



โครงการ
การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การสกัดสารลดแรงตึงผิว dehydrol LS7 ด้วยเมโซพอร์ซิลิกา
Extraction of dehydrol LS7 by mesoporous silica

ชื่อนิสิต นางสาวกรรณัญ อัครประเสริฐกิจ
ภาควิชา เคมี
ปีการศึกษา 2560

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การสกัดสารลดแรงตึงผิว dehydol LS7 ด้วยเมโซพอร์ซิลิกา

Extraction of dehydol LS7 by mesoporous silica

โดย

นางสาวกรรณิ์ อัครประเสริฐกิจ

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์


จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

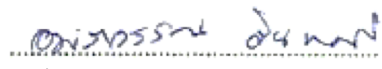
ปีการศึกษา 2560


โครงการ การสกัดสารลดแรงตึงผิว dehydol LS7 ด้วยเมโซพอร์สซิลิกา
โดย นางสาวกรรณิณี อัครประเสริฐกิจ

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

 ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อรุณศิริ ชิตางกูร)

 อาจารย์ที่ปรึกษา
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อมรवारณ อินทศิริ)

 กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรวรรณ พันธุ์นาวิณ)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

..... หัวหน้าภาควิชาเคมี
(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)

วันที่ เดือนพฤษภาคม พ.ศ. 2561

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ ดีมาก ดี พอใช้

Project Title Extraction of dehydrol LS7 by mesoporous silica
Student Name Miss Koraya Akaraprasertkit Student ID 5733053823
Advisor Name Assistant Professor Amarawan Intasiri, Ph.D.
Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2017

Abstract

This project aims at studying the adsorption of fatty alcohol ethoxylates onto mesoporous silica. The material was prepared using tetraethoxylane (TEOS) as a precursor and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as a template. The as-synthesized silica was then calcined at high temperature to remove all of the organic matters in silica. The surfactant adsorption properties of the mesoporous silica were investigated using batch method by varying the initial concentration of surfactant solution. The adsorption isotherm was then determined. The results showed better fit to the Langmuir isotherm. The maximum adsorption capacity of silica was 769.23 mg/g and the adsorption equilibrium constant was 5.62×10^{-4} L/mg. This research suggests a promising application of mesoporous silica in nonionic surfactant sorption.

Keywords: silica, nonionic surfactant, alcohol ethoxylate, solid phase extraction

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อมรवारณ อินทศิริ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ที่กรุณาให้ความช่วยเหลือแก่ผู้วิจัยเป็นอย่างดีตลอดการวิจัย รวมทั้งให้ความรู้ ความเอาใจใส่ คำแนะนำและ คำปรึกษาตลอดจนให้แง่คิดที่ตีต่างๆ ในการทำวิจัยรวมถึงการเขียนรายงานฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อรุณศิริ ชิตางกูร และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วรพรรณ พันธุ์มนาวิน ที่ให้ความสนใจและเป็นเกียรติอย่างยิ่งในการมาเป็นกรรมการสอบในครั้งนี้ อีกทั้งยังเสียสละเวลาอันมีค่าในการ ตรวจทาน แก้ไขและให้คำแนะนำที่เป็นประโยชน์สำหรับการปรับปรุงรายงานฉบับนี้

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ TA และอาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่เอื้อเฟื้อเครื่องมือสำหรับใช้ในการศึกษาในงานวิจัยนี้

เหนือสิ่งอื่นใดกราบขอบพระคุณบิดา มารดาของผู้วิจัย ขอขอบคุณรุ่นพี่ และเพื่อนภาควิชาเคมี ที่คอยให้ความช่วยเหลือและเป็นกำลังใจที่ดีเสมอมา ทำให้ผู้วิจัยผ่านพ้นอุปสรรคต่างๆ มาได้ด้วยดีจนเสร็จสิ้นการวิจัย

โครงการนี้ได้รับเงินสนับสนุนจากโครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมสร้างประสบการณ์ของ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ประจำปีการศึกษา 2560 ซึ่งช่วยให้โครงการนี้ดำเนินไปได้ด้วยดี ผู้วิจัยขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

สารบัญ

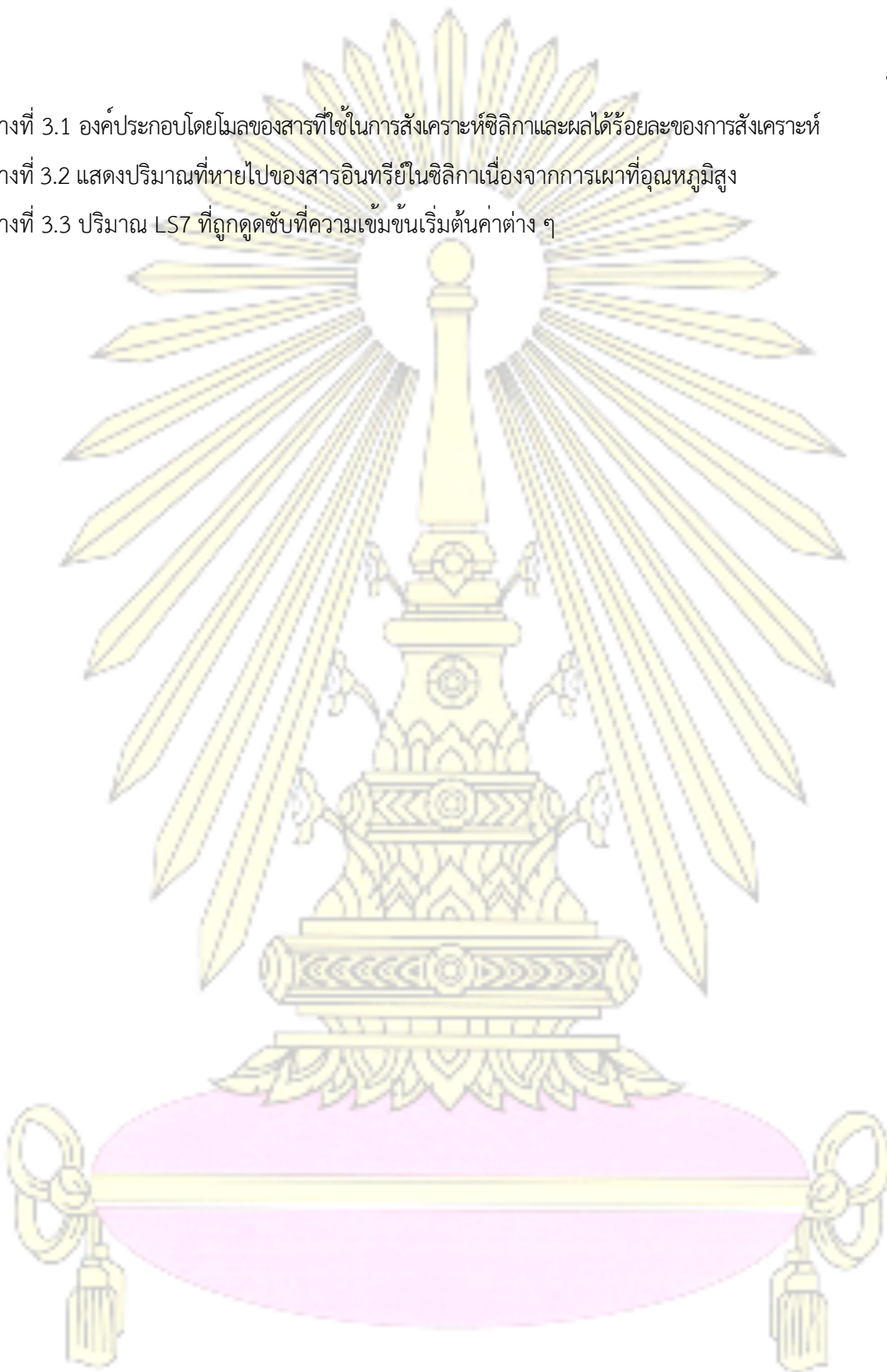
	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ฌ
สัญลักษณ์และคำย่อ	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ	2
1.3 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	2
1.3.1 สารลดแรงตึงผิว	2
1.3.1.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับสารลดแรงตึงผิว	2
1.3.1.2 Dehydol LS7 TH	5
1.3.2 ซิลิกา	6
1.3.2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับซิลิกา	6
1.3.2.2 การสังเคราะห์ซิลิกา	7
1.3.2.3 เทคนิคที่ใช้ในการพิสูจน์เอกลักษณ์ของซิลิกา	8
1.3.3 การสกัดด้วยเฟสของแข็ง (solid phase extraction, SPE)	9
1.3.3.1 การสกัดด้วยเฟสของแข็งเชิงปริมาณวิเคราะห์	10
1.3.3.2 ไอโซเทอร์มการดูดซับ (adsorption isotherm)	11
1.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	14
บทที่ 2 การทดลอง	18
2.1 อุปกรณ์และสารเคมี	18
2.1.1 สารเคมี	18
2.2 ขั้นตอนการทดลอง	18

2.2.1 การเตรียมเมโซพอร์สซิลิกาที่ใช้ในการดูดซับสารลดแรงตึงผิว	18
2.2.1.1 การสังเคราะห์เมโซพอร์สซิลิกา	18
2.2.1.2 การกำจัดสารอินทรีย์ออกจากซิลิกาด้วยวิธีการเผาที่อุณหภูมิสูง (calcination)	19
2.2.1.3 การศึกษาสมบัติทางกายภาพของซิลิกา	19
2.2.2 การศึกษาสมบัติด้านการดูดซับสารลดแรงตึงผิวของซิลิกา	19
บทที่ 3 ผลการทดลองและการอภิปรายผล	
3.1 เมโซพอร์สซิลิกา	20
3.1.1 การสังเคราะห์เมโซพอร์สซิลิกา	20
3.1.2 การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของเมโซพอร์สซิลิกา	21
3.2 ความสามารถในการดูดซับสารลดแรงตึงผิวของเมโซพอร์สซิลิกา	22
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	26
เอกสารอ้างอิง	27
ภาคผนวก	30
ประวัติผู้วิจัย	31



สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3.1 องค์ประกอบโดยโมลของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ซิลิกาและผลได้ร้อยละของการสังเคราะห์	20
ตารางที่ 3.2 แสดงปริมาณที่หายไปของสารอินทรีย์ในซิลิกาเนื่องจากการเผาที่อุณหภูมิสูง	21
ตารางที่ 3.3 ปริมาณ LS7 ที่ถูกดูดซับที่ความเข้มข้นเริ่มต้นค่าต่าง ๆ	22



สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 1.1 ลักษณะของสารลดแรงตึงผิว	2
รูปที่ 1.2 การเรียงตัวของส่วนที่ชอบน้ำ และส่วนที่ไม่ชอบน้ำของสารลดแรงตึงผิว	3
รูปที่ 1.3 ลักษณะการเกิดเป็นโครงสร้างไมเซลล์ของสารลดแรงตึงผิว	4
รูปที่ 1.4 กราฟลำดับการเกิดไมเซลล์ของสารลดแรงตึงผิว	5
รูปที่ 1.5 โครงสร้างโมเลกุลของ Dehydrol LS7	5
รูปที่ 1.6 ลักษณะโครงสร้างของซิลิกา	7
รูปที่ 1.7 IR สเปกตรัมของ fused silica (Bock, 1970)	9
รูปที่ 1.8 ไอโซเทอร์มการดูดซับแบบแลงเมียร์	11
รูปที่ 1.9 แบบจำลองการดูดซับของแลงเมียร์ในรูปแบบกราฟเส้นตรง	12
รูปที่ 1.10 แบบจำลองการดูดซับของฟรอยนด์ลิชในรูปแบบกราฟเส้นตรง	13
รูปที่ 1.11 ลักษณะของสารลดแรงตึงผิวเป็นไมเซลล์ที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของอนุภาคซิลิกา	15
รูปที่ 1.12 ลักษณะความแตกต่างของพฤติกรรมการดูดซับสารลดแรงตึงผิวบนอนุภาคซิลิกาที่มีขนาดที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 11 nm (S11) และ 15 nm (S15)	15
รูปที่ 1.13 ลักษณะของสารลดแรงตึงผิวที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของซิลิกาในสารละลายสารลดแรงตึงผิวที่มีความเข้มข้นค่าต่างๆ (I) ณ ความเข้มข้นต่ำมาก ๆ แรงดูดซับเกิดจากพันธะไฮโดรเจน (II) ณ ความเข้มข้น 1/3 ของ CMC (III) ณ ความเข้มข้นประมาณ CMC (IV) ณ ความเข้มข้นมากกว่า CMC (V) ณ ความเข้มข้นหลังจากเข้าสู่สมดุล สารลดแรงตึงผิวมีลักษณะเป็น bilayer	16
รูปที่ 2.1 รูปแบบการเพิ่มอุณหภูมิของการเผาซิลิกาในเตาเผา	19
รูปที่ 3.1 IR สเปกตรัมของ (a) เมโซพอร์สซิลิกาที่ได้จากการสังเคราะห์ (As-synthesized silica) และ (b) เมโซพอร์สซิลิกาผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcined silica)	21
รูปที่ 3.2 ปริมาณ LS7 ที่ถูกดูดซับโดยเมโซพอร์สซิลิกา เมื่อใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นต่าง ๆ	23
รูปที่ 3.3 ไอโซเทอร์มการดูดซับสารลดแรงตึงผิว LS7 บนเมโซพอร์สซิลิกาและการทำ non-linear regression ของผลการทดลองโดยแบบจำลองของแลงเมียร์ และฟรอยนด์ลิช	24
รูปที่ 3.4 ไอโซเทอร์มการดูดซับสารลดแรงตึงผิว DEHYDOL LS7 บนเมโซพอร์สซิลิกาตามความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงของ (a) แบบจำลองของแลงเมียร์ และ (b) แบบจำลองฟรอยนด์ลิช	25

สัญลักษณ์และคำย่อ

CTAB	cetyltrimethyl ammonium bromide
EtOH	ethanol
FTIR	fourier transform infrared spectroscopy
LS7	dehydrol LS7 TH เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ
MeOH	methanol
SDS	sodium dodecylsulfate
TEOS	tetraethoxysilane



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

เรารู้จักสารลดแรงตึงผิวเป็นอย่างดีในรูปของผลิตภัณฑ์ทำความสะอาดร่างกายและภาชนะบรรจุภัณฑ์ นอกจากนั้นสารลดแรงตึงผิวยังเป็นส่วนประกอบในผลิตภัณฑ์ต่างๆ ในชีวิตประจำวัน เช่น เครื่องสำอาง น้ำยาปรับผ้านุ่ม แม้แต่ในโรงอุตสาหกรรมก็ยังใช้สารลดแรงตึงผิวในกระบวนการต่างๆ ตั้งแต่กระบวนการผลิตไปจนถึงกระบวนการบำบัดน้ำเสีย จากการสำรวจพบว่าสารลดแรงตึงผิวถูกใช้โดยประมาณ 7.2 ล้านตันต่อปี และมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ตามจำนวนของอุตสาหกรรมที่เพิ่มมากขึ้น สารลดแรงตึงผิวถูกปล่อยลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติต่างๆ จากการปล่อยน้ำเสียของโรงงานอุตสาหกรรม และจากคร้วเรือใน ในปี 2006 พบว่าในแหล่งน้ำมีความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวสูงถึง 32 mg/L สารลดแรงตึงผิวเหล่านี้ส่งผลต่อการทำงานของโปรตีนที่เกี่ยวข้องกับการขนส่งโมเลกุลขนาดเล็กในเซลล์ ในโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวนั้นประกอบไปด้วยส่วนที่ละลายในน้ำและส่วนที่ละลายในไขมัน ซึ่งส่วนที่ละลายในไขมันนั้นจะซึมผ่านเข้าไปในเยื่อของปลา ทำให้ความสามารถในการควบคุมปริมาณเกลือเสียไป ซึ่งนั่นอาจเป็นผลทำให้เซลล์ของสิ่งมีชีวิตในแหล่งน้ำตายได้ นอกจากนี้ สารลดแรงตึงผิวแต่ละชนิดย่อยสลายทางชีวภาพได้แตกต่างกัน บางชนิดสลายตัวได้ยาก และเกิดการสะสมและตกค้างในแหล่งน้ำ ทำให้สมดุลในสภาวะแวดล้อมทางน้ำลดลง และอาจก่อให้เกิดอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตในแหล่งน้ำได้ [1] หรือสารลดแรงตึงผิวนั้นมีสารที่เป็นสารอันตราย ซึ่งเกิดจากกระบวนการผลิต เช่น nonyl phenol alcohol ethoxylate (NPEO) ซึ่งเป็นสารก่อมะเร็ง ดังนั้น จึงนิยมนำ alcohol ethoxylate (AE) ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุมาใช้แทนเป็นจำนวนมากในปัจจุบัน ด้วยเหตุผลนี้จึงจำเป็นต้องมีการกำจัด หรือกระตุ้นการสลายตัวของสารลดแรงตึงผิว [2-4]

เทคนิคหนึ่งที่น่าสนใจสำหรับนำมาใช้ในการกำจัดสารลดแรงตึงผิวที่เจือปนอยู่ในน้ำ ได้แก่ เทคนิคการดูดซับด้วยสารดูดซับหรือการสกัดด้วยเฟสของแข็ง เนื่องจากเป็นวิธีที่มีราคาถูก สามารถใช้ร่วมกับเครื่องมือวิเคราะห์อื่น ๆ ไม่ต้องใช้อุปกรณ์จำเพาะ สามารถใส่ลงไปในสารละลายได้โดยตรง มักนำมาใช้ในการแยกสารเป้าหมายออกจากสารละลาย หรือทำให้สารที่ต้องการวิเคราะห์มีความบริสุทธิ์มากยิ่งขึ้น ไม่ต้องใช้สารเร่งปฏิกิริยา ที่อาจเป็นอีกสาเหตุหนึ่งในการเพิ่มมลพิษแก่สิ่งแวดล้อม สารดูดซับบางชนิดสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้หลายครั้ง โดยหนึ่งในสารดูดซับที่เป็นที่นิยม ได้แก่ ซิลิกา เพราะเป็นวัสดุที่มีความเสถียรสูงทนต่อแรงกระทำทางกายภาพและทางเคมี ไม่บวมน้ำ ไม่เป็นพิษ จึงสามารถใช้กับสารที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายได้ดี อีกทั้งยังเกิดกลไกการดูดซับได้หลายแบบ และสามารถประยุกต์หรือควบคุมโครงสร้างให้เป็นไปในทางที่เหมาะสมได้ [5-6]

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษาวิธีการกำจัดสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุโดยใช้เทคนิคการดูดซับสารลดแรงตึงผิวด้วยเมโซพอร์ซิลิกา เนื่องจากเมโซพอร์ซิลิกามีการจัดเรียงโครงสร้างที่เป็นระเบียบ มีขนาดรูพรุนสม่ำเสมอ และมีพื้นที่ผิวสูง จึงน่าจะเป็นสารดูดซับสำหรับการดูดซับสารลดแรงตึงผิวได้ดี

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

เพื่อศึกษาความสามารถและภาวะที่เหมาะสมในการสกัดสารลดแรงตึงผิวด้วยซิลิกา

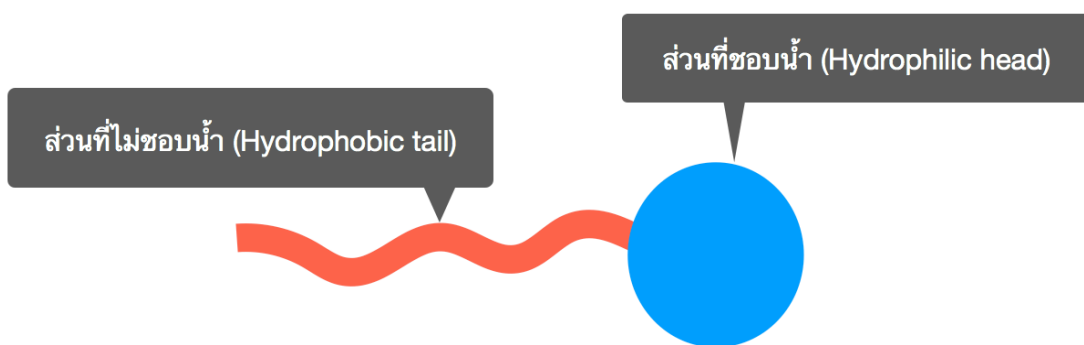
1.3 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

1.3.1 สารลดแรงตึงผิว

1.3.1.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับสารลดแรงตึงผิว

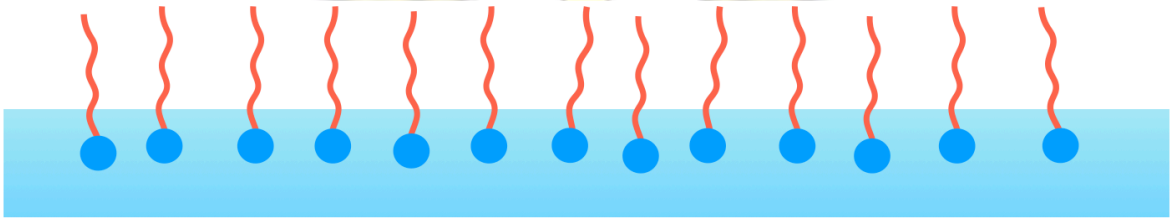
สารลดแรงตึงผิวมีบทบาทสำคัญในการดำรงชีวิตของมนุษย์ ในแต่ละวันมนุษย์ใช้สารลดแรงตึงผิวแทบในทุกกิจกรรม เช่น การทำความสะอาดร่างกายและของใช้ การใช้เครื่องสำอาง กระบวนการผลิตทางอุตสาหกรรม เป็นต้น นอกจากนี้สารลดแรงตึงผิวยังมีบทบาทที่สำคัญในการแก้ปัญหาสิ่งแวดล้อม เช่น ในกระบวนการบำบัดน้ำเสีย ในการกำจัดคราบน้ำมันและสิ่งสกปรก ในการกำจัดสารแขวนลอยหรือคอลลอยด์ในน้ำ การเลือกประเภทของสารลดแรงตึงผิว ปริมาณหรือความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว รวมถึงสภาวะอื่น ๆ ให้เหมาะสมกับวัตถุประสงค์ของการใช้งานต่าง ๆ เป็นสิ่งสำคัญอย่างยิ่ง

สารลดแรงตึงผิวส่วนใหญ่เป็นสารประกอบอินทรีย์ซึ่งประกอบด้วย 2 ส่วน คือส่วนที่ชอบน้ำ (hydrophilic group) และส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic group) [7] ดังแสดงในรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 ลักษณะของสารลดแรงตึงผิว (ดัดแปลงมาจาก <http://www.dataphysics.de>) [8]

ส่วนที่ไม่ชอบน้ำมักจะเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนคือมีธาตุคาร์บอนและไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบหลัก ส่วนใหญ่จะมาจากไขมันและน้ำมันตามธรรมชาติ รวมทั้งผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมและพอลิเมอร์สังเคราะห์ ลักษณะที่สำคัญของสารลดแรงตึงผิวคือเมื่อใส่สารลดแรงตึงผิวเพียงเล็กน้อยลงในน้ำ สารลดแรงตึงผิวจะลดแรงตึงผิวของน้ำเพื่อให้เกิดกระบวนการต่างๆ ง่ายขึ้น เช่น การเกิดฟอง การทำให้เปียก และกระบวนการทำความสะอาด เป็นต้น ส่วนที่ไม่ชอบน้ำจะพยายามหนีน้ำโดยไปเกาะกับพื้นผิวที่ว่าง เช่น อากาศส่วนที่ขอบน้ำจะยังคงอยู่ในน้ำ ดังแสดงในรูปที่ 1.2



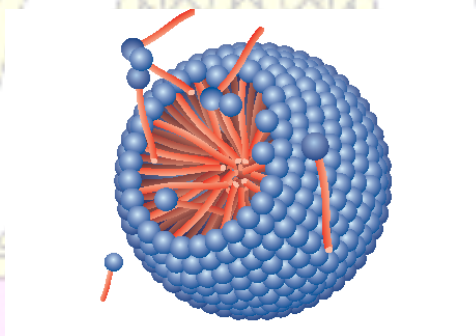
รูปที่ 1.2 การเรียงตัวของส่วนที่ชอบน้ำ และส่วนที่ไม่ชอบน้ำของสารลดแรงตึงผิว
(ดัดแปลงมาจาก <http://www.dataphysics.de>) [8]

เราสามารถแบ่งประเภทของสารลดแรงตึงผิวตามลักษณะหรือประจุของส่วนที่ชอบน้ำออกเป็น 4 ประเภท ได้แก่

1. สารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบวก (cationic surfactant) เป็นสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุไฟฟ้าบวกส่วนที่ชอบน้ำส่วนมากมักเป็นสารจำพวก quaternary ammonium สารลดแรงตึงผิวประเภทนี้ไม่สามารถทำงานได้ในภาวะแวดล้อมที่เป็นเบสสูง (pH 10 -11) เนื่องจากเกลือแอมโมเนียมจะมีการสูญเสียประจุบวก ทำให้เกิดการตกตะกอนได้ สารลดแรงตึงผิวประเภท cationic จะทำให้เกิดการระคายเคืองมากกว่า สารลดแรงตึงผิวประเภท anionic สารลดแรงตึงผิวที่มีประจุลบสามารถผลิตจากสารตั้งต้นที่มาจากธรรมชาติ เช่น น้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ และนิยมนำมาใช้ในกระบวนการผลิตน้ำยาปรับผ้านุ่ม ครีมนวดผม และผลิตภัณฑ์เกี่ยวกับการจัดแต่งทรงผม เป็นต้น
2. สารลดแรงตึงผิวที่มีประจุลบ (anionic surfactant) เป็นสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุไฟฟ้าลบ ส่วนที่ชอบน้ำส่วนมากแสดงอยู่ในรูปคาร์บอกซิเลต ซัลเฟต ซัลโฟเนต หรือฟอสเฟต สารลดแรงตึงผิวประเภทนี้ใช้มากในอุตสาหกรรมประเภทผงซักฟอก ผลิตภัณฑ์ทำความสะอาด น้ำยาล้างแชม เป็นต้น โดยมีปริมาณการใช้มากถึง 49% ของสารลดแรงตึงผิวทั้งหมด เนื่องจากสามารถใช้จัดคราบสกปรกได้ดี ตัวอย่างเช่น sodium linear alkylbenzenesulfonate (LAS), sodium alkyl sulfate (AS) และ sodium sulfosuccinate เป็นต้น

3. สารลดแรงตึงผิวที่ไม่มีประจุ (nonionic surfactant) เป็นสารลดแรงตึงผิวที่ต่างจากสารลดแรงตึงผิวประเภท anionic และ cationic ตรงที่เป็นโมเลกุลที่ไม่มีประจุ โดยมีพวกพอลิอีเทอร์หรือพอลิไฮดรอกซี เป็นกลุ่มที่แสดงสมบัติคล้ายชนิดที่มีประจุ สารลดแรงตึงผิวชนิดนี้ไม่แตกตัวเมื่อละลายในน้ำ มีความเป็นกลางทางไฟฟ้า ตัวอย่างคือ แอลกอฮอล์ไขมันเอทอกซิเลต (fatty alcohol ethoxylates) และถูกนำมาใช้มากในการผลิตผงซักฟอก น้ำยาล้างขาม ผลิตภัณฑ์ทำความสะอาดพื้นผิว เป็นต้น
4. สารลดแรงตึงผิวที่มีทั้งประจุบวกและประจุลบ (zwitterionic surfactant) คือสารลดแรงตึงผิวที่ประจุไฟฟ้าบน ส่วนที่ชอบน้ำสามารถเป็นได้ทั้งประจุบวกและลบ โดยจะแสดงสมบัติประเภทใดขึ้นอยู่กับสภาพความเป็นกรด-เบสของภาวะแวดล้อม ถ้าภาวะแวดล้อมเป็นเบส ($\text{pH} > 7$) ประจุไฟฟ้าบนส่วนที่ชอบน้ำจะมีประจุลบ ถ้าภาวะแวดล้อมเป็นกรด ($\text{pH} < 7$) ประจุไฟฟ้าบนส่วนที่ชอบน้ำจะมีประจุบวกจึงเรียกว่าสารลดแรงตึงผิวชนิดสองประจุ (amphoteric surfactant) และในภาวะที่เป็นกลางจะไม่เกิดการให้ประจุไฟฟ้าบนส่วนที่ชอบน้ำ สารลดแรงตึงผิวประเภทนี้นิยมใช้ผสมร่วมกับสารลดแรงตึงผิวประจุลบ ในแชมพู น้ำยาล้างจาน และผลิตภัณฑ์ซักล้างที่ต้องการฟองมาก โดยพบว่ามีความอ่อนโยนต่อผิว ในปัจจุบันยังใช้น้อยกว่าสารลดแรงตึงผิวประเภทอื่น

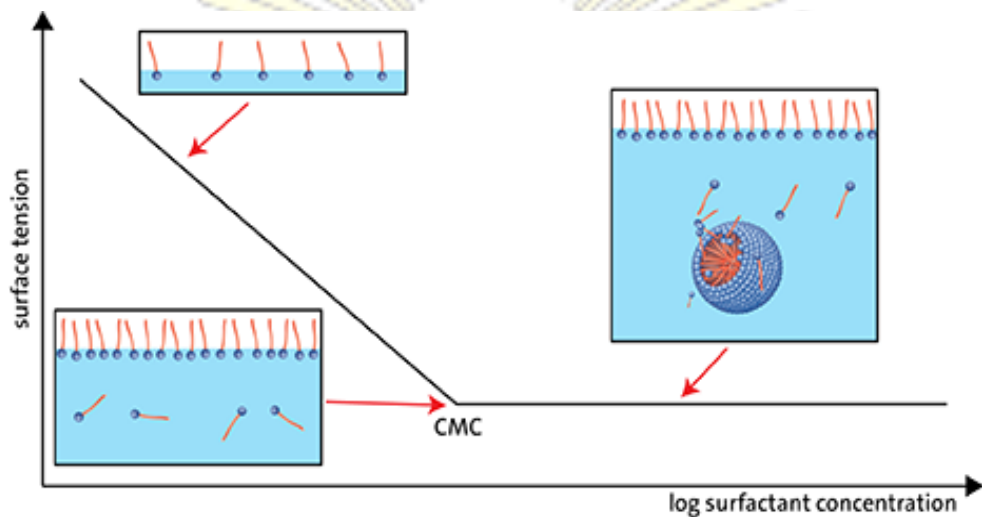
ค่าแรงตึงผิวของสารละลายจะลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวมีค่าสูงขึ้น โดยโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะหันส่วนที่ไม่ชอบน้ำเข้าหากันด้วยแรงจับกันของสารลดแรงตึงผิว (surfactant self-association) เกิดเป็นโครงสร้างที่เรียกว่า “ไมเซลล์ (micelle)” ซึ่งมีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 1.3 [7]



รูปที่ 1.3 ลักษณะการเกิดเป็นโครงสร้างไมเซลล์ของสารลดแรงตึงผิว

(ดัดแปลงมาจาก <http://www.dataphysics.de>) [8]

ความเข้มข้นที่ทำให้สารลดแรงตึงผิวเกิดเป็นไมเซลล์นั้นเป็นค่าเฉพาะของสารลดแรงตึงผิวแต่ละชนิดเรียกความเข้มข้นที่จุดนี้ว่า “critical micelle concentration (CMC)” และที่จุด CMC นี้ค่าแรงตึงผิวของสารละลายจะไม่ลดลงอีกแม้จะเพิ่มความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวขึ้นอีก แสดงดังรูป [8]



รูปที่ 1.4 กราฟลำดับการเกิดไมเซลล์ของสารลดแรงตึงผิว (ดัดแปลงมาจาก <http://www.dataphysics.de>) [8]

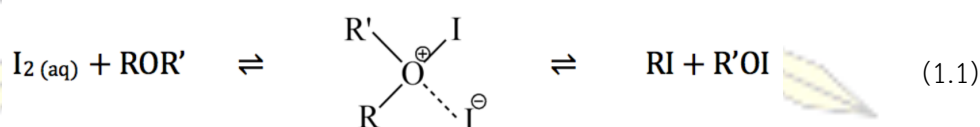
1.3.1.2 Dehydol LS7 TH

สารลดแรงตึงผิวที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือ Dehydol LS 7 TH หรือ Laureth-7 เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุในกลุ่ม alkyl alcohol ethoxylate โดยมีสูตรโครงสร้างประกอบด้วยหมู่แอลคิลที่มีจำนวนคาร์บอน 12-14 อะตอม และเอทอกซีเลต 7 โมล ($n=7$) ดังแสดงในรูปที่ 1.5 Dehydol LS7 TH มีความหนาแน่นเท่ากับ 0.949 g/cm^3 และค่า hydrophile-lipophile balance (HLB) เท่ากับ 11.7 ทำหน้าที่เป็นอิมัลซิไฟเออร์ชนิดน้ำมันในน้ำ (oil in water emulsifier) เป็นส่วนประกอบที่สำคัญในการผลิตภัณฑ์ทำความสะอาดในครัวเรือน เช่น ผลิตภัณฑ์ผงซักฟอก ผลิตภัณฑ์ทำความสะอาดสำหรับครัวเรือน และโรงงานอุตสาหกรรม [9]



รูปที่ 1.5 โครงสร้างโมเลกุลของ Dehydol LS7

วิธีการวิเคราะห์หาปริมาณสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ ทำได้โดยใช้วิธีไอโอดีน-ไอโอดेट์ ตามที่ศึกษาในงานวิจัยของ Baleux และคณะ [10] ด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible spectrophotometer) ซึ่งมีหลักการตามหลักของ Nowaczyk และคณะ [11] ดังนี้ สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอโอดีนที่เกิดจากไอโอดेट์ได้ ซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคยูวีสเปกโทรสโกปี (UV spectroscopy) โดยมีปฏิกิริยาหลักคือ charge-transfer complex (CTC) ซึ่งเกิดระหว่างสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุกับไอโอดีน มีการถ่ายเทประจุระหว่างสารทั้งสอง โดยอะตอมออกซิเจนของสารลดแรงตึงผิวจะทำหน้าที่เป็นผู้ให้อิเล็กตรอน (donor) และไอโอดีน ทำหน้าที่เป็นผู้รับอิเล็กตรอน (acceptor) แสดงดังสมการ 1.1



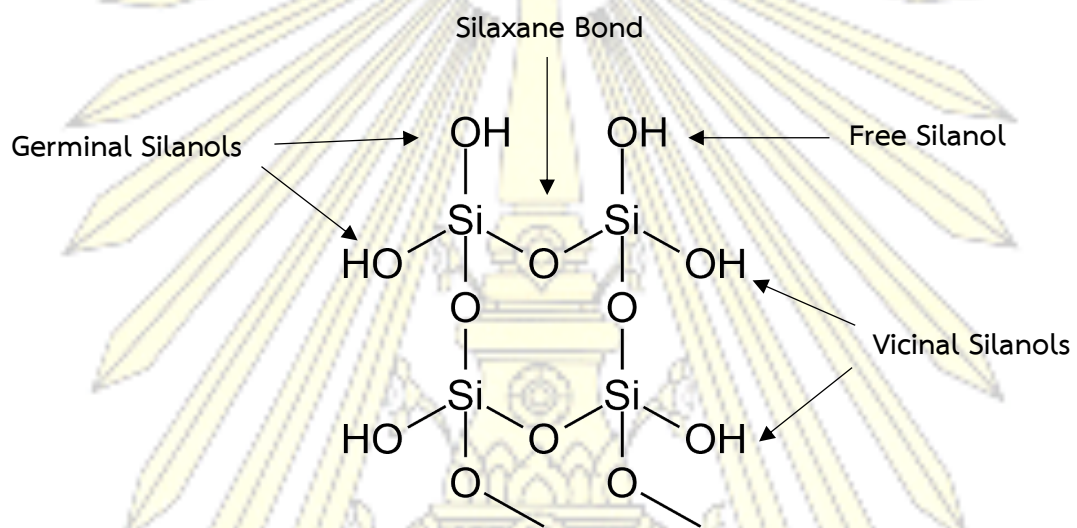
โดยมีวิธีการทดลองเป็นดังนี้ เติม 0.25 mL ของสารละลายรีเอเจนต์ KI_3 (โพแทสเซียมไอโอดेट์ 2% และไอโอดีน 1%) ลงใน 10 mL ของสารละลายสารลดแรงตึงผิวที่มีความเข้มข้นในช่วง 1-20 mg/L ตั้งทิ้งไว้ 5 นาทีที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) ที่ความยาวคลื่น 500 nm โดยใช้สารละลายรีเอเจนต์ KI_3 เป็นแบลนด์ (blank) และพบว่าค่าการดูดกลืนแสงเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว และจากการทดลองหาความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุของ Encarnación และคณะ [12] ซึ่งได้ทำการเปรียบเทียบระหว่างวิธีไอโอดีน-ไอโอดेट์ (Iodine-iodide colorimetric method) และวิธีของ Wickbold หรือเรียกว่า BiAS (Bismuth-Active Substances) พบว่าการวิเคราะห์ปริมาณสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุด้วยวิธีไอโอดีน-ไอโอดेट์นั้นให้ผลดีกว่าวิธีของ Wickbold สำหรับสารลดแรงตึงผิวที่ประกอบด้วยหมู่เอทิลีนออกไซด์ (ethylene oxide) ตั้งแต่ 5 โมเลกุลขึ้นไป ซึ่งวิธีนี้มีข้อดี คือใช้สารตัวอย่างน้อย ประหยัดเวลา ราคาไม่แพง และไม่จำเป็นต้องสกัดแยกสารลดแรงตึงผิวออกมาก่อน ในขณะที่วิธีของ Wickbold จำเป็นต้องแยกสารลดแรงตึงผิวออกมาก่อนนำไปวิเคราะห์

1.3.2 ซิลิกา

1.3.2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับซิลิกา

ซิลิกาเป็นสารดูดซับที่นิยมศึกษากันอย่างแพร่หลายเนื่องจากเป็นวัสดุที่มีความเสถียรสูงทนต่อแรงกระทำทางกายภาพและทางเคมี ไม่บวมน้ำ จึงสามารถใช้กับสารที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายได้ดี อีกทั้งยังเกิดกลไกการดูดซับได้หลากหลาย ส่วนประกอบหลักคือซิลิกอน (Si) และออกซิเจน (O) ที่จัดเรียงตัวแบบ tetrahedral จนเกิดเป็นโครงร่างตาข่ายที่แข็งแรงและมีลักษณะทางกายภาพ

เป็นของแข็งที่มีรูพรุน (pore) มีสูตรทั่วไปคือ $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ โดยผิวจะประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชัน 2 หมู่ ได้แก่ พันธะซิลอกเซน (siloxane bond, Si-O-Si) และหมู่ซิลานอล (silanol group, Si-OH) ทำให้พื้นผิวของซิลิกามีความเป็นขั้วสูง ซึ่งลักษณะสมบัตินี้จะสูงขึ้นตามจำนวนของหมู่ซิลานอลที่มีสมบัติเป็นกรดอ่อนๆ ทำให้ไวต่อการเกิดปฏิกิริยา จึงได้นำเอาสมบัตินี้มาใช้ในการแยกสาร โดยหมู่ซิลานอลนี้ สามารถแบ่งออกเป็นได้ 3 แบบ ได้แก่ free silanol คือหมู่ไฮดรอกซิลที่แยกตัวอยู่เดี่ยว ๆ บนพื้นผิวของซิลิกา geminal silanol คือหมู่ไฮดรอกซิลสองหมู่ที่ต่ออยู่บนซิลิกอนอะตอมเดียวกัน และ vicinal silanol คือ หมู่ไฮดรอกซิล-ซิลสองหมู่ที่ต่ออยู่บนซิลิกอนที่เชื่อมต่อกัน ดังแสดงในรูปที่ 1.6 [13-14]



รูปที่ 1.6 ลักษณะโครงสร้างของซิลิกา

ซิลิกาสามารถแบ่งตามขนาดของรูพรุน (pore size) ซึ่งเป็นการแบ่งตาม IUPAC [15] ได้ดังนี้

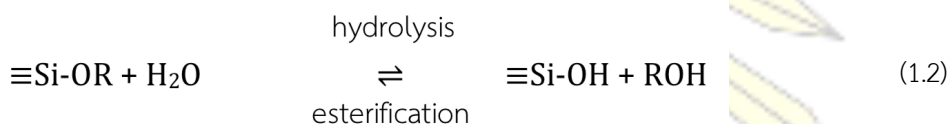
- 1.1 microporous silica คือ ซิลิกาที่มีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนน้อยกว่า 2 nm
- 1.2 mesoporous silica คือ ซิลิกาที่มีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนอยู่ในช่วง 2-50 nm
- 1.3 macroporous silica คือ ซิลิกาที่มีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนมากกว่า 50 nm

1.3.2.2 การสังเคราะห์ซิลิกา

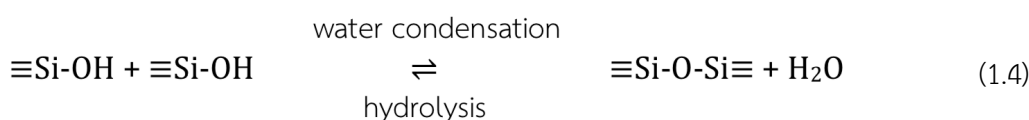
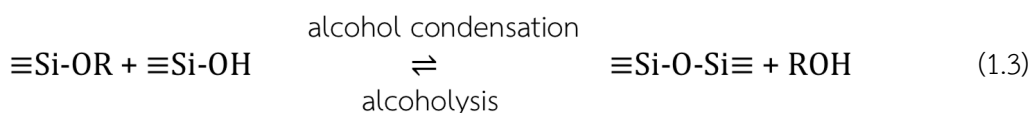
วิธีสังเคราะห์ซิลิกาที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือ วิธีโซล-เจล (sol-gel method) ซึ่งเป็นวิธีที่เกิดปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรง สามารถสังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิแวดล้อม และความดันบรรยากาศปกติ และควบคุมปัจจัยต่าง ๆ เพื่อให้ได้ซิลิกาในรูปแบบที่ต้องการได้ง่าย เป็นกระบวนการที่ทำให้เกิด

โครงสร้างของออกไซด์ผ่านปฏิกิริยาควบแน่นของสารตั้งต้นในระบบของเหลว (polycondensation reaction) โดย “โซล” (sol) คือ อนุภาคคอลลอยด์หรือพอลิเมอร์ที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 0.1-1 ไมครอน ซึ่งกระจายตัวอย่างเสถียรในตัวทำละลาย และ “เจล” (gel) คือองค์ประกอบที่มีโครงสร้างเป็นโครงร่างแบบต่อเนื่องสามมิติ การสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้มักใช้ซิลิกอนแอลคอกไซด์เป็นสารตั้งต้น เช่น เทตระเมทอกซีไซเลน (tetramethoxysilane, TMOS) หรือเทตระเอทอกซีไซเลน (tetraethoxysilane, TEOS) โดยใช้แอลกอฮอล์อย่างเมทานอล หรือเอทานอลเป็นตัวทำละลาย และใช้กรดหรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านกลไกปฏิกิริยาที่สำคัญ 2 ปฏิกิริยา [16-19] ดังนี้

1. ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis reaction) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างน้ำกับซิลิกอนแอลคอกไซด์เพื่อให้ได้หมู่ซิลานอลและได้แอลกอฮอล์เป็นผลิตภัณฑ์ร่วม



2. ปฏิกิริยาควบแน่น (condensation reaction) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเนื่องกันที่จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส โดยหมู่ซิลานอลจะทำปฏิกิริยากับซิลิกอนแอลคอกไซด์หรือทำปฏิกิริยากันเอง เกิดเป็นพันธะซิลอกเซนต่อกันเป็นโครงร่างตาข่าย



1.3.2.3 เทคนิคที่ใช้ในการพิสูจน์เอกลักษณ์ของซิลิกา

อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR Spectroscopy) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของสาร โดยพิจารณาจากพลังงานที่สารดูดกลืน (absorption) หรือปลดปล่อยออกมา (transmission) เพื่อใช้ในการสั้นของพันธะของโมเลกุลในรูปแบบต่างๆ เมื่อสารดูดกลืนรังสีอินฟราเรดในช่วงพลังงาน 2-10 กิโลแคลอรี/โมล พลังงานของแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงนี้ทำให้เกิดการสั้นแบบยืด (stretching) และแบบงอ (bending) ของพันธะในโมเลกุลของสาร การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดเป็นกระบวนการควันไทส์ (quantized) กล่าวคือ การที่สารดูดกลืนรังสีอินฟราเรดนั้น ความถี่ของรังสีที่ถูก

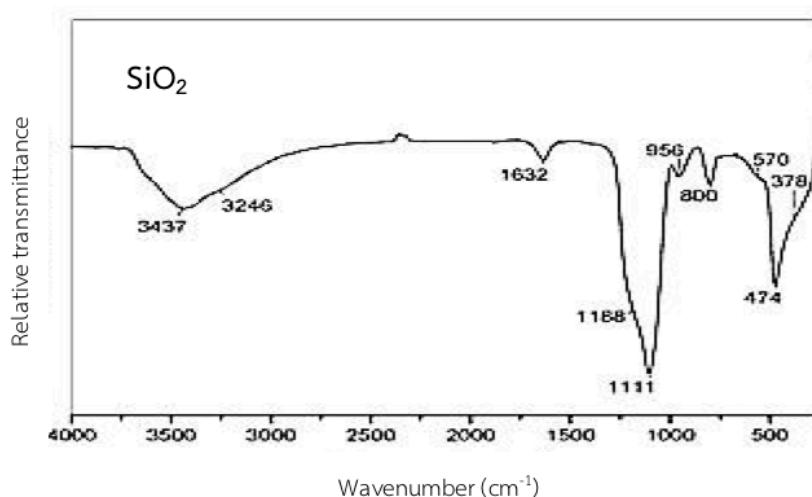
ดูคลื่นจะต้องตรงกับความถี่ของการสั่นของพันธะเท่านั้น โดยสมการที่ใช้ในการคำนวณหาพลังงานและเลขคลื่น (wavenumber) [18] ได้แก่

$$E = h\bar{\nu} = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.5)$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (1.6)$$

เมื่อ $\bar{\nu}$ คือ wavenumber (cm^{-1})
 λ คือ ความยาวคลื่น (nm)

สำหรับหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญที่พบในซิลิกา ได้แก่ หมู่ซิลานอล (Si-OH) ซึ่งพิกซ์ที่ความยาวคลื่น 3,437 และ 3,246 cm^{-1} และหมู่ไซลอกเซน (Si-O-Si) ซึ่งขึ้นแถบแบนที่ 1,188, 1,111, 956, 800, 474 และ 378 cm^{-1} ดังแสดงในรูปที่ 1.7



รูปที่ 1.7 IR สเปกตรัมของ fused silica (Bock, 1970)

1.3.3 การสกัดด้วยเฟสของแข็ง (solid phase extraction, SPE)

เทคนิคการสกัดเฟสของแข็งเป็นเทคนิคที่ใช้สารซึ่งเป็นของแข็งที่มีรูพรุน ทำหน้าที่เป็นตัวดูดซับเพื่อดูดซับสารเป้าหมาย ซึ่งมักจะเป็นตัวถูกละลายหรือแขวนลอยอยู่ในเฟสของเหลว (liquid phase) ไว้บนพื้นผิวของเฟสของแข็ง (solid phase) ตามด้วยการชะตัวถูกละลายออกจากเฟสของแข็งด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสม จึงสามารถแยกสารเป้าหมายออกจากสารละลาย ทำให้สารที่ต้องการวิเคราะห์มีความบริสุทธิ์มากยิ่งขึ้นทั้งด้านสารเป้าหมายหรือด้านสารละลายก็ได้ ข้อดีของเทคนิคนี้คือ ใช้ตัวทำละลายในปริมาณน้อยจึงสามารถวิเคราะห์แม้จะมีสารปริมาณน้อย อีกทั้งยังลดการเกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและช่วยลดต้นทุนในการกำจัดของเสีย [13]

1.3.3.1 การสกัดด้วยเฟสของแข็งเชิงปริมาณวิเคราะห์

สมดุลของการดูดซับเป็นสมบัติเฉพาะของสารดูดซับและสารที่ถูกดูดซับแต่ละชนิด ซึ่งวิธีการทดลองเพื่อศึกษาสมดุลของการดูดซับด้วยเฟสของแข็ง ทำได้ 2 วิธีคือ แบบคอลัมน์ (column method) ที่ทำงานแบบต่อเนื่องและแบบแบทช์ (batch method) ที่ทำงานแบบไม่ต่อเนื่อง โดยงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสมดุลของการดูดซับด้วยวิธีแบบแบทช์ เนื่องจากเป็นวิธีการที่ง่ายต่อการทดลองในห้องปฏิบัติการ

หลักการของวิธีการดูดซับแบบแบทช์ คือ ผสมตัวดูดซับที่ทราบน้ำหนักแน่นอน ซึ่งเป็นเฟสของแข็ง ลงในสารที่ถูกดูดซับ (สารที่ต้องการวิเคราะห์) ซึ่งอยู่ในเฟสของเหลว แล้วนำไปเขย่าจนกระทั่งการดูดซับเข้าสู่สมดุล ความเข้มข้นของสารบนผิวของสารดูดซับและความเข้มข้นของสารที่อยู่ในของเหลวมีค่าคงที่ ทำให้อัตราส่วนของการกระจายตัวของสารที่ต้องการวิเคราะห์ระหว่างเฟส 2 เฟสที่คงที่เรียกอัตราส่วนนี้ว่า “สัมประสิทธิ์การกระจาย (distribution coefficient, D)” ซึ่งบ่งบอกถึงประสิทธิภาพในการสกัด และทำให้ทราบปริมาณสารที่ถูกดูดซับต่อมวลของตัวดูดซับได้ ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการ 2 สมการ ดังนี้

$$q_e = (C_i - C_e) \times \frac{L}{W} \quad (1.7)$$

$$D = \frac{q_e}{C_e} \quad (1.8)$$

$$\% \text{การดูดซับ} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (1.9)$$

- q_e คือ ปริมาณสารที่ถูกดูดซับบนสารดูดซับต่อมวลของสารดูดซับ (mg/g) หรือเรียกว่า ความสามารถในการดูดซับ (adsorption capacity)
- C_i คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารที่ถูกดูดซับ (mg/L หรือ ppm)
- C_e คือ ความเข้มข้นของสารในของเหลว ณ ภาวะสมดุลการดูดซับ (mg/L)
- L คือ ปริมาตรเริ่มต้นของสารละลายของสารที่ถูกดูดซับ (L)
- W คือ มวลของสารดูดซับที่ใส่ (g)
- D คือ สัมประสิทธิ์การกระจาย (Distribution coefficient)

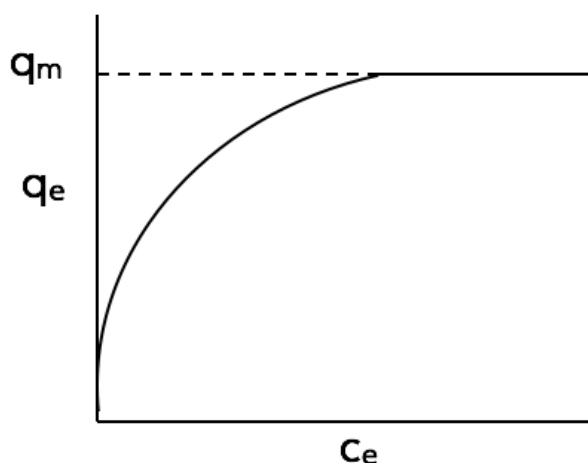
1.3.3.2 ไอโซเทอร์มการดูดซับ (adsorption isotherm)

ไอโซเทอร์มการดูดซับ เป็นการพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารที่ถูกดูดซับบนตัวดูดซับต่อมวลของสารดูดซับ (q_e) และความเข้มข้นของสารในของเหลว ณ ภาวะสมดุลการดูดซับ (C_e) ที่อุณหภูมิคงที่ โดยแบบจำลองไอโซเทอร์มในระบบของเหลว/ของแข็ง ที่นิยมใช้ศึกษาสมดุลการดูดซับ ได้แก่ แบบจำลองของแลงเมียร์ (Langmuir isotherm) และแบบจำลองของฟรอยนดลิช (Freundlich isotherm) [20-22]

1. แบบจำลองของแลงเมียร์ (Langmuir isotherm)

แลงเมียร์ (Irving Langmuir) ได้เสนอแนวคิดของไอโซเทอร์มการดูดซับอย่างง่ายโดยมีสมมติฐานคือ

- โมเลกุลที่ถูกดูดซับมีจำนวนที่แน่นอนและมีตำแหน่งของการดูดซับที่แน่นอน
 - การดูดซับเกิดขึ้นแบบชั้นเดียว (monolayer adsorption)
 - ในแต่ละหมู่ว่องไว (active site) บนพื้นผิวของตัวดูดซับจะดูดซับสารได้เพียงหนึ่งโมเลกุลเท่านั้น ในแต่ละตำแหน่งของหมู่ว่องไว ค่าความร้อนของการดูดซับเท่ากันและคงที่พลังงานของการดูดซับจะอยู่ในระดับใกล้เคียงกันทุก ๆ พื้นผิวของสารดูดซับ
 - โมเลกุลของสารที่จะถูกดูดซับไม่สามารถย้ายข้ามผิว หรือเกิดปฏิกิริยากับโมเลกุลข้างเคียงได้
- แบบจำลองสมดุลการดูดซับของแลงเมียร์ แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารที่ถูกดูดซับบนสารดูดซับต่อมวลของสารดูดซับ (q_e หน่วยเป็น mg/g) และความเข้มข้นของสารในของเหลว ณ ภาวะสมดุลการดูดซับ (C_e หน่วยเป็น mg/L) ดังแสดงในรูปที่ 1.8



รูปที่ 1.8 ไอโซเทอร์มการดูดซับแบบแลงเมียร์ (ดัดแปลงมาจาก <http://www.chemistrylearning.com>) [22]

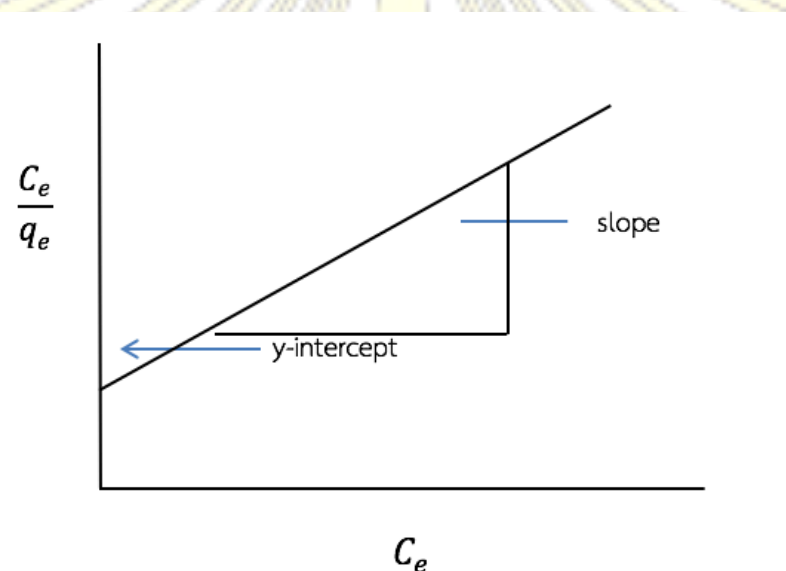
สมการเชิงเส้นของแลงเมียร์ แสดงดังสมการที่ (1.11)

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (1.10)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} (C_e) + \frac{1}{b \cdot q_m} \quad (1.11)$$

b คือ ค่าคงที่สมดุลการดูดซับของแลงเมียร์ (L/mg)

q_m คือ ปริมาณสูงสุดของสารที่ถูกดูดซับบนสารดูดซับ หรือความจุสูงสุดของสารดูดซับ ในการดูดซับสารนั้น ๆ (mg/g)



รูปที่ 1.9 แบบจำลองการดูดซับของแลงเมียร์ในรูปแบบกราฟเส้นตรง

$$q_m = \frac{1}{\text{slope}} \quad (1.12)$$

$$b = \frac{1}{q_m \cdot \text{y-intercept}} \quad (1.13)$$

2. แบบจำลองของฟรอยนดัลลิช (Freundlich isotherm)

แบบจำลองสมดุลการดูดซับของฟรอยนดัลลิช เป็นไอโซเทอร์มที่พัฒนาจากแลงเมียร์ ใช้อธิบาย สมดุลการดูดซับที่หลากหลาย โดยเฉพาะของสารดูดซับที่มีหมู่ฟังก์ชันต่างชนิดกัน หรือมีหมู่ฟังก์ชัน ที่ดูดซับสารด้วยแรงกระทำที่ต่างกัน (heterogenous surface) นอกจากนี้ การดูดซับของสารอาจ

เกิดขึ้นแบบหลายชั้น (multilayer adsorption) หรือแบบชั้นเดียวก็ได้ มีสมมติฐานว่าปริมาณสารที่ถูกดูดซับบนสารดูดซับจะเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ เมื่อความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับเพิ่มขึ้น โดยความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสารที่ถูกดูดซับบนสารดูดซับ (q_e หน่วยเป็น mg/g) กับความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับในของเหลว ณ ภาวะสมดุลการดูดซับ (C_e) เป็นความสัมพันธ์แบบเอกซ์โพเนนเชียล (exponential relationship) ดังสมการ 1.15

สมการที่ได้จากการสังเกตและทดลองการดูดซับโดยอาศัยสมมติฐานของแบบจำลองฟรอนด์ลิช

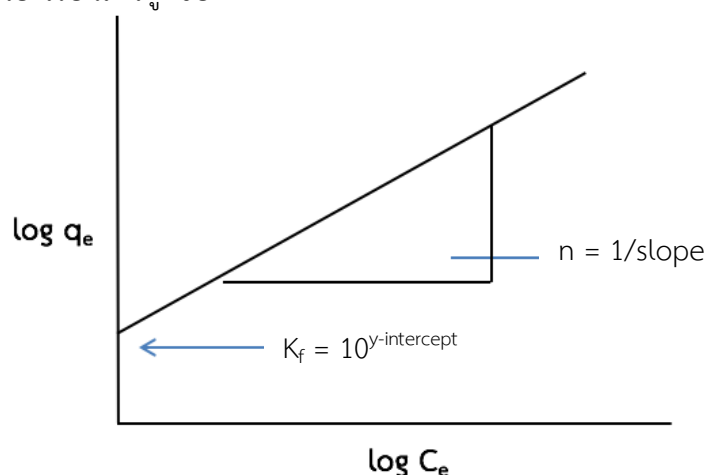
$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.14)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.15)$$

K_F คือ ค่าคงที่ฟรอนด์ลิชที่เกี่ยวข้องกับความจุการดูดซับของสารดูดซับ (mg/g)

n คือ adsorption intensity

จากสมการ 1.15 เพื่อนำผลมาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง $\log q_e$ และ $\log C_e$ จะทำให้สามารถหา K_F และ n ได้จากความชันและจุดตัดแกนตามสมการ (1.16) และ (1.17) ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 1.10 ซึ่งโดยทั่วไปพบว่า หากการดูดซับเกิดขึ้นได้ดี ค่า n จะมีค่าอยู่ระหว่าง 1-10 ยิ่ง n มีค่ามาก แสดงว่าเกิดอันตรกิริยาที่แข็งแรงระหว่างตัวดูดซับกับสารที่ถูกดูดซับ และเมื่อ $n=1$ จะเป็นไอโซเทอร์มการดูดซับแบบเส้นตรง แสดงว่าการดูดซับเกิดขึ้นด้วยพลังงานที่เท่ากันทุกหมู่ของไวบนสารดูดซับ



รูปที่ 1.10 แบบจำลองการดูดซับของฟรอนด์ลิชในรูปแบบกราฟเส้นตรง

$$n = \frac{1}{\text{slope}} \quad (1.16)$$

$$K_F = 10^{y\text{-intercept}} \quad (1.17)$$

1.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

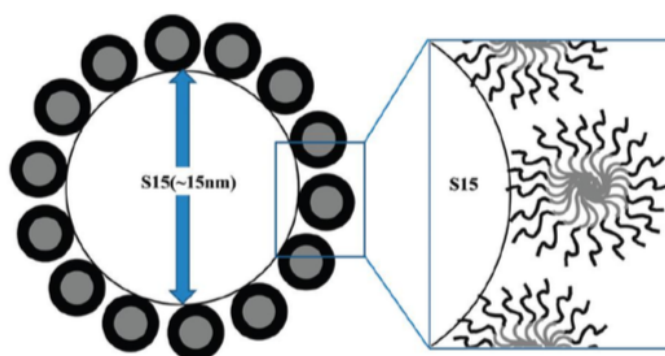
สำหรับงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์ซิลิกา มีดังนี้

การสังเคราะห์โดยใช้วิธีซิลิกาโซล-เจล มักได้ซิลิกาที่มีการจัดเรียงโครงสร้างอย่างไม่เป็นระเบียบ ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาการสังเคราะห์ซิลิกาให้มีโครงสร้างที่มีความเป็นระเบียบมากขึ้น โดยในปี 1992 Beck และคณะ [19] ได้ค้นพบวิธีการสังเคราะห์เมโซพอร์ซิลิกาที่มีการจัดเรียงโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบ โดยใช้สารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบวกเป็นหมู่ quaternary ammonium ทำหน้าที่เป็นสารต้นแบบ (template) โดยเมโซพอร์ที่เตรียมได้นั้นมีการจัดเรียงโครงสร้างเป็นแถวเรียงกันเป็นรูปทรงหกเหลี่ยม (hexagonal array) มีพื้นที่ผิวสูง ($>1000 \text{ m}^2/\text{g}$) และมีขนาดรูพรุนตั้งแต่ $85 \text{ \AA} - 120 \text{ \AA}$

ต่อมาในปี 2002 Boos และคณะ [23] ทำการสังเคราะห์ซิลิกาโดยใช้สารตั้งต้นเป็น TEOS และสารลดแรงตึงผิวชนิดที่มีประจุบวก ได้แก่ cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) เป็นสารต้นแบบ ในอัตราส่วนโดยโมลในการสังเคราะห์ของ TEOS : CTAB : H_2O : MeOH คือ 1 : 0.18 : 140 : 13 โดยใช้น้ำในรูป 0.1 M NaOH พบว่า ซิลิกาที่สังเคราะห์ได้เป็นเมโซพอร์ซิลิกาที่มีลักษณะของโครงสร้างเป็นชั้นแผ่นบางซ้อนกัน (lamellar) โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนประมาณ 39 \AA และพื้นที่ผิวจำเพาะ $960 \text{ m}^2/\text{g}$ ซึ่งงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ซิลิกาตามวิธีนี้

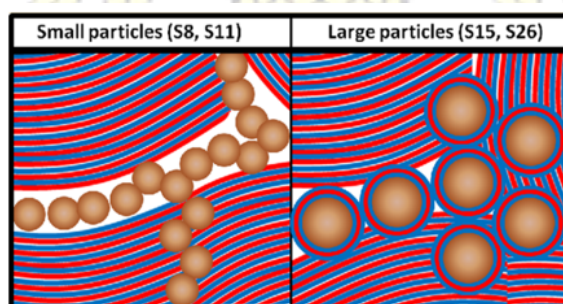
สำหรับงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ มีดังนี้

ในปี 2010 Sharma และคณะ [24] ได้ทำการดูดซับสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ (C_{12}E_9) บนอนุภาคนาโนซิลิกา เพื่อศึกษาโครงสร้างและอันตรกิริยาของอนุภาคซิลิกาในสารละลายสารลดแรงตึงผิว โดยผู้วิจัยใช้เทคนิค small-angle X-ray scattering (SAXS) ร่วมกับ contrast matching small-angle neutron scattering (SANS) สำหรับตรวจสอบโครงสร้างขนาดเล็กและอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคในการกระจายตัวของอนุภาคซิลิกาในสารละลายสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ ผลการทดลองพบว่าการกระจายตัวของอนุภาคซิลิกาในสารละลายสารลดแรงตึงผิวที่มีอัตราส่วน C_{12}E_9 : น้ำ เป็น 1:1 เกิดผ่านอันตรกิริยาแบบคูลอมบ์ และที่น่าสนใจ คือลักษณะของสารลดแรงตึงผิวรอบอนุภาคซิลิกานั้นมีลักษณะคล้ายทรงกลม (hard-sphere) เมื่อจำลองออกมาเป็นโครงสร้าง ได้เป็นโมเดลล์ของสารลดแรงตึงผิว จำนวน 14 โมเดลล์ที่ถูกดูดซับอยู่บนแต่ละอนุภาคซิลิกา ดังแสดงในรูปที่ 1.11 และผู้วิจัยได้นำอนุภาคซิลิกาที่เคลือบด้วย polyethyleneimine (PEI) ไปทำการดูดซับสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ (C_{12}E_9) ปรากฏว่า อนุภาคซิลิกาที่ถูกเคลือบด้วย PEI ไม่ดูดซับสารลดแรงตึงผิวชนิดดังกล่าว



รูปที่ 1.11 ลักษณะของสารลดแรงตึงผิวเป็นไมเซลล์ที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของอนุภาคซิลิกา โดยส่วนเอทิลีนออกไซด์ แสดงด้วยเส้นสีดำ และส่วนที่ไม่ชอบน้ำแสดงด้วยเส้นสีเทา (Sharma, 2010)

ในปี 2013 Venugopal และคณะ [25] ได้ศึกษาผลของขนาดอนุภาคซิลิกาต่อลักษณะการรวมตัวของอนุภาคซิลิกาในสารละลายสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ ($C_{12}E_4$) โดยมีอัตราส่วน $C_{12}E_4$: น้ำ เท่ากับ 3:1 ซึ่งเป็นเฟสของเหลวที่มีลักษณะเป็นแผ่นบางซ้อนกัน พบว่าสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุจะถูกดูดซับบนอนุภาคที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่กว่า 15 nm ซึ่งสารลดแรงตึงผิวที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของอนุภาคนั้นมีลักษณะเป็น bilayer ดังแสดงในรูปที่ 1.12 แต่จะไม่เกิดการดูดซับบนอนุภาคที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กกว่า 11 nm



รูปที่ 1.12 ลักษณะความแตกต่างของพฤติกรรมการดูดซับสารลดแรงตึงผิวบนอนุภาคซิลิกาที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 11 nm (S11) และ 15 nm (S15) (Venugopal, 2013)

ในปี 1993 Rutland และคณะ [26] ได้ทำการดูดซับสารลดแรงตึงผิวพอลิออกซีเอทิลีน ($C_{12}E_6$) ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุบนซิลิกา จากนั้นจึงศึกษาแรงระหว่างอนุภาคทรงกลมของซิลิกาในสารละลายสารลดแรงตึงผิวด้วยเทคนิค atomic force microscope (AFM) ผลการศึกษาพบว่าระหว่างพื้นผิวของอนุภาคซิลิกาในน้ำที่ปราศจากสารลดแรงตึงผิวจะมีแรงผลักดันของแรงทางไฟฟ้าและแรงไฮเดรชัน ในขณะที่อนุภาค

ซิลิกาในสารละลายสารลดแรงตึงผิวที่มีความเข้มข้นประมาณ $1/3$ ของค่า CMC ของ $C_{12}E_5$ นั้นมีสารลดแรงตึงผิวถูกดูดซับบนพื้นผิวของซิลิกาในลักษณะเป็นชั้นบางๆ ของส่วนที่ไม่ชอบน้ำ และอนุภาคซิลิกาในสารละลายสารลดแรงตึงผิวที่มีความเข้มข้นตั้งแต่ค่า CMC ขึ้นไป ลักษณะการดูดซับของสารลดแรงตึงผิวบนพื้นผิวของซิลิกามีลักษณะเป็นแบบ bilayer ที่หันส่วนที่ชอบน้ำออกด้านนอก ดังแสดงในรูปที่ 1.13



รูปที่ 1.13 ลักษณะของสารลดแรงตึงผิวที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของซิลิกาในสารละลายสารลดแรงตึงผิวที่มีความเข้มข้นค่าต่างๆ (I) ณ ความเข้มข้นต่ำมากๆ แรงดูดซับเกิดจากพันธะไฮโดรเจน (II) ณ ความเข้มข้น $1/3$ ของ CMC (III) ณ ความเข้มข้นประมาณ CMC (IV) ณ ความเข้มข้นมากกว่า CMC (V) ณ ความเข้มข้นหลังจากเข้าสู่สมดุล สารลดแรงตึงผิวมีลักษณะเป็น bilayer (Rutland, 1993)

ในปี 2016 Sameer และคณะ [27] ได้ทำการเปรียบเทียบสมบัติการดูดซับสารลดแรงตึงผิวไม่มีประจุ ชนิด nonylphenoethoxylates (NPE) ในน้ำ ของเมโซพอร์ซิลิกาที่เตรียมจากสารต้นแบบต่างชนิดกัน ได้แก่ cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) และ cocamidopropyl betaine (CAPB) ผลการทดลองใช้ซิลิกา 0.2 g ใน 50 mL ของสารละลายสารลดแรงตึงผิวที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 40 mg/L เป็นเวลา 90 นาที พบว่าซิลิกาที่เตรียมจาก CTAB สามารถดูดซับสารลดแรงตึงผิวได้มากที่สุด โดยมีร้อยละของการดูดซับเท่ากับ 72.25% ทั้งนี้เป็นผลมาจากการใช้ซิลิกาที่มี CTAB เป็นสารต้นแบบมีพื้นที่ผิวสูงกว่า (i.e. 54.04 m²/g) และไอโซเทอร์มการดูดซับเป็นไปตามแบบจำลองของฟรอนด์ลิช

ในปี 1997 Desbene และคณะ [28] ได้ทำการดูดซับสารละลายของสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ ($C_{12}E_n$ โดย n มีค่าตั้งแต่ 2 ถึง 9) บนซิลิกาชนิด Aerosil 200 ซึ่งเป็นซิลิกาที่ไม่มีรูพรุน มีพื้นที่ผิวประมาณ 200 m²/g โดยทำการดูดซับสารลดแรงตึงผิวที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 100 ppm ด้วยปริมาณซิลิกา 10 g/L เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และใช้ HPLC เป็นเทคนิคในการตรวจวัดสารลดแรงตึงผิว ผลการทดลองพบว่า เมื่อสารลดแรงตึงผิวมีจำนวน หมู่ไฮดรอกซีเลตเพิ่มขึ้น ค่าการดูดซับก็จะเพิ่มมากขึ้นด้วยที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสารลดแรงตึงผิวต่ำกว่าค่า CMC ของสารลดแรงตึงผิวแต่ละชนิด และให้ผลในทางตรงกันข้าม เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสารลดแรงตึงผิวสูงกว่าค่า CMC

สำหรับงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการกำจัดสารลดแรงตึงผิวในน้ำนั้น ในปี 2013 Kabasli และคณะ [1] ได้ทำการศึกษาการกำจัดสารละลาย alcohol ethoxylates ในน้ำด้วยกระบวนการโฟโตแคตาไลติกที่ใช้รังสียูวีเอและสารไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยผู้วิจัยได้ทดลองหาประสิทธิภาพในการกำจัดสารละลาย Brij30 ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 20 mg/L ด้วยกระบวนการโฟโตแคตาไลติกที่ใช้ปริมาณสารไทเทเนียมไดออกไซด์ 1.0 g/L เป็นเวลา 10 นาที พบว่า กระบวนการดังกล่าวมีประสิทธิภาพในการกำจัดสารละลาย Brij30 อยู่ที่ 83%

ในปี 1990 Adachi และคณะ [29] ได้ทำการศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัดสารลดแรงตึงผิวชนิดแอนไอออน (sodium n-dodecylbenzenesulfonate) และสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ (heptaoxyethylene dodecyl ether) จากน้ำเสียของโรงงานเคมีบำบัดโดยใช้กระบวนการดูดซับคาร์บอนกัมมันต์และกระบวนการตกตะกอน ผลการทดลองพบว่า ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นเฉลี่ยของสารลดแรงตึงผิวชนิดแอนไอออน และชนิดไม่มีประจุมีค่าเท่ากับ 0.51 mg/L และ 0.32 mg/L ตามลำดับนั้น วิธีดังกล่าวสามารถกำจัดสารลดแรงตึงผิวได้ โดยมีประสิทธิภาพในการกำจัดเท่ากับ 67.4% และ 31.7% ตามลำดับ นอกจากนี้ เวลาที่เหมาะสมที่ใช้ในการดูดซับสารลดแรงตึงผิวทั้งสองชนิดของคาร์บอนกัมมันต์ คืออย่างน้อย 15 นาที จึงจะสามารถกำจัดสารลดแรงตึงผิวได้ทั้งสองชนิด และกระบวนการตกตะกอนมีประสิทธิภาพในการกำจัดสารลดแรงตึงผิวชนิดแอนไอออนได้ดี แต่ไม่มีประสิทธิภาพในการกำจัดสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ

บทที่ 2

การทดลอง

2.1 อุปกรณ์และสารเคมี

2.1.1 สารเคมี

สารตั้งต้นในการสังเคราะห์เมโซพอร์ซิลิกา ได้แก่ เททระเอทิลออร์โทซิลิเกต (TEOS, 98% Aldrich), ซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB, Fluka), โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH, CARLO ERBA) และ เอทิลแอลกอฮอล์ (EtOH, AR grad, Merck) สารลดแรงตึงผิวที่นำมาทำการทดสอบการดูดซับ ได้แก่ ดีไฮดอล แอลเอช-7 (DEHYDOL LS 7 TH, บริษัทไทยอีทอกซีเลท จำกัด), รีเอเจนต์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ ปริมาณสารลดแรงตึงผิว ได้แก่ สารละลายไอโอดีน (I_2 , CARLO ERBA), โพแทสเซียมไอโอไดด์ (KI, CARLO ERBA) และใช้น้ำ Milli Q ($>18 \text{ M}\Omega/\text{cm}^2$) ตลอดการทดลองนี้

2.1.2 อุปกรณ์

เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Agilent 8453 UV-Visible spectrophotometer) ในการวิเคราะห์หาความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว เครื่องฟูรีเออร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (NICOLET 6700 FT-IR) ในการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันในซิลิกา ตู้อบ (Memmert รุ่น UN30) ในการอบเจล เตตาเผา (CARBOLITE RHF 1600) ในการกำจัดสารต้นแบบออกจากซิลิกา เครื่องเขย่าชนิดหมุนวน (orbital shaker, GFL 3005) ในการศึกษาการดูดซับสารลดแรงตึงผิวด้วยซิลิกาในรูปแบบแบทช์ เครื่องทำน้ำขจัดไอออน (MilliQ, Progard TS2) สำหรับผลิตน้ำซึ่งเป็นตัวทำละลาย ในขั้นตอนการสังเคราะห์ซิลิกาให้ปราศจากไอออนที่อาจส่งผลกระทบต่อผลการสังเคราะห์

2.2 ขั้นตอนการทดลอง

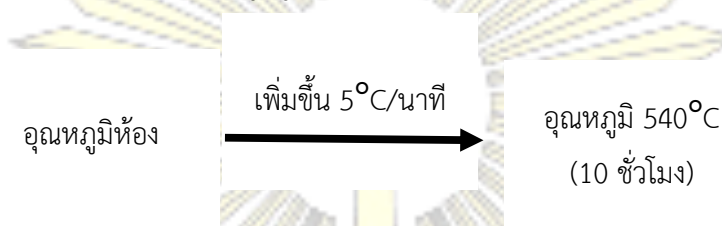
2.2.1 การเตรียมเมโซพอร์ซิลิกาที่ใช้ในการดูดซับสารลดแรงตึงผิว

2.2.1.1 การสังเคราะห์เมโซพอร์ซิลิกา

การสังเคราะห์เมโซพอร์ซิลิกาในงานวิจัยนี้ ทำตามวิธีการสังเคราะห์ของ Boos และคณะ [5] โดยมีสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ คือ 1 TEOS : 0.18 CTAB : 140 H_2O : 13 EtOH ซึ่งวิธีการสังเคราะห์เริ่มจากละลาย CTAB ใน 0.1 M NaOH ที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วเติม EtOH และ TEOS ตามลำดับ คนต่ออีก 4 ชั่วโมง ปล่อยให้อุณหภูมิลดลงจนถึงอุณหภูมิต้อง จากนั้นคนต่ออีก 24 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ ทำการกรองซิลิกาที่ได้ด้วยกระดาษกรองเบอร์ 5 และล้างด้วยน้ำขจัดไอออนจนกระทั่ง pH เป็นกลาง แล้วนำไปอบที่ 110°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยเราจะเรียกซิลิกาในขั้นตอนนี้ว่า BC โดยย่อมาจาก before calcine

2.2.1.2 การกำจัดสารอินทรีย์ออกจากซิลิกาด้วยวิธีการเผาที่อุณหภูมิสูง (calcination)

ซึ่งซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ 0.3-0.4 กรัม ใส่ลงในถ้วยครุชชีเบลสำหรับเผาที่ทราบน้ำหนักที่แน่นอน ทำการเผาตามรูปแบบการเพิ่มอุณหภูมิดังรูปที่ 2.1 เมื่อเผาเสร็จแล้วบันทึกน้ำหนักของสารที่เหลือแล้วเปรียบเทียบกับค่าเริ่มต้นเพื่อนำไปคำนวณหาปริมาณสารอินทรีย์ที่มีในซิลิกาต่อไป โดยเราจะเรียกซิลิกาที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูงนี้ว่า MS โดยย่อมาจาก mesoporous silica



รูปที่ 2.1 รูปแบบการเพิ่มอุณหภูมิของการเผาซิลิกาในเตาเผา

2.2.1.3 การศึกษาสมบัติทางกายภาพของซิลิกา

การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันในซิลิกาทำโดยใช้เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (IR spectroscopy) โดยนำซิลิกามาบดรวมกับ KBr แล้ววัดค่าการส่องผ่านในช่วง $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR spectrometer)

2.2.2 การศึกษาสมบัติด้านการดูดซับสารลดแรงตึงผิวของเมโซพอร์ัสซิลิกา

การศึกษาสมบัติด้านการดูดซับสารลดแรงตึงผิวของเมโซพอร์ัสซิลิกามีวิธีการทดลองดังนี้

ปีเปตสารลดแรงตึงผิวปริมาตร 20 mL ใส่ลงในขวดสกัด ขนาด 25 mL ที่บรรจุซิลิกาน้ำหนักที่แน่นอน 0.0500 กรัม แล้วนำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าชนิดหมุนวน (Orbital Shaker) ที่ความเร็ว 250 rpm เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นแยกสารละลายออกจากซิลิกาด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยง (Centrifuge) แล้วนำสารละลายที่ได้หลังสกัดนี้ ไปวัดหาปริมาณสารลดแรงตึงผิวที่เหลืออยู่ด้วยวิธีไอโอดีน-ไอโอดัด (Iodine-iodide method) เปรียบเทียบปริมาณสารลดแรงตึงผิวที่เหลืออยู่กับปริมาณสารลดแรงตึงผิวเริ่มต้น เพื่อหาปริมาณของสารลดแรงตึงผิวที่ถูกดูดซับต่อไป

บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปรายผล

3.1 เมโซพอร์ซิลิกา

3.1.1 การสังเคราะห์เมโซพอร์ซิลิกา

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์เมโซพอร์ซิลิกา (mesoporous silica) ซึ่งเป็นซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดกลางโดยใช้ซิลิโคลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) เป็นสารต้นแบบ โดยมีสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ คือ 1 TEOS : 0.18 CTAB : 140 H₂O : 13 EtOH ซิลิกาที่ได้จากการสังเคราะห์มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาว โดยมีผลได้ร้อยละของการสังเคราะห์ แสดงดังตารางที่ 3.1 ซึ่งจะเห็นได้ว่าการสังเคราะห์ซิลิกาจากการทดลองนั้นให้ผลที่ดี จึงทำให้ผลได้ร้อยละของการสังเคราะห์มีค่าเกิน 100 และปริมาณซิลิกาที่ได้จากการทดลองนั้นมีค่ามากกว่าปริมาณซิลิกาที่ได้จากการคำนวณทางทฤษฎี ซึ่งอาจเป็นผลเนื่องมาจากซิลิกาที่มีสมบัติการดูดซับความชื้นที่ดี

ตารางที่ 3.1 องค์ประกอบโดยโมลของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ซิลิกา และผลได้ร้อยละของการสังเคราะห์

ชุด	TEOS		CTAB		SiO ₂ (g)	CTA ⁺ (g)	ค่าที่ได้จากการ คำนวณทางทฤษฎี		ปริมาณ ซิลิกาที่ สังเคราะห์ ได้ (g)	ผลได้ ร้อยละ (%)
	g	mol	g	mol			น้ำหนัก ของซิลิกา (g)	ปริมาณ สารอินทรีย์ ในซิลิกา (%)		
BC01	5.411	0.02597	1.7172	0.004712	1.5606	1.3407	2.9013	46.21	2.9995	103.39
BC02	5.411	0.02597	1.7005	0.004666	1.5606	1.3276	2.8882	45.97	2.9567	102.37
BC03	5.411	0.02597	1.7021	0.004670	1.5606	1.3289	2.8895	45.99	2.9345	101.56

* ดูวิธีการคำนวณในภาคผนวก ก.

หลังจากนั้นได้นำซิลิกาทั้ง 3 ชุด ไปเผาที่ 540°C เพื่อทำการกำจัดสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในซิลิกาออกให้หมด โดยผลที่ได้จากการเผาแสดงดังตารางที่ 3.2 ซึ่งจะเห็นได้ว่าซิลิกาที่นำไปเผานั้นสามารถไล่สารอินทรีย์ที่มีอยู่ออกได้หมด เนื่องจากร้อยละของสารอินทรีย์ที่หายไปจากการเผานั้น มีค่ามากกว่าปริมาณสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในซิลิกาที่ได้จากการคำนวณทางทฤษฎี ซึ่งอาจเป็นผลเนื่องมาจากซิลิกาที่มีสมบัติการดูดซับความชื้นที่ดี

ตารางที่ 3.2 ปริมาณที่หายไปของสารอินทรีย์ในซิลิกาเนื่องจากการเผาที่อุณหภูมิสูง

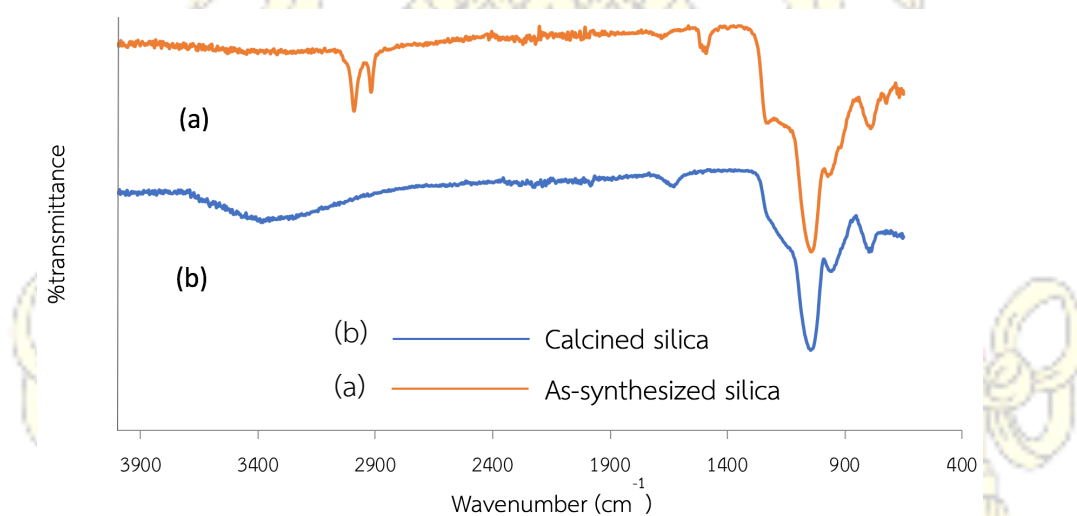
ชุด	น้ำหนักซิลิกา (g)		ปริมาณสารอินทรีย์ในซิลิกาที่สลายตัวไปหลังจากการเผา		
	ก่อนเผา (SiO ₂ +สารอินทรีย์)	หลังเผา SiO ₂	ที่ได้จากการทดลอง		ที่ได้จากการทดลองทางทฤษฎี (%)
			g	%	
BC01	2.9995	1.4623	1.3407	51.25	46.21
BC02	2.9567	1.4602	1.3276	50.61	45.97
BC03	2.9345	1.4053	1.3289	52.11	45.99

* ดูวิธีการคำนวณในภาคผนวก ก.

3.1.2 การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของเมโซพอร์ซิลิกา

การศึกษาหมู่ฟังก์ชันของเมโซพอร์ซิลิกาด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 3.1 ซึ่งจะเห็นได้ว่า IR สเปกตรัมของซิลิกา ก่อนและหลังจากการเผาที่อุณหภูมิสูง ปรากฏพีกที่แสดงลักษณะเฉพาะของซิลิกา ได้แก่ พีกที่ความยาวคลื่นประมาณ 3,400 cm⁻¹ แสดงการสั่นของ O-H stretching ของหมู่ซิลานอล (R-OH) พีกที่ความยาวคลื่นประมาณ 1,050 cm⁻¹ และ 800 cm⁻¹ แสดงการสั่นของ Si-O-Si bending และ asymmetric Si-O-Si stretching ของหมู่ไซลอกเซน ตามลำดับ

ส่วนพีกที่ความยาวคลื่นประมาณ 2,900 cm⁻¹ ในเมโซพอร์ซิลิกาที่ได้จากการสังเคราะห์ (a) แสดงการสั่นของ C-H stretching ของสารต้นแบบที่ใช้ในการสังเคราะห์เมโซพอร์ซิลิกา ซึ่งสารต้นแบบดังกล่าวจะถูกกำจัดออกไปโดยวิธีการเผาที่อุณหภูมิสูง จึงไม่พบพีกนี้ใน IR สเปกตรัมของเมโซพอร์ซิลิกาที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูงแล้ว (รูปที่ 3.1 b)



รูปที่ 3.1 IR สเปกตรัมของ (a) เมโซพอร์ซิลิกาที่ได้จากการสังเคราะห์ (as-synthesized silica) และ (b) เมโซพอร์ซิลิกาผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูง (calcined silica)

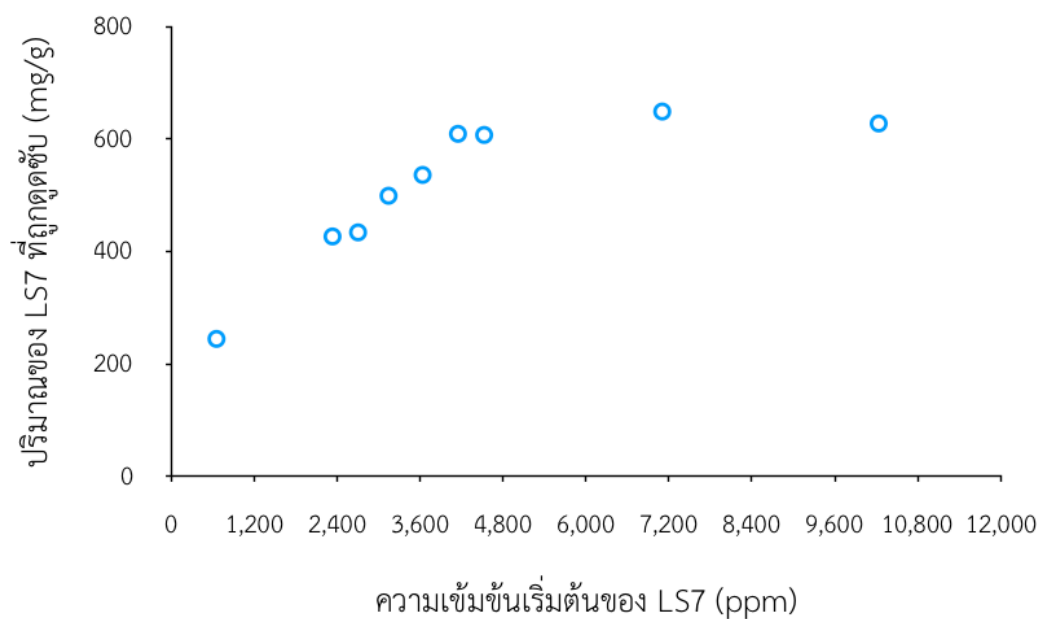
3.2 ความสามารถในการดูดซับสารลดแรงตึงผิวของเมโซพอร์ซิลิกา

การศึกษาสมบัติในการดูดซับสารลดแรงตึงผิว dehydol LS7 ของเมโซพอร์ซิลิกาในการทดลองนี้ใช้วิธีการในรูปแบบแบทช์ โดยใช้ซิลิกา 0.0500 กรัม ในการดูดซับ dehydol LS7 ปริมาตร 20 mL ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นค่าต่าง ๆ ตั้งแต่ 652.27 ppm ถึง 14,475.22 ppm เป็นเวลา 60 นาที โดยในแต่ละความเข้มข้นทำการทดลอง 3 ซ้ำ เพื่อนำค่าเฉลี่ยของปริมาณ LS7 ที่ถูกดูดซับได้ไปเขียนกราฟเทียบกับความเข้มข้นเริ่มต้น (C_i) ของ LS7 ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 ปริมาณ LS7 ที่ถูกดูดซับที่ความเข้มข้นเริ่มต้นค่าต่าง ๆ

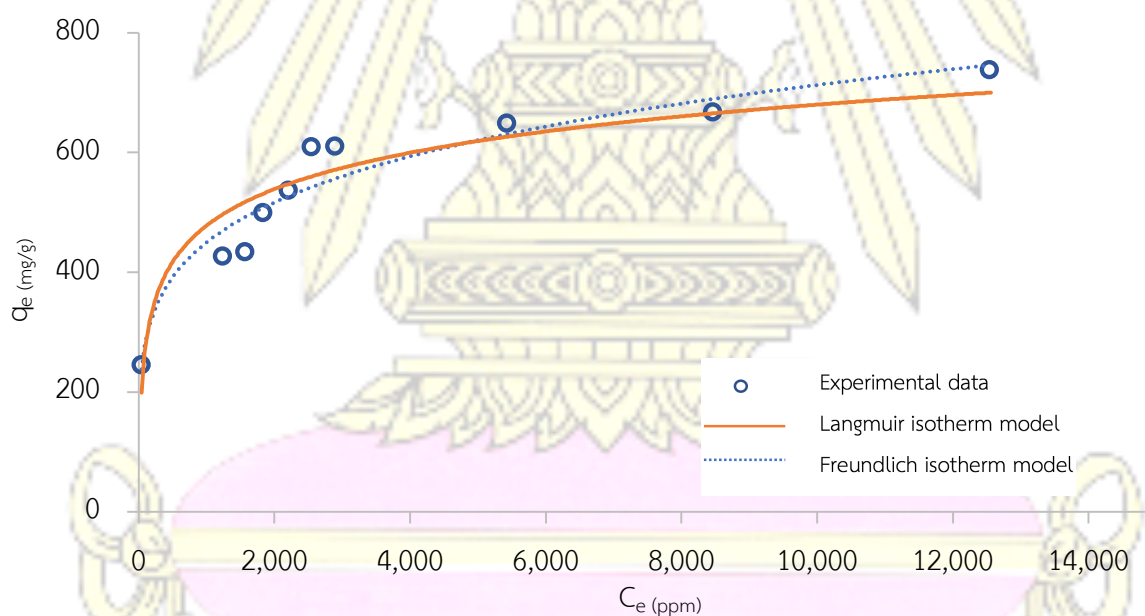
C_i (ppm)	C_e (ppm)	ปริมาณของ LS7 ที่ถูกดูดซับ							
		ครั้งที่ 1		ครั้งที่ 2		ครั้งที่ 3		เฉลี่ย	
		mg/g	%	mg/g	%	mg/g	%	mg/g	%
652.27	41.55	247.45	97.88	237.41	98.09	249.32	97.66	244.73±3.70	97.88±0.12
2,331.5	1,238.16	430.92	47.04	411.64	44.49	438.23	49.15	426.93±7.93	46.89±1.35
2,701.18	1,575.11	427.69	40.77	437.78	42.06	437.11	42.24	434.19±3.26	41.69±0.46
3,142.28	1,834.14	531.89	44.26	502.84	42.01	463.19	38.62	499.31±19.91	41.63±1.64
3,635.44	2,208.46	514.47	37.71	554.51	41.41	540.15	38.63	536.38±11.71	39.25±1.1
4,147.20	2,546.60	624.68	39.31	609.88	38.53	593.78	37.94	609.45±8.92	38.59±0.40
4,525.63	2,901.65	657.47	37.34	634.82	37.17	582.52	33.14	610.83±15.25	35.88±1.37
7,103.39	5,433.39	671.75	24.26	657.92	23.66	617.67	22.61	649.12±16.22	23.51±0.48
10,235.72	8,468.05	779.14	20.06	499.86	12.99	724.66	18.76	667.89±85.47	17.27±2.17
14,475.22	12,552.56	358.11	6.26	892.86	16.72	963.45	16.87	738.14±191.10	13.28±3.51

เมื่อทำการเขียนกราฟระหว่างปริมาณของ LS7 ที่ถูกดูดซับ กับความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย LS7 ที่ได้จากการทดลอง แสดงในรูปที่ 3.2 จะเห็นได้ว่าการสกัด LS7 ของ silica มีค่าเพิ่มมากขึ้น และเข้าสู่ค่าคงที่เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย LS7 มีค่าประมาณ 4,147.2 ppm และ 4,525 ppm ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกัน โดยจะเห็นได้ว่าการสกัดเข้าสู่สมดุลแล้ว



รูปที่ 3.2 ปริมาณ LS7 ที่ถูกดูดซับโดยเมโซพอร์สซิลิกา เมื่อใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นต่าง ๆ

จากนั้นได้นำปริมาณสารที่ถูกดูดซับบนตัวดูดซับต่อมวลของตัวดูดซับ (q_e) กับความเข้มข้นของสารในของเหลว ณ ภาวะสมดุลการดูดซับ (C_e) ที่ได้จากการทดลองไปเขียนกราฟ จะเห็นได้ว่าสมดุลการดูดซับที่ได้จากการทดลอง อาจเป็นไปได้ทั้งแบบจำลองของแลงเมียร์ และแบบจำลองของฟรอนด์ลิช แสดงในรูปที่ 3.3

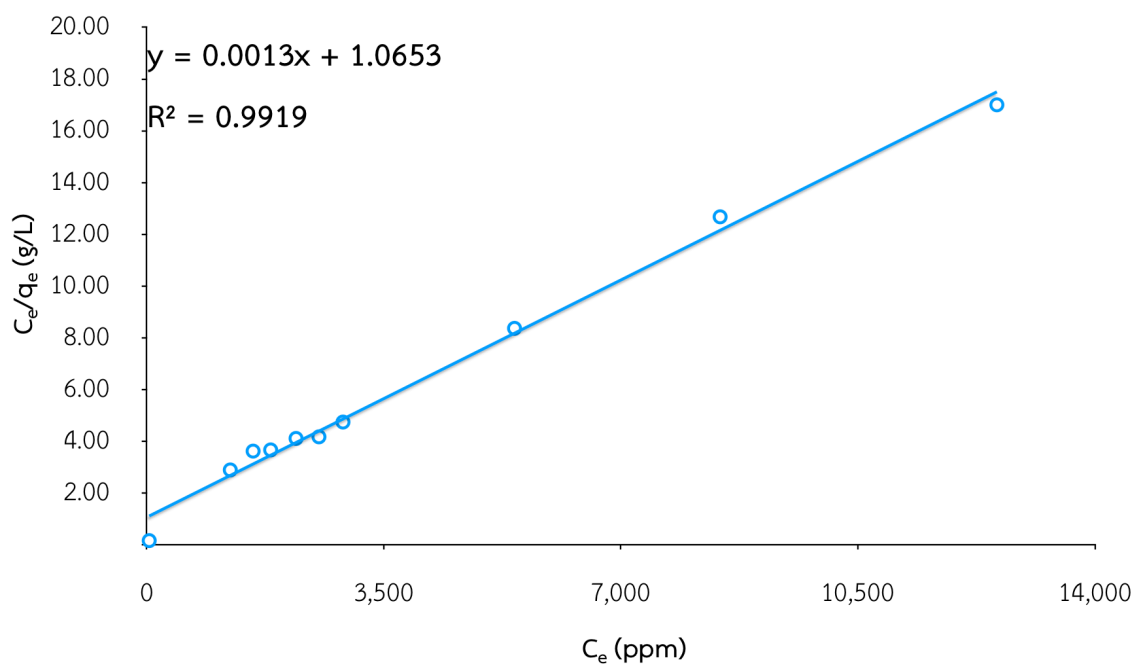


รูปที่ 3.3 ไอโซเทอร์มการดูดซับสารลดแรงตึงผิว LS7 บนเมโซพอร์สซิลิกา และการทำ non-linear regression ของผลการทดลองโดยแบบจำลองของแลงเมียร์และฟรอนด์ลิช

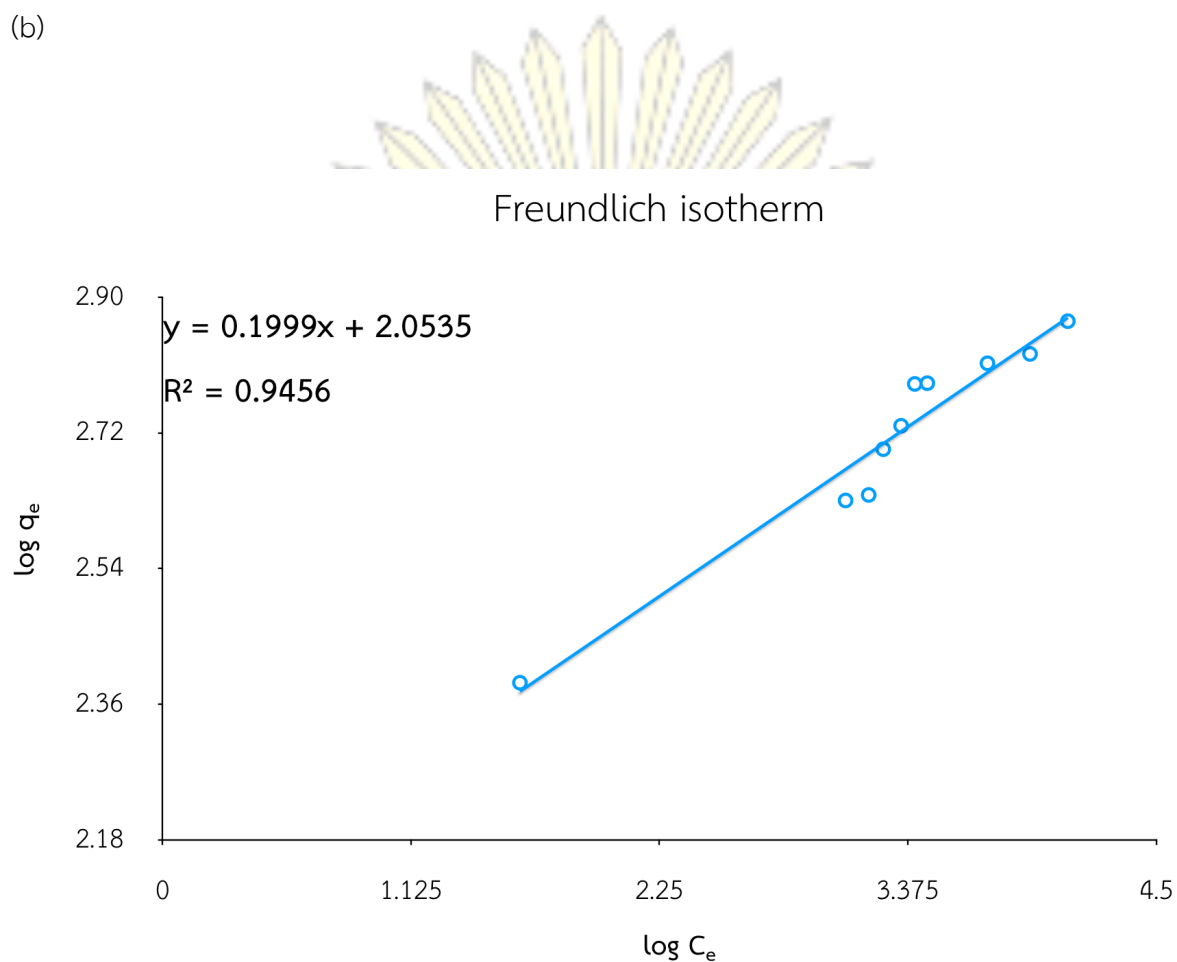
ดังนั้นเพื่อสร้างกราฟหาความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง (linear least-square method) ของแบบจำลองทั้งสอง ดังรูปที่ 3.4 ซึ่งได้ค่า coefficient of determination (R^2) เท่ากับ 0.9919 และ 0.9456 สำหรับแบบจำลองของ แลงเมียร์ และแบบจำลองของฟรอนด์ลิช ตามลำดับ จึงแสดงว่าสมดุลการดูดซับสารลดแรงตึงผิว LS7 บนเมโซพอร์สซิลิกาในงานวิจัยนี้เป็นไปตามแบบจำลองแลงเมียร์ กล่าวคือ การดูดซับสารลดแรงตึงผิว LS7 นี้ เกิดขึ้นในลักษณะ monolayer บนพื้นผิวของเมโซพอร์สซิลิกา เมื่อนำค่าความชันและจุดตัดแกนไป คำนวณหาปริมาณสูงสุดของสารลดแรงตึงผิวที่ถูกดูดซับบนเมโซพอร์สซิลิกา (q_m) และค่าคงที่สมดุลการดูดซับของแลงเมียร์ พบว่ามีค่าเท่ากับ 769.23 mg/g และ 5.62×10^{-4} L/mg ตามลำดับ (ดูวิธีการคำนวณใน ภาคผนวก ข.) โดยจะเห็นได้จากการทดลองนั้นให้ปริมาณสารลดแรงตึงผิวที่สกัดได้มีค่ามากกว่าวิธีการที่ ผ่านมา [30]

(a)

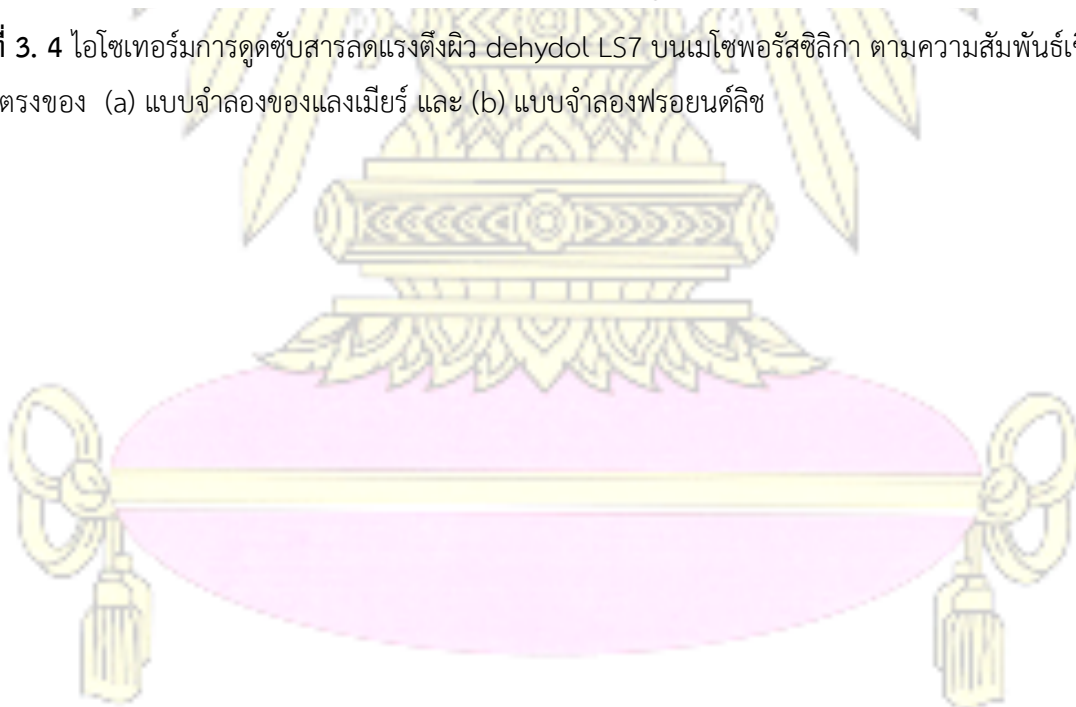
Langmuir isotherm



(b)



รูปที่ 3. 4 ไอโซเทอร์มการดูดซับสารลดแรงตึงผิว dehydol LS7 บนเมโซพอร์สซิลิกา ตามความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงของ (a) แบบจำลองของแลงเมียร์ และ (b) แบบจำลองฟรอยนดลิช



บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

จากการทดลองสังเคราะห์เมโซพอร์ซิลิกาโดยมีเทตระเอทอกซีไซเลน (TEOS) เป็นสารตั้งต้น เอทานอลเป็นตัวทำละลาย NaOH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) เป็นสารต้นแบบ จากนั้นทำการกำจัดสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในซิลิกาออก โดยการนำซิลิกาที่เตรียมได้ข้างต้นไปเผาที่อุณหภูมิสูง แล้วนำซิลิกาที่ได้มาศึกษาสมบัติทางกายภาพ โดยการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันพบว่าซิลิกาที่ได้จากการสังเคราะห์เป็นเมโซพอร์ซิลิกาจริง การศึกษาสมบัติด้านการดูดซับสารลดแรงตึงผิว LS7 ของเมโซพอร์ซิลิกาพบว่า ลักษณะการดูดซับ LS7 ของซิลิกาชนิดนี้เป็นแบบ monolayer โดยมีความสามารถในการดูดซับ LS7 ได้สูงสุดเท่ากับ 769.23 mg/g และมีค่าคงที่สมดุลการดูดซับคือ 5.62×10^{-4} L/mg



อ้างอิง

- 1 Kabdasli, I.; Ecer, C.; Olmez-Hanci, T.; Tunay, O., Treatment of Aqueous Alcohol Ethoxylates Solution by $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ Photocatalytic Oxidation. *Proceeding of the 13th International Conference on Environmental Science and Technology* **2013**, 264-271.
- 2 Olmez-Hanci, T.; Arslan-Alaton, I.; Genc, B. Degradation of The Nonionic Surfactant Triton™ X-45 with $\text{HO}\cdot$ and SO_4^- – Based Advanced Oxidation Processes. *Chemical Engineering Journal* **2014**, 239, 332–340.
- 3 Jurado, E.; Fernández-Serrano, M.; Núñez-Olea, J.; Lechuga, M., Primary Biodegradation of Commercial Fatty-Alcohol Ethoxylate Surfactants: Characteristic Parameters. *Journal of Surfactants and Detergents* **2007**, 10(3), 145-153.
- 4 Prats, D.; LópezDiana, C.; Vallejo, D.; Varó, P.; León, V. M., Effect of temperature on the biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate and alcohol ethoxylate. *Journal of Surfactants and Detergents* **2006**, 9, 69-75.
- 5 Boos, A.; Intasiri, A.; Brunette, J. P.; Leroy, M. J. F., Surfactant-Templated Silica Doped with 1-Phenyl-3-Methyl-4-Stearoylpyrazol-5-One (HPMSP) as a New Sorbent. *Journal of Materials Chemistry* **2002**, 12, 886-889.
- 6 Toshiyuki, Y.; Hideaki, Y.; Takashi, T., Synthesis of Anionic-Surfactant-Templated Mesoporus Silica Using Organoalkoxysilane-Containing Amino Groups. *Chemistry of Materials* **2003**, 15, 4536-4538.
- 7 Myera, D., Surfactant Science and Tecnology 2nd ed. *New York: VCH Publishers* **1992**, 11-13.
- 8 Surfactants and critical micelle concentration (CMC). <http://www.dataphysics.de>. (accessed February 1, 2018).
- 9 Thai Ethoxylate Co.,Ltd. (TEX). Product : specification. <http://www.tex.co.th/product.asp?smenuid=13>. (accessed April 16, 2018).
- 10 Baleux, B., Colorimetric Determination of Ethoxylate Nonionic Surfactant Using Iodine-Iodide Solution. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry* **1972**, 274C, 1617-1624.
- 11 Nowaczyk, F. J.; Schnaare R. L.; Wigent R. J.; Ofner C. M., Charge-transfer Complexes of Iodine and Nonionic Surfactants: Interpretation and use in the Winkler method. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **1993**, 11(9), 835-842.

- 12 Encarnación, J.; Fernández-Serrano, M.; Núñez Olea, J.; Lechuga, M., Comparison and Use of Methods for the Determination of Non-Ionic Surfactants in Biodegradation Processes. *Tenside Surfactants Detergents* **2002**, 39(5), 154-159.
- 13 Thurman, E. M.; Mills, M. S., Solid Phase Extraction Principles and Practice. *New York: John Wiley and Sons* **1998**, 12(14), 38-43.
- 14 Napierska, D.; Thomassen, L. C.; Lison, D.; Martens, J. A.; Hoet, P. H., The Nanosilica Hazard: another variable entity. *Particle and Fibre Toxicology* **2010**, 7, 39-47.
- 15 Iler, R. K., The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry. *New York: John Wiley and Sons* **1979**, 31(6), 511-514.
- 16 Brinker, C. J.; Scherer, G. W., Sol-Gel Science. *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* **1990**, 103-104.
- 17 Buckley, A. M.; Greenblatt, M., The Sol-Gel Preparation of Silica Gels. *Journal of Chemical Education* **1994**, 71(7), 599-608.
- 18 Bock, J.; Su, G. J., Interpretation of the Infrared Spectra of Fused Silica. *Journal of the American Ceramic Society* **1970**, 53(2), 69-78.
- 19 Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; Mccullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L., A New Family of mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *Journal of the American Ceramic Society* **1992**, 114(27), 10834-10843.
- 20 Leofani, G.; Padovan, M. T.; Venturelli, B., Surface Area and Pore Texture of Catalysts. *Catalysis Today* **1998**, 41(1-3), 207-219.
- 21 Febriantoa, J.; Kosasiha, A. N.; Sunarsob, J.; Jua, Y.; Indraswatib, N.; Ismadjia, S., Equilibrium and Kinetic Studies in Adsorption of Heavy Metals Using Biosorbent: A Summary of Recent Studies *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 162(2-3), 616-645.
- 22 XAmplified. Chemistry: Adsorption isotherm. <http://www.chemistrylearning.com/adsorption-isotherm/>. (accessed April 16, 2017).
- 23 Boos, A.; Intasiri, A.; Brunette, J. P.; Leroy, M. J. F., Surfactant-Templated Silica Doped with 1-Phenyl-3-Methyl-4-Stearoylpyrazol-5-One (HPMSP) as a New Sorbent. *Journal of Materials Chemistry* **2002**, 12(4), 886-889.

- 24 Sharma, K. P.; Aswal, V. K.; Kumaraswamy, G., Adsorption of Nonionic Surfactant on Silica Nanoparticles: Structure and Resultant Interparticle Interactions. *The Journal of Physical Chemistry* **2010**, 114(34), 10986–10994.
- 25 Venugopal, E.; Aswal, V. K.; Kumaraswamy, G., Nanoparticle Size Controls Aggregation in Lamellar Nonionic Surfactant Mesophase. *Langmuir* **2013**, 29(31), 9643-9650.
- 26 Rutland, M. W.; Senden, T. J., Adsorption of the Poly(oxyethylene) Nonionic Surfactant C₁₂E₅ to Silica: A Study Using Atomic Force Microscopy. *Langmuir* **1993**, 9(2), 412-418.
- 27 Sameer, H. K.; Qutban, I., Preparation and Adsorption Properties of Mesoporous Silica for Removal of Nonylphenoxyethoxylates Surfactant from Aqueous Solution. *International Journal of Science and Research (IJSR)* **2016**, 5(1), 2319-7064 <https://www.ijer.net/archive/v5i1/NOV152489.pdf> (accessed April 20, 2018).
- 28 Desbene, P. L.; Portet, F.; Treiner, C., Adsorption of Pure Nonionic Alkylethoxylated Surfactants down to Low Concentrations at a Silica /Water Interface as Determined Using a HPLC Technique. *Journal of Colloid and Interface Science* **1997**, 190(2), 350–356.
- 29 Adachi, A.; Kamide, M.; Kawafune, R.; Miki, N.; Kobayashi, T., Removal Efficiency of Anionic and Nonionic Surfactants from Chemical Wastewater by a Treatment Plant Using Activated Carbon Adsorption and Coagulation Precipitation Processes. *Environmental Technology* **1990**, 11(2), 133-140.
- 30 Morrall, S. W.; Dunphy, J. C.; Cano, M. L.; Evans, A.; McAvoy, D. C.; Price, B. P.; Eckhoff, W. S., Removal and environmental exposure of alcohol ethoxylates in US sewage treatment. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2006**, 64(1), 3-13.

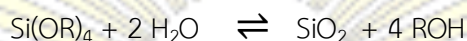


ภาคผนวก

ก. การคำนวณปริมาณซิลิกาทางทฤษฎี และปริมาณสารอินทรีย์ในซิลิกา

ตัวอย่างการคำนวณหาปริมาณสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในซิลิกา (แสดงเฉพาะ BC01)

จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ต่อไปนี้



จากปริมาณ TEOS 0.02597 โมล จะได้ SiO_2 0.02597 โมล

คิดเป็น $\text{SiO}_2 = 0.02597 \times 60.0843 = 1.5606 \text{ g}$

ปริมาณ CTAB 0.004712 โมล จะได้ $\text{CTA}^+ = 0.004712 \times 284.546 = 1.3408 \text{ g}$

น้ำหนักรวมของซิลิกา คือ $= 1.5606 + 1.3407 = 2.9013 \text{ g}$

ดังนั้น ปริมาณสารอินทรีย์ในซิลิกา $= (1.3407/2.9013) \times 100 = 46.21 \%$

ข. การคำนวณปริมาณสูงสุดของสารลดแรงตึงผิวที่สกัดได้ และค่าคงที่สมดุลการดูดซับแบบแลงเมียร์

จากสมการเชิงเส้นของแลงเมียร์

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} (C_e) + \frac{1}{b \cdot q_m}$$

และเมื่อนำค่า $\frac{C_e}{q_m}$ และ C_e มาเขียนกราฟจะได้ค่าความชันของสมการคือ

$$\text{slope} = \frac{1}{q_m}$$

ดังนั้น จึงหาปริมาณสูงสุดของสารลดแรงตึงผิวที่สกัดได้จาก

$$q_m = \frac{1}{\text{slope}}$$

$$= \frac{1}{0.0013}$$

$$= 796.23$$

และ หาค่าคงที่สมดุลการดูดซับแบบแลงเมียร์ได้จาก

$$y - \text{intercept} = \frac{1}{b \cdot q_m}$$

$$b = \frac{1}{q_m \cdot y - \text{intercept}}$$

$$= \frac{1}{769.23 \times 2.3118}$$

$$= 5.62 \times 10^{-4}$$

ประวัติผู้วิจัย

นางสาวกรรณาน อัครประเสริฐกิจ เกิดเมื่อวันที่ 21 กันยายน พ.ศ. 2538 ที่จังหวัดอุดรธานี สำเร็จการศึกษาระดับชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนอุดรพิทยานุกูล จังหวัดอุดรธานี เมื่อปีการศึกษา 2556 และได้เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2557 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 212/19 อำเภอเมือง จังหวัดอุดรธานี รหัสไปรษณีย์ 41000 อีเมล a.koraya@hotmail.com

