 \text{ cm}^{-1}$ (aromatic C=C, C=O, COO⁻), $1120\text{--}920 \text{ cm}^{-1}$ (C–OH stretch of aliphatic alcohol) and $720\text{--}550 \text{ cm}^{-1}$ (deformation of –COOH). These results accord with those reported by Naidja A. et. Al [16] and indicate humic acid that was extracted from Thailand's leonardite is purity product with similar spectra with commercial HA [17].

From IR spectra indicate that humic acid has higher intensity of another functional group than humin and leonardite, respectively. According with peak area result in Table 2 showed the peak area of OH group, C=C group, C–OH group and COOH group from FT-IR spectra of leonardite, humin and humic acid extracted from thailand's leonardite. The results indicate humic acid has higher peak area at $1680\text{--}1490 \text{ cm}^{-1}$ (aromatic C=C, C=O, COO⁻), $1120\text{--}920 \text{ cm}^{-1}$ (C–OH stretch of aliphatic alcohol) and $720\text{--}550 \text{ cm}^{-1}$ (deformation of –COOH) than humin and leonadite. Because of aromatic structure and carboxylic group of humic acid was separate from leonardite that according with Hypothetical molecular structure of humic acid [10]. In contrast, humin and leonardite showed higher peak area at $3400\text{--}3300 \text{ cm}^{-1}$ (O–H stretch) than humic acid according with elemental composition result. From the result can conclude that humic acid extracted from leonardite has carboxylic acid functional group and aromatic carbon on their structure and higher than humin and leonardite, but humin

Manuscript Template (A4 size)

and leonardite has higher oxygen content and aluminosilicate group on their structure due to soil composition.

3.2 Effect of potassium humate treated on rice growth

Plantlet height

Potassium humate (K-HA) from leonardite was treated to Riceberry every 7 days after 30 days old plantlet and collected plantlet every 14 days. Fig.5 showed a significant difference between control (black bar) and potassium humate (gray bar) effect on rice berry plantlet height. In Fig. 5(a) and 5(b), Length of root and shoot in rice plantlets that were collected at 37 days wasn't significantly change between K-HA and untreated. Conversely, lengths of root and shoot in treated Riceberry was higher than untreated at more than 44 days old plantlet. However, potassium humate applications increased root and shoot lengths compared with untreated ones. The absorption of potassium humate into Riceberry plantlets has a positive influence on plant germination and plant development; resulting in higher plant growth rates.

Fresh weight

Fig. 6(a) and 6(b) were show effect of potassium humate on weight of Riceberry plantlet. According with results of root and shoot lengths, weights of root and shoot in Riceberry plantlets that was collected at 37 days wasn't significantly change between K-HA (gray bar) and untreated (black bar). But weights of root and shoot in treated-Riceberry were higher than untreated ones at 44 days old plantlet. Therefore, potassium humate uptake has beneficial to biomass production of Riceberry growth. Because of humic substances improve water absorption and stimulate biomass accumulation [20].

Potassium humate uptake was beneficial to leaf, body and shoot growth of Riceberry compared with the control. While humic substances promote plant growth through improving water uptake, influence the soil's structure, release of plant nutrients from soft minerals, increased availability of trace minerals, and in general improved soil fertility at indirectly effect [18]. One stimulative effect of humic substances on plant growth is enhanced uptake of major plant nutrients: nitrogen phosphorus and potassium [19]. For directly effect, changes of plant metabolism that occur due to the uptake of organic macromolecules (humic substance)

4. Conclusions

Humic substance can be extracted from Thailand's leonardite soil by base-acid treatment and centrifugation. Humic acid that extracted from leonardite with optimum condition was shown spectra band of O-H and N-H stretch, aromatic C=C, C=O, COO- and -COOH. The amino group and carboxylic group attached to natural buffering group for the ion exchanged in soil agriculture. The composition of humic acids consist of C, O, Al, Si and KCl. Humic substances was used to condition soils either by applying it directly to the soil as soil fertilizer. This research on the impact of short-term humic acid application on rice berry growth. HAs and leonardite was beneficial to leaf and root growth of rice berry compared with the control.

5. Acknowledgements

The authors are grateful to the Research and Researcher for Industry (RRi), The Thailand Reseach Fund (TRF) and Suntitranon Co., Ltd,. The authors are also thankful to the National Nanotechnology Center (NANOTEC), National Science and Technology Development Agency (NSTDA) and College of Nanotechnology, KMITL for their supporting.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Manuscript Template (A4 size)

References (examples)

- [1]. Robert E. Pettit, “organic matter, humus, humate, humic acid, fulvic acid and humin: their importance in soil fertility and plant health”, Emeritus Associate Professor Texas A&M University
- [2]. A. Tahiri, A. Richel, Ja. Destain, P. Druart, P. Thonart and M. Ongena. 2016. Comprehensive comparison of the chemical and structural characterization of landfill leachate and leonardite humic fractions. *Anal Bioanal Chem.* 408: 1917–1928.
- [3]. Tothirakun, W., Suksamiti, P., and Tokamondharm, J. (2009). Preparation of Humate Salt Compounds from Lignite Coal Soil in Mae Moh Mine Lampang. *Research Papers of Primary Industries and Mines Office Region 3 (North), Department of Primary Industries and Mines, Ministry of Industry.* (In Thai)
- [4]. Sun, Q.B.; Weimin, D.; Yuncong, L.; Guodong, L.; Jiulai, S.; and Qishuo, D. 2016. *Chemical Speciation & Bioavailability.* 27(4): 156-161.
- [5]. Buntita J., Sanchai k., Wasawat K., Apiluck E. 2017. Humic substance extraction from leonardite, lignite Mae Mho Mine by base-acid treatment process. *The Journal of Applied Science.* 16: 29-36
- [6]. Garcia D.; Cegarra J. 1996. A comparison between alkaline and decomplexing reagents to extract humic acids. *Fuel Processing Technology.* 48: 51-60.
- [7]. John B., Michael H. and Russell C. (2007). What are Humic substances. [On-line serial], 3. Retrieved October 20, 2016 from the World Wide Web: <http://www.humicsubstances.org/whatarehs.html>.
- [8]. Bartschat B.M., Cabaniss S.E. and Morel F.M.M. 1992. Oligo electrolyte model for cation binding by humic substances. *Environ Sci Technol.* 26(2): 284–294.
- [9]. Nederlof M.M.; Wit J.C.M; Riemsdijk W.H. 1993. Determination of proton affinity distributions for humic substances. *Environ Sci Technol.* 27(5): 846–856.
- [10]. Duan J.; Gregory j. 2003. Coagulation by hydrolyzing metal salts. *Advances in colloid and Interface Science.* 102: 475-502.
- [11]. Mackowiak CL, Grossl PR, Bugbee BG. 2001. Beneficial effects of humic acid on micronutrient availability to wheat. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65: 1746–1750.
- [12]. Stevenson FJ. 1979. Humates – facts and fantasies on their value as commercial soil amendment. *Crops Soils.* 31: 14–16.
- [13]. Buntita J., Sanchai k., Wasawat K., Apiluck E. 2018. Extraction and characterization of Humic substances derived from Thailand’s leonardite. In *Proceeding of the 2018 Pure and Applied Chemistry International Conference.* Thailand, 7-8 Febuary 2018.
- [14]. Steelink C. 1985. Implications of elemental characteristics of humic substances. In *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry. Isolation and Characterization.*:457-475.
- [15]. Abdul S. Abdul.; Thomas L. Gibson.; Devi N. Rai. 1990. Use of humic acid solution to remove organic contaminants from hydrogeologic systems. *Environ. Sci. Technol.* 24(3): 328-333.
- [16]. Naidja a.; Huang p. M.; Henderson d. W. 2002. Fourier Transform Infrared, UV-Visible and X-ray Diffraction Analyses of Organic Matter in Humin, Humic Acid, and Fulvic Acid Fractions in Soil Exposed, *APPLIED SPECTROSCOPY.* 56(3): 318-332.
- [17]. Abdelghani T.; Aurore R.; Jacqueline D.; Philippe D.; Philippe T.; Marc O. 2016. Comprehensive comparison of the chemical and structural characterization of landfill leachate and leonardite humic fractions. *Anal Bioanal Chem.* 408: 1917–1928.
- [18]. Zandonadi, D.B., M.P. Santos, J. G. Busato, L.E.P. Peres and A.R. Façanha. 2013. Plant physiology as affected by humified organic matter. *Theoretical and Experimental Plant Physiology.* 25(1):12-25.

Manuscript Template (A4 size)

- [19] Refaiy A., S. EL-Kosary, A. S. El- Khawaga and N. R. El-Sherbeny. 2016. Effect of Potassium Humate on Plant Growth and Chemical Contents of Banana Plantlets Grown in vitro under Salinity Stress. Middle East Journal of Agriculture Research. 5(1): 45-49.
- [20] Zandonadi, D.B., L.P. Canellas, and A.R. Façanha, 2007. Indolacetic and humic acids induce lateral root development through a concerted plasmalemma and tonoplast H⁺ pumps activation. *Planta*. 225:1583–1595.

Figure captions

Figure 1. Hypothetical molecular structure of humic acid, showing important functional groups

Figure 2. SEM image of (a) Humin and (b) Humic acid 0.01M KOH and particle size at 180 μm for 3h at room temperature

Figure 3. SEM image of potassium humate

Figure 4. FT-IR spectra of humin and humic acid derived from leonardite

Figure 5. Effect of potassium humate on length of (a) root and (b) shoot of rice berry growth

Figure 6. Effect of potassium humate on yield of (a) root and (b) shoot of rice berry growth

Table captions

Table 1. The composition of leonardite and humic substance derived from leonardite

Table 2. The peak area of functional group of leonardite and extracted humic substance

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Figures

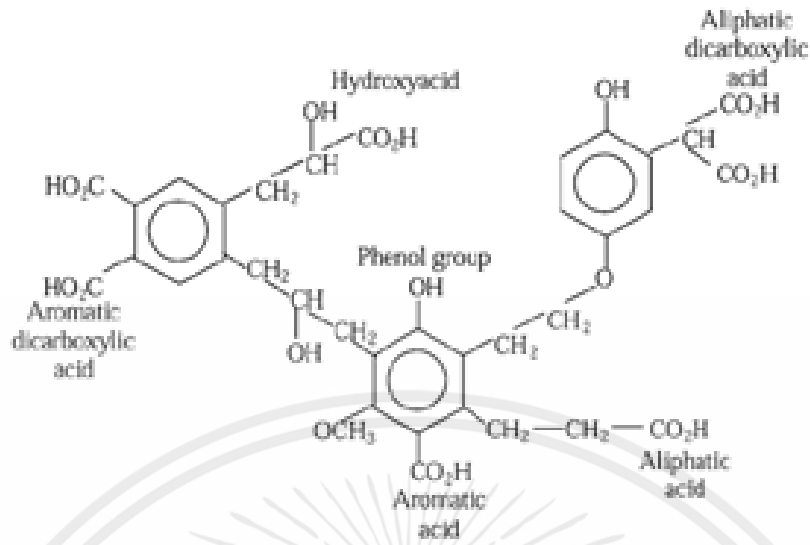


Figure 1.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

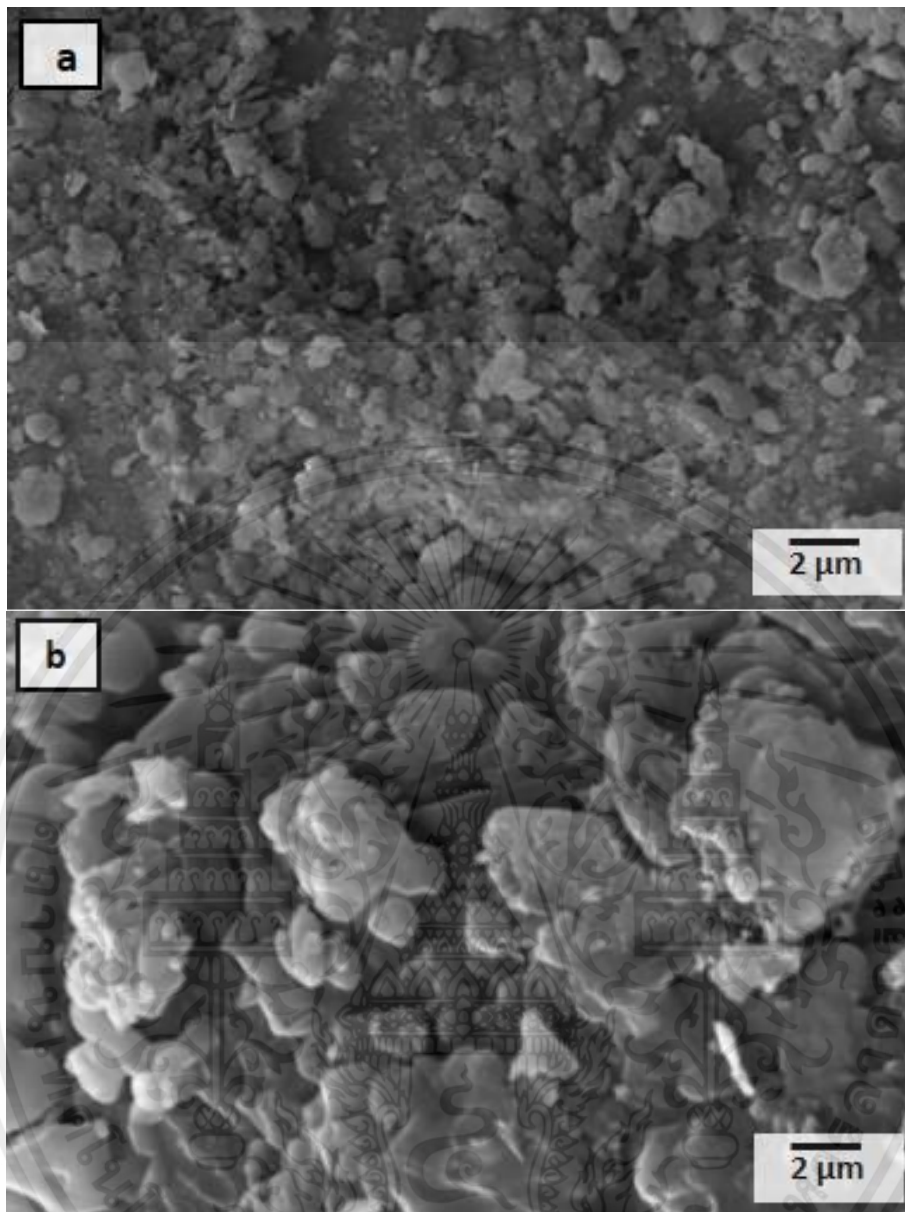


Figure 2.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

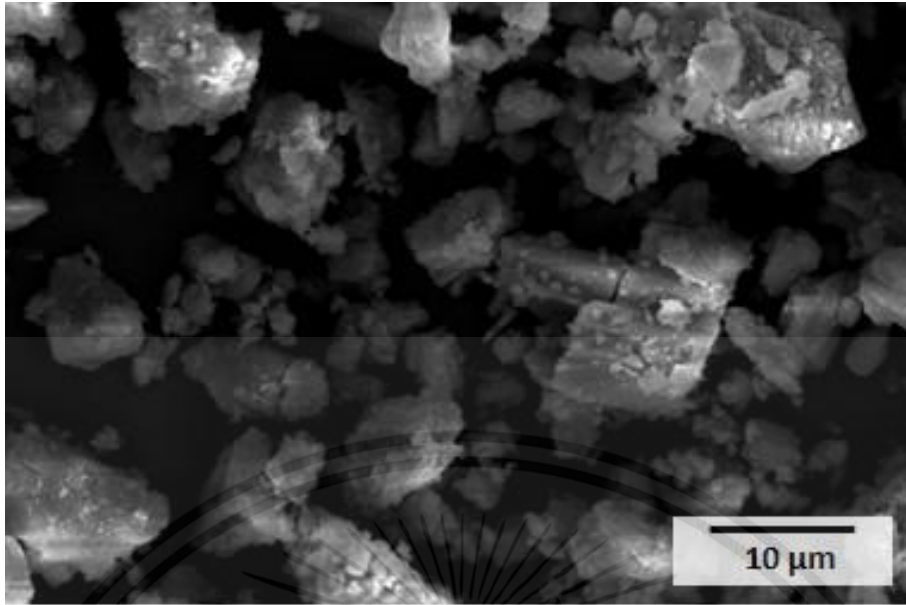


Figure 3.

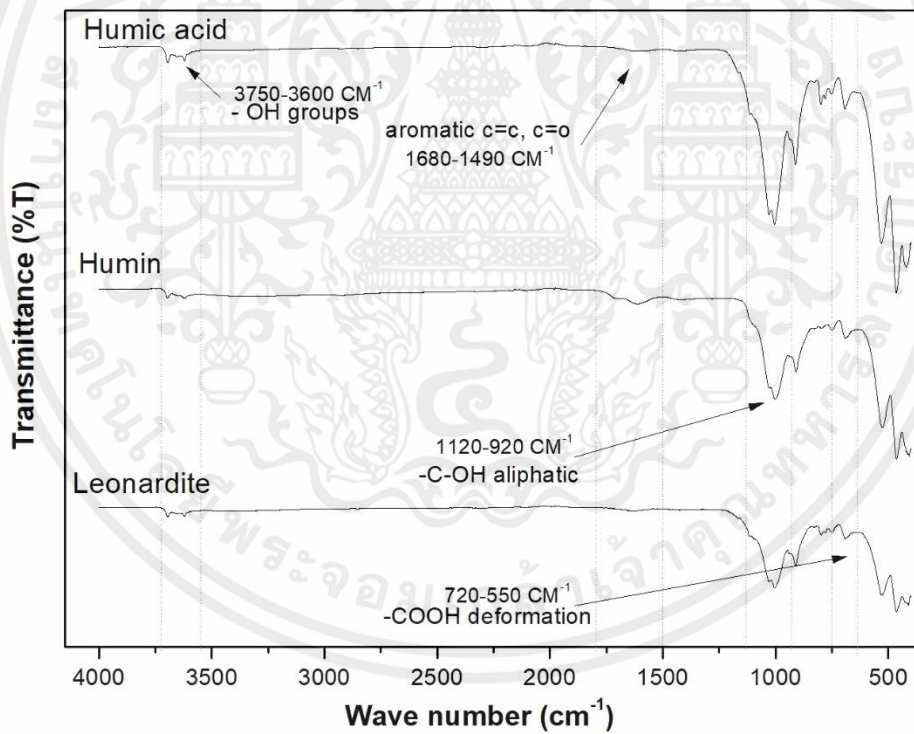


Figure 4.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

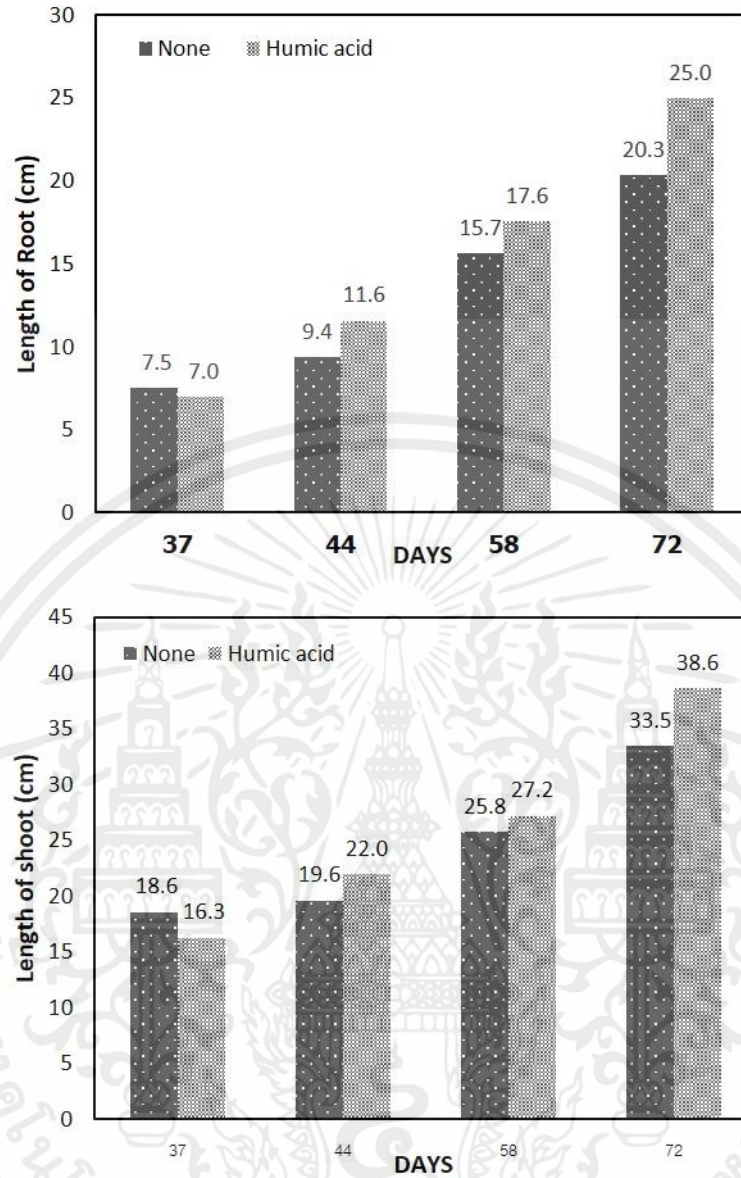


Figure 5.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

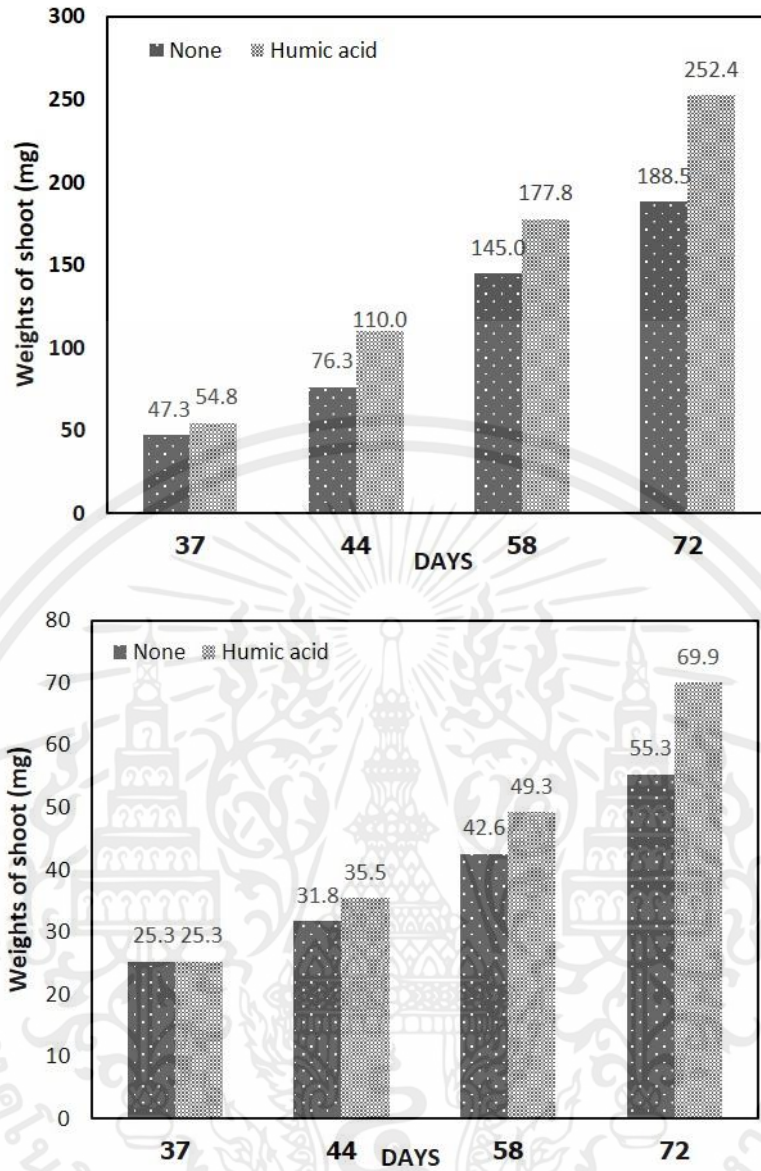


Figure 6.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Manuscript Template (A4 size)

Tables

Element (%)	leonardite	Humin	Humic acid
C	16.54	11.89	19.53
O	53.32	49.59	32.85
Al	9.95	11.13	6.96
Si	16.73	22.26	11.93
Cl	0.01	0.01	12.09
K	1.38	2.94	13.03
Other metal	2.07	2.19	1.56

Table 1

Functional group	Composition		
	leonardite	humin	Humic acid
-COOH deform	0.2	0.23	0.38
-C-OH aliphatic	2.67	2.83	3.34
C=C, C=O aromatic	0.09	0.65	0.68
H bond in O-H	0.31	0.31	0.28

Table 2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Current Applied Science and Technology Journal
(CAST)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Porous carbon adsorbent from Humin derived from Thailand leonardite for methylene blue dye adsorption

Jutaporn Sayjumpa¹, Buntita Jomhataikool¹, Kajornsak Faungnawakij², Sanchai Kuboon², Wasawat Kraithong², Masayoshi Fuji³ and Apiluck Eiad-ua^{1,*}

¹College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL), Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

²National Nanotechnology Center, National Science and Technology Development Agency (NSTDA),111, Pathumthani, Thailand

³Advanced Ceramic Research center, Nagoya Institute of technology, Tajimi,Gifu 507-0033,Japan

Abstract

Leonardite is the by product from lignite mine in northern Thailand. Leonardite general know as natural sources of humic substance. Humic substances can be subdivided into three major fractions humin, humic acids and fulvic acids. These sub divisions are extract by using solution adjusted to different acid alkaline (pH levels). Humin is major product that can extracted from Thailand leonardite. It's over 80% yield of product. The morphology of humin is non-conductive bulk material with few porous structures. It can be used as adsorbent for dye adsorption or heavy metal and use as catalyst supported. This research is study synthesis of porous carbon from humin via carbonization process. Humin was carbonization in various temperature and characterize by SEM, FTIR, UV-Vis and BET. Porous carbon from humin was use in methylene blue dye adsorption. The result indicates that the particle size of humin was decrease and observe well-disperse and non-agglomerate in higher carbonization temperature. The adsorption capacity of humin was increased with increasing of temperature up to 700°C and decrease at 900°C according to surface area and porosity result. Although the carbon content of humin was increased in higher temperature but the function group that used as adsorbent was decompose.

Keywords: Leonardite, Humic substance, Humin and Carbon absorbent

*Corresponding author: Tel.: ...089-7815665.....Fax: ...0 2329 8265...

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวน E-mail: apiluck.ei@kmitl.ac.th ยาน่ามัน ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. Introduction

The presence of dyes in effluents is a major concern due to their adverse effects to many forms of life [1]. Dyes are very stable organic compounds refractory to chemical or biological degradation. It is estimated that 10%-15% of the overall dye produced is released into the environment via wastewater [2]. Industries such as textile, leather, paper, plastics, etc., use dyes in order to colour their products and also consume substantial volumes of water. As a result, they generate a considerable amount of coloured wastewater. The pollution of water effluents with dyes causes environmental and health problems. Recently it was shown that dyes and products of their degradation can be toxic and in some cases even carcinogens to humans and animals [3]. Adsorption is considered to be an attractive technology for the treatment of wastewaters owing to its simplicity of design and ease of operation. Adsorption is a well known equilibrium separation process and an effective method for water decontamination applications [4]. It has been found to be superior to other techniques for water re-use in terms of initial cost, flexibility and simplicity of design, ease of operation and insensitivity to toxic pollutants. It also does not result in the formation of harmful substances [5]. The efficiency of removal dyes by adsorption from solution depends upon the nature of dyes (cationic or anionic dyes), pH of adsorbate solution, pzc of the adsorbent and its surface functionalities, as well as surface area and porosity of the adsorbent. The use of different adsorbents like clay, silica materials, zeolite and activated carbons for removal of dyes has been extensively studied [6]. Activated carbon (AC) has been popular choice as an adsorbent for the removal wastewater but its high cost poses an economical problem. Therefore, there is a need for the development of low cost and easily available materials, which can be used more economically on large scale. Due to the problems mentioned above, research interest into the production of alternative adsorbents to replace the costly activated carbon has intensified in recent years. Attention has focused on various natural solid materials, which are able to remove dyes from the contaminated wastewater at low cost [7]. It may also be defined as a by-product or waste material from the industry and needs additional disposal cost.

Thailand is a significant producer of lignite, which is used almost exclusively for power generation or used as source of energy of cement and steam engine industrial. Total national lignite production is around 21 million tons per years [8]. Mae moh lignite mine from Lampang, Thailand is the largest open-pit lignite mine in Southeast Asia [9]. Leonardite is a byproduct of lignite mine. In general, Leonardite is a rather complex material predominately made of carbon (55% by weight) [10], natural leonardite has a wide range of organic compositions (20–70%). During the carbonization process, the organic substance can be converted to activated carbon [11]. Leonardite know as natural sources of humic substance. Humic substances are complex and heterogeneous carbon macromolecules resulting from the physical, chemical and microbiological transformation and decomposition of plant and animal residues. They occur naturally in the environment, particularly in soils, sediments (fossils), natural water and landfill [12], and control various biological and physico-chemical processes that directly or indirectly influence plant growth and environmental adaptability [13]. Humic substances can be subdivided into three major fractions humin, humic acids and fulvic acids. These sub divisions are extract by using solution adjusted to different acid alkaline (pH levels). Humin is an organic matter that is insoluble in water at all pH. These dark brown solids are in homogenous and their structures are often vaguely described. Humic acids and fulvic acids solution can extracted form soil and other solid phase using a strong base at high pH. Humin is major product and It is over 80% yield of product. Meanwhile, humic acid and fulvic acids are only 10-20% of product [14]. In the research, humin is bulk material with few porous structure. It can be improve the properties and used as adsorbent for heavy metal or dye adsorption [15].

In this research, dye adsorption using humin adsorbent obtained from lignite mines in Lampang province, which is in the northern region of Thailand, has been studied. Methylene blue (MB) was chosen as the model dye in this test. The effects of temperature in carbonization process and adsorption capacity of humin were studied in this work. The adsorbent was characterized by Scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area, and pore volume.

2. Experimental

Leonardite soil sample was collected from lignite mine at Mae moh, Lamphang province, Northern Thailand. The sample was dried at 80°C for 24 hours to remove water and moisture contents. After that, the soil piece was milled into powder by mortar and sieved for selection of particle size between 180 to 500 μm . The Humic substance extraction from leonardite had been carried out following the method by suggest by D. gracia [16], using base-acid treatment. Soil extraction experimental consists of mixing 40 g of dry leonardite powder with 400 ml of KOH solutions with concentrations of 0.1M solution for 3 hours at room temperature. Then, the soluble containing humic acids (HA) + fulvic acids (FA) were separated from insoluble fraction containing humin by centrifuge at 5000 rpm for 15 minutes. The humin fraction was dried at 90°C for 24 hours. Dried humin fraction was milled into powder and carbonization at 300, 500, 700 and 900°C for 2 hours in horizontal furnace under nitrogen (N_2) atmosphere. The Humin were characterizing morphology, chemical structure, pore volume and BET surface area by Scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and Brunauer–Emmett–Teller (BET) respectively. For the adsorption experiments, 1g humin adsorbents and Methylene blue (25mg/l) were added to centrifuge tubes. The tubes were centrifuged (3000 rpm) for 5 min, and the humin adsorbents were filtered through filter paper. The color removal of MB dye solutions was analyzed by measuring the absorbance with a UV-Vis spectroscopy.

3. Results and Discussion

The SEM image in Fig. 1(a, b) of humin 1000x, 2000x magnification at room temperature indicated to morphology are composed of particles with various shapes and sizes distribution. As a result of the mechanical force, the structure breaks down lead to the agglomeration of small particle in some areas. The humin is non-conductive bulk material with few porous structures and nonuniform. In fig.1(c, d, e, f) Morphology and particle size distribution of humin was carbonized at 300, 500, 700 and 900 °C for 2 hour in N_2 atmosphere. The result indicates that the particle size of humin was decreased when increasing carbonization temperature. In addition, on higher carbonization temperature observe well-disperse and non-agglomerate humin particle. Because of evaporation of water and decomposed of organic matter in humin structure accord with FT-IR result.

The solid yield of humin in Fig. 2 indicate that solid yield of humin was decreased when increasing carbonization temperature. As a result of thermal degradation causes water to evaporate and decomposed of organic matter (Shows in FT-IR result).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

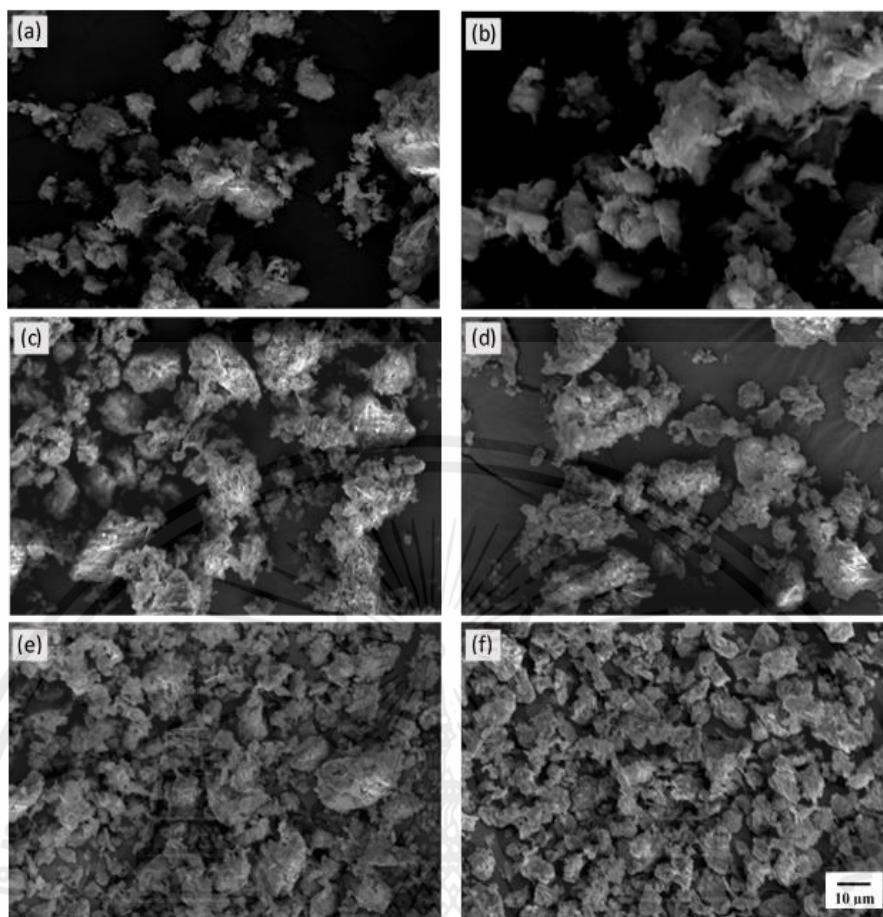


Fig. 1. SEM image of (a) Humin of 1000x magnification (b) 2000x magnification at room temperature (c) Humin that extracted from leonardite soil via carbonization process at temperature 300 °C (d) 500 °C (e) 700 °C (f) 900 °C for 2 hour in N₂ atmosphere.

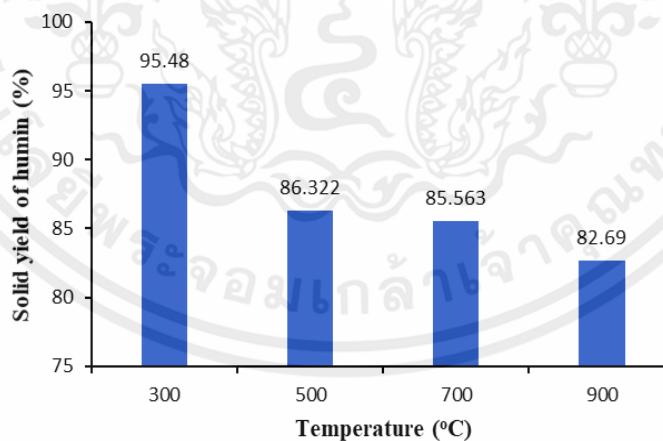


Fig. 2. Solid yield of humin that extracted from leonardite soil via carbonization process with various temperature for 2 hour in N₂ atmosphere.

The FT-IR spectra of humin via carbonization process at different temperature for 2 hour in N₂ atmosphere recorded in the 4000–400 cm⁻¹ range are presented in Fig. 3. The spectra bands were similar in various conditions. The spectra band around 3700-3500 cm⁻¹(-OH stretching), 1005 cm⁻¹(C-OH stretch of aliphatic alcohol), 910 cm⁻¹(=C-H stretching) and 1000-400 cm⁻¹(aromatic band). The spectra around 400-1000 cm⁻¹(aromatic band) of humin was carbonized at 300 °C was slightly increased compared to the humin at room temperature. In addition, The spectra around 3700-3500 cm⁻¹ (O-H

stretching) decomposed at 500 °C due to the evaporation of water. However, The spectra around 400-1000 cm^{-1} (aromatic band) and around 3700-3500 cm^{-1} (O-H stretching) was decreased when increasing carbonization temperature due to decomposed of organic matter and moisture.

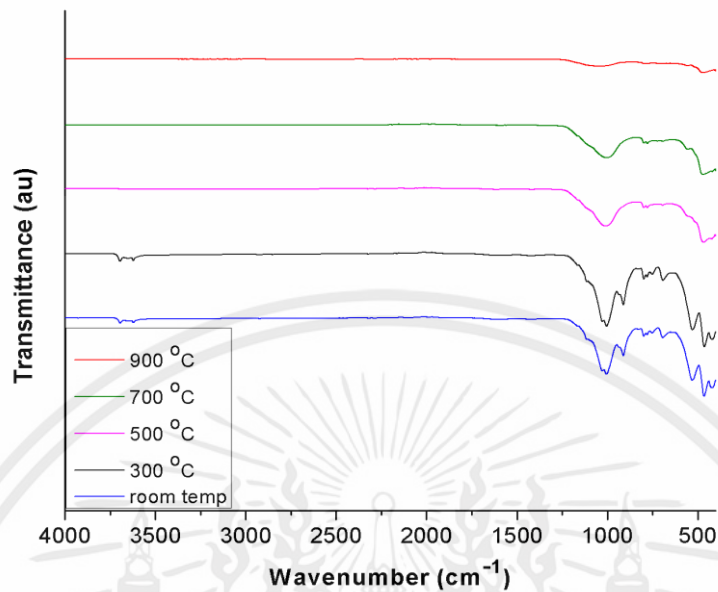


Fig. 3. FT-IR spectra of humin via carbonization process with various temperature for 2 hour in N_2 atmosphere.

Table 1. Physical and Adsorption Properties of Humin with various temperature for 2 hour in N_2 atmosphere.

Temperature (°C)	BET surface area (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Pore size (nm)
300	29.880	0.123	3.968
500	31.560	0.112	3.694
700	37.450	0.123	3.687
900	16.250	0.068	3.950

High specific area, S_{BET} values (1200–1807 m^2/g) were obtained for all the AC materials. The results BET surface area of Humin prepared at different temperatures (300, 500, 700 and 900 °C) area shown in Table 1. indicate that BET surface areas quite lower to commercial activated carbons. BET surface area values were higher, in cases that increasing carbonization temperature from 300 °C to 700 °C and decreased at carbonization 900 °C. On the other hand, Pore size of humin slightly decreased when increasing carbonization temperature. Nevertheless, Pore size increasing at carbonization 900 °C. In addition, Pore volume was estimated from nitrogen adsorption at a relative pressure of 0.95 which similar from 300 °C to 700 °C and decreased at 900 °C. This can be explained in terms of contraction of some pore wall which could block and/or reduce the pore size.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

References

- [1] H. Metivier-Pignon, C. Faur-Brasquet, P.L. Cloirec, Adsorption of dyes onto activated carbon cloths: approach of adsorption mechanisms and coupling of ACC with ultra filtration to treat coloured wastewaters, *Sep. Purif. Technol.* 31 (2003) 3–11.
- [2] Ghodbane, H., Hamdaoui, O., 2009. Intensification of sonochemical decolorization of anthraquinonic dye Acid Blue 25 using carbon tetrachloride. *Ultrason. Sonochem.* 16, 455-461.
- [3] Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, Ahmad A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *J Hazard Mater* 2010;177:70–80.
- [4] A. Dabrowski, Adsorption, from theory to practice, *Adv. Colloid Interface Sci.* 93 (2001) 135–224.
- [5] S. Laxmi Gayatri¹, Md. Ahmaruzzaman. 2010. Adsorption technique for the removal of phenolic compounds from wastewater using low-cost natural adsorbents. *Science & Technology* 5(2): 157-166. [5] Leonard, Y., Super Sports Limited., 2008. *Tin can manufacture and method of sealing.* Canada. Pat. 12,789, 675.
- [6] M.A. Mohammed, A. Shitu, A. Ibrahim, Removal of methylene blue using low cost adsorbent: a review, *Res. J. Chem. Sci.* 4 (2014) 91-102.
- [7] S.E. Bailey, T.J. Olin, M. Bricka, D.D. Adrian, A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Res.* 33 (1999) 2469–2479.
- [8] World energy. World energy resource 2016, <https://www.worldenergy.org/data/resources> (accessed 22 October 2017).
- [9] Chanin, T.; Suthipong, S.; *Geosystem Engineering*, 14(2) (2011).
- [10] Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M., 1993. *Environmental Organic Chemistry.* John Wiley & Sons Inc., ISBN 0-471- 83941-80-471-83941-8, John Wiley & Sons Inc. (1993).
- [11] Janoš, P., Michalek, P., Turek, L., 2007b. Sorption of ionic dyes onto untreated low-rank coal e oxihumulite: a kinetic study. *Dyes Pigments* 74, 363-370.
- [12] Aiken, G.R., McKnight, G.R., Wershaw, R.L., MacCarthy, P., 1985. *Humic Substances in Soil, Sediment and Water e Geochemistry, Isolation and Characterization.* Wiley, New York.
- [13] Berbara, R.L.L., García, A.C., 2014. Humic substances and plant defense metabolism. In: Parvaiz, A., Mohd, R.W. (Eds.), *Physiological Mechanisms and Adaptation Strategies in Plants under Changing Environment*, vol. 1. Springer, New York, pp. 297-319. http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4614-85919_11.
- [14] Buntita J., Sanchai K., Wasawat K. Apiluck E., Prep. 11th Pure and Applied Chemistry International Conference 2017, Feb 2-3, 2017, Bangkok, Thailand.
- [15] Brian, C.Y.; Edwin S.O.; Curtis L.K.; Ronald, C.T; University of North Dakota Energy & Environmental Research Center (EERC) Grand Forks, ND 58202.
- [16] Garcia D.; Cegarra J.; A comparison between alkaline and decomplexing reagents to extract humic acids, *Fuel Processing Technology*, 1996, 48, 51-60.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติผู้เขียน



ชื่อ - นามสกุล บัณฑิตา จอมหทัยกุล
วัน เดือน ปีเกิด 14 กันยายน 2536
ที่อยู่ 207/5 หมู่ 9 ตำบลทับกวาง อำเภอแก่งคอย จังหวัด
สระบุรี 18260

E-mail address buntitagee@gmail.com

ประวัติการศึกษา - ระดับมัธยมศึกษา โรงเรียนสระบุรีวิทยาคม จังหวัด
สระบุรี

ประวัติการได้รับทุนการศึกษา

- ระดับปริญญาตรี สาขาวิศวกรรมวัสดุ นาโน คณะ
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
โครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม
(Research and Researcher for industrial: RRI) ใน
ระดับปริญญาโท รหัสโครงการ MRD59I0046

ประวัติการฝึกงาน

ห้องปฏิบัติการวัสดุนาโนเพื่อพลังงานและการเร่งปฏิกิริยา
ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนา
วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.)

ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์

- [1] **Buntita Jomhataikool**, Wachiraporn Gunpum, Wasawat Kraithong, Nawin Viriya-empikul and Apiluck Eiad-ua, Fantastic carbon material for metal/carbon support catalyst reducing via calcination process enhanced with hydrothermal carbonization process, Proceeding of 7th International Conference on Material and Manufacturing Technology (ICMMT 2016)
- [2] Apiluck Eiad-ua, **Buntita Jomhataikool**, Wachiraporn Gunpum, and Nawin Viriya-empikul, Synthesis of metal carbon supported catalyst via calcination process enhanced with hydrothermal carbonization, Proceeding of International Conference on Science and Technology of Emerging Materials (STEMa2016)
- [3] **Buntita Jomhataikool**, Sanchai Kuboon, Wasawat Kraithong, Apiluck Eiad-ua, Humic substance extraction from leonardite, lignite Mae Mho Mine by base-acid treatment process, Journal of applied science, Vol 16, pp 26-32, 2017

- [4] **Buntita Jomhataikool**, Sanchai Kuboon, Wasawat Kraithong, Apiluck Eiad-ua, "Extraction and characterization of Humic substances derived from Thailand's leonardite" Proceeding of Pure and Applied Chemistry International Conference 2018 (PACCON2018)
- [5] **Buntita Jomhataikool**, Kajornsak Faungnawakij, Sanchai Kuboon, Wasawat Kraithong, Sutee Chutipachit, Masayoshi Fuji and Apiluck Eiad-ua, Effect of humic acid extracted from Thailand's leonardite on rice growth, Journal of metals, materials, minerals (JMMM), International Conference on Science and Technology of Emerging Materials (STEMa2018) (Submitted)
- [6] Jutaporn Sayjumpa, **Buntita Jomhataikool**, Kajornsak Faungnawakij, Sanchai Kuboon, Wasawat Kraithong, Masayoshi Fuji and Apiluck Eiad-ua, Porous carbon adsorbent from Humin derived from Thailand leonardite for methylene blue dye adsorption, Current Applied Science and Technology Journal (CAST), International Conference on Science and Technology of Emerging Materials (STEMa2018) (Submitted)

ผลงานที่ได้นำเสนอในที่ประชุมวิชาการ

- [1] พงศกร เทียนดี, **บัณฑิตา จอมหทัยกุล**, วชิราภรณ์ กันพุ่ม, พัศตราภรณ์ แฉ่งสุวรรณ, นาวิน วิริยะเอี่ยมพิกุล และอภิรักษ์ณ เอียดเอื้อ, มหัทศจรีย์เส็นโยนาโนคาร์บอนดูดซับคราบน้ำมัน การประกวดนวัตกรรมนาโนเทคโนโลยีระดับประเทศครั้งที่ 5 ระดับอุดมศึกษาและบุคคลทั่วไป 1-2 กันยายน 2557, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, กรุงเทพฯ.
- [2] **Buntita Jomhataikool**, Wachiraporn Gunpum, Wasawat Kraithong, Nawin Viriyempikul and Apiluck Eiad-ua, Fantastic carbon material for metal/carbon support catalyst reducing via calcination process enhanced with hydrothermal carbonization process, 7th International Conference on Material and Manufacturing Technology (ICMMT 2016)
- [3] Apiluck Eiad-ua, **Buntita Jomhataikool**, Wachiraporn Gunpum, and Nawin Viriyempikul, Synthesis of metal carbon supported catalyst via calcination process enhanced with hydrothermal carbonization, International Conference on Science and Technology of Emerging Materials (STEMa2016)
- [4] **Buntita Jomhataikool**, Sanchai Kuboon, Wasawat Kraithong, Apiluck Eiad-ua, Humic substance extraction from leonardite, lignite Mae Mho Mine by base-acid

treatment process, Pure and Applied Chemistry International Conference 2017 (PACCON2017)

- [5] **Buntita Jomhataikool**, Jutaporn Sayjumpa, Saichai Kuboon, Wasawat Kraithong and Apiluck Eiad-ua, Effect of carbonization temperature on humic substance extracted from Thailand's leonardite for carbon adsorbent, The 6th joint conference on renewable energy and nanotechnology. (JCREN2017)
- [6] **Buntita Jomhataikool**, Sanchai Kuboon, Wasawat Kraithong, Apiluck Eiad-ua, "Extraction and characterization of Humic substances derived from Thailand's leonardite" Pure and Applied Chemistry International Conference 2018 (PACCON2018)
- [7] Asst.Prof.Dr. Apiluck Eiad-ua and **Buntita Jomhataikool**, Preparation of humic salts and humic acid extracted leonardite from lignite mine, RRI University Forum, 21 February 2018, Pathumwan Princess Hotel, Bangkok
- [8] **Buntita Jomhataikool**, Kajornsak Faungnawakij, Sanchai Kuboon, Wasawat Kraithong, Sutee Chutipaichit, Masayoshi Fuji and Apiluck Eiad-ua, Effect of humic acid extracted from Thailand's leonardite on rice growth, International Conference on Science and Technology of Emerging Materials (STEMa2018)
- [9] Jutaporn Sayjumpa, **Buntita Jomhataikool**, Kajornsak Faungnawakij, Sanchai Kuboon, Wasawat Kraithong, Masayoshi Fuji and Apiluck Eiad-ua, Porous carbon adsorbent from Humin derived from Thailand leonardite for methylene blue dye adsorption, International Conference on Science and Technology of Emerging Materials (STEMa2018)
- [10] Asst. Prof. Dr. Apiluck Eiad-ua, **Buntita Jomhataikool**, Preparation of humic salts and humic acid extracted leonardite from lignite mine, RRI congress IV, 23 July 2018, Queen Sirikit National Convention Center (QSNCC), Bangkok

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้