



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

“พอลิเมอร์ชีวภาพไคโตซาน/เจลาติน ที่มีสมบัติแม่เหล็ก
สำหรับเป็นเรซินแลกเปลี่ยนไอออนและกำจัดโลหะหนักในน้ำทิ้ง”

“Magnetic chitosan/gelatin biopolymers for the application of ion
exchange resin and removal of heavy metals from waste water”

ธนิดา ตระกูลสุจริตโชค

หัวหน้าโครงการ

โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้
จากเงินทุนอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณเพิ่มเติม)

ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2559

มหาวิทยาลัยบูรพา

รหัสโครงการ 222882
สัญญาเลขที่ 68/2559

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการวิจัย

“พอลิเมอร์ชีวภาพไคโตซาน/เจลาติน ที่มีสมบัติแม่เหล็ก
สำหรับเป็นเรซินแลกเปลี่ยนไอออนและกำจัดโลหะหนักในน้ำทิ้ง”

ธนิดา ตระกูลสุจริตโชค และ
ปิยะพร ณ หนองคาย
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

มีนาคม 2559

รหัสโครงการ 222882
สัญญาเลขที่ 68/2559

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการวิจัย

“พอลิเมอร์ชีวภาพไคโตซาน/เจลาติน ที่มีสมบัติแม่เหล็ก
สำหรับเป็นเรซินแลกเปลี่ยนไอออนและกำจัดโลหะหนักในน้ำทิ้ง”

ธนิดา ตระกูลสุจริตโชค และ
ปิยะพร ณ หนองคาย
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

มีนาคม 2559

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้ได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยงบประมาณเงินรายได้จาก เงินอุดหนุนจากรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) พ.ศ. 2559 มหาวิทยาลัยบูรพา ผ่านสำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ เลขที่สัญญา 68/2559

บทสรุปผู้บริหาร (Executive Summary)

ข้าพเจ้า ผศ.ดร.ธนิดา ตระกูลสุจริตโชค ได้รับทุนสนับสนุนโครงการวิจัยจากมหาวิทยาลัยบูรพา ประเภทงบประมาณเงินรายได้ จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) มหาวิทยาลัยบูรพา
โครงการวิจัยเรื่อง “พอลิเมอร์ชีวภาพไคโตซาน/เจลาติน ที่มีสมบัติแม่เหล็กสำหรับเป็นเรซินแลกเปลี่ยนไอออนและกำจัดโลหะหนักในน้ำทิ้ง”

“Magnetic chitosan/gelatin biopolymers for the applications of ion exchange resin and removal of heavy metals from waste water”

รหัสโครงการ 222882/ สัญญาเลขที่ 68/2559

ได้รับงบประมาณทั้งสิ้น 805,000 บาท (แปดแสนห้าพันบาทถ้วน)

ระยะเวลาดำเนินงาน 1 ปี (ระหว่างวันที่ 1 ตุลาคม พ.ศ.2558 - 30 กันยายน พ.ศ.2559)

บทคัดย่อ

เม็ดพอลิเมอร์ชีวภาพคอมโพสิตถูกเตรียมให้มีองค์ประกอบของไคโตซาน, เจลาติน และอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ขนาดอนุภาคระดับนาโน ($Fe_3O_4/CS/GE$) โดยอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ถูกสังเคราะห์ขึ้นจากการตกตะกอนร่วมระหว่าง $Fe(II)/Fe(III)$ ไอออนในสารละลายแอมโมเนีย และบรรจุลงในเม็ดไคโตซาน จากนั้นเคลือบด้วยเจลาตินและเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลด้วยกลูตารัลดีไฮด์ เมื่อนำ $Fe_3O_4/CS/GE-GLA$ คอมโพสิตไปทดสอบการบวมตัวและวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะด้วย SEM-EDX FTIR และ TGA พบว่าคอมโพสิตที่เตรียมได้คงรูปได้ดีในน้ำ โทลูอีน และสารละลายโซเดียมคลอไรด์ โดยมีลักษณะค่อนข้างกลม ไม่เกิดการแยกเฟสระหว่างไปโอพอลิเมอร์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น คอมโพสิตมีเสถียรภาพทางความร้อนดีกว่าไฮโปพอลิเมอร์ จากการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับพบว่า มีหลายตัวแปรที่ส่งผลต่อการดูดซับคอปเปอร์ (II) ไอออน เช่น ความเข้มข้นของสารเชื่อมโยงโมเลกุล เวลาในการดูดซับ และความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายคอปเปอร์ (II) ไอออน ประสิทธิภาพการดูดซับคอปเปอร์ (II) ไอออนถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FAAS ซึ่งตัวอย่าง $Fe_3O_4/CS/GE-0.75GLA$ แสดงค่าประสิทธิภาพการดูดซับเท่ากับ 2.20 mmol/g พบว่ากลไกของการดูดซับคอปเปอร์ (II) ไอออน ของคอมโพสิตสอดคล้องกับไอโซเทอร์มการดูดซับของแลงเมียร์

Output/ Outcome

ผลผลิตที่ได้ คือ พอลิเมอร์ผสมชีวภาพโครงสร้างร่างแหระหว่างไคโตซานและเจลาตินที่มีองค์ประกอบของ nano- Fe_3O_4 และอัตราส่วนของคู่อพอลิเมอร์โดยน้ำหนักต่างกันสำหรับนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุดูดซับต่อไป

บทคัดย่อ

เม็ดพอลิเมอร์ชีวภาพคอมโพสิตถูกเตรียมให้มีองค์ประกอบของไคโตซาน, เจลาติน และอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ขนาดอนุภาคระดับนาโน ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}/\text{GE}$) โดยอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ถูกสังเคราะห์ขึ้นจากการตกตะกอนร่วมระหว่าง $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ ไอออนในสารละลายแอมโมเนีย และบรรจุลงในเม็ดไคโตซาน จากนั้นเคลือบด้วยเจลาตินและเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลด้วยกลูตารัลดีไฮด์ เมื่อนำ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}/\text{GE}-\text{GLA}$ คอมโพสิตไปทดสอบการบวมตัวและวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะด้วย SEM-EDX FTIR และ TGA พบว่าคอมโพสิตที่เตรียมได้คงรูปได้ดีในน้ำ โทลูอีน และสารละลายโซเดียมคลอไรด์ โดยมีลักษณะค่อนข้างกลม ไม่เกิดการแยกเฟสระหว่างไบโอพอลิเมอร์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น คอมโพสิตมีเสถียรภาพทางความร้อนดีกว่าไฮโดรเจลพอลิเมอร์ จากการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับพบว่ามีความสามารถในการดูดซับที่ส่งผลต่อการดูดซับคอปเปอร์ (II) ไอออน เช่น ความเข้มข้นของสารเชื่อมโยงโมเลกุล เวลาในการดูดซับ และความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายคอปเปอร์ (II) ไอออน ประสิทธิภาพการดูดซับคอปเปอร์ (II) ไอออนถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FAAS ซึ่งตัวอย่าง $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}/\text{GE}-0.75\text{GLA}$ แสดงค่าประสิทธิภาพการดูดซับเท่ากับ 2.20 mmol/g พบว่ากลไกของการดูดซับคอปเปอร์ (II) ไอออน ของคอมโพสิตสอดคล้องกับไอโซเทอร์มการดูดซับของแลงเมียร์

ABSTRACT

A biopolymer-based composite was prepared from chitosan (CS), gelatin (GE) and Fe_3O_4 nanoparticles. The Fe_3O_4 (magnetite) nanoparticles were synthesized by chemical co-precipitation method from the reaction mixture of Fe(II), Fe(III) ions in ammonia solution and loaded into the chitosan beads. The beads were then encapsulated with gelatin and crosslinked with glutaraldehyde (GLA). The obtained $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}/\text{GE}-\text{GLA}$ composite beads were characterized by swelling test, SEM-EDX, FTIR and TGA. They exhibited good dimensional stability in water, toluene and sodium chloride solution and possessed spherical shape without an obvious sign of phase separation. An enhancement in thermal stability was observed from the composites comparing to their homopolymers. Several important parameters influencing the adsorption of Cu (II) ions such as crosslink agent contents, adsorption time and initial concentration of Cu (II) ions were evaluated. The 2.20 mmol/g adsorption capacity of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}/\text{GE}-0.75\text{GLA}$ in aqueous solution was measured using flame atomic absorption spectroscopy (FAAS). The uptake of Cu (II) ions on the polymer beads was found to follow the Langmuir isotherm

สารบัญเรื่อง

		หน้า
บทที่	กิตติกรรมประกาศ	1
	บทสรุปผู้บริหาร	2
	บทคัดย่อ	3
	Abstract	4
	สารบัญเรื่อง	5
	สารบัญตาราง	7
	สารบัญรูป	8
1	บทนำ	
	1.1 วัตถุประสงค์ของการศึกษา	12
	1.2 ขอบเขตการศึกษา	12
	1.3 ทฤษฎี และแนวความคิดของโครงการวิจัย	12
	1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	24
2	วิธีดำเนินการวิจัย	
	2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์	25
	2.2 สารเคมี	25
	2.3 วิธีการทดลอง	26
	2.4 วิเคราะห์สมบัติทางเคมีและสมบัติทางกายภาพของเม็ดพอลิเมอร์	
	2.4.1 การบวมบวมตัวในสารละลาย (Swelling test)	28
	2.4.2 วิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี: FTIR spectroscopy	28
	2.4.3 วิเคราะห์ Scanning electron microscopy (SEM)	28
	2.4.4 วิเคราะห์ Energy-Dispersive X-ray spectroscopy	29
	2.4.5 วิเคราะห์ Transmission electron microscopy (TEM)	29
	2.4.6 วิเคราะห์ Thermogravimetric analysis (TGA)	29
3	ผลการวิจัยและอภิปราย	
	3.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์	30
	3.1.1 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์	30
	3.1.2 FTIR สเปกตรัมของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์	30

3.1.3 XRD ของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์	31
3.1.4 TEM ของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์	31
3.2 การสังเคราะห์เม็ดพอลิเมอร์	
3.2.1 เม็ดไคโตซานโฮโมพอลิเมอร์ โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็น สารเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล (CS-GLA homopolymer)	32
3.2.2 เม็ดพอลิเมอร์ไคโตซาน/อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ คอมโพสิต โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมโยง ระหว่างโมเลกุล (Fe_3O_4 /CS-GLA composite)	33
3.2.3 เม็ดพอลิเมอร์ผสมไคโตซาน/อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์/ เจลาติน โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล (Fe_3O_4 /CS/GE-GLA polymer blend)	34
3.3 ทดสอบสมบัติความเป็นแม่เหล็กของเม็ดพอลิเมอร์	35
3.4 การบวมตัวของเม็ดพอลิเมอร์	36
3.5 FTIR สเปกตรัมของเม็ดพอลิเมอร์	37
3.6 การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อน (TGA) ของเม็ดพอลิเมอร์	39
3.7 ภาพถ่าย SEM ของเม็ดพอลิเมอร์	40
3.8 ผลการวิเคราะห์ EDXของเม็ดพอลิเมอร์	42
3.9 การดูดซับคอปเปอร์ (II) ไอออนของเม็ดพอลิเมอร์	45
4 สรุปผลการวิจัย	
4.1 สรุปผล	53
รายงานการเงิน	54
บรรณานุกรม	55
ประวัตินักวิจัยและคณะ	59

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
3.1	องค์ประกอบของเม็ดพอลิเมอร์	32
3.2	ประสิทธิภาพการดูดซับคอปเปอร์ (II) ไอออนของเม็ดพอลิเมอร์ผสม (ความเข้มข้น 7000 ppm, pH ธรรมชาติของสารละลาย, เวลาการดูด ซับ 90 นาที)	47
3.3	ค่าคงที่การดูดซับตามสมการการดูดซับของแลงเมียร์	50
3.4	ค่าคงที่การดูดซับตามสมการการดูดซับของฟรุนดิช	51
3.5	ค่าคงที่การดูดซับตามสมการการดูดซับของแลงเมียร์ไอโซเทอร์มแบบ ใหม่	52

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
1.1	ปฏิกิริยาการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลของไคโตซานด้วย glutaraldehyde	13
1.2	การเกิดโครงสร้างแบบร่างแหของพอลิแซคคาไรด์ (polysaccharide, PS) ด้วย epichlorohydrin	13
1.3	ปฏิกิริยาการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลของไคโตซานด้วย γ -glycidoxy propyltrimethoxy silane	14
1.4	การเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลของไคโตซานด้วย terephthaloyl thiourea	14
1.5	การเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลของไคโตซานด้วย terephthaloyl thiourea	15
1.6	โครงสร้างเคมีของเจลาติน	16
1.7	โครงสร้างเจลาตินในสภาวะกรด	16
1.8	ปฏิกิริยาการตัดแปลงโครงสร้างเคมีของเจลาติน	16
1.9	การเตรียมพอลิเมอร์โครงสร้างร่างแหแบบอินเทอร์เพนิเทรทิงพอลิเมอร์เน็ตเวิร์คแบบ Semi- และ Full-IPNs	17
1.10	การดูดซับโลหะหนักโดย poly(glycidyl methacrylate-glycine)	18
1.11	Chelation ระหว่างไคโตซานและ Cu(II) ไอออน (a) “bridge model” และ (b) “pendant model”	19
1.12	การเกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่าง ion-imprinted chitosan โครงสร้างร่างแหและ UO ₂ (II) ไอออน	20
1.13	การเกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่าง ion-imprinted chitosan โครงสร้างร่างแหและ Pb(II) ไอออน	20
1.14	การดูดซับโลหะไอออนโดยวัสดุนาโนคอมโพสิตระหว่าง Fe ₃ O ₄ /amino propyltriethoxysilane/acrylic acid-co-crotonic acid	21
1.15	การเตรียมอนุภาคนาโน Fe ₃ O ₄ @P(MA-L-Phe-OMe)	22
1.16	ปฏิกิริยาการเตรียม polyethylenimine-functionalized poly(glycidyl methacrylate) ที่มีสมบัติ superparamagnetic	22

รูปที่		หน้า
1.17	ขั้นตอนการเตรียม Fe_3O_4 /multiwall carbon nanotube/chitosan นาโนคอมโพสิต	23
3.1	อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้	30
3.2	FTIR สเปกตรัมของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์	30
3.3	XRD patterns อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์	31
3.4	ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์	31
3.5	เม็ดโคโตซานโฮโมพอลิเมอร์ที่เชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลด้วยกลูตารัลดีไฮด์	32
3.6	ปฏิกิริยาการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลโคโตซานด้วยกลูตารัลดีไฮด์	33
3.7	เม็ดพอลิเมอร์โคโตซาน/อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ คอมโพสิตที่มีการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลด้วยกลูตารัลดีไฮด์	33
3.8	เม็ดพอลิเมอร์ผสมโคโตซาน/อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ /เจลาตินที่มีการเชื่อมโยงระหว่าง โมเลกุลด้วยกลูตารัลดีไฮด์	34
3.9	ปฏิกิริยาการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลของเจลาตินด้วยกลูตารัลดีไฮด์	34
3.10	สมบัติความเป็นแม่เหล็กของเม็ดพอลิเมอร์ผสม Fe_3O_4 /CS/GE-0.75GLA	35
3.11	ร้อยละการบวมตัวของ Fe_3O_4 /CS/GE-0.5GLA ในตัวทำละลาย 3 ชนิด	36
3.12	ร้อยละการบวมตัวของ Fe_3O_4 /CS/GE-0.75GLA ในตัวทำละลาย 3 ชนิด	36
3.13	FTIR สเปกตรัมของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ (a), โคโตซาน (b) และ เจลาติน (c)	37
3.14	ATR-FTIR สเปกตรัมของเม็ดพอลิเมอร์ CS-0.75GLA (e), Fe_3O_4 /CS-0.75GLA (f) และ Fe_3O_4 /CS/GE-0.75GLA (g)	38
3.15	TGA thermogram ของพอลิเมอร์ผสม	39
3.16	DTG Thermogram ของพอลิเมอร์ผสม	40
3.17	ภาพถ่าย SEM ของ CS-0.75GLA (a) ที่กำลังขยาย 50 และ (b) 10000 เท่า	40
3.18	ภาพถ่าย SEM ของ Fe_3O_4 /CS-0.75GLA (a) ที่กำลังขยาย 50 และ (b) 10000 เท่า	41
3.19	ภาพถ่าย SEM ของ Fe_3O_4 /CS/GE-0.75GLA (a) ที่กำลังขยาย 50 และ (b) 10000 เท่า	42

	หน้า	
3.20	การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ EDX ของเม็ดพอลิเมอร์ผสม $Fe_3O_4/CS-0.75GLA$ บริเวณผิวหน้า (a), บริเวณพื้นที่หน้าตัด (b) และ (c)	43
3.21	เม็ดพอลิเมอร์ผสม $Fe_3O_4/CS/GE-0.75GLA$ บริเวณผิวหน้า (d), บริเวณพื้นที่หน้าตัด(e) และ (f)	44
3.22	ปริมาณการดูดซับคอปเปอร์ (II) ไอออนของเม็ดพอลิเมอร์ผสม $Fe_3O_4/CS/GE-0.75GLA$ ที่เวลาการดูดซับต่างกัน (ความเข้มข้น 1000 ppm, pH ธรรมชาติของสารละลาย)	45
3.23	ปริมาณการดูดซับคอปเปอร์ (II) ไอออนของเม็ดพอลิเมอร์ผสม $Fe_3O_4/CS/GE-0.75GLA$ ศึกษาความเข้มข้นของสารละลายการดูดซับ ต่างกัน ที่เวลา 90 นาที, pH ธรรมชาติ	46
3.24	ไอโซเทอร์มการดูดซับของ $Fe_3O_4/CS/GE-0.75GLA$ ตามสมการ การดูดซับของแลงเมียร์	48
3.25	ไอโซเทอร์มการดูดซับของเม็ดพอลิเมอร์ผสม $Fe_3O_4/CS/GE-0.75GLA$ ตามสมการการดูดซับของฟรูนดิช	49
3.26	ไอโซเทอร์มการดูดซับของเม็ดพอลิเมอร์ผสม (CS/GE/ Fe_3O_4)- 0.75GLA ตามสมการการดูดซับของแลงเมียร์ไอโซเทอร์มแบบใหม่	50
3.27	ภาพถ่าย SEM หลังการดูดซับคอปเปอร์ (II) ไอออนที่กำลังขยาย 50 (a) และ 10000 (b) เท่า, ผลการวิเคราะห์ EDX และองค์ประกอบธาตุ (c) ของ $Fe_3O_4/CS/GE-0.75GLA$	51
3.28	กลไกการดูดซับคอปเปอร์ (II) ไอออนของโคโตซาน (a) “bridge model” (b) “pendant model”	52

บทที่ ๑

บทนำ

ในปัจจุบันพบว่ามีกรปนเปื้อนของโลหะหนัก เช่น แคดเมียม ทองแดง ตะกั่วปรอท และอื่น ๆ ในแหล่งน้ำทั้งใต้ดินและบนดินมากขึ้น สาเหตุใหญ่ของการปนเปื้อนเกิดขึ้นจากการกระบวนการผลิต ในภาคอุตสาหกรรม เช่น อุตสาหกรรมผลิตโลหะ แบตเตอรี่ เส้นใย (textile) สี ยานยนต์ เป็นต้น โลหะหนักเหล่านี้จัดเป็นสารที่มีความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะอย่างยิ่งก่อให้เกิดอันตรายต่อระบบร่างกายของมนุษย์และสัตว์ เนื่องจากไม่สามารถสลายตัวได้ทางชีวภาพ เมื่อได้รับเข้าไปแล้วมักสะสมอยู่ในร่างกาย ทำให้เกิดโรคร้ายรวมถึงความผิดปกติต่าง ๆ ของอวัยวะซึ่งยากต่อการรักษา วิธีการกำจัดโลหะในน้ำที่จากอุตสาหกรรมอย่างมีประสิทธิภาพ จึงมีความสำคัญและได้รับความสนใจศึกษาค้นคว้าอย่างต่อเนื่อง (Zhou, 2017; Li, 2013) เทคนิคการกำจัดโลหะเหล่านี้มีหลายวิธีด้วยกัน (Kumari, 2016) เช่น การตกตะกอนโดยกระบวนการทางเคมี (chemical precipitation) การแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) รีเวอร์ออสโมซิส (reverse osmosis) การบำบัดด้วยกลไกทางชีวภาพ (biological treatment) และการดูดซับ (adsorption) ซึ่งเทคนิคการดูดซับโลหะหนักโดยใช้คีเลตติงพอลิเมอร์ (chelating polymer) เป็นวิธีหนึ่งที่มีความสนใจเป็นอย่างมากเมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิคอื่น ๆ เนื่องจากกระบวนการผลิตไม่ยุ่งยาก ราคาไม่แพง สามารถเตรียมให้มีหมู่ฟังก์ชันเคมีได้หลายชนิด มีประสิทธิภาพในการกำจัดโลหะในน้ำที่ขุ่นและแลกเปลี่ยนไอออนดี ขั้นตอนของการนำไปใช้กำจัดโลหะไม่ซับซ้อน ไม่ต้องใช้อุปกรณ์ที่ยุ่งยาก และสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้อีกหลายครั้ง และเมื่อเตรียมให้มีองค์ประกอบของสารแม่เหล็กขนาดอนุภาคระดับนาโน (magnetic nano-particle) ก็จะมีลักษณะเด่นคือสามารถแยกออกจากระบบน้ำที่อาจประกอบด้วยตะกอน หรือ ของแข็งชนิดอื่นๆ ได้ง่ายและรวดเร็วโดยใช้แม่เหล็ก ทำให้สะดวกต่อการนำกลับไปใช้ซ้ำ (Kumari, 2016; Odio, 2016)

พอลิเมอร์ชีวภาพ (biopolymer) คือ กลุ่มพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ในธรรมชาติ (biodegradable) ช่วยลดปัญหามลพิษในสิ่งแวดล้อม ส่วนใหญ่ผลิตจากวัตถุดิบธรรมชาติที่เป็นพืชและสัตว์ เช่น เซลลูโลส ข้าวโพด อ้อย บีท ถั่วเหลือง มันเทศ มันสำปะหลัง เปลือกกุ้งและปู เป็นต้น ไคโตซานและเจลาตินเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพที่ผลิตจากสารตั้งต้นราคาถูกที่มีมากมายในธรรมชาติ โครงสร้างเคมีของพอลิเมอร์ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันที่สามารถดัดแปลงสำหรับการใช้งานได้หลากหลายขึ้นอยู่กับชนิดของปฏิกิริยาและสารเคมีที่ใช้ จึงเป็นคู่พอลิเมอร์ที่ได้รับความสนใจศึกษาและนำมาใช้งานหลายด้าน เช่น วัสดุ

ควบคุมการปลดปล่อยยาและปุ๋ย วัสดุชีวการแพทย์ ใช้ในอุตสาหกรรมอาหารและยา เป็นต้น (Zazycki, 2017; Gaihre, 2009)

นาโนคอมโพสิตพอลิเมอร์มีสมบัติดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับ ไมโคร- และ แมคโคร-คอมโพสิต (micro-and macro-composites) พอลิเมอร์ เนื่องจากอนุภาคขนาดระดับนาโนเมตร (nano-particles) สามารถเกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างผิวหน้า (interfacial interaction) กับพอลิเมอร์เมทริกซ์ได้ดีกว่า ส่งผลให้เกิดการปรับปรุงสมบัติทางกายภาพ, สมบัติเชิงกล และสมบัติทางความร้อน

งานวิจัยนี้ต้องการเตรียมพอลิเมอร์ผสมชีวภาพโครงสร้างร่างแหระหว่างไคโตซาน/เจลาตินที่มีองค์ประกอบของอนุภาค Fe_3O_4 ขนาดระดับนาโนเมตร เพื่อนำไปใช้ดูดซับโลหะหนักในน้ำทิ้ง และเป็นเรซินแลกเปลี่ยนไอออน โดยใช้ปฏิกิริยาการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลชนิดต่างๆ จากนั้นวิเคราะห์สมบัติทางเคมี, สมบัติทางความร้อน, สมบัติทางกายภาพ และศึกษาปัจจัยต่าง ๆ (สภาพความเป็นกรด-เบส (pH), อุณหภูมิ, ความเข้มข้น, ชนิดของการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล) ที่มีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับโลหะหนักและการแลกเปลี่ยนไอออน

1.1) วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

- 1) เพื่อสังเคราะห์เม็ดพอลิเมอร์ผสมชีวภาพโครงสร้างร่างแหระหว่างไคโตซานและเจลาติน ที่มีองค์ประกอบของอนุภาค Fe_3O_4 ขนาดระดับนาโนเมตร
- 2) วิเคราะห์สมบัติและประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะ และการนำพอลิเมอร์ผสมกลับมาใช้ซ้ำ

1.2) ขอบเขตของโครงการวิจัย

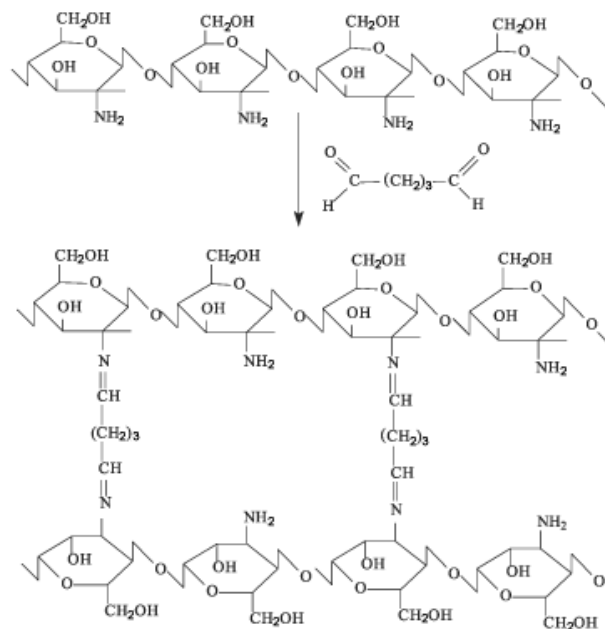
- 1) สังเคราะห์เม็ดพอลิเมอร์ผสมชีวภาพโครงสร้างร่างแหระหว่างไคโตซาน (CHI) และเจลาติน (GEL) ที่มีองค์ประกอบของ Fe_3O_4 ในปริมาณต่างๆ ที่มีการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล
- 2) วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางเคมี และสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ที่เตรียมขึ้น
- 3) ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับ (adsorption) โลหะของเม็ดโคพอลิเมอร์
 - 3.1) คุณภาพวิเคราะห์ โดยทดสอบการเลือกจับโลหะเฉพาะชนิด (selectivity)
 - 3.2) ปริมาณวิเคราะห์ โดยวิเคราะห์ปริมาณของโลหะที่สามารถกำจัดได้น้ำหนักของพอลิเมอร์
- 4) ศึกษาประสิทธิภาพการขจัดโลหะหนัก (desorption) จากพอลิเมอร์ และการนำกลับมาใช้ซ้ำ

1.3) ทฤษฎี และแนวความคิดของโครงการวิจัย

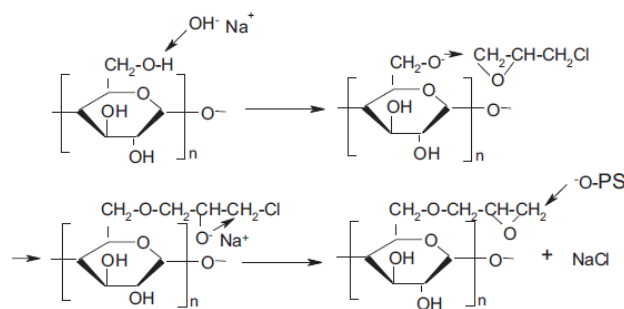
- 1) ไคโตซาน

เป็นพอลิเมอร์ชีวภาพที่มีปริมาณมากในธรรมชาติ เนื่องจากเป็นองค์ประกอบชนิดหนึ่งในเปลือกสัตว์ประเภท กุ้ง ปู และแกนในของปลาหมึก พอลิเมอร์ชีวภาพชนิดนี้ได้รับความสนใจและถูกศึกษาอย่างต่อเนื่อง

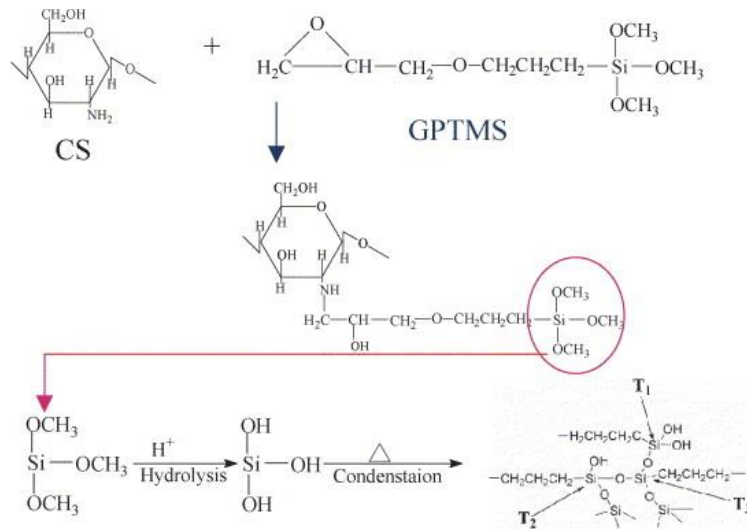
เนื่องเพราะมีสมบัติที่ดีหลายด้าน เช่น ย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ ไม่เป็นพิษ สามารถเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อของคนและสัตว์ มีฤทธิ์ต้านการเจริญของเชื้อจุลินทรีย์ (anti-microbial activity) แต่ฤทธิ์ต้านการเจริญของเชื้อจุลินทรีย์ก็ขึ้นอยู่กับปัจจัยภายนอกหลายประการ เช่น ชนิดของจุลินทรีย์, ความเข้มข้นของโคโตซาน, ความเป็นกรด-ด่าง, ตัวทำละลาย และน้ำหนักโมเลกุล เป็นต้น (Kumar, 2017) โคโตซานยังมีข้อด้อยในด้านสมบัติความแข็งแรง และสมบัติเชิงกลค่อนข้างต่ำ ซึ่งสามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลเหล่านี้ได้ด้วยปฏิกิริยาเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล ทำให้ได้โคโตซานที่มีโครงสร้างร่างแหซึ่งมีความแข็งแรง ทนต่อตัวทำละลายได้ดีขึ้น ตัวอย่างของสารเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลสำหรับโคโตซานที่ใช้ในงานวิจัย ได้แก่ glutaraldehyde, epichlorohydrin (Yuan, 2016) และ triphosphate ปฏิกิริยาการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลดังแสดงในรูปที่ 1.1-1.5



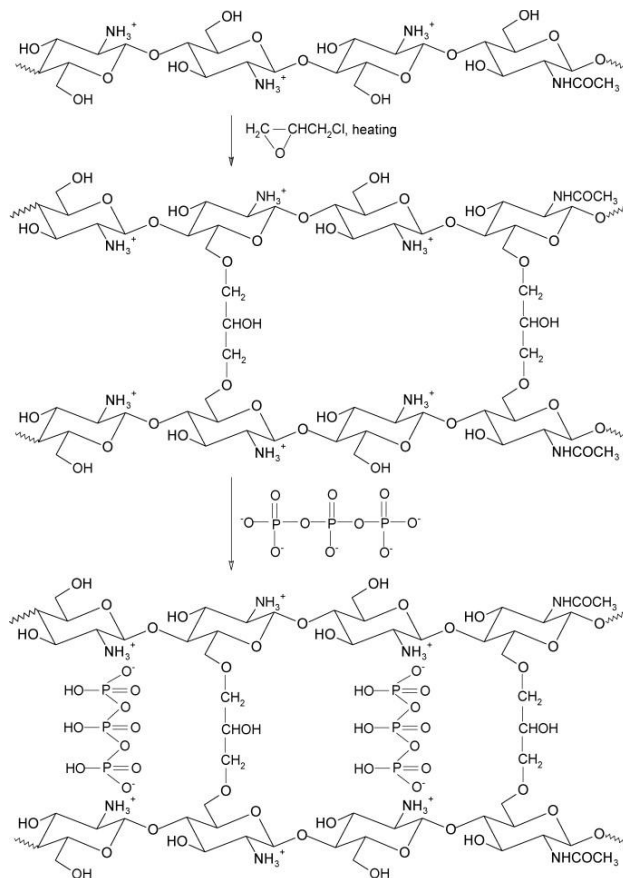
รูปที่ 1.1 ปฏิกิริยาการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลของโคโตซานด้วย glutaraldehyde (Beppu, 2004)



รูปที่ 1.2 การเกิดโครงสร้างแบบร่างแหของพอลิแซคคาไรด์ (polysaccharide, PS) ด้วย epichlorohydrin (Paynel, 2013)



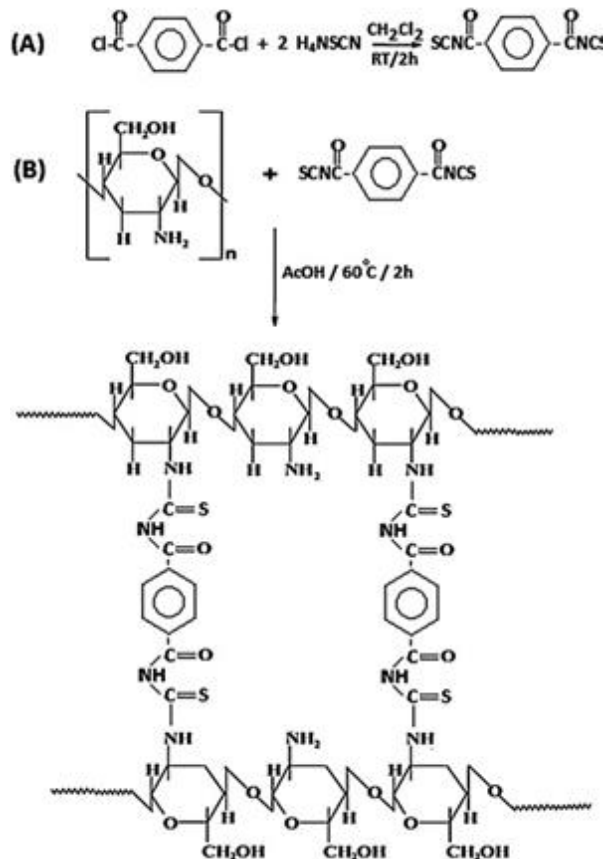
รูปที่ 1.3 ปฏิกิริยาการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลของไคโตซานด้วย γ -glycidoxypropyl trimethoxy silane (Lui, 2004)



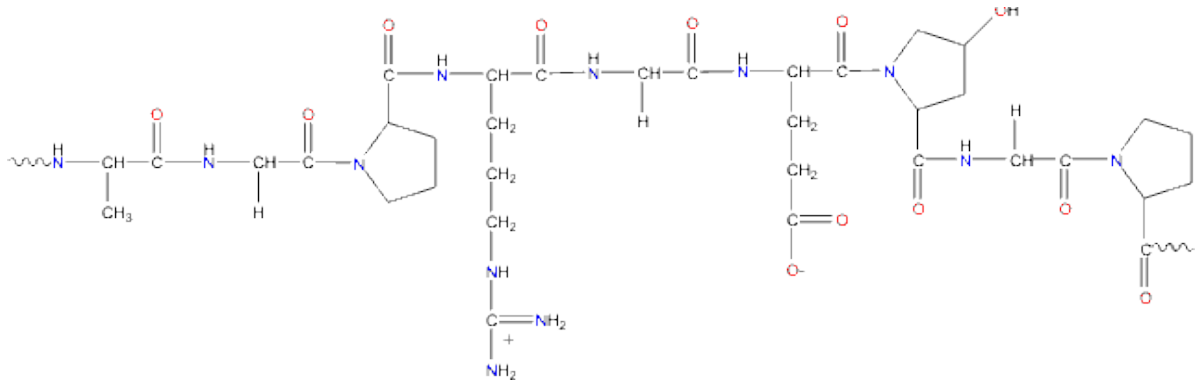
รูปที่ 1.4 ปฏิกิริยาการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลของไคโตซานด้วย epichlorohydrin-triphosphate (Lau, 2010)

2) เจลาติน (gelatin)

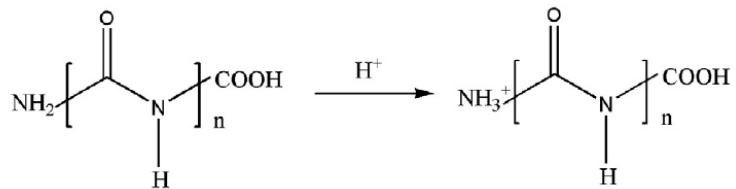
จัดอยู่ในกลุ่มพอลิเมอร์ชีวภาพ เป็นโปรตีนที่ได้การไฮโดรไลซ์คอลลาเจน (collagen) ในผิวหนัง กระดูก รวมทั้งเนื้อเยื่อเกี่ยวพัน (connective tissues) ของสัตว์ โครงสร้างเคมีของเจลาตินแสดงดังรูปที่ 1.6 ลักษณะทางกายภาพเป็นของแข็งโปร่งแสง ไม่มีสี เปราะ และแทบไม่มีรสชาติ ใช้เป็นส่วนประกอบของผลิตภัณฑ์หลายชนิด เช่น เครื่องสำอาง ยา อาหาร และฟิล์มถ่ายรูป โดยเฉพาะด้านอุตสาหกรรมอาหารซึ่งเป็นตลาดที่ใหญ่ที่สุดของเจลาตินโดยเจลาตินส่วนนี้เรียกว่า edible gelatin ซึ่งใช้เป็นส่วนประกอบในอาหารชนิดต่างๆ เช่น ขนมหวาน ไอศกรีม โยเกิร์ต เป็นต้น ตลาดที่ใหญ่รองลงมาคืออุตสาหกรรมการผลิตยาโดยใช้เจลาตินในการเคลือบเม็ดยาและผลิตเป็นแคปซูล ทั้งชนิดแคปซูลแข็งและแคปซูลนิ่ม pH ของระบบมีผลมากต่อโครงสร้างของเจลาติน เช่น เมื่ออยู่ในสารละลายกรดความเข้มข้นของแอมโมเนียมไอออนบนสายโซ่โมเลกุลของเจลาตินจะเพิ่มขึ้นจากพันธะไฮโดรเจนระหว่างโปรตอนและหมู่อะมิโน (รูปที่ 7) ทำให้เกิด electrostatic repulsion ระหว่างโมเลกุลของเจลาติน แต่เมื่อเจลาตินอยู่ในระบบ pH ที่เป็นเบสจะแสดงผลในทางตรงกันข้าม



รูปที่ 1.5 การเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลของไคโตซานด้วย terephthaloyl thiourea (Ahmed, 2013)

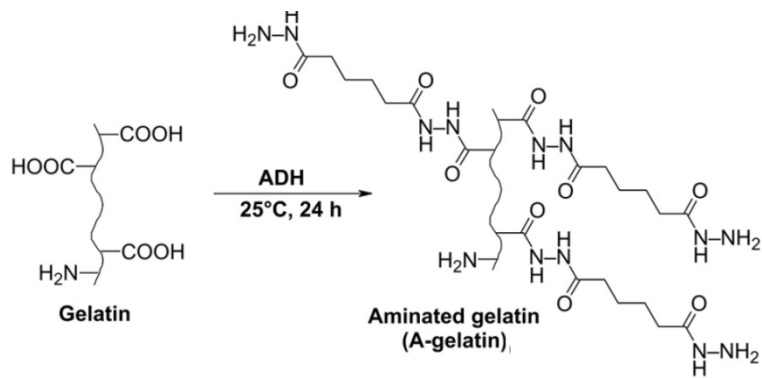


รูปที่ 1.6 โครงสร้างเคมีของเจลาติน



รูปที่ 1.7 โครงสร้างเจลาตินในสภาวะกรด (Wang, 2011)

นอกจากนี้โครงสร้างเคมีของเจลาตินยังสามารถดัดแปลงโดยปฏิกิริยาเคมีได้หลายลักษณะ เช่น ทำปฏิกิริยากับ adipic acid dihydrazide (ADH) ได้โครงสร้างที่เรียกว่า aminated gelatin (ดังรูปที่ 1.8)

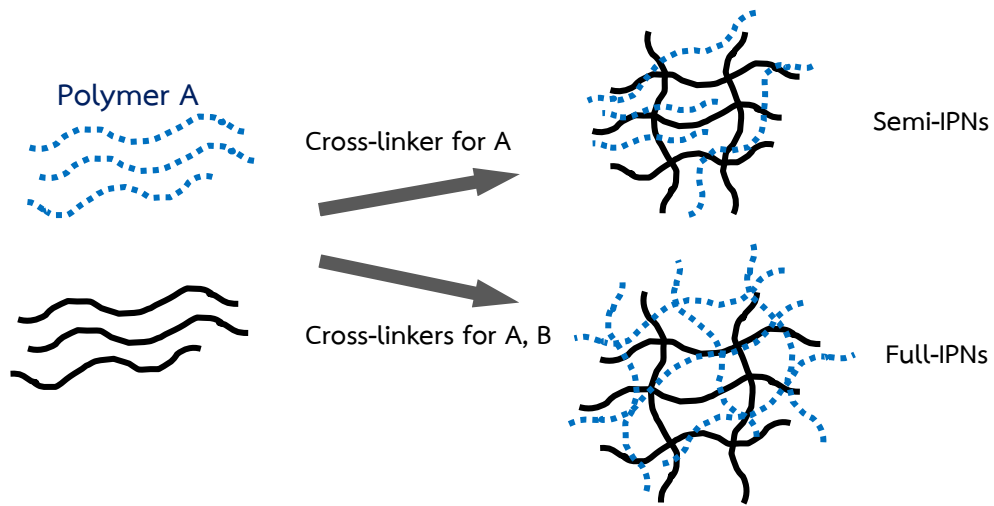


รูปที่ 1.8 ปฏิกิริยาการดัดแปลงโครงสร้างเคมีของเจลาติน (Lai, 2012)

3) พอลิเมอร์ผสมแบบอินเทอร์เพเนทรทิงพอลิเมอร์เน็ตเวิร์ค (interpenetrating polymer networks: IPNs)

พอลิเมอร์ผสมนี้เตรียมจากโฮโมพอลิเมอร์ (homopolymer) สองชนิดหรือมากกว่า โดยอย่างน้อยหนึ่งในโฮโมพอลิเมอร์เหล่านี้ถูกสังเคราะห์จากมอนอเมอร์ตั้งต้น หรือ เกิดปฏิกิริยาเชื่อมโยง (crosslink) สายโซ่พอลิเมอร์ชนิดแรกในขณะที่ถูกแวดล้อมด้วยโฮโมพอลิเมอร์ที่เหลือ ปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์ผสมแบบ IPNs มีอยู่ด้วยกันหลายวิธี วิธีที่จะใช้เตรียมไฮโดรเจลของพอลิเมอร์ผสมในงานวิจัยนี้คือ full IPNs ซึ่งโฮโมพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด (CMC และ PEG) จะถูกทำให้เกิดการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลโดยปฏิกิริยาของหมู่ฟังก์ชันในโครงสร้างเคมีของพอลิเมอร์และสารเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล เพื่อให้ได้ไฮโดรเจลที่คงรูปเมื่อนำไปใช้งาน ซึ่งขั้นตอนการสังเคราะห์แสดงในแผนภาพเพื่อให้ง่ายต่อการเข้าใจดังรูปที่ 1.9

IPNs มีสมบัติที่แตกต่างจากพอลิเมอร์ผสม (polymer blend) ทั่วไป คือ สามารถเตรียมให้มีโครงสร้างแบบร่างแห (crosslink) ทำให้การผสมเข้ากันระหว่างเฟสของโฮโมพอลิเมอร์เกิดได้ดี ไม่ละลายแต่สามารถบวมตัว (swell) ในตัวทำละลายที่เหมาะสมบางชนิด มีความแข็งแรงมากกว่าพอลิเมอร์ผสมทั่วไปที่เตรียมโดยเทคนิค melt blending (Huang, 2013)



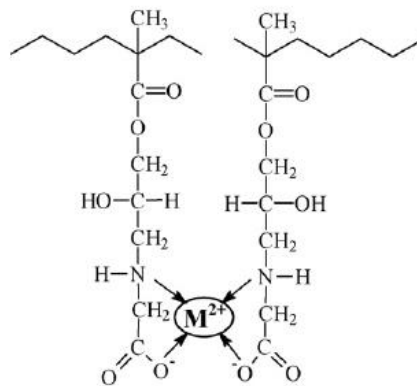
รูปที่ 1.9 การเตรียมพอลิเมอร์โครงสร้างร่างแหแบบอินเทอร์เพเนทรทิงพอลิเมอร์เน็ตเวิร์คแบบ Semi- และ Full-IPNs

4) การดูดซับโลหะ (metal adsorption) โดยพอลิเมอร์

การดูดซับโลหะบนผิวหน้าของพอลิเมอร์เป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพสูง เหมาะสำหรับใช้ในการกำจัดโลหะหลายชนิดในน้ำ ข้อดีของกระบวนการนี้เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีอื่น ๆ (เช่น การสกัด การบำบัดด้วยกระบวนการทางชีวภาพ การตกตะกอนด้วยสารเคมี) คือ สามารถใช้งานได้ง่ายและสะดวก โดยแ่

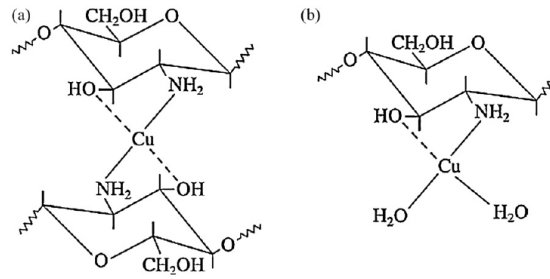
อนุภาคพอลิเมอร์ในน้ำที่ต้องการบำบัด ทั้งไว้ให้เกิดการดูดซับ หรือปล่อยให้น้ำที่ต้องการบำบัดไหลผ่านคอลัมน์ยาวที่บรรจุอนุภาคพอลิเมอร์ เป็นวิธีการที่ไม่ต้องใช้อุปกรณ์ยุ่งยาก ราคาไม่แพง วัสดุพอลิเมอร์ที่ใช้ดูดซับโลหะแล้วสามารถนำมาขจัด (desorption) โลหะออกจากผิวหน้าโดยการแลกเปลี่ยนไอออนและนำกลับมาใช้ซ้ำได้อีก

กลไกของการดูดซับเกิดขึ้นจากโครงสร้างเคมีของพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันนัล ซึ่งสามารถเกิดแรงยึดเหนี่ยว (interaction) กับไอออนของโลหะได้ ตัวอย่าง เช่น poly(glycidyl methacrylate-glycine) (รูปที่ 1.10) ไอออนของโลหะหนักที่ถูกดูดซับบนผิวหน้าของพอลิเมอร์สามารถขจัดออกโดยใช้สารละลายกรด และนำกลับมาใช้ดูดซับใหม่ได้



รูปที่ 1.10 การดูดซับโลหะหนักโดย poly(glycidyl methacrylate-glycine) (Chen, 2007).

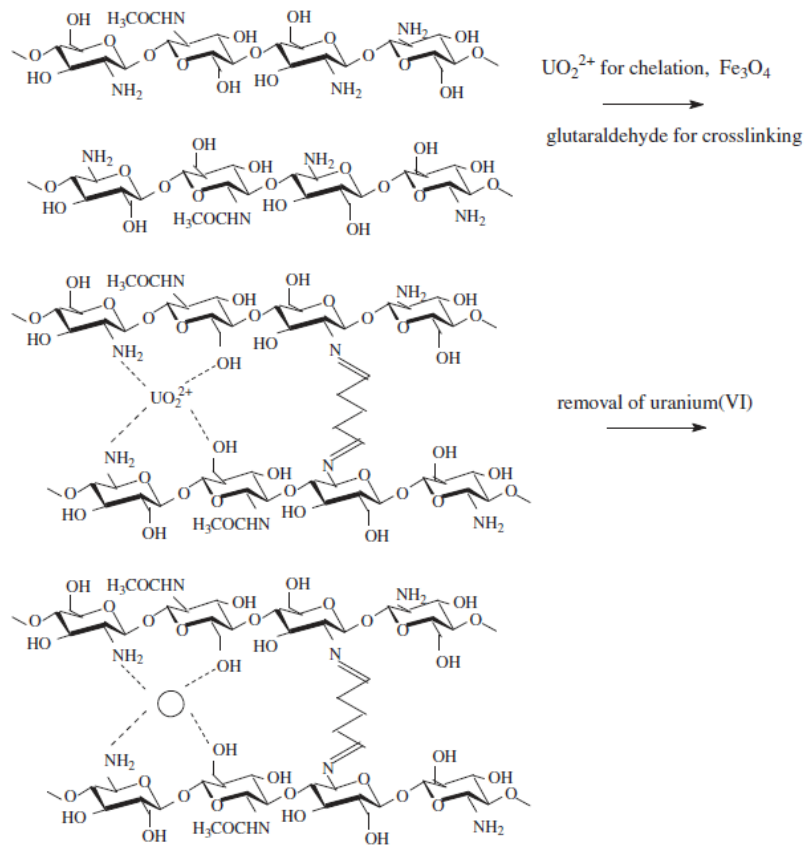
สำหรับโคโตซานซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาสามารถเกิดแรงยึดเหนี่ยวกับโลหะไอออนได้หลายกลไก ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดไอออน, pH และ องค์ประกอบของสารละลายที่ใช้ดูดซับ ในสภาวะทั่วไป การดูดซับโลหะไอออนเกิดจากหมู่เอมีน โดยมีหมู่ไฮดรอกซิล (โดยเฉพาะที่ตำแหน่ง C-3) ช่วยเสริมให้เกิดแรงยึดเหนี่ยวอย่างอ่อนๆ ขึ้น (Guibal, 2004) กลไกการดูดซับที่เป็นได้ ได้แก่ ion exchange /electrostatic attraction, chelation และ ternary complex (Yu, 2013) กลไกที่ถูกศึกษาและนำเสนอมากที่สุดคือ chelation โดยไนโตรเจนอะตอมของหมู่เอมีนเกิดพันธะกับ Cu(II) ไอออน และหมู่ไฮดรอกซิลที่เกิดการปล่อยโปรตอน (release proton) ร่วมเกิดโคออร์ดิเนชันด้วย ในสารละลาย pH < 6.5 มักเกิดการแข่งขันกันระหว่าง protonation และ chelation ของหมู่เอมีน chelation ของโลหะไอออนโดยโคโตซานถูกนำเสนอโดย “bridge model” หรือ “pendant model” ดังรูปที่ 1.11 ขึ้นอยู่กับลักษณะของแรงยึดเหนี่ยวที่เกิดขึ้น



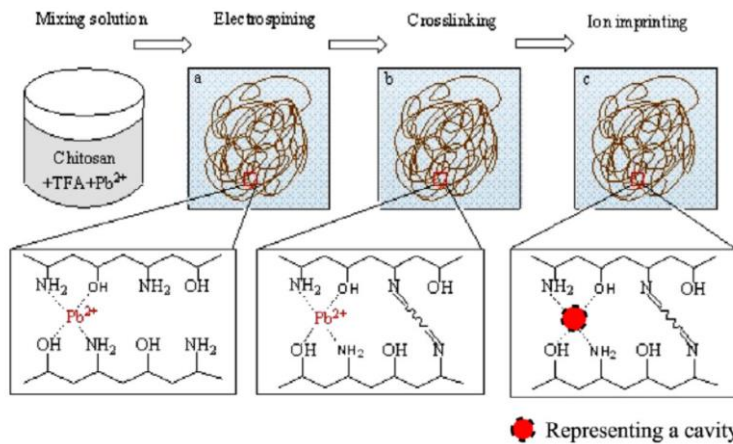
รูปที่ 1.11 Chelation ระหว่างไคโตซานและ Cu(II) ไอออน (a) “bridge model” และ (b) “pendant model” (Yu, 2013)

Huang, Kang, Wang และ Wang (2013) เตรียมเม็ดไฮโดรเจลที่มีโครงสร้างแบบ semi-IPN ในสารละลาย โดยเทคนิคการกราฟต์ด้วยฟรีแรดิคัลและปฏิกิริยาการเชื่อมขวางโมเลกุลของไคโตซาน (CTS), กรดอะคริลิก (AA), เจลาติน (GE) ด้วย N,N'-methylene-bis-acrylamide ผลจาก FTIR สเปกตรัมและการวิเคราะห์ธาตุสามารถยืนยันได้ว่าการกราฟต์ของมอนอเมอร์ลงบนสายโซ่หลักของ CTS และสายโซ่โมเลกุลของเจลาตินแทรกเข้าไปในโครงสร้างของ CTS-g-PAA ผลจากเทคนิค SEM พบว่าไฮโดรเจลมีผิวขรุขระ ลักษณะเป็นทรงกลมขนาดเล็กเกาะกัน ไฮโดรเจลที่มีองค์ประกอบ 2 wt.%GE ให้ประสิทธิภาพการดูดซับ Cu(II) ไอออนสูงที่สุดเท่ากับ 261.08 mg/g และหลังจากผ่านกระบวนการดูดซับและการชะไอออนเพื่อนำกลับมาใช้ซ้ำทั้งหมด 5 ครั้ง ยังคงประสิทธิภาพการดูดซับ 95.2% เมื่อเทียบกับค่าเริ่มต้น จลนศาสตร์การดูดซับสอดคล้องกับ pseudo-second-order เนื่องจากเป็นการดูดซับทางเคมีที่เกิดจากหมู่ฟังก์ชัน การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR และ X-ray photo-electron spectroscopy (XPS) พบว่าเกิดสารประกอบทางเคมีของหมู่ฟังก์ชัน -COO^- และ -NH_2 และเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนซึ่งเป็นกลไกหลักในการดูดซับ พอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากงานวิจัยนี้นอกจากจะช่วยลดการใช้พอลิเมอร์สังเคราะห์ที่เตรียมจากผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมแล้ว ยังเป็นการพัฒนาวัสดุดูดซับรูปแบบใหม่ที่ผลิตจากพอลิเมอร์ชีวภาพอีกด้วย

นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่ศึกษา ion-imprinted chitosan สำหรับเป็นวัสดุดูดซับ uranium (VI) ซึ่งได้เสนอกฎการเกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างไคโตซานกับ $\text{UO}_2(\text{II})$ และ $\text{Pb}(\text{II})$ ไอออนดังรูปที่ 1.12 และ 1.13 ตามลำดับ



รูปที่ 1.12 การเกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่าง ion-imprinted chitosan โครงสร้างร่างแหและ $UO_2(II)$ ไอออน (Zhou, 2012)

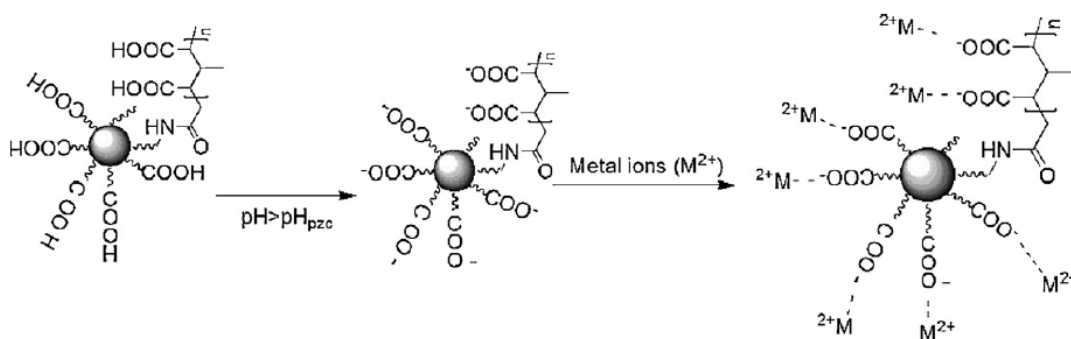


รูปที่ 1.13 การเกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่าง ion-imprinted chitosan โครงสร้างร่างแหและ $Pb(II)$ ไอออน (Li, 2013)

5) พอลิเมอร์คอมโพสิตที่มีสมบัติแม่เหล็กสำหรับการใช้งานด้านวัสดุดูดซับ

ข้อดีของวัสดุดูดซับในกลุ่มพอลิเมอร์คอมโพสิตที่มีสมบัติแม่เหล็ก คือ สามารถแยกวัสดุดูดซับหลังการใช้งานออกจากระบบน้ำทิ้งเพื่อนำกลับมาใช้ซ้ำได้ง่ายโดยใช้แม่เหล็ก ซึ่งปกติต้องนำน้ำทิ้งหลังจากบำบัดแล้วไปผ่านการกรองเพื่อแยกวัสดุดูดซับออกมา จึงสามารถลดความยุ่งยากในขั้นตอนการบำบัดลงไปได้

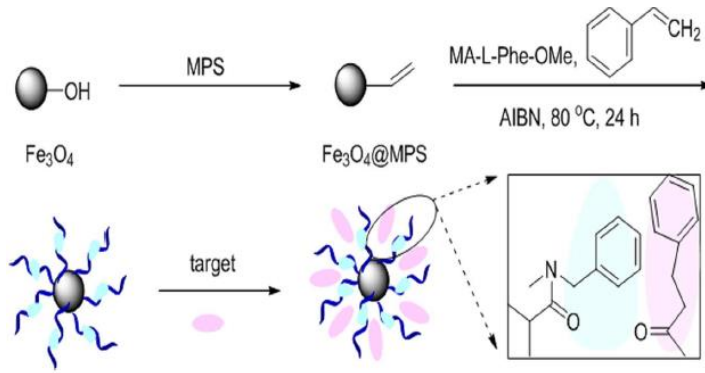
มีงานวิจัยหลายฉบับที่ได้ศึกษาเกี่ยวกับวัสดุนาโนคอมโพสิตที่มีสมบัติแม่เหล็ก เช่น Ge และคณะ (2012) เตรียม Fe_3O_4 /amino-propyltriethoxysilane/acrylic acid-co-crotonic acid และวิเคราะห์ประสิทธิภาพการดูดซับโลหะไอออน รวมทั้งเสนอกลไกการดูดซับไว้ดังแสดงในรูปที่ 1.14 (Ge, 2012)



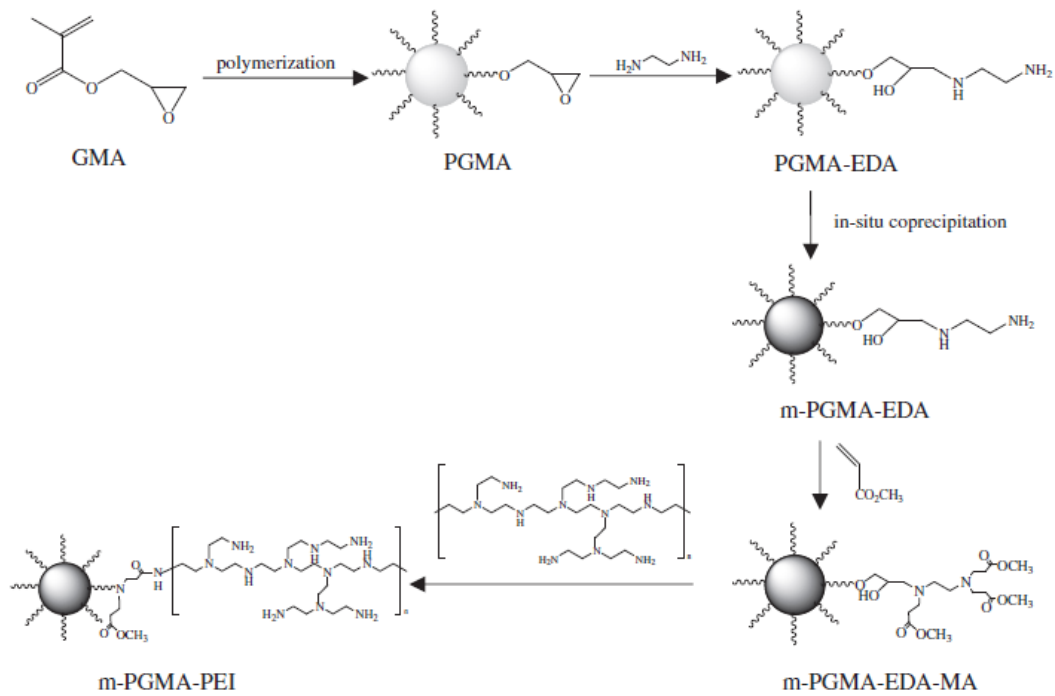
รูปที่ 1.14 การดูดซับโลหะไอออนโดยวัสดุนาโนคอมโพสิตระหว่าง Fe_3O_4 /aminopropyltriethoxysilane/acrylic acid-co-crotonic acid (Ge, 2012).

Ji และคณะ (2016) ได้เตรียมวัสดุดูดซับที่มีสมบัติแม่เหล็กชนิดใหม่ หรือ $Fe_3O_4@P(MA-L-Phe-OMe)$ โดยการกราฟต์ poly(N-methacryloyl-L-phenylalaninemethyl ester (P(MA-L-Phe-OMe))), amino acid-based บนอนุภาคนาโน Fe_3O_4 ด้วยเรดิคัลพอลิเมอไรเซชัน ดังแสดงในรูปที่ 1.15 วัสดุดูดซับนี้ถูกออกแบบมาเพื่อใช้ใน solid phase extraction (MSPE) สำหรับ 2,4-dichlorophenoxy acetic acid และ 4-chlorophenoxyacetic acid ซึ่งเป็นสารที่สามารถใช้ในการบ่งบอกการเจริญของพืชได้ ผลจากงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าวัสดุดูดซับซึ่งมีสมบัติแม่เหล็กนี้มีศักยภาพในการนำไปใช้งานด้าน MSPE ได้ดี โดยแรงยึดเหนี่ยวระหว่างสารที่ต้องการวิเคราะห์และวัสดุดูดซับเป็นแบบ hydrophobic และ เป็นแรงชนิด electrostatic

Sun และคณะวิจัย (2013) ได้เตรียมเม็ด poly(glycidyl methacrylate) ที่ดัดแปลงโครงสร้างให้มีหมู่ฟังก์ชันของ polyethylenimine และมีสมบัติ superparamagnetic โดยปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 1.16 พบว่าเม็ด superparamagnetic คอมโพสิตมีประสิทธิภาพการดูดซับ Cr(VI) ไอออนสูงถึง 492.61 mg/g และสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำหลังจากชะด้วยสารละลาย 0.5 mol/L NaOH และ 2 mol/L NaCl

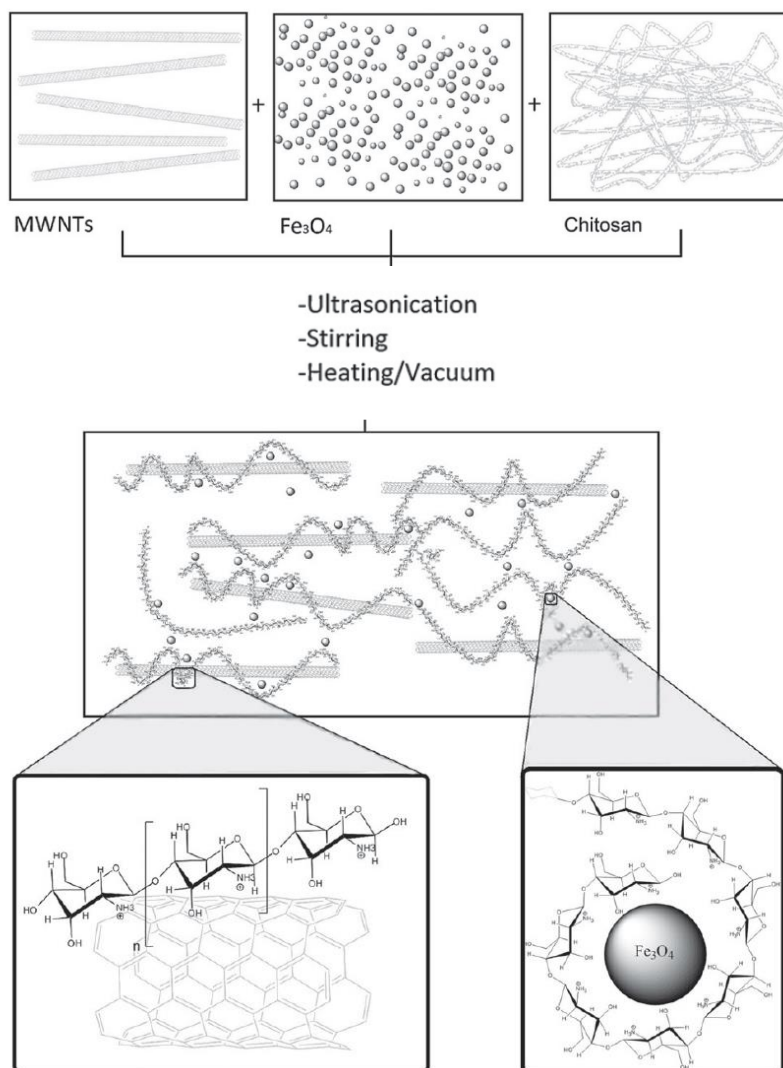


รูปที่ 1.15 การเตรียมอนุภาคนาโน $\text{Fe}_3\text{O}_4@P(\text{MA-L-Phe-OMe})$ (Ji, 2016)



รูปที่ 1.16 ปฏิบัติการเตรียม polyethyleneimine-functionalized poly(glycidyl methacrylate) ที่มีสมบัติ superparamagnetic (Sun, 2013)

Marroquin, Rhee และ Park (2013) ได้เตรียมนาโนคอมโพสิตระหว่าง Fe_3O_4 /multiwall carbon nanotube (MWNT)/ chitosan โดยวิธีการระเหยตัวทำละลาย (solution evaporation) ซึ่งไม่ยุ่งยาก พบว่าทั้ง Fe_3O_4 และ MWNT ส่งผลให้เกิดการปรับปรุงสมบัติการนำไฟฟ้า, สมบัติเชิงกล และสมบัติทางความร้อนของนาโนคอมโพสิต แผนภาพแสดงการเตรียมนาโนคอมโพสิตแสดงดังรูปที่ 1.17



รูปที่ 1.17 ขั้นตอนการเตรียม Fe₃O₄/multiwall carbon nanotube/chitosan นาโนคอมโพสิต (Marroquin, 2013)

Nguyen, Tran และ Tran (2010) เตรียมเม็ดโคโตซาน/ Fe₃O₄ ขนาดอนุภาคระดับนาโนที่มีสมบัติแม่เหล็ก ผลการศึกษาอนุภาคนาโนของ Fe₃O₄ ก่อนและหลังเคลือบด้วยโคโตซานพบว่ามีค่าความเป็นแม่เหล็กอิมิตัวสูงใกล้เคียงกัน (54 emu/g) เนื่องจากการเคลือบอนุภาคนาโนของ Fe₃O₄ ด้วยชั้นของโคโตซานนั้นบางมากจึงไม่ส่งผลต่อสมบัติความเป็นแม่เหล็กของคอมโพสิตที่ได้ โคโตซานที่อยู่บนพื้นผิวของอนุภาคนาโนของ Fe₃O₄ ทำหน้าที่ในการดูดซับไอออนโลหะหนัก คือ Pb(II) และ Ni(II) โดยประสิทธิภาพการดูดซับ Pb(II) และ Ni(II) สูงสุดเท่ากับ 63.33 และ 52.55 mg/g ตามลำดับ ที่ pH 6 และ

อุณหภูมิต่ำ จากข้อมูลการดูดซับพบว่าสอดคล้องกับแลงเมียร์ไอโซเทอร์ม ซึ่งไอออนโลหะที่ถูกดูดซับบนผิวของคอมโพสิตสามารถตรวจสอบได้ด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope (SEM) และ Energy Dispersive X-ray (EDS) งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าเม็ดโคโตซานขนาดนาโนที่มีสมบัติแม่เหล็กนี้ไม่เพียงสามารถกำจัด Pb(II) และ Ni(II) ไอออน แต่ยังสามารถนำไปใช้กำจัดไอออนโลหะหนักอื่นๆ ในน้ำเสียได้ด้วย

Huang, Shi, Yang และ Zhang (2009) ได้ศึกษาโคโตซานคอมโพสิตที่เชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลด้วย epichlorohydrin และมีสมบัติแม่เหล็ก เพื่อนำไปใช้ในการดูดซับ Cu(II) ไอออน เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Infrared spectroscopy (IR) แสดงให้เห็นว่าเกิดการเคลือบและการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลอย่างมีประสิทธิภาพ จากนั้นศึกษาการดูดซับในสารละลาย pH ต่างๆ ณ เวลาต่างกัน พบว่าสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการดูดซับ Cu(II) ไอออน คือ pH ของสารละลาย 6.0 และเวลาในการดูดซับ 60 นาที การดูดซับเป็นไปตามแลงเมียร์ไอโซเทอร์ม ซึ่งมีค่า R^2 เท่ากับ 0.9951 ที่ความเข้มข้นของสารละลาย Cu(II) 100 mg/L โคโตซานคอมโพสิตมีประสิทธิภาพการดูดซับเท่ากับ 78.13 mg/g และจลนศาสตร์การดูดซับพบว่าสอดคล้องกับ first-order Langergren rate equation โดยสามารถชะ โคโตซานคอมโพสิตด้วยสารละลาย HCl (0.1 mol/L) เพื่อนำกลับใช้ใหม่โดยสามารถดูดซับ Cu(II) ไอออนซ้ำได้ทั้งหมด 10 ครั้ง

1.4) ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) ด้านวิชาการ: เผยแพร่ความรู้จากงานวิจัยโดยตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ หรือนำเสนอผลงานวิจัยในงานประชุมเพื่อเป็นองค์ความรู้ในการวิจัยต่อไป
- 2) หน่วยงานที่ใช้ประโยชน์จากผลการวิจัย: นักวิจัย นิสิตระดับปริญญาตรีและบัณฑิตศึกษา บุคลากรของหน่วยงานวิจัย และหน่วยงานที่รับผิดชอบดูแลเกี่ยวกับสิ่งแวดล้อม

2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. เครื่อง Flame Atomic Absorption Spectrometer (AAS) รุ่น novAA 350 บริษัท Analytikjena
2. เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) รุ่น System 2000 บริษัท PERKIN ELMER
3. เครื่อง pH meter
4. เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) รุ่น LEO 1450 VP
5. เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง รุ่น FX-2000i, เครื่องชั่ง 2 ตำแหน่ง รุ่น FX-2000 บริษัท A&D Company
6. เครื่องปั่นกวนแม่เหล็กไฟฟ้า (magnetic stirrer), เครื่องให้ความร้อน (hot plate) รุ่น IKA C-MAG HS7
7. ตู้อบลมร้อน (hot air oven), รุ่น OF-01E บริษัท BENDER
8. ไมโครปิเปต ขนาด 10-100 μL
9. ชุดอุปกรณ์สำหรับเกิดปฏิกิริยา ประกอบด้วยภาชนะสำหรับเกิดปฏิกิริยา (reactor), เครื่องกวน (mechanical stirrer), คอนเดนเซอร์, เทอร์โมมิเตอร์ และใบพัดกวน (stirrer)

2.2 สารเคมี

1. กรดไนตริก (nitric acid, HNO_3) เกรดวิเคราะห์ บริษัท MERCK
2. กรดแอสติค (acetic acid, CH_3COOH) เกรดวิเคราะห์ บริษัท MERCK
3. กลูตารัลดีไฮด์ (glutaraldehyde, GLA), ความเข้มข้น 25% (w/w) ในน้ำ บริษัท SIGMA ALDRICH
4. คอปเปอร์(II) ไนเตรต (copper (II) nitrate trihydrate, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) เกรดวิเคราะห์ บริษัท QREC
5. ไคโตซาน (chitosan), medium molecular weight บริษัท SIGMA ALDRICH

6. เจลาติน (gelatin) บริษัท MERCK
7. โซเดียมคลอไรด์ (sodium chloride, NaCl) เกรตวิเคราะห์ บริษัท J.T. Baker
8. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide, NaOH), บริษัท RANKEN
9. โทลูอีน (toluene, C₇H₈) เกรตวิเคราะห์ บริษัท MERCK
10. สารละลายแอมโมเนีย (ammonia solution, NH₄OH) เกรตวิเคราะห์ บริษัท QREC
11. เมทานอล (methanol, CH₃OH) เกรตการค้า บริษัท RANKEM
12. ไอรอน (II) คลอไรด์ เตตระไฮเดรต (iron (II) chloride Tetrahydrate, FeCl₂·4H₂O)
บริษัท QREC
13. ไอรอน (III) คลอไรด์ เฮกซะไฮเดรต (iron (III) chloride hexahydrate, FeCl₃·6H₂O)
บริษัท QREC

2.3 วิธีการทดลอง

2.3.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโน Fe₃O₄ (Fe₃O₄ nanoparticles)

- 1) ตั้งชุดอุปกรณ์สำหรับการเกิดปฏิกิริยา โดยใช้แท่งกวนปลายพลาสติกกรูปร่างกลม ในอ่างควบคุมอุณหภูมิ (water bath)
- 2) เตรียมสารละลายผสมระหว่างไอรอน (III) คลอไรด์ เฮกซะไฮเดรต และไอรอน (II) คลอไรด์ เตตระไฮเดรต โดยใช้น้ำปราศจากไอออนปริมาตร 75 มิลลิลิตรเป็นตัวทำละลาย จากนั้นนำไปปั่นกวน 5 นาที และโซนิเคต 15 นาทีหรือจนสารละลายเข้ากันได้ดี
- 3) สารละลายที่ได้เทลงขวดก้นกลมแล้วนำเข้าชุดทำปฏิกิริยา โดยทำการปั่นกวนด้วยหัวกวนที่ความเร็ว 800 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาดำเนินไปภายใต้สภาวะไนโตรเจนเป็นเวลา 30 นาที
- 4) เติมสารละลายแอมโมเนียลงไปอย่างรวดเร็ว ปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะไนโตรเจน
- 5) ทิ้งให้อนุภาคนาโน Fe₃O₄ ที่เตรียมได้ตกตะกอนโดยใช้แท่งแม่เหล็กในการแยก
- 6) ล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนจนสารละลายมี pH เป็นกลาง และล้างต่อด้วยเมทานอลประมาณ 3 ครั้ง นำไปอบในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

2.3.2 การเตรียมโคโตะซานโฮโมพอลิเมอร์ โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมโยงระหว่างโม่เลกุล (CS/GLA homopolymer)

- 1) เตรียมสารละลายโคโตะซาน 2% (w/v) ในกรดแอสซิติคเข้มข้น 5% (v/v) ปั่นกวนให้ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน

2) เม็ดโคโตซานโดยนำสารละลายโคโตซานในขั้นที่ 1 หยดลงในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร โดยใช้ไซริงค์ขนาด 5 มิลลิลิตร, เข็มฉีดยาเบอร์ 18 ขนาด 1.5 นิ้ว และปั่นกวนอย่างต่อเนื่อง

3) นำเม็ดโคโตซานที่เตรียมได้ไปล้างด้วยน้ำกลั่นจนมี pH เป็นกลาง

4) สำหรับโคโตซานที่มีการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล ทำได้โดยการนำเม็ดโคโตซานที่เตรียมได้แช่ในสารละลายกลูตารัลดีไฮด์ (glutaraldehyde, GLA) 0.5%, 0.75% (w/v) และปั่นกวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 0.5 ชั่วโมง

5) กรอง และล้างสารละลายส่วนเกินออกด้วยน้ำกลั่น 1 ครั้ง

6) นำไปอบที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18 ชั่วโมง ชั่งน้ำหนัก

2.3.3 การเตรียมเม็ดพอลิเมอร์โคโตซาน/อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ คอมโพสิต โดยใช้ กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล (CS/Fe₃O₄-GLA composite)

1) การเตรียมสารละลายโคโตซาน 2% (w/v) โดยชั่งโคโตซานละลายในกรดแอสติกเข้มข้น 5% (v/v) จากนั้นนำไปปั่นกวนให้ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน

2) เติมนูภาคนาโนเหล็กออกไซด์ (ร้อยละโดยน้ำหนักของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์เท่ากับ 12.5%) ลงในสารละลายในขั้นที่ 1 นำไปปั่นกวน 5 นาที และโซนิเคท 15 นาที

3) นำสารละลายโคโตซานในขั้นที่ 2 หยดลงในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 250 มิลลิลิตร โดยใช้ไซริงค์ขนาด 5 มิลลิลิตร, เข็มฉีดยาเบอร์ 18 ขนาด 1.5 นิ้ว และปั่นกวนอย่างต่อเนื่อง

4) นำเม็ดโคโตซานคอมโพสิตที่เตรียมได้ไปล้างด้วยน้ำกลั่นจนมี pH เป็นกลาง

5) นำเม็ดโคโตซานคอมโพสิตที่เตรียมได้ในขั้นตอนที่ 4 นำมาแช่ในสารละลายกลูตารัลดีไฮด์ (GLA) 0.5% (w/v) และปั่นกวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 0.5 ชั่วโมง

6) กรอง และล้างเม็ดคอมโพสิตด้วยน้ำกลั่น 1 ครั้ง

7) นำไปอบที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18 ชั่วโมง บันทึกน้ำหนัก

2.3.4 การเตรียมเม็ดพอลิเมอร์ผสมโคโตซาน/อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ /เจลาติน โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล (CS/Fe₃O₄ /GE-GLA polymer blend)

1) เตรียมสารละลายโคโตซาน 2% (w/v) ในกรดแอสติกเข้มข้น 5% (v/v) นำไปปั่นกวนให้ละลายเป็นเนื้อเดียวกันเป็นเวลา 18 ชั่วโมง

2) ใส่อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ (ร้อยละโดยน้ำหนักของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์เท่ากับ 12.5%) ลงในสารละลายในขั้นที่ 1 นำไปปั่นกวน 5 นาที และโซนิเคท 15 นาที

3) การเตรียมเม็ดโคโตซานโดยนำสารละลายโคโตซานในขั้นที่ 2 หยดลงในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร โดยใช้ไซริงค์ขนาด 5 มิลลิตร, เข็มฉีดยาเบอร์ 18 ขนาด 1.5 นิ้ว และปั่นกวนอย่างต่อเนื่อง

4) นำเม็ดโคโตซานคอมโพสิตที่เตรียมได้ไปล้างด้วยน้ำกลั่นจนมี pH เป็นกลาง

5) กรองด้วยตะแกรง และบันทึกน้ำหนัก (น้ำหนักเม็ดพอลิเมอร์ขณะเปียก)

6) เตรียมสารละลายเจลาตินเข้มข้น 20% (w/v) นำไปปั่นกวนและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 0.5 ชั่วโมง

7) เตรียมเม็ดผสมโคโตซาน/อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ /เจลาติน นำเม็ดพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ในขั้นที่ 5 แช่สารละลายเจลาติน 20% (w/v) เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำไปกรองและล้าง

8) นำเม็ดพอลิเมอร์ผสมคอมโพสิตที่เตรียมได้มาแช่ในสารละลายกลูตารัลดีไฮด์ (GLA) 0.75% (w/v) และปั่นกวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 0.5 ชั่วโมง

9) กรอง และล้างเม็ดพอลิเมอร์ด้วยน้ำกลั่น 1 ครั้ง

10) นำไปอบที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18 ชั่วโมง บันทึกน้ำหนัก

2.4 วิเคราะห์สมบัติทางเคมีและสมบัติทางกายภาพของเม็ดพอลิเมอร์

2.4.1 การบวมตัวในสารละลาย (Swelling test)

ศึกษาโดยชั่งตัวอย่างเม็ดพอลิเมอร์ นำมาทดสอบการบวมตัวด้วยน้ำกลั่น, โทลูอีน และโซเดียมคลอไรด์ ที่อุณหภูมิห้อง บันทึกการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของเม็ดพอลิเมอร์ที่เวลาต่าง ๆ จากนั้นคำนวณ %swelling ดังสมการที่ 1

$$\%swelling = [(M_2 - M_1) / M_1] \times 100 \quad (\text{สมการที่ 1})$$

เมื่อ M_1 คือ น้ำหนักเม็ดพอลิเมอร์เริ่มต้น (g)

M_2 คือ น้ำหนักเม็ดพอลิเมอร์หลังบวมตัวในสารละลาย (g)

2.4.2 วิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี: FTIR spectroscopy

วิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของตัวอย่างเม็ดพอลิเมอร์ผสม โดยนำไปบดกับ KBr จากนั้นอัดเป็นแผ่น KBr-disc ก่อนนำไปวิเคราะห์ในช่วงเลขคลื่น 400-4000 cm^{-1}

2.4.3 วิเคราะห์ Scanning electron microscopy (SEM)

สัณฐานวิทยาของเม็ดพอลิเมอร์ผสมถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy โดยนำเม็ดพอลิเมอร์ติดบน stub จากนั้นฉาบพื้นผิวเม็ดพอลิเมอร์ด้วยทอง และวิเคราะห์ลักษณะของเม็ดพอลิเมอร์ที่กำลังขยายต่างๆ

2.4.4 วิเคราะห์ Energy-Dispersive X-ray spectroscopy (EDX)

วิเคราะห์หาองค์ประกอบ และ ปริมาณธาตุที่อยู่ในตัวอย่างเม็ดพอลิเมอร์ ซึ่งสามารถตรวจวิเคราะห์ได้ตั้งแต่ ธาตุโบรอน (B) ถึงธาตุยูเรเนียม (U)

2.4.5 วิเคราะห์ Transmission electron microscopy (TEM)

สัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ถูกวิเคราะห์ด้วย โดยนำไปกระจายตัวใน เอทานอลและโซนิคเป็นเวลา 30 นาทีเพื่อให้ได้คอลลอยด์ที่เสถียร จากนั้นหยดตัวอย่างลงบนตะแกรงเตรียมตัวอย่าง (Cu TEM grid) ก่อนนำไปวิเคราะห์

2.4.6 วิเคราะห์ Thermogravimetric analysis (TGA)

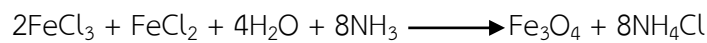
การศึกษาการสลายตัวเนื่องจากความร้อน (thermal decomposition) และเสถียรภาพ (stability) ของตัวอย่างเม็ดพอลิเมอร์ โดยศึกษาตั้งแต่อุณหภูมิ 30 ถึง 700 องศาเซลเซียส ในอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้สภาวะไนโตรเจน

ผลการวิจัยและอภิปราย

3.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ (Fe_3O_4 nanoparticles)

3.1.1 ปฏิกริยาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์

การสังเคราะห์ Fe_3O_4 ขนาดอนุภาคระดับนาโนทำโดยการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) ระหว่าง Fe^{2+} และ Fe^{3+} ไอออนดังสมการต่อไปนี้ (Davaran และคณะ, 2013)

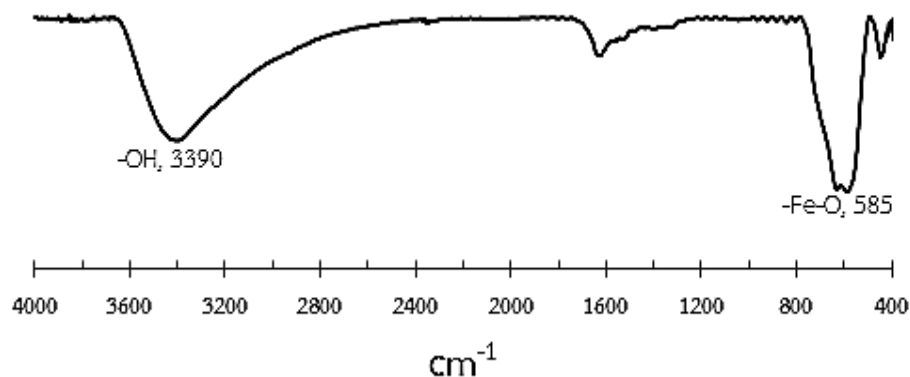


อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ มีลักษณะเป็นผงละเอียด สีน้ำตาลดำ แสดงดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้

3.1.2 FTIR สเปกตรัมของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์

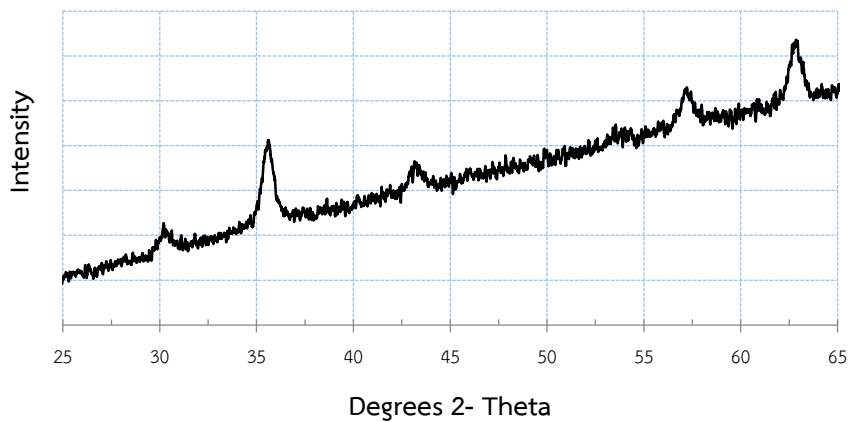


รูปที่ 3.2 FTIR สเปกตรัมของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์

จากรูปที่ 3.2 FTIR สเปกตรัมของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ ปรากฏพีคที่ประมาณ 585 cm^{-1} เป็นการสั่นของพันธะ Fe-O และประมาณ 3390 cm^{-1} เป็นการยืดพันธะของ -OH ซึ่งมาจาก ความชื้นบนผิวหน้าของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ Fe_3O_4 (Huang และ คณะ 2012)

3.1.3 XRD ของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์

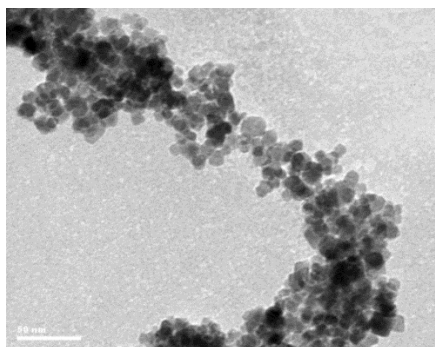
ผลการวิเคราะห์อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ด้วย XRD แสดงดังรูปที่ 3.3 พบพีค 2θ ที่ 30.15° , 35.58° , 43.15° , 57.00° และ 62.64° ซึ่งสอดคล้องกับ XRD pattern ของ Fe_3O_4 ในงานวิจัยที่รายงานก่อนหน้า (Huang และ คณะ, 2012)



รูปที่ 3.3 XRD patterns อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์

3.1.4 TEM ของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์

ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ แสดงดังรูปที่ 3.4 พบว่าอนุภาคมีลักษณะค่อนข้างกลมขนาดประมาณ 10-30 nm เกิดการรวมกันเป็นกลุ่ม (agglomeration) เนื่องจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอนุภาค และพื้นที่ผิวสูง ซึ่งเป็นลักษณะพิเศษของอนุภาคนาโน



รูปที่ 3.4 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์

3.2 การสังเคราะห์เม็ดพอลิเมอร์

องค์ประกอบของเม็ดพอลิเมอร์ที่ใช้ในปฏิบัติการเตรียมตัวอย่างพอลิเมอร์ และ พอลิเมอร์คอมโพสิตแสดงดังตารางที่ 3.1

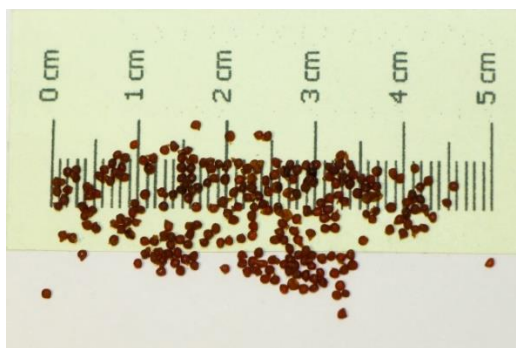
ตารางที่ 3.1 องค์ประกอบในการเตรียมเม็ดพอลิเมอร์

ปฏิกิริยาชุดที่	ชื่อตัวอย่าง	ไคโตซาน (%w/w)	อนุภาคนาโนเหล็ก ออกไซด์(Fe_3O_4) (%w/w)	เจลาติน (%w/w)
1	CS-0.75GLA	100	0	0
2	Fe_3O_4 CS/ -0.5GLA	90	10	0
3	Fe_3O_4 /CS -0.75GLA	89	11	0
4	Fe_3O_4 /CS/GE-0.75GLA	48	12	40

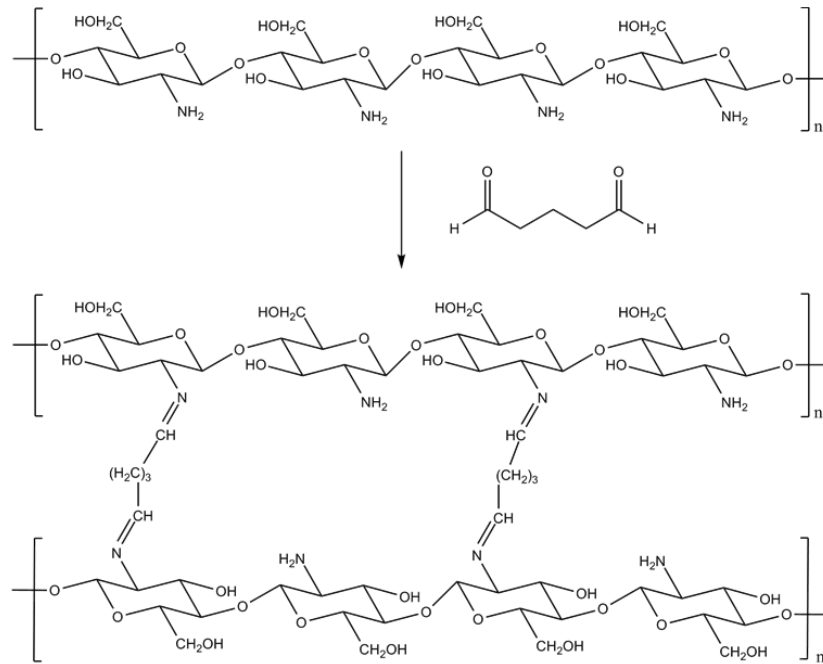
*ชุดปฏิกิริยาที่ 1, 3 และ 4 มีการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลด้วยกลูตารัลดีไฮด์ 0.75 %v/v และ ชุดปฏิกิริยาที่ 2 มีการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลด้วยกลูตารัลดีไฮด์ 0.5 %v/v, 50 มิลลิลิตร, 2 ชั่วโมง

3.2.1 เม็ดไคโตซานโฮโมพอลิเมอร์ที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล (CS-GLA homopolymer)

เม็ดไคโตซานโฮโมพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มีลักษณะค่อนข้างกลม แข็ง เปราะ มีสีน้ำตาลแดง และโปร่งแสง มีขนาดประมาณ 1 มิลลิเมตร แสดงในรูปที่ 3.5 เมื่อเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลด้วย กลูตารัลดีไฮด์ จะเกิดปฏิกิริยาดังรูปที่ 3.6



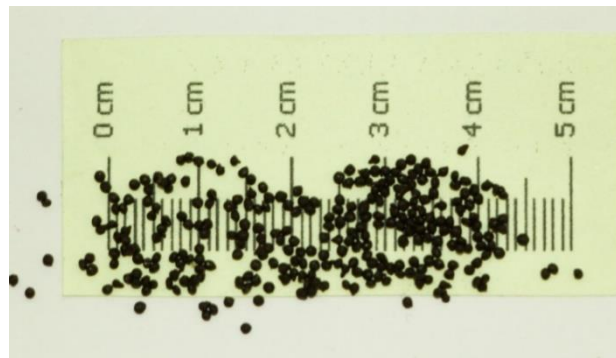
รูปที่ 3.5 เม็ดไคโตซานโฮโมพอลิเมอร์ที่เชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลด้วยกลูตารัลดีไฮด์



รูปที่ 3.6 ปฏิกิริยาการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลไคโตซานด้วยกลูตารัลดีไฮด์

3.2.2 เม็ดพอลิเมอร์ไคโตซาน/อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์คอมโพสิต

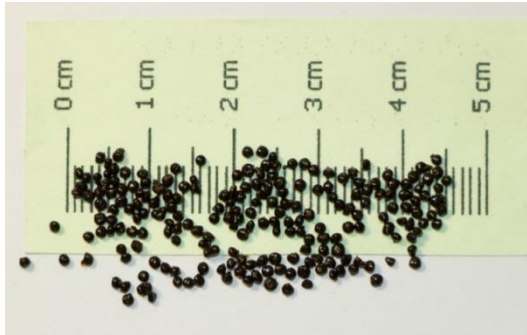
เม็ด CS/Fe₃O₄-GLA คอมโพสิต ที่เตรียมได้มีลักษณะค่อนข้างกลม แข็ง เปราะ มีสีดำ ไม่มันวาว ขนาดประมาณ 1 มิลลิเมตร แสดงในรูปที่ 3.7



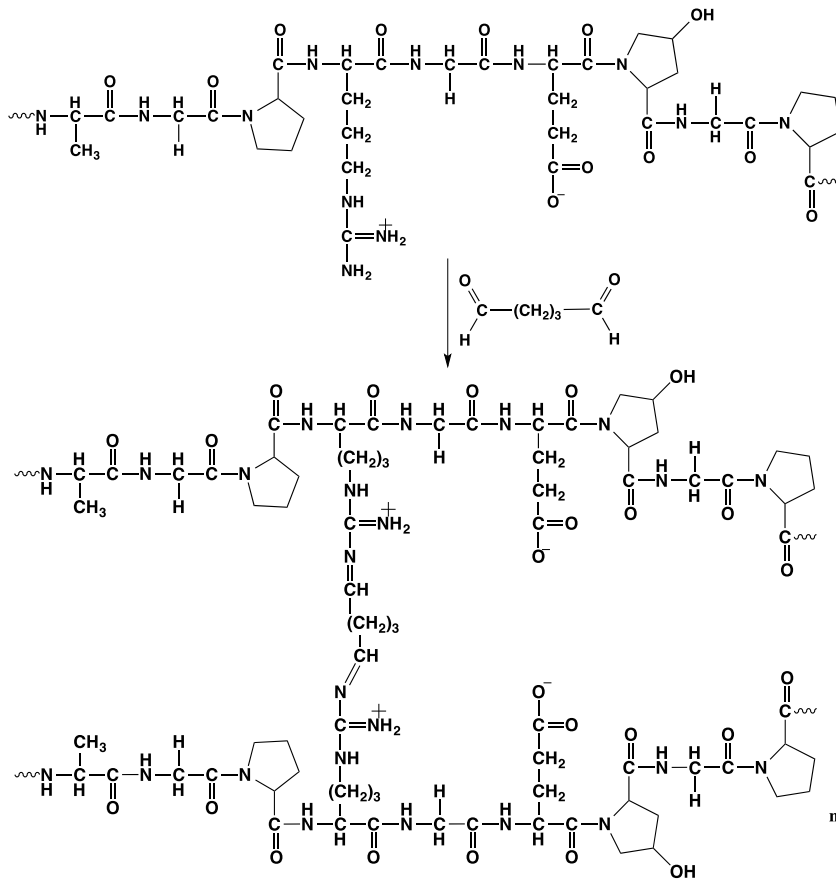
รูปที่ 3.7 เม็ดพอลิเมอร์ไคโตซาน/อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ คอมโพสิต ที่มีการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลด้วยกลูตารัลดีไฮด์

3.2.3 เม็ดพอลิเมอร์ผสมไคโตซาน/อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์/เจลาติน (CS/Fe₃O₄/GE-GLA)

เม็ดพอลิเมอร์ผสมไคโตซาน/อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์/เจลาติน ที่เตรียมได้มีลักษณะค่อนข้างกลม แข็ง เปราะ มีสีน้ำตาล-ดำ และเป็นมันวาว ขนาดประมาณ 1.5 มิลลิเมตร แสดงในรูปที่ 3.8 เมื่อเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลเจลาตินด้วยกลูตารัลดีไฮด์จะเกิดปฏิกิริยาดังรูปที่ 3.9



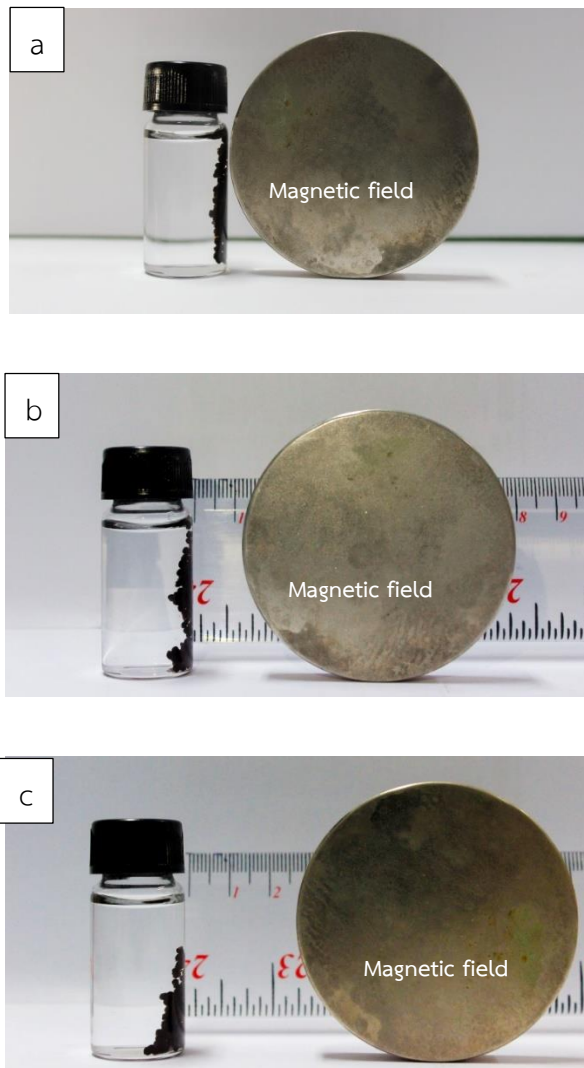
รูปที่ 3.8 เม็ดพอลิเมอร์ผสมไคโตซาน/อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ /เจลาตินที่มีการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลด้วยกลูตารัลดีไฮด์



รูปที่ 3.9 ปฏิกิริยาการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลของเจลาตินด้วยกลูตารัลดีไฮด์

3.3 ทดสอบสมบัติความเป็นแม่เหล็กของเม็ดพอลิเมอร์

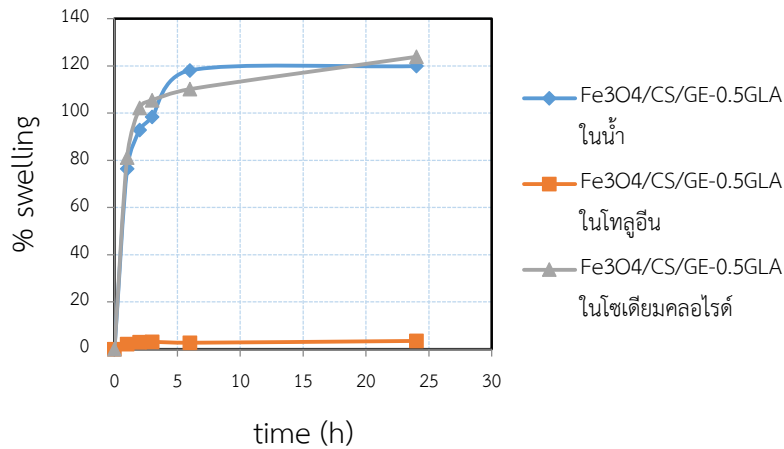
เนื่องจากการกำจัดโลหะหนักในน้ำเสีย การนำตัวดูดซับกลับมาใช้ซ้ำเป็นเรื่องที่สำคัญ เนื่องจากช่วยลดต้นทุนของกระบวนการบำบัดน้ำทิ้ง จึงมีการผสมอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์เพื่อความสะดวกในการแยกตัวดูดซับออกจากสิ่งเจือปนอื่นๆ ที่มีปนเปื้อนในน้ำทิ้ง จึงได้ทดสอบสมบัติความเป็นแม่เหล็กของเม็ดพอลิเมอร์ที่กระจายตัวอยู่ในน้ำ พบว่าแรงกระทำจากสนามแม่เหล็กภายนอกของแม่เหล็กสามารถดูดเม็ดพอลิเมอร์ได้ (รูปที่ 3.10 a) และเมื่อระยะห่างระหว่างแม่เหล็กกับเม็ดพอลิเมอร์ห่างขึ้น แรงดึงดูดก็ลดลง (รูปที่ 3.10 (b, c))



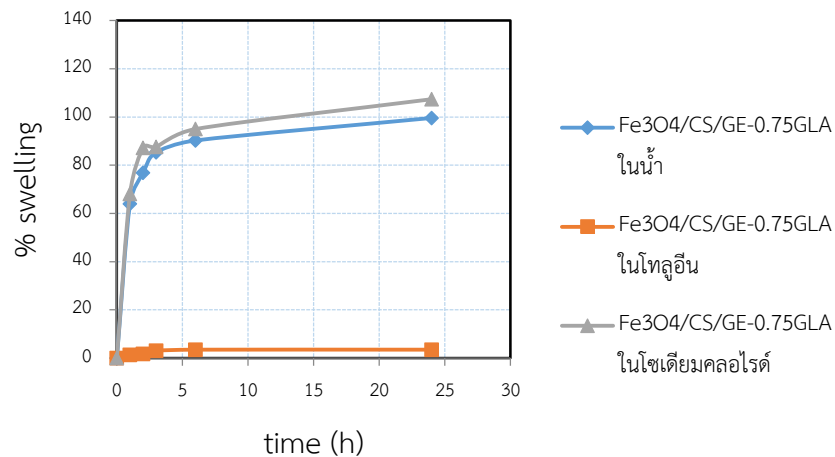
รูปที่ 3.10 สมบัติความเป็นแม่เหล็กของเม็ดพอลิเมอร์ผสม $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}/\text{GE}-0.75\text{GLA}$

3.4 การบวมตัวของเม็ดพอลิเมอร์

การศึกษาอิทธิพลความหนาแน่นของการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล ที่มีผลต่อการบวมตัวในตัวทำละลาย 3 ชนิด ได้แก่ น้ำกลั่น, โทลูอีน และ โซเดียมคลอไรด์ ของเม็ดพอลิเมอร์ผสม $Fe_3O_4/CS/GE-0.75GLA$, $Fe_3O_4/CS/GE-0.5GLA$ แสดงในรูปที่ 3.11 และ 3.12 พบว่าตัวอย่างสามารถบวมตัวในน้ำ และ โซเดียมคลอไรด์ ได้ดีกว่าในโทลูอีน เนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิล และหมู่เอมีนซึ่งมีสภาพขั้วสูงในโครงสร้างของไคโตซานและเจลาตินสามารถเกิดแรงระหว่างโมเลกุลกับน้ำ และ โซเดียมคลอไรด์ แต่เมื่ออยู่ในตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น โทลูอีนทำให้แรงระหว่างโมเลกุลดังกล่าวลดลงทำให้เกิดการบวมตัวได้น้อยลง



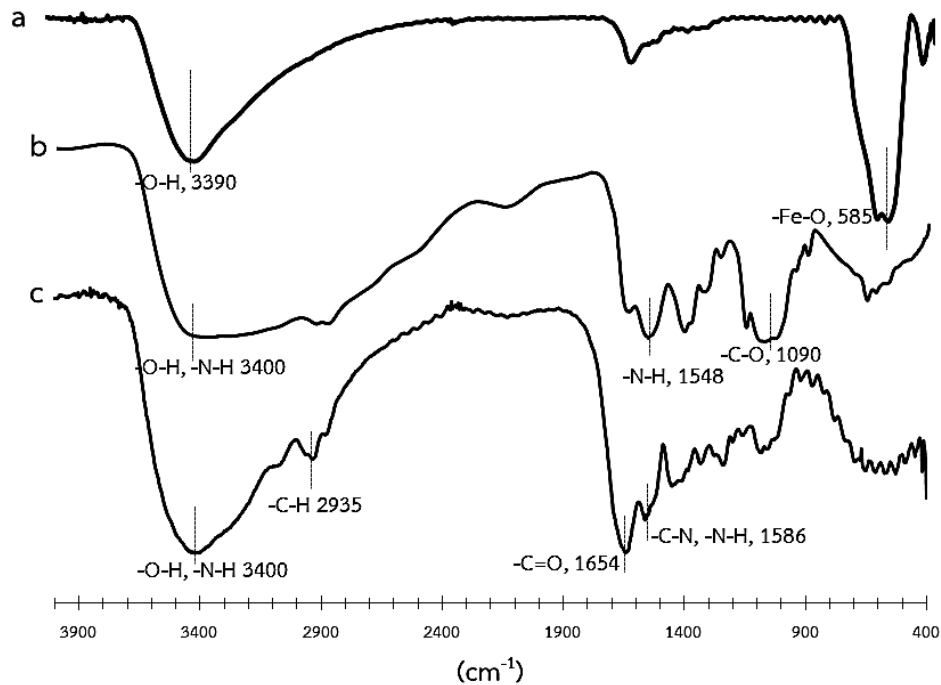
รูปที่ 3.11 ร้อยละการบวมตัวของ $Fe_3O_4/CS/GE-0.5GLA$ ในตัวทำละลาย 3 ชนิด



รูปที่ 3.12 ร้อยละการบวมตัวของ $Fe_3O_4/CS/GE-0.75GLA$ ในตัวทำละลาย 3 ชนิด

พอลิเมอร์ผสม $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}/\text{GE}-0.5\text{GLA}$ มีความสามารถในการบวมตัวในตัวทำละลายได้ดีกว่า พอลิเมอร์ผสม $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}/\text{GE}-0.75\text{GLA}$ เนื่องจากการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย กลูตารัลดีไฮด์ ที่ใช้ในปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์ ทำให้ความหนาแน่นของการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลเพิ่มขึ้น ส่งผลให้การบวมตัวในตัวทำละลายของตัวอย่างน้อยลง หลังการทดสอบพบว่าเม็ดพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ทั้ง 2 ตัวอย่างคงรูปในตัวทำละลายทั้ง 3 ชนิด ซึ่งสามารถนำเม็ดพอลิเมอร์ไปใช้จับโลหะในน้ำเสียที่มีการปนเปื้อนของตัวทำละลายอินทรีย์ได้

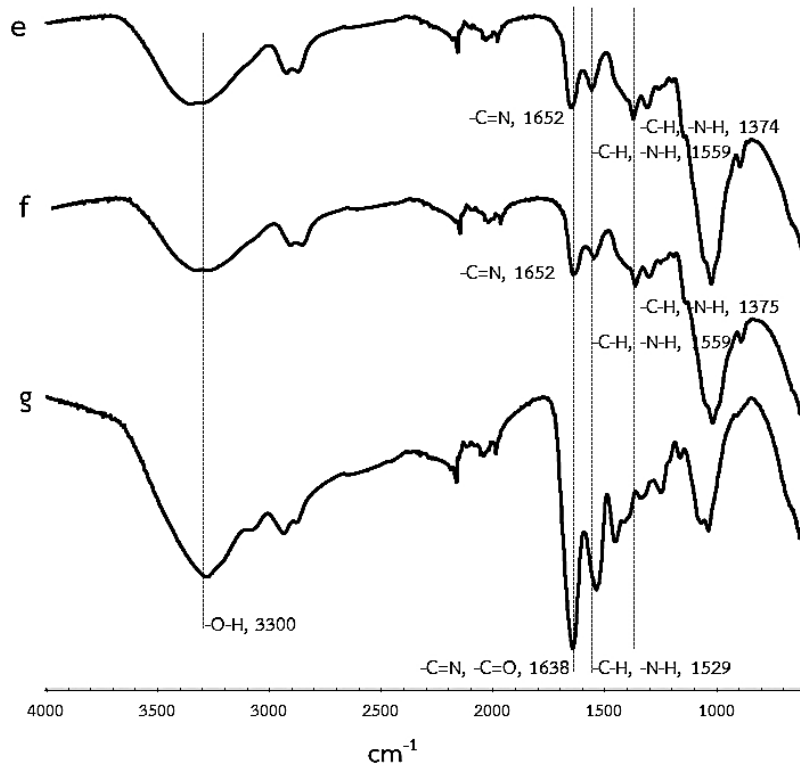
3.5 FTIR สเปกตรัมของเม็ดพอลิเมอร์



รูปที่ 3.13 FTIR สเปกตรัมของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ (a), ไคโตซาน (b) และ เจลาติน (c)

จาก FTIR สเปกตรัมของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ (รูปที่ 3.13a) พบว่าที่เลขคลื่น 3390 cm^{-1} ปรากฏพีก O-H stretching, ที่เลขคลื่น 585 cm^{-1} ปรากฏพีก Fe-O bond สำหรับ FTIR สเปกตรัมของไคโตซาน (รูปที่ 3.13b) พบว่าที่เลขคลื่นประมาณ 3400 cm^{-1} ปรากฏพีกกว้างจากการซ้อนทับกันของ N-H และ O-H stretching ในโครงสร้างของไคโตรซาน เลขคลื่น 1548 cm^{-1} ปรากฏพีก N-H bending ของเอมีน, เลขคลื่น 1406 cm^{-1} ปรากฏพีก CH_2 bending และ ที่เลขคลื่น 1090 cm^{-1} ปรากฏพีก C-O stretching ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างเคมีของหน่วยซ้ำๆกัน (repeating unit) ในโมเลกุลของไคโตซาน

และ FTIR สเปกตรัมของเจลาติน (รูปที่ 3.13c) พบว่าที่เลขคลื่น 3400 cm^{-1} ปรากฏพีกกว้างของ O-H stretching ซ้อนทับกับ N-H stretching, เลขคลื่น 2935 cm^{-1} ปรากฏพีก C-H stretching, เลขคลื่น 1654 cm^{-1} ปรากฏพีก amide (I) ของ C=O และ เลขคลื่น 1586 cm^{-1} ปรากฏพีก amide (II) ของ C-N และ N-H

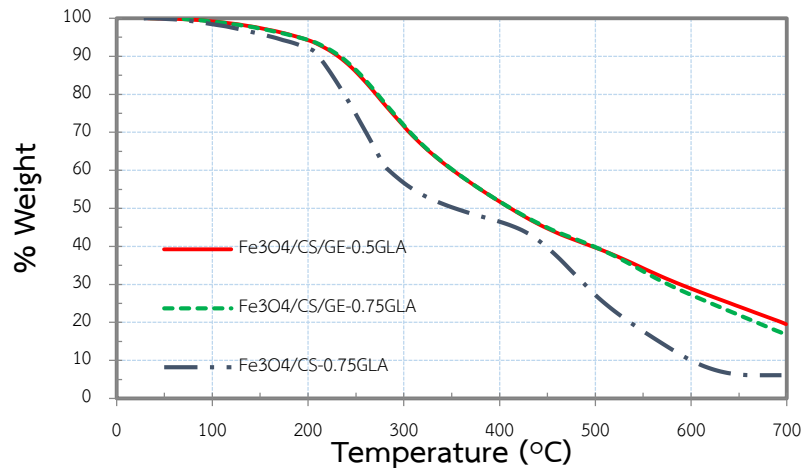


รูปที่ 3.14 ATR-FTIR สเปกตรัมของเม็ดพอลิเมอร์ CS-0.75GLA (e), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS-0.75GLA}$ (f) และ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS/GE-0.75GLA}$ (g)

ATR-FTIR สเปกตรัมของเม็ดพอลิเมอร์ CS-0.75GLA (รูปที่ 3.14e) พบว่าปรากฏพีกของหมู่ฟังก์ชันคล้ายกับที่พบในไคโตซาน และพบพีก C=N stretching (1652 cm^{-1}) ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างหมู่อะมิโนของไคโตซาน และหมู่อัลดีไฮด์ของกลูตารัลดีไฮด์ ซึ่งสอดคล้องกับปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 3.6 สำหรับ ATR-FTIR สเปกตรัมของเม็ดพอลิเมอร์ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS-0.75GLA}$ (รูปที่ 3.14f) ปรากฏพีกของหมู่ฟังก์ชันคล้ายกับที่พบในเม็ดพอลิเมอร์ CS-0.75GLA และสเปกตรัมของ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS/GE-0.75GLA}$ (รูปที่ 3.14g) พบว่าปรากฏพีกของหมู่ฟังก์ชันคล้ายกับที่พบในเม็ดพอลิเมอร์ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS-0.75GLA}$ และปรากฏพีก amide (I) ของ C=O และ เลขคลื่น 1638 cm^{-1} ปรากฏพีก amide (II) ของ C-N และ N-H เนื่องจากการเคลือบเม็ดพอลิเมอร์ด้วยเจลาติน

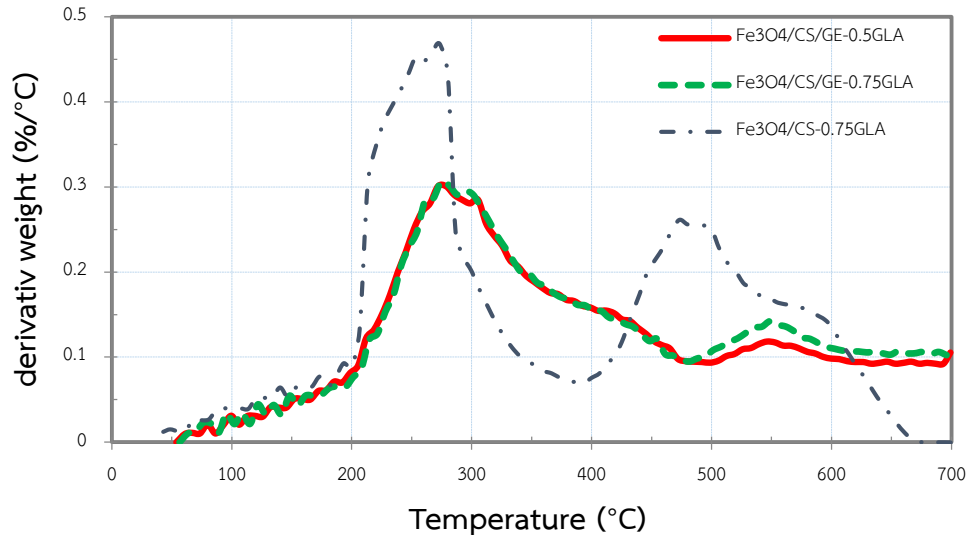
3.6 การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อน (TGA) ของเม็ดพอลิเมอร์

ศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของตัวอย่างพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค TGA ระหว่างอุณหภูมิห้องถึง 700 °C เมื่อพิจารณา TGA และ DTG thermogram (รูปที่ 3.15 และ 3.16 ตามลำดับ) ของ Fe₃O₄/CS-0.75GLA พบการสลายตัวทางความร้อนของตัวอย่างที่ระยะเริ่มต้นของการวิเคราะห์ (40-200°C) คิดเป็นร้อยละ 7 ของน้ำหนักทั้งหมด ซึ่งเกิดจากการระเหยของความชื้นในตัวอย่างพอลิเมอร์ ที่อุณหภูมิสูงขึ้นพบการสลายตัวของสายโซ่โมเลกุลเกิดขึ้นสองขั้น คือ ที่ประมาณ 200-400°C มีการลดลงของน้ำหนักคิดเป็นร้อยละ 46 ของน้ำหนักทั้งหมด ซึ่งน่าจะเกิดจากการสลายตัวของสายโซ่พอลิแซคคาไรด์แบบ random split ของ glycosidic bond ร่วมกับเกิด depolymerization และ deacetylation ของโคโตซาน ส่วนขั้นที่สองในช่วงอุณหภูมิ 400-670°C มีการลดลงของน้ำหนักคิดเป็นร้อยละ 47 ของน้ำหนักทั้งหมด น่าจะเกิดจาก cross-linked degradation ของโครงสร้างแบบร่างแห (Lopez และคณะ, 2008)



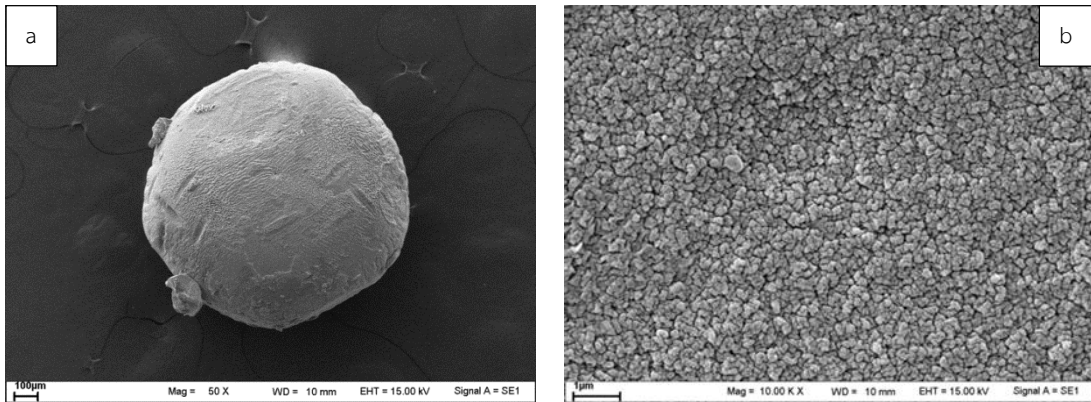
รูปที่ 3.15 TGA thermogram ของพอลิเมอร์ผสม

สำหรับ TGA และ DTG thermogram ของ Fe₃O₄/CS/GE-0.5GLA และ Fe₃O₄/CS/GE-0.75GLA แสดงลักษณะการสลายตัวคล้ายกับ Fe₃O₄/CS-0.75GLA แต่พบว่า Fe₃O₄/CS-0.75GLA มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวอย่างสูงกว่าในช่วงอุณหภูมิเดียวกัน แสดงให้เห็นถึงเสถียรภาพทางความร้อนที่เพิ่มขึ้นของ Fe₃O₄/CS/GE-0.5GLA และ Fe₃O₄/CS/GE-0.75GLA เนื่องจากมีการเคลือบเจลาตินบนผิวหน้าของโคโตซานคอมโพสิต

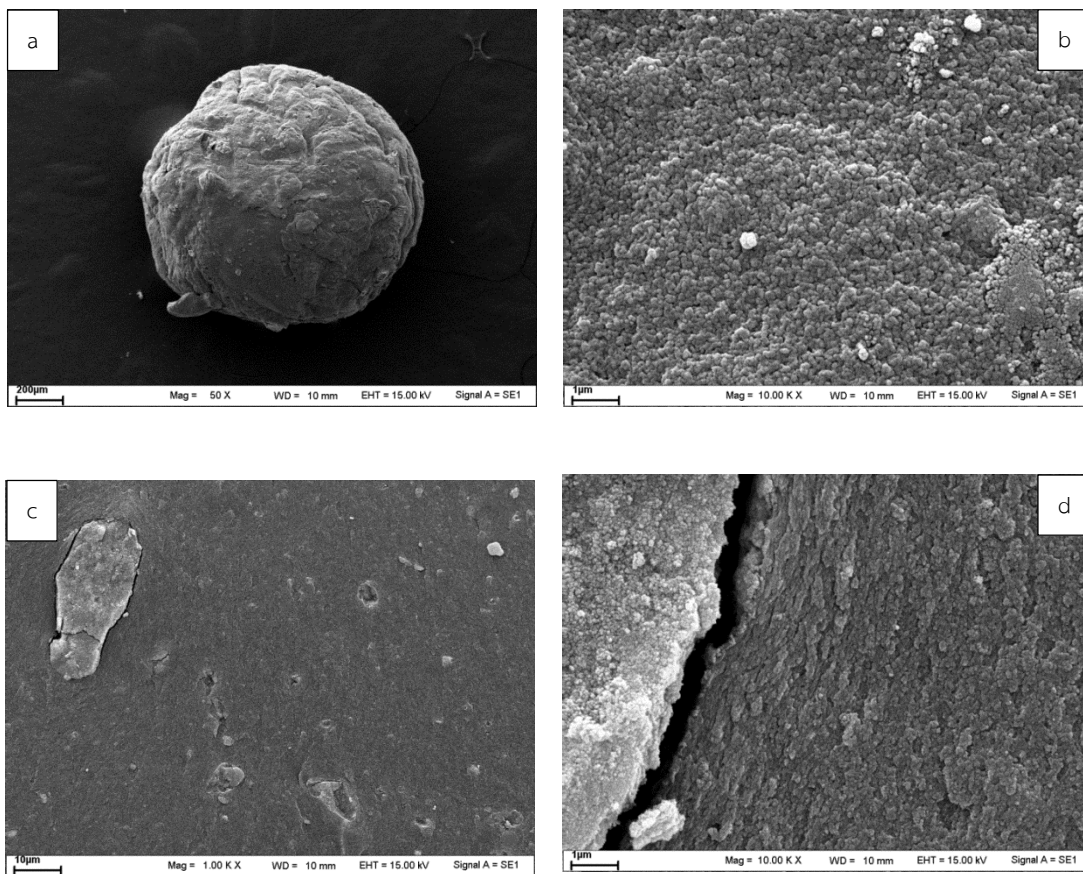


รูปที่ 3.16 DTG Thermogram ของพอลิเมอร์ผสม

3.7 ภาพถ่าย SEM ของเม็ดพอลิเมอร์

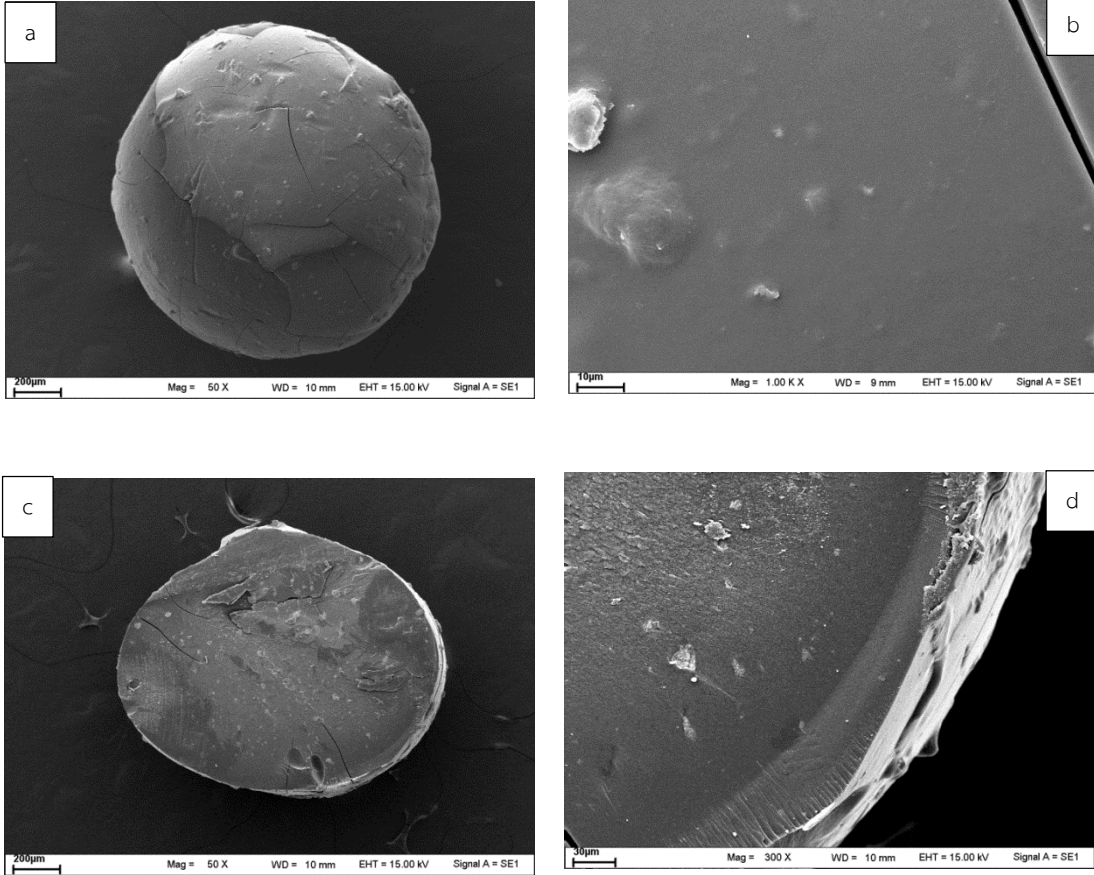


รูปที่ 3.17 ภาพถ่าย SEM ของ CS-0.75GLA ที่กำลังขยาย 50 (a) และ 10000 (b) เท่า,



รูปที่ 3.18 ภาพถ่าย SEM ของ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS-0.75GLA}$ ที่กำลังขยาย 50 (a) และ 10000 (b) เท่า, ภาพถ่ายพื้นที่หน้าตัดภายในเม็ดที่กำลังขยาย 1000 (c) และ 10000 (d) เท่า,

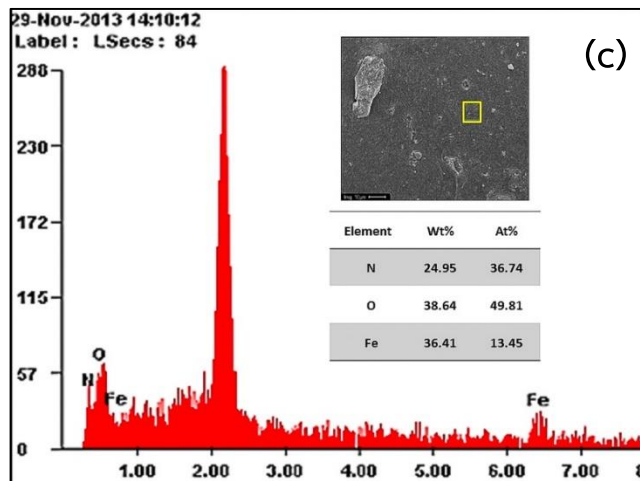
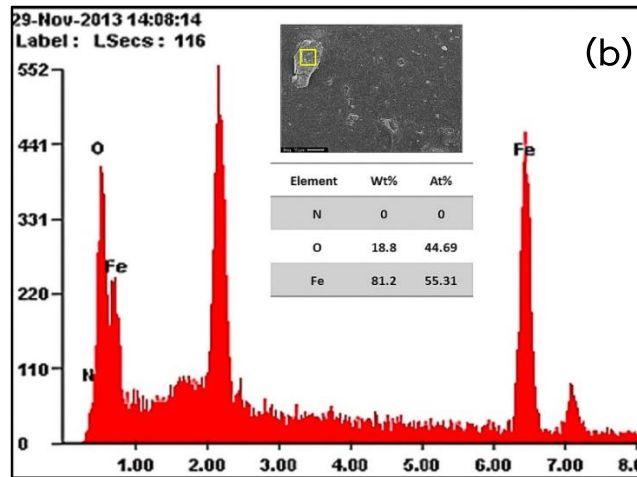
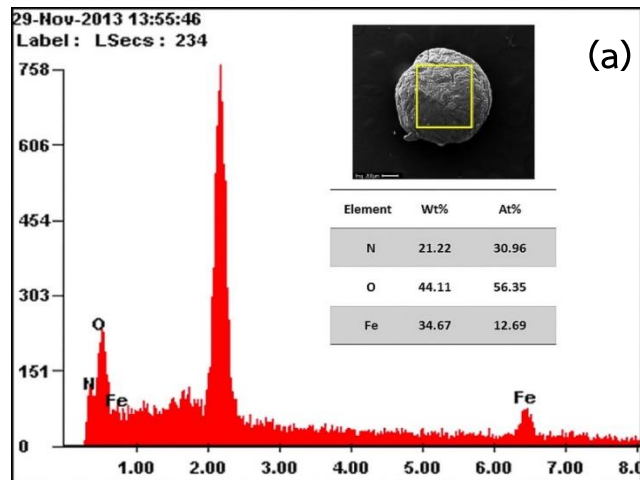
ภาพถ่าย SEM ของเม็ดพอลิเมอร์ CS-0.75GLA รูปที่ 3.17 (a) กำลังขยาย 50 เท่าพบว่าเม็ดพอลิเมอร์มีลักษณะเป็นทรงกลม เมื่อศึกษากำลังขยายสูงขึ้น (รูปที่ 3.17 b) มีลักษณะพื้นผิวขรุขระ สำหรับภาพถ่าย SEM ของเม็ดพอลิเมอร์ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS-0.75GLA}$ ศึกษาที่กำลังขยายต่างกันในรูปแบบที่ 4.18 (a) และ 3.18 (b) พบว่ามีลักษณะคล้ายกับเม็ดพอลิเมอร์ผสม CS-0.75GLA แต่จะพบรอยบริเวณพื้นผิวและขรุขระเพิ่มขึ้น อาจเกิดจากอิทธิพลของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ที่นำมาผสมเตรียมเป็นคอมโพสิต เมื่อศึกษาภาพถ่ายพื้นที่หน้าตัดภายในเม็ด พบว่าอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์แยกเฟสจากโคโตซานอย่างชัดเจนดังรูปที่ 3.18 (c) และ 3.18 (d) ภาพถ่าย SEM ของเม็ดพอลิเมอร์ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS-0.75GLA}$ พบว่าเม็ดพอลิเมอร์มีลักษณะเป็นทรงกลม พื้นผิวมีลักษณะเรียบ เนื่องจากนำเจลาตินไปเคลือบบริเวณพื้นผิวของเม็ดพอลิเมอร์ดังรูปที่ 3.19 (a) และ 3.19 (b) เมื่อศึกษาภาพถ่ายพื้นที่หน้าตัดภายในเม็ดไม่พบการแยกเฟสอย่างชัดเจนของคู่พอลิเมอร์โคโตซานและเจลาติน (รูปที่ 3.19 (a), (b)) แต่สามารถยืนยันองค์ประกอบของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์จากการวิเคราะห์ด้วย EDX ต่อไป



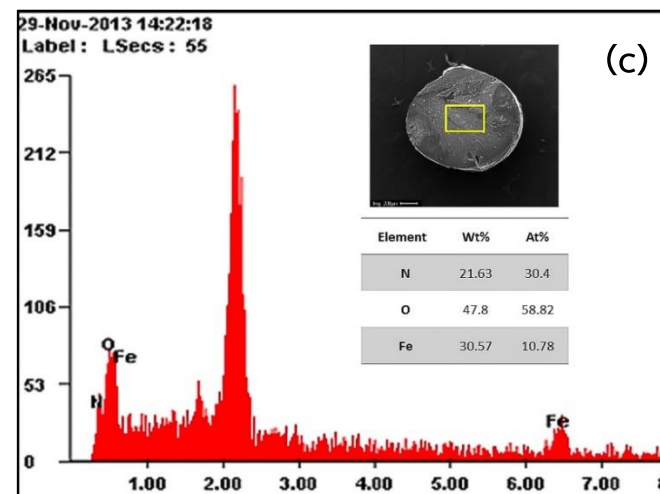
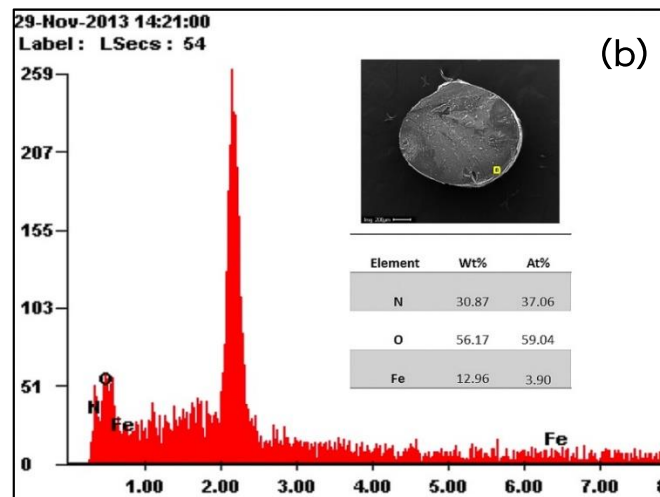
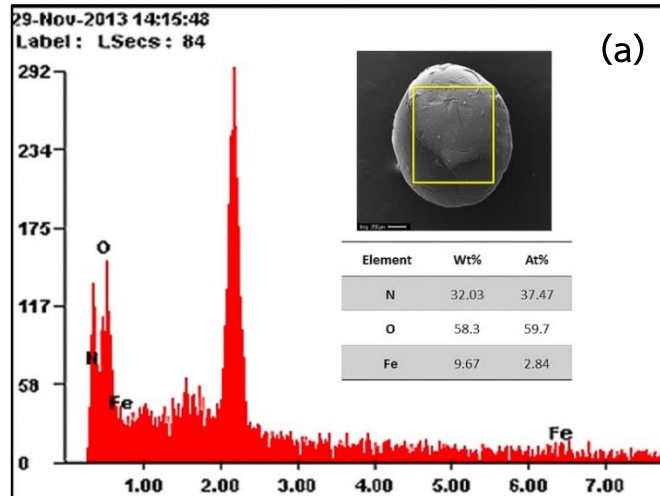
รูปที่ 3.19 ภาพถ่าย SEM ของ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}/\text{GE}-0.75\text{GLA}$ ที่กำลังขยาย 50 (g) และ 10000 (h) เท่า, ภาพถ่ายพื้นที่หน้าตัดภายในเม็ดที่กำลังขยาย 50 (i) และ 300 (j) เท่า

3.8 ผลการวิเคราะห์ EDXของเม็ดพอลิเมอร์

จากภาพที่ 3.20 แสดงผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของเม็ดพอลิเมอร์ผสม $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}-0.75\text{GLA}$ บริเวณผิวหน้า (ภาพ a) และบริเวณพื้นที่หน้าตัด (ภาพ c) พบว่ามีองค์ประกอบของ Fe ใกล้เคียงกัน (ประมาณ 13 At%) ซึ่งเกิดจากการผสมอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ของเม็ดพอลิเมอร์ สำหรับรูปที่ 3.20 (b) พบองค์ประกอบของ Fe ในปริมาณที่สูงกว่า ทั้งนี้เนื่องจากทำการวิเคราะห์เฉพาะที่พบการเกาะกันเป็นกลุ่ม (agglomerate) ของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ (55.31 At%) การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของเม็ดพอลิเมอร์ผสม $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}/\text{GE}-0.75\text{GLA}$ บริเวณผิวหน้า



รูปที่ 3.20 การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ EDX ของเม็ดพอลิเมอร์ผสม $Fe_3O_4/CS-0.75GLA$ บริเวณผิวหน้า (a), บริเวณพื้นที่หน้าตัด (b) และ (c).



รูปที่ 3.21 เม็ดพอลิเมอร์ผสม $Fe_3O_4/CS/GE-0.75GLA$ บริเวณผิวหน้า (a), บริเวณพื้นที่หน้าตัด (b) และ (c).

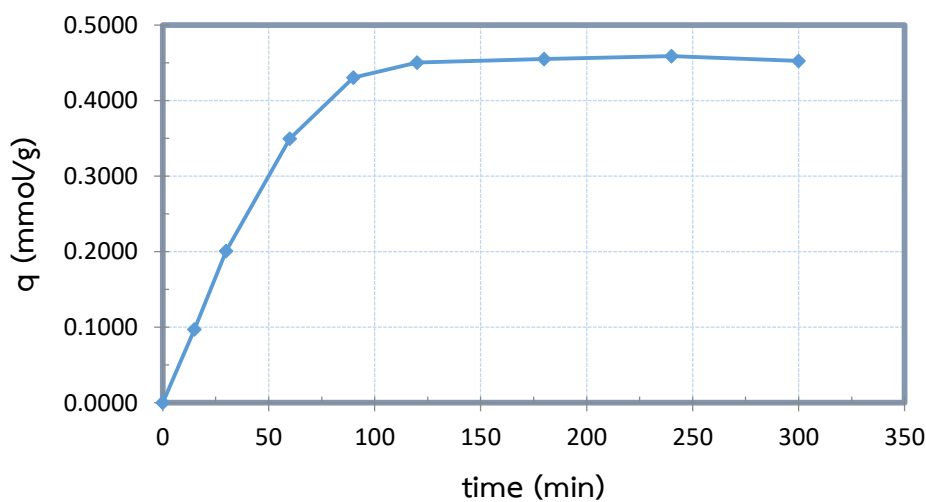
รูปที่ 3.21 (a) พบว่ามีองค์ประกอบของ Fe (2.84 At%) เนื่องจากเม็ดพอลิเมอร์มีการเคลือบด้วยเจลาตินบริเวณพื้นผิวจึงมีปริมาณของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์น้อยกว่า รูปที่ 3.21 (b) และ (c) แสดงองค์ประกอบจากการวิเคราะห์ธาตุที่ขอบบริเวณพื้นที่หน้าตัดเปรียบเทียบกับบริเวณกลางพื้นที่หน้าตัดของตัวอย่าง พบปริมาณองค์ประกอบของ Fe เท่ากับ 3.90 และ 10.78 At% ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์อาจจะกระจายอยู่ในเม็ดมากกว่าที่บริเวณผิวหน้า

3.9 การดูดซับคอปเปอร์ (II) ไอออนของเม็ดพอลิเมอร์

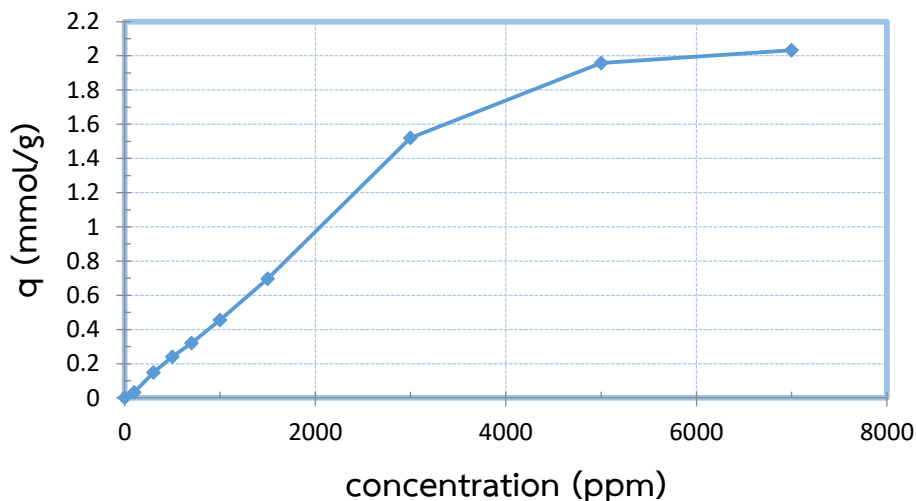
3.9.1 การศึกษาสภาวะการดูดซับที่เหมาะสม

นำเม็ดพอลิเมอร์ผสม $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}/\text{GE}-0.75\text{GLA}$ ไปศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับคอปเปอร์ (II) ไอออนในสารละลายคอปเปอร์ (II) ไนเตรต ที่สภาวะการดูดซับต่างๆ โดยศึกษาเวลาในการดูดซับและความเข้มข้นของสารละลายได้ผลการวิเคราะห์ แสดงดังรูปที่ 3.22 และ 3.23 ตามลำดับ

ผลการศึกษาอิทธิพลของเวลา (15, 30, 60, 90, 120, 240 และ 300 นาที) ที่มีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับดังรูปที่ 3.22 โดยศึกษาที่ความเข้มข้นของสารละลาย 1000 ppm, pH ธรรมชาติของสารละลาย พบว่าประสิทธิภาพการดูดซับเข้าสู่สมดุลหลังจากเวลาผ่านไป 90 นาที โดยมีปริมาณการดูดซับสูงสุด 0.4306 mg/g



รูปที่ 3.22 ปริมาณการดูดซับคอปเปอร์ (II) ไอออนของเม็ดพอลิเมอร์ผสม $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}/\text{GE}-0.75\text{GLA}$ ที่เวลาการดูดซับต่างกัน (ความเข้มข้น 1000 ppm, pH ธรรมชาติของสารละลาย)



รูปที่ 3.23 ปริมาณการดูดซับคอปเปอร์ (II) ไอออนของเม็ดพอลิเมอร์ผสม $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}/\text{GE}-0.75\text{GLA}$ ที่ความเข้มข้นของสารละลายต่างกัน (เวลา 90 นาที, pH ธรรมชาติ)

ผลการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลายที่มีต่อปริมาณการดูดซับ (รูปที่ 3.23) ศึกษาโดยใช้เวลาในการดูดซับ 90 นาที และ pH ธรรมชาติของสารละลาย พบว่าประสิทธิภาพการดูดซับคอปเปอร์ (II) ไอออนเพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้น และเข้าใกล้สมดุลที่ความเข้มข้น 7000 ppm

เมื่อเปรียบเทียบระหว่าง CS-0.75GLA และ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}-0.75\text{GLA}$ พบว่าการผสมอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ลงในเม็ดไคโตซานที่มีการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลมีผลทำให้ประสิทธิภาพในการดูดซับเพิ่มขึ้นจาก 1.48 เป็น 1.90 mmol/g ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Wang และ คณะ (2011) ซึ่งได้รายงานว่าอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการกำจัดคอปเปอร์ (II) ไอออน ในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวกลาง มีค่าประสิทธิภาพในการดูดซับ 0.140 mmol/g

เมื่อเปรียบเทียบระหว่าง $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}-0.75\text{GLA}$ และ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}/\text{GE}-0.75\text{GLA}$ พบว่าตัวอย่างที่มีเจลาตินเป็นองค์ประกอบมีผลทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับดีขึ้นเล็กน้อย ทั้งนี้อาจเกิดความหนาแน่นของหมู่ฟังก์ชันที่สามารถเกิดแรงยึดเหนี่ยวกับไอออนโลหะหนักในเจลาติน และ เจลาตินสามารถบวมตัวในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวกลางได้ดี จึงทำให้ไอออนของโลหะหนักแทรกเข้าไปในโครงสร้างได้มากขึ้น สำหรับงานวิจัยนี้ตัวอย่างที่มีประสิทธิภาพการดูดซับคอปเปอร์ (II) ไอออนสูงที่สุดคือ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}/\text{GE}-0.75\text{GLA}$ เท่ากับ 2.20 mmol/g (ตารางที่ 3.2)

ตารางที่ 3.2 ประสิทธิภาพการดูดซับคอปเปอร์ (II) ไอออนของเม็ดพอลิเมอร์ผสม (ความเข้มข้น 7000 ppm, pH ธรรมชาติของสารละลาย, เวลาการดูดซับ 90 นาที)

ตัวอย่าง	ประสิทธิภาพการดูดซับ (q) (mmol/g)
CS-0.75GLA	1.48
Fe ₃ O ₄ /CS-0.5GLA	1.90
Fe ₃ O ₄ /CS-0.75GLA	2.01
Fe ₃ O ₄ /CS/GE-0.75GLA	2.20

4.9.2 ไอโซเทอร์มของการดูดซับ

การศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับคอปเปอร์ (II) ไอออน ทำนายประสิทธิภาพการดูดซับของเม็ดพอลิเมอร์ผสม และนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรม จากการศึกษาพบว่าเม็ดพอลิเมอร์ผสมมีไอโซเทอร์มการดูดซับสอดคล้องกับสมการของแลงเมียร์ (Langmuir adsorption isotherm) มากกว่าสมการของฟรุนดิช (Freundlich adsorption isotherm) ซึ่งแสดงได้ดังนี้

- **แลงเมียร์ไอโซเทอร์ม (Langmuir isotherm)**

จากสมการการดูดซับของแลงเมียร์ (Levan และ คณะ, 1981)

$$q_e = (K_L * C_e) / [1 + (b_L * C_e)]$$

เมื่อ

q_e คือ ประสิทธิภาพการดูดซับ (mmol/g)

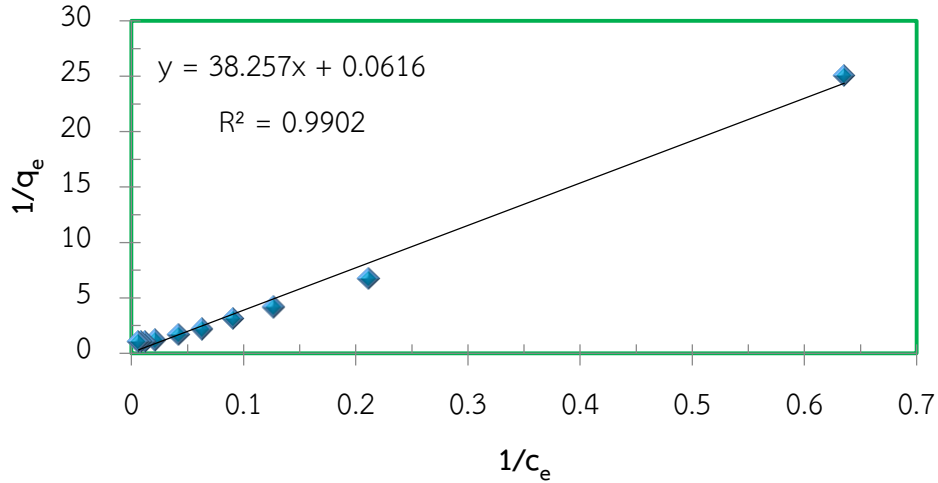
C_e คือ ความเข้มข้นของการดูดซับ (mmol/L)

K_L และ b_L คือ ค่าคงที่ของแลงเมียร์

เมื่อจัดรูปเป็นสมการเส้นตรงได้

$$1/q_e = [1/(K_L * C_e)] + b_L / K_L$$

ค่าคงที่ของแลงเมียร์หาได้จากค่าความชันและค่าจุดตัดแกนของกราฟเส้นตรงที่พล็อตระหว่าง $1/q_e$ และ $1/C_e$ ได้ไอโซเทอร์มดังรูปที่ รูปที่ 3.24 และค่าคงที่ของแลงเมียร์แสดงในตารางที่ 4.3



รูปที่ 3.24 ไอโซเทอร์มการดูดซับของ Fe₃O₄/CS/GE-0.75GLA ตามสมการ การดูดซับของแลงเมียร์

แลงเมียร์ไอโซเทอร์มอธิบายกลไกการดูดซับแบบโมนอเลเยอร์ ซึ่งเกิดบริเวณผิวหน้าของวัสดุมีลักษณะเป็นเนื้อเดียว (homogeneous surface) โดยแต่ละตำแหน่งที่เกิดการดูดซับ (binding sites) มีประสิทธิภาพและพลังงานการดูดซับใกล้เคียงกัน (Xiaoli และ คณะ, 2011)

- **ฟรอนด์ชไอโซเทอร์ม (Freundlich isotherm)**

จากสมการการดูดซับของฟรอนด์ช

$$q_e = K_F * C_e^{1/n}$$

เมื่อ q_e คือ ปริมาณการดูดซับ (mmol/g)

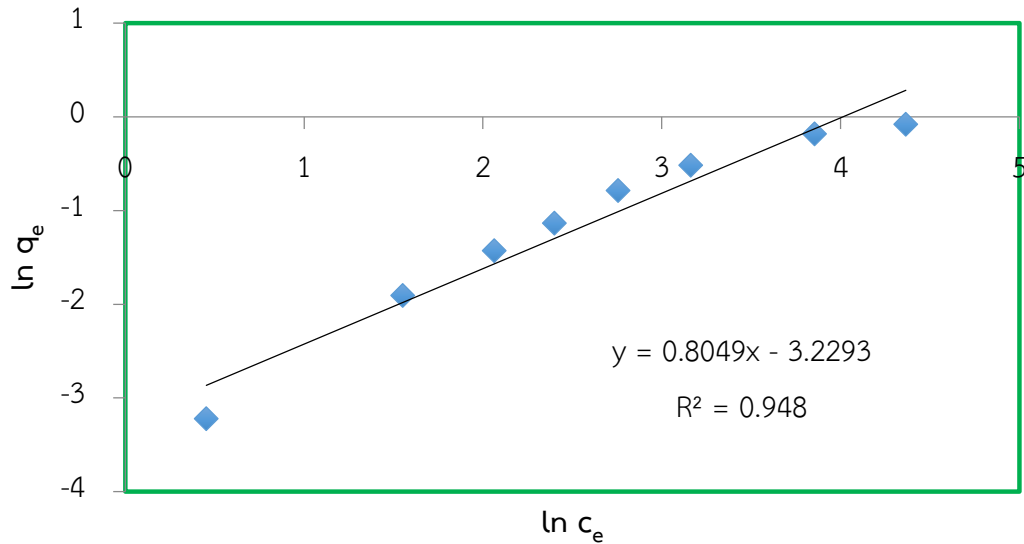
C_e คือ ความเข้มข้นของการดูดซับ (mmol/L)

K_F และ n คือ ค่าคงที่ของฟรอนด์ช

เมื่อจัดรูปเป็นสมการเส้นตรงได้

$$\ln q_e = (1/n) \ln C_e + \ln K_F$$

ค่าคงที่ของฟรุนดิชหาได้จากค่าความชันและค่าจุดตัดแกนของกราฟเส้นตรงที่พลอตระหว่าง $\ln q_e$ และ $\ln C_e$ ได้ผลดังรูปที่ 3.25 และค่าคงที่แสดงดังตารางที่ 3.4 ฟรุนดิชไอโซเทอร์มอธิบายการดูดซับที่ต่อเนื่องจากการเรียงตัวโมเลกุลเพียงชั้นเดียว จนถึงโมเลกุลหลายชั้น



รูปที่ 3.25 ไอโซเทอร์มการดูดซับของเม็ดพอลิเมอร์ผสม $Fe_3O_4/CS/GE-0.75GLA$ ตามสมการการดูดซับของฟรุนดิช

- แลงเมียร์ไอโซเทอร์มแบบใหม่ (New langmuir isotherm)

จากสมการการดูดซับของแลงเมียร์ไอโซเทอมแบบใหม่

$$C_e/q_e = (1/Q_{max} * b) + (C_e/Q_{max})$$

เมื่อ

C_e คือ ความเข้มข้นของการดูดซับ (mg/L)

q_e คือ ปริมาณการดูดซับ (mg/g)

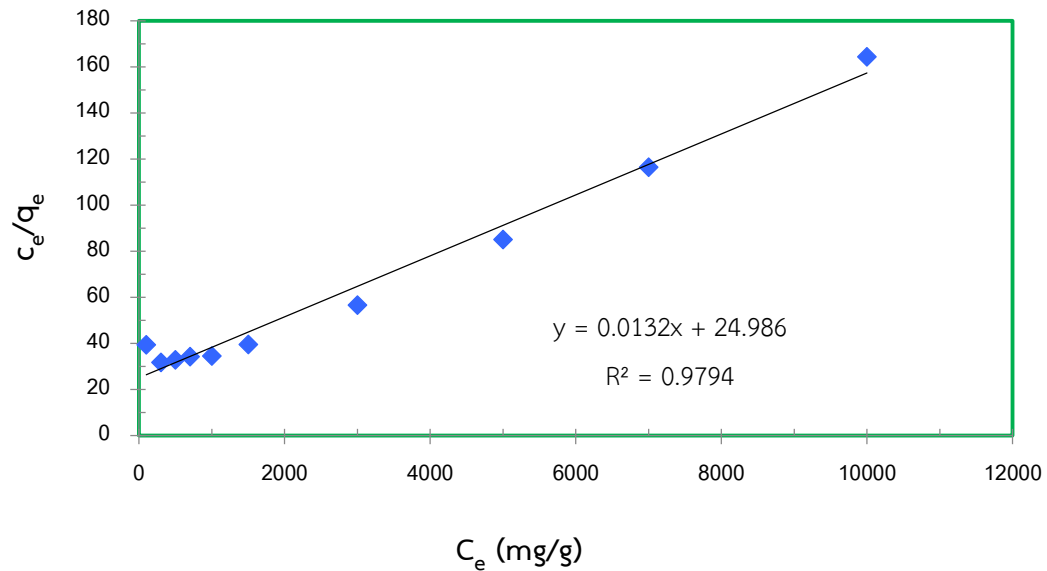
Q_{max} คือ ประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุด (mg/g)

b คือ ค่าคงที่ของแลงเมียร์

เมื่อจัดรูปเป็นสมการเส้นตรงได้

$$C_e/q_e = (1/Q_{max}) C_e + (1/b Q_{max})$$

ค่าคงที่ของแลงเมียร์ได้จากค่าความชันและค่าจุดตัดแกนของกราฟเส้นตรงที่พลอตระหว่าง C_e/q_e และ C_e ได้ผลดังรูปที่ 4.26 และค่าคงที่แสดงดังตารางที่ 3.5



รูปที่ 3.26 ไอโซเทอร์มการดูดซับของเม็ดพอลิเมอร์ผสม (CS/GE/Fe₃O₄)- 0.75GLA ตามสมการการดูดซับของแลงเมียร์ไอโซเทอมแบบใหม่

แลงเมียร์ไอโซเทอร์มแบบใหม่สามารถนำมาทำนายประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุดของตัวดูดซับ โดยการดูดซับเกิดขึ้นที่บริเวณพื้นผิวของตัวดูดซับหรือโมโนเลเยอร์ แต่พบว่ากลไกการดูดซับของเม็ดพอลิเมอร์ในงานวิจัยนี้ไม่เป็นไปตามไอโซเทอร์มนี้

ตารางที่ 3.3 ค่าคงที่การดูดซับตามสมการการดูดซับของแลงเมียร์

ไอโซเทอร์มของแลงเมียร์		
K_L (L/g)	b_L (L/mmol)	R^2
0.02613	0.001611	0.9902

ตารางที่ 3.4 ค่าคงที่การดูดซับตามสมการการดูดซับของฟรุนดลิช

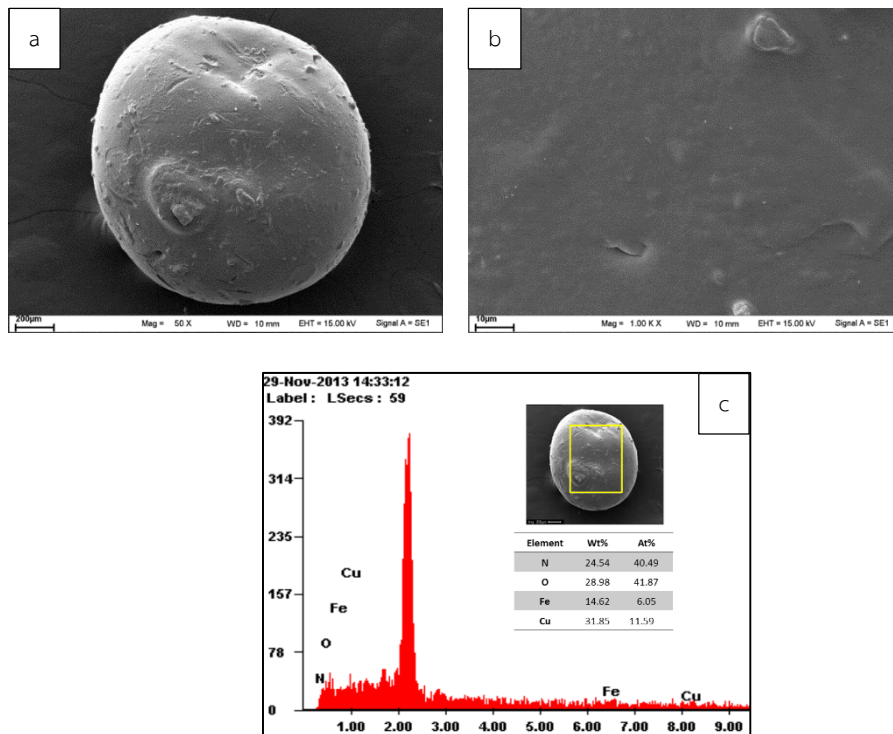
ไอโซเทอรัมของฟรุนดลิช		
K_F (L/g)	n	R^2
32.45	1.514	0.948

ตารางที่ 3.5 ค่าคงที่การดูดซับตามสมการการดูดซับของแลงเมียร์ไอโซเทอรัมแบบใหม่

ไอโซเทอรัมของแลงเมียร์แบบใหม่		
Q_{max} (mg/g)	b (l/mg)	R^2
75.61	0.0005294	0.9794

3.10 ลักษณะผิวหน้าของเม็ดพอลิเมอร์หลังการดูดซับ

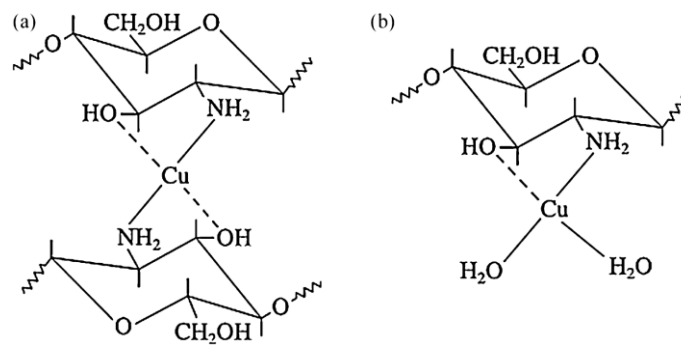
3.10.1 ภาพถ่าย SEM ของเม็ดพอลิเมอร์หลังการดูดซับ



รูปที่ 3.27 ภาพถ่าย SEM หลังการดูดซับคอปเปอร์ (II) ไอออน ที่กำลังขยาย 50 (a) และ 10000 (b) เท่า, ผลการวิเคราะห์ EDX และองค์ประกอบธาตุ (c) ของ $Fe_3O_4/CS/GE-0.75GLA$

เมื่อเปรียบเทียบภาพถ่าย SEM ของเม็ดพอลิเมอร์หลังดูดซับคอปเปอร์ที่กำลังขยาย 50 และ 1000 เท่า (รูปที่ 3.27 (a และ b)) และลักษณะตัวอย่างมีการคงรูปดี ไม่พบการเปลี่ยนแปลงที่พื้นผิว ผลวิเคราะห์ EDX (รูปที่ 3.27 c) ยืนยันองค์ประกอบของธาตุของอนุภาคนาโนในโครงสร้างของคอมโพสิต (6.05%) และคอปเปอร์ที่ถูกดูดซับบนผิวหน้า (11.59%)

ด้วยกลไกการดูดซับดังรูปที่ 3.28 ซึ่งการเกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างไอออนบวกของโลหะกับหมู่ฟังก์ชันที่ทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอนบนสายโซ่พอลิเมอร์ ซึ่งกลไกการดูดซับพอลิเมอร์ของโคโตซานและเจลาตินมีลักษณะคล้ายกัน เกิดได้ในลักษณะ bridge model และ pendant model



รูปที่ 3.28 กลไกการดูดซับคอปเปอร์ (II) ไอออนของโคโตซาน (a) “bridge model”
(b) “pendant model” (Yu และ คณะ, 2013)

4.1 สรุปผล

- อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นผงละเอียด มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร สีน้ำตาล-ดำ สังเคราะห์ได้จากสารตั้งต้นไอรอน (II) คลอไรด์ เตตระไฮเดรต, ไอรอน (III) คลอไรด์ เฮกซะไฮเดรต และสารละลายแอมโมเนีย เมื่อศึกษาภาพถ่าย TEM พบว่าอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์มีขนาดประมาณ 10-30 nm
- เม็ดพอลิเมอร์ CS-0.75GLA มีลักษณะแข็ง เปราะ สีน้ำตาล โปร่งแสง, เม็ดพอลิเมอร์ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}-0.5, 0.75\text{GLA}$ มีสมบัติทางแม่เหล็ก ลักษณะแข็ง เปราะ สีดำ มันวาว เนื่องจากมีการผสมอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ในองค์ประกอบ มีขนาดประมาณ 1 mm และเม็ดพอลิเมอร์ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}/\text{GE}-0.75\text{GLA}$ มีสมบัติทางแม่เหล็ก ลักษณะแข็ง เหนียว สีดำ ผิวหนามันวาวจากการผสมอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ และเคลือบด้วยเจลาติน มีขนาดประมาณ 1.5 mm
- เมื่อศึกษาความสามารถในการบวมตัวของเม็ดพอลิเมอร์ในน้ำ โทลูอีน และโซเดียมคลอไรด์ พบว่าเม็ดพอลิเมอร์ที่เตรียมโดยเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลด้วยกลูตารัลดีไฮด์ 0.75% สามารถบวมตัวได้น้อยกว่าตัวอย่างที่การเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลด้วยกลูตารัลดีไฮด์ 0.5% และบวมตัวในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวกลางได้มากกว่าในตัวทำละลายอินทรีย์ และหลังทดสอบการบวมตัวทุกตัวอย่างคงรูปได้ดีในตัวทำละลายทั้ง 3 ชนิด จึงมีความเป็นไปได้ในการนำไปใช้จับโลหะในน้ำเสียที่มีการปนเปื้อนของตัวทำละลายอินทรีย์ได้
- ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR, SEM ร่วมกับ TGA สามารถยืนยันโครงสร้างเคมี ลักษณะสัณฐานวิทยา และเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมคอมโพสิตได้
- ศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการดูดซับคอปเปอร์ (II) ไอออน โดยใช้เม็ดพอลิเมอร์ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}/\text{GE}-0.75\text{GLA}$ พบว่าสถานะที่เหมาะสมในการดูดซับคอปเปอร์ (II) ไอออน ของเม็ดพอลิเมอร์คือ เวลาในการดูดซับ 90 นาที และความเข้มข้นของสารละลาย 7000 ppm
- จากการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับคอปเปอร์ (II) ไอออน ของเม็ดพอลิเมอร์ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}/\text{GE}-0.75\text{GLA}$ พบว่าความสามารถในการดูดซับสูงสุดคือ 2.20 mmol/g โดยกลไกการดูดซับไอออนโลหะเกิดผ่านอันตรกิริยาระหว่างหมู่ NH_2 ของไคโตซานและเจลาติน

รายงานสรุปการเงิน
เลขที่โครงการระบบบริหารงานวิจัย 2559A10802146 สัญญาเลขที่ 68/2559
โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน)
ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2559
มหาวิทยาลัยบูรพา

ชื่อโครงการ “พอลิเมอร์ชีวภาพไคโตซาน/เจลาติน ที่มีสมบัติแม่เหล็กสำหรับเป็นเรซินแลกเปลี่ยน
ไอออนและกำจัดโลหะหนักในน้ำทิ้ง”

ชื่อหัวหน้าโครงการวิจัย ผศ.ดร.ธนิดา ตระกูลสุจริตโชค
รายงานช่วงวันที่ 1 ต.ค. 2558 ถึงวันที่ 30 ก.ย. 2559
ระยะเวลาดำเนินการ 1 ปี

รายรับ

จำนวนเงินที่ได้รับ

งวดที่ 1 (50%)	362,250 บาท	เมื่อวันที่ 20 ม.ค.2559
งวดที่ 2 (40%)	289,800 บาท	เมื่อวันที่ 2 พ.ย.2559
งวดที่ 3 (10%)	72,450 บาท	-
รวม	724,500 บาท	

รายจ่าย

รายการ	งบประมาณที่ตั้งไว้	งบประมาณที่ใช้จริง	จำนวนเงิน คงเหลือ/เกิน
1. งบบุคลากร	96,000	96,000	-
2. งบดำเนินงาน			
2.1 ค่าใช้สอย	155,000	155,000	-
2.2 ค่าวัสดุ	401,050	401,050	-
2.3 ค่าตอบแทน	72,450	72,450	-
3. ค่าธรรมเนียมอุดหนุนสถาบัน	80,500	80,500	-
รวม	805,000	805,000	-

(.....)

ผศ.ดร.ธนิดา ตระกูลสุจริตโชค
หัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน

บรรณานุกรม

- Anantha, R.K., Kota, S., (2016) "Removal of lead by adsorption with the renewable biopolymer composite of feather (*Dromaius novaehollandiae*) and chitosan (*Agaricus bisporus*)", *Environmental Technology & Innovation*, 6, 11-26.
- Ahmed, N., Noura, M., Al-mehbad, Y. (2013), "Novel terephthaloyl thiourea cross-linked chitosan hydrogels as antibacterial and antifungal agents", *International Journal of Biological Macromolecules*, 57, 111–117.
- Beppu, M.M., Arruda E.J., Vieira, R.S., Santos, N.N. (2004) "Adsorption of Cu(II) on porous chitosan membranes functionalized with histidine", *Journal of Membrane Science*, 240, 227–235.
- Chen, C.Y., Chiang, C.L., Chen, C.R. (2007), "Removal of heavy metal ions by a chelating resin containing glycine as chelating groups", *Separation and Purification Technology*, 54, 396-403.
- Davaran, S., Akbarzadeh, A., Nejati-Koshki, K., Alimohammadi, S., Ghamari, M.F., Soghrati, M.M., Rezaei, A., Khandaghi, A.A. (2013), "In vitro studies of nipaam-maa-vp copolymer-coated magnetic nanoparticles for controlled anticancer drug release", *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 3, 108-115.
- Gaihre, B., Khil, M.S., Kim, H.Y., Lee, D.R. (2009), "Gelatin-coated magnetic iron oxide nanoparticles as carrier system: Drug loading and *in vitro* drug release study", *International Journal of Pharmaceutics*, 365, 180–189.
- Ge, F., Li, M.M., Ye, H., Zhao, B.X. (2012) "Effective removal of heavy metal ions Cd²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles", *Journal of Hazardous Materials*, 211-212, 366– 372.
- Guibal, E. (2004) "Interactions of metal ions with chitosam-based sorbents: a review", *Separation and Purification Technology*, 38, 43-74.

- Huang, D.J., Kang, Y.R., Wang, A.Q., Wang, W.B. (2013), “One-step in situ fabrication of a granular semi-IPN hydrogel based on chitosan and gelatin for fast and efficient adsorption of Cu^{2+} ion”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 106, 51–59.
- Huang, G., Shi, J., Yang, C., Zhang, K. (2009) “Adsorptive Removal of Copper Ions from Aqueous Solution Using Cross-linked Magnetic Chitosan Beads”. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 17(6): 960-966.
- Huang, Y., Liu, M., Chen, J., Gao, C., Gong, Q. (2012) “A novel magnetic triple-responsive composite semi-IPN hydrogels for targeted and controlled drug delivery”, *European Polymer Journal*, 48, 1734-1744.
- Ji, S., Qi, L., Li, N., Wang, M. (2016) “Preparation of amino acid-based polymer functionalized magnetic nanoparticles as adsorbents for analysis of plant growth regulators in bean sprouts”, *Talanta*, 158, 229-234.
- Kumar, R., Oves, M., Almeelbi, T., Al-Makishah, N.H., Barakat, M.A. (2017), “Hybrid chitosan/polyaniline-polypyrrole biomaterial for enhanced adsorption and antimicrobial activity”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 490, 488-496.
- Lai, J.Y., Hsieh, A.C. (2012) “A gelatin-g-poly(N-isopropylacrylamide) biodegradable in situ gelling delivery system for the intracameral administration of pilocarpine”, *Biomaterials*, 33, 2372-2387.
- Laus, R., Costa, T.G., Szpoganicz, B., Fávere, V.T. (2010) “Adsorption and desorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions using chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate as the adsorbent”, *Journal of Hazardous Materials*, 183(1–3), 233–241.
- Li, Y., Qiu, T., Xu, X. (2013) “Preparation of lead-ion imprinted crosslinked electro-spun chitosan nanofiber mats and application in lead ions removal from aqueous solutions, *European Polymer Journal*, 49, 1487–1494.

- Liu, Y.L., Su, Y.H., La, L.Y. (2004) "In situ crosslinking of chitosan and formation of chitosan-silica hybrid membranes with using γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane as a crosslinking agent", *Polymer*, 45(20), 6831-6837.
- Lopez, F.A., Merce, A.L.R., Alguacil, F.J., Lopez, D. (2008) "A kinetic study on the thermal behavior of chitosan", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91(2), 633-639.
- Marroquin, J.B., Rhee, K.Y., Park, S.J. (2013) "Chitosan nanocomposite films: Enhanced electrical conductivity, thermal stability, and mechanical properties", *Carbohydrate Polymers*, 92, 1783-1791.
- Nguyen, T.N., Tran, H.V., Tran, L.D. (2010), "Preparation of chitosan/magnetite composite beads and their application for removal of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution", *Materials Science and Engineering C*, 30, 304-310.
- Odio, O.F., Lartundo-Rojas, L., Palacios, E.G., Martínez, R., Reguera, E. (2016), "Synthesis of a novel poly-thiolated magnetic nano-platform for heavy metal adsorption. Role of thiol and carboxyl functions", *Applied Surface Science*, 386, 160-117.
- Paynel, F., Morvan, C., Marais, S., Lebrun, L. (2013) "Improvement of the hydrolytic stability of new flax-based biocomposite materials", *Polymer Degradation and Stability*, 98, 190-197.
- Zun, X., Yanga, L., Xinga, H., Zhaoa, J, Li, X., Huang, Y, Liua, H. (2013), "High capacity adsorption of Cr(VI) from aqueous solution using polyethylenimine functionalized poly(glycidyl methacrylate) microspheres", *Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects*, 457, 160-168.
- Wang, X., Zhou, G., Zhang, H., Du, S., Xu, Y., Wang, C. (2011), "Immobilization and catalytic activity of lipase on mesoporous silica prepared from biocompatible gelatin organic template", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, 3027-3032
- Yu, K., Ho, J., McCandlish, E., Buckley, B., Patel, R., Li, Z., Shapley, N.C. (2013) "Copper ion adsorption by chitosan nanoparticles and alginate microparticles for water

purification applications”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 425, 31– 41.

Yuan, G., Chen, X., Li, D. (2016) “Chitosan films and coatings containing essential oils: The antioxidant and antimicrobial activity, and application in food systems”, *Food Research International*, 89(1), 117-128.

Zazycki, M.A., Tanabe, E.H., Guilherme, D.A., Dotto, G.L. (2017) “Adsorption of valuable metals from leachates of mobile phone wastes using biopolymers and activated carbon”, *Journal of Environmental Management*, 188, 18-25.

Zhang, Y., Kohler, N., Zhang, M. (2002) “Surface modification of superparamagnetic magnetite”, *Biomaterials*, 23, 1553-1561.

Zhou, L., Shang, C., Liu, Z., Huang, G., Adesina, A.A. (2012), “Selective adsorption of uranium(VI) from aqueous solutions using the ion-imprinted magnetic chitosan resins”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 366, 165–172.

Zhou, Y., Xia, S., Zhang, J., Nguyen, B.T., Zhang, Z., (2017), “Insight into the influences of pH value on Pb(II) removal by the biopolymer extracted from activated sludge”, *Chemical Engineering Journal*, 308, 1098–1104.

ประวัติคณะผู้วิจัย

1) หัวหน้าโครงการงาน

1.1) ชื่อ-สกุล นาง ธนิตา ตระกูลสุจริตโชค (Mrs. Thanida Trakulsujaritchok)

1.2) หน่วยงานที่สังกัด ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

ที่อยู่ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ถนนลงหาด

ต.แสนสุข อ.เมือง ชลบุรี 20131

E-mail thanida@buu.ac.th

1.3) ประวัติการศึกษา

Institute	Major	Degree	Year Attended
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง	เคมีอุตสาหกรรม	วท.บ.	2531-2534
จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย	วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์	วท.ม.	2535-2538
Loughborough University, UK	Polymer Science	Ph.D.	2540-2543

2) ผู้ร่วมงานวิจัย

2.1) ชื่อ-สกุล นางปิยะพร ณ หนองคาย (Mrs Piyaporn Nanongkai)

2.2) หน่วยงานที่สังกัด ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

ที่อยู่ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ถนนลงหาดบางแสน

ต.แสนสุข อ.เมือง จ.ชลบุรี 20131

E-mail piyaporn@buu.ac.th

2.3) ประวัติการศึกษา

สถาบัน	สาขา	ปริญญา	ปีที่สำเร็จการศึกษา
มหาวิทยาลัยบูรพา	วิทยาศาสตร์ (เคมี)	วท.บ.	2546
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	ปิโตรเคมีและ วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์	วท.ม.	2549
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	ปิโตรเคมี	ปร.ด.	2555