โครงการ

การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ คอมโพสิตของนาโนเซลลูโลสและไคโตซานสำหรับกำจัดอาร์เซนิก

Cellulose-chitosan composite for arsenic removal

ชื่อ นางสาวนัยน์ปพร สูติพันธ์วิหาร เลขประจำตัว 5933056923

ภาควิชา เคมี

ปีการศึกษา 2562

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คอมโพสิตของนาโนเซลลูโลสและไคโตซานสำหรับกำจัดอาร์เซนิก

Cellulose-chitosan composite for arsenic removal

โดย

นางสาวนัยน์ปพร สูติพันธ์วิหาร

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2562

โครงการ คอมโพสิตของนาโนเซลลูโลสและไคโตซานสำหรับกำจัดอาร์เซนิก

โดย นางสาวนัยน์ปพร สูติพันธ์วิหาร

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

1. รองศาสตราจารย์ ดร.พัฒทรา ธีรพิบูลย์เดช ประธานกรรมการ
2. อาจารย์ ดร.เจนจิรา ปานชมพู กรรมการ
3. รองศาสตราจารย์ ดร.เฟื่องฟ้า อุ่นอบ อาจารย์ที่ปรึกษา

รายงานนฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

.....

(รองศาสตราจารย์ ดร.เฟื่องฟ้า อุ่นอบ)

อาจารย์ที่ปรึกษา

.....

(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)

หัวหน้าภาควิชาเคมี

วันที่ 13 เดือน ธันวาคม พ.ศ. 2562

ชื่อโครงการ คอมโพสิตของนาโนเซลลูโลสและไคโตซานสำหรับกำจัดอาร์เซนิก
ชื่อนิสิตในโครงการ นางสาวนัยน์ปพร สูติพันธ์วิหาร เลขประจำตัว 5933056923
ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร.เฟื่องฟ้า อุ่นอบ
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2562

บทคัดย่อ

การปนเปื้อนของอาร์เซนิกเป็นสาเหตุหนึ่งของมลพิษในแหล่งน้ำ ที่ส่งให้เกิดผลเสียต่อสุขภาพมนุษย์ได้ จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งในการกำจัดอาร์เซนิกออกจากน้ำทิ้งอุตสาหกรรม ในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์คอมโพสิตของนาโนเซลลูโลสและไคโตซาน สำหรับกำจัดอาร์เซนิก โดยทำการดัดแปรพื้นผิวของเซลลูโลสด้วย *3-mercaptopropyltrimethoxysilane* เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับอาร์เซนิก ทำการตรวจสอบการดัดแปรผิวเซลลูโลสด้วยเทคนิค FTIR Spectroscopy โดยทำการสังเคราะห์วัสดุดูดซับ 8 ชนิด ได้แก่ NC, MC, NCSH, MCSH, NCCH, MCCH, NCSHCH และ MCSHCH และศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพของวัสดุดูดซับ ได้แก่ พื้นผิวของวัสดุดูดซับและความสามารถในการดูดซึมน้ำของวัสดุดูดซับ พบว่าวัสดุดูดซับทั้งหมดสามารถดูดซึมน้ำได้ดีและมีค่าเปอร์เซ็นการดูดซับน้ำ (E_{sr}) ในช่วง 500-2500 % เมื่อทำการตรวจวัดประสิทธิภาพของการดูดซับ As(III) และ As(V) ของวัสดุดูดซับทั้งหมด พบว่ามีเพียงวัสดุดูดซับคอมโพสิต NCCH, MCCH, NCSHCH และ MCSHCH ที่สามารถดูดซับ As(III) และ As(V) โดยมีความจุการดูดซับอยู่ในช่วง 0.8-1.6 และ 4-7 mg/g ตามลำดับ

คำสำคัญ: เซลลูโลส, ไคโตซาน, อาร์เซนิก, การดูดซับ

Project Title Cellulose-chitosan composite for arsenic removal

Student Name Naipaporn Sutipanwihan Student ID 5933056923

Advisor Name Associate Professor Dr.Fuangfa Unob

Chemistry Department, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2019

Abstract

Arsenic contamination is one of water pollution problems that can cause arsenic poisoning in human. Therefore, it is mandatory to remove arsenic from wastewater. In this research, composite of nanocellulose and microcrystalline cellulose with chitosan were synthesized and used for arsenic removal. The cellulose surface was modified with 3-mercaptopropyltrimethoxysilane to increase the efficiency of arsenic adsorption. The physical properties of these absorbent materials including surface morphology and water uptake were investigated. The researchers synthesized eight absorbent materials namely NC, MC, NCSH, MCSH, NCCH, MCCH, NCSHCH, and MCSHCH. These adsorbent materials exhibited high water uptake with water absorption percentage in the range 500-2500%. The adsorption efficiency of As (III) and As (V) of these adsorbents was determined and compared. It was found that only NCCH, MCCH, NCSHCH, and MCSHCH composites could adsorb As (III) and As (V) with the adsorption capacity in the range of 0.8-1.6 and 4-7 mg/g, respectively.

Keywords: cellulose, chitosan, arsenic, adsorption

กิตติกรรมประกาศ

โครงการนี้จะสำเร็จลุล่วงไปไม่ได้ ถ้าหากไม่ได้รับกรุณาอย่างสูงของรองศาสตราจารย์ ดร.เฟื่องฟ้า อุ่นอบ ที่กรุณาสละเวลา ให้ความรู้ คำแนะนำ ตลอดจนให้ความช่วยเหลือในการปรับปรุงแก้ไขข้อบกพร่องด้วยความเอาใจใส่อย่างยิ่ง ผู้วิจัยตระหนักถึง ความตั้งใจและความทุ่มเทของอาจารย์และขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ ที่นี้

ขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.พัฒทรา ธีรพิบูลย์เดช และอาจารย์ ดร.เจนจิรา ปานชมพู ที่กรุณาเสียสละเวลาอันมีค่าให้เกียรติเป็นประธานกรรมการ และกรรมการสอบรายงานในครั้งนี้ รวมถึงให้คำแนะนำและข้อสงสัย ตลอดจนตรวจสอบแก้ไขให้รายงานฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณนางสาวพิชญานิน สุขรังและนางสาวสุชัญญา ลาภประเสริฐมีสุข เพื่อนจากภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และบิดามารดา และนางสาวปัทมพร คูประเสริฐ น้องสาว ที่คอยให้กำลังใจ จนโครงการสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ผู้วิจัยหวังเป็นอย่างยิ่งว่า งานวิจัยฉบับนี้ จะเป็นประโยชน์แก่บุคลากรทางการศึกษา และผู้สนใจทั่วไปไม่มากก็น้อย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ฌ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	
1.2 วัตถุประสงค์	1
1.3 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	1
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	6
บทที่ 2 การทดลอง	
2.1 สารเคมีและอุปกรณ์	7
2.2 ขั้นตอนการทดลอง	7
บทที่ 3 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง	
3.1 การสังเคราะห์ nanocellulose จาก microcrystalline cellulose	
3.2 ศึกษาผลของความเข้มข้น microcrystalline cellulose และ chitosan ต่อการสังเคราะห์วัสดุดูดซับ	12
3.3 การดัดแปรพื้นผิวของ cellulose ด้วย 3-mercaptopropyltrimethoxysilane และตรวจสอบการดัดแปรผิว cellulose ด้วยเทคนิค FT-IR Spectroscopy	15
3.4 ศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพของวัสดุดูดซับ ได้แก่ พื้นผิวของวัสดุดูดซับและความสามารถในการดูดซึมน้ำของวัสดุดูดซับ (water uptake)	19

3.5 ตรวจสอบประสิทธิภาพการดูดซับ As(III) และ As(V) ด้วยวัสดุดูดซับที่สังเคราะห์ได้ 21

บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง

บรรณานุกรม 24

ประวัติผู้วิจัย 26

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 3.1 %yield และขนาดของ nanocellulose ที่สังเคราะห์จาก microcrystalline cellulose 12

ตารางที่ 3.2 ผลของความเข้มข้นของ microcrystalline cellulose และ chitosan ที่ใช้ในการสังเคราะห์วัสดุดูดซับต่อลักษณะทางกายภาพของวัสดุดูดซับที่ได้ 14

สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 1.1 ไดอะแกรม Eh-pH ของสาระลายอาร์เซนิก 2

รูปที่ 1.2 โครงสร้างของ nanocellulose 3

รูปที่ 1.3 โครงสร้างของ chitosan 3

รูปที่ 1.4 สภาวะจำลองคอมโพสิต nanocellulose และ chitosan 4

รูปที่ 1.5 กระบวนการเกิดคอมโพสิตของ chitosan-graphene oxide ด้วยพันธะไฮโดรเจน 5

รูปที่ 1.6 กระบวนการเกิดคอมโพสิตของ chitosan-graphene oxide ด้วยแรงระหว่างประจุ 5

รูปที่ 1.7 การเกิดแรงกระทำระหว่างคอมโพสิต chitosan-graphene oxide และสารประกอบ As(V) 5

รูปที่ 1.8 การเกิดแรงกระทำระหว่างคอมโพสิต chitosan-graphene oxide และสารประกอบ As(III) 6

รูปที่ 3.1 การเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างสาย cellulose 13

รูปที่ 3.2 FTIR spectrum ของ a) nanocellulose, b) nanocellulose ดัดแปรด้วย 3-MPTMS, c) microcrystalline cellulose และ d) microcrystalline cellulose ดัดแปรด้วย 3-MPTMS 15

รูปที่ 3.3 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงพื้นผิวของวัสดุดูดซับชนิด a) microcrystalline cellulose, b) nanocellulose, c) microcrystalline cellulose-chit[osan, d) nanocellulose-chitosan, e) ผง nanocellulose และ f) ผง nanocellulose ดัดแปรด้วย 3-MPTMS 18

รูปที่ 3.4 กราฟแสดงการดูดซึมน้ำของวัสดุดูดซับที่มี nanocellulose เป็นองค์ประกอบ 20

รูปที่ 3.5 กราฟแสดงการดูดซึมน้ำของวัสดุดูดซับที่มี microcrystalline cellulose เป็นองค์ประกอบ 20

รูปที่ 3.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของปริมาณการดูดซับ As(III) ด้วยวัสดุดูดซับชนิดต่างๆ 22

รูปที่ 3.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของปริมาณการดูดซับ As (V) ด้วยวัสดุดูดซับชนิดต่างๆ 23

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

การปนเปื้อนของอาร์เซนิกเป็นสาเหตุหนึ่งของมลพิษในแหล่งน้ำ ส่งผลกระทบต่อสังคม และสิ่งแวดล้อม การได้รับอาร์เซนิกปริมาณมากทำให้เกิดภาวะเป็นพิษต่อร่างกายแบบเฉียบพลันและถึงแก่ชีวิตได้ หากหายใจเอาอาร์เซนิกเข้าปอดมากเกินไปจะทำให้มีอาการเจ็บคอและระคายเคืองที่ปอด อาจเกิดเป็นโรคมะเร็งปอด หรือในกรณีที่ผิวหนังสัมผัสกับอาร์เซนิกในปริมาณมาก จะก่อให้เกิดอาการบวมแดง กล้ามเนื้ออ่อนแรง อาจก่อให้เกิดโรคมะเร็งผิวหนัง จากอันตรายของอาร์เซนิกที่ก่อให้เกิดผลเสียต่อสุขภาพดังกล่าว[1] จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งในการกำจัดอาร์เซนิกออกจากน้ำทิ้งอุตสาหกรรมเพื่อไม่ให้เกิดการปนเปื้อนของอาร์เซนิกในสิ่งแวดล้อม ในปัจจุบันการกำจัดอาร์เซนิกสามารถทำได้ผ่านหลายกระบวนการ เช่น กระบวนการตกตะกอน กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน กระบวนการดูดซับ เป็นต้น โดยกระบวนการดูดซับเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพที่ดีวิธีหนึ่งเพราะสามารถกำจัดอาร์เซนิกได้อย่างมีประสิทธิภาพ นำไปใช้งานได้ง่าย และประหยัดค่าใช้จ่าย[2,3]

งานวิจัยนี้นำเสนอการสังเคราะห์วัสดุดูดซับสำหรับกำจัดอาร์เซนิกในน้ำ โดยเลือกใช้ nanocellulose เป็นวัสดุดูดซับ เนื่องจาก nanocellulose เป็นเส้นใยที่ได้จากธรรมชาติ มีคุณสมบัติชอบน้ำ มีความสามารถในการดูดซับได้ดีเนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง พื้นผิวของ nanocellulose ประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิลที่มีขั้ว จึงสามารถเกิดแรงกระทำกับสารที่มีขั้วได้ นอกจากนี้ยังสามารถนำไปสังเคราะห์เป็นคอมโพสิตกับสารตัวอื่นได้ง่าย[4] แต่เนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิลที่ผิวของ nanocellulose ไม่มีความจำเพาะต่อการดูดซับอาร์เซนิก จึงเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับอาร์เซนิกด้วยการนำ nanocellulose มาสร้างเป็นคอมโพสิตกับ chitosan ซึ่งเป็นโคพอลิเมอร์เชิงเส้นที่มีหมู่ไฮดรอกซิลและหมู่เอมีนเป็นองค์ประกอบ ซึ่งเมื่ออยู่ในสภาวะกรด หมู่เอมีนบนสายโซ่พอลิเมอร์ของ chitosan จะอยู่ในรูปโปรโตเนตและมีประจุบวก จึงสามารถเกิดแรงกระทำระหว่างประจุกับอาร์เซเนทได้[5] นอกจากนี้ยังสามารถนำคอมโพสิตของ nanocellulose และ chitosan มาขึ้นรูปเป็น aerogel ซึ่งมีลักษณะเป็นวัสดุที่มีรูพรุน น้ำหนักเบา ทำให้สะดวกต่อการนำไปใช้งาน[6,7] จากงานวิจัยก่อนหน้านี้ พบว่าสามารถสังเคราะห์ aerogel จาก cellulose nanofibrils (CNFs) ที่ดัดแปรให้มีหมู่คาร์บอกซิลิก เพื่อใช้เป็นวัสดุดูดซับโลหะหนักได้[8] จะเห็นว่า nanocellulose เป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติในการนำมาขึ้นรูปเป็น aerogel ได้ดี[9] โดยในงานวิจัยนี้จะเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับอาร์เซนิกของ nanocellulose และคอมโพสิตให้สูงขึ้นด้วยการนำ nanocellulose ไปทำปฏิกิริยากับ 3-mercaptropropyltrimethoxysilane เพื่อเป็นการเพิ่มหมู่ไทออล (thiol) ลงบนผิวของ nanocellulose [10] โดยจากงานวิจัยก่อนหน้านี้พบว่าหมู่ไทออลมีความสามารถในการดูดซับอาร์เซนิกผ่านการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน ตามหลักการ Hard-Soft Acid-Base และกฎของฟาจาน (Fahjan's Rules)[11] ในงานวิจัยนี้จึงสนใจพัฒนาคอมโพสิตของ

nanocellulose และ chitosan ในรูป aerogel สำหรับใช้เป็นวัสดุดูดซับในการกำจัดอาร์เซนิกที่ใช้งานง่ายและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 การสังเคราะห์ nanocellulose จาก microcrystalline cellulose

1.2.2 ผลของความเข้มข้น microcrystalline cellulose และ chitosan ต่อการสังเคราะห์วัสดุดูดซับ

1.2.3 การดัดแปรพื้นผิวของ cellulose ด้วย 3-mercaptopropyltrimethoxysilane และตรวจสอบการดัดแปรผิว cellulose ด้วยเทคนิค FT-IR Spectroscopy

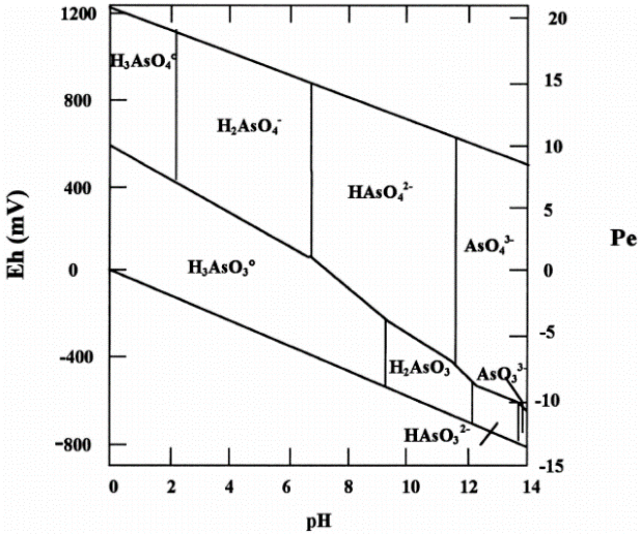
1.2.4 ศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพของวัสดุดูดซับ ได้แก่ พื้นผิวของวัสดุดูดซับและความสามารถในการดูดซึมน้ำของวัสดุดูดซับ (water uptake)

1.2.5 ตรวจสอบประสิทธิภาพการดูดซับ As(III) และ As(V) ด้วยวัสดุดูดซับที่สังเคราะห์ได้

1.3 ทฤษฎีและแนวความคิดที่นำมาใช้ในการวิจัย

1.3.1 อาร์เซนิก

อาร์เซนิก เป็นสารพิษที่ก่อให้เกิดอันตราย เมื่อได้รับเข้าสู่ร่างกายจะส่งผลเสียต่อสุขภาพในระยะยาวจนถึงขั้นเสียชีวิตได้ โดยส่วนมากอาร์เซนิกจะอยู่ในรูปของสารประกอบต่างๆ ดังรูปที่ 1.1 ซึ่ง *Ferguson*[12] ได้อธิบายไดอะแกรมนี้ว่า ถ้าในแหล่งน้ำมีออกซิเจนปนอยู่และหากค่า Eh ของแหล่งน้ำมีค่าสูง อาร์เซนิกจะอยู่ในรูปของ H_3AsO_4, AsO_4^{3-}, $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ ซึ่งอาร์เซนิกจะมีเลขออกซิเดชัน เท่ากับ +5 แต่ถ้าอาร์เซนิกอยู่ในน้ำที่มีค่า Eh ในแหล่งน้ำต่ำ จะพบอาร์เซนิกที่อยู่ในรูป H_3AsO_3, $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ โดยมีเลขออกซิเดชันเท่ากับ +3 โดยค่า Eh หมายถึง ความสามารถในการปฏิกิริยาออกซิเดชัน (การสูญเสียอิเล็กตรอน) และรีดักชัน (ปฏิกิริยาการรับอิเล็กตรอน) ของสารที่พร้อมจะรับอิเล็กตรอนเป็นตัวออกซิไดส์ (oxidizing agent) ที่ดี ส่วนสารที่พร้อมจะให้อิเล็กตรอนเป็นตัวรีดิวส์ (reduction agent) ที่ดี จะเห็นว่าค่า Eh เป็นปัจจัยสำคัญในการเกิดสารประกอบอาร์เซนิกในแหล่งน้ำ



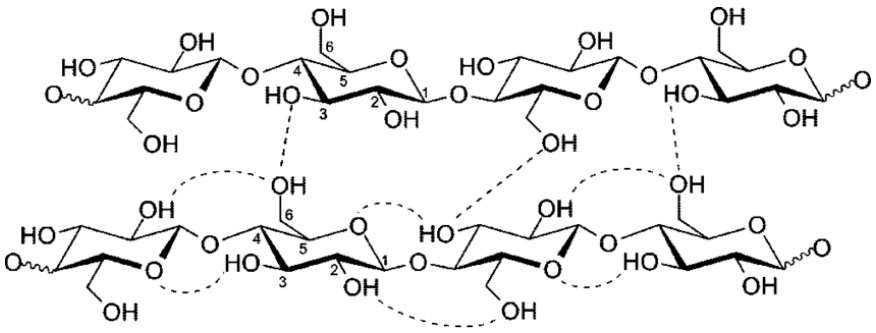
รูปที่ 1.1 ไดอะแกรม Eh-pH ของสาระลายอาร์เซนิก[12]

1.3.2 Nanocellulose

nanocellulose เป็นสารเส้นใยที่ได้จากการสกัด cellulose ด้วยกระบวนการทางเคมีและกายภาพ ทำให้มีโครงสร้างขนาดเล็กระดับนาโน nanocellulose มีคุณสมบัติเชิงกลที่ดี มีความแข็งแรง น้ำหนักเบา มีพื้นที่ผิวและรูพรุนสูง nanocellulose สามารถย่อยสลายได้และไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ในโครงสร้างของ nanocellulose ประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิล ดังรูปที่ 1.2 สามารถเกิดแรงดึงดูดระหว่างไอออนและแรงดึงดูดระหว่างขั้วได้ รวมทั้งสามารถดัดแปรด้วยหมู่ฟังก์ชันอื่นเพื่อเพิ่มหมู่ฟังก์ชันที่ต้องการลงบนผิว จากคุณสมบัติทั้งหมดข้างต้นทำให้ nanocellulose มีคุณสมบัติที่เหมาะสมในการเป็นวัสดุดูดซับ นอกจากนี้ยังสามารถนำไปสังเคราะห์เป็นคอมโพสิตกับสารตัวอื่นได้ง่ายสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นวัสดุดูดซับอีกด้วย

จากงานวิจัยในปี 2018 Liduo Rong และคณะ[13] ได้ประดิษฐ์ฟองน้ำ nanocellulose ที่ถูกดัดแปรด้วยหมู่ฟังก์ชันไทออลเพื่อดูดซับปรอทในแหล่งน้ำ โดยได้ทำการสังเคราะห์ nanocellulose ให้มีหมู่ฟังก์ชันไทออล ด้วยการเติม 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane และทำการขึ้นรูปเป็นฟองน้ำด้วยกระบวนการ Freezedry จากนั้นได้ทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับของฟองน้ำ ได้แก่ สภาวะความเป็นกรดเบส ความเข้มข้นของปรอทที่ดูดซับได้ด้วยฟองน้ำ ความจำเพาะต่อการดูดซับโลหะหนัก พบว่า สภาวะความเป็นกรดเบสส่งผลกระทบอย่างยิ่งในการดูดซับ โดยฟองน้ำสามารถดูดซับปรอทได้สูงสุดที่ pH 6 เป็นผลมาจากภาวะความเป็นกรดอ่อน กรดของสารละลายทำให้หมู่ฟังก์ชันแตกตัว ทำให้ผิวของฟองน้ำแสดงเป็นประจุลบ จึงสามารถดูดซับปรอทที่มีประจุบวกได้ สำหรับผลของความเข้มข้นของปรอทต่อประสิทธิภาพในการดูดซับของฟองน้ำ พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของปรอท ฟองน้ำจะมีอัตราการดูดซับสูงขึ้น เนื่องจากในช่วงเวลาเริ่มต้นของการดูดซับ พื้นผิวของฟองน้ำมีตำแหน่งสำหรับดูดซับว่างเป็นจำนวนมาก จึงเกิดการแพร่ของปรอทมาที่ผิวได้มาก หลังจากผ่านไป 24 ชั่วโมง อัตราการดูดซับช้าลงจนเข้าสู่สภาวะสมดุล เนื่องจากพื้นผิวของฟองน้ำถูกปกคลุมด้วยไอออนของปรอทมากขึ้น และพบว่าการดูดซับปรอทบนผิวของฟองน้ำเป็นการดูดซับ

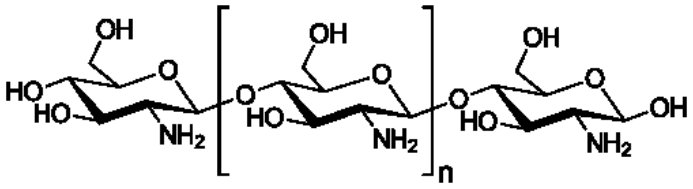
แบบชั้นเดียว (monolayer adsorption) และสำหรับผลของความจำเพาะต่อการดูดซับปรอทสอดคล้องกับทฤษฎี HSAB (Hard and Soft Acids and Bases theory) นั่นคือผิวของฟองน้ำ มีหมู่ฟังก์ชันไทออล ซึ่งมีสมบัติเป็น Soft Lewis base จึงสามารถเกิดอันตรกิริยากับอะตอมของปรอทที่มีสมบัติเป็น Soft Lewis base นอกจากนี้การที่ไอออนปรอทสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับผิวของฟองน้ำได้เสถียรและดีกว่าไอออนชนิดอื่น เนื่องมาจากความสามารถในการรับอิเล็กตรอนจากลิแกนด์ที่ดีของไอออนปรอท โดยอ้างอิงจากค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานรีดักชันที่สูงกว่าไอออนชนิดอื่นๆ



รูปที่ 1.2 โครงสร้างของ nanocellulose[14]

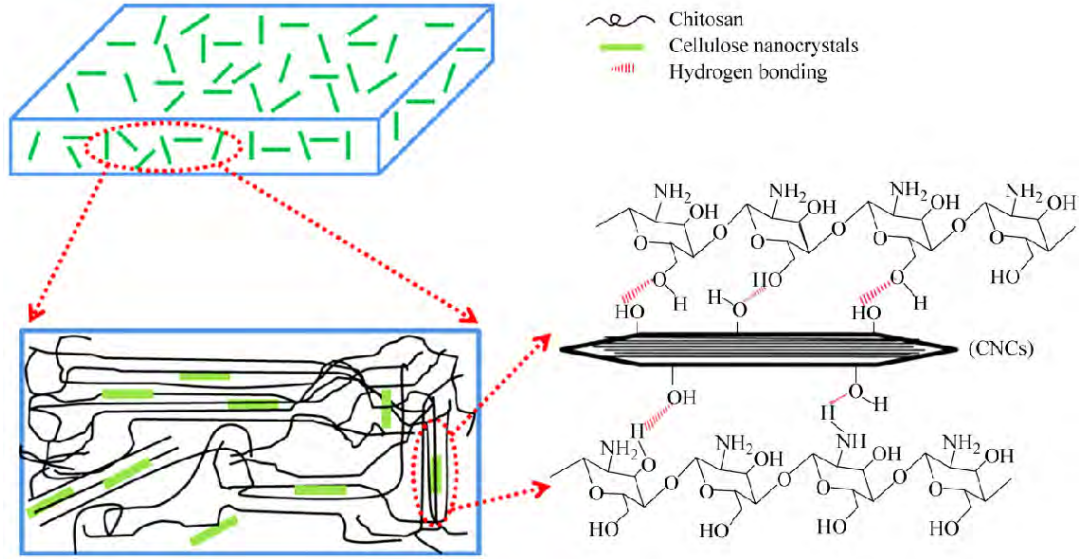
1.3.2 Chitosan

Chitosan เป็นไบโอโพลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่สามารถสกัดได้จากไคติน (chitin) ซึ่งพบได้ในเปลือกหอย ปู กุ้ง กั้ง โดยมีคุณสมบัติพื้นฐานที่สำคัญ คือ ไม่ละลายน้ำและละลายได้ในกรดอินทรีย์ สารละลายของ chitosan จะมีความข้นเหนียว ใสคล้ายวุ้น สามารถทำเป็นไฮโดรเจล กระดาษ ฟิล์ม ฟองน้ำ ได้ มีความชอบน้ำและมีความสามารถในการอุ้มน้ำได้ดี นอกจากนี้ยังหมู่เอมีนบนสายพอลิเมอร์ดังรูปที่ 1.3 ซึ่งหมู่เอมีนสามารถแสดงความเป็นประจุบวกได้เมื่อถูกโปรโตเนต สามารถจับกับโปรตีนและไขมันได้ดี และสามารถดักจับโลหะหนักที่มีประจุลบได้ด้วยแรงระหว่างประจุ นอกจากนี้ chitosan ยังเป็นวัสดุที่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ ไม่เกิดผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม จึงมีการนำ chitosan มาใช้ประโยชน์ทางด้านต่าง ๆ อย่างแพร่หลาย เช่น ด้านการเกษตร ด้านอุตสาหกรรมอาหาร ด้านการบำบัดน้ำ ด้านเครื่องสำอาง ด้านการแพทย์และเภสัชกรรม เป็นต้น[15]



รูปที่ 1.3 โครงสร้างของ chitosan[16]

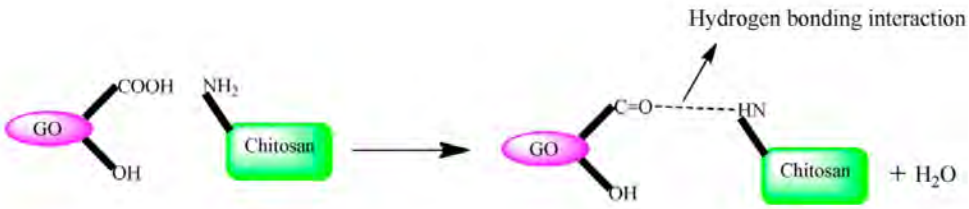
จากงานวิจัยที่ผ่านมาในปี 2015 Cheng-zhen Geng และคณะ[17] ทำการศึกษาสมบัติเชิงกลของฟิล์มคอมโพสิต nanocellulose และ chitosan โดยเปรียบเทียบค่ามอดุลัสของยัง (Young's modulus) ของฟิล์มที่สังเคราะห์จากการใช้อัตราส่วนความเข้มข้นของ nanocellulose และ chitosan ที่แตกต่างกัน ซึ่งค่ามอดุลัสของยัง เป็นค่าที่บอกระดับความแข็งเกร็งของวัสดุ โดยพบว่าที่อัตราส่วนความเข้มข้นของ nanocellulose และ chitosan เท่ากับ 4% โดยมวล ได้ค่ามอดุลัสของยังสูงสุดที่ 121.82 MPa นั่นคือเป็นอัตราส่วนที่ทำให้ได้วัสดุที่มีความยืดหยุ่นมากที่สุด ทนต่อแรงภายนอกได้มากสุด อาจเป็นผลมาจากการมี nanocellulose กระจายตัวอยู่ใน chitosan เมื่อพิจารณาโครงสร้างของ nanocellulose และ chitosan อาจเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างอะตอมของไฮโดรเจนและอะตอมของออกซิเจนของ nanocellulose และ chitosan ได้ ดังรูปที่ 1.4 ซึ่งคอมโพสิตของ nanocellulose และ chitosan สามารถนำไปใช้งานเป็นวัสดุดูดซับที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ไม่เป็นพิษ และมีความคงทน แข็งแรง



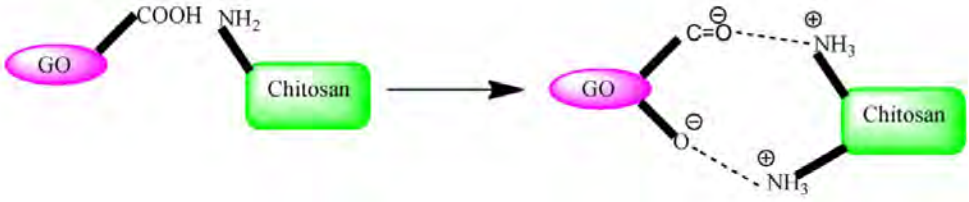
รูปที่ 1.4 สภาวะจำลองคอมโพสิต nanocellulose และ chitosan[17]

ในปี 2015 Santhana Krishna Kumar และคณะ[18] ได้สังเคราะห์นาโนคอมโพสิต chitosan-graphene oxide เพื่อใช้ดูดซับอาร์เซนิก โดยได้ทำการศึกษาหมู่ฟังก์ชันบริเวณพื้นผิวของวัสดุดูดซับ จากโครงสร้างของ graphene oxide ที่มีคุณสมบัติเป็น hydrophilic ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลและคาร์บอกซิลิก ซึ่งสามารถทำให้เกิดประจุลบได้ที่บริเวณพื้นผิวหากมีการปรับสภาวะ pH ให้เหมาะสม และนับเป็นปัจจัยสำคัญในการนำไปสังเคราะห์เป็นคอมโพสิตกับ chitosan ที่มีหมู่ฟังก์ชันเอมีนและไฮดรอกซิล โดยอันตรกิริยาระหว่างวัสดุสองชนิดนี้คือการเกิดพันธะไฮโดรเจนและแรงดึงดูดทางไฟฟ้า โดยการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างอะตอมออกซิเจนของหมู่ไฮดรอกซิลกับอะตอมไฮโดรเจนของหมู่เอมีน แสดงดังรูปที่ 1.5

และยังสามารถเกิดแรงระหว่างประจุดังรูปที่ 1.6 เนื่องจากที่สภาวะเป็นกรดอ่อน หมู่ฟังก์ชันเอมีนจะถูกโปรโตเนททำให้เกิดประจุบวก และหมู่คาร์บอกซิลิกเกิดการแตกตัวและแสดงประจุลบ

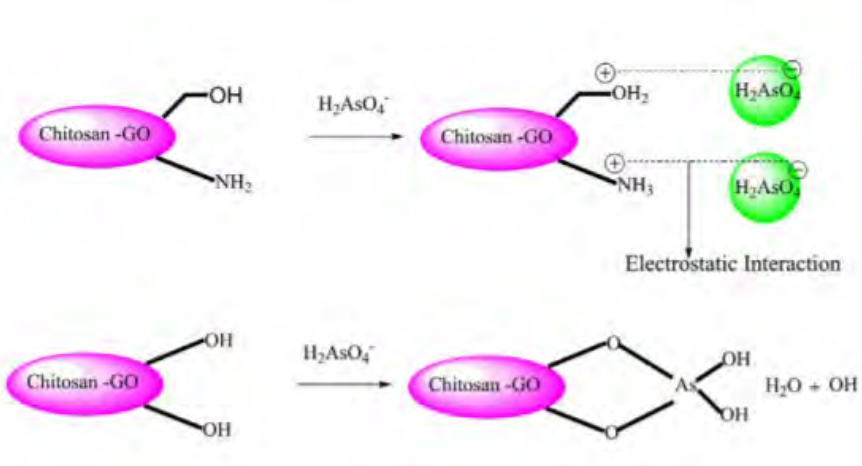


รูปที่ 1.5 กระบวนการเกิดคอมโพสิตของ chitosan-graphene oxide ด้วยพันธะไฮโดรเจน[18]

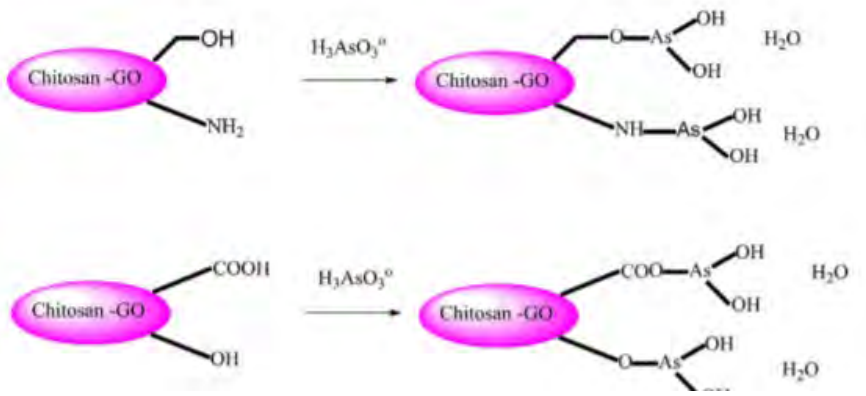


รูปที่ 1.6 กระบวนการเกิดคอมโพสิตของ chitosan-graphene oxide ด้วยแรงระหว่างประจุ[18]

ในการดูดซับ As(III) และ As(V) ด้วยคอมโพสิต chitosan-graphene oxide วัสดุสามารถดูดซับ As(III) ได้ที่สภาวะ pH 8.2 และ As(V) ได้ที่สภาวะ pH 5.6 โดยมีการดูดซับผ่านแรงดึงดูดทางไฟฟ้า ดังรูปที่ 1.7 และ 1.8 พื้นผิวของวัสดุจะมีประจุเป็นบวก ขณะที่ As(III) จะถูกดีโปรโตเนทอยู่ในรูปของ $HAsO_3^{2-}$, AsO_3^{3-} และ AsO_4^{3-} และ As(V) จะอยู่ในรูปของ $H_2AsO_4^-$ และ $HAsO_4^{2-}$ ซึ่งมีประจุเป็นลบ



รูป 1.7 การเกิดแรงกระทำระหว่างคอมโพสิต chitosan-graphene oxide และสารประกอบ As(V)



รูป 1.8 การเกิดแรงกระทำระหว่างคอมโพสิต chitosan-graphene oxide และสารประกอบ As(III)

1.3.4 Aerogel

Aerogel เป็นวัสดุที่มีความแข็งแรง มีรูพรุนจำนวนมากคล้ายฟองน้ำ สามารถบวมน้ำได้และลักษณะของวัสดุไม่เปลี่ยนแปลง คงรูปเหมือนเดิม และมีน้ำหนักเบา สามารถสังเคราะห์ได้จากกระบวนการฟรีซไดร์ จากคุณสมบัติที่กล่าวมา แอโรเจลจึงเหมาะสมที่จะนำมาประยุกต์ใช้ให้เป็นวัสดุดูดซับ

1.4 ประโยชน์ที่จะได้จากการวิจัย

ได้คอมโพสิตของ nanocellulose และ chitosan ที่สามารถกำจัดอาร์เซนิกในแหล่งน้ำได้

บทที่ 2

การทดลอง

2.1 สารเคมีและอุปกรณ์

2.1.1 สารเคมี

รายการสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์วัสดุดูดซับ ได้แก่

1. Microcrystalline cellulose (MW 370.05 g/mol, Sigma-Aldrich)
2. Chitosan (Low molecular weight, Sigma-Aldrich)
3. Acetic acid (Emsure)
4. Sodium hydroxide (Emsure)
5. Urea (Emsure)
6. (3-Mercaptopropyl) trimethoxysilane (MW 196.34 g/mol, Sigma-Aldrich)
7. N,N-methylenebisacrylamide (MBA) (MW 154.17 g/mol, Sigma-Aldrich)
8. Hydrochloric acid 65% (Emsure)

รายการสารเคมีที่ใช้ในการศึกษาการดูดซับอาร์เซนิกในสารละลาย ได้แก่

1. สารมาตรฐานอาร์เซนิกเข้มข้น 1000 ppm (AccuStandard)
2. Sodium arsenite (MW 129.91 g/mol, Sigma-Aldrich)
3. Sodium arsenate dibasic heptahydrate (MW 312.01 g/mol, Sigma-Aldrich)

2.1.2 อุปกรณ์

รายการอุปกรณ์

1. หลอดทดลอง
2. บีกเกอร์ขนาด 50, 100, 250, 500 mL
3. ขวดกำหนดปริมาตรขนาด 10, 25, 100, 250, 500 mL
4. เข็มฉีดยา 5 mL (Nipro)

5. ปิเปตและปิเปตทิป ขนาด 100 µL, 1000 µL, 5 ml (Transferpette® S), 10 mL (Rainin)
6. ขวดก้นกลม 100 mL
7. คิวเวตควอตส์
8. คอลัมน์
9. แท่งแก้ว
10. หลอดหยด
11. ขวดแก้วเล็ก

รายการเครื่องมือ

1. เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง (Denver)
2. เครื่องชั่ง 5 ตำแหน่ง (Mettler toledo)
3. พีเอชมิเตอร์ (Mettler toledo)
4. เครื่องเซนติฟิว (Cence)
5. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) **รุ่น QUANTA 450**
6. เครื่อง Ultrasonic Steri-Cleaner
7. เครื่อง Freeze-dry (Labconco Freezone 12 Liter Freeze Dry System)
8. เครื่อง Inductively Couple Plasma Optical Emission Spectrometer (ICAP 6500 DUO, Thermo Scientific)
9. เครื่อง Zetasizer
10. เครื่อง FT-IR Spectrometer (PERKIN ELMER Spectrum One)

2.2 ขั้นตอนการทดลอง

2.2.1 การสังเคราะห์ nanocellulose จาก microcrystalline cellulose

ทำการสังเคราะห์ nanocellulose จาก microcrystalline cellulose ด้วยการชั่ง microcrystalline cellulose 5 กรัม ลงในบีกเกอร์ จากนั้นเติมสารละลายยูเรีย และโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่ความเข้มข้น 7% w/w ปริมาตร 50 มิลลิลิตร และ 12% w/w ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ตามลำดับ ปั่นกวนของผสมเป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วนำไปแช่แข็งเป็นเวลา 1 วัน นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจนกว่า pH ของน้ำล้างมีค่าประมาณ 7 ด้วยวิธีการเซนติฟิวจากนั้นนำผลิตภัณฑ์ไปแช่แข็งและทำการ freeze dry เป็นระยะเวลา 2 วัน จากนั้นนำไปวัดขนาดด้วยเครื่อง Zetasizer

2.2.2 การดัดแปรผิว cellulose ด้วย *3-mercaptopropyltrimethoxysilane*

ทำการดัดแปรผิว cellulose ด้วยการชั่ง nanocellulose หรือ microcrystalline cellulose หนัก 0.2 กรัมลงในขวดก้นกลม เติมน้ำ 30 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปโซนิเคทเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เติม *3-mercaptopropyltrimethoxysilane* (3-MPTMS) 2 มิลลิลิตร ลงในขวดก้นกลม ที่ทำการปั่นกวนและรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำของแข็งที่ได้มาล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน แยกของแข็งด้วยเครื่องเซนติฟิว ความเร็ว 3500 rpm ระยะเวลารอบละ 10 นาที ล้างจนกว่าจะหมดกลิ่นของสาร *3-MPTMS* นำผลิตภัณฑ์ไปแช่แข็งและทำการ freeze dry เป็นระยะเวลา 2 วัน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นผงของแข็งให้ชื่อเป็น MCSH และ NCSH สำหรับ modified microcrystalline cellulose และ modified nanocellulose ตามลำดับ

2.2.3 การสังเคราะห์วัสดุดูดซับคอมโพสิต microcrystalline cellulose-chitosan **(MCCH)**

ทำการสังเคราะห์วัสดุดูดซับคอมโพสิต microcrystalline cellulose–chitosan ในอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ Microcrystalline cellulose ต่อ Chitosan เท่ากับ 1:1 ด้วยการเตรียมของผสม microcrystalline cellulose 0.1 กรัม ในสารละลายกรดอะซิติกเข้มข้น 1% v/v ปริมาตร 10 มิลลิลิตร และเตรียมสารละลาย chitosan โดยละลาย Chitosan 0.1 กรัม ด้วยกรดอะซิติกเข้มข้น 1% v/v ปริมาตร 10 มิลลิลิตร จากนั้นเติมสารละลาย chitosan ลงในของผสม microcrystalline cellulose ทำการปั่นกวนของผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นบรรจุของผสมที่ได้ลงในขวดแก้วความจุ 2 มิลลิลิตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 1 เซนติเมตร โดยการชั่งของผสมใส่ขวดละ 1 กรัม นำไปแช่แข็งและทำการ freeze dry เป็นระยะเวลา 2 วัน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นชิ้นวัสดุดูดซับทรงกระบอก

ทำการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ microcrystalline cellulose ต่อ chitosan เป็น 1:3, 3:1 และ 3:3 โดยใช้น้ำหนัก microcrystalline cellulose 0.1 กรัม ต่อ chitosan 0.3 กรัม, น้ำหนัก microcrystalline cellulose 0.3 กรัม ต่อ chitosan 0.1 กรัม และ น้ำหนัก microcrystalline cellulose 0.3 กรัม ต่อ chitosan 0.3 กรัม ตามลำดับ

ทำการเปลี่ยนความเข้มข้นของ microcrystalline cellulose และ chitosan ในการสังเคราะห์คอมโพสิต ด้วยการเตรียมของผสม microcrystalline cellulose 5 กรัม ในกรดอะซิติกเข้มข้น 1% v/v ปริมาตร 100 มิลลิลตร และสารละลาย chitosan 5 กรัม ในกรดอะซิติกเข้มข้น 1% v/v ปริมาตร 100 มิลลิลิตร จากนั้นเติมสารละลาย chitosan ลงในของผสม microcrystalline cellulose ทำการปั่นกวนของผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นบรรจุของผสมที่ได้ลงในขวดแก้วความจุ 2 มิลลิลิตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 1 เซนติเมตร

สูง 3 เซนติเมตร โดยการชั่งของผสมใส่ขวดละ 1 กรัม นำไปแช่แข็งและทำการ freeze dry เป็นระยะเวลา 2 วัน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นชิ้นวัสดุดูดซับทรงกระบอก

2.2.4 การสังเคราะห์วัสดุดูดซับคอมโพสิต nanocellulose-chitosan **(NCCH)**

ทำการสังเคราะห์วัสดุดูดซับคอมโพสิต nanocellulose-chitosan ด้วยการเตรียมของผสม nanocellulose 5 กรัม ในกรดอะซิติกเข้มข้น 1% v/v ปริมาตร 100 มิลลิลิตร และสารละลาย chitosan 5 กรัม ในกรดอะซิติกเข้มข้น 1% v/v ปริมาตร 100 มิลลิลิตร จากนั้นเติมสารละลาย chitosan ลงในของผสม microcrystalline cellulose ทำการปั่นกวนของผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นบรรจุของผสมที่ได้ลงในขวดแก้วความจุ 2 มิลลิลิตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 1 เซนติเมตร สูง 3 เซนติเมตร โดยการชั่งของผสมใส่ขวดละ 1 กรัม นำไปแช่แข็งและทำการ freeze dry เป็นระยะเวลา 2 วัน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นชิ้นวัสดุดูดซับทรงกระบอก

2.2.5 การสังเคราะห์วัสดุดูดซับคอมโพสิต modified microcrystalline cellulose-chitosan **(MCSHCH)**

ทำการสังเคราะห์วัสดุดูดซับคอมโพสิต modified microcrystalline cellulose-chitosan ด้วยการเตรียมของผสม MCSH 5 กรัม ในกรดอะซิติกเข้มข้น 1% v/v ปริมาตร 100 มิลลิลิตร และสารละลายของ chitosan 5 กรัม ในกรดอะซิติกเข้มข้น 1% v/v ปริมาตร 100 มิลลิลิตร จากนั้นจากนั้นเติมสารละลาย chitosan ลงในของผสม MCSH ปั่นกวนของผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นบรรจุของผสมที่ได้ลงในขวดแก้วความจุ 2 มิลลิลิตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 1 เซนติเมตร สูง 3 เซนติเมตร โดยการชั่งของผสมใส่ขวดละ 1 กรัม นำไปแช่แข็งและทำการ freeze dry เป็นระยะเวลา 2 วัน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นชิ้นวัสดุดูดซับทรงกระบอก

2.2.6 การสังเคราะห์วัสดุดูดซับจากคอมโพสิต modified nanocellulose-chitosan **(NCSHCH)**

ทำการสังเคราะห์วัสดุคอมโพสิต modified nanocellulose-chitosan ด้วยการเตรียมของผสม NCSH 5 กรัม ในกรดอะซิติกเข้มข้น 1% v/v จนมีปริมาตร 100 มิลลิลตร และสารละลายของ chitosan 5 กรัม ในกรดอะซิติกเข้มข้น 1% v/v ปริมาตร 100 มิลลิลิตร จากนั้นจากนั้นเติมสารละลาย chitosan ลงในของผสม NCSH ปั่นกวนของผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นบรรจุของผสมที่ได้ลงในขวดแก้วความจุ 2 มิลลิลิตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 1 เซนติเมตร สูง 3 เซนติเมตร โดยการชั่งของผสมใส่ขวดละ 1 กรัม นำไปแช่แข็งและทำการ freeze dry เป็นระยะเวลา 2 วัน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นชิ้นวัสดุดูดซับทรงกระบอก

2.2.7 การสังเคราะห์วัสดุดูดซับจาก cellulose และ modified cellulose

ทำการสังเคราะห์วัสดุดูดซับจาก microcrystalline cellulose โดยขึ้นรูปเป็น aerogel ด้วยขั้นตอนต่อไปนี้ เตรียมของผสม microcrystalline cellulose ด้วยการชั่ง microcrystalline cellulose 0.5 กรัม

ลงในบีกเกอร์ จากนั้นเติมสารละลายยูเรียและโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่ความเข้นข้น 7% w/w ปริมาตร 5 มิลลิลิตร และ 12% w/w ปริมาตร 5 มิลลิลิตร ตามลำดับ ปั่นกวนของผสมเป็นเวลา 15 นาที แล้วนำไปแช่แข็งเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นเติม N,N-methylenebisacrylamide (MBA) 0.12 กรัม ปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที ให้กระจายตัวเป็นเนื้อเดียวกัน บรรจุของผสมลงในขวดแก้วเล็กขนาด 2 มิลลิลิตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 1 เซนติเมตร ขวดละ 1 กรัม ตั้งทิ้งไว้ 1 วัน ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นล้างผลิตภัณฑ์จนกว่าน้ำล้างจะมี pH ประมาณ 7 จากนั้นนำไปแช่แข็งและทำการ freeze dry เป็นระยะเวลา 2 วัน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นชิ้นวัสดุดูดซับทรงกระบอก ทำการสังเคราะห์วัสดุดูดซับจาก nanocellulose (**NC**), modified microcellulose (**MCSH**) และmodified nanocellulose (**NCSH**) ด้วยวิธีการเดียวกันกับข้างต้น

2.2.8 การดูดซับน้ำของวัสดุ

การดูดซึมน้ำ คือ กระบวนการทางเคมีที่โมเลกุลของน้ำสามารถแทรกเข้าไปในส่วนที่เป็นเนื้อในของวัสดุ ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาความสามารถในการดูดซึมน้ำของวัสดุดูดซับที่สังเคราะห์ได้ โดยพิจารณาความสามารถในการดูดซึมน้ำจากค่าเปอร์เซ็นการดูดซึมน้ำ (E_{sr}) ซึ่งคำนวณจากสมการต่อไปนี้

$$E_{sr}(\%) = ((W_s - W_d) / W_d) \times 100$$

เมื่อ W_d : น้ำหนักของวัสดุก่อนการดูดซึมน้ำ

W_s : น้ำหนักของวัสดุหลังการดูดซึมน้ำ

นำน้ำปราศจากไอออน ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ใส่ลงในบีกเกอร์ จากนั้นเตรียมตาข่ายอะลูมิเนียมขนาดกว้าง 10 เซนติเมตร ยาว 15 เซนติเมตร กระจกนาฬิกาและนาฬิกาจับเวลา โดยนำวัสดุใส่ลงในบีกเกอร์ จากนั้นจับเวลา แล้วใช้ตาข่ายนำวัสดุขึ้นมา ซับน้ำด้วยกระดาษทิชชู จากนั้นนำไปชั่งด้วยเครื่องชั่ง เมื่อชั่งเสร็จเรียบร้อย นำวัสดุชิ้นเดิมใส่ลงบีกเกอร์ จับเวลาต่อ เมื่อถึงเวลาใช้ตาข่ายนำวัสดุขึ้นมา ซับน้ำด้วยกระดาษทิชชู จากนั้นนำไปชั่งด้วยเครื่องชั่ง ทำเช่นเดียวกันตามระยะเวลา 30, 60, 90, 120, 150 วินาที

2.2.9 การดูดซับ As(III) และ As(V)

ทำการเตรียมสารละลายมาตรฐานอาร์เซนิก ที่ความเข้มข้น 1, 5, 10, 15 และ 20 mg/L ปริมาตร 10 มิลลิลิตร เพื่อนำไปวิเคราะห์เพื่อสร้างกราฟมาตรฐาน (calibration curve) *โดยเจือจางจากสารละลายมาตรฐานอาร์เซนิก 1000 mg/L* จากนั้นเตรียมสารละลาย As(III) และ As(V) เข้มข้น 20 mg/L เพื่อใช้ในการศึกษาการดูดซับด้วยวัสดุดูดซับที่สังเคราะห์ได้ โดยเตรียมสารละลาย As(III) จากการละลาย *sodium* (*meta*)arsenite 34.64 มิลลิกรัม ด้วยน้ำปราศจากไอออน ปรับ pH ของสารละลายให้เท่ากับ 5 และเตรียมสารละลาย As(V) จากการละลาย sodium arsenate dibasic heptahydrate 83.20 มิลลิกรัม ด้วยน้ำปราศจากไอออน ปรับ pH ของสารละลายให้เท่ากับ 4 ก่อนปรับปริมาตรสุดท้ายเป็น 1000 มิลลิลิตร

จากนั้นปิเปตสารละลายโลหะแต่ละชนิดลงในขวดพลาสติก ทั้งหมด 25 ขวด ขวดละ 40 มิลลิลิตร และนำวัสดุดูดซับ ได้แก่ MC, MCSH, MCCH, MCSHCH, NC, NCSH, NCSHCH, NCCH จำนวน 1 ชิ้น (หนักประมาณ 0.1 กรัม) ใส่ลงในขวด จากนั้นนำขวดใส่เครื่องเขย่า ความเร็ว 120 รอบต่อนาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วจึงนำสารละลายไปตรวจหาปริมาณอาร์เซนิกด้วยเครื่อง ICP-OES แล้วนำค่าสัญญาณที่ได้เทียบกับกราฟมาตรฐานเพื่อคำนวณหาปริมาณอาร์เซนิกที่ถูกดูดซับไป

$$\text{ความสามารถในการดูดซับ } (Q_e) = \frac{(C1 - C2)}{C1} \times 100$$

เมื่อ Q_e : ร้อยละการดูดซับอาร์เซนิกของวัสดุ

C1 : ความเข้มข้นของอาร์เซนิกเริ่มต้น

C1 : ความเข้มข้นของอาร์เซนิกหลังผ่านไป 1 ชั่วโมง

บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปรายผล

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดลองสังเคราะห์วัสดุดูดซับเพื่อการดูดซับอาร์เซนิก ดังมีหัวข้อดังนี้

1. การสังเคราะห์ nanocellulose จาก microcrystalline cellulose
2. ศึกษาผลของความเข้มข้น microcrystalline cellulose และ chitosan ต่อการสังเคราะห์วัสดุดูดซับ
3. การดัดแปรพื้นผิวของ cellulose ด้วย *3-mercaptopropyltrimethoxysilane* และตรวจสอบการดัดแปรผิว cellulose ด้วยเทคนิค FT-IR Spectroscopy
4. ศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพของวัสดุดูดซับ ได้แก่ พื้นผิวของวัสดุดูดซับและความสามารถในการดูดซึมน้ำของวัสดุดูดซับ (*water uptake)*
5. ตรวจสอบประสิทธิภาพการดูดซับ As(III) และ As(V) ด้วยวัสดุดูดซับที่สังเคราะห์ได้

3.1 การสังเคราะห์ nanocellulose จาก microcrystalline cellulose

จากการทดลองสังเคราะห์ nanocellulose จาก microcrystalline cellulose ขนาด 20 μm จะได้ nanocellulose ที่มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว มีขนาดอยู่ในช่วง 450-750 nm ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Zetasizer และได้ %yield อยู่ในช่วง 40-70% ซึ่งเป็นช่วงที่กว้าง ดังแสดงในตาราง 3.1 อาจเนื่องมาจากการใช้ปริมาณ microcrystalline cellulose ในการสังเคราะห์แต่ละครั้งที่แตกต่างกัน และระหว่างการสังเคราะห์มีการคนให้สารกระจายตัวกันอย่างไม่สม่ำเสมอทำให้เกิดปฏิกิริยาได้แตกต่างกัน จะสังเกตได้จากเมื่อใช้ microcrystalline cellulose 0.25 กรัม จะได้ %yield ของ nanocellulose โดยเฉลี่ยเท่ากับ 62% และขนาดของ nanocellulose ที่ได้มีค่าการกระจายตัว (standard deviation) ต่ำ ซึ่งถือว่าเป็นการสังเคราะห์ nanocellulose ที่มีประสิทธิภาพ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ microcrystalline cellulose เป็น 5 กรัม จะได้ %yield โดยเฉลี่ยเท่ากับ 50% และขนาดของ nanocellulose ที่ได้มีการกระจายตัวสูงมาก โดย nanocellulose ที่สังเคราะห์ได้ มีขนาดที่ไม่คงที่และมีขนาดใหญ่ปนกับขนาดเล็ก จึงจำเป็นต้องมีการตั้งปฏิกิริยาให้ microcrystalline cellulose สามารถกระจายตัวและเกิดปฏิกิริยาได้ดี ซึ่งในการทดลองถัดไปได้นำ nanocellulose ที่มีขนาดในช่วง 450 – 500 nm ไปทำการสังเคราะห์วัสดุดูดซับต่อไป

ตารางที่ 3.1 %yield และขนาดของ nanocellulose ที่สังเคราะห์จาก microcrystalline cellulose

ครั้งที่	น้ำหนัก microcrystalline cellulose ตั้งต้น (g)	น้ำหนัก nanocellulose ที่สังเคราะห์ได้ (g)	%yield	ขนาด (nm)
1	0.2520	0.1535	60.91	533±48
2	0.2520	0.1452	58.04	449±54
3	0.2505	0.1729	68.61	542±52
4	1.5193	0.6715	44.20	478±60
5	2.5821	1.1173	43.27	494±63
6	4.9950	2.7691	55.44	733±251
7	5.1300	2.2280	43.43	650±242

3.2 ศึกษาผลของความเข้มข้นของ microcrystalline cellulose และ chitosan ต่อการสังเคราะห์วัสดุดูดซับ

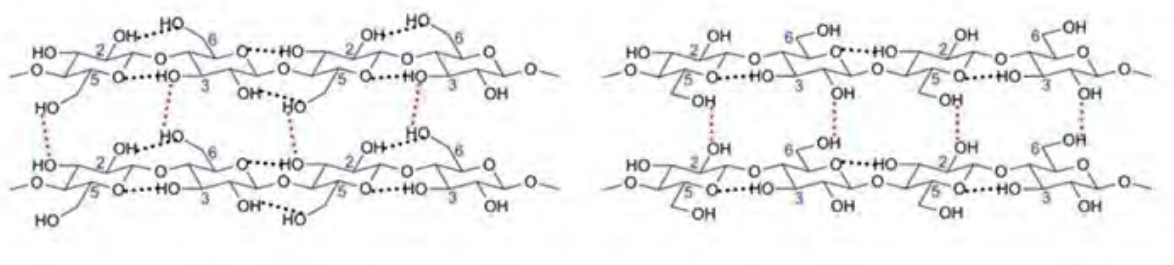
ในการทดลองนี้ได้ทำการศึกษาเพื่อหาความเข้มข้นของ microcrystalline cellulose และ chitosan ที่เหมาะสมต่อการขึ้นรูปเป็นวัสดุดูดซับ โดยคุณลักษณะของวัสดุดูดซับที่ต้องการคือ สามารถขึ้นรูปเป็นรูปทรงตามที่ต้องการได้ มีความแข็งแรง วัสดุไม่แตกเมื่อนำวัสดุแช่ลงในน้ำและสามารถคงรูปเหมือนเดิม ยอมให้น้ำเข้ามาแทรกภายในวัสดุได้ สามารถดูดซึมน้ำได้ดี ซึ่ง cellulose มีคุณสมบัติเชิงกลที่ดี มีความแข็งแรง เนื่องมาจากหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลที่อยู่ในโครงสร้างทำให้เกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างสาย cellulose และสามารถดึงให้สาย cellulose ที่อยู่ข้างเคียงมาเรียงตัวใกล้กันได้ ดังรูปที่ 3.1 ไม่ละลายน้ำและน้ำสามารถเข้าไปภายในวัสดุได้ ในขณะที่ chitosan มีคุณสมบัติในการบวมน้ำได้ดี ดังนั้นเมื่อนำ cellulose และ chitosan มาผสมกันจึงมีความเป็นไปได้ที่จะได้วัสดุที่มีทั้งคุณสมบัติเชิงกลที่ดีและดูดซึมน้ำได้ดี

จากตารางที่ 3.2 จะเห็นว่า เมื่อใช้ความเข้มข้น microcrystalline cellulose 0.5 %w/w และ chitosan 0.5 %w/w ในการเตรียมวัสดุดูดซับ ทำให้ได้วัสดุดูดซับที่สามารถขึ้นรูปได้ตามภาชนะ หดตัวเล็กน้อย มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน ไม่แยกชั้น และเมื่อนำไปแช่ในน้ำจะเกิดการบวมน้ำ แต่วัสดุแตกได้ง่าย

หลังจากนำวัสดุไปแช่ในน้ำ เนื่องจากปริมาณเนื้อสารน้อยเกินไป สาย microcrystalline cellulose และ chitosan อาจกระจายตัวอยู่ห่างกัน และอาจเกิดพันธะไฮโดรเจนที่เชื่อมกันระหว่าง microcrystalline cellulose และ chitosan น้อยจนเกินไป เมื่อมีโมเลกุลน้ำเข้ามาแทรกจึงทำให้วัสดุแตกออกจากกัน

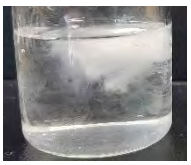
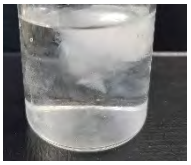
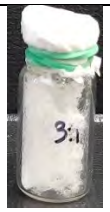
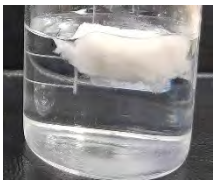
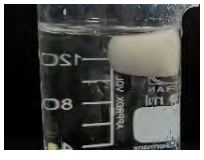
เมื่อใช้ความเข้มข้น microcrystalline cellulose 0.5 %w/w และ chitosan 1.5 %w/w พบว่า วัสดุไม่สามารถคงรูปตามภาชนะและแตกหักง่าย ไม่สามารถหยิบวัสดุได้ เนื่องจากมีปริมาณ microcrystalline cellulose น้อยเกินไป ทำให้วัสดุไม่คงรูปได้เมื่อแห้ง และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ microcrystalline cellulose เป็น 1.5 %w/w และใช้ chitosan 0.5 %w/w วัสดุสามารถขึ้นรูปได้ตามภาชนะเนื่องจากมี microcrystalline cellulose อยู่เป็นจำนวนมาก แต่มีการบวมน้ำที่น้อย เนื่องจากปริมาณ chitosan น้อย ทำให้น้ำสามารถแทรกเข้าไปภายในวัสดุได้น้อย จึงทำให้วัสดุไม่มีการบวมน้ำ

จากผลการทดลองที่ผ่านมาพบว่าจำเป็นต้องมีปริมาณ microcrystalline cellulose และ chitosan ในสัดส่วนที่เหมาะสมถึงทำให้วัสดุขึ้นรูป บวมน้ำและคงตัวในน้ำได้ จึงเลือกสัดส่วนโดยน้ำหนักของ microcrystalline cellulose ต่อ chitosan เป็น 1:1 โดยเพิ่มความเข้มข้นในการสังเคราะห์เพื่อให้ได้วัสดุที่มีความแข็งแรง จึงเพิ่มความเข้มข้นของ microcrystalline cellulose เป็น 1.5 %w/w และ 2.5 %w/w และใช้ความเข้มข้น chitosan เป็น 1.5 %w/w และ 2.5%w/w ตามลำดับ ซึ่งจากตารางที่ 3.2 จะเห็นว่าการใช้ความเข้มข้นของ microcrystalline cellulose 2.5 %w/w และ chitosan 2.5 %w/w ในการสังเคราะห์จะทำให้ได้วัสดุที่มีความแข็งแรง สามารถคงรูปได้ตามภาชนะ เมื่อนำไปแช่น้ำ วัสดุบวมน้ำและไม่แตก แต่ถ้าใช้ความข้มข้นของ chitosan ที่มากกว่า 2.5 %w/w chitosan จะไม่สารมารถละลายได้ ผู้วิจัยจึงเลือกความเข้มข้น microcrystalline cellulose 2.5 %w/w และ chitosan 2.5 %w/w ไปใช้ในการสังเคราะห์วัสดุดูดซับในขั้นต่อไป



รูป 3.1 การเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างสาย cellulose

ตารางที่ 3.2 ผลของความเข้มข้นของ microcrystalline cellulose และ chitosan ที่ใช้ในการสังเคราะห์วัสดุดูดซับต่อลักษณะทางกายภาพของวัสดุดูดซับที่ได้

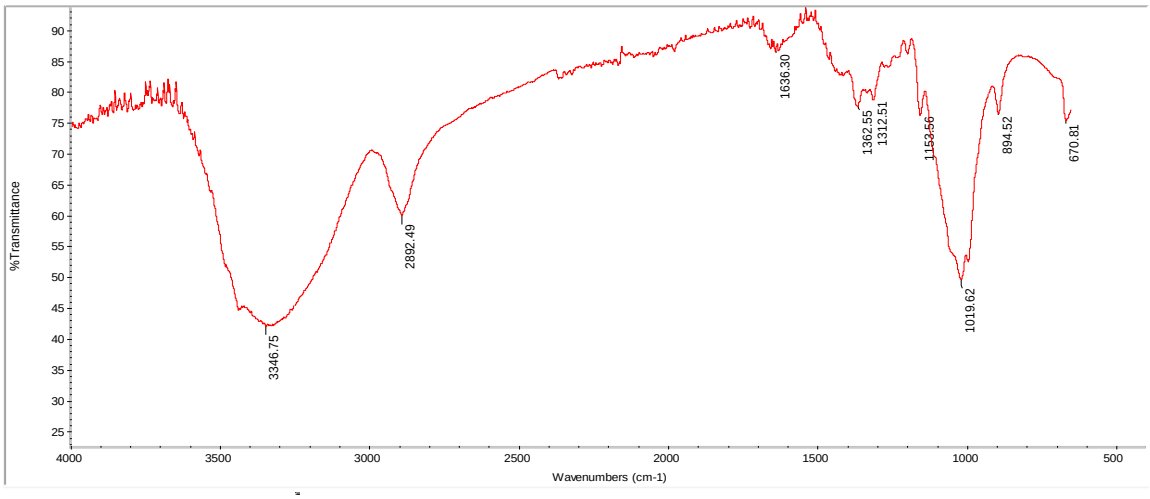
ความเข้มข้น		ลักษณะ	รูปภาพวัสดุ	
			ก่อนแช่น้ำ	หลังแช่น้ำ 15 นาที
microcrystalline cellulose (%w/w)	Chitosan (%w/w)			
0.5	0.5	เป็นเนื้อเดียวกัน ไม่แยกชั้น สามารถคงรูปตามภาชนะ หดตัวเล็กน้อย บวมน้ำ วัสดุแตกเมื่อแช่น้ำ		
0.5	1.5	เป็นเนื้อเดียวกัน ไม่แยกชั้น ไม่คงรูปตามภาชนะ บวมน้ำ วัสดุแตกเมื่อแช่น้ำ		
1.5	0.5	ไม่สามารถคงรูปตามภาชนะ หดตัวมาก		ไม่ได้ทำการทดลองเนื่องจากวัสดุไม่สามารถนำออกมาจากภาชนะได้
1.5	1.5	เป็นเนื้อเดียวกัน ไม่แยกชั้น สามารถคงรูปตามภาชนะ หดตัวเล็กน้อย บวมน้ำ วัสดุแตกเมื่อแช่น้ำ		
2.5	2.5	เป็นเนื้อเดียวกัน ไม่แยกชั้น สามารถคงรูปตามภาชนะ บวมน้ำ วัสดุไม่แตกเมื่อแช่น้ำ		

3.3 การดัดแปรพื้นผิวของ cellulose ด้วย *3-mercaptopropyltrimethoxysilane* และตรวจสอบการดัดแปรผิว cellulose ด้วยเทคนิค FTIR Spectroscopy

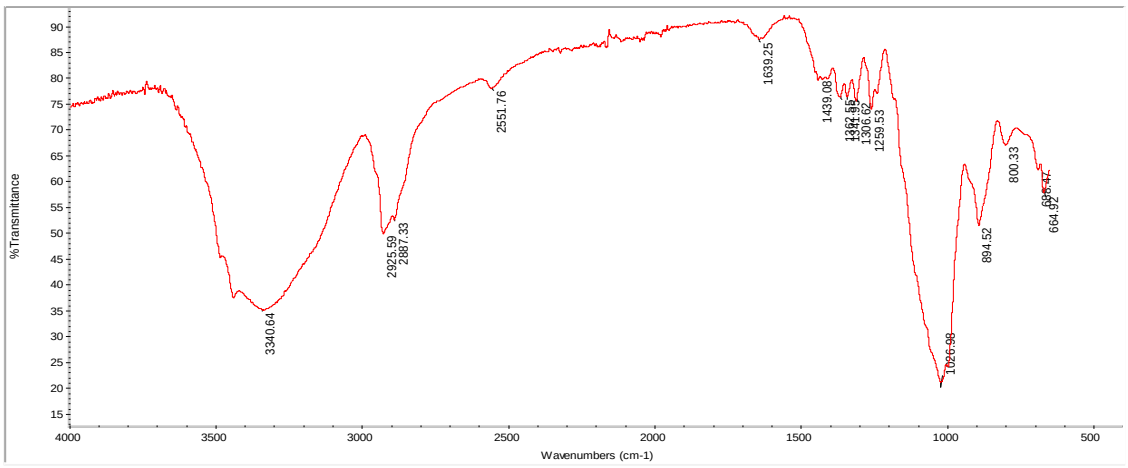
จาก FTIR spectrum ของ cellulose และ cellulose ที่ถูกการดัดแปรด้วย 3-MPTMS (รูป 3.2 a-d) มีสัญญาณที่เหมือนกัน ได้แก่ พีคที่มีลักษณะกว้าง ที่ wavenumber ที่ 3300 cm^{-1} ซึ่งเป็นสัญญาณของ O-H stretching ของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล พีคบริเวณ wavenumber ที่ 2800-2900 cm^{-1} เป็นสัญญาณของ C-H stretching และพีคบริเวณ wavenumber ที่ 1000-1200 cm^{-1} แสดงค่าสัญญาณของพันธะ C-O ของ cellulose

เมื่อเปรียบเทียบ FTIR spectrum ของ nanocellulose และ nanocellulose ที่ถูกดัดแปรด้วย 3-MPTMS (รูป 3.2 a และ b) พบว่า ที่ FTIR spectrum ของ nanocellulose ที่ถูกดัดแปรด้วย 3-MPTMS มีพีคสัญญาณเพิ่มขึ้นจากของ nanocellulose บริเวณ wavenumber ที่ 800 cm^{-1} ที่แสดงถึงพันธะ C-O-Si ของ nanocellulose cellulose ที่ถูกดัดแปรด้วย 3-MPTMS และบริเวณ wavenumber ที่บริเวณ 2551 cm^{-1} ที่แสดงถึงพันธะ S-H stretching ของ 3-MPTMS แสดงให้เห็นว่าสามารถดัดแปร nanocellulose ด้วย 3-MPTMS ได้จริง

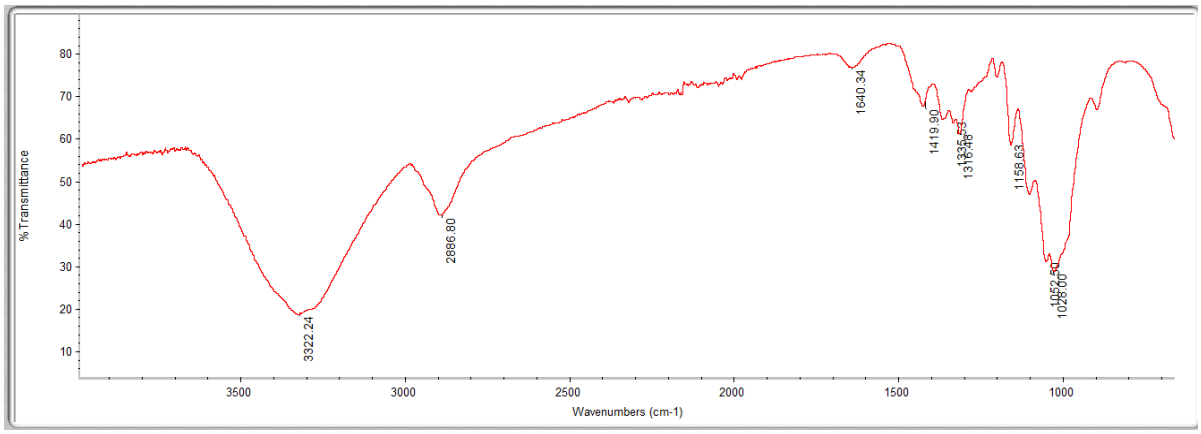
เมื่อเปรียบเทียบ FTIR spectrum ของ microcrystalline cellulose และ microcrystalline cellulose ที่ถูกดัดแปรด้วย 3-MPTMS (รูป 3.2 c และ d) จะพบว่า FTIR spectrum ของ microcrystalline cellulose ดัดแปรด้วย 3-MPTMS มีพีคสัญญาณเพิ่มเติมที่บริเวณ wavenumber 886 cm^{-1} ซึ่งเป็นค่าสัญญาณของพันธะ C-O-Si แสดงให้เห็นว่าสามารถดัดแปร microcrystalline cellulose ด้วย 3-MPTMS ได้จริง



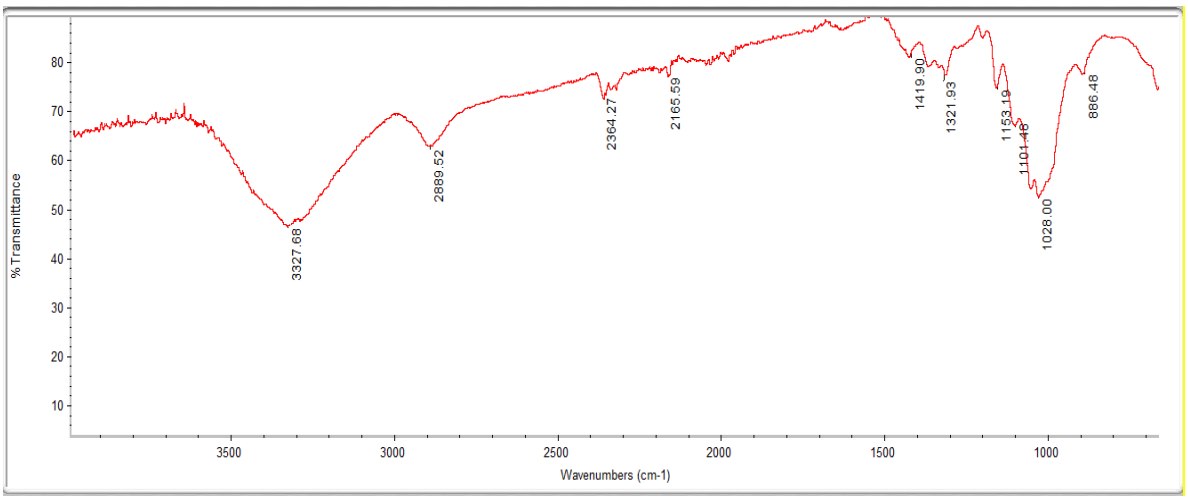
(a)



(b)



(c)



(d)

รูปที่ 3.2 FTIR spectrum ของ a) nanocellulose, b) Nanocellulose ดัดแปรด้วย 3-MPTMS, c) microcrystalline cellulose และ d) microcrystalline cellulose ดัดแปรด้วย 3-MPTMS

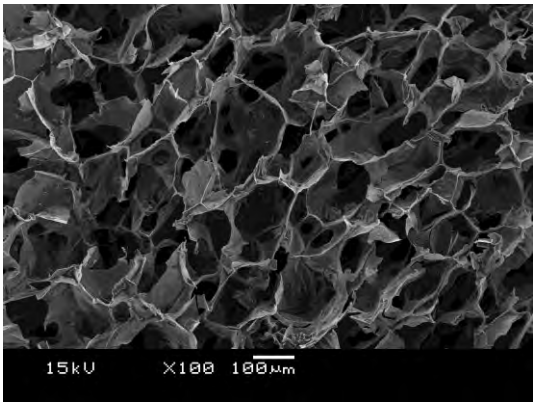
3.4 ศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพของวัสดุดูดซับ

พื้นผิวของวัสดุดูดซับ

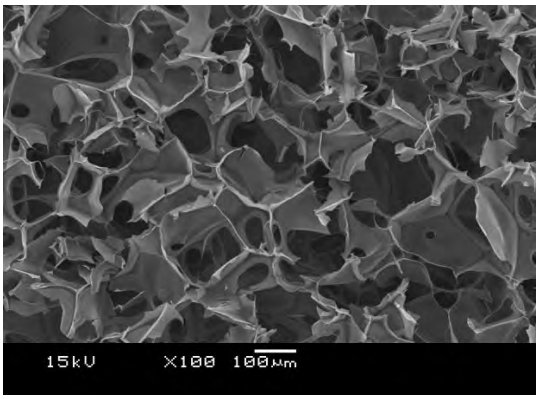
จากการศึกษาพื้นผิวของวัสดุดูดซับคอมโพสิต nanocellulose-chitosan (NCCH) และ nanocellulose (NC) ด้วย SEM ที่กำลังขยาย 100 เท่า (รูปที่ 3.3 d และ b) จะเห็นว่าพื้นผิวของคอมโพสิต NCCH ที่มี chitosan เป็นองค์ประกอบ จะขรุขระมากกว่าพื้นผิวของ NC และขนาดโพรงของ nanocellulose มีขนาดเล็กลงเนื่องจากมี chitosan เกาะเคลือบอยู่ ซึ่งสอดคล้องกับสภาพพื้นผิวของคอมโพสิต microcrystalline cellulose-chitosan (MCCH) และ microcrystalline cellulose (MC) (รูปที่ 3.3 c และ a)

เมื่อเปรียบเทียบพื้นผิวของวัสดุดูดซับคอมโพสิต NCCH และคอมโพสิต MCCH ด้วย SEM กำลังขยายที่ 100 เท่า (รูปที่ 3.3 c และ d) จะเห็นว่าที่กำลังขยายเท่ากัน พบว่าคอมโพสิตทั้งสองชนิดมีขนาดของโพรงที่แตกต่างกัน โดยคอมโพสิต NCCH มีโพรงที่เล็กกว่า MCCH เนื่องจากมี chitosan ไปเกาะบนผิวของ NCCH ได้มากกว่า MCCH

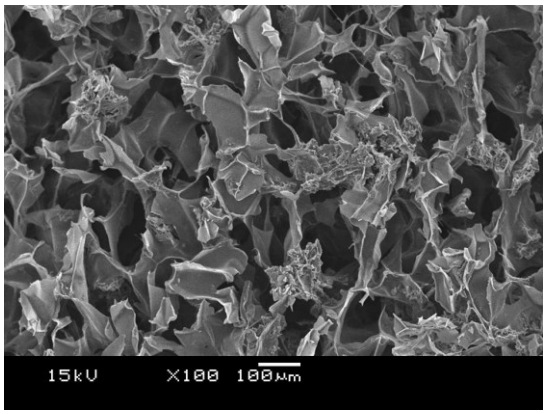
เปรียบเทียบพื้นผิวของผง nanocellulose และ modified nanocellulose ด้วย SEM กำลังขยาย 2000 (รูปที่ 3.3 e และ f) จะเห็นว่า nanocellulose มีพื้นผิวที่เรียบ แต่เมื่อนำไปดัดแปรด้วย 3-MPTMS ทำให้พื้นผิวขรุขระขึ้นอย่างชัดเจน แสดงว่าอาจมี 3-MPTMS มาเกาะบนผิวของ NC หลังทำการดัดแปรผิว



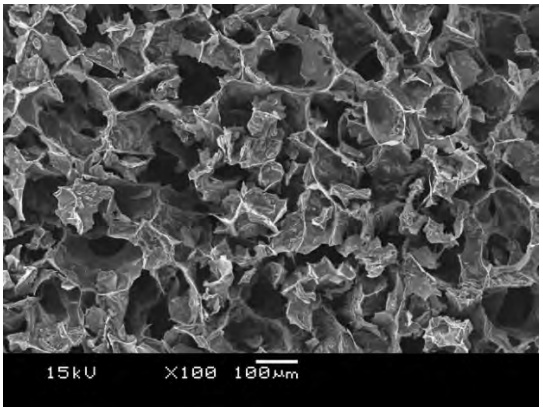
a



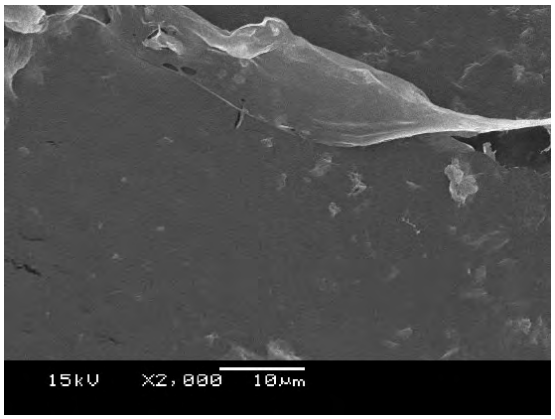
b



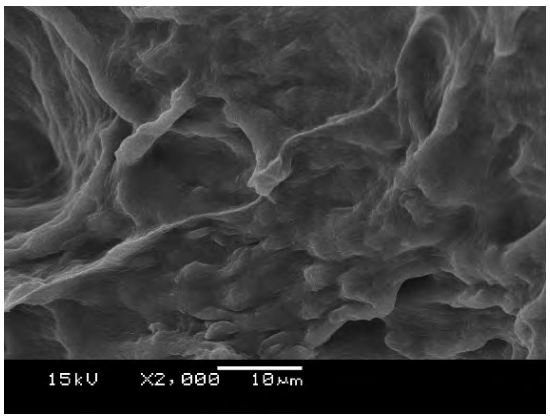
c



d



e



f

รูปที่ 3.3 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงพื้นผิวของวัสดุดูดซับชนิด a) microcrystalline cellulose กำลังขยาย 100, b) nanocellulose กำลังขยาย 100, c) microcrystalline cellulose-chitosan กำลังขยาย 100, d) nanocellulose-chitosan กำลังขยาย 100, e) nanocellulose กำลังขยาย 2000 และ f) nanocellulose ดัดแปรด้วย 3-MPTMS กำลังขยาย 2000

ความสามารถในการดูดซึมน้ำของวัสดุดูดซับ (*water uptake)*

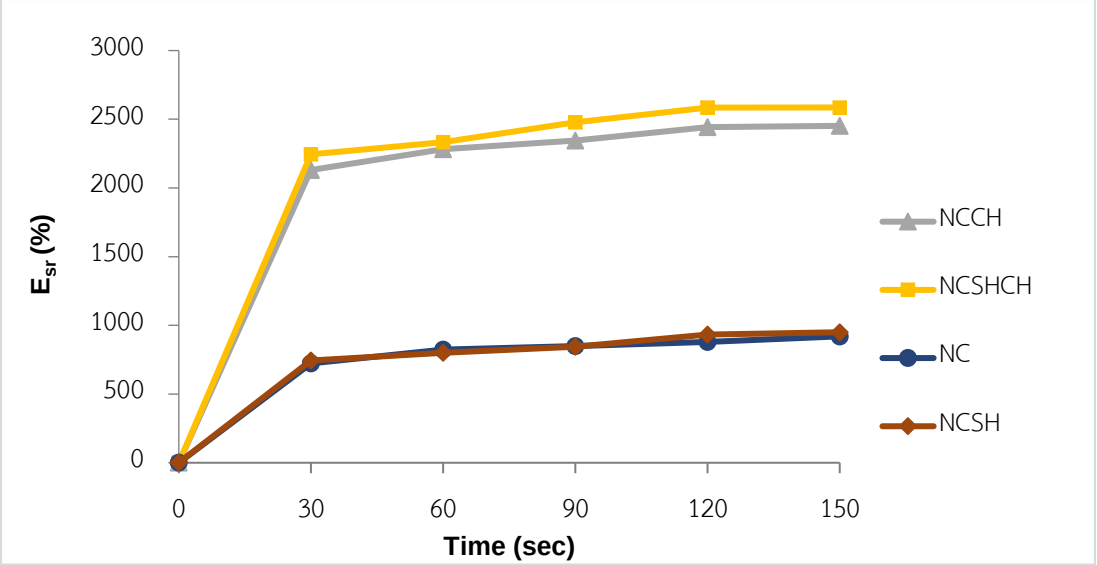
จากการศึกษาการดูดซึมน้ำของวัสดุดูดซับ จากรูปที่ 3.4 และ รูปที่ 3.5 จะเห็นว่า ค่าการดูดซึมน้ำของวัสดุดูดซับเรียงตามมากไปน้อยได้ดังนี้ วัสดุ NCSHCH > NCCH > MCSHCH > MCCH > NCSH > NC > MCSH > MC

พิจารณาวัสดุคอมโพสิตที่มี chitosan เป็นส่วนผสม *ได้แก่* NCCH, MCCH, NCSHCH และ MCSHCH *จะมีความสามารถในการ*ดูดซึมน้ำได้สูงกว่าวัสดุที่ไม่มี chitosan อย่างเห็นได้ชัดเจน เนื่องจาก chitosan มีคุณสมบัติ hydrophilic โมเลกุลของน้ำสามารถแทรกตัวเข้าไปในเนื้อวัสดุได้ดี ทำให้วัสดุที่มี chitosan เป็นองค์ประกอบเกิดการบวมน้ำได้มาก

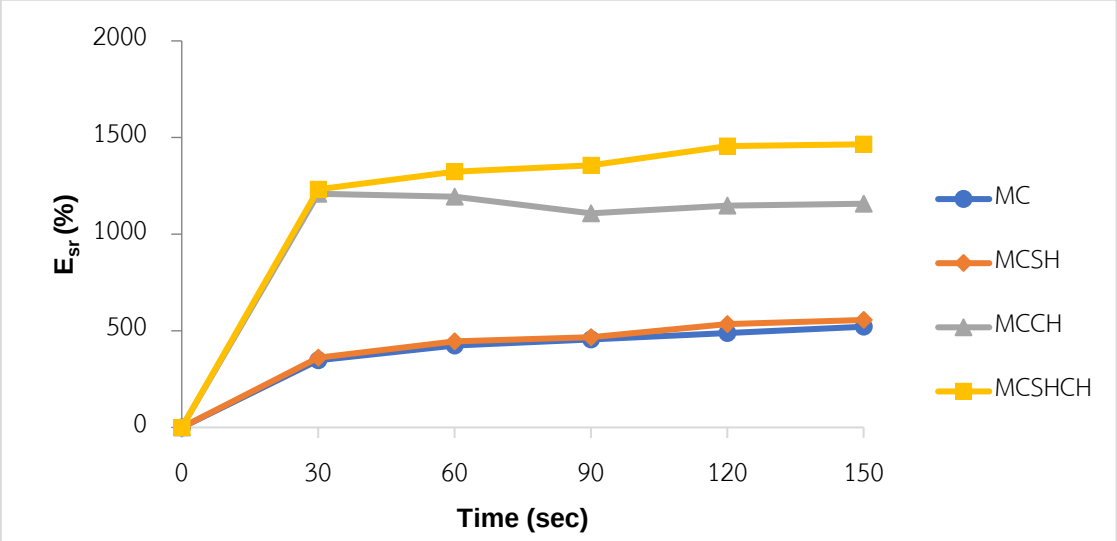
พิจารณาวัสดุดูดซับชนิดที่มี nanocellulose กับ microcrystalline cellulose เป็นส่วนประกอบ จะพบว่าวัสดุที่มี nanocellulose เป็นส่วนประกอบ จะมีการดูดซับน้ำมากกว่าวัสดุที่มี microcrystalline cellulose เป็นองค์ประกอบอย่างชัดเจน เนื่องมาจาก nanocellulose มีขนาดเล็กกว่า จึงมีพื้นที่ผิวมากกว่า ทำให้มีหมู่ไฮดรอกซิลมากกว่า ทำให้โมเลกุลของน้ำสามารถเข้าไปแทรกอยู่ระหว่างโมเลกุลหมู่ไฮดรอกซิล ส่งผลให้วัสดุดูดซับชนิดที่มี nanocellulose มีความสามารถในการดูดซับน้ำมากกว่าวัสดุที่มี microcrystalline cellulose เป็นองค์ประกอบ นอกจากนี้เมื่อนำไปสร้างเป็นคอมโพสิตกับ chitosan จะพบว่า NCCH และ NCSHCH มีความสามารถในการดูดซึมน้ำได้มากขึ้นอย่างชัดเจนเมื่อเทียบกับ MCCH และ MCSHCH แสดงให้เห็นว่าในคอมโพสิตของ nanocellulose มี chitosan เป็นองค์ประกอบอยู่ในปริมาณที่มากกว่า

เมื่อพิจารณาการดัดแปรผิววัสดุดูดซับด้วย 3-MPTMS โดยเปรียบเทียบการดูดซึมน้ำของวัสดุดูดซับชนิด NC กับ NCSH และวัสดุดูดซับชนิด MC กับ MCSH จะพบว่าค่าการดูดซึมน้ำของ cellulose ที่ถูกดัดแปรด้วย 3-MPTMS มีค่าไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ อาจเป็นเหตุจากโครงสร้างของ 3-MPTMS เมื่อนำมาดัดแปรผิว cellulose จะทำให้มีหมู่ silanol (Si-OH) เกิดขึ้นได้บ้างหลังปฏิกิริยาดัดแปรผิว cellulose ซึ่งหมู่ silanol มีความเป็น hydrophilic จึงทำให้ NCSH และ MCSH สามารถดูดซึมน้ำได้สูงขึ้น

ค่าการดูดซึมน้ำของวัสดุ มีความสำคัญต่อการดูดซับอาร์เซนิก เนื่องจากผู้วิจัยสนใจดูดซับอาร์เซนิกในแหล่งน้ำ วัสดุชนิดที่โมเลกุลของน้ำสามารถแทรกตัวเข้าไปในเนื้อวัสดุได้ดี ทำให้อาร์เซนิกสามารถแพร่เข้าไปด้านในของวัสดุดูดซับและเพิ่มโอกาสในการดูดซับได้มากขึ้น



รูปที่ 3.4 กราฟแสดงการดูดซึมน้ำของวัสดุดูดซับที่มี nanocellulose เป็นองค์ประกอบ



รูปที่ 3.5 กราฟแสดงการดูดซึมน้ำของวัสดุดูดซับที่มี microcrystalline cellulose เป็นองค์ประกอบ

3.5 ตรวจสอบประสิทธิภาพการดูดซับ As(III) และ As(V) ด้วยวัสดุดูดซับที่สังเคราะห์ได้

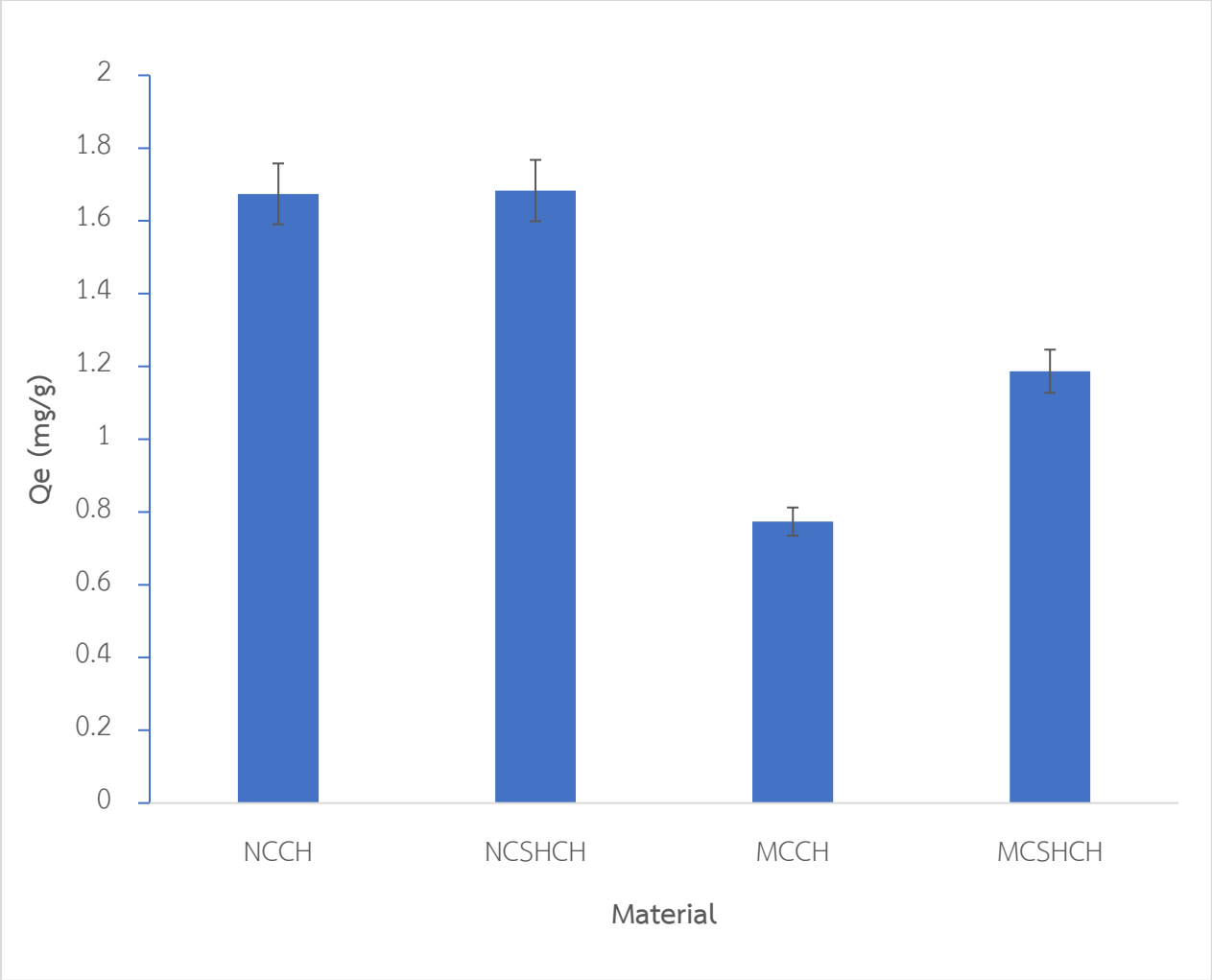
ทำการศึกษาการดูดซับ As(III) และ As(V) ด้วยวัสดุดูดซับชนิดต่างๆ ที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้สารละลาย As(III) เข้มข้น 20 mg/L ที่มีค่า pH เท่ากับ 5 และสารละลาย As(V) เข้มข้น 20 mg/L ที่มีค่า pH เท่ากับ 4 ในการทดลอง โดยผลการทดลองแสดงดัง รูปที่ 3.6 และรูปที่ 3.7 ตามลำดับ จะเห็นว่าวัสดุที่มี chitosan เป็นส่วนประกอบได้แก่ NCCH, MCCH, NCSHCH, MCSHCH สามารถดูดซับ As(III) และ As(V) ได้ เนื่องจากไคโตซานมีหมู่ฟังก์ชันเอมีนซึ่งจะถูกโปรโตเนตทำให้เกิดประจุบวกเมื่ออยู่ในสภาวะกรด ซึ่งสามารถเกิดแรงระหว่างประจุกับ As(V) ที่มีประจุลบได้ดี ($H_2AsO_4^-$) ในขณะที่จะดูดซับ As(III) ซึ่งอยู่ในรูปที่ไม่แสดงประจุ (H_3AsO_3) ได้น้อยกว่า และจากงานวิจัยของ Da Sacco และคณะ[19] พบว่าหมู่เอมีนบนผิว chitosan จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับ As(III) ผ่านการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน เมื่อเปรียบเทียบ MCCH กับ NCCH จะเห็นว่า NCCH สามารถดูดซับ As(III) และ As(V) ได้มากกว่า เนื่องจากวัสดุชนิด NCCH มีค่าการดูดซึมน้ำที่มากกว่า

วัสดุที่ไม่มีไคโตซานเป็นส่วนประกอบได้แก่ NC, MC, NCSH, MCSH มีการดูดซับ As(III) และ As(V) ได้น้อยมาก อันเนื่องจากวัสดุทั้ง 4 ชนิดนี้มีค่าการดูดซึมน้ำที่น้อย ส่งผลให้มีโอกาสที่จะดูดซับอาร์เซนิกได้น้อยเช่นกัน

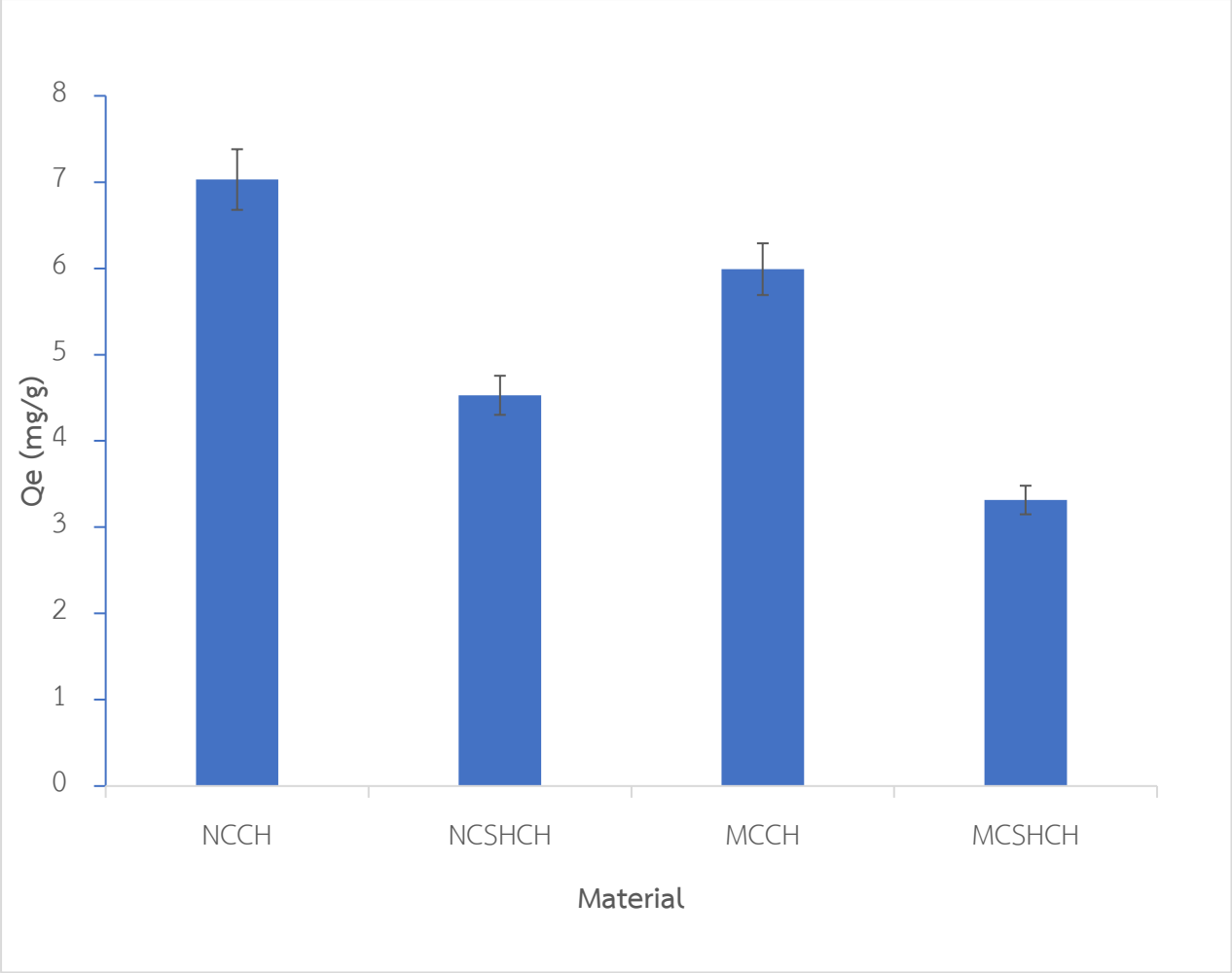
เมื่อเปรียบเทียบ NCCH กับ NCSHCH ในการดูดซับ As(III) จะเห็นว่า ค่าความสามารถในการดูดซับไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ (พิจารณาด้วยการใช้ Pair T-test) ซึ่งอาจเกิดจากการที่ chitosan เข้าไปบรรจุในโพรงของ NC ได้เป็นจำนวนมากจนกลายเป็นหมู่ฟังก์ชันหลักบนผิวของวัสดุดูดซับเมื่อเทียบกับหมู่ฟังก์ชันไทออล (-SH) ในขณะที่ MCSHCH สามารถดูดซับ As(III) ได้มากกว่า MCCH เล็กน้อย เนื่องจากมี chitosan ในปริมาณที่น้อยกว่า โดยการมีหมู่ฟังก์ชันไทออลจะสามารถช่วยเพิ่มการดูดซับ As(III) ผ่านการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน สอดคล้องกับงานวิจัยของ Jumin Hao[20] ในปี 2009 ที่ได้ศึกษาการเติมหมู่ฟังก์ชันบน alumina เพื่อใช้เป็นตัวดูดซับอาร์เซนิกในแหล่งน้ำ พบว่าหมู่ฟังก์ชันไทออล สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับอาร์เซนิกได้ เนื่องจาก As(III) มีคุณสมบัติเป็น Soft-acid ซึ่งเป็นโมเลกุลหรือไอออนที่มีความสามารถในการรับคู่อิเล็กตรอน ถูกทำให้เกิดขั้วได้ง่าย ในขณะที่หมู่ฟังก์ชันไทออล มีคุณสมบัติเป็น Soft-base มีความสามารถในการให้คู่อิเล็กตรอน จากคุณสมบัติดังกล่าว ทำให้วัสดุที่มีการดัดแปรด้วยหมู่ฟังก์ชันไทออลสามารถดูดซับ As(III) ผ่านการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีความเสถียร

ในกรณีของการดูดซับ As(V) จะเห็นว่าการดัดแปรหมู่ฟังก์ชันทำให้วัสดุ NCSHCH, MCSHCH มีความสามารถในการดูดซับ As(V) ได้น้อยลงเมื่อเทียบกับ NCCH กับ MCCH ในกรณีนี้อาจเกิดจากหลังการดัดแปรผิวด้วย 3-MPTMS อาจมีหมู่ silanol (-Si-OH) เพิ่มมากขึ้นบนผิว ซึ่งหมู่นี้สามารถแตกตัวและแสดงความ

เป็นประจุลบ ซึ่งจะผลักกับ As(V) ที่อยู่ในรูป $H_2AsO_4^-$ ที่มีประจุลบเช่นกัน จึงส่งผลให้เกิดการดูดซับ As(V) ได้น้อยลง



รูปที่ 3.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของปริมาณการดูดซับ As(III) ด้วยวัสดุดูดซับชนิดต่าง ๆ



รูปที่ 3.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของปริมาณการดูดซับ As (V) ด้วยวัสดุดูดซับชนิดต่าง ๆ

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้นำเสนอการสังเคราะห์ nanocellulose จาก microcrystalline cellulose ได้ nanocellulose มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว ขนาดอยู่ในช่วง 450-500 nm และได้ %yield อยู่ในช่วง 40-70% นอกจากนี้ยังทำการดัดแปรพื้นผิว cellulose ทั้งสองชนิดด้วย 3-mercaptopropyltrimethoxysilane และตรวจสอบการดัดแปรผิว cellulose ด้วยเทคนิค FTIR Spectroscopy ก่อนนำไปสังเคราะห์วัสดุดูดซับ 4 ชนิด ได้แก่ microcrystalline cellulose (MC), nanocellulose (NC), modified microcellulose (MCSH) และmodified nanocellulose (NCSH) และทำการสังเคราะห์คอมโพสิตระหว่าง cellulose และ chitosan โดยใช้ความเข้มข้นของ cellulose และ chitosan เท่ากับ 2.5 %w/w ได้วัสดุมีความแข็งแรง เมื่อนำไปแช่น้ำ วัสดุบวมน้ำได้ดีและคงตัว ทำการสังเคราะห์วัสดุดูดซับคอมโพสิตระหว่าง cellulose และ chitosan ทั้งหมด 4 ชนิด ได้แก่ คอมโพสิต microcrystalline cellulose-chitosan (MCCH), คอมโพสิต nanocellulose-chitosan (NCCH), คอมโพสิต modified microcrystalline cellulose-chitosan (MCSHCH) และ คอมโพสิต modified nanocellulose-chitosan (NCSHCH)

เมื่อทำการตรวจสอบคุณสมบัติทางกายภาพของวัสดุดูดซับ ได้แก่ ลักษณะพื้นผิวของวัสดุดูดซับด้วย SEM พบว่าพื้นผิวของวัสดุดูดซับมีลักษณะเป็นโพรง โดยพื้นผิวที่มี chitosan เป็นส่วนประกอบจะมีความขรุขระและขนาดโพรงเล็กกว่าวัสดุที่ไม่มี chitosan และความสามารถในการดูดซึมน้ำของวัสดุดูดซับทั้ง 8 ชนิด เรียงจากมากไปน้อยได้ดังนี้ วัสดุ NCSHCH > NCCH > MCSHCH > MCCH > NCSH > NC > MCSH โดยค่าเปอร์เซ็นการดูดซับน้ำ (E_{sr}) อยู่ในช่วง 500-2500 %

ทำการตรวจสอบประสิทธิภาพการดูดซับ As(III) ที่ pH เท่ากับ 5 และ As(V) ที่ pH เท่ากับ 4 ด้วยวัสดุดูดซับที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 8 ชนิด พบว่า วัสดุที่มี chitosan เป็นส่วนประกอบได้แก่ NCCH, MCCH, NCSHCH และ MCSHCH สามารถดูดซับ As(III) และ As(V) ได้ โดยค่าการดูดซับ As(III) เรียงจากมากไปน้อยได้ดังนี้ NCSHCH > NCCH > MCSHCH > MCCH โดยมีค่าการดูดซับอยู่ในช่วง 0.8-1.6 mg/g และความสามารถในการดูดซับ As(V) เรียงจากมากไปน้อยได้ดังนี้ NCCH > MCCH > MCSHCH > NCSHCH โดยมีค่าการดูดซับอยู่ในช่วง 4-7 mg/g

[1] Smedley, P. L., Nicolli, Macdonald, D. M. J., Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, *Argentina. Applied Geochemistry* **2002,** 17(3), 259-284.

[2] Sharma, V. K.; Sohn, M., Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environment International* **2009**, *35* (4), 743-759.

[3] Ungureanu, G.; Santos, S.; Boaventura, R.; Botelho, C., Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption. *Journal of Environmental Management* **2015,** *151*, 326-342.

[4] Zhang, Z.; Sèbe, G.; Rentsch, D.; Zimmermann, T.; Tingaut, P., Ultralightweight and Flexible Silylated Nanocellulose Sponges for the Selective Removal of Oil from Water. *Chemistry of Materials* **2014**, *26* (8), 2659-2668.

[5] Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials. *Pure and Applied Chemistry**, 2007**, 79, 1801–1829.*

[6] Z. Jian, H. You-Lo, Conductive Polymer Protonated Nanocellulose Aerogels for Tunable and Linearly Responsive Strain Sensors, *ACS Applied. Materials and Interfaces*, **2018**, 10, 27902−27910

[7] Mishra, R. K.; Sabu, A.; Tiwari, S. K., Materials chemistry and the futurist eco-friendly applications of nanocellulose: Status and prospect. *Journal of Saudi Chemical Society* **2018,** 22(8), 949-978.

[8] R. Kanwal, H. Naranmandura, Arsenic metabolism and thioarsenicalsw, Metallomics , **2012,** 4, 881–892.

[9] Y. Sun, G. Liu, Y. Cai, Thiolated arsenicals in arsenic metabolism: Occurrence, formation, and biological implications. *Journal of Environmental Sciences* **2016**, 49, 59-73.

[10] Sampath, T. M., Ching, Y. C., Preparation and characterization of nanocellulose reinforced semi-interpenetrating polymer network of chitosan hydrogel. *Cellulose***, 2017**, 24 (5), 2215-2228.

[11] Salas, C.; Nypelö, T.; Rodriguez-Abreu, C.; Carrillo, C.; Rojas, O. J., Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2014**, *19* (5), 383-396.

[12] Akter, K.; Owens, G.; Davey, D.; Naidu, R., Arsenic Speciation and Toxicity in Biological Systems. *Reviews of environmental contamination and toxicology* **2005,** *184*, 97-149.

[13] Rong, L.; Zhu, Z.; Wang, B.; Mao, Z.; Xu, H.; Zhang, L.; Zhong, Y.; Sui, X., *Facile fabrication of thiol- modified cellulose sponges for adsorption of Hg2+ from aqueous solutions. Cellulose* **2018,** *25*.

[14] Pinkert, A.; Marsh, K.; Pang, S.; Staiger, M., Ionic Liquids and Their Interaction with Cellulose. *Chemical reviews* **2009,** *109*, 6712-28.

[15] Rinaudo, M., Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science* **2006,** *31* (7), 603-632.

[16] Muanprasat, C.; Chatsudthipong, V., Chitosan oligosaccharide: Biological activities and potential therapeutic applications. *Pharmacology & Therapeutics* **2017,** *170*, 80-97.

[17] Geng, C.-z.; Hu, X.; Yang, G.-h.; Zhang, Q.; Chen, F.; Fu, Q., Mechanically reinforced chitosan/ cellulose nanocrystals composites with good transparency and biocompatibility. *Chinese Journal of Polymer Science* **2015,** *33* (1), 61-69

[18] Kumar, A. S. K.; Jiang, S.-J., Chitosan-functionalized graphene oxide: A novel adsorbent an efficient adsorption of arsenic from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2016,** *4* (2), 1698-1713.

[19] Hao, J.; Han, M.-J.; Wang, C.; Meng, X., Enhanced removal of arsenite from water by a mesoporous hybrid material – Thiol-functionalized silica coated activated alumina. *Microporous and Mesoporous Materials* **2009,** *124* (1), 1-7.

[19] Da Sacco, L.; Masotti, A., Chitin and Chitosan as Multipurpose Natural Polymers for Groundwater Arsenic Removal and As_2O_3 Delivery in Tumor Therapy. *Marine drugs* **2010,** *8*, 1518-25.

[20] Hao, J.; Han, M.-J.; Wang, C.; Meng, X., Enhanced removal of arsenite from water by a mesoporous hybrid material – Thiol-functionalized silica coated activated alumina. *Microporous and Mesoporous Materials* **2009,** *124* (1), 1-7.

ประวัติผู้วิจัย

นางสาวนัยน์ปพร สูติพันธ์วิหาร เกิดเมื่อวันที่ 26 เดือน กรกฎาคม พ.ศ. 2540 สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนปลายที่โรงเรียนบดินทรเดชา (สิงห์ สิงหเสนี) จังหวัด กรุงเทพมหานคร เมื่อปีการศึกษา 2558 และได้รับการเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2559 ที่อยู่สามารถติดต่อได้ 79/364 ลุมพินีคอนโดทาวน์ราม อินทรา-นวมินทร์ อาคารบี แขวงรามอินทรา เขตคันนายาว กรุงเทพมหานคร 10230 อีเมล์ smile_8e88@hotmail.com