



การประมาณแรงตึงผิวของน้ำมันพืชด้วยกฎควมรวมพลังงานอิสระ

สุริยา พันธุ์โกศล^{a*}, ทิณณภพ จุ่มอิน^b และคณิต กฤษณังกูร^c

Estimating the Surface Tension of Vegetable oils by Law of Free Energy Additivity

Suriya Phankosol^{a*}, Thinnaphop Chum-in^b and Kanit Krisnangkura^c

^aสาขาวิชาการจัดการอุตสาหกรรมและเทคโนโลยี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏบ้านสมเด็จเจ้าพระยา กรุงเทพมหานคร 10600

^bสาขาวิศวกรรมพลังงาน คณะเทคโนโลยี วิทยาลัยเทคโนโลยีสยาม กรุงเทพมหานคร 10600

^cสาขาวิชาเทคโนโลยีชีวเคมี คณะทรัพยากรและเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี (วิทยาเขตบางขุนเทียน) กรุงเทพมหานคร 10150

^aDepartment of Industrial and Technology Management, Faculty of Science and Technology, Bansomdejchaopraya Rajabhat University, Bangkok, 10600, Thailand.

^bEnergy Engineering department, Faculty of Technology, Siam Technology College, Bangkok, 10600, Thailand.

^cDivision of Biochemical Technology, School of Bioresources and Technology, King Mongkut's University of Technology Thonburi (Bangkhuntien), Bangkok 10150, Thailand.

* Corresponding author. E-mail address: s.phankosol@gmail.com

บทคัดย่อ

แรงตึงผิวเป็นสมบัติทางกายภาพที่สำคัญของของเหลวโดยเป็นตัวกำหนดขนาดของละอองจากหัวฉีดและการเผาไหม้ในกระบอกสูบ งานวิจัยนี้สนใจการประมาณแรงตึงผิวของน้ำมันพืชจากกฎควมรวมพลังงานอิสระของมาร์ติน (Martin's rule of free energy additivity) ซึ่งครอบคลุมถึงพลังงานอิสระของปฏิสัมพันธ์ระหว่างผิว (Free energy of interfacial interaction) สมการที่นำเสนอสามารถประมาณแรงตึงผิวของน้ำมันพืชได้จาก 2 วิธี คือ 1) จำนวนอะตอมคาร์บอนเฉลี่ย (z_{ave}) จำนวนพันธะคู่เฉลี่ย ($n_{d(ave)}$) หรือ 2) ค่าสะปอนนิฟิเคชัน (SN) และค่าไอโอดีน (IV) ในการศึกษาใช้ข้อมูลจากเอกสารอ้างอิงมาใช้ในการศึกษาและสนับสนุนเพื่อยืนยันความถูกต้องแม่นยำของสมการที่จะนำไปใช้ สมการที่นำเสนอต่อการใช้งานและมีความถูกต้องแม่นยำในการประมาณแรงตึงผิวของน้ำมันพืชที่อุณหภูมิต่างๆ เทียบกับข้อมูลจากเอกสารอ้างอิง โดยทั้ง 2 วิธีมีความแม่นยำเท่ากัน โดยค่าความคลาดเคลื่อนสัมบูรณ์เฉลี่ยและค่าความคลาดเคลื่อนมาตรฐานในช่วงอุณหภูมิ 10-140°C เท่ากับ 0.33% และ 0.120 ตามลำดับ (80 ข้อมูล) การใช้สมการทำนายแรงตึงผิวนอกช่วงอุณหภูมิที่นำเสนออาจทำให้ความแม่นยำต่ำลง

คำสำคัญ: กฎควมรวมพลังงานอิสระ การประมาณ น้ำมันพืช พลังงานปฏิสัมพันธ์ระหว่างผิว แรงตึงผิว

Abstract

Surface tension is an important physical property of liquid. It dictates atomization of the fuel injector and combustion in the combustion chamber. In this work, an empirical approach for estimation surface tension of vegetable oils from the Martin's rule of free energy additivity is extended to cover free energy of interfacial interaction. The proposed equations can estimate the surface tension of vegetable oils from either 1) its average carbon number of atoms (z_{ave}) and number of double bonds average ($n_{d(ave)}$) or 2) its saponification number (SN) and iodine value (IV). Data available in literatures are used to validate, and support the speculations derived from the proposed equation. The proposed equations are easy to use and the estimated surface tension values of vegetable oils at different temperatures agree well with the literature values by both equations. The average absolute deviation (AAD (%)) and standard error of estimated at 10-140°C are 0.33% and 0.120, respectively (80 data points). Using the propose equation beyond this presented temperature range may possibly make lower accuracy.

Keywords: Law of free energy additivity, Estimating, Vegetable oils, free energy of interfacial interaction, Surface tension

บทนำ

น้ำมันพืชเป็นผลผลิตที่ได้จากธรรมชาติในปัจจุบัน นอกจากการนำน้ำมันพืชมาประกอบอาหารแล้วน้ำมันพืชยังถูกใช้เป็นพลังงานหมุนเวียนทางเลือกที่สะอาด น้ำมันพืชจากวัตถุดิบที่แตกต่างกันอาจมีองค์ประกอบของกรดไขมันที่แตกต่างกันซึ่งอาจส่งผลให้สมบัติทางกายภาพของน้ำมันพืชแตกต่างกันไปด้วย แรงตึงผิวเป็นหนึ่งในสมบัติทางกายภาพที่สำคัญในของเหลวที่ใช้ในการวิเคราะห์กระบวนการต่าง ๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกระบวนการฟั่นฝอยละอองน้ำมันพืชในห้องปฏิบัติการของเครื่องยนต์ ในขั้นตอนที่พบว่าถ้าแรงตึงผิวของน้ำมันพืชมีค่าสูงละอองน้ำมันที่พ่นจะมีขนาดใหญ่และมีแนวโน้มสูงมากที่จะเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization reaction) ซึ่งส่งผลต่อการสึกหรบของเครื่องยนต์ ประสิทธิภาพในการทำงานและการปลดปล่อยมลพิษ แรงตึงผิวและสมบัติทางกายภาพต่าง ๆ ของน้ำมันพืชอาจแตกต่างกันขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมีของกรดไขมันที่มีอยู่ในวัตถุดิบที่นำมาใช้ ดังนั้นสมการทำนายแรงตึงผิวจึงมีความสำคัญเป็นอย่างยิ่งโดยจะช่วยลดเวลาในการวิเคราะห์แรงตึงผิว และหากสมการดังกล่าวเชื่อมสัมพันธ์กับโครงสร้างน้ำมันพืชด้วยจะเป็นประโยชน์อย่างมากในการพัฒนาออกแบบโครงสร้างสารให้เหมาะสมกับความแรงตึงผิวที่ต้องการ สมการสำหรับทำนายแรงตึงผิวของของเหลวมีการนำเสนอ... พอลิเมอร์แต่สมการสำหรับทำนายแรงตึงผิวของน้ำมันพืชยังมีอยู่ในปริมาณน้อย

Macleod (1923) ได้เสนอสมการทำนายแรงตึงผิวของของเหลวบริสุทธิ์จากความสัมพันธ์ของความหนาแน่นของของเหลว (ρ_L) และของไอ (ρ_V) ที่ภาวะสมดุล (Equilibrium) ดังนี้

$$\gamma = K(\rho_L - \rho_V)^4 \quad (1)$$

เมื่อ K คือค่าคงที่ที่ไม่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิแต่เปลี่ยนแปลงตามองค์ประกอบ

สมการที่ (1) ได้มีการปรับปรุงโดย Sugden (1924) ดังแสดงในสมการที่ (2) เป็นสมการที่ใช้ทำนายแรงตึงผิวของที่สารประกอบอินทรีย์ได้ดี

$$\gamma = [P_{ch}(\rho_L - \rho_V)]^4 \quad (2)$$

เมื่อ $P_{ch} = K^{-1/4} = \text{Parachor}$

Parachor (P_{ch}) เป็นตัวแปรบนสมมติฐานที่มีความสัมพันธ์กับโครงสร้างทางเคมี ในการพิจารณา ค่าแรงตึงผิวจากการทำนายด้วยสมการที่ (1) ซึ่งมีความไวต่อค่าของ P_{ch} และความหนาแน่นเพราะค่า P_{ch} มีความสัมพันธ์แบบตึกกรีกาลัง 4 ดังนั้นถ้าเกิดความคลาดเคลื่อนของค่า P_{ch} หรือความหนาแน่นเพียงเล็กน้อยก็จะทำให้ผลของค่าแรงตึงผิวจะมีความคลาดเคลื่อนสูง เนื่องจากถูกขยายความคลาดเคลื่อนด้วยตึกกรีกาลัง 4 อีกทั้งในการใช้งานจำเป็นต้องทราบความหนาแน่นของสารที่ศึกษาที่อุณหภูมิที่สนใจด้วยทำให้เกิดข้อจำกัดในการคำนวณเป็นอย่างมากโดยจะทำให้เกิดความยุ่งยากหลายขั้นตอน

Escobedo and Mansoorithere (1996) ได้ใช้ถึงข้อบกพร่องหลายประการของสมการที่ (1) ในการทำนายแรงตึงผิวดังนี้

1. P_{ch} ในความเป็นจริงเป็นพารามิเตอร์ที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ
2. เป็นไปได้ยากที่จะอธิบายความสัมพันธ์ของแรงตึงผิวกับโครงสร้างโมเลกุลด้วยค่า P_{ch} ได้อย่างชัดเจนและถูกต้อง
3. ร้อยละเบี่ยงเบนสัมบูรณ์เฉลี่ย (AAD(%)) ในการทำนายแรงตึงผิวเพิ่มขึ้นกับความซับซ้อนที่เพิ่มขึ้นของโครงสร้างโมเลกุลของของเหลวภายใต้การพิจารณา

Guggenheim (1945) ได้ทำนายสมบัติทางกายภาพของแก๊สและของเหลวด้วยวิธีเดียวกันจากการศึกษาพบว่าตึกกรีกในสมการที่ (1) ควรเป็น $11/3$ ไม่ใช่ 4

Flingoh and Chong (1992) ศึกษาแรงตึงผิวของน้ำมันปาล์ม ปาล์มโอเลอิน ปาล์มสเตียร์น พบว่าแรงตึงผิวลดลงในรูปแบบเส้นตรงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ดังแสดงความสัมพันธ์ในสมการที่ (3)

$$\gamma = a_1 + b_1T \quad (3)$$



เมื่อ a_1 และ b_1 คือค่าคงที่ถดถอยเชิงเส้นขึ้นกับองค์ประกอบทางเคมี

Esteban, Riba, Baquero, Puig, and Rius (2012) ได้ทดลองหาแรงตึงผิวของน้ำมันพืช 8 ชนิดที่อุณหภูมิ 10-140°C และได้เสนอสมการในการทำนายแรงตึงผิวของน้ำมันพืชจากความหนาแน่นของน้ำมันพืชดังแสดงในสมการที่ (4)

$$\gamma = a_2 + b_2\rho \quad (4)$$

เมื่อ a_2 และ b_2 คือค่าคงที่ถดถอยเชิงเส้นขึ้นกับองค์ประกอบทางเคมี

แม้ว่าสมการที่ (3) และสมการที่ (4) แสดงในรูปแบบความสัมพันธ์ที่ง่ายต่อการใช้งาน แต่ค่าคงที่ต่างๆ ในสมการจะเปลี่ยนแปลงตามองค์ประกอบทางเคมีทำให้เกิดความยุ่งยากในการใช้งาน ทั้งยังไม่ทราบความหมายของค่าคงที่ต่างๆอย่างชัดเจน อีกทั้งสมการยังขาดองค์ประกอบตาม Halvorsen, Mammel, and Clements (1993) ได้แสดงเงื่อนไขสำคัญของสมการที่ดีสำหรับประมาณสมบัติทางกายภาพของไบโอดีเซลคือต้องมีความสัมพันธ์กับกรดไขมันอิ่มตัว กรดไขมันไม่อิ่มตัว และเปลี่ยนตามอุณหภูมิ

Phankosol, Sudaprasert, Lilitchan, Aryasuk, and Krisnangkura (2014b) ได้เสนอสมการความสัมพันธ์ระหว่างแรงตึงผิวกับพลังงานอิสระปฏิสัมพันธ์ระหว่างผิวตามกฎควรวรวมพลังงานของมาร์ติน (Martin, 1950) และขยายพลังงานอิสระด้วยเอนทัลปี (H) และเอนโทรปี (S) ในการประมาณค่าแรงตึงผิวของกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์และไบโอดีเซลที่อุณหภูมิต่างๆ สมการดังกล่าว (สมการที่ (5)) มีเงื่อนไขสำคัญของสมการที่ดีครบตามองค์ประกอบของ Halvorsen et al. (1993)

$$\gamma = a_3 + b_3z + c_3T + d_3zT + e_3n_d + f_3n_dT \quad (5)$$

$$\text{เมื่อ } a_3 = \frac{\Delta H_f}{\Delta A}, b_3 = \frac{\delta H}{\Delta A},$$

$$c_3 = \frac{-\Delta S_f}{\Delta A}, d_3 = \frac{-\delta S}{\Delta A}, e_3 = \frac{-\Delta H_{db}}{\Delta A} \text{ และ } f_3 = \frac{-\Delta S_{db}}{\Delta A}$$

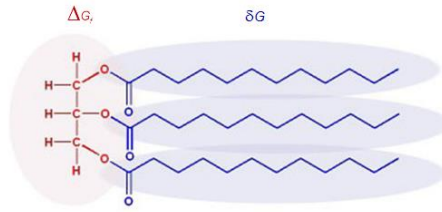
f , db และ A คือกลุ่มฟังก์ชัน พันธะคู่ และพื้นที่ผิวพลังงานอิสระได้ถูกนำมาใช้ในการประมาณคุณสมบัติต่างๆ ของกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์และน้ำมันพืช เช่น การแยกสารในแก๊สโครมาโตกราฟี ความหนืดจลน์ ความหนืดพลศาสตร์ ความหนาแน่น ความเร็วเสียง และแรงตึงผิวของไบโอดีเซล ในงานวิจัยนี้ ได้ขยายพลังงานอิสระมาใช้ประมาณแรงตึงผิวของน้ำมันพืชที่อุณหภูมิต่างๆ โดยประยุกต์ใช้สมการความสัมพันธ์ของ Phankosol et al. (2014b)

ทฤษฎี

แรงตึงผิวของน้ำมันพืชมีความสัมพันธ์ใกล้ชิดกับโครงสร้างโมเลกุลทั้งความยาวของโซ่อะตอมคาร์บอนและจำนวนพันธะคู่ระหว่างอะตอมคาร์บอน โดยความยาวของโซ่อะตอมคาร์บอนที่ยาวขึ้นทำให้แรงตึงผิวเพิ่มขึ้นด้วย แรงตึงผิวกับพลังงานอิสระปฏิสัมพันธ์ระหว่างผิว (Free energy of interfacial interaction; ΔG) แสดงได้ดังสมการที่ (6) (Phankosol et al., 2014b)

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P} \quad (6)$$

เมื่อ A คือ พื้นที่ผิว พิจารณาจากโครงสร้างไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride; TG) ซึ่งประกอบด้วยกลีเซอรอลกับกรดไขมัน 3 โมเลกุล กับพลังงานควรวรวมอิสระ ดังแสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 1 โครงสร้างโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์กับพลังงานควมรวมอิสระ

โครงสร้างโมเลกุลของ TG ประกอบด้วย $CH_3-(CH_2)_{z-1}-f$ ซึ่งมาร์ติน (Martin, 1950) ได้แบ่งกลุ่มโครงสร้างโมเลกุลที่แตกต่างออกเป็น f , CH_2 และ CH_3 เพื่อใช้อธิบายการเปลี่ยนแปลงพลังงานควมรวมอิสระของการเปลี่ยนสภาพจากสารละลายเป็นแก๊สของสารในอนุกรมเดียวกันของสารสมมติดังสมการที่ (7)

$$\Delta G = \Delta G_f + \Delta G_1 + \Delta G_2 \dots + \Delta G_z \quad (7)$$

เมื่อ $\Delta G_1 \dots \Delta G_z$ คือพลังงานควมรวมอิสระของกลุ่มเมทิลีน (Methylene) และเมทิล (Methyl) ซึ่งเป็นกลุ่มที่มีความแตกต่างกันน้อยมาก ดังนั้นสามารถทำการเฉลี่ยให้อยู่ในรูป δG สมการที่ (7) ลดรูปลงได้ดังสมการที่ (8)

$$\Delta G = \Delta G_f + 3(z\delta G) \quad (8)$$

เมื่อ ΔG_f , δG และ z คือพลังงานควมรวมอิสระของสารสมมติที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนเท่ากับศูนย์หรือจะเรียกสั้น ๆ ว่าพลังงานควมรวมอิสระที่เกิดจากกลุ่มฟังก์ชัน, คือพลังงานควมรวมอิสระของการเปลี่ยนแปลงต่อหนึ่งอะตอมคาร์บอน และจำนวนอะตอมคาร์บอนในสายไฮโดรคาร์บอน

สำหรับโมเลกุลที่มีพันธะคู่ (Double Bond(s); n_d) Sansa-ard, Aryasuk, Lilitchan, and Krisnangkura (2011) เสนอผลของพันธะคู่กับพลังงานควมรวมอิสระของพันธะคู่ (ΔG_{db}) โดยขยายความสัมพันธ์สมการที่ (8) ได้ดังสมการที่ (9)

$$\Delta G = \Delta G_f + 3(z\delta G + n_d\Delta G_{db}) \quad (9)$$

ขยายสมการที่ (9) ด้วยเอนทัลปี (H) และเอนโทรปี (S) และจัดรูปได้ดังสมการที่ (10)

$$\gamma = a_4 + b_4z + c_4T + d_4zT + e_4n_d + f_4n_dT \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \text{เมื่อ } a_4 &= \frac{\Delta H_f}{\Delta A}, b_4 = \frac{3\delta H}{\Delta A}, \\ c_4 &= \frac{-\Delta S_f}{\Delta A}, d_4 = \frac{-3\delta S}{\Delta A}, e_4 = \frac{-3\Delta H_{db}}{\Delta A} \text{ และ} \\ f_4 &= \frac{-3\Delta S_{db}}{\Delta A} \end{aligned}$$

ระเบียบวิธี

1. ข้อมูลการทดลอง

ในการศึกษานี้ใช้ผลการทดลองของ Esteban et al. (2012) ซึ่งได้ทำการทดลองหาแรงตึงผิวของน้ำมันพืช 6 ชนิด ด้วยวิธีการ Drop weight method ในช่วงอุณหภูมิ 10–140°C

2. การหาค่าเฉลี่ยจำนวนอะตอมคาร์บอน (z_{ave}) และจำนวนพันธะคู่ ($n_{d(ave)}$)

ในการศึกษาองค์ประกอบกรดไขมันในน้ำมันพืช ถ้าพิจารณาในรูปของจำนวนอะตอมคาร์บอนของกรดไขมันและจำนวนพันธะคู่เฉลี่ย จะทำให้สมการที่ (10) สะดวกในการพิจารณามากยิ่งขึ้นซึ่งคำนวณจากองค์ประกอบกรดไขมันตามวิธีของ Phankosol et al. (2014b) ดังสมการที่ (11) และ (12)

$$z_{ave} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i z_i}{\sum_{i=1}^n x_i} \quad (11)$$



$$n_{d,ave} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i n_{d,i}}{\sum_{i=1}^n x_i} \quad (12)$$

เมื่อ x_i คือสัดส่วนโดยโมลหรือมวลของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบในน้ำมันพืช

$$\gamma = 0.901 + 3.1064z_{ave} + 0.07915T - 0.00893z_{ave}T - 0.399n_{d,(ave)} + 0.0036n_{d,(ave)}T \quad (13)$$

4. การวิเคราะห์ทางสถิติ

ความคลาดเคลื่อนสัมบูรณ์ (AAD (%))

$$AAD(\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{\gamma_{exp} - \gamma_{cal}}{\gamma_{exp}} \right| \quad (14)$$

โดยที่ γ_{exp} คือค่าจากผลการทดลองที่มีนำเสนอ γ_{cal} คือค่าที่ได้จากการคำนวณ และ N คือค่าจำนวนของจุดข้อมูล

ค่าเอนเอียง (Bias (%))

$$Bias(\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left[\frac{\gamma_{exp} - \gamma_{cal}}{\gamma_{exp}} \right] \quad (15)$$

3. การหาค่าคงที่ในสมการที่ (10)

ค่าคงที่ในสมการที่ (10) หาด้วยวิธีถดถอยเชิงเส้นหลายตัวแปรตามวิธี Phankosol et al. (2014b) เมื่อแทนค่าคงที่ต่างๆในสมการที่ (10) ได้สมการประมาณแรงตึงผิวของน้ำมันพืชที่อุณหภูมิต่างๆ ดังสมการที่ (13)

ค่าคลาดเคลื่อนมาตรฐาน (Standard Error: σ_x)

$$\sigma_x = \frac{\sigma}{N} \quad (16)$$

เมื่อ σ และ N คือส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation) และจำนวนข้อมูลตามลำดับ

ผลการศึกษาและอภิปรายผล

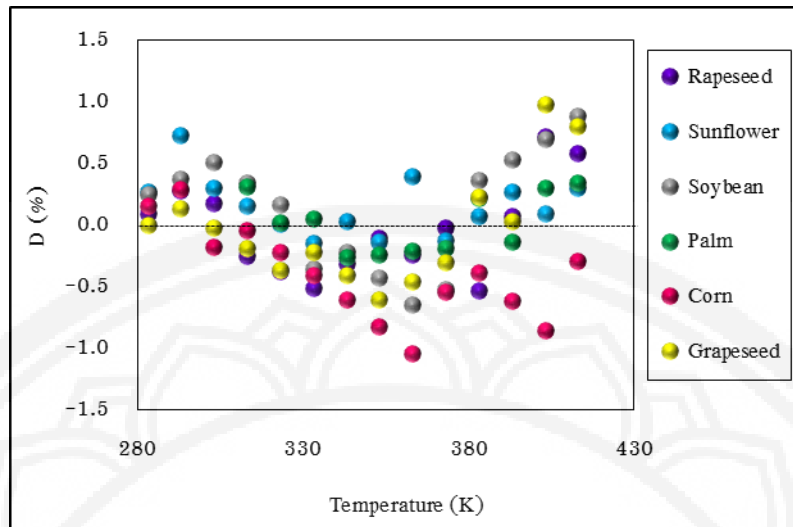
องค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันพืช 6 ชนิดแสดงในตารางที่ 1 พบว่าค่า z_{ave} และ $n_{d,(ave)}$ อยู่ในช่วง 17.04-17.92 และ 0.60-1.57 ตามลำดับ

ตารางที่ 1 องค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันพืช 6 ชนิด (Esteban et al., 2012)

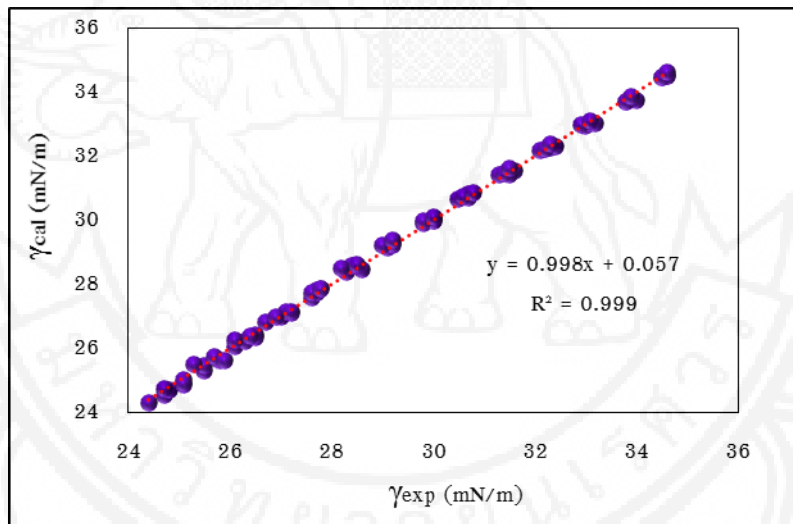
Oils	Fatty acid (%)							z_{ave}	$n_{d,(ave)}$	SN	IV
	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	Other				
Rapeseed	4.7	0.3	1.3	65.3	19.2	8.3	1.1	17.92	1.30	190.45	1.30
Sunflower	6.7	0.3	2.9	38.7	51.3	0.1	0.2	17.86	1.42	191.19	1.42
Soybean	11.2	0.2	2.9	25.2	55.4	5.0	0.2	17.77	1.51	191.98	1.51
Palm	45.6	0.4	3.8	38.5	10.5	0.1	1.0	17.04	0.60	197.60	0.60
Corn	11.4	0.3	1.7	32.8	53.3	0.5	0.2	17.76	1.41	192.09	1.41
Grapeseed	7.2	0.1	3.9	20.2	68.4	0.2	0.2	17.85	1.57	191.45	1.57

การประมาณแรงตึงผิวด้วยสมการที่ (13) เทียบกับผลการทดลองของ Esteban et al. (2012) ที่ช่วงอุณหภูมิ 10-140°C พบว่าสมการที่นำเสนอมีความแม่นยำสูงค่าร้อยละความคลาดเคลื่อน (D (%)) ที่อุณหภูมิต่างๆแสดงในรูปที่ 2 โดย Bias (%), ช่วงค่า AD (%) และ AAD (%) เท่ากับ -0.03, 0.00-

1.04% และ 0.33% ตามลำดับ จากการวาดกราฟความสัมพันธ์ระหว่างแรงตึงผิวจากการประมาณด้วยสมการที่ (13) กับการทดลอง ดังแสดงในรูปที่ 3 พบว่าค่าจุดตัดแกน ความชัน ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R^2) และค่าความคลาดเคลื่อนมาตรฐาน เท่ากับ 0.057, 0.998, 0.999 และ 0.120 ตามลำดับ



รูปที่ 2 ร้อยละความคลาดเคลื่อน (D(%)) ของแรงดึงผิวจากการประมาณด้วยสมการที่ (13) เทียบกับกับผลการทดลองของ Flingoh and Chong (1992) ที่อุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 3 ความสัมพันธ์ระหว่างแรงดึงผิวจากการประมาณด้วยสมการที่ (13) กับผลการทดลองของ Flingoh and Chong (1992) ที่ช่วงอุณหภูมิ 10-140°C

พิจารณาสมการที่ (10) เมื่อค่า z_{ave} และ $n_{d(ave)}$ คงที่ สมการที่ (10) จะลดรูปเป็นสมการที่ (3) ทำให้ทราบความหมายของค่าคงที่ a_1 และ b_1 ตามสมการที่ (17) และ (18) เป็นผลของกลุ่มพลังงานงานอิสระปฏิสัมพันธ์ระหว่างผิวของเอนทัลปี (H) และเอนโทรปี (S) ตามลำดับ ซึ่งจากเดิมพิจารณาเป็นเพียงค่าคงที่ถดถอยเชิงเส้นเท่านั้นไม่มีความสัมพันธ์กับองค์ประกอบทางเคมีอย่างชัดเจน ตารางที่ 2 ค่าคงที่ a_1 และ b_1 ของสมการที่

(3) ด้วยวิธีการของ Flingoh and Chong (1992) และจากสมการที่ (13) ของน้ำมันพืช 6 ชนิด พบว่ามีค่าใกล้เคียงกัน รูปที่ 4 แสดงผลรวมของ z_{ave} และ $n_{d(ave)}$ ที่ส่งผลต่อ ΔH_{TG} และ ΔS_{TG} ซึ่งมีผลสอดคล้องกับผลรวมของ SN และ IV ที่ส่งผลต่อ ΔH_{TG} และ ΔS_{TG} คือขนาดโมเลกุลของ TG ที่ใหญ่ขึ้นส่งผลให้พลังงาน ΔH_{TG} และ ΔS_{TG} สูงขึ้น และการเพิ่มขึ้นของความไม่อิ่มตัวก็ทำให้พลังงานทั้งสองสูงขึ้นเช่นกัน



$$a_1 = \Delta H_{TG} = \frac{\Delta H_f}{\Delta A} + \frac{3z_{ave}\delta H}{\Delta A} + \frac{-3n_{d(ave)}\Delta H_{db}}{\Delta A} \quad (17)$$

$$b_1 = \Delta S_{TG} = \frac{-\Delta S_f}{\Delta A} + \frac{-3z_{ave}\delta S}{\Delta A} + \frac{-3n_{d(ave)}\Delta S_{db}}{\Delta A} \quad (18)$$

ตารางที่ 2 ค่าคงที่ a_1 และ b_1 ของสมการที่ (3) ด้วยวิธีการของ Flingoh and Chong (1992) และจากสมการที่ (13) ของน้ำมันพืช 6 ชนิด

Vegetable Oils	z_{ave}	$n_{d(ave)}$	สมการที่ (13)		สมการที่ (3)	
			a_1	b_1	a_1	b_1
Rapeseed	17.92	1.30	56.057	-0.0762	55.852	-0.0757
Sunflower	17.86	1.42	55.811	-0.0752	56.085	-0.0759
Soybean	17.77	1.51	55.499	-0.0741	55.484	-0.0740
Palm	17.04	0.60	53.584	-0.0708	53.482	-0.0705
Corn	17.76	1.41	55.522	-0.0744	55.990	-0.0761
Grapeseed	17.85	1.57	55.729	-0.0746	55.269	-0.0733

อย่างไรก็ตามสมการที่ (13) ยังมีข้อจำกัดในการใช้งานจำเป็นต้องทราบข้อมูลองค์ประกอบของกรดไขมันซึ่งต้องทำการวิเคราะห์จากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) หรือเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (HPLC) โดยเครื่องมือทั้งคู่มีราคาค่อนข้างสูงและในการใช้งานจำเป็นต้องอาศัยความเชี่ยวชาญ Phankosol, Sudaprasert, Lilitchan, Aryasuk, and Krisnangkura (2014a) ได้เสนอการประมาณค่าสมบัติทางกายภาพที่อุณหภูมิต่างๆ จากค่าสะaponนิฟิเคชัน (Saponification Number; SN) และค่าไอโอดีน (Iodine Value; IV) ซึ่งค่าทั้งสองได้แสดงความสัมพันธ์อย่างใกล้ชิดกับขนาดโมเลกุลและความไม่อิ่มตัวของกรดไขมันลักษณะปรากฏของน้ำมันเช่น ค่าซีเทน (Krisnangkura, 1986) และค่าความร้อนการเผาไหม้ (Krisnangkura, 1991) เป็นต้น โดยทำการแทนสมการที่ (19)-(21) ในสมการที่ (13) เมื่อจัดรูปใหม่ได้ตั้งสมการที่ (22)

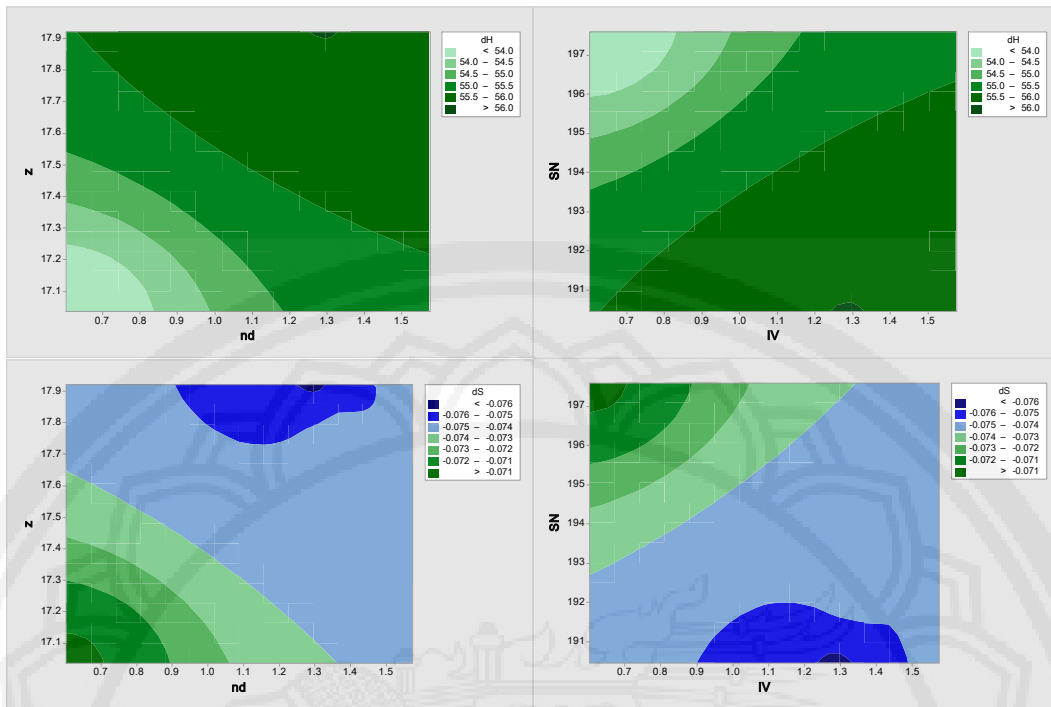
$$M = 14z - 2n_d + 46 \quad (19)$$

$$SN = \frac{56000}{M} \quad (20)$$

$$IV = \frac{25400(n_d)}{M} \quad (21)$$

$$\gamma = -9.292 + 0.10846T + \frac{12426.22}{SN} - \frac{35.726T}{SN} + \frac{0.10513(IV)}{SN} + \frac{0.00512T(IV)}{SN} \quad (22)$$

จากการคำนวณค่า SN และ IV ด้วยสมการที่ (20) และ (21) ตามลำดับ แสดงในตารางที่ 1 พบว่ามีช่วงของค่า SN และ IV มีค่าเท่ากับ 190.45-197.6 และ 51.69-135.89 ตามลำดับ การประมาณค่าแรงดึงผิวด้วยสมการที่ (22) เทียบกับการทดลองพบว่าค่า Bias(%), ช่วงค่า AD(%) และ AAD(%) เท่ากับ 0.00%, 0.00-1.02% และ 0.33% ตามลำดับ แรงดึงผิวที่ประมาณด้วยสมการที่ (22) มีค่าใกล้เคียงกับการประมาณด้วยสมการที่ (13) ความคลาดเคลื่อนอาจเกิดจากการบิดเบือนเทคนิคจากการแปลงความสัมพันธ์จากการวาดกราฟระหว่างแรงดึงผิวที่ประมาณจากสมการที่ (22) กับการทดลองในช่วงอุณหภูมิ (10-140°C) พบว่าความสัมพันธ์กันเป็นเส้นตรงมีค่าจุดตัดแกน ความชัน ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R^2) และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน เท่ากับ 0.063, 0.998, 0.998 และ 0.120 ตามลำดับ



รูปที่ 4 ความสัมพันธ์ของ z_{ave} , $n_{d(ave)}$, SN และ IV กับ ΔH_{TG} (dH) และ ΔS_{TG} (dS)

ผลของค่า z_{ave} และ $n_{d(ave)}$ ต่อการเปลี่ยนแปลงแรงตึงผิว

เพื่อพิจารณาอัตราการเปลี่ยนแปลงแรงตึงผิวเทียบกับค่า z_{ave} และ $n_{d(ave)}$ โดยทำการอนุพันธ์สมการที่ (13) เทียบกับค่า z_{ave} และ $n_{d(ave)}$ ได้ตั้งสมการที่ (23) และ (24) ตามลำดับ

$$\left(\frac{d\gamma}{dz_{ave}}\right)_{n_{d(ave)},T} = 3.1064 - 0.00893T \quad (23)$$

$$\left(\frac{d\gamma}{dn_{d(ave)}}\right)_{z_{ave},T} = -0.399 + 0.0036T \quad (24)$$

จากสมการที่ (23) อัตราการเปลี่ยนแปลงของแรงตึงผิวเทียบกับ z_{ave} พบว่าเมื่อผลของ z_{ave} ที่เพิ่มขึ้นส่งผลต่อแรงตึงผิวมีค่าเพิ่มขึ้น แต่มีการลดลงของค่าแรงตึงผิวเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นในอัตรา $0.00893 \text{ (mN/m)} \cdot (\text{Carbon numbers} \cdot \text{K})^{-1}$ จนถึงที่อุณหภูมิ 347.86 K ทำให้สมการที่ (23) มีค่าเท่ากับศูนย์แสดงให้เห็นถึงความยาวของโมเลกุลที่แตกต่างกันส่งผลต่อ

อัตราการเปลี่ยนแปลงแรงตึงผิวไม่แตกต่างกันเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 347.86 K ผลของ z_{ave} ที่เพิ่มขึ้นส่งผลแรงตึงผิวมีค่าลดลง เนื่องจากการที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นทำให้โมเลกุลของ TG มีพลังงานจลน์สูงขึ้นและมากพอที่ทำให้โมเลกุลของ TG ขนาดใหญ่ห่างกันเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน ทำให้ผลเนื่องจากแรงยึดติด (Cohesive Forces) ซึ่งเป็นแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลลดลงจากระยะระหว่างโมเลกุลที่เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนเมื่อพิจารณาผลของ $n_{d(ave)}$ ที่ส่งผลต่อค่าแรงตึงผิวตามสมการที่ (24) พบว่าการเพิ่มขึ้นของ $n_{d(ave)}$ ที่อุณหภูมิใดๆ ส่งผลให้แรงตึงผิวเพิ่มขึ้นด้วย

สรุป

ในการศึกษานี้ได้สมการที่เสนอในการประมาณแรงตึงผิวของน้ำมันพืชจากพลังงานควมรวมอิสระปฏิสัมพันธ์ระหว่างผิว ซึ่งสามารถประมาณค่าได้ด้วยกัน 2 วิธี คือ

1. การประมาณจากค่า z_{ave} และ $n_{d(ave)}$
2. การประมาณจากค่า SN และ IV



จากการศึกษาเทียบกับน้ำมันพืช 6 ชนิด ที่ช่วงอุณหภูมิ 10-140°C พบว่าการประมาณค่าแรงตึงผิวจากทั้ง 2 วิธี มีความแม่นยำเท่ากัน การประมาณค่าออกช่วงอุณหภูมิความคลาดเคลื่อนอาจเพิ่มขึ้น สมการความสัมพันธ์ที่นำเสนอสามารถแสดงผลขององค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันพืชต่อแรงตึงผิวได้อย่างชัดเจน ซึ่งอาจประยุกต์ใช้ออกแบบแรงตึงผิวที่เหมาะสมตามวัตถุประสงค์การใช้งานได้

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ มหาวิทยาลัยราชภัฏบ้านสมเด็จเจ้าพระยา ที่สนับสนุนงบประมาณวิจัยในโครงการนักวิจัยรุ่นใหม่

เอกสารอ้างอิง

- Escobedo, J., & Mansoori, G. A. (1996). Surface tension prediction for pure fluids. *AIChE Journal*, 42(5), 1425-1433.
- Esteban, B., Riba, J.-R., Baquero, G., Puig, R., & Rius, A. (2012). Characterization of the surface tension of vegetable oils to be used as fuel in diesel engines. *Fuel*, 102, 231-238.
- Flingoh, C. H. O. H., & Chong, C. L. (1992). Surface tensions of palm oil, palm olein and palm stearin. *ELAEIS*, 4(1), 27-31.
- Guggenheim, E. A. (1945). The Principle of Corresponding States. *The Journal of Chemical Physics*, 13(7), 253-261.
- Halvorsen, J. D., Mammel, W. C. Jr., & Clements, L. D. (1993). Density estimation for fatty acids and vegetable oils based on their fatty acid composition. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 70(9), 875-880.
- Krisnangkura, K. (1991). Estimation of heat of combustion of triglycerides and fatty acid methyl esters. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 68(1), 56-58.
- Krisnangkura, K. (1986). A simple method for estimation of cetane index of vegetable oil methyl esters. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 63(4), 552-553.
- Macleod, D. B. (1923). On a relation between surface tension and density. *Transactions of the Faraday Society*, 19, 38-41.
- Martin, A. J. P. (1950). Partition Chromatography. *Annual Review of Biochemistry*, 19(1), 517-542.
- Phankosol, S., Sudaprasert, K., Lilitchan, S., Aryasuk, K., & Krisnangkura, K. (2014a). Estimation of Density of Biodiesel. *Energy & Fuels*, 28(7), 4633-4641.
- Phankosol, S., Sudaprasert, K., Lilitchan, S., Aryasuk, K., & Krisnangkura, K. (2014b). Estimation of surface tension of fatty acid methyl ester and biodiesel at different temperatures. *Fuel*, 126, 162-168.
- Sansa-ard, C., Aryasuk, K., Lilitchan, S., & Krisnangkura, K. (2011). Free Energy Contribution to Gas Chromatographic Separation of Petroselinic and Oleate Esters. *Chromatography Research International*, 2011(2011), 9. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.4061/2011/252543>
- Sugden, S. (1924). VI.-The variation of surface tension with temperature and some related functions. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 125, 32-41.