การใช้เถ้าลอยที่ดัดแปรด้วยหมู่ไทออลเพื่อเป็นวัสดุดูดซับไอออนเงินและอนุภาคนาโนของเงิน

Use of Thiol functionalized fly ash for adsorption of silver ions and silver nanoparticles

โดย

นางสาวปทิตตา สาลี

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา2557

เรื่อง การใช้เถ้าลอยที่ดัดแปรด้วยหมู่ไทออลเพื่อเป็นวัสดุดูดซับไอออนซิลเวอร์และอนุภาคซิลเวอร์นาโน

โดย นางสาว ปทิตตา สาลี

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

.....ประธานกรรมการ

(ศาสตราจารย์ ดร.วิทยา เรืองพรวิสุทธิ์)

.....อาจารย์ที่ปรึกษา

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เฟื่องฟ้า อุ่นอบ)

.....กรรมการ

(อาจารย์ ดร.วิภาค อนุตรศักดา)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

.....

(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)

หัวหน้าภาควิชาเคมี

วันที่ 22 เดือน พ.ค. พ.ศ. 2558

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ ☑ ดีมาก ☐ ดี ☐ พอใช้

ชื่อโครงการ การใช้เถ้าลอยที่ดัดแปรด้วยหมู่ไทออลเพื่อเป็นวัสดุดูดซับไอออนเงินและอนุภาคนาโนของเงิน
ชื่อนิสิตในโครงการ นางสาวปทิตตา สาลี เลขประจำตัว 5433107823
อาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เฟื่องฟ้า อุ่นอบ
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2557

บทคัดย่อ

งานวิจัยนำเสนอการเตรียมตัวดูดซับโดยนำเถ้าลอยมาดัดแปรผิวด้วย 3-เมอร์แคปโตโพรพิลไตรเมทอกซีไซเลน เพื่อใช้ในการดูดซับไอออนเงินและอนุภาคนาโนของเงิน โดยปรับเปลี่ยนปริมาณของ 3-เมอร์แคปโตโพรพิลไตรเมทอกซีไซเลนที่ใช้ในการสังเคราะห์และทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนเงินในสารละลาย พบว่าตัวดูดซับที่ดัดแปรด้วย 3-เมอร์แคปโตโพรพิลไตรเมทอกซีไซเลนในปริมาณ 0.75 mmol/g fly ash มีประสิทธิภาพการดูดซับดีที่สุด โดยตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวดูดซับด้วย FT-IR และ TGA จากนั้นศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับไอออนเงินในสารละลาย พบว่า pH เริ่มต้นของสารละลายที่เหมาะสมในการดูดซับคือ 3 การดูดซับจะเข้าสู่สมดุลหลังจาก 10 ชั่วโมง จลศาสตร์การดูดซับเป็นไปตามแบบจำลองทางจลศาสตร์แบบ pseudo-second order และสมดุลการดูดซับเป็นไปตามแบบจำลองของ Langmuir โดยมีค่าความจุการดูดซับสูงสุดเท่ากับ 16.95 mg/g เมื่อนำตัวดูดซับไปใช้ดูดซับอนุภาคนาโนของเงิน พบว่าสามารถดูดซับอนุภาคนาโนของเงินออกจากสารละลายได้

คำสำคัญ **:** เถ้าลอย, ไอออนเงิน, อนุภาคนาโนของเงิน, การดูดซับ

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Title Use of thiol functionalized fly ash for adsorption of silver ions and silver nanoparticles

Student name Miss Patita Salee ID 5433107823

Advisor Assistant Professor Fuangfa Unob, Ph.D.

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University. Academic Year 2014

Abstract

This research presents the preparation of (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane functionalized fly ash (fly ash-SH) for adsorption of silver ions and silver nanoparticles. The amount of (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane was varied in the synthesis. The efficiency in the adsorption of silver ions by the obtained adsorbents was evaluated and compared. The most suitable quantity of (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane in the modification was 0.75 mmol/g fly ash. The adsorbents were characterized by FT-IR and TGA. The factors that affected the adsorption of silver ions by fly ash-SH were studied. The most suitable initial solution pH for adsorption was 3. Adsorption reached the equilibrium after 10 hours and adsorption kinetic data fitted well to pseudo-second order model. Adsorption equilibrium followed Langmuir isotherm and maximum adsorption capacity of adsorbent was 16.95 mg/g. Finally, the adsorbent could also adsorb silver nanoparticles from solution.

Keywords**:** fly ash, silver ions, silver nanoparticles, adsorption

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยและรายงานฉบับนี้ไม่สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้หากไม่ได้รับความกรุณาอย่างสูงจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เฟื่องฟ้า อุ่นอบ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ซึ่งกรุณาสละเวลาตลอดการทำโครงการ โดยให้ความรู้ คำแนะนำ และคำปรึกษาตลอดการทำวิจัย รวมถึงให้ความช่วยเหลือในด้านต่างๆตลอดมา ผู้วิจัยจึงขอขอบพระคุณอย่างสูงมา ณ โอกาสนี้ และขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.วิทยา เรืองพรวิสุทธิ์ และ อาจารย์ ดร.วิภาค อนุตรศักดา ที่ให้เกียรติเป็นคณะกรรมการสอบ และขอขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านและสมาชิกในหน่วยปฏิบัติการวิจัยการวิเคราะห์เชิงสภาวะแวดล้อม (Environmental Analysis Research Unit) ที่คอยให้คำแนะนำและช่วยเหลือจนงานวิจัยสำเร็จลุล่วง

สุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณคณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ทุนสนับสนุนโครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ ประจำปีการศึกษา 2557 รวมทั้งภาควิชาเคมีที่ให้ความอนุเคราะห์ในเรื่องสถานที่และอุปกรณ์ในการทำวิจัย

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญตารางประกอบ	ฌ
สารบัญรูปภาพประกอบ	ญ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ	3
1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
1.4 หลักการและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	5
1.4.1 การดูดซับ (Adsorption)	5
1.4.1.1 ไอโซเทอมของการดูดซับ (Adsorption isotherm)	5
1.4.1.2 จลศาสตร์ของการดูดซับ (Adsorption kinetics)	8
1.4.2 อนุภาคนาโนของเงิน (silver nanoparticles)	10
บทที่ 2 การทดลอง	
2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์	11
2.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	12
2.3 การเตรียมรีเอเจนต์	13
2.3.1 สารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 5%	13
2.3.2 สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 M	13
2.3.3 สารละลายโซเดียมบอโรไฮไดรด์เข้มข้น 0.002 M	13
2.3.4 สารละลายซิลเวอร์ไนเตรตเข้มข้น 0.001 M	13
2.4 วิธีการทดลอง	14
2.4.1 การดัดแปรผิวของเถ้าลอยด้วย (3-mercaptopropyl)-trimethoxysilane	14
2.4.2 ศึกษาคุณสมบัติในการดูดซับไอออนเงินในสารละลายด้วย fly ash-SH	14

2.4.2.1 ศึกษาความสามารถในการดูดซับไอออนเงินในสารละลายด้วย fly ash-SH ที่เตรียมจากกการดัดแปรด้วย MPTMS ที่ปริมาณต่างกัน 14

2.4.2.2 ศึกษาผลของ pH ต่อการดูดซับไอออนเงินในสารละลายด้วย fly ash-SH 15

2.4.2.3 ศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการดูดซับไอออนเงินในสารละลายด้วย fly ash-SH 15

2.4.2.4 ศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไอออนเงินต่อการดูดซับด้วย fly ash-SH 16

2.4.3 ศึกษาความสามารถในการดูดซับอนุภาคนาโนของเงินในสารละลายด้วย fly ash-SH 16

2.4.3.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนของเงิน 16

2.4.3.2 ศึกษาความสามารถในการดูดซับอนุภาคนาโนของเงินในสารละลายด้วย fly ash-SH 16

บทที่ 3 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

3.1 ข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับเถ้าลอย 18

3.2 สังเคราะห์ตัวดูดซับโดยการดัดแปรเถ้าลอยด้วย (3-mercaptopropyl)-trimethoxysilane 18

3.2.1 ตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวดูดซับด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) 18

3.2.2 ตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวดูดซับด้วย thermal gravimetric analysis (TGA) 21

3.3 การดูดซับไอออนเงินในสารละลายด้วย fly ash-SH 24

3.3.1 ศึกษาความสามารถในการดูดซับไอออนเงินในสารละลายด้วย fly ash-SH ที่ดัดแปรด้วย MPTMS ที่ปริมาณต่างกัน 24

3.3.2 ผลของ pH ต่อการดูดซับไอออนเงินในสารละลายด้วย fly ash-SH 26

3.3.3 ผลของเวลาที่ใช้ในการดูดซับไอออนเงินในสารละลายด้วย fly ash-SH 28

3.3.4 ไอโซเทอมของการดูดซับ 32

3.4 การดูดซับอนุภาคนาโนของเงินในสารละลายด้วย fly ash-SH 36

บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง

4.1 สรุปผลการทดลอง 38

4.2 ข้อเสนอแนะในการศึกษาต่อ 39

เอกสารอ้างอิง 40

ประวัติผู้วิจัย 44

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตารางประกอบ

หน้า

ตารางที่ 2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ 11

ตารางที่ 2.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง 12

ตารางที่ 3.1 สัญญาณ IR-Spectrum ของตัวดูดซับก่อนและหลังดัดแปรด้วย MPTMS ปริมาณต่างๆ 19

ตารางที่ 3.2 ประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนเงินของ fly ash-SH ที่ดัดแปรด้วย MPTMS ที่ปริมาณต่างๆ 24

ตารางที่ 3.3 ปริมาณไอออนเหล็กในสารละลายหลังทำการดูดซับ 25

ตารางที่ 3.4 ประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนเงินในสารละลายที่มี pH เริ่มต้น 3.05 ด้วยตัวดูดซับ 25

ตารางที่ 3.5 ค่าสัมประสิทธิ์ของ Pseudo-first order และ Pseudo-second order kinetic model 31

ตารางที่ 3.6 Langmuir isotherm parameters ของการดูดซับไอออนเงินด้วย fly ash-SH 35

ตารางที่ 3.7 Freundlich isotherm parameters ที่ได้จากผลการดูดซับไอออนเงินด้วย fly ash-SH 35

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญรูปภาพประกอบ

หน้า

รูปที่ 1.1 ปฏิกิริยาระหว่าง (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane และ silanol groups บนเถ้าลอย 2

รูปที่ 1.2 การดูดซับ silver ions (Ag^{+}) และ silver nanoparticles ในสารละลาย ของเถ้าลอยที่ดัดแปรด้วยหมู่ thiol 2

รูปที่ 1.3 กราฟไอโซเทอม และ กราฟความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงของการดูดซับที่เป็นไปตามไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ 6

รูปที่ 1.4 กราฟไอโซเทอม และ กราฟความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงของการดูดซับที่เป็นไปตามไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดลิช 7

รูปที่ 1.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงของ Pseudo-first order kinetics 8

รูปที่ 1.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงของ Pseudo-second order kinetics 9

รูปที่ 3.1 FT-IR Spectra ของเถ้าลอย และ fly ash-SH ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ MPTMS ปริมาณต่างๆ 20

รูปที่ 3.2 ผลทดสอบ TGA ของเถ้าลอย (ไม่ได้ทำการดัดแปรผิว) 22

รูปที่ 3.3 ผลทดสอบ TGA ของ fly ash-SH ที่เตรียมจากการใส่ MPTMS ปริมาณ 0.25 mmol/g fly ash 22

รูปที่ 3.4 ผลทดสอบ TGA ของ fly ash-SH ที่เตรียมจากการใส่ MPTMS ปริมาณ 0.50 mmol/g fly ash 23

รูปที่ 3.5 ผลทดสอบ TGA ของ fly ash-SH ที่เตรียมจากการใส่ MPTMS ปริมาณ 0.75 mmol/g fly ash 23

รูปที่ 3.6 ผลของ pH เริ่มต้นของสารละลายไอออนเงินต่อประสิทธิภาพการกำจัดไอออนเงินด้วยตัวดูดซับ 26

รูปที่ 3.7 ความสามารถในการละลายของ AgOH เทียบกับ pH 27

รูปที่ 3.8 ผลของเวลาต่อปริมาณการดูดซับไอออนเงินด้วยตัวดูดซับ ณ เวลาต่างๆ (q_t) 30

รูปที่ 3.9 กราฟ pseudo-first order kinetic ของผลการทดลองการดูดซับไอออนเงิน 30

รูปที่ 3.10 กราฟ pseudo-second order kinetic ของผลการทดลองการดูดซับไอออนเงิน 31

รูปที่ 3.11 ไอโซเทอมการดูดซับของไอออนเงินด้วย fly ash-SH 34

รูปที่ 3.12 กราฟไอโซเทอมการดูดซับสร้างตามความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงของแบบจำลองแลงเมียร์ 34

รูปที่ 3.13 กราฟไอโซเทอมการดูดซับสร้างตามความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงของแบบจำลองฟรุนดลิช 35

รูปที่ 3.14 ปฏิกิริยาระหว่าง thiol group บนผิวของ fly ash-SH และไอออนเงิน 36

รูปที่ 3.15 UV-Visible spectroscopy ของสารละลายอนุภาคนาโนของเงินก่อนและหลังทำการดูดซับ 37

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

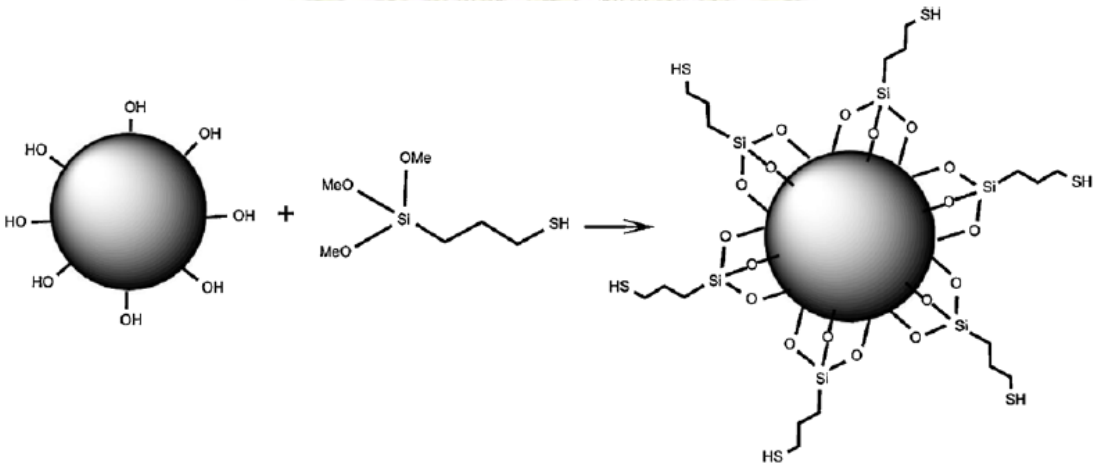
บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

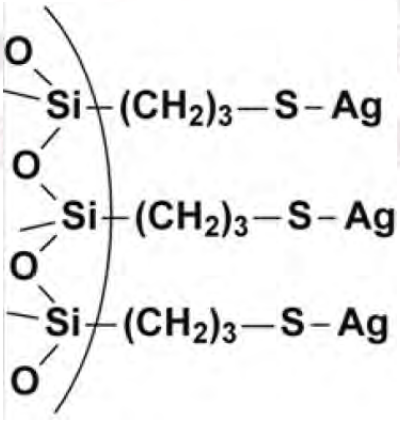
โลหะเงิน (silver metal) เป็นโลหะที่มีความสำคัญ ทั้งโลหะเงินและสารประกอบของเงินถูกนำมาใช้ประโยชน์อย่างมากในปัจจุบัน เช่น ในอุตสาหกรรมผลิตอุปกรณ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์, โลหะผสม (metal alloy), ผลิตภัณฑ์บรรจุอาหาร หรือ เครื่องประดับ เป็นต้น[1] นอกจากนั้นอนุภาคนาโนของเงิน (silver nanoparticles) ยังได้รับความนิยมอย่างสูงและนำมาใช้งานอย่างหลากหลาย ทั้งการนำมาใช้ในทางการแพทย์ นำมาผสมในสารทำความสะอาด เช่น ผงซักฟอก เพราะมีคุณสมบัติในการต่อต้านแบคทีเรียและยีสต์ได้ดี[2] หรือ นำมาใช้ในงานวิจัยเพื่อเป็นเซนเซอร์ในการตรวจวัดสารต่างๆ เพราะมีคุณสมบัติในการเปลี่ยนสีเมื่อเปลี่ยนขนาดของอนุภาค[3] เนื่องจากความนิยมในการใช้โลหะเงินในปัจจุบันเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วส่งผลให้มีการปนเปื้อนของไอออนเงิน (silver ions) และอนุภาคนาโนของเงิน (silver nanoparticles) ไปในสิ่งแวดล้อม ผ่านทางน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม หรือน้ำทิ้งจากครัวเรือน ซึ่งอาจส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตได้[4] เพราะแม้ว่าไอออนเงิน และ อนุภาคนาโนของเงินจะสามารถทำลายเซลล์โปรคาริโอตของแบคทีเรียและยีสต์ แต่ที่ความเข้มข้นสูงมากเกินไปนั้น อาจทำอันตรายต่อเซลล์ยูคาริโอตหรือเซลล์ของมนุษย์ได้เช่นกัน และสามารถสะสมในร่างกายของมนุษย์ เช่น สมอง, ดวงตา หรือผิวหนัง เป็นต้น โดยอาจทำเกิดโรคผิวหนัง เกิดอาการผิวหนังเปลี่ยนเป็น สีน้ำเงิน หรือ เทา ได้ (blue-gray discoloration)[5]

ในปัจจุบันจึงต้องกำจัดไอออนเงินและอนุภาคนาโนของเงินออกจากน้ำเสียก่อนจะปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อม ซึ่งมีการออกแบบวิธีการในการกำจัดไอออนเงินและอนุภาคนาโนของเงินออกจากน้ำเสียหลายวิธี เช่น การแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange)[6], การใช้เมมเบรน (membrane separation)[7], electrolysis[8] เป็นต้น และอีกวิธีการหนึ่งที่ได้รับความนิยมคือ การดูดซับ (adsorption) ด้วยตัวดูดซับ (adsorbents) ที่เหมาะสม เช่น ถ่านกัมมันต์ (activated carbon)[31], polymer[9] หรือ ซิลิกาที่มีรูพรุน โดยตัวดูดซับซิลิกานั้นมักจะถูกสังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel ซึ่งจะมีผิวที่ประกอบไปด้วยหมู่ silanol (Si-OH) จากนั้นจะทำการดัดแปรผิวด้วยหมู่ฟังก์ชันที่มีหมู่ thiol เป็นองค์ประกอบซึ่งมีคุณสมบัติในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนและอนุภาคของโลหะหนักได้หลายชนิด[10,11] ทางผู้วิจัยจึงมีแนวคิดในการหาวัสดุดูดซับชนิดอื่นที่มีราคาถูก และ มีคุณสมบัติเหมาะสม เพื่อทดแทนวัสดุดูดซับชนิดเดิม และพบว่า เถ้าลอย (fly ash) เป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติที่น่าสนใจเป็นอย่างมาก

เถ้าลอย (fly ash) เป็นของเสียจากอุตสาหกรรมผลิตไฟฟ้าโดยใช้ถ่านหิน มีลักษณะทางกายภาพคือ มีขนาดของอนุภาคใหญ่กว่า 20 μm ความหนาแน่นต่ำ น้ำหนักเบา และ มีพื้นที่ผิวประมาณ 300-500 m^2/kg องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าลอยนั้นประกอบไปด้วยออกไซด์ของโลหะหลายชนิด โดยออกไซด์ของโลหะที่พบมากที่สุดคือ SiO_2 และออกไซด์อื่นที่พบคือ Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO และ K_2O ตามลำดับ[12] สำหรับประเทศไทย ที่โรงไฟฟ้าแม่เมาะ จังหวัดลำปาง มีเถ้าลอยเป็นของเสียมากกว่า 2.5 ล้านตันต่อปี ได้มีการนำเถ้าลอยไปใช้ประโยชน์หลายด้าน เช่น การก่อสร้างโดยนำไปผสมกับคอนกรีต[13] หรือนำมาใช้เป็นวัสดุเพื่อดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์[14] เป็นต้น เนื่องจากคุณสมบัติของเถ้าลอยที่มีซิลิกาเป็นองค์ประกอบอยู่มาก[12] ทางผู้วิจัยจึงมีแนวคิดการใช้เถ้าลอยมาทดแทนตัวดูดซับซิลิกาซึ่งมาจากการสังเคราะห์ โดยนำเถ้าลอยมาเตรียมเป็นวัสดุเพื่อใช้ดูดซับไอออนเงินและอนุภาคนาโนของเงินในน้ำเสีย โดยทำการดัดแปรผิวด้วยหมู่ฟังก์ชันที่มีหมู่ thiol เป็นองค์ประกอบ ดังแสดงใน รูปที่ 1.1 และให้เกิดการดูดซับ ดังแสดงในรูปที่ 1.2 เพื่อช่วยลดต้นทุนในการสังเคราะห์ซิลิกาและเป็นการนำเถ้าลอยมาประยุกต์ใช้ให้เกิดประโยชน์มากยิ่งขึ้น



รูปที่ 1.1 ปฏิกิริยาระหว่าง (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane และ silanol groups บนเถ้าลอย[15]



รูปที่ 1.2 การดูดซับ silver ions (Ag^+) และ silver nanoparticles ในสารละลาย ของเถ้าลอยที่ดัดแปรด้วยหมู่ thiol[16]

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. เตรียมตัวดูดซับโดยดัดแปร (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane ลงบนผิวของเถ้าลอย
2. ศึกษาการดูดซับ ไอออนเงิน และ อนุภาคนาโนของเงิน ของตัวดูดซับเถ้าลอยที่ดัดแปรด้วย (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane

1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เถ้าลอย (fly ash) เป็นของเสียจากอุตสาหกรรมผลิตไฟฟ้าจากถ่านหิน โดยมีเถ้าลอยเป็นของเสียจากทั่วโลกมากกว่าปีละ 3 แสนล้านตัน[17] บางส่วนถูกนำมาใช้ประโยชน์ในการก่อสร้าง แต่ส่วนมากจะถูกนำไปฝังกลบ ในปัจจุบันได้มีงานวิจัยที่นำเถ้าลอยมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุดูดซับที่มีราคาถูก โดยมักจะนำเถ้าลอยมาดัดแปรผิวด้วยหมู่ฟังก์ชันที่สามารถเกิดอันตรกิริยาได้ดีกับตัวถูกดูดซับ แล้วจึงนำไปทำการดูดซับต่อไป เช่น การปรับผิวของเถ้าลอยด้วยกรดไนตริก เพื่อใช้ในการดูดซับ p-nitrophenol ในน้ำ[18] โดยสามารถดูดซับได้สูงถึง 98.8% จากสารละลายที่มีความเข้มข้นของ p-nitrophenol 100 mg/L ที่ pH 5.1 และใช้เวลาในการดูดซับ 14 ชั่วโมง แต่พบว่าเมื่อลด pH ของสารละลายลงและเพิ่มเวลาในการดูดซับ จะตรวจพบปริมาณเหล็กในสารละลายเพิ่มขึ้น เนื่องจากที่ pH ต่ำ เหล็กซึ่งเป็นองค์ประกอบหนึ่งของเถ้าลอยจะละลายออกมาในสารละลายได้

นอกจากนั้นยังมีการนำเอาเถ้าลอยมาประยุกต์สังเคราะห์เป็นวัสดุซีโอไลต์และนำมาดัดแปรผิวด้วยสารละลายผสมของกรดและโลหะอัลคาไลน์ เพื่อนำมาใช้ดูดซับสารอินทรีย์ที่สามารถระเหยได้[19] พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของโลหะอัลคาไลน์ที่ใช้ในการดัดแปรผิวจะเพิ่ม crystallinity ของตัวดูดซับที่สังเคราะห์ได้ และสามารถดูดซับก๊าซเบนซีนได้มากถึง 69.2% ซึ่งใกล้เคียงกับความสามารถของตัวดูดซับที่ใช้ดูดซับก๊าซเบนซีนที่ใช้โดยทั่วไป

จากที่ผ่านมาพบว่ามีความนิยมในการใช้เถ้าลอยเป็นวัสดุดูดซับได้หลากหลาย แต่จะต้องนำมาดัดแปรผิวให้มีหมู่ฟังก์ชันที่เหมาะสมเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับ สำหรับการดูดซับไอออนเงินและอนุภาคนาโนของเงินนั้น นิยมใช้ตัวดูดซับที่ถูกดัดแปรผิวด้วยหมู่ thiol (-SH) เช่น ได้มีการสังเคราะห์ silica–mixed matrix membranes ซึ่งเมมเบรนสังเคราะห์มาจาก cellulose acetate และ polysulfone จากนั้นนำมาดัดแปรด้วย (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane สำหรับดูดซับไอออนของเงิน[7] พบว่าเมมเบรนนั้นมีความเลือกจำเพาะในการเกิดอันตรกิริยากับไอออนของเงินมากกว่าไอออนชนิดอื่น เช่น ไอออนของทองแดง หรือ ไอออนของแคลเซียม

โดยปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อการดูดซับคือ ลักษณะของเมมเบรน, ปริมาณของซิลิกา, ความสามารถในการเกิดอันตรกิริยากับไอออนเงินของซิลิกาที่ถูกดัดแปรแล้ว และ ความหนาของเมมเบรน นอกจากนั้นยังมีงานวิจัยที่ได้ศึกษาการสังเคราะห์ poly(3-mercaptopropylsilsesquioxane) microspheres และนำมาดูดซับไอออนของเงินในสารละลาย[1] โดยมีความสามารถในการดูดซับไอออนเงินได้มากถึง 99.99% จากสารละลายที่มีความเข้มข้นของไอออนเงินต่ำกว่า 10 mM ความจุการดูดซับสูงสุดของตัวดูดซับ (maximum adsorption capacity) เท่ากับ 1140 mg/g เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนเงินเท่ากับ 150 mM โดยสมดุลและจลศาสตร์การดูดซับเป็นไปตามแบบจำลอง Langmuir isotherm และแบบจำลองทางจลศาสตร์ pseudo-second order ตามลำดับ และต่อมา ในปี 2012 มีงานวิจัยที่ได้พิสูจน์ว่าจลศาสตร์การดูดซับไอออนเงินด้วย mesoporous silica microspheres ที่ดัดแปรด้วย (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane เป็นไปตามแบบจำลองทางจลศาสตร์ pseudo-second order[20] และในปีเดียวกันนั้นได้มีงานวิจัยที่ทดลองดัดแปรผิวของ silica gel ด้วย (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane เพื่อใช้ในการดูดซับไอออนเงิน และ ตรึงอนุภาคนาโนของเงิน[16] โดยพบว่าสมดุลการดูดซับไอออนเงิน เป็นไปตามแบบจำลอง Langmuir isotherm ประสิทธิภาพในการดูดซับของตัวดูดซับสูงสุดคือ 75.8 mg/g และ อนุภาคนาโนของเงินที่มีขนาด 2-6 นาโนเมตร สามารถเข้าไปอยู่ภายในรูพรุนของตัวดูดซับได้

จากงานวิจัยที่ผ่านมานั้น ทางผู้วิจัยจึงมีแนวคิด ในการดัดแปรผิวของเถ้าลอยด้วย (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane เพื่อใช้เป็นวัสดุในการดูดซับไอออนเงินและอนุภาคนาโนของเงินในสารละลาย

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1.4 หลักการและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง[21]

1.4.1 การดูดซับ (Adsorption)

การดูดซับเป็นกระบวนการที่มีการสะสมตัวของตัวถูกดูดซับบริเวณผิวของของแข็งที่เป็นตัวดูดซับ (adsorbent) เนื่องจากเกิดอันตรกิริยาระหว่างตัวดูดซับ และตัวถูกดูดซับ (adsorbate) ที่อยู่ในเฟสของเหลว หรือ ก๊าซ โดยการดูดซับแบ่งได้สองประเภทคือ การดูดซับทางกายภาพ (physisorption) และ การดูดซับทางเคมี (chemisorption)

การดูดซับทางกาย (Physisorption)

การดูดซับทางกายภาพเกิดจากอันตรกิริยาระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับด้วยแรงแวนเดอร์วาล์ว เอนทัลปีของการดูดซับมีค่าระหว่าง 10-20 kJ/mol การดูดซับประเภทนี้เป็นปฏิกิริยาชนิดผันกลับได้ (reversible) และเมื่อความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับเพิ่มขึ้น อาจจะทำให้เกิดการดูดซับแบบหลายชั้น (multilayer adsorption) บนผิวของตัวดูดซับ

การดูดซับทางเคมี (Chemisorption)

การดูดซับทางเคมีเป็นการดูดซับที่เกิดจากปฏิกิริยาเคมีระหว่างหมู่ฟังก์ชันบนผิวตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ หรือเกิดพันธะโควาเลนต์ ซึ่งมีความแข็งแรงกว่าแรงแวนเดอร์วาล์วที่เกิดในการดูดซับทางกายภาพ เอนทัลปีของการดูดซับมีค่าระหว่าง 40-400 kJ/mol การดูดซับประเภทนี้เป็นปฏิกิริยาชนิดผันกลับไม่ได้ (irreversible) และมักจะเกิดการดูดซับบนผิวของตัวดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer adsorption)

1.4.1.1 ไอโซเทอมของการดูดซับ (Adsorption isotherm)[22]

ไอโซเทอมของการดูดซับมักใช้อธิบายพฤติกรรมของการดูดซับ ณ สมดุลการดูดซับที่อุณหภูมิคงที่ โดยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่นิยมใช้ในการอธิบายกระบวนการดูดซับคือ Langmuir และ Freundlich isotherms

แบบจำลองของแลงเมียร์ (Langmuir isotherm)

แบบจำลองของแลงเมียร์เป็นการทำนายว่า การดูดซับนั้นเกิดบนผิวตัวดูดซับที่มีหมู่แอคทีฟเพียงชนิดเดียว (homogeneous surface) และจะเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer adsorption) ที่อุณหภูมิคงที่ โดยรูปแบบทั่วไปของสมการแลงเมียร์แสดงดังสมการที่ 1.1 และ 1.2

$$q = \frac{q_m K_L C_e}{1+K_L C_e} \qquad 1.1$$

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \qquad 1.2$$

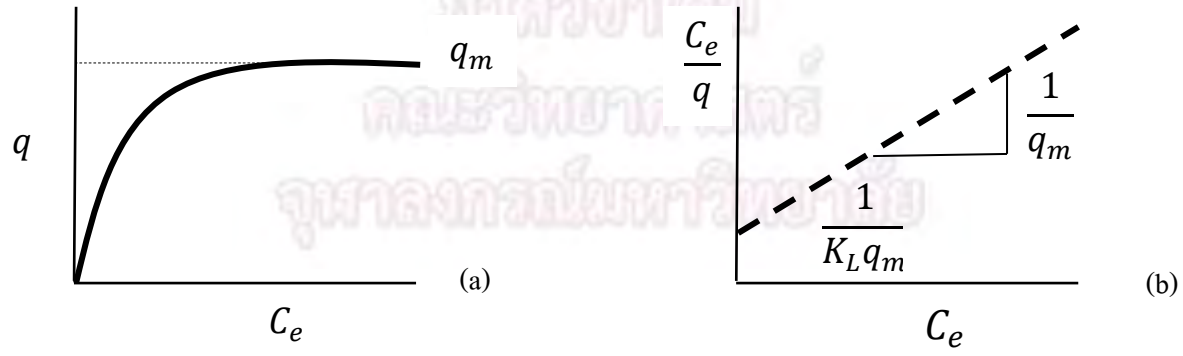
โดย C_e = ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับ ณ สมดุลในสารละลาย (mg/L หรือ mol/L)

q = ปริมาณสารที่ถูกดูดซับ ณ สมดุล (mg/g หรือ mol/g)

q_m = ปริมาณสารที่สามารถถูกดูดซับได้สูงสุดด้วยตัวดูดซับ หรือ ความจุการดูดซับสูงสุดของตัวดูดซับ (mg/g หรือ mol/g)

K_L = ค่าคงที่ของแลงเมียร์ (L/mg หรือ L/mol)

เมื่อนำผลการทดลองมาสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง C_e/q และ C_e จะได้กราฟความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงที่มีความชันคือ $1/q_m$ และ จุดตัดแกน คือ $1/K_L q_m$ ดังรูปที่ 1.3



รูปที่ 1.3 กราฟไอโซเทอม (a) และ กราฟความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง (b) ของการดูดซับที่เป็นไปตามไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์

แบบจำลองของฟรุนดลิช (Freundlich isotherm)

ทฤษฎีของแบบจำลองฟรุนดลิชนั้นมีสมมุติฐานว่า การดูดซับนั้นเกิดบนผิวที่มีหมู่แอคทีฟหลายชนิดบนตัวดูดซับ หรือ เกิดการดูดซับด้วยแรงกระทำที่ต่างกัน (heterogeneous surface) โดยการดูดซับอาจเกิดได้หลายชั้น (multilayer surface) สมการไอโซเทอมของฟรุนดลิชแสดงดังสมการที่ 1.3 และ 1.4

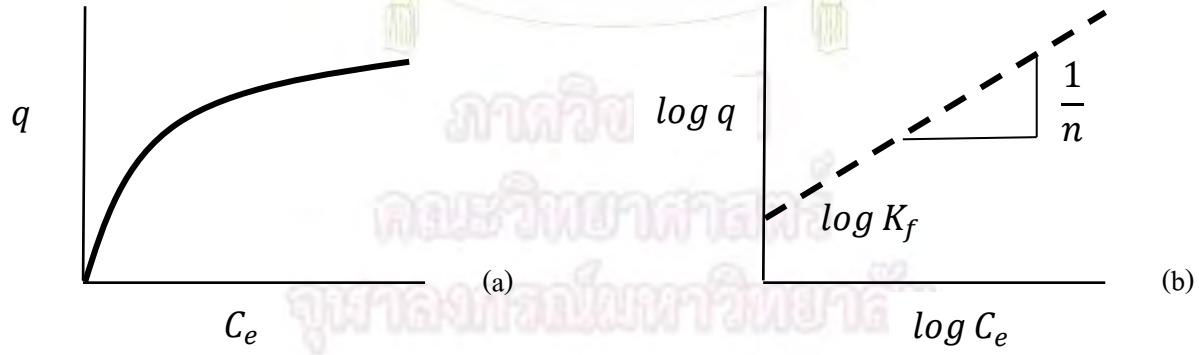
$$q = K_f C_e^{1/n} \quad 1.3$$

$$log\, q = log\, K_f + \frac{1}{n} log C_e \quad 1.4$$

โดย K_f = ค่าคงที่ของฟรุนดลิช เกี่ยวข้องกับความสามารถในการดูดซับของตัวดูดซับ (mg/g หรือ mol/g)

n = ค่าคงที่ของฟรุนดลิช เกี่ยวข้องกับ adsorption intensity

เมื่อนำผลการทดลองมาสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง log q และ log C_e จะได้กราฟความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงที่มีความชันคือ 1/n และ จุดตัดแกน คือ log K_f ดังรูปที่ 1.4



รูปที่ 1.4 กราฟไอโซเทอม (a) และ กราฟความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง (b) ของการดูดซับที่เป็นไปตามไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดลิช

1.4.1.2 จลศาสตร์ของการดูดซับ (Adsorption kinetics)

เมื่อตัวถูกดูดซับทำอันตรกิริยากับตัวดูดซับนั้น จลศาสตร์ของการดูดซับจะอธิบายถึงอัตราเร็วในการดูดซับ โดยแบบจำลองทางจลศาสตร์ที่นิยมนำมาใช้ในการอธิบายคือ pseudo-first order model และ pseudo-second order model โดยแบบจำลองทั้งสองสมการใช้ในการอธิบายอัตราเร็วรวมของการดูดซับ ในขณะที่กลไกการดูดซับอาจประกอบด้วย ขั้นตอนย่อยๆ เช่น ขั้นการแพร่ที่ฟิล์มของตัวทำละลายภายนอกผิวของตัวดูดซับ ขั้นการดูดซับและการแพร่ภายในรูพรุนของตัวดูดซับ โดยอัตราการดูดซับรวมจะเป็นไปตามแบบจำลองประเภทใดสามารถตรวจสอบได้จากการ fit ของผลการทดลองเมื่อใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์เหล่านี้

Pseudo-first order kinetics

แบบจำลองนี้มีสมมติฐานว่าการดูดซับเป็นไปตามสมการอัตราเร็วอันดับหนึ่ง (first order rate equation) สมการของ Pseudo-first order เขียนได้ดังสมการที่ 1.5 และ 1.6

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \qquad 1.5$$

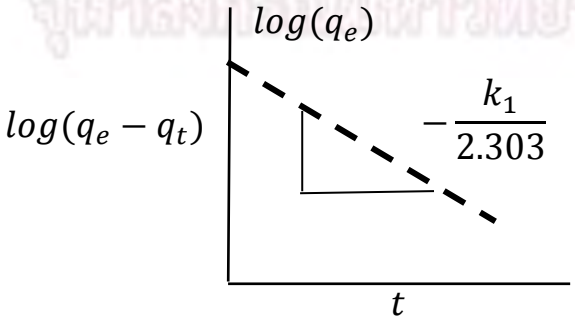
$$log(q_e - q_t) = log(q_e) - \frac{k_1}{2.303}t \qquad 1.6$$

โดย q_t = ความสามารถในการดูดซับของตัวดูดซับที่เวลาใดๆ (mg/g)

q_e = ความสามารถในการดูดซับของตัวดูดซับที่สมดุล (mg/g)

k_1 = ค่าคงที่อัตราของ pseudo-first order (min^{-1})

เมื่อนำผลการทดลองมาสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง log (q_e- q_t) และ t จะได้กราฟความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงที่มีความชันคือ -k_1/2.303 และ จุดตัดแกน คือ log (q_e) ดังรูปที่ 1.5



รูปที่ 1.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงของ Pseudo-first order kinetics

Pseudo-second order kinetics

แบบจำลองนี้มีสมมติฐานว่าการดูดซับเป็นไปตามสมการอัตราเร็วอันดับสอง (second order rate equation) โดยการดูดซับเกิดผ่านพันธะเคมี และจะเป็นไปตามแบบจำลองของแลงเมียร์

สมการของ Pseudo-second order เขียนได้ดังสมการที่ 1.7 ถึง 1.10

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \qquad 1.7$$

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \qquad 1.8$$

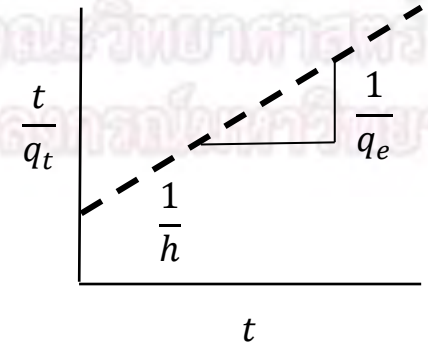
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \qquad 1.9$$

$$h = k_2 q_e^2 \qquad 1.10$$

โดย k_2 = ค่าคงที่อัตราของ pseudo-second order (1/min)

h = อัตราเร็วในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับ (mg/g min)

เมื่อนำผลการทดลองมาสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง t/q_t และ t จะได้กราฟความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงที่มีความชันคือ $1/q_e$ และ จุดตัดแกน คือ $1/h$ ดังรูปที่ 1.6



รูปที่ 1.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงของ Pseudo-second order kinetics

1.4.2 อนุภาคนาโนของเงิน (silver nanoparticles)[29]

อนุภาคนาโนของเงินจะมีขนาดอนุภาคอยู่ระหว่าง 1-100 นาโนเมตร มีการประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาใช้ศึกษาปฏิกิริยาเกี่ยวกับแสง และนำมาใช้ในการฆ่าเชื้อโรค เนื่องจากเมื่อทำให้อนุภาคเงินกลายเป็นขนาดนาโนนั้นจะเพิ่มพื้นที่ผิวในการสัมผัสกับเชื้อโรค โดยจะเกาะกับผนังเซลล์และแทรกเข้าไปภายใน จากนั้นจะจับกับหมู่ –SH (sulphydryl) ของเอนไซม์ จะขัดขวางการเพิ่มจำนวนและการเจริญเติบโต ทำให้เชื้อโรคตาย

ปัจจุบันความนิยมใช้อนุภาคนาโนของเงินมีสูงขึ้น อาจทำให้เกิดการแพร่กระจายลงสู่สิ่งแวดล้อม ซึ่งอาจส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและสิ่งมีชีวิตได้ เนื่องจากหากได้รับเข้าสู่ร่างกาย อนุภาคนาโนของเงินจะเป็นพิษต่อสารพันธุกรรม และ เซลล์ รวมทั้งอาจเกิดการสะสมในอวัยวะต่างๆได้

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

การทดลอง

ในการทดลองนี้จะทำการเตรียมตัวดูดซับโดยการดัดแปรเถ้าลอย (fly ash) ด้วย (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane เพื่อใช้ในการดูดซับไอออนเงินและอนุภาคนาโนของเงินในสารละลาย โดยขั้นตอนการทดลองประกอบด้วย

1. สังเคราะห์ตัวดูดซับเถ้าลอย ที่ถูกดัดแปรด้วย (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (fly ash-SH)
2. ตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวดูดซับ
3. ศึกษาคุณสมบัติในการดูดซับไอออนเงินและอนุภาคนาโนของเงินในสารละลายด้วยตัวดูดซับ

2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองสังเคราะห์ตัวดูดซับและการสกัดไอออนของเงินและอนุภาคนาโนของเงินแสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องมือ	**บริษัท,รุ่นเครื่องมือ**
Inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES)	Thermo, ICAP 6000 series
Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR)	Perkin, Thermo
Micropipette	Bran, transferpette S.
pH meter	Orion 2 star
UV-Visible Spectrophotometer (UV-Vis)	Hewlett Packard, HP8453
Vacuum pump	BUNSHI, V-700
เครื่องกวนแม่เหล็กไฟฟ้า	Corning, PC-420 and PC-620
เครื่องแก้ว	Pyrex

เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง	Mettler, AT 200
เครื่องชั่ง 5 ตำแหน่ง	Mettler Toledo
เครื่องเซนตริฟิวจ์	Sanyo, Centuar 2
ตู้อบ	Memmert, UM 500

2.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมีที่ใช้ในการทดลองสังเคราะห์ตัวดูดซับและการสกัดไอออนของเงินและอนุภาคนาโนของเงินเป็นสารเคมีที่เป็น analytical grade และแสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมี	**ผู้ผลิต**
(3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (MPTMS)	Aldrich Chemistry
Ethanol	Merck
Polyvinylpyrrolidone (PVP)	Merck
Silvernitrate	Fisher Chemical
Sodium borohydride	Aldrich Chemistry
Sodium hydroxide	Merck
สารละลายมาตรฐาน Ag(I) 1000 ppm	Merck

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.3 การเตรียมรีเอเจนต์

2.3.1 สารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 5%

สารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 5% สำหรับใช้ในการปรับ pH ของสารละลายไอออนเงิน เตรียมโดยใช้กรดไนตริกเข้มข้น 65% ปริมาตร 2 mL เจือจางด้วยน้ำ milli Q จนมีปริมาตรประมาณ 25 mL

2.3.2 สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 M

สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 M สำหรับใช้ในการปรับ pH ของสารละลายไอออนเงิน เตรียมโดยชั่งโซเดียมไฮดรอกไซด์น้ำหนักใกล้เคียง 1.00 g ละลายด้วยน้ำ milli Q 25 mL

2.3.3 สารละลายโซเดียมบอโรไฮไดรด์เข้มข้น 0.002 M

สารละลายโซเดียมบอโรไฮไดรด์เข้มข้น 0.002 M เตรียมโดยชั่งโซเดียมบอโรไฮไดรด์ 0.0756 g ละลายด้วยน้ำ milli Q 1,000 mL

2.3.4 สารละลายซิลเวอร์ไนเตรตเข้มข้น 0.001 M

ชั่งซิลเวอร์ไนเตรต 0.0850 g ละลายด้วยน้ำ milli Q ในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 500 mL และปรับปริมาตรจนถึงขีดของขวดกำหนดปริมาตร

2.4 วิธีการทดลอง

2.4.1 การดัดแปรผิวของเถ้าลอยด้วย (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane

นำเถ้าลอยที่มีขนาดอนุภาคระหว่าง 150-250 μm จำนวน 2 g ผสมกับเอทานอลปริมาตร 80 mL และน้ำ milli Q ปริมาตร 80 mL ในขวดก้นกลมขนาด 250 mL เติม MPTMS ปริมาณ 0.25, 0.50 หรือ 0.75 mmol/g fly ash ตั้งรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 110 °C ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นปั่นแยกผลิตภัณฑ์ออกจากสารละลายและล้างของแข็งที่ได้ด้วยเอทานอล ก่อนนำไปอบที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จะได้เถ้าลอยที่ถูกดัดแปรผิวแล้ว (fly ash-SH) จากนั้นจึงพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค Thermal gravimetric analysis (TGA) และ Infrared spectroscopy

2.4.2 ศึกษาคุณสมบัติในการดูดซับไอออนเงินในสารละลายด้วย fly ash-SH

2.4.2.1 ศึกษาความสามารถในการดูดซับไอออนเงินในสารละลายด้วย fly ash-SH ที่เตรียมจากการดัดแปรด้วย MPTMS ที่ปริมาณต่างกัน

นำ fly ash-SH ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยการใช้ปริมาณ MPTMS ที่ต่างกัน มาชั่งอย่างละเอียดให้มีน้ำหนักใกล้เคียง 10.0±0.5 mg ใส่ลงในหลอดทดลองพลาสติกที่มีฝาปิด ปิเปตสารละลายที่มีความเข้มข้นของไอออนเงิน 25.0 mg/L และมีความเข้มข้นของ $NaNO_3$ 0.01 M ปริมาตร 10.00 mL ใส่ลงไปในหลอดทดลอง กวนของผสมภายใต้แรงแม่เหล็กเป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นปั่นแยกตัวดูดซับออกจากสารละลาย แล้วนำสารละลายที่ได้ไปวัดหาความเข้มข้นของไอออนเงินที่เหลือด้วยเทคนิค ICP-OES นำค่าความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้มาคำนวณหาค่าปริมาณไอออนเงินที่ถูกดูดซับ (adsorbed amount, mg/g) ได้ตามสมการ

$$\text{Adsorbed amount} = \frac{(C_i - C_e)V}{m}$$

เมื่อ C_i = ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไอออนเงินที่ใช้ (mg/L)

C_e = ความเข้มข้นของสารละลายไอออนเงินที่เหลือหลังการดูดซับ (mg/L)

V = ปริมาตรของสารละลายไอออนเงินที่ใช้ (L)

m = น้ำหนักของตัวดูดซับที่ใช้ (g)

เปรียบเทียบค่าปริมาณไอออนเงินที่ถูกดูดซับด้วย fly ash-SH ที่ดัดแปรด้วย MPTMS 0.25, 0.50 หรือ 0.75 mmol/g fly ash เพื่อเลือกปริมาณ MPTMS ที่เหมาะสมในการเตรียมตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพในการดูดซับที่ดี เพื่อนำมาศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับต่อไป

2.4.2.2 ศึกษาผลของ pH ต่อการดูดซับไอออนเงินในสารละลายด้วย fly ash-SH

เตรียมสารละลายที่มีความเข้มข้นของไอออนเงินใกล้เคียง 25.0 mg/L และมีความเข้มข้นของ $NaNO_3$ 0.01 M แบ่งสารละลายใส่บีกเกอร์ละ 40 mL จำนวน 6 บีกเกอร์ จากนั้นนำไปวัดค่าความเป็นกรดเบสด้วย pH meter ปรับ pH ด้วยสารละลาย HNO_3 เข้มข้น 5% และ สารละลาย NaOH เข้มข้น 1 M จนกระทั่งได้ pH 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 ตามลำดับ เทสารละลายลงในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 50.00 mL ชะบีกเกอร์ด้วยน้ำ milli Q และเทใส่ขวดกำหนดปริมาตร จากนั้นทำการปรับปริมาตร

นำสารละลายไอออนเงินที่ปรับ pH แล้วปริมาตร 10.00 mL ใส่ในหลอดทดลองพลาสติก และทำการดูดซับด้วยการเติม fly ash-SH ชนิดที่ดีที่สุดปริมาณ 10.0±0.5 mg และกวนของผสมเป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นแยกตัวดูดซับออกจากสารละลายและวัดความเข้มข้นของไอออนเงินภายหลังการดูดซับด้วยเทคนิค ICP-OES จากนั้นทำการคำนวณหาค่า Adsorbed amount และตรวจสอบ pH ของสารละลายหลังทำการดูดซับ เพื่อใช้พิจารณาว่าที่ pH ใดที่ทำให้ตัวดูดซับมีประสิทธิภาพในการดูดซับดีที่สุด

2.4.2.3 ศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการดูดซับไอออนเงินในสารละลายด้วย fly ash-SH

ชั่งตัวดูดซับ fly ash-SH ชนิดที่มีประสิทธิภาพในการดูดซับดีที่สุดอย่างละเอียดให้มีน้ำหนักใกล้เคียง 10.0±0.5 mg ใส่ลงไปในหลอดทดลองพลาสติกที่มีฝาปิด และ เติมสารละลายไอออนเงินเข้มข้น 25.0 mg/L และมีความเข้มข้นของ $NaNO_3$ 0.01 M มี pH ที่เหมาะสมจากการทดลอง 2.4.2.2 ปริมาตร 10.00 mL กวนของผสมภายใต้แรงแม่เหล็กเป็นเวลา 10, 30, 60, 180, 360, 600, 900 หรือ 1440 นาที ตรวจสอบความเข้มข้นของไอออนเงินที่เหลือในสารละลายด้วยเทคนิค ICP-OES และตรวจสอบ pH ของสารละลายหลังทำการดูดซับ

2.4.2.4 ศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไอออนเงินต่อการดูดซับด้วย fly ash-SH

ชั่งตัวดูดซับ fly ash-SH ชนิดที่มีประสิทธิภาพในการดูดซับดีที่สุด อย่างละเอียดให้มีน้ำหนักใกล้เคียง 10.0±0.5 mg ใส่ในหลอดทดลองพลาสติกที่มีฝาปิด และปิเปตสารละลายไอออนเงินที่ปรับให้มี pH ที่เหมาะสมจากการทดลองที่ 2.4.2.2 และมีความเข้มข้นของไอออนเงิน 5.0, 10.0, 15.0, 25.00, 35.0, 45.0 หรือ 55.0 mg/L และมีความเข้มข้นของ $NaNO_3$ 0.01 M ปริมาตร 10.00 mL ทำการดูดซับเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ใช้เทคนิค ICP-OES ตรวจสอบความเข้มข้นของไอออนเงินที่เหลือในสารละลายหลังการดูดซับ และตรวจสอบ pH ของสารละลายหลังทำการดูดซับ

2.4.3 ศึกษาความสามารถในการดูดซับอนุภาคนาโนของเงินในสารละลายด้วย fly ash-SH

2.4.3.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนของเงิน[29]

นำสารละลาย $NaBH_4$ เข้มข้น 2 mM ปริมาตร 30 mL บรรจุใส่ขวดรูปกรวยขนาด 250 mL แช่ในอ่างน้ำแข็งเป็นเวลา 20 นาที จากนั้นนำไปกวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กไฟฟ้า ค่อยๆหยดสารละลาย $AgNO_3$ เข้มข้น 1 mM ปริมาตร 10.00 mL ลงในขวดรูปกรวยที่มี $NaBH_4$ อยู่ด้วยความเร็วประมาณ 1 หยด/วินาที เติมสารละลาย PVP ปริมาตร 200 µL จะได้สารละลายใสสีเหลืองอ่อน ตรวจสอบ pH ด้วยเครื่อง pH meter ตรวจสอบความเข้มข้นของของเงินทั้งหมดด้วยการเปลี่ยนอนุภาคนาโนของเงินด้วยการออกซิไดซ์ด้วย H_2O_2 โดยปิเปตสารละลายอนุภาคนาโนของเงิน 8.00 mL และใส่ 30% H_2O_2 200 µL เพื่อละลายอนุภาคนาโนของเงิน แล้วนำไปวัดหาความเข้มข้นของไอออนเงินทั้งหมดด้วยเทคนิค ICP-OES ตรวจสอบเอกลักษณ์สารละลายอนุภาคนาโนของเงินด้วยเทคนิค UV-Visible spectroscopy ซึ่งพบว่าสารละลายของอนุภาคนาโนของเงินที่ได้จะดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 350-500 nm และให้ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 395-400 nm

2.4.3.2 ศึกษาความสามารถในการดูดซับอนุภาคนาโนของเงินในสารละลายด้วย fly ash-SH

ชั่งตัวดูดซับ fly ash-SH ชนิดที่มีประสิทธิภาพในการดูดซับดีที่สุด อย่างละเอียดให้มีน้ำหนักใกล้เคียง 10.0±0.5 mg ใส่ลงไปในหลอดทดลองพลาสติกที่มีฝาปิด และ ปิเปตสารละลายที่มีอนุภาคนาโนของเงิน ปริมาตร 10.00 mL กวนของผสมภายใต้แรงแม่เหล็กเป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นปั่นแยกตัวดูดซับออกจากสารละลาย นำสารละลายที่ได้ไปตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิค UV-Visible spectroscopy และปิเปตสารละลายที่ได้มา 5.00 mL และใส่ 30% H_2O_2 200 µL เพื่อละลายอนุภาคนาโนของเงินที่เหลืออยู่ แล้วนำไปวัดหาความเข้มข้นของไอออนเงินทั้งหมดที่เหลือด้วยเทคนิค ICP-OES และตรวจสอบ pH ของสารละลายหลังทำการดูดซับ

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

3.1 ข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับเถ้าลอย

ในงานวิจัยนี้ใช้เถ้าลอยจากถ่านหินลิกไนต์จากโรงไฟฟ้าแม่เมาะ จังหวัดลำปาง ซึ่งเถ้าลอยมีอนุภาคหลายขนาดปะปนกันจึงทำการคัดแยกขนาด และจากงานวิจัยของ Suchuta Naknaka[24] ในปี 2014 ที่นำเถ้าลอยจากแหล่งเดียวกันไปตรวจสอบพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนเฉลี่ย ด้วยเทคนิค N_2 adsorption และวิเคราะห์ผลด้วย Brunauer-Emmett-Teller method (BET) พบว่า เถ้าลอยชนิดเดียวกัน มีขนาดอนุภาคตั้งแต่ 150-425 μm โดยในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้ขนาดอนุภาคในช่วง 150-250 μm ซึ่งมีพื้นผิว 30.8 m^2/g มาใช้สังเคราะห์เพื่อเป็นตัวดูดซับ

3.2 สังเคราะห์ตัวดูดซับโดยการดัดแปรเถ้าลอยด้วย (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane

ทำการสังเคราะห์ตัวดูดซับ โดยดัดแปรผิวของเถ้าลอยโดยใช้วิธี grafting ผ่านปฏิกิริยาการควบแน่นระหว่างหมู่ hydroxyl (-OH) ที่ผิวของเถ้าลอยกับหมู่ methoxy ($-OCH_3$) ของ (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (MPTMS) และมีความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เรียกผลิตภัณฑ์ที่ได้ว่า fly ash-SH โดยการสังเคราะห์ตัวดูดซับ fly ash-SH จะหาปริมาณ MPTMS ที่เหมาะสมในการดัดแปรผิว โดยใส่ปริมาณของ MPTMS ที่ต่างกันคือ 0.25, 0.50 และ 0.75 mmol/g fly ash และเลือกใช้เถ้าลอยที่มีขนาดระหว่าง 150-250 μm มาใช้ในการสังเคราะห์ นำไปผลิตภัณฑ์ที่ได้ตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) และ thermal gravimetric analysis (TGA)

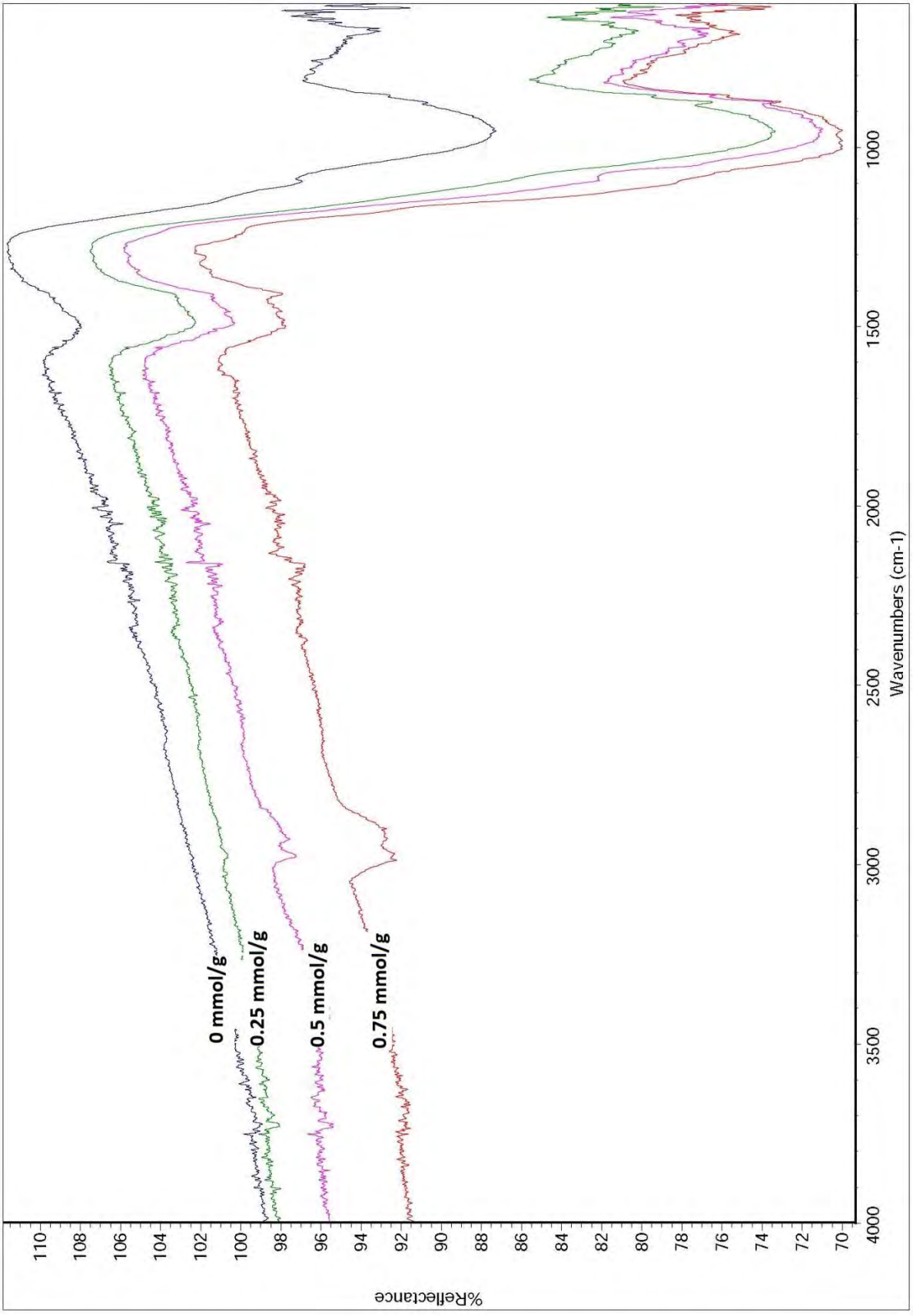
3.2.1 ตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวดูดซับด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)

ใช้เทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) ในการยืนยันหมู่ฟังก์ชัน 3-mercaptopropyl group ที่อยู่บนผิวของตัวดูดซับที่ถูกดัดแปรแล้ว โดย IR Spectrum แสดงในรูปที่ 3.1 และสัญญาณที่ปรากฏของตัวดูดซับก่อนและหลังดัดแปรผิวแสดงในตาราง 3.1

ตารางที่ 3.1 สัญญาณ IR-Spectrum ของตัวดูดซับก่อนและหลังดัดแปรด้วย MPTMS ปริมาณต่างๆ

ชนิดของตัวดูดซับ	**ตำแหน่งของสัญญาณ (cm^{-1})**	**แปลผล**
เถ้าลอย (ไม่ได้ดัดแปรผิว)	1093	Si-O-Si stretching
	949	Si-OH stretching
fly ash-SH, MPTMS 0.25 mmol/g fly ash	1100	Si-O-Si stretching
	957	Si-OH stretching
fly ash-SH, MPTMS 0.50 mmol/g fly ash	2972-2923	CH_2 stretching
	1089	Si-O-Si stretching
	957	Si-OH stretching
fly ash-SH, MPTMS 0.75 mmol/g fly ash	2984-2894	CH_2 stretching
	1110	Si-O-Si stretching
	1003-900	Si-OH stretching

จากรูปที่ 3.1 FT-IR spectrum ของเถ้าลอยที่ไม่ได้ดัดแปรผิว พบสัญญาณที่ตำแหน่ง 1093 cm^{-1} เป็นของ Si-O-Si stretching และตำแหน่ง 949 cm^{-1} เป็นของ Si-OH stretching เนื่องจากเถ้าลอยมีซิลิกาเป็นองค์ประกอบอยู่เป็นจำนวนมาก ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Suchuta Naknaka[24] ในปี 2014 ที่พบว่า เถ้าลอยชนิดเดียวกันมีปริมาณ SiO_2 19.35% เมื่อทดสอบด้วยเทคนิค XRF และ FT-IR spectrum ของ fly ash-SH ที่ได้หลังดัดแปรผิวเถ้าลอยด้วย (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane ที่ปริมาณต่างๆ พบสัญญาณใหม่เกิดขึ้น ณ ตำแหน่ง wavenumber 2900-3000 cm^{-1} ซึ่งเป็นของ CH_2 stretching โดยเมื่อเพิ่มปริมาณ (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane ในการดัดแปรผิวของเถ้าลอย พบว่าสัญญาณที่ตำแหน่ง 2900-3000 cm^{-1} จะมีความเข้มมากยิ่งขึ้น แสดงถึงปริมาณหมู่ 3-mercaptopropyl ที่มากขึ้นและจาก FT-IR spectrum ที่ได้ไม่พบสัญญาณของ S-H stretching ซึ่งควรปรากฏที่ตำแหน่ง 2550-2600 cm^{-1} เนื่องจากสัญญาณ S-H stretching มีค่าความเข้มที่อ่อนจึงไม่เห็นค่าสัญญาณที่ปรากฏ



รูปที่ 3.1 FT-IR Spectra ของเถ้าลอย และ fly ash-SH ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ MPTMS ปริมาณต่างๆ

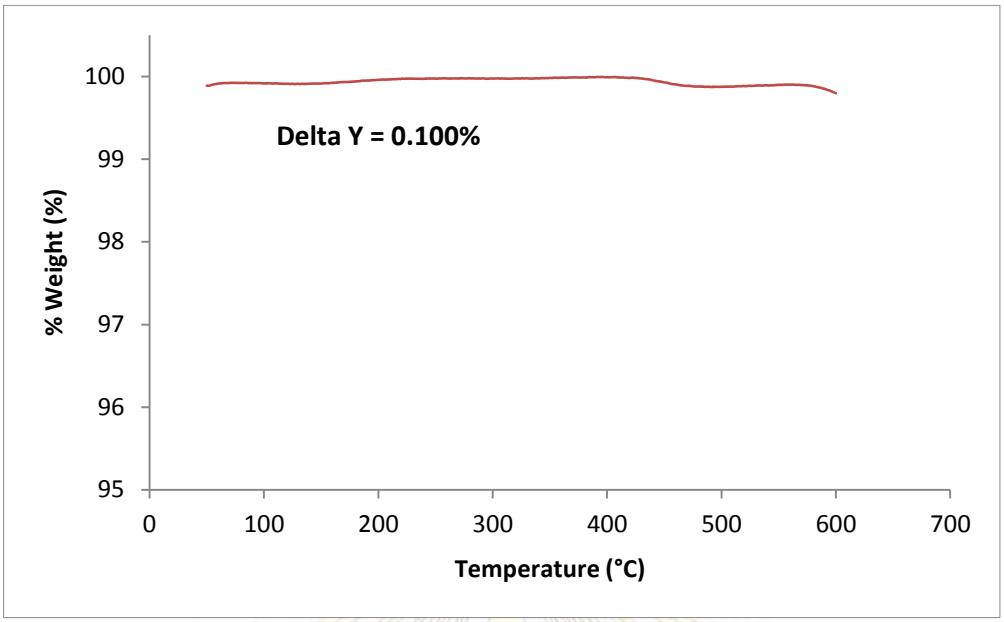
3.2.2 ตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวดูดซับด้วย thermal gravimetric analysis (TGA)

สามารถตรวจสอบปริมาณของหมู่ 3-mercaptopropyl ที่ถูกดัดแปรลงบนผิวของเถ้าลอยได้โดยใช้เทคนิค thermal gravimetric analysis (TGA) ในการตรวจสอบน้ำหนักที่หายไป เนื่องจากการสลายตัวของสารอินทรีย์ที่ติดอยู่บนผิวของเถ้าลอย เมื่อมีการให้ความร้อนที่เพิ่มขึ้นแก่เถ้าลอย

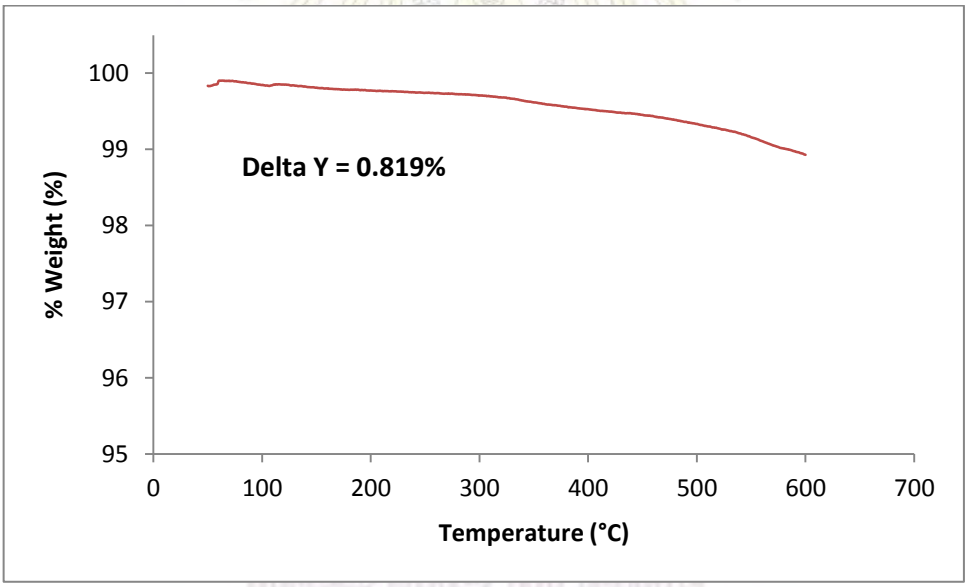
จากรูปที่ 3.2 ผลทดสอบ TGA ของเถ้าลอยที่ไม่ได้ทำการดัดแปรผิวพบว่า มีน้ำหนักหายไป 0.10% ในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 100 °C เนื่องจากมีการสูญเสียน้ำ และในช่วงอุณหภูมิสูงกว่า 100 °C ไม่พบการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวดูดซับอย่างชัดเจน แสดงว่าเถ้าลอยไม่มีส่วนประกอบอินทรีย์อื่นๆเจือปน

จากรูปที่ 3.3-3.5 ผลทดสอบ TGA ของ fly ash-SH ที่ใส่ MPTMS ปริมาณ 0.25, 0.50 และ 0.75 mmol/g fly ash พบว่าที่อุณหภูมิช่วง 300-600 °C มีการสูญเสียน้ำหนัก ในปริมาณ 0.82%, 1.50% และ 1.79% ตามลำดับ ซึ่งเนื่องมาจากการสลายตัวของหมู่ 3-mercaptopropyl ซึ่งมีจุดเดือดที่อุณหภูมิ 215 °C[25] จากผล TGA พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของ MPTMS ในการดัดแปรผิวแล้ว มีการสูญเสียน้ำหนักของตัวดูดซับมากขึ้นเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิ ซึ่งแสดงว่ามีปริมาณของหมู่ 3-mercaptopropyl ที่ถูกดัดแปรลงบนผิวของเถ้าลอยสลายตัวออกมากขึ้น โดยเถ้าลอยที่ถูกดัดแปรด้วย MPTMS 0.75 mmol/g fly ash มีการสูญเสียน้ำหนักมากที่สุด แสดงว่ามีปริมาณของหมู่ 3-mercaptopropyl บนผิวมากที่สุดเมื่อเทียบกับตัวดูดซับที่เตรียมจาก MPTMS ปริมาณอื่น

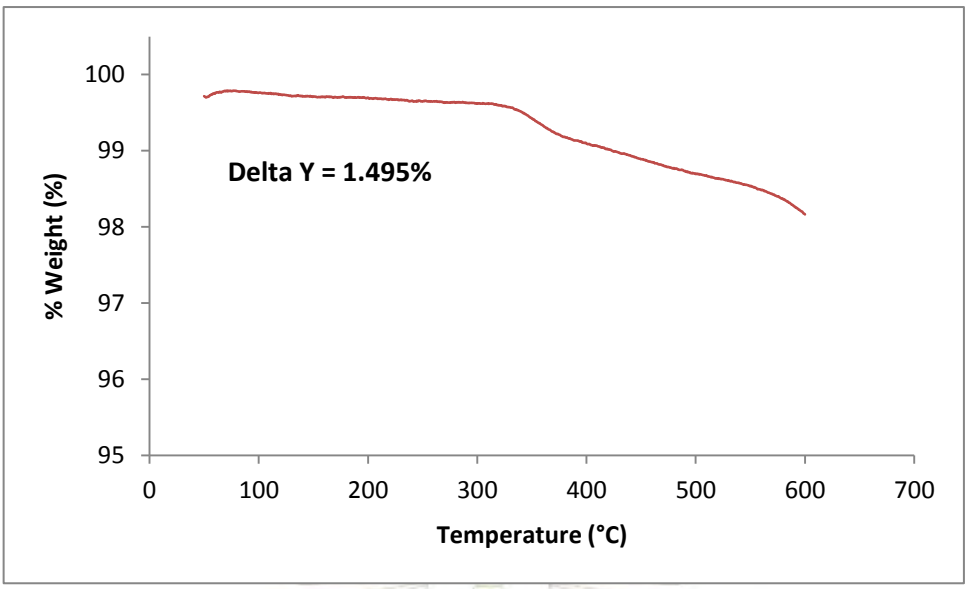
ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



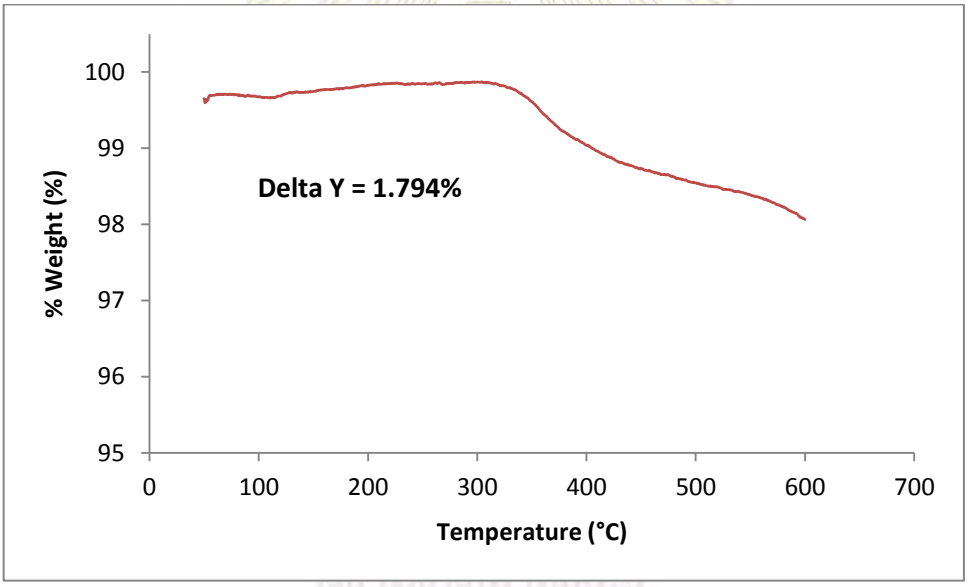
รูปที่ 3.2 ผลทดสอบ TGA ของเถ้าลอย (ไม่ได้ทำการดัดแปรผิว)



รูปที่ 3.3 ผลทดสอบ TGA ของ fly ash-SH ที่เตรียมจากการใส่ MPTMS ปริมาณ 0.25 mmol/g fly ash



รูปที่ 3.4 ผลทดสอบ TGA ของ fly ash-SH ที่เตรียมจากการใส่ MPTMS ปริมาณ 0.50 mmol/g fly ash



รูปที่ 3.5 ผลทดสอบ TGA ของ fly ash-SH ที่เตรียมจากการใส่ MPTMS ปริมาณ 0.75 mmol/g fly ash

จากผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy และ thermal gravimetric analysis ของ fly ash-SH ที่สังเคราะห์โดยใช้ MPTMS ปริมาณ 0.25, 0.50 และ 0.75 mmol/g fly ash พบว่า fly ash-SH ที่ใส่ MPTMS ปริมาณ 0.75 mmol/g fly ash ให้สัญญาณ IR-spectrum ที่ตำแหน่ง wavenumber 2900-3000 cm^{-1} ซึ่งเป็นสัญญาณของ CH_2 stretching ที่มีความเข้มมากที่สุด และ จากผล TGA แสดงน้ำหนักที่หายไปจากการสลายตัวของสารอินทรีย์มากที่สุด แสดงว่าตัวดูดซับที่สังเคราะห์ด้วยการเติม MPTMS ในปริมาณ 0.75 mmol/g fly ash มีปริมาณหมู่ของ 3-mercaptopropyl ถูกดัดแปรลงบนผิวของเถ้าลอยมากที่สุด เมื่อเทียบกับทุกสัดส่วนที่ทำการศึกษา

3.3 การดูดซับไอออนเงินในสารละลายด้วย fly ash-SH

ในการทดลองนี้จะทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับไอออนเงินในสารละลายด้วย fly ash-SH โดยปัจจัยที่ศึกษาคือ pH, เวลาที่ใช้ในการดูดซับ, ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไอออนเงิน โดยในขั้นตอนแรกจะทำการทดสอบประสิทธิภาพของ fly ash-SH ที่เตรียมได้จากการดัดแปรเถ้าลอยด้วย MPTMS ปริมาณต่างๆ เพื่อหาตัวดูดซับชนิดที่มีประสิทธิภาพดีที่สุดและนำไปทำการทดลองต่อไป โดยในการทดลองได้ใช้สารละลายไอออนเงินปริมาตร 10.00 mL ต่อปริมาณตัวดูดซับ 10.0±0.5 mg

3.3.1 ศึกษาความสามารถในการดูดซับไอออนเงินในสารละลายด้วย fly ash-SH ที่ดัดแปรด้วย MPTMS ที่ปริมาณต่างกัน

การทดลองนี้ใช้สารละลายไอออนเงินความเข้มข้นเริ่มต้น 25.0 mg/L ที่มี pH เริ่มต้นคือ 2.03 และทำการดูดซับเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 ประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนเงินของ fly ash-SH ที่ดัดแปรด้วย MPTMS ที่ปริมาณต่างๆ

ชนิดของตัวดูดซับ	Adsorbed amount (mg/g)	Removal (%)
fly ash-SH, MPTMS 0.25 mmol/g fly ash	5.05 ± 0.02	22.64 ± 0.25
fly ash-SH, MPTMS 0.50 mmol/g fly ash	9.69 ± 0.19	44.10 ± 1.51
fly ash-SH, MPTMS 0.75 mmol/g fly ash	12.42 ± 0.34	57.56 ± 3.20

Mean ± S.D. (n=3)

จากผลการทดลองพบว่าเมื่อปริมาณของ MPTMS ที่ใช้ในการดัดแปรเถ้าลอยเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ตัวดูดซับที่ได้มีความสามารถในการดูดซับไอออนเงินได้เพิ่มขึ้น เนื่องจากมีหมู่ 3-mercaptopropyl ที่ใช้ในการเกิดอันตรกิริยากับไอออนเงิน บนผิวของเถ้าลอยมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองในตอน 3.2.2 จากผลการทดลองที่ได้พบว่า fly ash-SH ที่เตรียมจากการดัดแปรเถ้าลอยด้วย MPTMS 0.75 mmol/g fly ash มีประสิทธิภาพในการดูดซับดีที่สุดโดยสามารถดูดซับไอออนเงินได้เฉลี่ย 12.42 mg/g และคิดเป็นประสิทธิภาพการกำจัด (%Removal) เท่ากับ 57.56 โดย pH ของสารละลายหลังการดูดซับอยู่ในช่วง 2.5-3.0

เนื่องจากเถ้าลอยที่นำมาใช้มีเหล็กเป็นองค์ประกอบ โดยจากงานวิจัยของ Suchuta Naknaka เมื่อทดสอบเถ้าลอยจากแหล่งเดียวกันด้วยเทคนิค XRF พบว่ามีปริมาณ Fe_2O_3 35.34%[24] ดังนั้นเมื่อนำเถ้าลอยไปใช้ในสารละลายที่มี pH ของสารละลายต่ำกว่า 2 เหล็กสามารถละลายออกมาในสารละลายได้[19] จึงทำการตรวจสอบปริมาณเหล็กในสารละลายหลังการดูดซับด้วยเทคนิค ICP-OES และแสดงผลดังตารางที่ 3.3 พบว่าในสารละลายหลังการดูดซับมีไอออนของเหล็กละลายออกมาได้

ตารางที่ 3.3 ปริมาณไอออนเหล็กในสารละลายหลังทำการดูดซับ

ชนิดของตัวดูดซับ	ความเข้มข้นของไอออนเหล็ก (mg/L)
fly ash-SH, MPTMS 0.25 mmol/g fly ash	12.57 ± 0.19
fly ash-SH, MPTMS 0.50 mmol/g fly ash	11.33 ± 0.08
fly ash-SH, MPTMS 0.75 mmol/g fly ash	11.55 ± 0.07

Mean ± S.D. (n=3)

จากการตรวจพบการละลายของเหล็กออกจากตัวดูดซับ ผู้วิจัยได้ทำการทดลองโดยปรับ pH เริ่มต้นของสารละลายเพิ่มขึ้น และเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนเงินระหว่าง เถ้าลอยที่ไม่ได้ทำการดัดแปรผิว และ fly ash-SH ที่ดัดแปรด้วย MPTMS 0.75 mmol/g fly ash โดยการทดลองนี้ใช้สารละลายไอออนเงินความเข้มข้นเริ่มต้น 25.0 mg/L ที่ pH เริ่มต้นคือ 3.05 และทำการดูดซับเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ได้ผลการทดลองดังตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 ประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนเงินในสารละลายที่มี pH เริ่มต้น 3.05 ด้วยตัวดูดซับ

ชนิดของตัวดูดซับ	Adsorbed amount (mg/g)	Removal (%)
เถ้าลอย (ไม่ได้ดัดแปรผิว)	6.88 ± 0.22	31.63 ± 1.27
fly ash-SH, MPTMS 0.75 mmol/g fly ash	11.42 ± 0.10	53.93 ± 0.55

Mean ± S.D. (n=3)

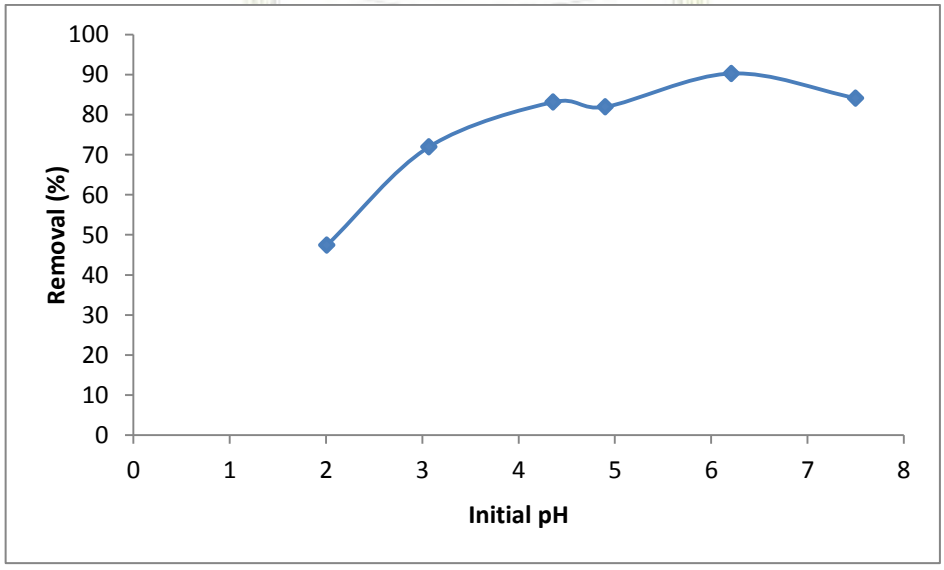
จากตารางที่ 3.4 พบว่าเถ้าลอยที่ทำการดัดแปรผิวด้วย MPTMS 0.75 mmol/g fly ash มีประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนเงินได้ดีกว่าเถ้าลอยที่ไม่ได้ดัดแปรผิว และเมื่อเพิ่ม pH เริ่มต้นของสารละลายไอออนเงินทำให้ไม่พบไอออนเหล็กในสารละลายหลังการดูดซับ โดย pH ของสารละลายหลังการดูดซับอยู่ในช่วง 8-9

การทดลองที่ 3.3.1 แสดงว่า fly ash-SH ที่ได้จากการดัดแปรเถ้าลอยด้วย MPTMS 0.75 mmol/g fly ash มีประสิทธิภาพในการดูดซับดีที่สุด จึงนำมาศึกษาพฤติกรรมในการดูดซับไอออนเงินในสารละลาย ภายใต้ผลของปัจจัยต่างๆต่อไป

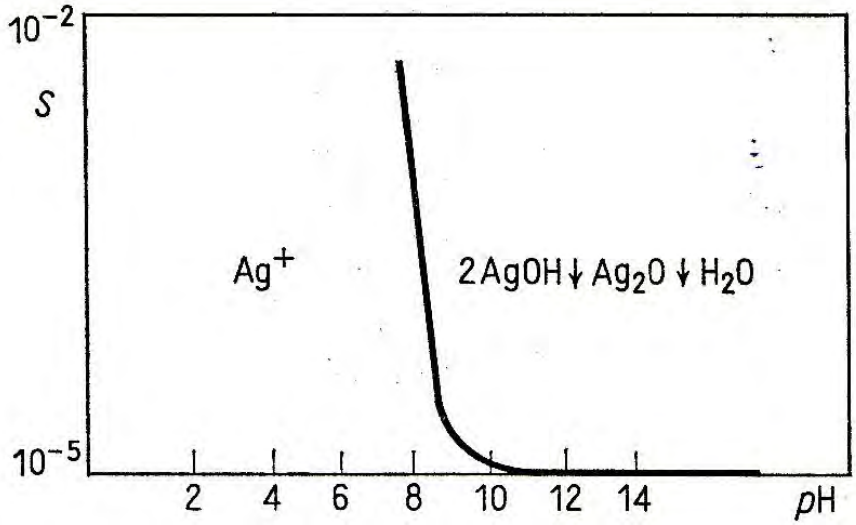
3.3.2 ผลของ pH ต่อการดูดซับไอออนเงินในสารละลายด้วย fly ash-SH

pH ของสารละลายนั้นมีผลกระทบต่อกระบวนการดูดซับ เพราะจะส่งผลต่อรูปแบบสปีชีส์ของโลหะนั้นๆ ที่จะปรากฏในสารละลายเมื่อ pH เปลี่ยนไป เช่น หาก pH ของสารละลายเปลี่ยนสูงขึ้น อาจจะทำให้ไอออนของโลหะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปโลหะไฮดรอกไซด์ได้ เป็นต้น และในการดูดซับโดยใช้เถ้าลอยเป็นวัสดุดูดซับนั้นจะต้องหา pH ที่เหมาะสม เพื่อให้เกิดการดูดซับที่ดีและไม่ให้เหล็กซึ่งเป็นองค์ประกอบหนึ่งของเถ้าลอย ละลายออกมาในสารละลาย

การทดลองนี้ใช้สารละลายไอออนเงินความเข้มข้นเริ่มต้น 25.0 mg/L ที่ pH เริ่มต้นตั้งแต่ 2-7 และทำการดูดซับเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 ผลของ pH เริ่มต้นของสารละลายไอออนเงินต่อประสิทธิภาพการกำจัดไอออนเงินด้วยตัวดูดซับ



รูปที่ 3.7 ความสามารถในการละลายของ AgOH เทียบกับ pH[26]

จากรูปที่ 3.6 พบว่าตัวดูดซับมีประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนเงินได้สูงขึ้นเมื่อ pH ของสารละลายเพิ่มขึ้น โดยตัวดูดซับสามารถดูดซับไอออนเงินในสารละลายที่มี pH เริ่มต้นช่วง 6-7 ด้วยประสิทธิภาพดีที่สุด แต่เมื่อวัด pH ของสารละลายหลังการดูดซับพบว่า pH ของสารละลายจะเพิ่มขึ้น โดยในสารละลายที่มี pH เริ่มต้นตั้งแต่ 4 ขึ้นไป จะมี pH หลังการดูดซับเพิ่มเป็น 9-10 ซึ่งจากรูปที่ 3.7 จะพบว่าในสารละลายที่มี pH สูงกว่า 8 นั้นจะเกิด silver hydroxide ซึ่งตกตะกอนได้ แต่ในการทดลองอาจสังเกตตะกอนไม่ได้ด้วยตาเปล่าหรืออาจจะมีการตกตะกอนของ silver hydroxide ลงบนผิวของตัวดูดซับ

ในภาวะที่สารละลายมี pH เริ่มต้นต่ำกว่า 4 นั้น ค่า pH ของสารละลายหลังการดูดซับอยู่ในช่วง 3-7 และในสารละลายที่มี pH เริ่มต้น 2 ตัวดูดซับมีประสิทธิภาพในการดูดซับต่ำเนื่องจากหมู่ –SH ของหมู่ 3-mercaptopropyl ในสารละลายที่มี pH ต่ำมากจะอยู่ใน neautral from (-SH) ซึ่งจะเกิดอันตรกิริยากับไอออนเงินได้น้อย ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการดูดซับต่ำ นอกจากนี้ในภาวะนี้ ยังทำให้มีการละลายของเหล็กออกมาจากตัวดูดซับได้ โดยตรวจพบไอออนของเหล็ก ความเข้มข้น 9.97 mg/L ในสารละลายหลังการดูดซับ

ในการทดลองถัดไป ทางผู้วิจัยจึงเลือกใช้ pH เริ่มต้นของสารละลายเท่ากับ 3 เพื่อศึกษาพฤติกรรมของการดูดซับ เพื่อให้สามารถศึกษาพฤติกรรมที่แท้จริงของการดูดซับไอออนเงินในสารละลายด้วย fly ash-SH นั้น ในสารละลายควรมีไอออนเงินเพียงชนิดเดียว และไอออนเงินควรอยู่ในรูปของไอออนทั้งหมด ตลอดเวลาที่ใช้ดูดซับ เพื่อให้ปริมาณของไอออนเงินที่ถูกกำจัดนั้น เกิดจากการดูดซับเพียงอย่างเดียว ไม่ได้ถูกกำจัดไปจากการ

ตกตะกอนร่วมด้วย จากผลการทดลองที่ pH เริ่มต้น 3 นั้น สารละลายหลังการดูดซับมี pH คือ 6.71 ซึ่งต่ำกว่า pH ที่จะเกิดการตกตะกอนของ silver hydroxide และ ไม่พบไอออนของเหล็กในสารละลายหลังการดูดซับ

3.3.3 ผลของเวลาที่ใช้ในการดูดซับไอออนเงินในสารละลายด้วย fly ash-SH

ในการทดลองนี้ได้ทำการศึกษาเวลาที่ใช้ในการดูดซับไอออนเงินเพื่อหาเวลาที่กระบวนการดูดซับจะเข้าสู่สมดุล และศึกษาจลศาสตร์การดูดซับไอออนเงินด้วยตัวดูดซับ โดยการดูดซับที่เกิดขึ้นระหว่างตัวดูดซับที่อยู่ในเฟสของแข็ง และสารที่อยู่ในเฟสของเหลวนั้นมีกลไกหลัก 3 ขั้นตอนคือ bulk transport, film transport และ intraparticle transport[28] โดย bulk transport จะเป็นขั้นตอนที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว เกิดจากการเคลื่อนที่ของสารในสารละลายไปยัง boundary layer หรือชั้นฟิล์มของตัวทำละลายที่อยู่บนผิวของตัวดูดซับ ส่วน film transport และ intraparticle transport จะเกิดขึ้นได้ช้า โดย film transport เป็นขั้นตอนการเกิดการแพร่ของสารจาก boundary layer ไปยังผิวของตัวดูดซับ และ intraparticle transport จะเป็นขั้นตอนที่สารถูกดูดซับบนผิวตัวดูดซับ และ เมื่อศึกษาเวลาในการดูดซับ จะทำให้ตรวจสอบได้ว่า การดูดซับเป็นไปตามแบบจำลองทางจลศาสตร์แบบ pseudo-first order หรือ pseudo-second order ซึ่งแบบจำลองเหล่านี้มีสมมติฐานจากการเกิดปฏิกิริยาการดูดซับด้วยรูปแบบของการดูดซับต่างๆ เช่น แบบ physisorption หรือ chemisorption

Pseudo-first order kinetics

แบบจำลองนี้มีสมมติฐานว่าการดูดซับเป็นไปตามสมการอัตราเร็วอันดับหนึ่ง (first order rate equation) ตามสมการ 3.1 และ 3.2 โดยสามารถหาค่า k_1 และค่า q_e ได้จาก ความชันและจุดตัดแกนของสมการเส้นตรงที่ได้จากกราฟของผลการทดลองที่สร้างตามสมการ 3.2

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \qquad 3.1$$

$$log(q_e - q_t) = log(q_e) - \frac{k_1}{2.303}t \qquad 3.2$$

โดย q_t = ความสามารถในการดูดซับของตัวดูดซับที่เวลาใดๆ (mg/g)

q_e = ความสามารถในการดูดซับของตัวดูดซับที่สมดุล (mg/g)

k_1 = ค่าคงที่อัตราของ pseudo-first order (1/min)

Pseudo-second order kinetics

แบบจำลองนี้มีสมมติฐานว่าการดูดซับเป็นไปตามสมการอัตราเร็วอันดับสอง (second order rate equation) โดยการดูดซับเกิดผ่านพันธะเคมี และจะเป็นไปตามแบบจำลองของแลงเมียร์ ตามสมการ 3.3 และ 3.4 โดยสามารถหาค่า h และค่า q_e ได้จาก ความชัน และจุดตัดแกน ของสมการเส้นตรงที่ได้จากกราฟของผลการทดลองที่สร้างตามสมการ 3.3

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e}t \qquad 3.3$$

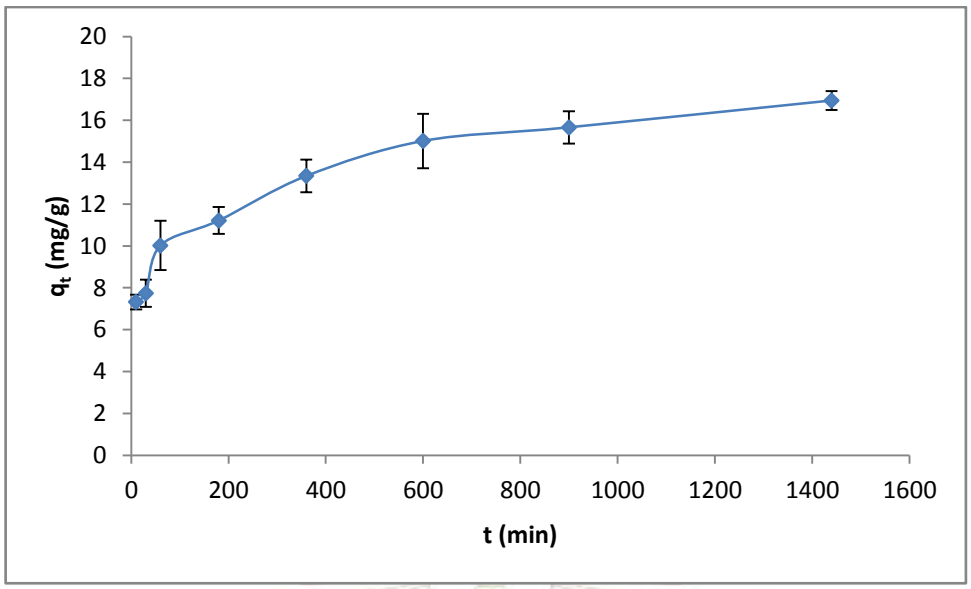
$$h = k_2 q_e^2 \qquad 3.4$$

โดย k_2 = ค่าคงที่อัตราของ pseudo-second order (1/min)

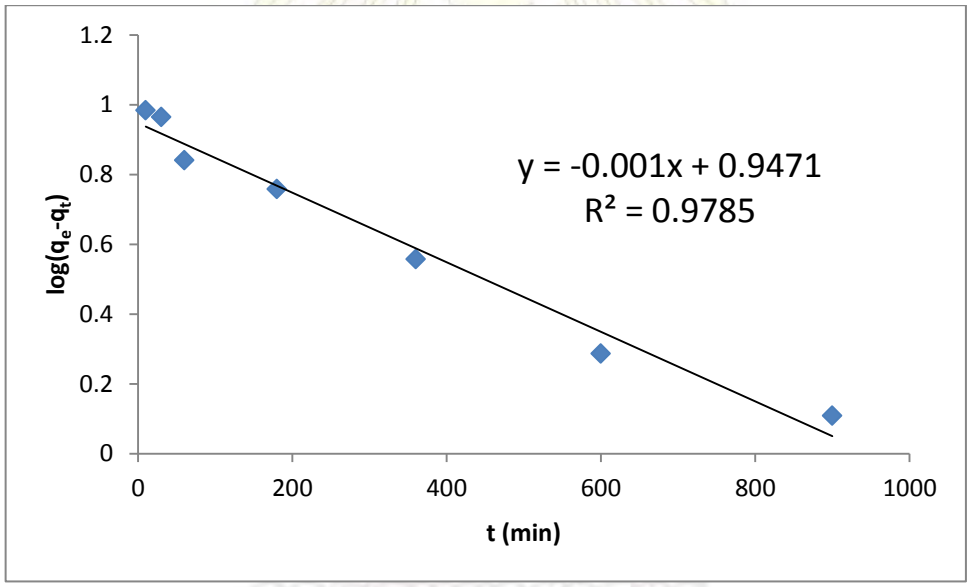
h = อัตราเร็วในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับ (mg/g min)

ในการทดลองนี้ใช้สารละลายไอออนเงินความเข้มข้นเริ่มต้น 25.0 mg/L ที่ pH เริ่มต้นคือ 3.06 ทำการดูดซับเป็นเวลาตั้งแต่ 10 นาทีถึง 24 ชั่วโมง ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 3.8 และเมื่อนำผลการทดลองไปสร้างกราฟเส้นตรงตามแบบจำลองจลศาสตร์แบบ pseudo-first order และ pseudo-second order kinetics ได้ผลดังกราฟ 3.9 และ 3.10 โดยค่าสัมประสิทธิ์ที่คำนวณได้จากการสร้างกราฟตามแบบจำลองดังกล่าว แสดงในตาราง 3.5

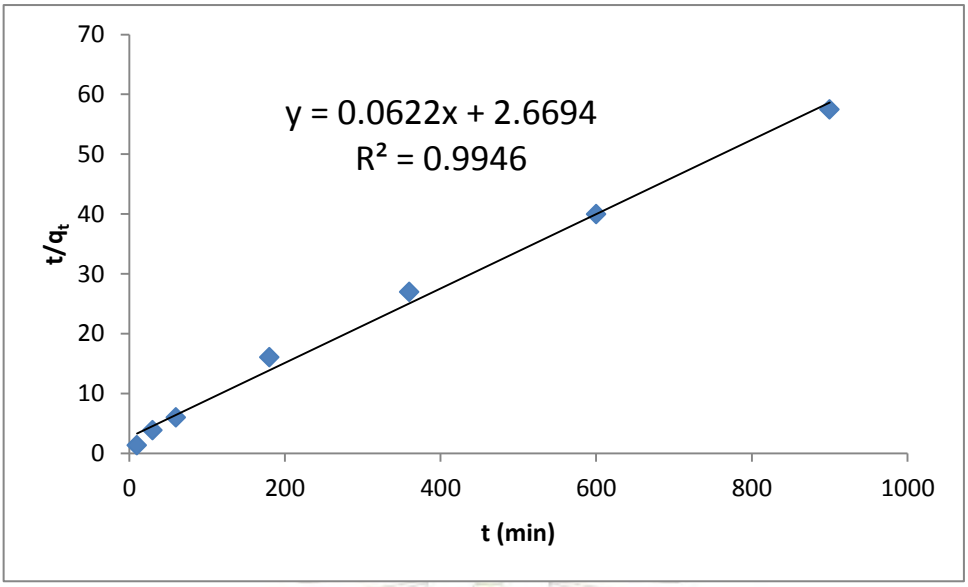
ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.8 ผลของเวลาต่อปริมาณการดูดซับไอออนเงินด้วยตัวดูดซับ ณ เวลาต่างๆ (q_t)



รูปที่ 3.9 กราฟ pseudo-first order kinetic ของผลการทดลองการดูดซับไอออนเงิน



รูปที่ 3.10 กราฟ pseudo-second order kinetic ของผลการทดลองการดูดซับไอออนเงิน

ตารางที่ 3.5 ค่าสัมประสิทธิ์ของ Pseudo-first order และ Pseudo-second order kinetic model

Kinetic models	**q_e (experiment) (mg/g)**	**q_e (calculated) (mg/g)**	**Rate constsnt (k) และ initial adsorption rate (h)**	**R^2**
Pseudo-first order	16.95	8.85	k_1 = 0.002 (min^{-1})	0.9785
Pseudo-second order		16.08	k_2 = 0.001 g (mg^{-1} min^{-1}) h = 0.374 (mg/g min)	0.9946

* ผลจากการดูดซับ ณ สมดุล (24 ชั่วโมง)

จากรูปที่ 3.8 พบว่าเมื่อเพิ่มเวลาที่ใช้ดูดซับ ปริมาณสารที่ถูกดูดซับด้วยตัวดูดซับจะเพิ่มขึ้นและคงที่เมื่อถึงระยะเวลาหนึ่ง จากการทดลองพบว่าการดูดซับจะเข้าสู่สมดุลหลังจากเวลา 10 ชั่วโมง เมื่อนำผลการทดลองไปสร้างกราฟเส้นตรงตามแบบจำลองทางจลศาสตร์แบบ pseudo-first order และ pseudo-second order พบว่าแบบการนำผลการทดลองไปสร้างตามจำลอง pseudo-second order จะให้ค่า R^2 ที่เข้าใกล้ 1 มากกว่า และค่า q_e ที่ได้จากการคำนวณตามสมการแบบจำลองคือ 16.08 mg/g มีค่าใกล้เคียงกับ q_e จากการทดลองจริง ซึ่งมีค่าเท่ากับ 16.95 mg/g ดังนั้นแสดงว่าจลศาสตร์การดูดซับน่าจะเป็นไปตามแบบจำลองทางจลศาสตร์แบบ pseudo-second order ซึ่งเป็นการดูดซับที่เกิดการดูดซับทางเคมี หรือ การดูดซับผ่านการเกิดพันธะเคมี (chemical adsorption) และมีอัตราเร็วในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับ (h) เท่ากับ 0.374 mg/g min

3.3.4 ไอโซเทอมของการดูดซับ

พฤติกรรมที่เกิดขึ้น ณ สมดุลการดูดซับของไอออนเงินในสารละลายด้วยตัวดูดซับสามารถอธิบายได้ด้วยไอโซเทอมการดูดซับ (adsorption isotherm) โดยแบบจำลองที่นำมาใช้ในการอธิบายคือ Langmuir และ Freundlich isotherm

แบบจำลองของแลงเมียร์ (Langmuir isotherm)

แบบจำลองของแลงเมียร์เป็นการทำนายว่า การดูดซับนั้นเกิดบนผิวตัวดูดซับที่มีหมู่แอคทีฟเพียงชนิดเดียว (homogeneous surface) และจะเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer adsorption) ที่อุณหภูมิคงที่ โดยรูปแบบทั่วไปของสมการแลงเมียร์ที่ปรับให้อยู่ในรูปสมการเส้นตรงดังสมการ 3.5

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \qquad 3.5$$

โดย C_e = ความเข้มข้นของไอออนเงินที่สมดุลในสารละลาย (mg/L หรือ mol/L)

q = ปริมาณไอออนเงินที่ถูกดูดซับ ณ สมดุล (mg/g หรือ mol/g)

q_m = ปริมาณไอออนเงินที่สามารถถูกดูดซับได้สูงสุดด้วยตัวดูดซับ หรือ ความจุการดูดซับสูงสุดของตัวดูดซับ (maximum adsorption capacity)

K_L = ค่าคงที่ของแลงเมียร์ (L/mg หรือ L/mol)

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

แบบจำลองของฟรุนดลิช (Freundlich isotherm)

แบบจำลองฟรุนดลิชนั้นมีสมมุติฐานว่า การดูดซับนั้นเกิดบนผิวที่มีหมู่แอคทีฟหลายชนิด บนตัวดูดซับ หรือ เกิดการดูดซับด้วยแรงกระทำที่ต่างกัน (heterogeneous surface) โดยการดูดซับอาจเกิดได้หลายชั้น (multilayer surface) สมการไอโซเทอมของฟรุนดลิชที่ปรับให้อยู่ในรูปสมการเส้นตรงดังสมการ 3.6

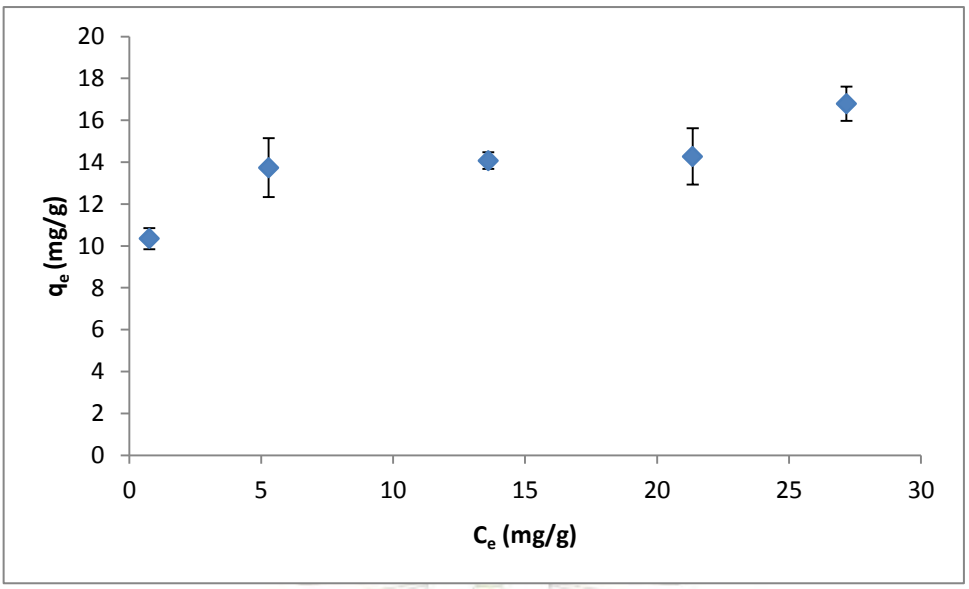
$$log\, q = log\, K_f + \frac{1}{n} log C_e \qquad 3.6$$

โดย K_f = ค่าคงที่ของฟรุนดลิช เกี่ยวข้องกับความสามารถในการดูดซับของตัวดูดซับ (mg/g หรือ mol/g)

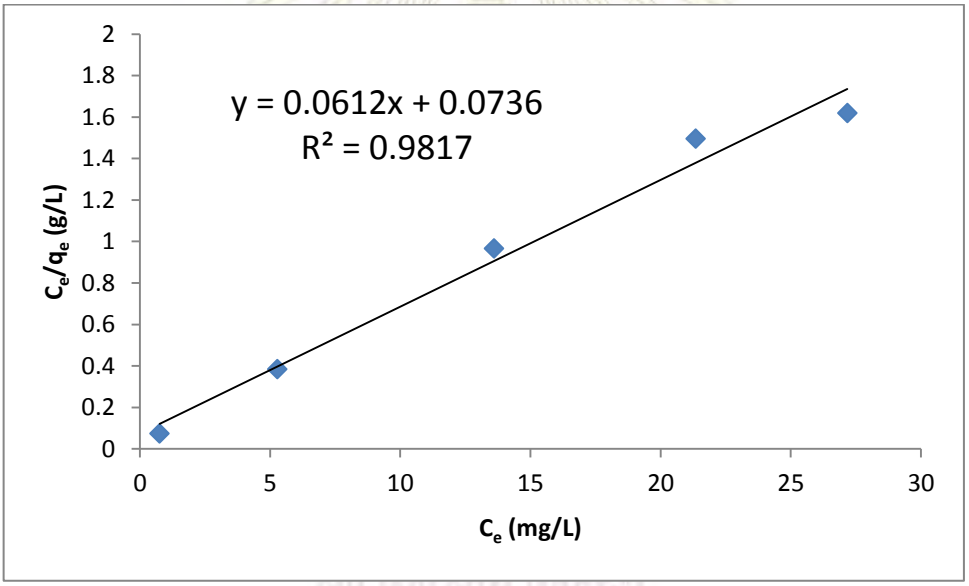
n = ค่าคงที่ของฟรุนดลิช เกี่ยวข้องกับ adsorption intensity

ในการทดลองนี้ทำการศึกษาไอโซเทอมของการดูดซับไอออนเงินในสารละลาย โดยใช้สารละลายไอออนเงินความเข้มข้นเริ่มต้นตั้งแต่ 5-55 mg/L ที่ pH เริ่มต้นคือ 3.00 ทำการดูดซับที่อุณหภูมิ 28 ± 0.05 °C และใช้เวลาการดูดซับ 24 ชั่วโมง โดยได้ผลการทดลอง ดังรูปที่ 3.11 และนำผลการทดลองไปสร้างกราฟตามแบบจำลองของแลงเมียร์และฟรุนดลิช ได้ดังกราฟ 3.12 และ 3.13 ค่าสัมประสิทธิ์ที่คำนวณได้จากการนำผลการทดลองไปสร้างตามแบบจำลองทั้งสองแสดงในตารางที่ 3.6 และ 3.7

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

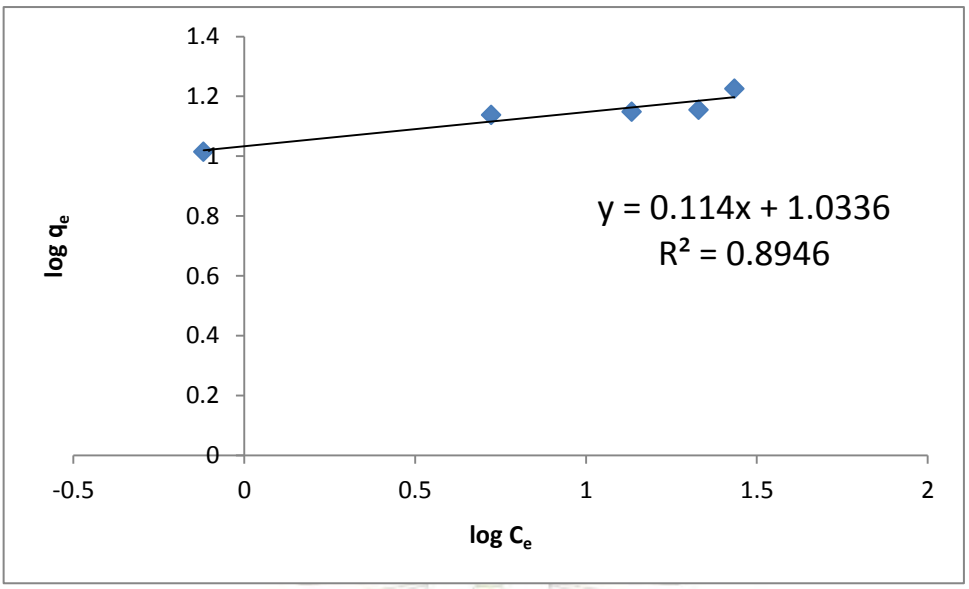


รูปที่ 3.11 ไอโซเทอมการดูดซับของไอออนเงินด้วย fly ash-SH



รูปที่ 3.12 กราฟไอโซเทอมการดูดซับสร้างตามความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงของแบบจำลองแลงเมียร์

คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.13 กราฟไอโซเทอมการดูดซับสร้างตามความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงของแบบจำลองฟรุนดลิช

ตารางที่ 3.6 Langmuir isotherm parameters ของการดูดซับไอออนเงินด้วย fly ash-SH

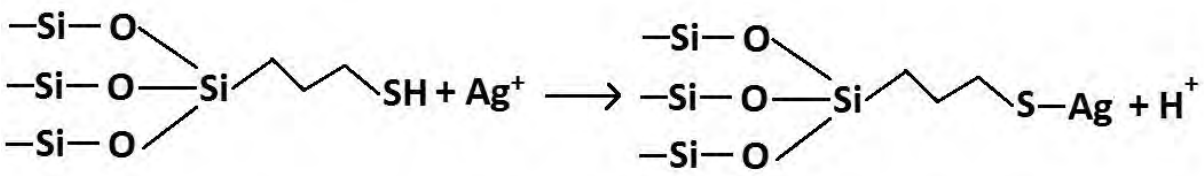
Linear equation	**R^2**	**K_L (L/mg)**	**$q_{m,cal}$ (mg/g)**	**$q_{m,exp}$ (mg/g)**
y = 0.0612x + 0.0736	0.9817	0.832	16.34	16.79

ตารางที่ 3.7 Freundlich isotherm parameters ที่ได้จากผลการดูดซับไอออนเงินด้วย fly ash-SH

Linear equation	**R^2**	**K_f (mg/g)**	**n**
y = 0.114x + 1.0336	0.8946	10.804	8.772

จากรูปที่ 3.11 พบว่าปริมาณไอออนเงินที่ถูกดูดซับบนตัวดูดซับ (q) จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นในช่วงความเข้มข้นของสารละลายไอออนเงินต่ำ และปริมาณไอออนเงินที่ถูกดูดซับเพิ่มขึ้นจนคงที่ เมื่อนำผลการทดลองมาสร้างกราฟตามความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงตามแบบจำลองของ Langmuir และ Freundlich พบว่าค่า correlation coefficients (R^2) ของการนำผลการทดลองมาสร้างกราฟตามความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงตามแบบจำลอง Langmuir มีค่า 0.9817 ซึ่งมีค่ามากกว่าการนำผลการทดลองมาสร้างกราฟตามแบบจำลอง Freundlich ที่มีค่า 0.8946 และค่า maximum adsorption capacity (q_{max}) ที่คำนวณได้จากสมการเส้นตรงที่ได้จากกราฟที่สร้างตามความสัมพันธ์แลงเมียร์ มีค่า 16.34 mg/g ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการทดลองคือ 16.79 mg/g แสดงว่าพฤติกรรม ณ สมดุลการดูดซับไอออนเงินด้วย fly ash-SH เป็นไปตามสมมติฐานของแบบจำลองของ Langmuir มากกว่า Freundlich นั่นคือ การดูดซับไอออนเงินเกิดขึ้นแบบชั้นเดียว (monolayer) บนผิวของ fly ash-SH

จากพฤติกรรมการดูดซับที่อธิบายได้ด้วยแบบจำลองของแลงเมียร์แสดงว่าการดูดซับไอออนเงินในสารละลายด้วย fly ash-SH เป็นผลมาจากการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างหมู่ 3-mercaptropropyl และ ไอออนเงินในสารละลาย ซึ่งเป็นการดูดซับแบบเคมี (chemisorption) ดังรูปที่ 3.14

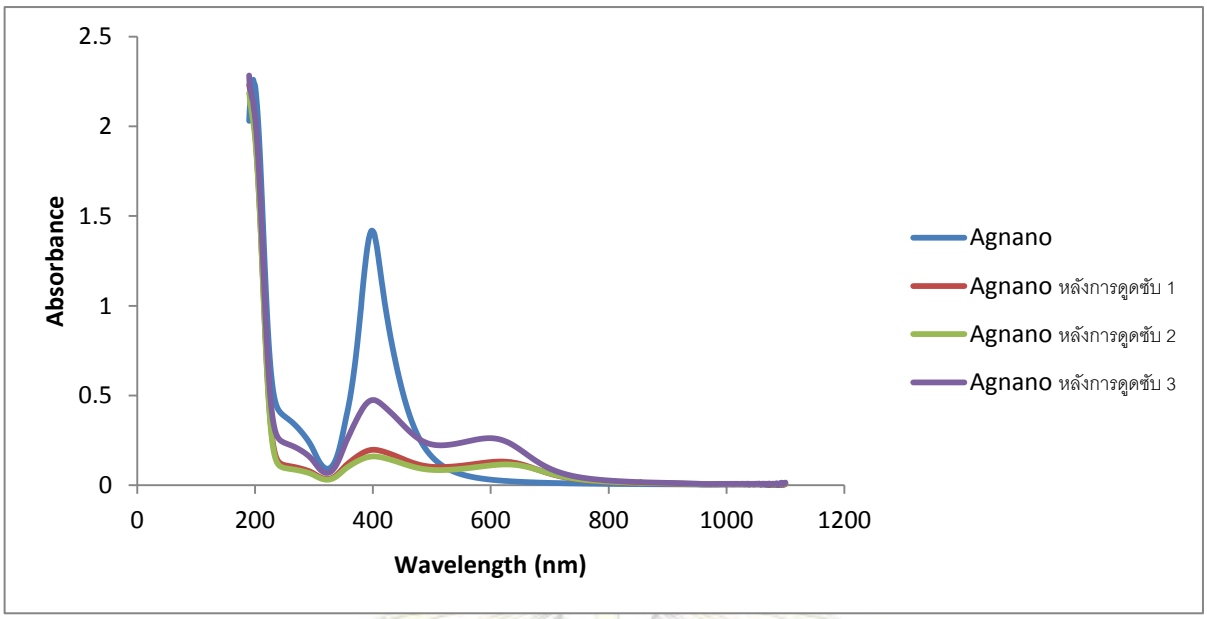


รูปที่ 3.14 ปฏิกิริยาระหว่าง thiol group บนผิวของ fly ash-SH และไอออนเงิน[16]

3.4 การดูดซับอนุภาคนาโนของเงินในสารละลายด้วย fly ash-SH

ในการทดลองจะทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของเงินที่มีขนาด 10-20 nm และดูดซับด้วย fly ash-SH เป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดยสารละลายมี pH เริ่มต้นคือ 6.73 และความเข้มข้นของโลหะเงินทั้งหมดในสารละลาย (ไอออนเงิน และ อนุภาคนาโนของเงิน) เริ่มต้นคือ 11.22 mg/L สังเกตการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นโดยนำสารละลายหลังการดูดซับไปตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิค UV-Visible spectroscopy เพื่อเปรียบเทียบเชิงปริมาณของอนุภาคนาโนของเงินในสารละลายตั้งต้นและสารละลายหลังการดูดซับ (รูปที่ 3.15) และตรวจสอบปริมาณโลหะเงินทั้งหมดที่เหลือด้วย เทคนิค ICP-OES พบว่ามีค่า adsorbed amount เท่ากับ 8.35 ± 1.63 mg/g และ เปอร์เซ็นต์การกำจัดเท่ากับ 77.39 ± 14.41% เมื่อตรวจสอบ pH หลังทำการดูดซับ พบว่าสารละลายหลังการดูดซับมี pH 9.27

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.15 UV-Visible spectroscopy ของสารละลายอนุภาคนาโนของเงินก่อนและหลังทำการดูดซับ

การทดลองนี้ผู้วิจัยทำการทดลองซ้ำทั้งหมด 3 ครั้งและพบว่าผลการทดลองที่ได้มีความแตกต่างกัน โดยอาจเป็นผลมาจากระหว่างกระบวนการกวนด้วยแม่เหล็ก จึงทำให้ตัวดูดซับอาจกระจายตัวในสารละลายได้ไม่สม่ำเสมอ ทำให้ผลการทดลองซ้ำมีค่าความคลาดเคลื่อนสูง

จากผลการทดลองพบว่า fly ash-SH สามารถดูดซับอนุภาคนาโนของเงินในสารละลายได้ โดยเมื่อทำการวิเคราะห์ปริมาณโลหะที่มีทั้งหมดในสารละลาย พบว่าตัวดูดซับมีประสิทธิภาพในการกำจัดเงินถึง 77.39 % และเมื่อนำสารละลายอนุภาคนาโนของเงินไปตรวจสอบด้วย เทคนิค UV-Visible spectroscopy พบว่าอนุภาคนาโนก่อนการดูดซับให้ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 395-400 nm แต่สารละลายหลังการดูดซับให้ค่าการดูดกลืนแสง 2 ช่วงคือ 395-400 nm และ ช่วง 500-600 nm โดยช่วงค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นช่วงสูงขึ้นแสดงให้เห็นว่ามีอนุภาคนาโนของเงินบางส่วนที่เหลือในสารละลายมีขนาดใหญ่ขึ้นหลังกระบวนการดูดซับ

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

4.1 สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ตัวดูดซับ โดยใช้เถ้าลอยมาดัดแปรผิวด้วย (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane (MPTMS) ก่อนนำมาดูดซับไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนของเงินในสารละลาย

นำเถ้าลอยจากโรงไฟฟ้ามีอนุภาคหลายขนาดปะปนกัน เมื่อทำการคัดแยกขนาดพบว่ามีปริมาณอนุภาคที่มีขนาดอนุภาคในช่วง 150-250 μm มากกว่าอนุภาคขนาดอื่น และมีพื้นที่ผิว 30.8 m^2/g โดยนำมาดัดแปรผิวด้วย (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane ที่ปริมาณต่างๆ และนำไปตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิค Infrared spectroscopy และ thermal gravimetric analysis (TGA) พบว่าสามารถสังเคราะห์ตัวดูดซับที่ดัดแปรด้วย หมู่ (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane ได้ และ ปริมาณ (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane ที่ใช้ดัดแปรที่เหมาะสม คือ 0.75 mmol/g fly ash

เมื่อทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับไอออนเงินในสารละลายด้วยเถ้าลอยที่ดัดแปรด้วย (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane 0.75 mmol/g fly ash พบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับคือที่ pH เริ่มต้นเท่ากับ 3 โดยการดูดซับจะเข้าสู่สมดุลหลังจาก 10 ชั่วโมง และการดูดซับเป็นการดูดซับทางเคมี (chemical adsorption) หรือมีการเกิดพันธะเคมีระหว่าง หมู่ 3-mercaptropropyl และไอออนเงินในสารละลาย โดยจลศาสตร์การดูดซับอธิบายได้ด้วยแบบจำลองทางจลศาสตร์ pseudo-second order และเป็นการดูดซับแบบ monolayer และสมดุลการดูดซับอธิบายได้ด้วยแบบจำลองของ Langmuir โดยความจุการดูดซับสูงสุดมีค่า 16.79 mg/g

เมื่อนำเถ้าลอยที่ดัดแปรด้วย (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane 0.75 mmol/g ไปทำการดูดซับอนุภาคนาโนของเงินในสารละลายพบว่า สามารถดูดซับอนุภาคนาโนของเงินออกจากสารละลายได้ นอกจากนี้ยังทำให้อนุภาคนาโนของเงินที่เหลือในสารละลายมีขนาดใหญ่ขึ้น

4.2 ข้อเสนอแนะในการศึกษาต่อ

1. ศึกษาปัจจัยอื่นๆที่มีผลต่อการดูดซับอนุภาคนาโนของเงินด้วย fly ash-SH
2. ศึกษาผลรบกวนของไอออนของโลหะหนักชนิดอื่นๆที่มีต่อการดูดซับไอออนเงินด้วย fly ash-SH
3. ศึกษาการนำไอออนเงินที่ถูกดูดซับด้วย fly ash-SH กลับมาใช้ใหม่
4. ศึกษาการนำ fly ash-SH ไปใช้บำบัดน้ำเสียที่มีไอออนเงินหรืออนุภาคนาโนของเงินเป็นองค์ประกอบ

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เอกสารอ้างอิง

1. Lu X.; Yin Q.; Xin Z.; Zhang Z. Powerful adsorption of silver(I) onto thiol-functionalized polysilsesquioxane microspheres. *Chemical Engineering Science*. **2010**, *65*, 6471-6477.

2. Kvitek L.; Panacek A.; Prucek R.; Soukupova J.; Vanickova M.; Kolar M.; Zboril R. Antibacterial activity and toxicity of silver - nanosilver versus ionic silver. *Journal of Physics: Conference Series.* **2011**, *304*, 1742-6596.

3. K. Shukla V.; S. Yadav R.; Yadav P.; C. Pandey A. Green synthesis of nano silver as a sensor for detection of hydrogen peroxide in water. *Journal of Hazardous Materials*. **2012**, *213-214*, 161-166.

4. W. PURCELL T.; J. PETERS J. Source of silver in the environment. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **1998**, *17*, 539-546.

5. Greulich C.; Braun D.; Peetsch A.; Diendorf J.; Siebers B.; Epple M.; Koller M. The toxic effect of silver ions and silver nanoparticles towards bacteria and human cells occurs in the same concentration range. *RSC Advances*, **2012**, *2*, 6981–6987.

6. Lihareva N.; Dimova L.; Petrov O.; Tzvetanova Y. Ag+ sorption on natural and Na-exchanged clinoptilolite from Eastern Rhodopes, Bulgaria. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2010**, *130*, 32-37.

7. Ladhe A.R.; Frailie P.; Hua D.; Darsillo M.; Bhattacharyya D. Thiol-functionalized silica–mixed matrix membranes for silver capture from aqueous solutions: Experimental results and modeling. *Journal of Membrane Science*, **2009**, *326*, 460-471.

8. Pollet B.; Lorimer J.P.; Phull S.S.; Hihn J.Y. Sonoelectrochemical recovery of silver from photographic processing solutions. *Ultrasonics Sonochemistry*, **2000**, *7*, 69-76.

9. Li X.G.; Ma X.L.; Sun J.; Huang M.R. Powerful reactive sorption of silver(I) and mercury(II) onto Poly(o-phenylenediamine) microparticles. *Langmuir*, **2009**, *25*, 1675–1684.

10. Yang H.; Xu R.; Xue X.; Li F.; Li G. Hybrid surfactant-templated mesoporous silica formed in ethanol and its application for heavy metal removal. *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, *152*, 690-698.

11. Li G.; Zhao Z.; Liu J.; Jiang G. Effective heavy metal removal from aqueous systems by thiol functionalized magnetic mesoporous silica. *Journal of Hazardous Materials*, **20011**, *192*, 277-283.

12. Yao Z.T.; Ji X.S.; Sarker P.K.; Tang J.H.; Ge L.Q.; Xai M.S.; Xi Y.Q. A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth-Science Reviews.* **2015**, *141*, 105-121.

13. Grand Midas. Concrete Admixture : fly ash : cellular concrete. http://www.g-midas.com /index.php?lay=show&ac=article&Ntype=3 (accessed April 20, 2015)

14. Wee J-H. A review on carbon dioxide capture and storage technology using coal fly ash. *Applied Energy*, **2013**, *106*, 143-151.

15. Rostamian R.; Najafi M.; Rafati A.A. Synthesis and characterization of thiol-functionalized silica nano hollow sphere as a novel adsorbent for removal of poisonous heavy metal ions from water: Kinetics, isotherms and error analysis. *Chemical Engineering Journal*. **2011**, *171*, 1004-1011.

16. Quang D.V.; Lee J. E.; Kim J-K.; Kim Y. N.; Shao G. N.; Kim H. T. A gentle method to graft thiol-functional groups onto silica gel for adsorption of silver ions and immobilization of silver nanoparticles. *Powder Technology*, **2013**, *235*, 221-227.

17. Khatri C.; Rani A. Synthesis of a nano-crystalline solid acid catalyst from fly ash and its catalytic performance. *Fuel*, **2008**, *87*, 2886-2892.

18. Zhang A.; Wang N.; Zhou J.; Jiang P.; Liu G. Heterogeneous Fenton-like catalytic removal of p-nitrophenol in water using acid-activated fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, **20012**, *201-202*, 68-73.

19. Zhou L.; LinChen Y.; HuaZang X.; MingTian F.; NanZu Z. Zeolites developed from mixed alkali modified coal fly ash for adsorption of volatile organic compounds. *Materials Letters.* **2014**, *119*, 140-142.

20. Miyake Y.; Ishida H.; Tanaka S.; Kolev S. D. Theoretical analysis of the pseudo-second order kinetic model of adsorption. Application to the adsorption of Ag(I) to mesoporous silica microspheres functionalized with thiol groups. *Chemical Engineering Journal*. **2013**, *218*, 350-357.

21. Bradl H.R. *Heavy metals in environment*, Elsevier Academic Press, Inc.: New York, USA, 2005.

22. Bohn H.L.; McNeal B.L.; O'Conner G.A. *Soil Chemistry*, 3rd ed.; John Wiley & Sons. Inc. : New York, USA, 2001.

23. Hadrup N.; Lam H. R. Oral toxicity of silver ions, silver nanoparticles and colloidal silver – A review. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, **2014**, *68*, 1-7.

24. Naknaka S. in *STT40*, Proceeding of the 40th Congress on Science and Technology of Thailand, Thailand, December 2-4, 2014.

25. Sigma aldrich. http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/175617?lang=en&region=TH (accessed April 21, 2015)

26. Researchgate. http://www.researchgate.net/post/At_what_pH_does_silver_hydroxide_formation_take_place (accessed April 21, 2015)

27. Huang W. C.; Lai N. C.; Chang L-L.; Yang C-M. Mercaptopropyl-functionalized helical mesoporous silica nanoparticles with c2mm symmetry: Cocondensation synthesis and structural transformation in the dilute solution of mixed cationic and nonionic surfactants. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2012**, *151*, 411-417.

28. Eckenfelder W.W. *Application of adsorption in wastewater treatment*, Tenessee: Enviro Press, 1981.

29. Kometani N.; Tsubonishi M.; Fujita T.; Asami K.; Yonezawa Y. Preparation and Optical Absorption Spectra of Dye-Coated Au, Ag, and Au/Ag Colloidal Nanoparticles in Aqueous Solutions and in Alternate Assemblies. *Langmuir,* **2001**, *17,* 578-580.

30. Wells A.F. *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed.; Clarendon Press: Oxford, 1984; p. 1288.

31. Vassileva P.; Tzvetkova P.; Lakov L.; Peshev O. Thiouracil modified activated carbon as a sorbent for some precious and heavy metal ions. *Journal of Porous Materials*, **2008**, *15*, 593–599.

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้วิจัย

นางสาวปทิตตา สาลี เกิดเมื่อวันที่ 7 สิงหาคม พ.ศ.2535 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาชั้นประถมจาก โรงเรียนไผทอุดมศึกษา จังหวัดกรุงเทพมหานคร และชั้นมัธยมศึกษาจากโรงเรียนจุฬาภรณราชวิทยาลัย ปทุมธานี จังหวัดปทุมธานี จากนั้นเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2554 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ 852 หมู่บ้านวราธร ซอยรังสิต-นครนายก 65 ตำบลประชาธิปัตย์ อำเภอธัญบุรี จังหวัดปทุมธานี รหัสไปรษณีย์ 12130

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย