โครงการ

การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การกำจัดไอออนตะกั่วในน้ำเสียโดยใช้สารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์จากของเสียอุตสาหกรรม
Removal of Lead Ions in Aqueous Solution Using Carbonated Hydroxyapatite Prepared from Industrial Waste

ชื่อนิสิต นางสาวเครือแก้ว สว่างแก้ว

ภาควิชา เคมี

ปีการศึกษา 2558

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การกำจัดไอออนตะกั่วในน้ำเสียโดยใช้สารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์จากของเสียอุตสาหกรรม

Removal of Lead Ions in Aqueous Solution Using Carbonated Hydroxyapatite Prepared from Industrial Waste

โดย

นางสาวเครือแก้ว สว่างแก้ว

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2558

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เรื่อง การกำจัดไอออนตะกั่วในน้ำเสียโดยใช้สารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์จากของเสียอุตสาหกรรม

โดย นางสาวเครือแก้ว สว่างแก้ว

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

....ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เฟื่องฟ้า อุ่นอบ)

....อาจารย์ที่ปรึกษา
(อาจารย์ ดร.วิภาค อนุตรศักดา)

....กรรมการ
(อาจารย์ ดร.นำพล อินสิน)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

....
(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)
หัวหน้าภาควิชาเคมี
วันที่..............เดือน................พ.ศ.................

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ ☑ ดีมาก ☐ ดี ☐ พอใช้

ชื่อโครงการ การกำจัดไอออนตะกั่วในน้ำเสียโดยใช้สารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์จากของเสียอุตสาหกรรม
ชื่อนิสิตในโครงการ นางสาวเครือแก้ว สว่างแก้ว เลขประจำตัว 5533065123
ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา อาจารย์ ดร.วิภาค อนุตรศักดา
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2558

บทคัดย่อ

คาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์เป็นสารประกอบที่มีประสิทธิภาพสูงในการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสีย งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการดูดซับตะกั่วในน้ำโดยใช้สารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่เตรียมจากวัสดุเหลือใช้ในอุตสาหกรรมผลิตเยื่อกระดาษ โดยพิสูจน์เอกลักษณ์ของวัสดุดูดซับที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM) และ surface area analysis จากนั้นศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับไอออนตะกั่วในน้ำ ได้แก่ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายตะกั่ว ค่าความเป็นกรด-เบส เวลาที่ใช้ในการดูดซับ ผลการทดลอง พบว่าจลนพลศาสตร์การดูดซับเป็นไปตามแบบจำลอง pseudo-second order และไอโซเทอร์มการดูดซับที่สภาวะสมดุลเป็นไปตามไอโซเทอร์มแบบแลงเมียร์ โดยมีค่าความจุการดูดซับสูงสุดจากการคำนวณเป็น 2,000 มิลลิกรัมต่อกรัม ดังนั้นจึงสรุปจากงานวิจัยนี้ได้ว่าสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ได้จากวัสดุเหลือใช้ในอุตสาหกรรมดังกล่าวมีประสิทธิภาพในการกำจัดตะกั่วในน้ำเสียได้

คำสำคัญ : คาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์, การดูดซับ, ตะกั่ว, จลนพลศาสตร์การดูดซับ, ไอโซเทอร์มการดูดซับ

Title : Removal of Lead Ions in Aqueous Solution Using Carbonated Hydroxyapatite Prepared from Industrial Waste
Student name : Miss Kruakaew Sawangkeaw ID 5533065123
Adviser name : Dr. Wipark Anutrasakda
Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic 2015

Abstract

Carbonated hydroxyapatite (CHAp) has been recognized for its high efficiency as an adsorbent to remove heavy metals from wastewater. In this study, CHAp was prepared from an industrial waste material from a paper manufacturing plant and was used for the removal of lead ions from aqueous solution. The obtained adsorbent was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), and surface area analysis. The effects of initial lead concentration, amount of adsorbent, solution pH, and contact time on the adsorption behavior were studied and reported. Kinetics analysis showed that the adsorption process well-fitted with the pseudo-second-order model. In addition, the adsorption equilibrium correlated well with Langmuir isotherm, by which the calculated maximum adsorption capacity was determined to be 2,000 mg/g. It was concluded that the industrial waste material can be effectively used to prepare CHAp for the purpose of adsorbing lead ions from wastewater.

Keywords: Carbonated hydroxyapatite, Adsorption, Lead ions, Adsorption kinetics, Adsorption isotherms

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยและรายงานฉบับนี้จะไม่สามารถสำเร็จได้หากไม่ได้รับความกรุณาอย่างสูงจาก อาจารย์ ดร.วิภาค อนุตรศักดา อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการที่กรุณาให้คำปรึกษา ให้ความรู้และคำแนะนำที่เป็นประโยชน์ต่อการศึกษาและงานวิจัย อีกทั้งสละเวลาในการให้ความช่วยเหลือในด้านต่าง ๆ ตลอดจนช่วยชี้แนะแนวทางในการแก้ปัญหาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นในระหว่างการวิจัย รวมทั้งตรวจทานและแก้ไขการเขียนรายงานฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์ ผู้วิจัยจึงขอขอบพระคุณอย่างสูงมา ณ โอกาสนี้

ขอกราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เฟื่องฟ้า อุ่นอบ ที่ให้เกียรติเป็นประธานกรรมการ และอาจารย์ ดร.นำพล อินสิน ที่ให้เกียรติเป็นกรรมการในการสอบงานวิจัยครั้งนี้ ทั้งนี้ได้สละเวลาในการตรวจทานแก้ไข ให้คำแนะนำ และวิจารณ์ที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัยนี้

ขอขอบคุณนางสาวกุลธิดา รัชฎาภิบาล, นายชวลิต ทาคูณ, นางสาวภัทราภรณ์ จันหอม, นางสาววิชชุลดา อินจำปา และ นางสาวอาภากร ผาสุข ที่ให้ความรู้เกี่ยวกับเทคนิคต่าง ๆ คำแนะนำและการเอื้อเฟื้อในการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ รวมถึงการทำงานต่าง ๆ ด้วยดีเสมอมา

ขอขอบคุณบริษัท ฟินิคซ พลัพ แอนด์ เพเพอร์ จำกัด ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการให้วัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมมาใช้ในการงานวิจัยนี้

ขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้การสนับสนุนงานวิจัยครั้งนี้ ขอขอบคุณกำลังใจและความช่วยเหลือจากคุณพ่อ คุณแม่ และครอบครัว รวมทั้งเพื่อน ๆ พี่ ๆ น้อง ๆ ในภาควิชาเคมี ผู้วิจัยระลึกถึงในความกรุณาของทุกท่านที่ได้กล่าวมาข้างต้น และบุคคลที่มิได้เอ่ยนามมา ณ ที่นี้

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ .... **ค**

Abstract .... **ง**

กิตติกรรมประกาศ .... **จ**

สารบัญ .... **ฉ**

สารบัญรูปภาพประกอบ .... **ฌ**

สารบัญตารางประกอบ .... **ฎ**

บทที่ 1 บทนำ **1**

1.1 **ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา** 1

1.2 **วัตถุประสงค์และขอบเขตของการวิจัย** 3

1.3 **งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง** 3

1.4 **หลักการและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง** 4

1.4.1 ตะกั่ว 4

1.4.2 ไฮดรอกซีอะพาไทต์และคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ 5

1.4.3 การดูดซับ 6

1.4.4 ไอโซเทอร์มการดูดซับ (Adsorption Isotherm) 8

1.4.5 จลนพลศาสตร์การดูดซับ 11

1.5 **ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ** 13

บทที่ 2 การทดลอง **14**

2.1 **เครื่องมือและอุปกรณ์** 14

2.2 **สารเคมี** 15

2.3 **ขั้นตอนการทดลอง** 15

2.3.1 การวิเคราะห์ตัวอย่างที่ได้จากโรงงานอุตสาหกรรม 15

2.3.2 การสังเคราะห์สารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยวิธีการตกตะกอนโดยใช้แหล่งของแคลซียมจากแคลเซียมไนเตรท 15

2.3.3 การสังเคราะห์สารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยวิธีการตกตะกอนโดยใช้แหล่งของแคลเซียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม 16

2.3.4 การเตรียมสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 16

2.3.5 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับตะกั่วในสารละลายด้วยสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอก-ซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจากแคลเซียมไนเตรทและจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม 17

บทที่ 3 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง 19

3.1 **ข้อมูลเบื้องต้นของสารตัวอย่างจากโรงงานอุตสาหกรรมผลิตเยื่อกระดาษ** 19

3.2 **การสังเคราะห์สารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจากแคลเซียมไนเตรทและจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม** 20

3.2.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) 20

3.2.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยเทคนิค X-ray powder diffraction (XRD(........ 22

3.2.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยเทคนิค scanning electron microscope (SEM) และ transmission electron microscope (TEM) 22

3.2.4 การศึกษาพื้นที่ผิวและและปริมาตรรูพรุนด้วยเทคนิค surface area analysis 24

3.3 **การดูดซับตะกั่วในน้ำด้วยสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจากแคลเซียมไนเตรทและจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม** 25

3.3.1 ศึกษาและเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับตะกั่วในน้ำโดยการใช้ตัวดูดซับที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจากแคลเซียมไนเตรทและจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม 25

3.3.2 ศึกษาความสามารถในการดูดซับตะกั่วในน้ำโดยใช้ตัวดูดซับที่เตรียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรมในปริมาณที่ต่างกัน 26

3.3.3 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายตะกั่วต่อความสามารถในการดูดซับด้วยตัวดูดซับที่เตรียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม 27

3.3.4 ผลของ pH ของสารละลายตะกั่วต่อความสามารถในการดูดซับด้วยตัวดูดซับที่เตรียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม 28

3.3.5 ผลของเวลาที่ใช้ในการดูดซับตะกั่วต่อความสามารถในการดูดซับด้วยตัวดูดซับที่เตรียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม 29

3.3.6 ไอโซเทอร์มการดูดซับ 32

3.3.7 กลไกการดูดซับ 35

บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง 38

4.1 **สรุปผลการทดลอง** 38

4.2 **แนวทางการพัฒนางานวิจัย** 39

เอกสารอ้างอิง 40

ประวัติผู้วิจัย 44

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญรูปภาพประกอบ

รูปที่ 1.1 กระบวนการผลิตเยื่อกระดาษ.......... 2

รูปที่ 1.2 โครงสร้างแลตทิชของผลึกอะพาไทต์อย่างง่าย 6

รูปที่ 1.3 โครงสร้างของไฮดรอกซีอะพาไทต์ 6

รูปที่ 1.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{x}{m}$ และ C_e โดยอาศัยสมการการดูดซับของแลงเมียร์ 9

รูปที่ 1.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{C_e}{q_e}$ และ C_e โดยอาศัยสมการการดูดซับของแลงเมียร์.... 9

รูปที่ 1.6 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $logq_e$ และ $logC_e$ โดยอาศัยสมการการดูดซับของฟรุนดลิช 11

รูปที่ 1.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $log(q_e - q_t)$ และ t ของ Pseudo-first order..... 12

รูปที่ 1.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{t}{q_t}$ และ t ของ Pseudo- second order.......... 13

รูปที่ 3.1 X-ray diffraction pattern ของสารตัวอย่างจากโรงงานผลิตเยื่อกระดาษ.......... 19

รูปที่ 3.2 FT-IR Spectra ของสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งของแคลเซียม (a) จากแคลเซียมไนเตรท และ (b) จากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม 21

รูปที่ 3.3 X-ray diffraction pattern ของสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจาก (a) แคลเซียมไนเตรท และ (b) จากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม.......... 22

รูปที่ 3.4 ภาพถ่ายจาก scanning Electron Microscope (SEM) ของ สารประกอบคาร์บอเนต ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจากแคลเซียมไนเตรท ที่กำลังขยาย 30,000X.......... 23

รูปที่ 3.5 ภาพถ่ายจาก transmission Electron Microscope (TEM) ของสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจากแคลเซียมไนเตรท 23

รูปที่ 3.6 การเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับตะกั่วในน้ำของตัวดูดซับสารประกอบคาร์บอเนต-ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจาก)a) แคลเซียมไนเตรท และ)b) วัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม.......... 25

รูปที่ 3.7 ผลของความสามารถในการดูดซับตะกั่วด้วยตัวดูดซับที่เตรียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม26

รูปที่ 3.8 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายตะกั่วต่อความสามารถในการดูดซับด้วยตัวดูดซับที่เตรียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม 27

รูปที่ 3.9 ผลของ pH เริ่มต้นของสารละลายตะกั่วต่อการดูดซับตะกั่วด้วยตัวดูดซับที่เตรียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม 28

รูปที่ 3.10 ผลของเวลาต่อปริมาณการดูดซับตะกั่วด้วยด้วยตัวดูดซับที่เตรียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม.......... 30

รูปที่ 3.11 กราฟ pseudo-first order kinetic ของผลการทดลองการดูดซับตะกั่ว 31

รูปที่ 3.12 กราฟ pseudo-second order kinetic ของผลการทดลองการดูดซับตะกั่ว 31

รูปที่ 3.13 ไอโซเทอร์มการดูดซับตะกั่วด้วยตัวดูดซับที่เตรียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม 34
รูปที่ 3.14 ไอโซเทอร์มการดูดซับของตะกั่วตามความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงของแบบจำลองแลงเมียร์ที่ถูกดูดซับด้วยตัวดูดซับที่เตรียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม 34
รูปที่ 3.15 ไอโซเทอร์มการดูดซับของตะกั่วตามความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงของแบบจำลองฟรุนดลิชที่ถูกดูดซับด้วยตัวดูดซับที่เตรียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม 34
รูปที่ 3.16 X-ray diffraction pattern ของ สารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม (a) หลังจากดูดซับตะกั่ว (b) ก่อนดูดซับตะกั่ว 36

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตารางประกอบ

ตารางที่ 3.1 องค์ประกอบทางเคมีของสารตัวอย่างจากโรงงานผลิตเยื่อกระดาษที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray fluorescence spectrometry (XRF) 19
ตารางที่ 3.2 ตารางเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพของสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ได้จากเทคนิค surface area analysis 24
ตารางที่ 3.3 ค่าสัมประสิทธิ์ของ Pseudo-first order และ Pseudo-second order kinetic model 32
ตารางที่ 3.4 ค่าสัมประสิทธิ์ไอโซเทอร์มการดูดซับตามแบบจำลองของแลงเมียร์ของการดูดซับตะกั่วด้วยสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม 35
ตารางที่ 3.5 ค่าสัมประสิทธิ์ไอโซเทอร์มการดูดซับตามแบบจำลองของฟรุนดลิชของการดูดซับตะกั่วด้วยสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม 35
ตารางที่ 3.6 เปรียบเทียบ pH ของสารละลายก่อนและหลังการดูดซับตะกั่ว 37

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

โลหะหนักเดิมที่อยู่ในธรรมชาติกระจายไปตามสภาพภูมิประเทศ แต่ปัจจุบันเนื่องจากการเจริญเติบโตทางเศรษฐกิจ ความก้าวหน้าทางเทคโนโลยี และการขยายตัวของภาคอุตสาหกรรมที่เพิ่มขึ้นอย่างก้าวกระโดด ทำให้โลหะหนักที่ปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมมีปริมาณสะสมสูงขึ้นอย่างชัดเจนในเมืองใหญ่และเขตอุตสาหกรรม ซึ่งมีสาเหตุหลักมาจากกิจกรรมต่าง ๆ ของมนุษย์ เช่น การปล่อยของเสียที่มีโลหะหนักปนเปื้อนสู่สิ่งแวดล้อมมากเกินมาตรฐานกำหนด ส่งผลให้เกิดปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมที่มีความรุนแรงมากขึ้นและยากต่อการแก้ไข หนึ่งในผลกระทบนั้นคือการรั่วไหลปนเปื้อนของโลหะหนักในแหล่งน้ำ

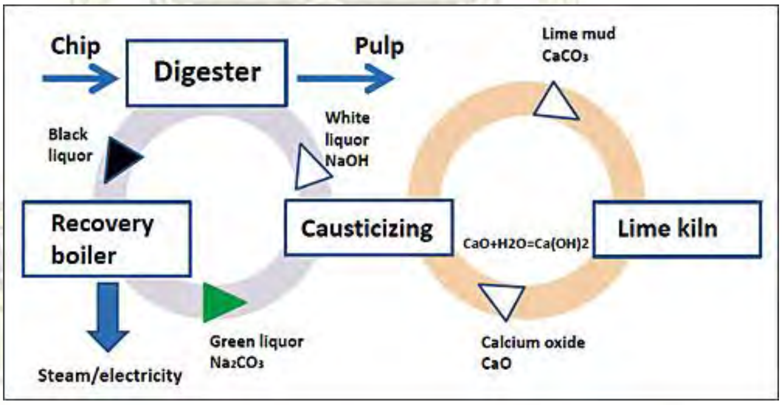
ตะกั่วเป็นหนึ่งในโลหะหนักที่เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมซึ่งถูกพบได้บ่อยในน้ำเสียที่ปล่อยจากโรงงานอุตสาหกรรม โดยเฉพาะอุตสาหกรรมแบตเตอรี่รถยนต์และอุตสาหกรรมสี หากมนุษย์ได้รับตะกั่วเข้าสู่ร่างกายในปริมาณที่มากเกินมาตรฐานกำหนด (ในเลือด 0.08 มิลลิกรัม/100 มิลลิลิตรและในปัสสาวะ 0.15 มิลลิกรัม/ลิตร) จะก่อให้เกิดผลเสียต่อระบบสมองและเซลล์ประสาท รวมทั้งมีผลต่อเม็ดเลือดแดงซึ่งจะทำให้เม็ดเลือดแดงแตกง่าย เป็นโรคโลหิตจาง และการทำงานของไต ตับ หัวใจ เส้นเลือด ภาวะเจริญพันธุ์และโครโมโซมเสื่อมลง หากร่างกายได้รับตะกั่วในปริมาณมากเป็นระยะเวลาติดต่อกันนานอาจก่อให้เกิดโรคมะเร็งและเสียชีวิตได้ในที่สุด ดังนั้น เพื่อเป็นการป้องกันอันตรายจากตะกั่วที่อาจเกิดขึ้นกับมนุษย์ สัตว์ และสิ่งแวดล้อม การศึกษาและการวิจัยเพื่อหาวิธีกำจัดตะกั่วที่ปนเปื้อนในน้ำเสียจึงเป็นหัวข้อสำคัญที่ได้รับความสนใจอยู่ในปัจจุบัน

วิธีการกำจัดตะกั่วที่ปนเปื้อนในน้ำเสียมีหลายวิธี เช่น การตกตะกอนทางเคมี การแลกเปลี่ยนไอออน การกรองระดับนาโน เป็นต้น และอีกหนึ่งวิธีที่ได้รับความนิยมคือ การดูดซับ จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่ามีการศึกษาการกำจัดตะกั่วโดยใช้ตัวดูดซับหลายชนิด เช่น ไคติน ซิลิกา โพลีอะนีลีน และไคโตซาน เป็นต้น นอกจากตัวดูดซับที่กล่าวมาแล้วยังมีตัวดูดซับอีกชนิดหนึ่งที่น่าสนใจคือ ไฮดรอกซีอะพาไทต์ โดยไฮดรอกซีอะพาไทต์สามารถดูดซับโลหะหนักได้หลายชนิด เช่น ตะกั่ว[1] ทองแดง[2] แคดเมียม[2] และโครเมียม[3] เป็นต้น สารประกอบในกลุ่มอะพาไทต์อีกชนิดหนึ่ง คือ คาร์บอเนต-ไฮดรอกซีอะพาไทต์ ซึ่งมีประสิทธิภาพในการกำจัดโลหะหนักเช่นเดียวกัน เช่น แคดเมียม[16] ทองแดง[16] และตะกั่ว[17] แต่อย่างไรก็ตามงานวิจัยที่ศึกษาการกำจัดตะกั่วโดยใช้คาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ยังมี

ไม่มากนัก ด้วยเหตุนี้ผู้วิจัยจึงสนใจที่จะศึกษาความสามารถในการดูดซับ และกลไกการดูดซับตะกั่วด้วยคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์

จากงานวิจัยที่ผ่านมามีการนำของเสียจากแหล่งต่าง ๆ ที่มีแคลเซียมเป็นองค์ประกอบ เช่น เปลือกไข่ กระดูกวัว ปะการัง เปลือกหอยมุก เป็นต้น มาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์ หรือคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์กันอย่างกว้างขวาง ทั้งนี้เพื่อลดต้นทุนในการเตรียมวัสดุดูดซับ ซึ่งของเสียส่วนใหญ่เหล่านั้นจัดอยู่ในกลุ่มของเสียชีวภาพ มีงานวิจัยเพียงส่วนน้อยเท่านั้นที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจากของเสียอุตสาหกรรม ด้วยเหตุนี้ ผู้วิจัยจึงสนใจที่จะนำของเสียจากอุตสาหกรรมในที่นี้คือ ของเสียเหลือใช้จากอุตสาหกรรมผลิตเยื่อกระดาษซึ่งมีแคลเซียมเป็นหนึ่งในองค์ประกอบหลักมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์คาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์

ในกระบวนการผลิตเยื่อกระดาษจะเกิดกากปูนขาว ($CaCO_3$) ซึ่งเมื่อนำกากปูนขาวไปเผาจะได้สารผลิตภัณฑ์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ ซึ่งแคลเซียมออกไซด์สามารถนำไปใช้ประโยชน์ต่อได้ คือนำกลับไปใช้เป็นสารเคมีสำหรับต้มไม้ในขั้นตอนแรกของกระบวนการผลิตอีกครั้งหนึ่ง แต่อย่างไรก็ตามแคลเซียมออกไซด์ที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการผลิตเยื่อกระดาษนี้มีปริมาณเหลือมากเกินพอ ผู้วิจัยจึงสนใจในการนำกากปูนขาวที่เผาแล้วนี้มาใช้ประโยชน์เป็นสารตั้งต้นเพื่อสังเคราะห์วัสดุดูดซับ โดยตัวอย่างกากปูนขาวที่เผาแล้วนี้ได้รับความอนุเคราะห์มาจากบริษัท ฟินิคซ พลัพ แอนด์ เพเพอร์ จำกัด ซึ่งกระบวนการผลิตเยื่อกระดาษมีขั้นตอนดังรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 กระบวนการผลิตเยื่อกระดาษ

งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่จะนำวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมผลิตเยื่อกระดาษมาเป็นแหล่งของแคลเซียมในการสังเคราะห์คาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์เพื่อใช้เป็นวัสดุดูดซับไอออนตะกั่วในน้ำเสีย นอกจากนี้ งานวิจัยนี้จะศึกษากลไกการดูดซับ ไอโซเทอร์มการดูดซับ จลนพลศาสตร์การดูดซับ และความสามารถในการดูดซับรวมถึงการหาสภาวะต่าง ๆ อันได้แก่ เวลา ความเข้มข้น และความเป็นกรด-เบส ที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพในการดูดซับตะกั่วที่ดีที่สุดเพื่อสามารถนำไปใช้กับแหล่งน้ำในธรรมชาติได้ในที่สุด

1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตของการวิจัย

1. สังเคราะห์ และพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่เตรียมจากวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมผลิตเยื่อกระดาษ
2. ศึกษากลไกการดูดซับและสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับไอออนตะกั่วโดยใช้สารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ได้
3. ศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับ และจลนพลศาสตร์การดูดซับของการดูดซับไอออนตะกั่วด้วยสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ได้

1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ไฮดรอกซีอะพาไทต์ (Hydroxyapatite; HAp) จัดเป็นวัสดุว่องไวทางชีวภาพ (bioactive material) กล่าวคือ เป็นวัสดุที่สามารถใช้เป็นสารทดแทนกระดูกที่มีประสิทธิภาพสูงและปลอดภัย โดยไฮดรอกซีอะพาไทต์นั้นเป็นสารประกอบอนินทรีย์ที่เป็นองค์ประกอบของกระดูกและมีสัดส่วนประมาณร้อยละ 69 ของน้ำหนักกระดูก ซึ่งเทคโนโลยีในปัจจุบันนั้นสามารถเตรียมไฮดรอกซีอะพาไทต์ได้จากแหล่งต่าง ๆ ในธรรมชาติ ดังนั้นจึงมีการนำเอาไฮดรอกซีอะพาไทต์ไปใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวาง เช่น ใช้เป็นสารทดแทนกระดูก ใช้เป็นวัสดุด้านทันตกรรม[4-5] ใช้ประโยชน์ในกระบวนการขนส่งยา[6] และใช้ฟื้นฟูดิน[7]และน้ำที่ปนเปื้อนจากโลหะหนัก[8]

ไฮดรอกซีอะพาไทต์มีสมบัติในการดูดซับโลหะหนักสูง ไม่ละลายน้ำ มีความเสถียรสูงทั้งภายใต้สภาวะออกซิเดชันและรีดักชัน มีรายงานจำนวนมากที่กล่าวถึงการใช้ไฮดรอกซีอะพาไทต์ในการกำจัดโลหะต่าง ๆ เช่น โคบอลต์[10] ตะกั่ว[11] ทองแดง[12] สังกะสี[12] นิกเกิล[13] แคดเมียม[13] พลวง[14] และโครเมียม[15] ด้วยกลไกต่าง ๆ เช่น การแลกเปลี่ยนไอออน การดูดซับ การทำให้ตกตะกอน และการรวมตัวเป็นสารประกอบ เป็นต้น

โดยงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า คาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์มีประสิทธิภาพในการกำจัดโลหะหนักสูงเช่นเดียวกับไฮดรอกซีอะพาไทต์ เช่น งานวิจัยของ Zheng และคณะ[16] ได้ศึกษาการดูดซับแคดเมียมและทองแดงด้วยคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ โดยมีค่าการดูดซับเท่ากับ 111.1 มิลลิกรัม/กรัม และ 142.86 มิลลิกรัม/กรัม ตามลำดับ งานวิจัยของ Liao และคณะ[17] พบว่าเมื่อนำคาร์บอเนต-ไฮดรอกซีอะพาไทต์ดูดซับตะกั่วจะได้ค่าการดูดซับเท่ากับ 94.3 มิลลิกรัม/กรัม ในขณะที่ในงานวิจัยก่อนหน้าของ Yasukawa และคณะ[18] ที่ศึกษาการดูดซับตะกั่วด้วยไฮดรอกซีอะพาไทต์ได้ค่าการดูดซับตะกั่ว 85 มิลลิกรัม/กรัม แต่อย่างไรก็ตาม งานวิจัยที่ศึกษาการกำจัดตะกั่วโดยใช้คาร์บอเนตไฮดรอกซี-อะพาไทต์ยังมีไม่มากนักเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ไฮดรอกซีอะพาไทต์ ด้วยเหตุนี้ผู้วิจัยจึงสนใจที่จะ

ศึกษาความสามารถในการดูดซับ และกลไกการดูดซับตะกั่วด้วยคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ โดยสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์ หรือคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ สามารถนำมาได้จากหลายแหล่ง เช่น Mobasherpour และคณะ[19] สังเคราะห์คาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์จากแคลเซียมไนเตรท Ruksudjarit และคณะ[20] สังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์จากกระดูกวัว Walsh และคณะ[21] สังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์จากสาหร่ายทะเล Liao และคณะ[17] สังเคราะห์คาร์บอเนต-ไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกไข่ Guo และคณะ[22] เตรียมคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกหอยมุก

จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมานั้น ผู้วิจัยจึงมีแนวคิดในการนำของเสียเหลือใช้ทางอุตสาหกรรมดังที่ได้กล่าวไปตอนต้นแล้ว มาเป็นแหล่งของแคลเซียมในการสังเคราะห์คาร์บอเนต-ไฮดรอกซีอะพาไทต์ เพื่อใช้เป็นวัสดุดูดซับตะกั่วในน้ำ

1.4 หลักการและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

1.4.1 ตะกั่ว[23-26]

ตะกั่ว (Pb) เป็นธาตุที่มีอยู่ในธรรมชาติโดยมีลักษณะเป็นของแข็งสีเงินเทาหรือเงินเทาแกมน้ำเงิน ที่จัดอยู่ในหมู่ที่ IVA ของตารางธาตุ มีเลขอะตอม 82 เลขมวล 207.19 จุดหลอมเหลว (melting point) 327 องศาเซลเซียส จุดเดือด (boiling point) 1,737 องศาเซลเซียส พบได้ในดิน น้ำ และแหล่งสายแร่ต่าง ๆ ในประเทศไทยโดยพบมากในภาคตะวันตกแถบจังหวัดกาญจนบุรี ซึ่งตะกั่วถูกนำมาใช้ประโยชน์มากในอุตสาหกรรมต่าง ๆ เนื่องจากมีจุดหลอมเหลวที่ไม่สูงมากโดยเมื่อนำมาบัดกรีกับดีบุกจะมีจุดหลอมเหลวประมาณ 200 องศาเซลเซียส ทั้งนี้ตะกั่วมีคุณสมบัติในการนำไฟฟ้าได้ดีจึงนิยมนำมาใช้มากในอุตสาหกรรม โดยเฉพาะอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ อุตสาหกรรมสี และอุตสาหกรรมแบตเตอรี่

การเข้าสู่ร่างกายของตะกั่ว

1. ทางการหายใจ

โดยการสูดดมไอตะกั่วขณะที่ตะกั่วได้รับความร้อนจนกลายเป็นไอจากการทำงานต่าง ๆ เช่น การหลอมตะกั่ว การบัดกรีตะกั่ว เป็นต้น

2. ทางปาก

ตะกั่วสามารถเข้าสู่ร่างกายได้ด้วยการรับประทานอาหารหรือดื่มน้ำที่มีการปนเปื้อน โดยเฉพาะอาหารที่มีกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับตะกั่วในเครื่องจักร อุปกรณ์การผลิต รวมถึงบรรจุภัณฑ์ต่าง ๆ

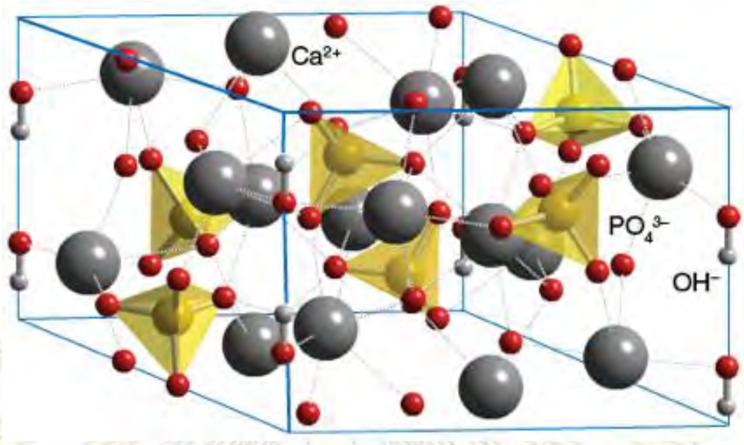
3. ทางผิวหนัง

ตะกั่วที่สามารถเข้าสู่ร่างกายได้ทางผิวหนังจะเป็นตะกั่วที่อยู่ในรูปของสารประกอบอินทรีย์ที่ผสมอยู่ในน้ำมัน ซึ่งสามารถซึมเข้าสู่ร่างกายผ่านผิวหนัง ส่วนตะกั่วอนินทรีย์ที่เป็นตะกั่วบริสุทธิ์หรือตะกั่วในสารประกอบอื่นไม่สามารถซึมเข้าสู่ผิวหนังได้ เมื่อตะกั่วเข้าสู่ร่างกาย ตะกั่วจะถูกดูดซึมเข้าสู่กระแสเลือด และสะสมในเนื้อเยื่อต่าง ๆ คือ เนื้อเยื่อแข็งจะสะสมที่ กระดูก ฟัน เล็บ และเส้นผม ส่วนเนื้อเยื่ออ่อน ได้แก่ ไขกระดูก ระบบประสาท ตับ ม้าม ไต และอวัยวะภายในอื่น ๆ ซึ่งจะพบการสะสมมากที่สุดที่กระดูก ตะกั่วบางส่วนสามารถถูกขับออกจากร่างกายได้ทางปัสสาวะ และอุจจาระ รวมถึงการขับออกทางเหงื่อ และน้ำนม

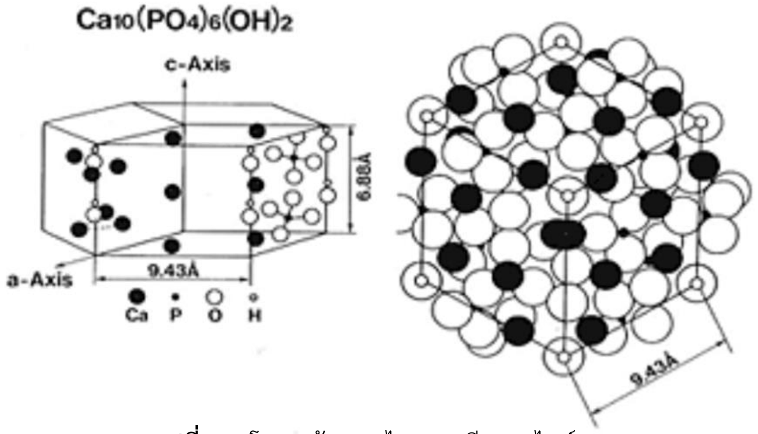
ปริมาณของตะกั่วในสิ่งแวดล้อมที่องค์การอนามัยโลก (WHO) และสำนักงานกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติกำหนดไว้[41] คือ ตะกั่วในอากาศไม่เกิน 10 ไมโครกรัมต่อลูกบาศก์เมตร ตะกั่วในน้ำกำหนดไว้ไม่เกิน 50 ไมโครกรัมต่อลิตร ตะกั่วในอาหารไม่เกิน 300 ไมโครกรัมต่อวัน หากมนุษย์ได้รับตะกั่วเข้าสู่ร่างกายในปริมาณที่มากเกินมาตรฐานกำหนด (ในเลือด 0.08 มิลลิกรัม/100 มิลลิลิตรและในปัสสาวะ 0. 15 มิลลิกรัม/ลิตร) จะก่อให้เกิดผลเสียต่อระบบสมองและเซลล์ประสาท รวมทั้งมีผลต่อเม็ดเลือดแดงซึ่งจะทำให้เม็ดเลือดแดงแตกง่าย เป็นโรคโลหิตจาง และการทำงานของไต ตับ หัวใจ เส้นเลือด ภาวะเจริญพันธุ์และโครโมโซมเสื่อมลง หากร่างกายได้รับตะกั่วในปริมาณมากเป็นระยะเวลาติดต่อกันนานอาจก่อให้เกิดโรคมะเร็งและเสียชีวิตได้ในที่สุด

1.4.2 ไฮดรอกซีอะพาไทต์และคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์[27-29]

แร่ในตระกูลอะพาไทต์โดยทั่วไปมีสูตรเป็น $M_{10}(XO_4)_6Y_2$ (M = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+},...; XO_4 = PO_4^{3-}, VO_4^{3-}, AsO_4^{3-},...; Y = F^-, OH^-, Cl^-, ...) ไฮดรอกซีอะพาไทต์มีสูตรโมเลกุลเป็น $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ประกอบด้วย Ca^{2+}, PO_4^{3-} และ OH^- ซึ่งมีอัตราส่วนโดยโมลของ Ca ต่อ P เท่ากับ 1.67 โครงสร้างแลตทิซของผลึกอะพาไทต์ แสดงดังรูปที่ 1.2 โดยมี OH^- บรรจุอยู่ภายในผลึกรูปแท่ง และมี Ca^{2+} ล้อมรอบอยู่ด้านข้าง รูปที่ 1.3 แสดงโครงสร้างของแคลเซียมไฮดรอกซีอะพาไทต์ซึ่งมีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลและมีกลุ่มปริภูมิ (Space group) $P6_3/m$ โดยมีค่า a = b = 9.43 และ c = 6.88 อังสตรอม และมุม $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$



รูปที่ 1.2 โครงสร้างแลตทิซของผลึกอะพาไทต์อย่างง่าย



รูปที่ 1.3 โครงสร้างของไฮดรอกซีอะพาไทต์

(ที่มา : http://www.amtech.com.pk/biomat.html เข้าถึงเมื่อวันที่ 22 มีนาคม 2559)

คาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์เกิดจากการที่คาร์บอเนตไอออนแทนที่ไอออนบางส่วนในไฮดรอกซีอะพาไทต์ ซึ่งสามารถแทนที่ได้ทั้งไฮดรอกไซด์ไอออน (A-type) ฟอสเฟตไอออน (B-type) หรือแทนที่ไอออนทั้งสองชนิดพร้อมกัน (AB-type) โดยสูตรโมเลกุลของคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์โดยทั่วไปคือ $Ca_{10-2x/3}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_{2-x/3}$

1.4.3 การดูดซับ[30-33]

การดูดซับ (adsorption) เป็นปรากฏการณ์ของการสะสมสารประกอบอย่างน้อยหนึ่งชนิด ณ บริเวณผิวร่วม (interface) ระหว่างวัฏภาค (phase) สารประกอบต่าง ๆ ที่สะสมบนผิวของตัวดูดซับ เรียกว่า สารถูกดูดซับ (adsorbate) ส่วนสารที่ทำหน้าที่เก็บสะสมสารประกอบอื่น ๆ ไว้บนผิว เรียกว่า สารดูดซับ (adsorbent)

การดูดซับนี้จะเป็นการดูดซับระหว่างสถานะ (phase) ต่าง ๆ ทั้งสามสถานะ คือ ของเหลว (Liquid) แก๊ส (Gas) และ ของแข็ง (Solid) กระบวนการนี้สามารถเกิดที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่าง 2 สถานะใด ๆ ซึ่งมีได้ทั้งแบบ ของเหลว-ของเหลว แก๊ส-ของเหลว แก๊ส-ของแข็ง และ ของเหลว-ของแข็ง โดยในที่นี้จะพิจารณาถึงเฉพาะแบบ ของเหลว-ของแข็ง (Liqid–Solid Interface) คือ ในการดูดซับโมเลกุลในสารละลายหรือสารแขวนลอยจะถูกกำจัดออกจากสารละลายโดยไปเกาะติดอยู่บนตัวดูดซับ โมเลกุลของสารส่วนใหญ่จะเกาะจับอยู่ที่ผิวภายในโพรงของตัวดูดซับและมีเพียงส่วนน้อยเท่านั้นที่เกาะอยู่ที่ผิวภายนอก การถ่ายเทโมเลกุลจากน้ำไปหาตัวดูดซับเกิดขึ้นได้จนถึงสมดุลจึงหยุด ณ จุดสมดุลความเข้มข้นของโมเลกุลในน้ำจะเหลือน้อยเพราะโมเลกุลส่วนใหญ่เคลื่อนที่ไปเกาะจับอยู่ที่ตัวดูดซับโดยการดูดซับแบ่งได้เป็นสองประเภท คือ การดูดซับทางกายภาพ และการดูดซับทางเคมี

ก. การดูดซับทางกายภาพ (Physisorption)

การดูดซับทางกายภาพเกิดขึ้นจากการที่แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของตัวดูดซับกับโมเลกุลที่ถูกดูดซับมีค่ามากกว่าแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลขององค์ประกอบในสารละลาย ทำให้องค์ประกอบที่เคยอยู่ในสารละลายยึดติดแน่นบนผิวของตัวดูดซับด้วยแรงทางกายภาพ ซึ่งได้แก่ แรงทางไฟฟ้าสถิต (Electrostatic force) ซึ่งเป็นแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่มีขั้วกับโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว หรือ โมเลกุลที่มีขั้วกับโมเลกุลที่มีขั้ว และแรงแวนเดอร์วาลล์ (Van der Waals force) การดึงดูดด้วยแรงที่อ่อนทำให้การดูดซับประเภทนี้มีพลังงานการคายความร้อนค่อนข้างน้อย คือ น้อยกว่า 20 กิโลจูลต่อโมลและสามารถเกิดการผันกลับของกระบวนการได้ง่าย ซึ่งถือเป็นข้อดี เพราะสามารถนำตัวดูดซับกลับมาใช้ใหม่ได้ง่าย สารที่ถูกดูดซับสามารถเกาะอยู่รอบ ๆ ผิวของสารดูดซับได้หลายชั้น (multilayer) หรือในแต่ละชั้นของโมเลกุลสารถูกดูดซับจะติดอยู่กับชั้นของโมเลกุลของสารถูกดูดซับในชั้นก่อนหน้านี้ โดยจำนวนชั้นจะเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของสารถูกดูดซับ และจะเพิ่มมากขึ้นตามความเข้มข้นที่สูงขึ้นของตัวถูกละลายในสารละลาย

ข. การดูดซับทางเคมี (Chemisorption)

การดูดซับทางเคมีเกิดจากการสร้างพันธะเคมีบนผิวของตัวดูดซับด้วยการให้และใช้อิเล็กตรอนร่วมกันระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ ความร้อนที่เกิดหรือต้องใช้ในปฏิกิริยาสูงกว่าการดูดซับทางกายภาพ โดยการดูดซับทางเคมีจะขึ้นกับองค์ประกอบและสภาวะแวดล้อมที่เหมาะสม เช่น องค์ประกอบบางชนิดไม่เกิดการดูดซับทางเคมีที่อุณหภูมิห้อง แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิก็สามารถเกิดการดูดซับทางเคมีได้ โดยการดูดซับจะเกิดบนพื้นผิวเฉพาะบางแห่งเท่านั้น ต่างจากการดูดซับทางกายภาพที่สามารถเกิดได้บนพื้นผิวทั้งหมด การดูดซับประเภทนี้เกิดขึ้นเมื่อตัวถูกดูดซับกับตัวดูดซับทำปฏิกิริยาเคมีกัน ซึ่งส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของตัวถูกดูดซับเดิม คือมีการทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมหรือกลุ่มอะตอมเดิมแล้วมีการจัดเรียงอะตอมไปเป็นสารประกอบใหม่ขึ้น โดยมีพันธะเคมีซึ่งเป็นพันธะที่แข็งแรง มีพลังงานกระตุ้นเข้ามาเกี่ยวข้องทำให้ความร้อนของการดูดซับมีค่าสูง

ประมาณ 40-800 กิโลจูลต่อโมล หมายความว่าการกำจัดตัวถูกดูดซับออกจากผิวตัวดูดซับจะทำได้ยาก คือไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ (irreversible) และการดูดซับประเภทนี้จะเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer) เท่านั้น

1.4.4 ไอโซเทอร์มการดูดซับ (Adsorption Isotherm)[34-35]

ไอโซเทอร์มของการดูดซับเป็นเส้นที่ลากขึ้นมาเพื่อบอกถึงปริมาณการดูดซับสารหรือไอออนบนผิวของตัวดูดซับ โดยเส้นดังกล่าวเกิดจากการลากเส้นต่อกันระหว่างจุดต่าง ๆ ที่ได้จากความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสารหรือ ไอออนที่ถูกดูดซับไว้ต่อหน่วยน้ำหนักของสารดูดซับกับความเข้มข้นของสารหรือไอออนที่เหลืออยู่ในสารละลายที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิคงที่ โดยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่นิยมใช้คือไอโซเทอร์มการดูดซับของแลงเมียร์และฟรุนดลิช

ไอโซเทอร์มการดูดซับของแลงเมียร์ (Langmuir isotherm)

แบบจำลองของแลงเมียร์มีสมมติฐานว่า การดูดซับมีลักษณะเป็นแบบชั้นเดียว (monolayer adsorption) พื้นที่ผิวในการดูดซับมีตำแหน่งและกลไกการดูดซับเหมือนกัน ทำให้โครงสร้างสารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นเหมือนกัน (homogeneous surface) โมเลกุลที่ถูกดูดซับมีจำนวนที่แน่นอนและมีตำแหน่ง (adsorption site) ที่แน่นอน โดยในแต่ละโมเลกุลของตัวดูดซับจะดูดซับโมเลกุลของตัวถูกดูดซับได้เพียงหนึ่งโมเลกุลเท่านั้น พลังงานของการดูดซับจะเหมือนกันทุก ๆ พื้นที่ของตัวดูดซับ ในแต่ละตำแหน่งมีค่าความร้อนของการดูดซับเท่ากันและคงที่ ไม่มีแรงกระทำระหว่างโมเลกุลที่อยู่ในตำแหน่งใกล้กัน

จากการศึกษาไอโซเทอร์มของแลงเมียร์ที่สภาวะสมดุล สมการทั่วไปแสดงได้ดังนี้

$$q_e = \frac{x}{m} \tag{1.1}$$

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{(1+bC_e)} \tag{1.2}$$

เมื่อ q_e = ปริมาณโลหะหนักที่ถูกดูดซับต่อกรัมของวัสดุดูดซับที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)

x = ปริมาณตัวถูกดูดซับที่ถูกดูดซับ ณ สมดุล (มิลลิกรัม)

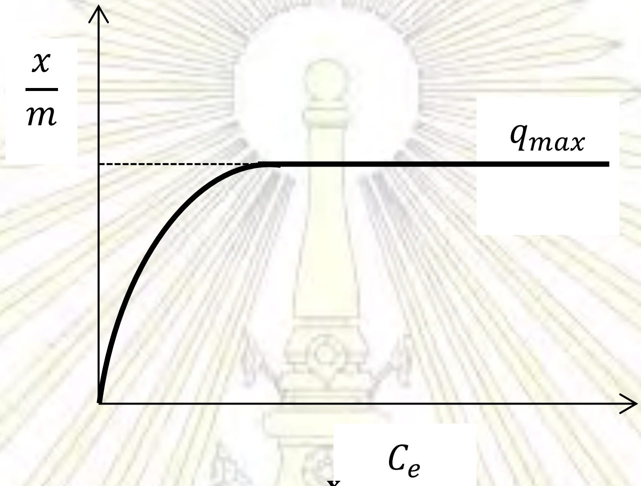
m = ปริมาณตัวดูดซับ ณ สมดุล (กรัม)

C_e = ความเข้มข้นของสารละลายที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)

$q_{max} =$ ปริมาณสารที่สามารถถูกดูดซับได้สูงสุดด้วยตัวดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม)

$\mathrm{b} =$ ค่าคงที่ของแลงเมียร์ที่อุณหภูมิหนึ่ง ๆ (ลิตรต่อมิลลิกรัม)

เมื่อสร้างกราฟระหว่าง $\frac{x}{m}$ และ C_e จะได้ดังรูปที่ 1.4

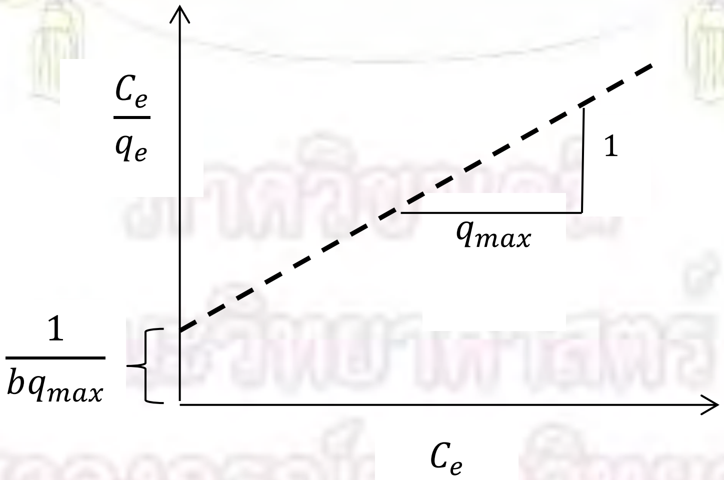


รูปที่ 1.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{\mathbf{x}}{\mathbf{m}}$ และ $\boldsymbol{C_e}$ โดยอาศัยสมการการดูดซับของแลงเมียร์

เมื่อนำมาเขียนใหม่ให้อยู่ในรูปความสัมพันธ์เชิงเส้นจะได้

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \tag{1.3}$$

เมื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{C_e}{q_e}$ กับ C_e จะได้กราฟเส้นตรงมีจุดตัดแกน y เป็น $\frac{1}{bq_{max}}$ และมีความชันเท่ากับ $\frac{1}{q_{max}}$ ดังแสดงในรูปที่ 1.5



รูปที่ 1.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{C_e}{q_e}$ และ $\boldsymbol{C_e}$ โดยอาศัยสมการการดูดซับของแลงเมียร์

ไอโซเทอร์มการดูดซับของฟรุนดลิช (Freundlich isotherm)

แบบจำลองของฟรุนดลิชมีสมมติฐานว่า เกิดการดูดซับด้วยแรงกระทำที่ต่างกันใช้สำหรับการดูดซับบนพื้นที่ผิวที่ไม่สม่ำเสมอ (rough surface) โดยแต่ละพื้นผิวที่เกิดการดูดซับจะให้ค่าความร้อนของการดูดซับออกมาไม่คงที่ และมีการรวมพื้นผิวที่ให้ค่าความร้อนของการดูดซับเท่ากันเข้าด้วยกัน ใช้ได้ดีกับตัวถูกดูดซับที่มีแนวโน้มถูกดูดได้ง่ายและมีความเข้มข้นต่ำถึงปานกลาง ข้อเสียคือใช้อธิบายการดูดซับแบบชั้นเดียวที่ความดันสูง ๆ ได้ไม่ดี

จากการศึกษาไอโซเทอร์มของฟรุนดลิชที่สภาวะสมดุลสมการทั่วไปแสดงได้ดังนี้

$$q_e = \frac{x}{m} \quad (1.4)$$

$$q_e = kC_e^{1/n} \quad (1.5)$$

เมื่อ q_e = ปริมาณโลหะหนักที่ถูกดูดซับต่อกรัมของวัสดุดูดซับที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)

x = ปริมาณตัวถูกดูดซับ ที่ถูกดูดซับ ณ สมดุล (มิลลิกรัม)

m = ปริมาณตัวดูดซับ ณ สมดุล (กรัม)

C_e = ความเข้มข้นของสารละลายที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)

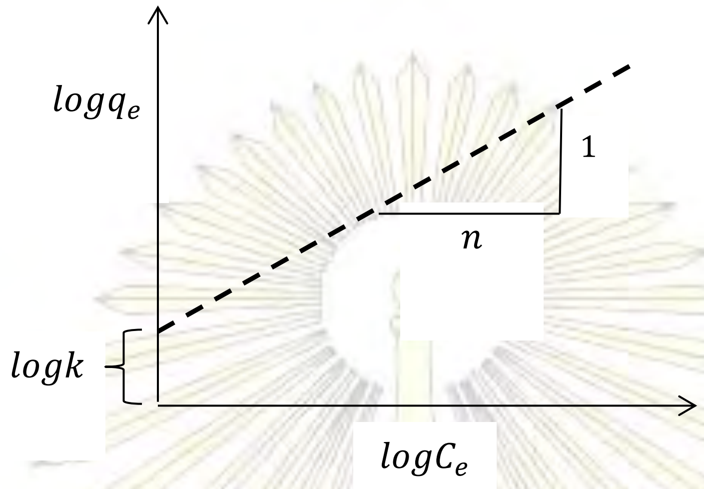
k = ค่าคงที่ของฟรุนดลิชที่อุณหภูมิหนึ่ง ๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม)

n = ค่าคงที่การดูดซับ (adsorption intensity)

จากสมการที่ 1.5 เมื่อนำมาใส่ลอการิทึมแล้วจัดสมการให้อยู่ในรูปความสัมพันธ์เชิงเส้นจะได้

$$logq_e = logk + \frac{1}{n} logC_e \quad (1.6)$$

เมื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $logq_e$ กับ $logC_e$ จะได้กราฟเส้นตรงมีจุดตัดแกน y เป็น $logk$ และมีความชันเท่ากับ $\frac{1}{n}$ ดังแสดงในรูปที่ 1.6



รูปที่ 1.6 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\boldsymbol{logq_e}$ และ $\boldsymbol{logC_e}$ โดยอาศัยสมการการดูดซับของฟรุนดลิช

1.4.5 จลนพลศาสตร์การดูดซับ (Adsorption kinetics)

จลนพลศาสตร์การดูดซับคือการศึกษาอัตราเร็วของปฏิกิริยาในการดูดซับ โดยแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ที่นิยมใช้ในการอธิบายคือ Pseudo-first order และ Pseudo-second order

Pseudo-first order kinetics

แบบจำลองมีสมมติฐานเป็นไปตามสมการอัตราเร็วอันดับหนึ่ง โดยสมการของ Pseudo-first order แสดงดังสมการที่ 1.7

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \tag{1.7}$$

เมื่ออินทิเกรตสมการที่ 1.7 ที่สภาวะ t = 0 ถึง t (q_t = 0 ถึง q_t) แล้วจัดรูปสมการใหม่ให้อยู่ในรูปสมการเส้นตรง จะได้เป็นดังแสดงในสมการที่ 1.8

$$log(q_e - q_t) = logq_e - \frac{k_1 t}{2.303} \tag{1.8}$$

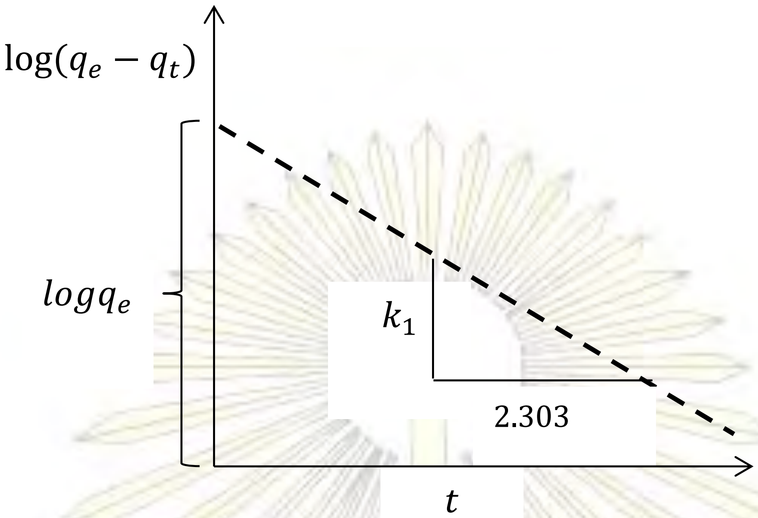
เมื่อ q_t = ความสามารถในการดูดซับต่อกรัมของวัสดุดูดซับที่เวลาใด ๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม)

q_e = ความสามารถในการดูดซับต่อกรัมของวัสดุดูดซับที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)

k_1 = ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่ง (ต่อนาที)

t = เวลาที่ใช้ในการดูดซับ (นาที)

เมื่อสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(q_e - q_t)$ กับ t จะได้กราฟเส้นตรงมีจุดตัดแกน y เป็น $logq_e$ และมีความชันเท่ากับ $-\frac{k_1}{2.303}$ ดังแสดงในรูปที่ 1.7



รูปที่ 1.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\boldsymbol{log(q_e - q_t)}$ และ $\boldsymbol{t}$ ของ Pseudo-first order

Pseudo-second order kinetics

แบบจำลองมีสมมติฐานเป็นไปตามสมการอัตราเร็วอันดับสอง โดยสมการของ Pseudo-second order แสดงดังสมการที่ 1.9

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \qquad (1.9)$$

เมื่ออินทิเกรตสมการที่ 1.9 ที่เวลา t = 0 ถึง t และความสามารถในการดูดซับ q_t = 0 ถึง q_t จะได้เป็นดังแสดงในสมการที่ 1.10

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \qquad (1.10)$$

หลังจากนั้นจัดรูปสมการใหม่ให้อยู่ในรูปสมการเส้นตรง จะได้เป็นดังแสดงในสมการที่ 1.11

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 {q_e}^2} + \frac{t}{q_e} \qquad (1.11)$$

เมื่อ q_t = ความสามารถในการดูดซับต่อกรัมของวัสดุดูดซับที่เวลาใด ๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม)

q_e = ความสามารถในการดูดซับต่อกรัมของวัสดุดูดซับที่สมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)

k_2 = ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับที่สอง (กรัมต่อมิลลิกรัม-นาที)

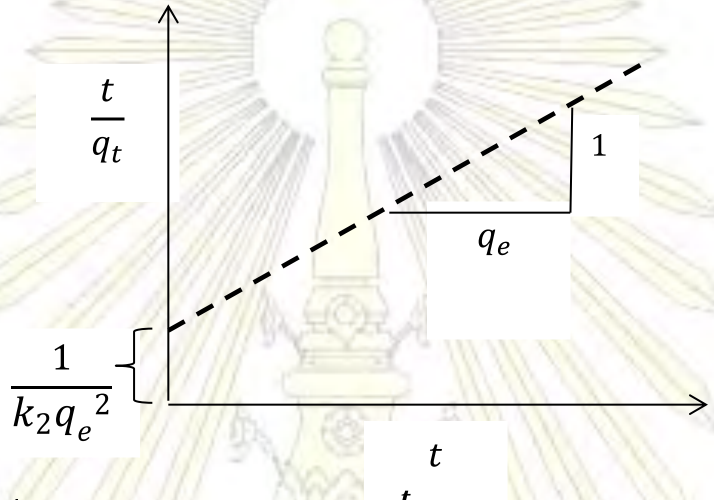
t = เวลาที่ใช้ในการดูดซับ (นาที)

อัตราเร็วในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับ (h) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 1.12

$$h = k_2 {q_e}^2 \qquad (1.12)$$

เมื่อ h = อัตราเร็วในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม-นาที)

เมื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{t}{q_t}$ กับ t จะได้กราฟเส้นตรงมีจุดตัดแกน y เป็น $\frac{1}{k_2 {q_e}^2}$ และมีความชันเท่ากับ $\frac{1}{q_e}$ ดังแสดงในรูปที่ 1.8



รูปที่ 1.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{t}{q_t}$ และ t ของ Pseudo- second order

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้วัสดุดูดซับไอออนตะกั่วที่เตรียมได้จากวัสดุเหลือใช้จากโรงงานอุตสาหกรรม
2. ได้องค์ความรู้และความเข้าใจกลไกการดูดซับโลหะหนักซึ่งจะเป็นประโยชน์ในการพัฒนาวัสดุดูดซับชนิดใหม่ในการกำจัดโลหะหนักในน้ำเสีย

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2
การทดลอง

งานวิจัยนี้จะใช้กากปูนขาวที่เผาแล้วซึ่งถือเป็นของเหลือใช้จากอุตสาหกรรมผลิตเยื่อกระดาษมาเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ เพื่อใช้ในการดูดซับตะกั่วในน้ำ โดยมีขั้นตอนการทดลองดังนี้

1. สังเคราะห์ตัวดูดซับ คือ สารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์โดยใช้ของเหลือใช้จากอุตสาหกรรมผลิตเยื่อกระดาษเป็นแหล่งของแคลเซียม
2. พิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวดูดซับ
3. ศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับ ไอโซเทอร์มการดูดซับ และจลนพลศาสตร์การดูดซับ

2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. เครื่อง Inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES) ยี่ห้อ Thermo รุ่น ICAP 6000 series
2. เครื่อง Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR) ยี่ห้อ Thermo Scientific รุ่น Nicolet 6700
3. เครื่อง multiport N_2 adsorptometer รุ่น BET sorp mini
4. เครื่อง X-ray powder diffraction (XRD) ยี่ห้อ Rigaku รุ่น DMAX 2200 Ultima+
5. เครื่อง X-ray fluorescence spectrometry (XRF) รุ่น Bruker model S8 Tiger
6. เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JEM-5410LV
7. เครื่อง Transmission Electron Microscope (TEM) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JEM-2100
8. เครื่องกรองสุญญากาศ
9. เครื่องวัดค่า pH ยี่ห้อ Suntex รุ่น sp-2100
10. ตู้อบ Memmert รุ่น UE 300
11. เครื่องแก้ว Pyrex
12. Hotplate Stirrer ยี่ห้อ Charan Assocoates Co.Ltd
13. เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น AB204-S
14. เดซิเคเตอร์
15. Micropipette ยี่ห้อ eppendorf
16. ปิเปต

17. หลอดฉีดยา
18. ไซรินจ์ฟิลเตอร์ ขนาด 0.45 ไมโครเมตร
19. กระดาษกรอง ยี่ห้อ Whatman
20. ขวดพลาสติก

2.2 สารเคมี

1. Standard lead, calcium, phosphorus 1000 ppm (Fluka)
2. Lead (II) nitrate (Daejung)
3. Calcium nitrate tetrahydrate (Merck)
4. Ammonium carbonate (Alfa Aesar)
5. Ammonium hydrogen phosphate (Alfa Aesar)
6. Ammonium hydroxide (Merck)
7. Nitric acid (ACl Labscan)
8. Deionized water (DI water)
9. Milli Q water
10. กากปูนขาวที่เผาแล้ว (Phoenix Pulp and Paper Plc. Ltd.)

2.3 ขั้นตอนการทดลอง

2.3.1 การวิเคราะห์ตัวอย่างที่ได้จากโรงงานอุตสาหกรรม

นำกากปูนขาวที่เผาแล้วจากโรงงานอุตสาหกรรมมาอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปตรวจสอบองค์ประกอบของสารด้วยเทคนิค X-ray fluorescence spectrometry (XRF) พิสูจน์เอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิค X-ray powder diffraction (XRD) และนำไปวิเคราะห์หาปริมาณของแคลเซียมในสารตัวอย่างด้วยเทคนิค Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)

2.3.2 การสังเคราะห์สารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยวิธีการตกตะกอนโดยใช้แหล่งของแคลซียมจากแคลเซียมไนเตรท[36]

ชั่งแคลเซียมไนเตรทเตตระไฮเดรตประมาณ 7.95XX กรัม ละลายในน้ำ DI แล้วนำไปกวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก จากนั้นชั่งไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟตประมาณ 2.64XX กรัม และแอมโมเนียมไบคาร์บอเนตประมาณ 1.10XX กรัม โดยละลายในน้ำ DI แยกกันแล้วจึงนำมาผสมกัน

ก่อนที่จะค่อย ๆ เติมสารละลายผสมนี้ลงไปในสารละลายแคลเซียมไนเตรทเตตระไฮเดรตที่เตรียมไว้ก่อนนี้ โดยกวนสารผสมด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กและควบคุม pH ให้เท่ากับ 10 ด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์และกรดไนตริก จากนั้นให้ความร้อนสารผสมที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที และตั้งสารไว้ 24 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดการตกตะกอนสมบูรณ์ เมื่อครบ 24 ชั่วโมง กรองสารด้วยเครื่องกรองสุญญากาศและล้างด้วยน้ำ DI จนกระทั่ง pH เท่ากับ 7 แล้วจึงนำสารไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectrometry (FT-IR), X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM) วัดพื้นที่ผิว และปริมาตรรูพรุนด้วยเครื่อง multiport N_2 adsorptometer

2.3.3 การสังเคราะห์สารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยวิธีการตกตะกอนโดยใช้แหล่งของแคลเซียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม[36]

ชั่งสารตัวอย่างที่ได้จากโรงงานอุตสาหกรรมจำนวน 3.20XX กรัม จากนั้นเติมน้ำ DI ก่อนนำไปย่อยด้วยกรดไนตริกและปรับ pH ให้เท่ากับ 7 ด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ แล้วจึงกรองสารที่แขวนลอยออกด้วยกระดาษกรอง จากนั้นปรับปริมาตรของสารละลายให้เป็น 100 มิลลิลิตร ด้วยน้ำ DI แล้วนำสารไปกวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก จากนั้นชั่งไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟตประมาณ 2.64XX กรัม และแอมโมเนียมไบคาร์บอเนตประมาณ 1.10XX กรัม โดยละลายในน้ำ DI แยกกันแล้วจึงนำมาผสมกันก่อนที่จะค่อย ๆ เติมสารละลายผสมนี้ลงไปในสารละลายที่เตรียมจากตัวอย่างโรงงานอุตสาหกรรมซึ่งเตรียมไว้ก่อนนี้ โดยกวนสารผสมด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กและควบคุม pH ให้เท่ากับ 10 ด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์และกรดไนตริก จากนั้นให้ความร้อนสารผสมที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที และตั้งสารไว้ 24 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดการตกตะกอนสมบูรณ์ เมื่อครบ 24 ชั่วโมง กรองสารด้วยเครื่องกรองสุญญากาศและล้างด้วยน้ำ DI จนกระทั่ง pH เท่ากับ 7 แล้วจึงนำสารไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectrometry (FT-IR) , X-ray powder diffraction (XRD) วัดพื้นที่ผิว และปริมาตรรูพรุนด้วยเครื่อง multiport N_2 adsorptometer

2.3.4 การเตรียมสารละลายมาตรฐานตะกั่ว

เตรียมสารละลายมาตรฐานตะกั่วเข้มข้น 1,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 1,000 มิลลิลิตร โดยเตรียมจาก lead (II) nitrate ($Pb(NO_3)_2$)

วิธีคำนวณ ตะกั่ว 1,000 ppm $= \frac{1000\ mg\ \mathrm{Pb}^{2+}}{1\ L}$

$$= \frac{1000\,mg\ \mathrm{Pb^{2+}}}{1000\,mL}$$

เพราะฉะนั้นต้องใช้ตะกั่ว 1000 มิลลิกรัม หรือ 1 กรัม

ดังนั้นต้องชั่ง $Pb(NO_3)_2$ $= (1\ \mathrm{g\ Pb^{2+}}) \times \left(\frac{331.2098\ g\ (\mathrm{Pb(NO_3)_2})}{207.2000\ g\ \mathrm{Pb^{2+}}}\right)$

$= 1.599$ g

ชั่ง $Pb(NO_3)_2$ 1.599 กรัม ปรับปริมาตรเป็น 1,000 มิลลิลิตร ด้วยน้ำ milli Q

2.3.5 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับตะกั่วในสารละลายด้วยสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจากแคลเซียมไนเตรทและจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม[17]

2.3.5.1 ศึกษาความสามารถในการดูดซับตะกั่วในน้ำโดยใช้ตัวดูดซับที่เตรียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรมในปริมาณที่ต่างกัน

นำคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ได้มาชั่งน้ำหนัก 0.01 และ 0.05 กรัม ใส่ลงขวดพลาสติกที่มีฝาปิดแยกกัน ปิเปตสารละลายตะกั่วความเข้มข้น 1,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร โดยปรับสารละลายให้มี pH 5 ก่อนใส่ลงไปในขวดพลาสติก จากนั้นนำไปกวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กโดยควบคุมเวลาเป็น 15, 30, 45, 60, 180, 360 นาที แล้วจึงกรองแยกตัวดูดซับออกจากสารละลายด้วยไซรินจ์ฟิลเตอร์ ขนาด 0.45 ไมโครเมตร จากนั้นเจือจางสารละลายที่ได้ก่อนนำไปหาความเข้มข้นของตะกั่วที่เหลือในสารละลายด้วยเทคนิค ICP-OES โดยสามารถคำนวณค่าปริมาณไอออนตะกั่วที่ถูกดูดซับต่อกรัมของวัสดุดูดซับได้ตามสมการที่ 2.1

$$q = \frac{V(C_i - C_e)}{M} \qquad (2.1)$$

โดย q คือ ปริมาณโลหะหนักที่ถูกดูดซับต่อกรัมของวัสดุดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม)

C_i คือ ค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย (มิลลิกรัมต่อลิตร)

C_e คือ ค่าความเข้มข้นของสารละลายที่สมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)

V คือ ปริมาตรของสารละลาย (มิลลิลิตร)

M คือ น้ำหนักวัสดุดูดซับ (กรัม)

จากนั้นนำผลที่คำนวณได้มาเปรียบเทียบและเลือกปริมาณตัวดูดซับที่เหมาะสมและมีประสิทธิภาพที่สุดในการดูดซับตะกั่ว เพื่อนำมาศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับต่อไป

2.3.5.2 ศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายตะกั่วต่อการถูกดูดซับด้วยสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์

ชั่งตัวดูดซับคือ สารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์โดยใช้ปริมาณตัวดูดซับที่เหมาะสมและมีประสิทธิภาพที่สุดในการดูดซับตะกั่วจากการทดลองที่ 2.3.5.1 ใส่ในขวดพลาสติกที่มีฝาปิด ปิเปตสารละลายตะกั่วปริมาตร 50 มิลลิลิตร ที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ กันคือ 400, 600, 800, 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร และปรับให้มี pH เท่ากับ 5 ใส่ลงไปในขวดพลาสติก นำไปกวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กเป็นเวลา 3 ชั่วโมง และวัดค่า pH ของสารละลายหลังการดูดซับ จากนั้นกรองแยกตัวดูดซับออกจากสารละลายด้วยไซรินจ์ฟิลเตอร์ ขนาด 0.45 ไมโครเมตร เจือจางสารละลายและใช้เทคนิค ICP-OES วัดหาความเข้มข้นของตะกั่วที่เหลือในสารละลายหลังการดูดซับ

2.3.5.3 ศึกษาผลของ pH ของสารละลายตะกั่วต่อการถูกดูดซับด้วยสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์

เตรียมสารละลายตะกั่วความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร 5 ชุด โดยใช้สารละลายกรดไนตริก หรือ แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ปรับให้ pH ของสารละลายมีค่าเป็น 1, 3, 5, 7 และ 9 ตามลำดับ จากนั้นชั่งตัวดูดซับสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์โดยใช้ปริมาณตัวดูดซับที่เหมาะสม และมีประสิทธิภาพที่สุดในการดูดซับตะกั่วจากการทดลองที่ 2.3.5.1 ใส่ในขวดพลาสติกที่มีฝาปิด แล้วปิเปตสารละลายตะกั่วที่ปรับ pH แล้วปริมาตร 50 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดพลาสติกที่มีตัวดูดซับอยู่ แล้วนำไปกวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นกรองแยกตัวดูดซับออกจากสารละลายด้วยไซรินจ์ฟิลเตอร์ ขนาด 0.45 ไมโครเมตร เจือจางสารละลายและใช้เทคนิค ICP-OES วัดหาความเข้มข้นของตะกั่วที่เหลือในสารละลายหลังการดูดซับแล้วพิจารณาว่าค่า pH ใดที่เหมาะสมและมีประสิทธิภาพที่สุดในการดูดซับตะกั่ว

2.3.5.4 ศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการดูดซับตะกั่วในสารละลายด้วยสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์

ชั่งตัวดูดซับสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์โดยใช้ปริมาณตัวดูดซับที่เหมาะสมและมีประสิทธิภาพที่สุดในการดูดซับตะกั่วจากการทดลองที่ 2.3.5.1 ใส่ในขวดพลาสติกที่มีฝาปิด ปิเปตสารละลายตะกั่วความเข้มข้น 1,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ที่มี pH เท่ากับ 5 ใส่ลงไปในขวดพลาสติก นำไปกวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กเป็นเวลา 15, 30, 45, 60, 180, 360, 1440 นาที และวัดค่า pH ของสารละลายหลังการดูดซับ จากนั้นกรองแยกตัวดูดซับออกจากสารละลายด้วยไซรินจ์ฟิลเตอร์ ขนาด 0.45 ไมโครเมตร เจือจางสารละลายแล้วหาความเข้มข้นของตะกั่วที่เหลือในสารละลายด้วยเทคนิค ICP-OES

ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

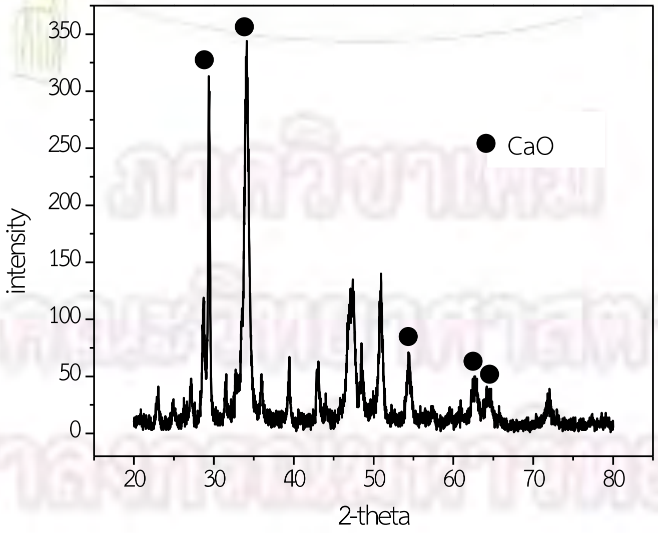
บทที่ 3
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

3.1 ข้อมูลเบื้องต้นของสารตัวอย่างจากโรงงานอุตสาหกรรมผลิตเยื่อกระดาษ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แคลเซียมตั้งต้นมาจากสองแหล่ง คือ แคลเซียมไนเตรท และกากปูนขาวที่เผาแล้วที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมผลิตเยื่อกระดาษ โดยได้รับตัวอย่างมาจากบริษัท ฟินิคซ พลัพ แอนด์ เพเพอร์ ผู้วิจัยนำตัวอย่างที่ได้รับจากบริษัทไปตรวจสอบองค์ประกอบของสารด้วยเทคนิค X-ray fluorescence spectrometry (XRF) พบว่า สารตัวอย่างมีแคลเซียมออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลักอยู่ร้อยละ 77.7 และมีสารประกอบอื่น ๆ เป็นองค์ประกอบร่วมด้วย ดังแสดงในตารางที่ 3.1 ซึ่งแคลเซียมในสารตัวอย่างมีปริมาณมากพอจึงเหมาะสมที่นำมาใช้สังเคราะห์สารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ได้ อีกทั้งแคลเซียมไอออนมีความเลือกจำเพาะสูงในการเกิดเป็นโครงสร้างอะพาไทต์ ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ที่จะใช้สารตัวอย่างจากโรงงานในการสังเคราะห์สารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์

ตารางที่ 3.1 องค์ประกอบทางเคมีของสารตัวอย่างจากโรงงานผลิตเยื่อกระดาษที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray fluorescence spectrometry (XRF)

องค์ประกอบ	CaO	MgO	P_2O_5	Na_2O	SiO_2	SO_3	Al_2O_3	MnO	Fe_2O_3	ZnO	SrO
ปริมาณ (ร้อยละ)	77.7	1.88	1.76	1.23	1.15	0.67	0.47	0.33	0.26	0.20	0.15



รูปที่ 3.1 X-ray diffraction pattern ของสารตัวอย่างจากโรงงานผลิตเยื่อกระดาษ

รูปที่ 3.1 แสดง X-ray diffraction pattern ของสารตัวอย่างจากโรงงานผลิตเยื่อกระดาษ โดยใช้เครื่อง X-ray powder diffraction[36] (XRD) วิเคราะห์ในช่วงที่ 2-theta มีค่า 20-80 องศา พบว่าตัวอย่างมี XRD pattern ตรงกับฐานข้อมูลเลขที่ JCPDS37-1497 ของแคลเซียมออกไซด์ ที่ตำแหน่ง 2-theta เท่ากับ 29.4, 34.1, 54.4, 62.4 และ 64.1 องศา ดังนั้นจึงยืนยันได้ว่าสารตัวอย่างจากโรงงานอุตสาหกรรมมีแคลเซียมออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งผลการทดลองนี้สอดคล้องกับข้อมูลที่ได้รับจากการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิค XRF ดังกล่าวข้างต้น

3.2 การสังเคราะห์สารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจากแคลเซียมไนเตรทและจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม

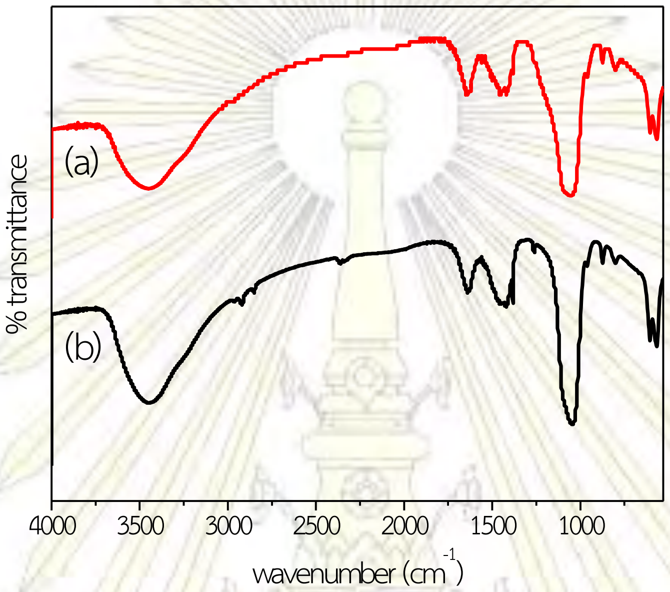
สารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจากแคลเซียมไนเตรทและจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรมถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอน[36] ตามขั้นตอนที่ 2.3.2 และ 2.3.3 ตามลำดับ จากนั้นพิสูจน์เอกลักษณ์ของวัสดุที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray powder diffraction (XRD), Surface area analysis, Scanning electron microscope (SEM) และ Transmission electron microscope (TEM)

3.2.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)[37-38]

เทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) ใช้เพื่อยืนยันหมู่ฟังก์ชันในสารประกอบที่สังเคราะห์ได้และเพื่อเปรียบเทียบสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แคลเซียมจากสองแหล่ง คือ จากแคลเซียมไนเตรท และจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม โดยนำสารที่สังเคราะห์ได้มาผสมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) และบดให้ละเอียดก่อนตรวจวัด โดยได้ FT-IR Spectra แสดงดังรูปที่ 3.2

จากรูปที่ 3.2 (a) FT-IR spectrum ของสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจากแคลเซียมไนเตรท พบพีคที่แสดงหมู่ฟังก์ชันของ O-H Stretching ที่ 3443 cm^{-1} และพีคที่ 956 และ 572cm^{-1} เป็นพีคที่แสดงหมู่ฟังก์ชันของ PO_4^{3-} *v*1 และ *v*2 vibration ตามลำดับ พีคที่ 603 cm^{-1} หมู่ฟังก์ชันของ PO_4^{3-} *v*4 Stretching vibration ส่วนพีคที่ตำแหน่งประมาณ 1059 cm^{-1} แสดงลักษณะของหมู่ฟังก์ชั่น HPO_4^{2-} จากที่ได้กล่าวถึงไปในบทที่ 1 CO_3^{2-} สามารถแทนที่ได้ทั้ง OH^- (A-type) PO_4^{3-} (B-type) หรือแทนที่ทั้งสองไอออนในขณะเดียวกัน (AB-type) จากผลการทดลองพบพีคของ CO_3^{2-} แสดงที่ตำแหน่ง 877 (*v*2 vibrational mode), 1415 และ 1449 cm^{-1} (*v*3 vibrational mode) ข้อมูลทั้งหมดที่ได้จากเทคนิค FT-IR นำไปสู่การทำนายสูตรโมเลกุลของ

สารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ได้ว่าเป็น $Ca_{10-x-y/2}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x-y}(CO_3)_y(OH)_{2-x}$



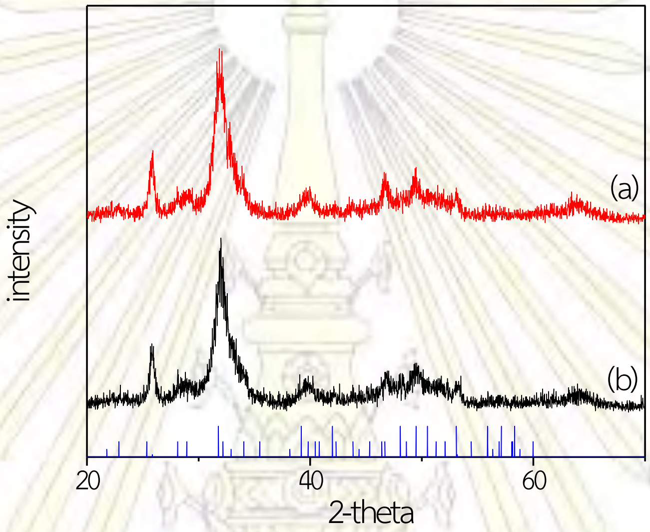
รูปที่ 3.2 FT-IR Spectra ของสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งของแคลเซียม (a) จากแคลเซียมไนเตรท และ (b) จากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม

จากรูปที่ 3.2 (b) FT-IR spectrum ของสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม พบพีคที่แสดงหมู่ฟังก์ชันของ O-H Stretching ที่ 3443 cm^{-1} และพีคที่ 960 และ 593 cm^{-1} เป็นพีคที่แสดงหมู่ฟังก์ชันของ PO_4^{3-} *v*1 และ *v*2 vibration ตามลำดับ พีคที่ 606 cm^{-1} หมู่ฟังก์ชันของ PO_4^{3-} *v*4 Stretching vibration ส่วนพีคที่ตำแหน่งประมาณ 1040 cm^{-1} แสดงลักษณะของหมู่ฟังก์ชั่น HPO_4^{2-} จากผลการทดลองพบพีคของ CO_3^{2-} แสดงที่ตำแหน่ง 868 (*v*2 vibrational mode), 1415 และ 1455 cm^{-1} (*v*3 vibrational mode) ข้อมูลทั้งหมดที่ได้จากเทคนิค FT-IR นำไปสู่การทำนายสูตรโมเลกุลของสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ได้ว่าเป็น $Ca_{10-x-y/2}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x-y}(CO_3)_y(OH)_{2-x}$

จากรูปที่ 3.2 จะเห็นได้ว่า FT-IR Spectra ของสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจากแคลเซียมไนเตรท และจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรมมีลักษณะและตำแหน่งของพีคที่คล้ายกันเกือบทุกตำแหน่ง ซึ่งเป็นการยืนยันว่าสารประกอบที่สังเคราะห์ได้จากแหล่งแคลเซียมที่ต่างกันทั้งสองนี้มีหมู่ฟังก์ชันเหมือนกันนั่นคือ หมู่ PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, CO_3^{2-} และ OH^- ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่พบในสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์

3.2.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยเทคนิค X-ray powder diffraction (XRD)[39]

เทคนิค X-ray powder diffraction (XRD) ใช้เพื่อตรวจสอบความเป็นผลึกและโครงสร้างของสาร วัสดุที่สังเคราะห์ได้ถูกนำมาบดจนมีลักษณะเป็นผงละเอียดก่อนตรวจวัดด้วยเทคนิค XRD ซึ่งผลการทดลองแสดงในรูปที่ 3.3



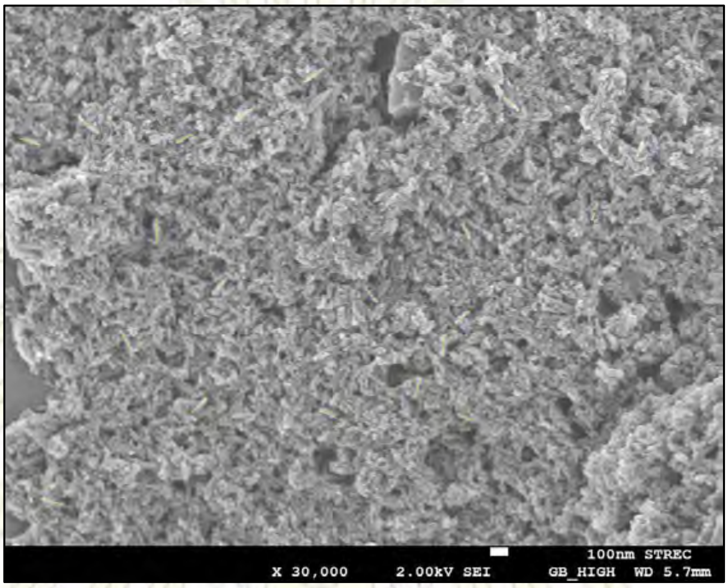
รูปที่ 3.3 X-ray diffraction pattern ของสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจาก (a) แคลเซียมไนเตรท และ (b) จากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม

รูปที่ 3.3 แสดง X-ray diffraction pattern ของสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจากแคลเซียมไนเตรท และจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม โดยวิเคราะห์ในช่วงที่ 2-theta มีค่าเป็น 20-60 องศา พบว่าสารประกอบทั้งสองชนิดมี XRD pattern ที่คล้ายกัน มี intensity ของทุกพีคใกล้เคียงกัน กล่าวคือ มีค่า 2-theta เป็น 25.7, 32.0, 40.2, 46.7, 49.3 และ 51.5 องศา ซึ่งตรงกับฐานข้อมูลเลขที่ JCPDS09-0432 ของสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ ดังนั้นจึงเป็นการยืนยันว่าวัสดุที่ผู้วิจัยสังเคราะห์ขึ้นนั้นเป็นสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ตามที่ต้องการ และสารทั้งสองมีความเป็นผลึกของโครงสร้างใกล้เคียงกัน โดยมีโครงสร้างเป็นแบบ hexagonal

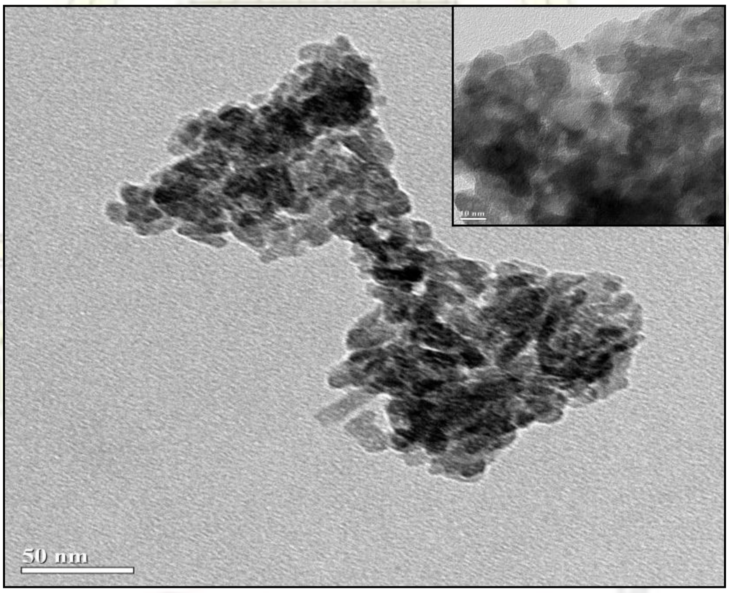
3.2.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยเทคนิค Scanning electron microscope (SEM) และ Transmission electron microscope (TEM)

สารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจากแคลเซียมไนเตรทถูกใช้เป็นตัวแทนเพื่อหาขนาดของอนุภาคและเพื่อดูลักษณะพื้นผิวของตัวดูดซับ โดยสารตัวอย่างถูกเจือจางสารด้วยเอทานอล ก่อนนำไป sonicate เพื่อให้สารตัวอย่างกระจายตัว จากนั้นหยดสารลงบน grid

แล้ววิเคราะห์ด้วยเทคนิค Scanning electron microscope (SEM) และ Transmission electron microscope (TEM) โดยผลการทดลองแสดงในรูปที่ 3.4 และ 3.5 ตามลำดับ



รูปที่ 3.4 ภาพถ่ายจาก Scanning Electron Microscope (SEM) ของ สารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจากแคลเซียมไนเตรท ที่กำลังขยาย 30,000X



รูปที่ 3.5 ภาพถ่ายจาก Transmission Electron Microscope (TEM) ของสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจากแคลเซียมไนเตรท

จากรูปที่ 3.4 คือข้อมูลภาพถ่ายจากเทคนิค SEM จะเห็นลักษณะของสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์มีลักษณะรูปร่างเหมือนกันเป็นผลึกแท่ง ๆ อยู่รวมกลุ่มกัน โดยมีขนาด

เฉลี่ยของผลึก เท่ากับ 123 ± 17 นาโนเมตร และสังเกตเห็นรูพรุนระหว่าง grain boundaries และรูปที่ 3.5 ที่แสดงข้อมูลภาพถ่ายจากเทคนิค TEM พบว่าขนาดของอนุภาคมีขนาดใกล้เคียงกัน ทั้งนี้เป็นการยืนยันว่าสารที่สังเคราะห์ได้อยู่ในระดับนาโนเมตร

3.2.4 การศึกษาพื้นที่ผิวและและปริมาตรรูพรุนด้วยเทคนิค Surface area analysis[37-38]

เทคนิค surface area analysis ใช้เพื่อศึกษาพื้นที่ผิวและปริมาตรของรูพรุนของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งในที่นี้อาศัยจากการวัดปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของสาร แล้วคำนวณเป็นพื้นที่ผิวเฉพาะของสาร ดังแสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 ตารางเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพของสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ได้จากเทคนิค Surface area analysis

ตัวอย่างสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์	พื้นที่ผิว [m^2g^{-1}]	ปริมาตรรูพรุน [cm^3g^{-1}]	ขนาดของรูพรุนเฉลี่ย [nm]
1. ใช้แหล่งแคลเซียมจากแคลเซียมไนเตรท	147	0.5352	11.68
2. ใช้แหล่งแคลเซียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม	156	0.4301	13.76

เมื่อศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจากสองแหล่งต่างกัน จากผลการคำนวณดังตารางที่ 3.2 พบว่า สารประกอบคาร์บอเนต-ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งแคลเซียมจากแคลเซียมไนเตรทมีปริมาตรรูพรุนรวมเท่ากับ 0.5352 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และมีพื้นที่ผิวทั้งหมด เท่ากับ 147 ตารางเมตรต่อกรัม และมีขนาดของรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 11.68 นาโนเมตร และผลของสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งแคลเซียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม มีปริมาตรรูพรุนรวมเท่ากับ 0.4301 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม มีพื้นที่ผิวทั้งหมดเท่ากับ 156 ตารางเมตรต่อกรัม และมีขนาดของรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 13.76 นาโนเมตร ดังนั้นจึงเป็นการยืนยันว่าวัสดุที่ผู้วิจัยสังเคราะห์ขึ้นจากแหล่งแคลเซียมที่ต่างกันมีค่าของพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยใกล้เคียงกัน แสดงว่าสารทั้งสองนั้นมีสมบัติทางกายภาพคล้ายกัน จึงมีแนวโน้มที่จะให้ประสิทธิภาพใกล้เคียงกันเมื่อนำไปใช้เป็นตัวดูดซับโลหะหนักในน้ำ

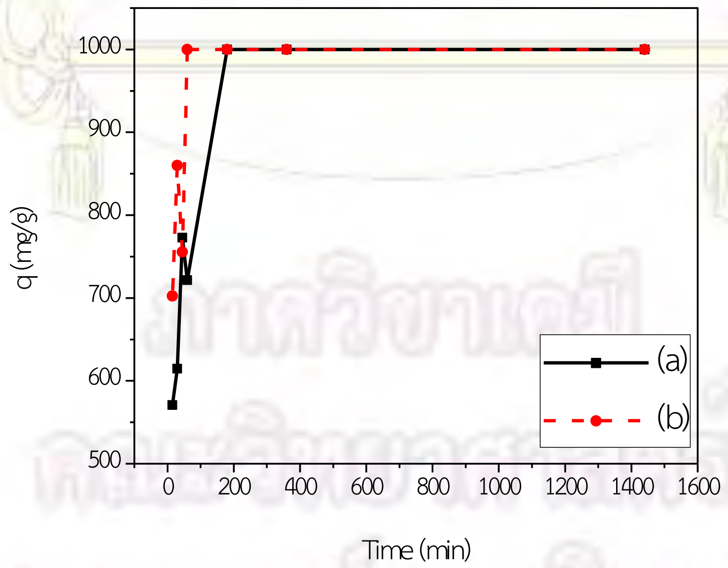
ศูนย์วิทยทรัพยากร
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.3 การดูดซับตะกั่วในน้ำด้วยสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจากแคลเซียมไนเตรทและจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม[17]

ผลการทดลองในหัวข้อ 3.2 ที่พบว่าสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดระดับนาโนเมตร และมีพื้นที่ผิวสูง แสดงให้เห็นว่าวัสดุที่สังเคราะห์ได้นี้มีแนวโน้มที่จะใช้เป็นตัวดูดซับโลหะหนักที่มีประสิทธิภาพได้ดี หัวข้อนี้ได้แสดงผลการศึกษาความสามารถในการดูดซับตะกั่ว ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ (ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายตะกั่ว, pH, เวลาที่ใช้ในการดูดซับ), ไอโซเทอร์มการดูดซับ,จลนพลศาสตร์การดูดซับ โดยขั้นตอนแรกได้ศึกษาการเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับตะกั่วในน้ำโดยการใช้ตัวดูดซับจากแหล่งของแคลเซียมที่ต่างกัน และศึกษาปริมาณของตัวดูดซับที่เหมาะสมและมีประสิทธิภาพที่สุดเพื่อนำไปใช้การทดลองถัด ๆ ไป โดยสามารถคำนวณค่าปริมาณไอออนตะกั่วที่ถูกดูดซับต่อกรัมของวัสดุดูดซับได้ตามสมการที่ 2.1

3.3.1 ศึกษาและเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับตะกั่วในน้ำโดยการใช้ตัวดูดซับที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจากแคลเซียมไนเตรทและจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม

การทดลองนี้ใช้สารละลายไอออนตะกั่วที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 1,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร โดยปรับให้ pH เริ่มต้น เท่ากับ 5 และใช้ปริมาณตัวดูดซับ 0.05 กรัม ใช้เวลาในการดูดซับเป็นเวลา 15, 30, 45, 60, 180, 360, 1440 นาที หลังจากนั้นทำการตรวจวัดปริมาณตะกั่วที่เหลืออยู่ด้วยเทคนิค ICP-OES ผลการศึกษาเพื่อเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับตะกั่วด้วยตัวดูดซับทั้งสองชนิดที่ใช้แหล่งแคลเซียมต่างกันแสดงดังรูปที่ 3.6

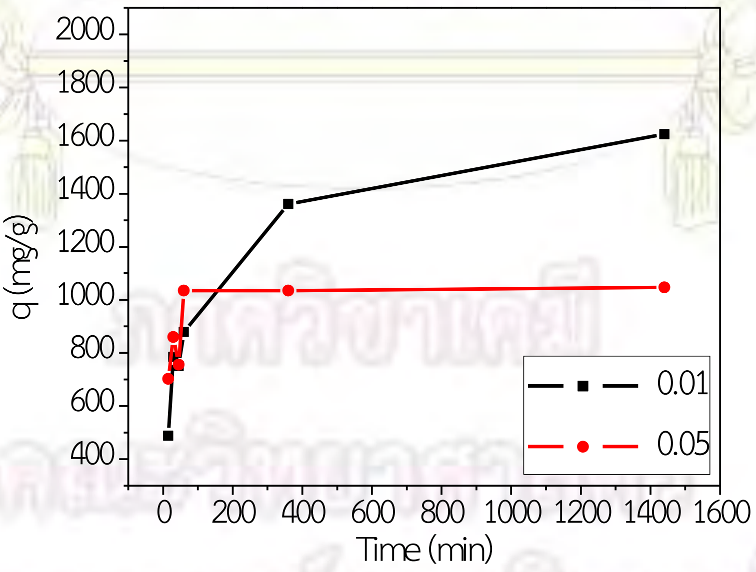


รูปที่ 3.6 การเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับตะกั่วในน้ำของตัวดูดซับสารประกอบคาร์บอเนต-ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจาก (a) แคลเซียมไนเตรท และ (b) วัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม

จากการศึกษาความสามารถในการดูดซับตะกั่วในน้ำโดยใช้แหล่งของแคลเซียมที่ต่างกัน คือ จากแคลเซียมไนเตรทและจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม ได้ความสัมพันธ์ดังรูปที่ 3.6 นั่นคือแนวโน้มของกราฟทั้งสองไปทางเดียวกัน โดยค่าการดูดซับจะเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ค่าการดูดซับของคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจากแคลเซียมไนเตรทเริ่มคงที่ที่เวลา 180 นาที ในขณะที่ค่าการดูดซับของคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรมเริ่มคงที่ที่เวลา 60 นาที โดยที่เวลา 60 นาทีค่าการดูดซับที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรมมีค่ามากกว่าค่าการดูดซับที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจากแคลเซียมไนเตรทคิดเป็นร้อยละ 27.9 และที่เวลา 180 นาทีตัวดูดซับทั้งสองมีค่าการดูดซับเท่ากัน ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าตัวดูดซับทั้งสองตัวมีประสิทธิภาพในการดูดซับใกล้เคียงกัน ดังนั้นสำหรับการทดลองถัด ๆ ไปผู้วิจัยจึงเลือกใช้สารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรมเป็นหลักในการศึกษาปัจจัยอื่น ๆ

3.3.2 ศึกษาความสามารถในการดูดซับตะกั่วในน้ำโดยใช้ตัวดูดซับที่เตรียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรมในปริมาณที่ต่างกัน

การทดลองนี้ใช้สารละลายไอออนตะกั่วที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 1,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร โดยปรับให้ pH เริ่มต้น เท่ากับ 5 และใช้ปริมาณตัวดูดซับต่างกัน คือ 0.01 กรัม และ 0.05 กรัม เป็นเวลา 15, 30, 45, 60, 180, 1440 นาที หลังจากนั้นทำการตรวจวัดปริมาณตะกั่วที่เหลืออยู่ด้วยเทคนิค ICP-OES ผลการศึกษาเพื่อเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับตะกั่วด้วยปริมาณตัวดูดซับที่ต่างกันแสดงดังรูปที่ 3.7

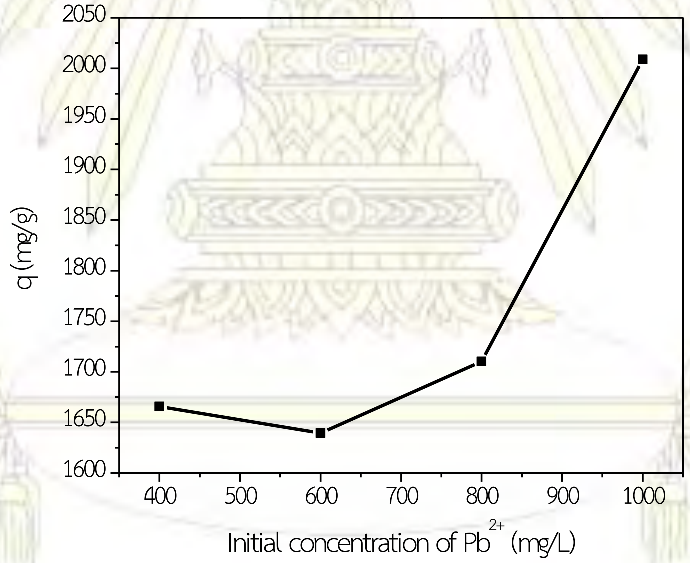


รูปที่ 3.7 ผลของความสามารถในการดูดซับตะกั่วด้วยตัวดูดซับที่เตรียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม

จากการศึกษาความสามารถในการดูดซับตะกั่วในน้ำโดยใช้ตัวดูดซับที่เตรียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรมในปริมาณที่ต่างกัน คือ 0.01 และ 0.05 กรัม ได้ความสัมพันธ์ดังรูปที่ 3.7 กล่าวคือ การใช้ปริมาณตัวดูดซับ 0.01 กรัม จะให้ค่าปริมาณไอออนตะกั่วที่ถูกดูดซับต่อกรัมของวัสดุดูดซับ (q) สูงกว่าเมื่อใช้ปริมาณตัวดูดซับ 0.05 กรัม ณ ทุก ๆ เวลาตั้งแต่ 15-1440 นาที ดังนั้นผู้วิจัยจึงเลือกปริมาณตัวดูดซับ 0.01 กรัม สำหรับการศึกษาปัจจัยอื่น ๆ อันได้แก่ ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายตะกั่วกับผลของเวลาที่ใช้ในการดูดซับ

3.3.3 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายตะกั่วต่อความสามารถในการดูดซับด้วยตัวดูดซับที่เตรียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม

การทดลองนี้ศึกษาความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายตะกั่วต่อค่าการดูดซับตะกั่วของตัวดูดซับ โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายตะกั่ว 4 ความเข้มข้น คือ 400, 600, 800, 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ใช้เวลาในการดูดซับ 3 ชั่วโมง โดยใช้ตัวดูดซับปริมาณ 0.01 กรัม และควบคุม pH เริ่มต้นให้เท่ากับ 5 หลังจากนั้นทำการตรวจวัดปริมาณตะกั่วที่เหลืออยู่ด้วยเทคนิค ICP-OES ผลการศึกษาแสดงดังรูปที่ 3.8

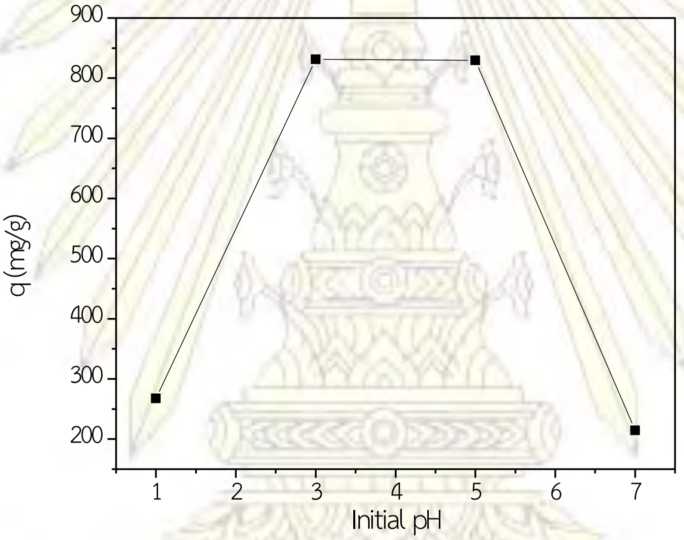


รูปที่ 3.8 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายตะกั่วต่อความสามารถในการดูดซับด้วยตัวดูดซับที่เตรียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม

จากรูป 3.8 จะพบว่าเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของตะกั่วเพิ่มขึ้นค่าการดูดซับก็เพิ่มขึ้นด้วย โดยสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรมสามารถดูดซับตะกั่วได้สูงสุดถึง 2009 มิลลิกรัมต่อกรัม ดังนั้นผู้วิจัยจึงเลือกความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายตะกั่วเท่ากับ 1,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ใช้ในการศึกษาปัจจัยของค่า pH เริ่มต้น และ ปัจจัยของเวลาการดูดซับในการทดลองต่อไป

3.3.4 ผลของ pH ของสารละลายตะกั่วต่อความสามารถในการดูดซับด้วยตัวดูดซับที่เตรียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม

การทดลองนี้ศึกษาผลของ pH เริ่มต้นของสารละลายตะกั่วต่อค่าการดูดซับตะกั่วของตัวดูดซับ โดยใช้ pH เท่ากับ 1, 3, 5, 7 และ 9 ใช้เวลาในการดูดซับ 1 ชั่วโมง โดยสารละลายไอออนตะกั่วมีความเข้มข้นเริ่มต้น 1,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ปริมาณตัวดูดซับ 0.05 กรัม เนื่องจากค่า pH ของสารละลายที่ต่างกันสามารถส่งผลกระทบต่อความสามารถในการดูดซับของตัวดูดซับรวมถึงอาจทำให้โลหะที่ต้องการกำจัดอยู่ในรูปของสารประกอบที่ต่างกันไป เช่น เมื่อ pH ของสารละลายมีค่าสูงขึ้น ไอออนของโลหะสามารถเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของโลหะไฮดรอกไซด์ เป็นต้น ดังนั้นในการศึกษาการดูดซับตะกั่วจึงต้องหาค่า pH ที่เหมาะสมเพื่อให้ค่าการดูดซับมีประสิทธิภาพสูงสุด



รูปที่ 3.9 ผลของ pH เริ่มต้นของสารละลายตะกั่วต่อการดูดซับตะกั่วด้วยตัวดูดซับที่เตรียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม

รูปที่ 3.9 แสดงผลการศึกษาอิทธิพลของ pH เริ่มต้นที่มีต่อความสามารถในการดูดซับสารละลายตะกั่ว พบว่า ประสิทธิภาพในการดูดซับตะกั่วมีค่าสูงใกล้เคียงกันที่ pH 3 และ pH 5 ซึ่งสูงกว่าที่ pH 1 และ pH 7 ที่ pH 1 ประสิทธิภาพในการดูดซับมีค่าต่ำอาจเนื่องมาจาก เมื่อความเข้มข้นของ H^+ สูง (pH ต่ำ) จะทำให้ที่ผิวของคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์อยู่ในรูป $\equiv CaOH_2^+$ และ $\equiv POH^0$ นั่นคือพื้นผิวของคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์มีประจุรวมเป็นบวก ดังนั้นไอออนตะกั่ว (Pb^{2+}) ซึ่งมีประจุบวกจะเกิดการผลักกันกับประจุบวกที่ผิวของตัวดูดซับส่งผลให้ประสิทธิภาพการดูดซับลดลง ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่พื้นผิวของคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ คือ

1. ≡

C

a

ในขณะที่เมื่อ pH มีค่าสูงกว่า 6 สารละลายจะมีปริมาณไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) สูงขึ้น[40] ทำให้เกิดการตกตะกอนสีขาวของ $Pb(OH)_2$ ส่งผลให้มีปริมาณไอออนของตะกั่วในสารละลายลดน้อยลง จึงทำให้ปริมาณตะกั่วที่ถูกดูดซับด้วยคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ลดลงไปด้วย สอดคล้องกับผลการทดลองที่เกิดขึ้นที่ pH 7 ในขณะที่ pH 9 เกิดการตกตะกอนของ $Pb(OH)_2$ ในปริมาณมากอย่างเห็นได้ชัด และเมื่อนำเฉพาะส่วนสารละลายก่อนการดูดซับไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES พบว่าไม่มีไอออนตะกั่วเหลืออยู่ในสารละลายเลย จากผลการทดลองทั้งหมดดังกล่าวข้างต้น ผู้วิจัยจึงเลือก pH 5 สำหรับการศึกษาปัจจัยอื่น ๆ ที่มีผลต่อการดูดซับต่อไป

3.3.5 ผลของเวลาที่ใช้ในการดูดซับตะกั่วต่อความสามารถในการดูดซับด้วยตัวดูดซับที่เตรียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม

การทดลองนี้ทำการศึกษาเวลาที่ใช้ในการดูดซับตะกั่วเพื่อหาเวลาที่กระบวนการดูดซับเข้าสู่สมดุล และศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับตะกั่วด้วยตัวดูดซับว่าเป็นไปตามแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์แบบ pseudo-first order หรือ pseudo-second order ซึ่งเป็นแบบจำลองที่ใช้กันอย่างกว้างขวางโดยเวลาที่ใช้ในการศึกษา คือ 15, 30, 45, 60, 360,720, 1440 นาที และความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายตะกั่ว คือ 1,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ที่มี pH เริ่มต้นเท่ากับ 5 และใช้ตัวดูดซับปริมาณ 0.01 กรัม หลังจากนั้นทำการตรวจวัดปริมาณตะกั่วที่เหลืออยู่ในสารละลายด้วยเทคนิค ICP-OES ได้ผลการศึกษาเป็นดังนี้

Pseudo-first order kinetics

แบบจำลองมีสมมติฐานเป็นไปตามสมการอัตราเร็วอันดับหนึ่ง โดยสมการของ Pseudo-first order แสดงดังสมการที่ 3.1 และ 3.2

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

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

เมื่อ q_t = ความสามารถในการดูดซับต่อกรัมของวัสดุดูดซับที่เวลาใด ๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม)

q_e = ความสามารถในการดูดซับต่อกรัมของวัสดุดูดซับที่สมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)

k_1 = ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่ง (ต่อนาที)

t = เวลาที่ใช้ในการดูดซับ (นาที)

ค่า k_1 และ q_e สามารถหาได้จากการสร้างกราฟของสมการเส้นตรง ตามสมการที่ 3.2 โดยค่า k_1 หาได้จากความชัน และค่า q_eหาได้จากจุดตัดแกน y

Pseudo-second order kinetics

แบบจำลองมีสมมติฐานเป็นไปตามสมการอัตราเร็วอันดับสอง โดยสมการของ Pseudo-second order แสดงดังสมการที่ 3.3-3.5

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \tag{3.3}$$

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \tag{3.4}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 {q_e}^2} + \frac{t}{q_e} \tag{3.5}$$

$$h = k_2 {q_e}^2 \tag{3.6}$$

เมื่อ q_t = ความสามารถในการดูดซับต่อกรัมของวัสดุดูดซับที่เวลาใด ๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม)

q_e = ความสามารถในการดูดซับต่อกรัมของวัสดุดูดซับที่สมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)

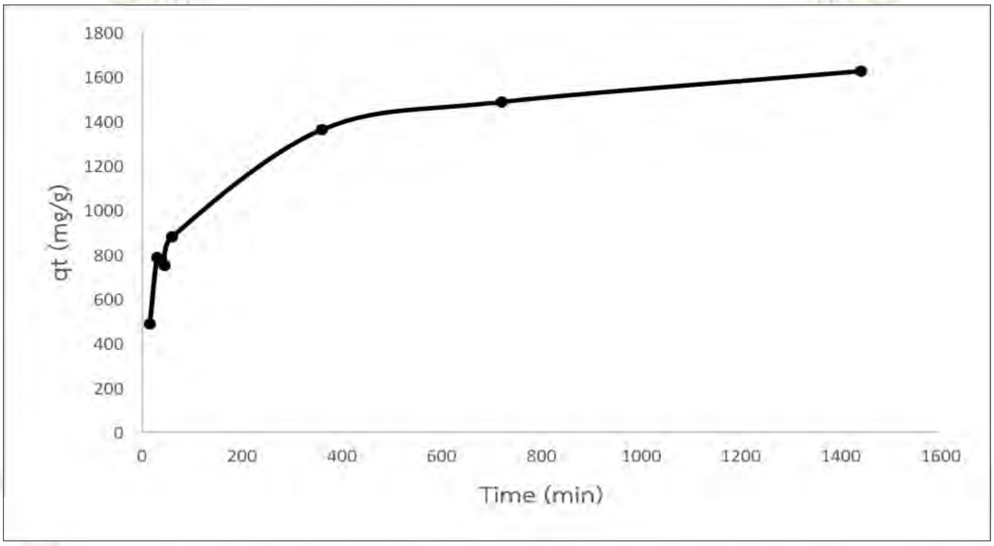
k_2 = ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับที่สอง (กรัมต่อมิลลิกรัม-นาที)

t = เวลาที่ใช้ในการดูดซับ (นาที)

h = อัตราเร็วในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม-นาที)

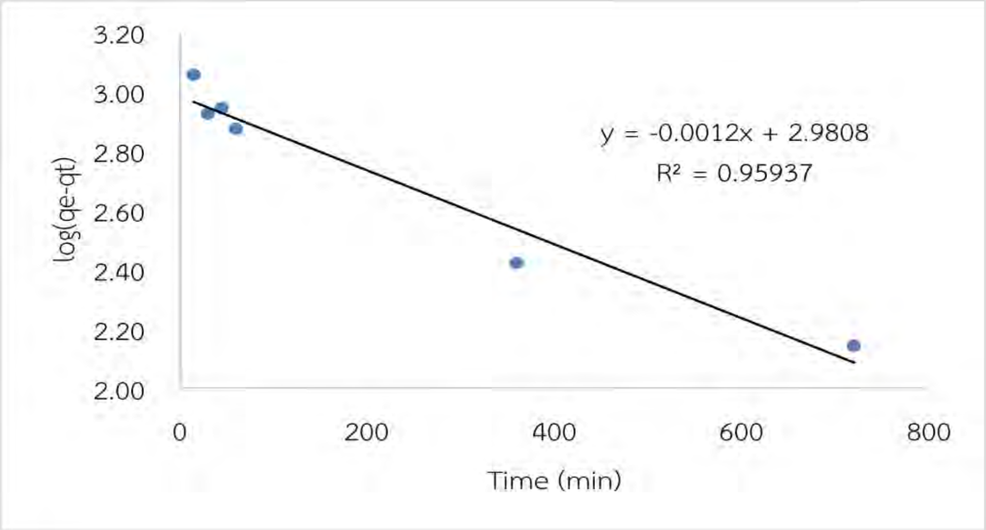
ซึ่งสามารถหาค่า k_2 และ q_e ได้จากการสร้างกราฟของสมการเส้นตรง ตามสมการที่ 3.5 โดยค่า q_e หาได้จากความชัน และค่า k_2 หาได้จากจุดตัดแกน y

ผลการศึกษาเป็นดังรูปที่ 3.10-3.12 โดยค่าสัมประสิทธิ์ต่าง ๆ ที่คำนวณได้จากกราฟได้แสดงไว้ในตารางที่ 3.3

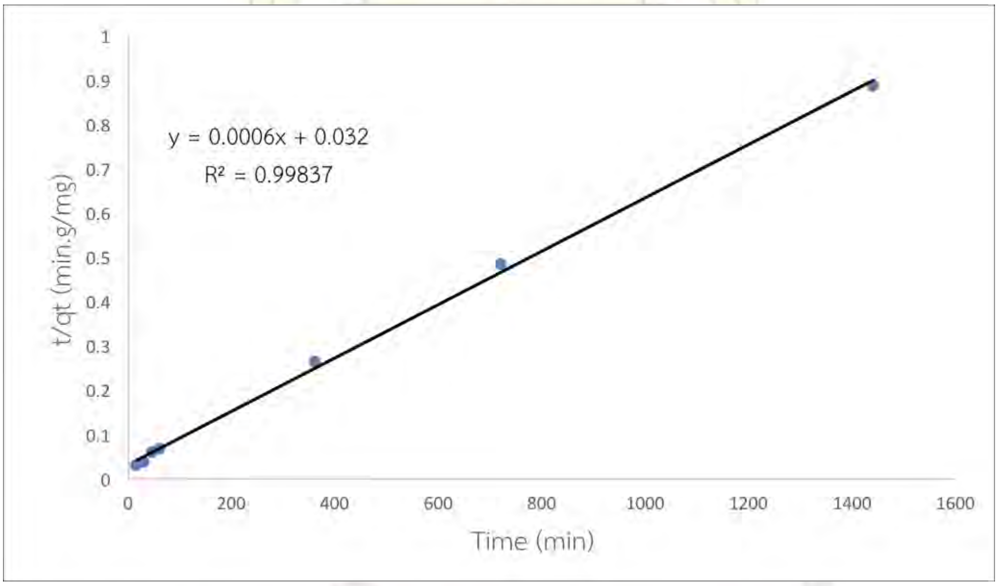


รูปที่ 3.10 ผลของเวลาต่อปริมาณการดูดซับตะกั่วด้วยด้วยตัวดูดซับที่เตรียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม

จากรูปที่ 3.10 จะพบว่าค่าการดูดซับมีค่ามากขึ้นตามเวลาที่เพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตามจากผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่ากระบวนการดูดซับยังไม่เข้าสู่สภาวะสมดุลแม้เวลาผ่านไปแล้ว 24 ชั่วโมง ทั้งนี้อาจมีสาเหตุมาจากประสิทธิภาพของเครื่องกวนแม่เหล็ก หรือ ปัจจัยอื่นใด ในขณะที่งานวิจัยอื่น ๆ ที่ใกล้เคียงกัน การดูดซับเข้าสู่สมดุลที่เวลาประมาณ 360 ถึง 1440 นาที ดังนั้นผู้วิจัยจึงได้คำนวณค่า q_e โดยเป็นค่าประมาณจากกราฟตามเส้นประในรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.11 กราฟ pseudo-first order kinetic ของผลการทดลองการดูดซับตะกั่ว



รูปที่ 3.12 กราฟ pseudo-second order kinetic ของผลการทดลองการดูดซับตะกั่ว

ตารางที่ 3.3 ค่าสัมประสิทธิ์ของ Pseudo-first order และ Pseudo-second order kinetic model

Kinetic models	q_e (experiment) (mg/g)	q_e (calculated) (mg/g)	Rate constant (k), initial adsorption rate (h)	R^2
Pseudo-first order	1624	957	k_1 = 0.002 (min^{-1})	0.9594
Pseudo-second order		1667	$K_2 = 1.12 \times 10^{-5}$ (g/mg.min) h = 31.11 (mg/g.min)	0.9984

รูปที่ 3.11 และ 3.12 แสดงสมการเส้นตรงตามแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ pseudo-first order (ตามสมการ 3.2) และ pseudo-second order (ตามสมการ 3.5) ตามลำดับ พบว่า สมการเส้นตรงตามแบบจำลอง pseudo-second order มีค่า R^2 = 0.9984 ซึ่งใกล้เคียง 1 มากกว่าสมการเส้นตรงตามแบบ pseudo-first order ที่มีค่า R^2 = 0.9594 (จากตาราง 3.1) ซึ่งแสดงว่าขั้นกำหนดอัตรา (rate determining step) ของกระบวนการดูดซับนี้เกิดการดูดซับทางเคมี (Chemisorption)[17] นั่นคือ เกี่ยวข้องกับแรงของการแบ่งปัน หรือ แลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างสารดูดซับกับสารถูกดูดซับ ค่าความจุการดูดซับต่อกรัมของวัสดุดูดซับที่สมดุล (q_e) ที่ได้จากการคำนวณด้วยแบบจำลอง pseudo-second order คือ 1667 mg/g ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่า q_e ที่ได้จากการทดลอง ดังนั้นจึงเป็นการยืนยันว่าแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ที่เหมาะสมสำหรับการทดลองนี้คือ pseudo-second order โดยมีอัตราเร็วในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับ (h) เท่ากับ 31.11 มิลลิกรัมต่อกรัม-นาที และค่าค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับที่สอง เท่ากับ 1.12×10^{-5} กรัมต่อมิลลิกรัม-นาที

3.3.6 ไอโซเทอร์มการดูดซับ

หลังจากทำการศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการดูดซับตะกั่วแล้ว ผู้วิจัยได้ศึกษาพฤติกรรมการดูดซับตะกั่วของตัวดูดซับที่สภาวะสมดุล โดยใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายตะกั่ว 4 ความเข้มข้น คือ 400, 600, 800, 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ที่มี pH ตั้งต้นเท่ากับ 5 และใช้ตัวดูดซับเป็นสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรมปริมาณ 0.01 กรัม โดยใช้เวลาในการดูดซับ 3 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการตรวจวัดปริมาณตะกั่วที่เหลืออยู่ในสารละลายด้วยเทคนิค ICP-OES โดยศึกษาจากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่นิยมใช้สองชนิด คือ ไอโซเทอร์มการดูดซับของแลงเมียร์ (Langmuir isotherm) และไอโซเทอร์มการดูดซับของ ฟรุนดลิช (Freundlich isotherm) โดยสมการของทั้งสองไอโซเทอร์มทั้งสองชนิดเป็นดังนี้

คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ไอโซเทอร์มการดูดซับของแลงเมียร์ (Langmuir isotherm)

การศึกษาไอโซเทอร์มของแลงเมียร์ที่สภาวะสมดุลใช้ สมการทั่วไปตามสมการที่ 3.7 และเมื่อนำสมการมาจัดรูปใหม่ให้อยู่ในรูปความสัมพันธ์เชิงเส้นจะได้ดังสมการที่ 3.8

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{(1+bC_e)} \tag{3.7}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \tag{3.8}$$

เมื่อ q_e = ปริมาณโลหะหนักที่ถูกดูดซับต่อกรัมของวัสดุดูดซับที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)

C_e = ความเข้มข้นของสารละลายที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)

q_{max} = ปริมาณสารที่สามารถถูกดูดซับได้สูงสุดด้วยตัวดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม)

b = ค่าคงที่ของแลงเมียร์ที่อุณหภูมิหนึ่ง ๆ (ลิตรต่อมิลลิกรัม)

ไอโซเทอร์มการดูดซับของฟรุนดลิช (Freundlich isotherm)

การศึกษาไอโซเทอร์มของฟรุนดลิชที่สภาวะสมดุลใช้สมการทั่วไปตามสมการที่ 3.9 และเมื่อนำสมการมาจัดรูปใหม่ให้อยู่ในรูปความสัมพันธ์เชิงเส้นจะได้ดังสมการที่ 3.10

$$q_e = kC_e^{1/n} \tag{3.9}$$

$$logq_e = logk + \frac{1}{n} logC_e \tag{3.10}$$

เมื่อ q_e = ปริมาณโลหะหนักที่ถูกดูดซับต่อกรัมของวัสดุดูดซับที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)

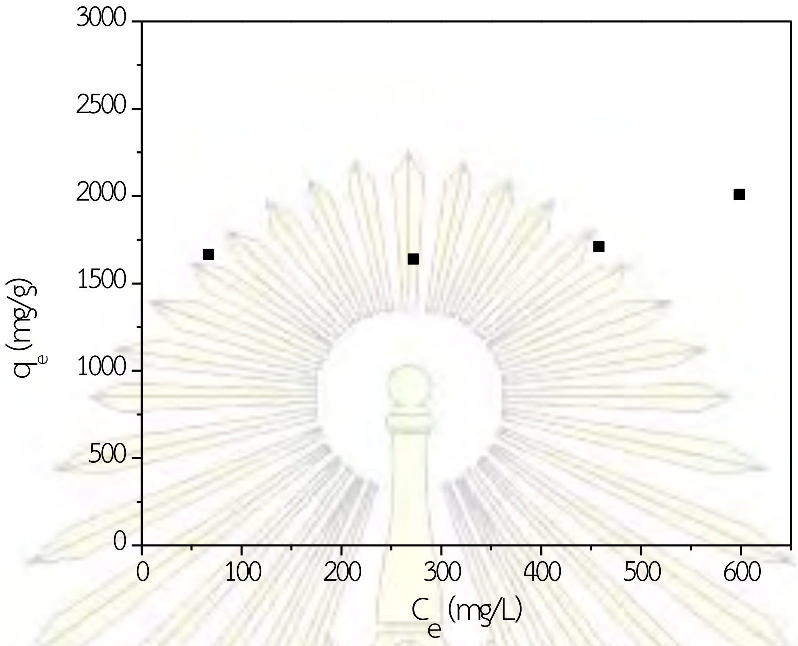
C_e = ความเข้มข้นของสารละลายที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)

k = ค่าคงที่ของฟรุนดลิชที่อุณหภูมิหนึ่ง ๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม)

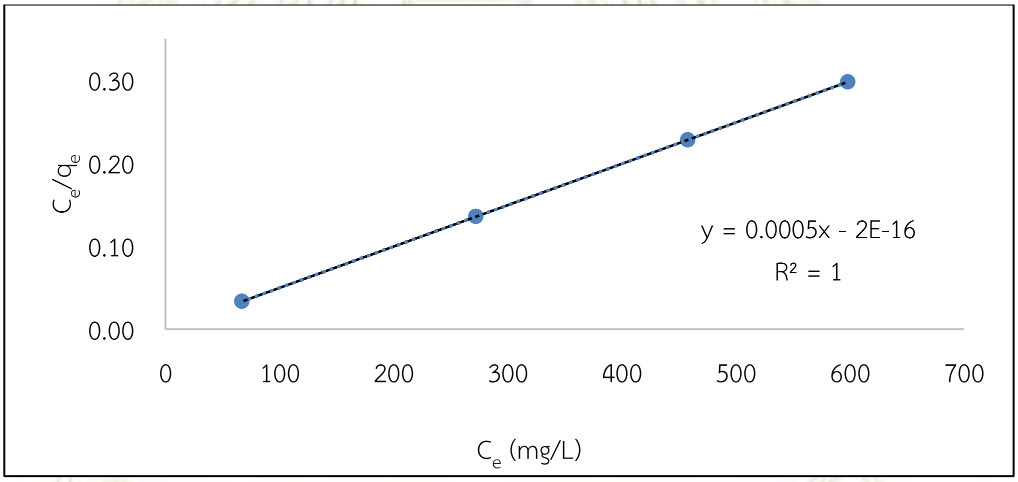
n = ค่าคงที่การดูดซับ (adsorption intensity)

ผลการศึกษาเป็นดังรูปที่ 3.13-3.15 โดยค่าสัมประสิทธิ์ต่าง ๆ ที่คำนวณได้จากกราฟได้แสดงไว้ในตารางที่ 3.4 และ 3.5

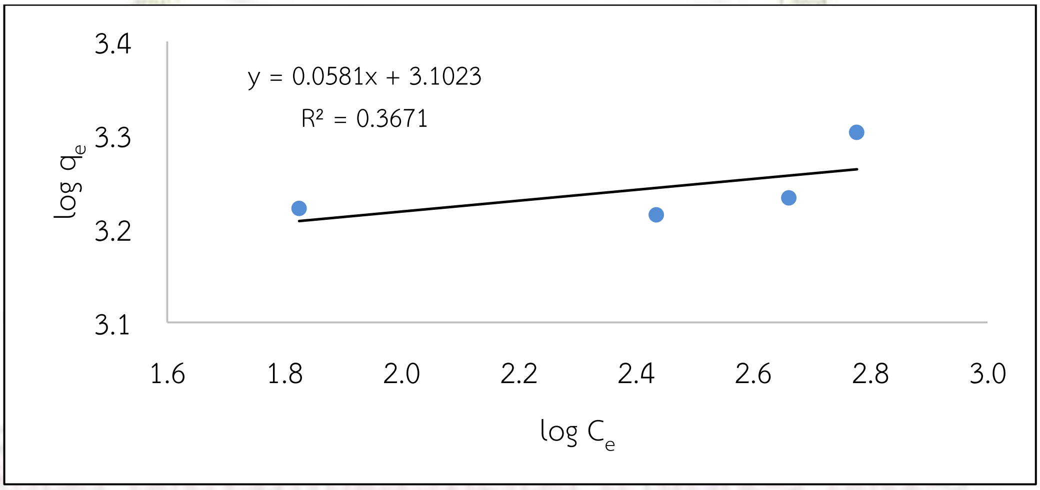
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.13 ไอโซเทอร์มการดูดซับตะกั่วด้วยตัวดูดซับที่เตรียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม



รูปที่ 3.14 ไอโซเทอร์มการดูดซับของตะกั่วตามความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงของแบบจำลองแลงเมียร์ที่ถูกดูดซับด้วยตัวดูดซับที่เตรียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม



รูปที่ 3.15 ไอโซเทอร์มการดูดซับของตะกั่วตามความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงของแบบจำลองฟรุนดลิชที่ถูกดูดซับด้วยตัวดูดซับที่เตรียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม

ตารางที่ 3.4 ค่าสัมประสิทธิ์ไอโซเทอร์มการดูดซับตามแบบจำลองของแลงเมียร์ของการดูดซับตะกั่วด้วยสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม

สมการเส้นตรง	R^2	b	$q_{m,cal}$	$q_{m,exp}$
$y = 0.0005x - (2\times10^{-16})$	1	-2.5×10^{12}	2,000	2,009

ตารางที่ 3.5 ค่าสัมประสิทธิ์ไอโซเทอร์มการดูดซับตามแบบจำลองของฟรุนดลิชของการดูดซับตะกั่วด้วยสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม

สมการเส้นตรง	R^2	K	n
$y = 0.0581x + 3.1023$	0.3671	1266	17.21

จากรูปที่ 3.13 พบว่าเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายตะกั่วเพิ่มขึ้นปริมาณตะกั่วที่ถูกดูดซับบนตัวดูดซับเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เมื่อนำผลการทดลองมาสร้างกราฟความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงของแบบจำลองแลงเมียร์และฟรุนดลิช พบว่าค่า R^2 ของกราฟเส้นตรงตามแบบจำลองของแลงเมียร์มีค่าเท่ากับ 1 ในขณะที่แบบจำลองของฟรุนดลิชมีค่าเท่ากับ 0.3671 และค่าปริมาณสารที่สามารถถูกดูดซับได้สูงสุด (q_{max}) ที่คำนวณได้จากกราฟเส้นตรงตามแบบจำลองของแลงเมียร์มีค่าเท่ากับ 2,000 มิลลิกรัมต่อกรัม ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการทดลองมีค่า 2,009 มิลลิกรัมต่อกรัม ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าพฤติกรรมการดูดซับตะกั่วของสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรมที่สภาวะสมดุลนั้นเป็นไปตามไอโซเทอร์มแบบแลงเมียร์ นั่นคือ พื้นที่ผิวในการดูดซับมีตำแหน่งและกลไกการดูดซับเหมือนกัน ทำให้โครงสร้างสารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นเหมือนกัน แต่ละโมเลกุลของตัวดูดซับจะดูดซับโมเลกุลของตัวถูกดูดซับได้เพียงหนึ่งโมเลกุลเท่านั้น ในแต่ละโมเลกุลของตัวดูดซับจะดูดซับเพียงชั้นเดียวบนผิวของสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ (monolayer adsorption)

3.3.7 กลไกการดูดซับ

ข้อมูลที่ได้จากการศึกษาการดูดซับตะกั่วด้วยสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์นำไปสู่การทำนายกลไกการดูดซับได้ว่า มี **3** กลไกหลักที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับในการทดลองนี้ คือ 1. การแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) บนพื้นผิวระหว่าง Pb^{2+} กับ Ca^{2+} โดยอธิบายความสัมพันธ์ดังสมการ

$$Pb^{2+}_{(s)} + \equiv Ca^{2+}_{(C)} \rightarrow \equiv Pb^{2+}_{(C)} + Ca^{2+}_{(s)}$$

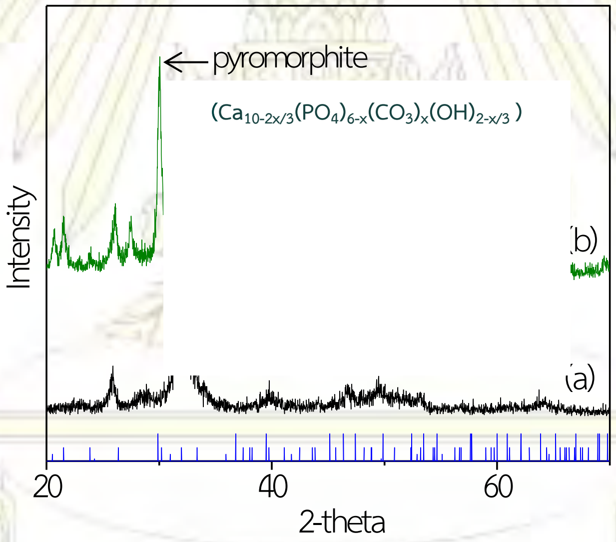
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เมื่อ (s) คือ สารละลาย

(C) คือ บริเวณพื้นผิวของคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์

โดยกลไกนี้จะเกี่ยวข้องกับการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่าง Pb^{2+} ในสารละลายกับ Ca^{2+} ที่บริเวณพื้นผิวของตัวดูดซับ เนื่องจากรัศมีอะตอมของแคลเซียมและตะกั่วมีค่าเท่ากัน คือ 180 พิโคเมตร จึงทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้ง่ายโดยถ้าหากกลไกการดูดซับเป็นการแลกเปลี่ยนไอออนเพียงอย่างเดียว ค่า pH ของสารละลายควรที่จะคงที่ตลอดการทดลองรวมถึงปริมาณตะกั่วที่ถูกดูดซับควรมีค่าเท่ากับปริมาณแคลเซียมที่ถูกปลดปล่อย ซึ่งไม่สอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้ (ตารางที่ 3.6) นั่นหมายความว่า น่าจะมีกลไกการดูดซับมากกว่าหนึ่งประเภทที่เกิดขึ้นในการทดลองนี้

2. การละลายของสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ตามด้วยการตกตะกอน (dissolution and precipitation) ของสารประกอบตะกั่วในรูป pyromorphite ($Pb_{10-2x/3}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_{2-x/3}$) โดยสามารถยืนยันการเกิดสารประกอบ pyromophite ด้วยผลจากเทคนิค XRD คือ เมื่อนำสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์หลังจากการดูดซับตะกั่วไปวัดด้วยเทคนิค XRD ได้ผลเป็นดังรูปที่ 3.16



รูปที่ 3.16 X-ray diffraction pattern ของ สารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม(a) หลังจากดูดซับตะกั่ว (b) ก่อนดูดซับตะกั่ว

รูปที่ 3.16 แสดง X-ray diffraction pattern ของสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งของแคลเซียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรมก่อนและหลังจากดูดซับตะกั่ว โดยวิเคราะห์ในช่วงที่ 2-theta มีค่าเป็น 20-60 องศา พบว่าหลังจากดูดซับตะกั่ว XRD pattern มีลักษณะพีคเปลี่ยนไป กล่าวคือ XRD pattern ของสารประกอบตัวดูดซับหลังดูดซับตะกั่ว มีค่า 2-theta เป็น 20.6, 21.42, 26.06, 27.38, 30.06, 30.24, 31.58, 43.84, 45.16, 45.86, 45.98 และ 48.82 องศา ซึ่งตรงกับฐานข้อมูลเลขที่ JCPDS19-0701 ของ pyromorphite ดังนั้นจึงเป็นการยืนยันว่าสารประกอบตัวดูดซับ

หลังดูดซับตะกั่วนั้นเกิดการตกตะกอน pyromorphite แสดงว่ากลไกการดูดซับเกิดแบบ dissolution and precipitation ด้วย

3. กระบวนการเชิงซ้อนที่พื้นผิว (surface complexation) ซึ่งเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาบนพื้นผิวของสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ซึ่งสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงของ pH จากตารางที่ 3.6 จะสังเกตได้ว่า หากไม่มีตะกั่วอยู่ในสารละลาย pH ของสารละลายจะเพิ่มจาก 5.00 เป็น 7.36-7.76 ทั้งนี้เนื่องจากการละลายของสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์บางส่วน ส่งผลให้มีไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) เพิ่มมากขึ้นในสารละลาย (pH จึงสูงขึ้น) ในขณะที่เมื่อมีตะกั่วอยู่ในสารละลาย pH สุดท้ายของสารละลายมีค่าอยู่ระหว่าง 4.89-5.67 ทั้งนี้อธิบายได้ว่า ไอออนของตะกั่วบางส่วนสามารถแทนที่ไฮโดรเจนไอออน (H^+) บนพื้นผิวของสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ ดังสมการ

$$\equiv Ca$$
$$OH^{0}$$

ดังนั้นจึงส่งผลให้มี ไฮโดรเจนไอออน (H^+) เพิ่มมากขึ้นในสารละลาย pH ของสารละลายจึงลดลง โดยมีค่าต่ำกว่าในกรณีที่ไม่มีตะกั่วอยู่ในสารละลายอย่างเห็นได้ชัด

ตารางที่ 3.6 เปรียบเทียบ pH ของสารละลายก่อนและหลังการดูดซับตะกั่ว

เวลาในการดูดซับ	Pb^{2+} ที่ถูกดูดซับ (mg)	Ca^{2+} ที่ถูกปลดปล่อย (mg)	pH ก่อนการดูดซับ	pH หลังการดูดซับ (มีตะกั่ว)	pH หลังการดูดซับ (ไม่มีตะกั่ว)
15 นาที	23.57	0.93	5.00	4.89	7.64
30 นาที	23.83	1.37	5.00	4.89	7.76
45 นาที	23.09	0.90	5.00	4.89	7.36
60 นาที	26.60	2.86	5.00	5.10	7.55
180 นาที	25.79	2.48	5.00	5.03	7.44
360 นาที	27.90	4.02	5.00	5.39	7.41
1440 นาที	30.86	5.40	5.00	5.67	7.75

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4
สรุปผลการทดลอง

4.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยเรื่องนี้ศึกษาและเปรียบเทียบผลจากการสังเคราะห์สารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งของแคลเซียมที่ต่างกันสองแหล่ง คือ แคลเซียมไนเตรทและวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมผลิตเยื่อกระดาษ เพื่อนำมาใช้เป็นวัสดุดูดซับไอออนตะกั่วในน้ำ โดยการทดลองเริ่มต้นจากการนำกากปูนขาวที่เผาแล้วจากโรงงานอุตสาหกรรม มาพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค X-ray fluorescence spectrometry (XRF) และ เทคนิค X-ray powder diffraction (XRD) ผลการทดลองพบว่า สารตัวอย่างที่ได้รับมาจากโรงงานอุตสาหกรรมมีแคลเซียมออกไซด์เป็นองค์ประกอบอยู่สูงถึงร้อยละ 77.7 จึงมีความเหมาะสมที่จะใช้เป็นแหล่งของแคลเซียมในการสังเคราะห์ตัวดูดซับได้ เมื่อทำการสังเคราะห์สารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์โดยใช้แคลเซียมตั้งต้นจากสองแหล่งที่ต่างกันและพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray powder diffraction (XRD), Surface area analysis, Scanning electron microscope (SEM) และ Transmission electron microscope (TEM) พบว่า มีหมู่ฟังก์ชันที่เป็นองค์ประกอบของสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ ผลึกของสารที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นแท่ง ๆ อยู่รวมกัน โดยผลึกมีขนาดเฉลี่ย เท่ากับ 123 ± 17 นาโนเมตร และมีโครงสร้างเป็นแบบ hexagonal โดยสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งแคลเซียมจากแคลเซียมไนเตรทมีพื้นที่ผิวทั้งหมดเท่ากับ 147 ตารางเมตรต่อกรัม ผลของสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้แหล่งแคลเซียมจากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรมพื้นที่ผิวของสารมีค่าเท่ากับ 156 ตารางเมตรต่อกรัม จากการวิเคราะห์ผลการทดลองโดยสรุป พบว่า สารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์โดยใช้แหล่งของแคลเซียมที่ต่างกันมีโครงสร้าง องค์ประกอบ ความเป็นผลึกและพื้นที่ผิวคล้ายกันหรือใกล้เคียงกัน ซึ่งเป็นการยืนยันว่าคุณสมบัติทางกายภาพของสารประกอบจากทั้งสองตัวอย่างไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

เมื่อนำคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ได้ไปศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับตะกั่วในน้ำรวมถึงศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีแนวโน้มที่จะส่งผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับ พบว่า ปริมาณของตัวดูดซับที่เหมาะสมที่ให้ประสิทธิภาพการดูดซับสูง คือ 0.01 กรัม ในขณะที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายตะกั่วที่เหมาะสม คือ 1,000 มิลลิกรัมต่อลิตร และค่า pH เริ่มต้นที่เหมาะสมในการดูดซับคือ pH 5 เนื่องจากที่ pH ต่ำ ๆ ไอออนตะกั่ว (Pb^{2+}) ซึ่งมีประจุบวกจะเกิดการผลักกันกับประจุบวกที่ผิวของตัวดูดซับส่งผลให้ประสิทธิภาพการดูดซับลดลง แต่ที่ pH สูง ๆ จะเกิดการตกตะกอนสีขาวของ

$Pb(OH)_2$ ส่งผลให้มีปริมาณไอออนของตะกั่วในสารละลายลดน้อยลงดังนั้น pH ที่เหมาะสมในงานวิจัยนี้คือที่ pH เท่ากับ 5 และเวลาที่เหมาะสมที่สุดคือที่ 360 ถึง 1440 นาที ซึ่งการดูดซับเริ่มเข้าสู่สมดุล โดยจลนพลศาสตร์การดูดซับสามารถอธิบายได้ด้วยแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์แบบ pseudo-second order แสดงว่าขั้นกำหนดอัตราของกระบวนการดูดซับนี้เกิดการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) และไอโซเทอร์มของการดูดซับตะกั่วที่สภาวะสมดุลนั้นเป็นไปตามไอโซเทอร์มแบบแลงเมียร์ โดยค่าความจุการดูดซับสูงสุดมีค่า 2,000 มิลลิกรัมต่อกรัม แสดงว่าการดูดซับมีลักษณะเป็นแบบชั้นเดียว (monolayer adsorption) โดยผลการทดลองชี้ไปในทิศทางที่ว่า มีสามกลไกหลักที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับตะกั่วด้วยสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ คือ การแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) การละลายของสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ตามด้วยการตกตะกอน (dissolution and precipitation) และกระบวนการเชิงซ้อนที่พื้นผิว (surface complexation)

4.2 แนวทางการพัฒนางานวิจัย

1. ศึกษาประสิทธิภาพและกลไกการดูดซับโลหะหนักชนิดอื่น ๆ ด้วยสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่เตรียมได้จากวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม เช่น ทองแดง แคดเมียม สังกะสี เป็นต้น
2. ศึกษาการดูดซับตะกั่วในสภาวะที่มีไอออนโลหะหนักอื่นผสมอยู่ด้วย เช่น ทองแดง แคดเมียม สังกะสี เป็นต้น

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เอกสารอ้างอิง

1. Dong, L.; Zhu, Z.; Qiu, Y.; Zhpo, J. Removpl of Lepd from Aqueous Solution by Hydroxypppptite/Mpgnetite Composite Adsorbent. *Chem. Eng. J.* **2010**, *165*, 827-834.
2. Yasushi, T.; Hironori, A. Removal of Coexisting Pb^{2+}, Cu^{2+} and Cd^{2+} Ions from Water by Addition of Hydroxyapatite Powder. *J. Chem. Eng. Jpn.* **1990**, *23(1)*, 75-80.
3. Hokkanen, S.; Bhatbagar, A.; Repo, E.; Lou, S.; Sillanpää, M. Calcium Hydroxyapatite Microfibrillated Cellulose Composite as a Potential Adsorbent for the Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution. *Chem. Eng. J.* **2016**, *283*, 445-452.
4. Sadat, S, M.; Atai, M.; Nodehi, A. Method for Production of Biocompatible Nanoparticles Containing Dental Adhesive. *US Patent 8*, 2013, *357*, 732.
5. http://www.uspto.gov/web/patents/patog/week04/OG/html/1386-4/US08357732-20130122.html. (accessd March 31, 2016)
6. Itokazu, M.; Yang, W.; Aoki, T.; Ohara, A.; Kato, N. Synthesis of Antibiotic-Loaded Interporous Hydroxyapatite Blocks by Vacuum Method and in Vitro Drug Release Testing. *Biomaterials*, **1998**, *19*, 817–819.
7. Hashimoto, Y.; Taki, T.; Sato, T. Sorption of Dissolved Lead from Shooting Range Soils Using Hydroxyapatite Amendments Synthesized from Industrial by Products as Affected by Varying pH Conditions. *J. Environ. Manag.* **2009**, *90*, 1782–1789.
8. Lin, K.; Pan, J.; Chen, Y.; Cheng, R.; Xu, X. Study the Adsorption of Phenol from Aqueous Solution on Hydroxyapatite Nanopowders. *J. Hazard. Mater*. **2009**, *161*, 231–240.
9. https://www.mtec.or.th/academic-services/mtec-knowledge/109- (ศูนย์เทคโนโลยีโลหะ และวัสดุแห่งชาติ, 2556) (accessd March 31, 2016)
10. Gogoi, D.; Shanmugamani, A, G.; Rao, S, V, S.; Kumar, T.; Sinha, P, K. Studies on Removal of Cobalt from an Alkaline Waste Using Synthetic Calcium Hydroxyapatite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2013**, *298*, 337–344.
11. Ramesh, S, T.; Rameshbabu, N.; Gandhimathi, R.; Kumar, S, M.; Nidheesh, V, P. Adsorptive Removal of Pb(II) from Aqueous Solution Using Nano-Sized Hydroxyapatite. *Appl. Water. Sci*. **2013**, *3*, 105–113.

12. Mobasherpour, I.; Salahi, E.; Pazouki, M. Comparative of the Removal of Pb^{2+}, Cd^{2+} and Ni^{2+} by Nano Crystallite Hydroxyapatite from Aqueous Solutions: Adsorption Isotherm Study. *Arabian. J. Chem.* **2012**, *5*, 439-446.
13. Yang, H.; Masse, S.; Zhang, H.; Hélary, C.; Li, L.; Coradin, T. Surface Reactivity of Hydroxyapatite Nanocoatings Deposited on Iron Oxide Magnetic Spheres Toward Toxic Metals. *J. Colloid. Interf. Sci*. **2014**, *417*, 1-8.
14. Hokkanen, S.; Bhatnagar, A.; Repo, E.; Lou, S.; Sillanpää, M. Calcium Hydroxyapatite Microfibrillated Cellulose Composite as a Potential Adsorbent for the Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution. *Chem. Eng. J.* **2016**, *283,* 445-452.
15. Zheng, W.; Li, X.; Yang, Q.; Zeng, G.; Shen, X.; Zhang, Y.; Liu, J. Adsorption of Cd(II) and Cu(II) from Aqueous Solution by Carbonate Hydroxyapatite Derived from Eggshell Waste. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *147*, 534-539.
16. Liao, D.; Zheng, W.; Li, X.; Yang, Q.; Yue, X.; Guo, L.; Zeng, G. Removal of Lead from Aqueous Solution Using Carbonate Hydroxyapatite Extracted from Eggshell Waste. *J. Hazard. Mater.* **2010***, 177,* 126-130.
17. Yasukawa, A.; Yokoyama, T.; Kandori, K.; Ishikawa, T. Reaction of Calcium Hydroxyapatte with Cd^{2+} and Pb^{2+} Ions. *Colloid. Surface. A.* **2007**, *299*, 203-208*.*
18. Mobpsherpour, I.; Heshpjin, M. S.; Kpzemzpdeh, A.; Zpheri, M. Synthesis of Npnocrystplline Hydroxyppptite by Using Precipitption Method. *J. Alloy. Comp.* **2007**, *430*, 330-333.
19. Ruksudjarit, A.; Pengpat, K.; Rujijanagul, G.; Tunkasiri, T. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Hydroxyapatite from Natural Bovine Bone. *Curr. Appl. Phys*. **2008**, *8*, 270-272.
20. Walsh, P.; Buchanan, F.; Dring, M.; Maggs, C.; Bell, S.; Walker, G. Low-pressure Synthesis and Characterisation of Hydroxyapatite Derived from Mineralise Red Algae*. Chem. Eng. J.* **2008**, *137*, 173–179.
21. Guo, Y.; Zhou, Y.; Jia, D.; Tang, H. Fabrication and Characterization of Hydroxyacarbonate Apatite with Mesoporous Structure. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2009**, *118*, 480-488.
22. http://thaihealthlife.com (accessed March 24, 2016)
23. http://cai.md.chula.ac.th/lesson/lesson4613/lesson/page_f.html. (accessed March 24, 2016)
24. https://web.ku.ac.th/schoolnet/snet5/topic2/Pb.html (accessed March 24, 2016)

25. http://envocc.ddc.moph.go.th/uploads/media/4.(ver%2016_1_15).pdf (accessed March 24, 2016)
26. ผศ.ดร .สุขเกษม กังวานตระกูล .รายงานการวิจัยการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของวัสดุเชิงประกอบเซรามิกชีวภาพไฮดรอกซีแอปาไทต์-อะลูมินาด้วยอนุภาคเซอร์โคเนีย http://sutir.sut.ac.th:8080/sutir/handle/123456789/3995, 2554. (accessed March 25, 2016)
27. Fleet M. Carbonated Hydroxyapatite Materials, Synthesis, and Applications. Taylor & Francis Group. Boca Raton: USA, 2015.
28. Kurtz S. M. PEEK Biomaterials Handbook. Elsevier. 1st ed. Waltham: USA, 2012.
29. https://pradthana.wordpress.com/2008/04/13/adsorption-process/ (accessed March 24, 2016)
30. http://www.sci.buu.ac.th/~chemistry/staff/kathawut/surface.pdf (accessed March 24, 2016)
31. ศ.ดร. วิทยา เรืองพรวิสุทธิ์ .*ปฏิกิริยาเร่งเคมีเกี่ยวกับผิวและปิโตรเคมี* .พิมพ์ครั้งที่ 1, สำนักพิมพ์ ส.ท .ส ., 2547.
32. รศ.ดร .เดชา ฉัตรศิริเวช .*กระบวนการดูดซับ* .พิมพ์ครั้งที่ 1, สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2552.
33. Malkoc, E. Ni(II) Removal from Aqueous Solutions Using Cone Biomass of Thuja orientalis. *J. Hazard. Mater*. **2006**, *137*, 899-908.
34. Malkoc, E.; Nuhoglu, Y. Determination of Kinetic and Equilibrium Parameters of the Batch Adsorption of Cr(VI) onto Waste Acorn of Quercus Ithaburensis. *Chem. Eng. Prog.* **2007**, *46*, 1020-1029.
35. Zhu, Y.; Wu, S.; Wang, X. Nano CaO Grain Characteristics and Growth Model Under Calcination. *Chem. Eng. J.* **2011**, *175*, 512–518.
36. Guo, P, Y.; Yao, B, Y.; Ning, Q, C.; Guo, J, Y.; Chu, F, L. Fabrication of Mesoporous Carbonated Hydroxyapatite Microspheres by Hydrothermal Method. *Mater. Lett.* **2011**, *65,* 2205-2208.
37. Guo, Y.; Zhou, Y. Jia, D.; Tang, H. Fabrication and Characterization of Hydroxycarbonate Apatite with Mesoporous Structure. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2009**, *118*, 480-488.
38. Xu, H.; Yang, L.; Wang, P.; Liu, Y.; Peng, M. Kinetic Research on the Sorption of Aqueous Lead by Synthetic Carbonate Hydroxyapatite. *J. Environ. Manage.* **2008**, *86*, 319-328.

39. Meski, S.; Ziani, S.; Khireddine, H. Removal of Lead Ions by Hydroxyapatite Prepared from the Egg Shell. *J. Chem. Eng.* **2010**, *55*, 3923-3928.
40. Chen, F.; Hong, M.; You, W.; Li, C.; Yu, Y. Simultaneous Efficient Adsorption of Pb^{2+} and MnO_4^- Ions by MCM-41 Functionalized with Amine and Nitrilotriacetic Acid Anhydride. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *357*, 856-865.
41. http://cai.md.chula.ac.th/lesson/lesson4613/lesson/main02.html (accessed May 12, 2016)

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้วิจัย

นางสาวเครือแก้ว สว่างแก้ว เกิดเมื่อวันที่ 17 สิงหาคม 2537 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนสตรีวิทยา ๒ จังหวัดกรุงเทพมหานคร เมื่อปีการศึกษา 2554 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2555 ที่อยู่ปัจจุบัน บ้านเลขที่ 70/46 หมู่บ้านเอซีเฮ้าส์1 ตำบลลาดสวาย อำเภอลำลูกกา จังหวัดปทุมธานี 12150

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย