

โฟโตแคตตาไลติกไมโครแคปซูลที่นำกลับมาใช้ใหม่ได้สำหรับการบำบัดสี  
ย้อมในน้ำเสีย

REUSABLE PHOTOCATALYTIC MICROCAPSULE FOR DYE  
TREATMENT IN WASTEWATER

ณฤดี ศรีสว่าง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีประยุกต์  
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี  
ปีการศึกษา 2563  
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

โฟโตแคตตาไลติกไมโครแคปซูลที่นำกลับมาใช้ใหม่ได้สำหรับการบำบัดสี  
ย้อมในน้ำเสีย

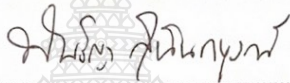
ณฤดี ศรีสว่าง


วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีประยุกต์  
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี  
ปีการศึกษา 2563  
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี


หัวข้อวิทยานิพนธ์ โฟโตแคตตาไลติกไมโครแคปซูลที่นำกลับมาใช้ใหม่ได้สำหรับการบำบัดเสีย  
ในน้ำเสีย  
Reusable Photocatalytic Microcapsule for Dye Treatment in  
Wastewater

ชื่อ - สกุล นางสาวณฤดี ศรีสว่าง  
สาขาวิชา เคมีประยุกต์  
อาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์, Ph.D.  
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม อาจารย์ปิยาลักษณ์ เงินชุกกลิ่น, Ph.D.  
ปีการศึกษา 2563

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

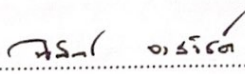
  
..... ประธานกรรมการ  
(รองศาสตราจารย์พันธุ์ญา สุนันทบูรณ์, Ph.D.)

  
..... กรรมการ  
(อาจารย์กนกอร เวชกรณ์, ป.ร.ด.)

  
..... กรรมการ  
(อาจารย์ปิยาลักษณ์ เงินชุกกลิ่น, Ph.D.)

  
..... กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์, Ph.D.)

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อนุมัติวิทยานิพนธ์  
ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

  
..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์นันทิพย์ จงสวัสดิ์, ป.ร.ด.)

วันที่ 23 เดือน มิถุนายน พ.ศ. 2563

หัวข้อวิทยานิพนธ์	โฟโตแคตตาไลติกไมโครแคปซูลที่นำกลับมาใช้ใหม่ได้สำหรับการบำบัดสี ย้อมในน้ำเสีย
ชื่อ - สกุล	นางสาวณฤดี ศรีสว่าง
สาขาวิชา	เคมีประยุกต์
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์, Ph.D.
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	อาจารย์ปิยาลักษณ์ เงินชุกกลิ่น, Ph.D.
ปีการศึกษา	2563

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-อะคริลิก แอซิด-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลกักเก็บอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยกลไกอนุพลอิสระแบบโยกย้ายไอโอดีนสำหรับการบำบัดสีย้อมในน้ำเสีย

การทดลองแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกเป็นการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ โดยการใช้อุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทที่ปรับสภาพพื้นผิวด้วยเอ็มพีเอสจะมีเปอร์เซ็นต์การบรรจุและเปอร์เซ็นต์การกักเก็บที่สูงกว่าการใช้อุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทที่ไม่ปรับสภาพพื้นผิว ในขั้นตอนที่สองเป็นการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูล ซึ่งสภาวะที่เหมาะสม คือ การใช้อุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทปรับสภาพพื้นผิวด้วยเอ็มพีเอสที่อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่ออนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทต่ออนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ 65 : 30 : 5 และอัตราส่วนเมทิลเมทาคริเลตต่อเมทิลอะคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีน 55 : 25 : 20 ซึ่งจะมีเปอร์เซ็นต์การบรรจุและเปอร์เซ็นต์การกักเก็บสูงสุด ก่อนทำการบำบัดด้วยสีย้อมจะทำการไฮโดรไลซ์พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน) เป็นพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-อะคริลิก แอซิด-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูล ที่มีสมบัติตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงพีเอช ในขั้นตอนสุดท้าย ได้นำไมโครแคปซูลที่สภาวะที่เหมาะสมมาใช้ในการบำบัดเมทิลินบลูซึ่งเป็นตัวแทนของสีย้อมพบว่า พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-อะคริลิก แอซิด-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูล มีประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมสูงกว่าพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน)ไมโครแคปซูลที่สภาวะเบส ถึงแม้ว่าจะต่ำกว่าการใช้อุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทโดยตรง เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมของไมโครแคปซูล จึงทำการเพิ่มความเข้มข้นของไมโครแคปซูลโดยการเติมสารลดแรงตึงผิวและการสกัดส่วนของพอลิเมทิลเมทาคริเลตจากเปลือกของไมโครแคปซูล โดยในกรณีนี้ที่เติมสเปน 80 ที่ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีประสิทธิภาพในการบำบัดเมทิลินบลูสูงสุดและเท่ากับการใช้อุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทโดยตรง ส่วนในกรณีของการสกัดด้วยตัวทำละลายพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่สกัดด้วยอะซิโตน 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 3 ชั่วโมง มีประสิทธิภาพในการบำบัดเมทิลินบลูสูงสุดและเทียบเท่ากับการใช้อุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทโดยตรง เนื่องจากไมโครแคปซูลมีการกักเก็บอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ไว้ภายใน จึงสามารถนำไมโครแคปซูลที่ใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่ได้อย่าง

น้อย 5 ครั้ง ถึงแม้ว่าประสิทธิภาพในการบำบัดเมทิลีนบลูจะค่อย ๆ ลดลงตามจำนวนครั้งในการบำบัด แต่ยังคงมีประสิทธิภาพในการบำบัดเมทิลีนบลูมากกว่า 50 เปอร์เซ็นต์

ดังนั้น จึงประสบความสำเร็จในการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-อะคริลิก แอซิด-ไดไวนิล เบนซีน) ไมโครแคปซูลกักเก็บอนุภาคนาโนบิส്മัทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ โดยกลไก อนุมูลอิสระแบบโยกย้ายไอโอดีน โดยไมโครแคปซูลนั้นมีประสิทธิภาพสูงสำหรับการบำบัดเมทิลีนบลูใน น้ำเสียสังเคราะห์ที่ได้เทียบเท่ากับอนุภาคนาโนบิส്മัทวานาเดทโดยตรง และยังสามารถนำไมโครแคปซูล กลับมาใช้ซ้ำได้

**คำสำคัญ:** อนุภาคนาโนบิส്മัทวานาเดท กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยกลไกอนุมูลอิสระ แบบโยกย้ายไอโอดีน พอลิเมอร์ไมโครแคปซูล บำบัดสีย้อม



<b>Thesis Title</b>	Reusable Photocatalytic Microcapsules for Dye Treatment in Wastewater
<b>Name – Surname</b>	Miss Narudee Srisawang
<b>Program</b>	Applied Chemistry
<b>Thesis Advisor</b>	Assistant Professor Preeyaporn Chaiyasat, Ph.D.
<b>Thesis Co-advisor</b>	Ms. Piyalak Ngernchuklin, Ph.D.
<b>Academic Year</b>	2020

## ABSTRACT

The purpose of this research was to prepare poly(methyl methacrylate-acrylic acid-divinylbenzene) (P(MMA-AA-DVB)) microcapsules encapsulating both bismuth vanadate ( $\text{BiVO}_4$ ) and magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles by microsuspension iodine transfer polymerization (*ms* ITP) for dye treatment in wastewater.

The experiment was divided into 3 parts. In the first part,  $\text{BiVO}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles were produced by using  $\text{BiVO}_4$  nanoparticles (*m*- $\text{BiVO}_4$ ) modified by 3-(Trimethoxy-silyl) propyl methacrylate (MPS) that increased %loading ( $\%L_E$ ) and %encapsulation ( $\%EE$ ), which were higher than those of pristine  $\text{BiVO}_4$  nanoparticles. The second part was the preparation of P(MMA-methyl acrylate(MA)-DVB) microcapsules the optimum condition of which was prepared by using *m*- $\text{BiVO}_4$  nanoparticles with the ratios of monomer : *m*- $\text{BiVO}_4$  :  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  at 65 : 30 : 5, and MMA : MA : DVB at 55 : 25 : 20, giving the highest  $\%L_E$  and  $\%EE$ . Before the dye treatment, the obtained P(MMA-MA-DVB) was hydrolyzed to be pH-responsive P(MMA-AA-DVB) microcapsules. In the final part, the optimum microcapsules were used for the treatment of methylene blue (MB) as a dye model. It was found that P(MMA-AA-DVB)/*m*- $\text{BiVO}_4$ / $\text{Fe}_3\text{O}_4$  microcapsules had a higher dye treatment efficiency than that of P(MMA-MA-DVB) microcapsules in alkaline conditions. However, the dye treatment efficiency was still lower than that of pristine  $\text{BiVO}_4$  nanoparticles. To increase the treatment efficiency, the porosity of microcapsules was increased by adding various surfactants and extraction of the PMMA segment in the microcapsule shells. P(MMA-AA-DVB) microcapsules added with 20wt% Span80 showed the highest MB removal efficiency, which was equal to that of pristine  $\text{BiVO}_4$  nanoparticles. In the case of solvent extraction, polymer microcapsules extracted with 0.5wt% acetone for 3 hours showed the highest MB removal efficiency, which was equal to that of pristine  $\text{BiVO}_4$  nanoparticles. This was because the prepared microcapsules incorporated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

nanoparticles; as a result, the microcapsules were reused for at least 5 treatment times. Although the MB removal efficacy was gradually reduced by the number of treatment times, the treatment efficiency was still higher than 50%.

As a consequence, P(MMA-AA-DVB) microcapsules encapsulating both  $\text{BiVO}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles by microsuspension iodine transfer polymerization (ms ITP) were successfully prepared. The microcapsules showed a high performance for the MB treatment in synthetic wastewater, which was equal to that of pristine  $\text{BiVO}_4$  nanoparticles with reusability.

**Keywords:** bismuth vanadate, microsuspension iodine transfer polymerization, polymer microcapsule, dye treatment



## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้อย่างสมบูรณ์ ด้วยความเมตตากรุณาอย่างสูงจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ดร. ปรียาภรณ์ ไชยस्थ्य์ ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ดร.ปิยาลักษณ์ เงินชุกกลิ่น ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม รองศาสตราจารย์ดร. พันธุ์ญา สุรินทร์บุรณ์ ประธานคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และ ดร. กนกอร เวชกรณ์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษาและคำแนะนำในการทำวิจัย ตลอดจนให้ความช่วยเหลือและแนะนำข้อบกพร่องต่าง ๆ เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ ซึ่งทางผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปรียาภรณ์ ไชยस्थ्य์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อมร ไชยस्थ्य์ และ ดร.ปิยาลักษณ์ เงินชุกกลิ่น ที่ได้ให้คำแนะนำข้อคิดเห็นต่างๆ ที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์ตลอดระยะเวลาในการศึกษา โครงการสร้างภาคีในการผลิตบัณฑิตระดับปริญญาโท-เอก ระหว่างสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.) กับสถาบันการศึกษาที่สนับสนุน มอบทุนการศึกษา และขอขอบพระคุณห้องปฏิบัติการพอลิเมอร์คอลลอยด์ ภาควิชาเคมี และคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรีที่ให้ความอนุเคราะห์ช่วยเหลือเรื่องสารเคมี เครื่องมือและอุปกรณ์ต่าง ๆ

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณบิดา มารดา และทุก ๆ ท่านที่เกี่ยวข้อง ที่ให้กำลังใจตลอดจนส่งเสริมการศึกษาด้วยดีเสมอมา ขอขอบพระคุณคณาจารย์ทุก ๆ ท่านที่ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ คำปรึกษา ชี้แนะแนวทางการทำงานวิจัย ในการดำเนินงานวิจัยตลอดมา ขอกราบขอบพระคุณทุกท่านเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ณฤดี ศรีสว่าง



## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	(3)
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	(5)
กิตติกรรมประกาศ.....	(7)
สารบัญ.....	(8)
สารบัญตาราง.....	(10)
สารบัญภาพ.....	(11)
บทที่ 1 บทนำ.....	15
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	15
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	16
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	16
1.4 กรอบแนวคิดของงานวิจัย.....	17
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	19
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	20
2.1 กระบวนการบำบัดน้ำเสียจากสารอินทรีย์.....	20
2.1.1 กระบวนการทางเคมี (chemical process).....	20
2.1.2 กระบวนการทางชีวภาพ (biological process).....	20
2.1.3 กระบวนการทางกายภาพ (physical process).....	21
2.1.4 กระบวนการโฟโตแคตาไลติก (photocatalytic process).....	21
2.2 สีย้อมอินทรีย์.....	25
2.2.1 ประเภทของสีย้อม.....	25
2.2.2 เมทิลีนบลู.....	27
2.3 สารคู่ควบไซเลน.....	27
2.4 เทคนิคการเอนแคปซูเลชัน.....	28
2.4.1 เทคนิคการเอนแคปซูเลชันทางกายภาพ.....	29
2.4.2 เทคนิคการเอนแคปซูเลชันทางเคมี.....	31
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	35
บทที่ 3 การทดลอง.....	37
3.1 สารเคมี.....	37
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	39
3.3 แผนผังการวิจัย.....	41
3.4 การทดลอง.....	42
3.4.1 การเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของบิสมัทวานาเดทและเหล็กออกไซด์.....	42

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.4.2 การเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลท-เมทิลอะคริเลท-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูล หุ้มอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์.....	44
3.4.3 การไฮโดรไลซิสเพื่อเปลี่ยนพอลิเมทิลอะคริเลทเป็นพอลิอะคริลิกแอซิด .....	50
3.4.4 การทดสอบประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมในน้ำเสียสังเคราะห์ .....	51
3.4.5 การศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดท อนุภาคนาโนเหล็ก ออกไซด์และพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้.....	51
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล .....	54
4.1 การเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของบิสมัทวานาเดทและเหล็กออกไซด์ .....	54
4.1.1 การเตรียมอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดท .....	54
4.1.2 การเตรียมอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ .....	57
4.2 การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล .....	58
4.2.1 ผลของการปรับพื้นผิวอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดท.....	59
4.2.2 ผลการศึกษาอัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่ออนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทต่อ อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์.....	60
4.2.3 ผลการศึกษาอัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์.....	64
4.2.4 ผลการศึกษาการเพิ่มรูพรุนที่ผิวพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล.....	66
4.2.5 การไฮโดรไลซิสเพื่อเปลี่ยนให้พอลิเมทิลอะคริเลทเป็นพอลิอะคริลิกแอซิด .....	70
4.3 การทดสอบประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมในน้ำเสียสังเคราะห์ .....	71
4.3.1 ผลการบำบัดเมทิลีนบลูของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลก่อนและหลังไฮโดรไลซิส .....	71
4.3.2 ผลของพีเอช.....	72
4.3.3 ผลการบำบัดสีย้อมของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เติมสารลดแรงตึงผิว .....	73
4.3.4 ผลการบำบัดสีย้อมของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่สกัดพอลิเมทิลเมทาคริเลทด้วยตัว ทำละลาย.....	75
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	81
บรรณานุกรม.....	81
ภาคผนวก.....	90
ภาคผนวก ก การเผยแพร่ผลงาน .....	91
ประวัติผู้เขียน.....	111

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3.1 สภาวะในการเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของบิสมัทวานาเดท.....	42
ตารางที่ 3.2 สภาวะในการเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็กออกไซด์.....	44
ตารางที่ 3.3 สภาวะในการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลท-เมทิลอะคริเลท-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทที่ไม่ปรับพื้นผิว ( $\text{BiVO}_4$ ) ปรับพื้นผิวด้วยการกราฟท์ด้วยมอนอเมอร์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล ( $m\text{-BiVO}_4$ ) และปรับพื้นผิวด้วยการเคลือบด้วยกรดโอเลอิก ( $o\text{-BiVO}_4$ ) .....	47
ตารางที่ 3.4 สภาวะในการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลท-เมทิลอะคริเลท-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ .....	48
ตารางที่ 3.5 สภาวะในการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลท-เมทิลอะคริเลท-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ .....	49
ตารางที่ 3.6 สภาวะในการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลท-เมทิลอะคริเลท-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ที่การเพิ่มสารลดแรงตึงผิวในชั้นสารอินทรีย์.....	50
ตารางที่ 4.1 เพอร์เซ็นต์การเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระ เพอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ใช้อนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทชนิดต่าง ๆ.....	60
ตารางที่ 4.2 เพอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่อัตราส่วนต่าง ๆ ระหว่างมอนอเมอร์ต่ออนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทต่ออนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ .....	62
ตารางที่ 4.3 การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณของอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ที่ถูกหุ้มภายในไมโครแคปซูลด้วยเทคนิค EDS.....	64
ตารางที่ 4.4 เพอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ เพอร์เซ็นต์การเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นวัสดุภาคต่อเนื่อง เพอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของมอนอเมอร์ .....	66
ตารางที่ 4.5 เพอร์เซ็นต์การเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นวัสดุภาคต่อเนื่อง เพอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ที่มีการเติมสารลดแรงตึงผิวชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 20 เพอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก .....	70
ตารางที่ 4.6 เพอร์เซ็นต์การเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นวัสดุภาคต่อเนื่อง เพอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดท ที่มีการเติมสารลดแรงตึงผิวชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 30 เพอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....	70

## สารบัญภาพ

หน้า

ภาพที่ 1.1	กลไกการกำจัดสีย้อม (เมทิลีนบลู) ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทและอนุภาคนาโนแม่เหล็กไว้ในที่สภาวะเบสภายใต้การเร่งด้วยแสงช่วงตามองเห็น .....	19
ภาพที่ 2.1	กลไกการกำจัดสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตแคตตาไลติกของบิสมัทวานาเดทภายใต้สภาวะแสงช่วงตามองเห็น .....	23
ภาพที่ 2.2	บิสมัทวานาเดท.....	24
ภาพที่ 2.3	เหล็กออกไซด์ .....	25
ภาพที่ 2.4	โครงสร้างเมทิลีนบลู.....	27
ภาพที่ 2.5	กลไกการเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นระหว่างสารควบคู่ไซเลนกับวัสดูรองรับ .....	28
ภาพที่ 2.6	การเอนแคปซูลชันด้วยเทคนิคการพ่นแห้ง.....	30
ภาพที่ 2.7	การเอนแคปซูลชันด้วยเทคนิคการพ่นเย็น .....	30
ภาพที่ 2.8	การเคลือบด้วยเทคนิคฟลูอิดไดซ์เบด .....	31
ภาพที่ 2.9	การเตรียมพอลิแอลแลคติกแอซิดแคปซูลหุ้มวิตามินอี ด้วยเทคนิคการระเหยตัวทำละลาย .....	32
ภาพที่ 2.10	การเอนแคปซูลชันด้วยเทคนิคโคอะเซอเวชัน .....	33
ภาพที่ 2.11	การสังเคราะห์ไมโครแคปซูลด้วยกระบวนการสังเคราะห์ที่รอยต่อระหว่างผิวโดยการสังเคราะห์แบบอินซิทู.....	34
ภาพที่ 2.12	การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย.....	35
ภาพที่ 3.1	การเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของบิสมัทวานาเดท.....	43
ภาพที่ 3.2	การเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็กออกไซด์ .....	43
ภาพที่ 3.3	การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์.....	45
ภาพที่ 3.4	การกราฟท์อนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทด้วยมอนอเมอร์ที่มีหมู่ไซเลน .....	46
ภาพที่ 3.5	การเคลือบอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทด้วยกรดโอเลอิก .....	46
ภาพที่ 3.6	การทดสอบประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมในน้ำเสีย.....	51
ภาพที่ 4.1	สารละลายเชิงซ้อนของบิสมัทวานาเดท (a) สารละลายเชิงซ้อนของบิสมัทวานาเดทหลังระเหยน้ำที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส (b) และอนุภาคนาโนของบิสมัทวานาเดทหลังจากการเผา (c) .....	54
ภาพที่ 4.2	TEM micrograph ของอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทที่เตรียมได้ .....	55
ภาพที่ 4.3	X-ray diffraction (XRD) pattern ของอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทที่เตรียมได้ .....	55
ภาพที่ 4.4	ฟลูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกตรัมของ (a) เอ็มพีเอส (b) อนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดท และ (c) อนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทที่กราฟท์ด้วยเอ็มพีเอส.....	56

## สารบัญภาพ

หน้า

ภาพที่ 4.5 Partitioning ของอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดท (a) และอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทที่เคลือบด้วยกรดโอเลอิก (b) ในวัฏภาคอินทรีย์และวัฏภาคน้ำ.....	57
ภาพที่ 4.6 อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ที่มีกรดโอเลอิกเคลือบอยู่ที่ผิวจะกระจายอยู่ในชั้นน้ำ (a) อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์เมื่อเติมสารละลายโซเดียมคลอไรด์ (b) และการทดสอบความเป็นแม่เหล็กของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ (c).....	58
ภาพที่ 4.7 DLS ฮิสโทแกรม (a) และภาพ TEM (b) ของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์.....	58
ภาพที่ 4.8 สารแขวนลอยก่อน (a-c) และหลัง (a'-c') ใช้แม่เหล็กดูดของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ โดยใช้อนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทชนิดต่าง ๆ : (a, a') BiVO <sub>4</sub> (b, b') m-BiVO <sub>4</sub> และ (c, c') o-BiVO <sub>4</sub> .....	59
ภาพที่ 4.9 Optical micrographs ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ก่อน (a, b และ c) และหลัง (a', b' และ c') การสังเคราะห์โดยใช้อนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทชนิดต่าง ๆ : (a, a') BiVO <sub>4</sub> (b, b') m-BiVO <sub>4</sub> และ (c, c') o-BiVO <sub>4</sub> .....	60
ภาพที่ 4.10 สารแขวนลอยของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ก่อน (a-d) และหลัง (a'-d') ใช้แม่เหล็กดูด ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ระหว่างมอนอเมอร์ต่ออนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทต่ออนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): (a, a') 70: 20: 10 (b, b') 70: 25: 5 (c, c') 65: 30: 5 และ (d, d') 60: 35: 5.....	61
ภาพที่ 4.11 Optical micrographs ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ก่อน (a, b, c และ d) และหลัง (a', b', c' และ d') การสังเคราะห์ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ระหว่างมอนอเมอร์ต่ออนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทต่ออนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): (a, a') 70: 20: 10 (b, b') 70: 25: 5 (c, c') 65: 30: 5 และ (d, d') 60: 35: 5.....	62
ภาพที่ 4.12 การวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุแบบ Mapping analysis ด้วยเทคนิค EDS.....	63
ภาพที่ 4.13 สารแขวนลอยก่อน (a-c) และหลัง (a'-c') ใช้แม่เหล็กดูด ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่อัตราส่วนต่าง ๆ ระหว่างมอนอเมอร์ (เมทิลเมทาคริเลทต่อเมทิลอะคริเลทต่อไดไวนิลเบนซีน) (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): (a, a') 50: 30: 20 (b, b') 65: 25: 20 และ (c, c') 60: 20: 20.....	65
ภาพที่ 4.14 Optical micrographs ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ก่อน (a, b และ c) และหลัง (a', b' และ c') การสังเคราะห์ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของมอนอเมอร์ (เมทิลเมทาคริเลทต่อเมทิลอะคริเลทต่อไดไวนิลเบนซีน) (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): (a, a') 50: 30: 20 (b, b') 65: 25: 20 และ (c, c') 60: 20: 20.....	65
ภาพที่ 4.15 SEM micrograph ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลอัตราส่วนที่เมทิลเมทาคริเลทต่อเมทิลอะคริเลทต่อไดไวนิลเบนซีนเป็น 65: 25: 20 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก.....	66

## สารบัญภาพ

หน้า

- ภาพที่ 4.16 สารแขวนลอยก่อน (a-c) และหลัง (a'-c') ใช้แม่เหล็กดูด ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่มีการเติมสารลดแรงตึงผิวชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของอนุภาคนาโนบิสฟัทวานาเดท: (a, a') Span80 (b, b') Oleic acid และ (c, c') DPHS .....67
- ภาพที่ 4.17 สารแขวนลอยก่อน (a-c) และหลัง (a'-c') ใช้แม่เหล็กดูด ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่มีการเติมสารลดแรงตึงผิวชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของอนุภาคนาโนบิสฟัทวานาเดท: (a, a') Span80 (b, b') Oleic acid และ (c, c') DPHS .....68
- ภาพที่ 4.18 Optical micrographs ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ก่อน (a-c) และหลัง (a'-c') การสังเคราะห์ ที่มีการเติมสารลดแรงตึงผิวชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของอนุภาคนาโนบิสฟัทวานาเดท: (a, a') Span80 and (b, b') Oleic acid และ (c, c') DPHS .....68
- ภาพที่ 4.19 Optical micrographs ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ก่อน (a-c) และหลัง (a'-c') การสังเคราะห์ ที่มีการเติมสารลดแรงตึงผิวชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของอนุภาคนาโนบิสฟัทวานาเดท: (a, a') Span80 and (b, b') Oleic acid และ (c, c') DPHS .....69
- ภาพที่ 4.20 SEM micrographs ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่มีการเติมสารลดแรงตึงผิวชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (a, b และ c) และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (a', b' และ c') ของอนุภาคนาโนบิสฟัทวานาเดท: (a, a') Span80 (b, b') Oleic acid และ (c, c') DPHS .....69
- ภาพที่ 4.21 SEM micrographs ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่สกัดพอลิเมทิลเมทาคริเลตด้วยตัวทำละลาย อะซิโตน (a, a' และ a'') เททระไฮโดรฟูแรน (b, b' และ b'') ไดคลอโรมีเทน (c, c' และ c'') และโทลูอิน (d, d' และ d'') ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): 0.5% (a, b และ c) 1% (a', b' และ c') และ 5% (a'', b'' และ c'') ..... 71
- ภาพที่ 4.22 ประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลู ในหน่วยมิลลิกรัมของเมทิลีนบลูต่อกรัมของอนุภาคนาโนบิสฟัทวานาเดท เมื่อใช้อนุภาคนาโนบิสฟัทวานาเดท (—◇—) P(MMA-MA-DVB)/BiVO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (—○—) และ P(MMA-AA-DVB)/BiVO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (—□—) ไมโครแคปซูล..... 72
- ภาพที่ 4.23 ประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลู ในหน่วยมิลลิกรัมของเมทิลีนบลูต่อกรัมของอนุภาคนาโนบิสฟัทวานาเดท ของ P(MMA-AA-DVB)/BiVO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ไมโครแคปซูลที่พีเอชต่าง ๆ : (—●—) 4 (—◇—) 7 (—□—) 10 โดยเปรียบเทียบกับอนุภาคนาโนบิสฟัทวานาเดทโดยตรง (—○—)..... 73

## สารบัญภาพ

หน้า

- ภาพที่ 4.24 ประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลู ในหน่วยมิลลิกรัมของเมทิลีนบลูต่อกรัมของอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดท ของ P(MMA-AA-DVB)/BiVO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ไมโครแคปซูลที่เติมสารลดแรงตึงผิวชนิดต่าง ๆ : (—●—) No surfactant (—◇—) Span 80 (—□—) DPMS และ (—■—) Oleic acid โดยเปรียบเทียบกับ (—○—) อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทโดยตรง..... 74
- ภาพที่ 4.25 ประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลู ในหน่วยมิลลิกรัมของเมทิลีนบลูต่อกรัมของอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดท ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ใช้ที่จำนวนครั้งต่าง ๆ ..... 75
- ภาพที่ 4.26 ประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลู ในหน่วยมิลลิกรัมของเมทิลีนบลูต่อกรัมของอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดท ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่สกัดด้วยตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ..... 76
- ภาพที่ 4.27 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลู ในหน่วยมิลลิกรัมของเมทิลีนบลูต่อกรัมของอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดท ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่สกัดด้วยอะซิโตนที่ความเข้มข้นของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่เวลาต่าง ๆ ในการสกัด ..... 77
- ภาพที่ 4.28 ฟลูอริเอรทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกตรัมหลังการสกัดด้วยอะซิโตน..... 77
- ภาพที่ 4.29 ประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลู ในหน่วยมิลลิกรัมของเมทิลีนบลูต่อกรัมของอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดท ของพอลิเมอร์ไมโครแคปไมโครแคปซูลที่ใช้ที่จำนวนครั้งต่าง ๆ ..... 78

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญ

ปัจจุบันปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อมเป็นปัญหาที่สำคัญอย่างมาก เช่น มลภาวะทางดิน น้ำเสีย อากาศเป็นพิษ แสงและเสียงเป็นพิษ เป็นต้น ซึ่งเกี่ยวข้องกับการดำรงชีวิตประจำวันของสิ่งมีชีวิต สภาพแวดล้อมเกิดการเปลี่ยนแปลงไปจนเกิดผลกระทบต่อ การดำรงชีวิตของมนุษย์ โดยเฉพาะปัญหาน้ำเสียซึ่งมีผลมาจากปัจจัยหลายอย่าง แต่ที่สำคัญอย่างหนึ่ง คือ การมีโรงงานอุตสาหกรรมเพิ่มขึ้นเป็นจำนวนมากและมีการปลดปล่อยสารพิษออกสู่สิ่งแวดล้อม อุตสาหกรรมสิ่งทอเป็นอุตสาหกรรมหนึ่งที่มีการปล่อยสารพิษผ่านทางน้ำเสีย โดยน้ำเสียดังกล่าวจะมีปริมาณของซากสารอินทรีย์ที่มาจากแกนกระดาษ เศษผ้า เศษด้าย แป้ง และที่สำคัญคือ สีย้อม (dye) ต่างๆ ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ที่เป็นพิษ ย่อยสลายได้ยาก มีความสามารถในการละลายน้ำได้ดี ทำให้ออกสู่แหล่งน้ำได้ง่าย จึงทำให้ค่าซีโอดี (chemical oxygen demand; COD) ของน้ำสูงเกินมาตรฐาน และอาจส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตที่อยู่ในน้ำและทำให้เกิดสภาวะน้ำเน่าเสีย การบำบัดสารพิษเหล่านี้ทำได้ค่อนข้างยาก ทำให้สถานประกอบการต้องเสียค่าใช้จ่ายในการบำบัดสูงตามไปด้วย แต่หากสามารถลดต้นทุนการบำบัดน้ำเสียได้ โดยพัฒนาเทคนิคการบำบัดน้ำเสียให้มีประสิทธิภาพสูง ไม่เพียงแต่จะลดปัญหามลพิษในสิ่งแวดล้อมได้ แต่จะรวมไปถึงการลดต้นทุนรวมของผลิตภัณฑ์ด้านสิ่งทอได้อีกทาง ซึ่งเทคนิคหนึ่งที่กำลังได้รับความสนใจ คือ การบำบัดน้ำเสียโดยใช้สมบัติโฟโตแคตตาไลซิส (photocatalysis; PC) โดยเทคนิคนี้อาศัยหลักการกระตุ้นสารกึ่งตัวนำหรือสารโฟโตแคตตาไลสต์ (photocatalyst) ด้วยแสง (แสงอาทิตย์หรือแหล่งกำเนิดแสงอื่น) เช่น ทังสเตนออกไซด์ (tungsten oxide;  $WO_3$ ) [1] ไทเทเนียมไดออกไซด์ (titanium dioxide;  $TiO_2$ ) [2] และบิสมัทวานาเดท (bismuth vanadate;  $BiVO_4$ ) [3] ซึ่งจะมีข้อดี คือ สารกึ่งตัวนำมีราคาไม่แพง มีความคงทนต่อสภาพแวดล้อมและยังเหมาะกับประเทศไทยที่มีแสงอาทิตย์เพียงพอในการเร่งปฏิกิริยา ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารโฟโตแคตตาไลสต์ที่มีการใช้งานอย่างกว้างขวาง มีสมบัติที่ดีในการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะที่มีแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV light) และยังมี ความคงทนต่อสภาพแวดล้อม แต่อย่างไรก็ตาม หากพิจารณาสภาวะแสงธรรมชาติหรือแสงอาทิตย์แล้ว แสงอัลตราไวโอเล็ตจะมีปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับแสงช่วงตามองเห็น (visible light) ดังนั้น การกำจัดสารอินทรีย์ด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์จึงมีประสิทธิภาพจำกัด แต่หากใช้สารกึ่งตัวนำที่มีสมบัติการดูดกลืนช่วงแสงตามองเห็น เช่น ทังสเตนออกไซด์ และบิสมัทวานาเดท น่าจะเพิ่มการกำจัดสารอินทรีย์ได้มีประสิทธิภาพมากขึ้น อย่างไรก็ตาม การทำงานของสารกึ่งตัวนำเหล่านี้ ยังมีความเสถียรค่อนข้างต่ำ โดยในกรณีการเคลือบสารกึ่งตัวนำในรูปของฟิล์มบางลงบนขั้วไฟฟ้า พบว่าฟิล์มบางจะหลุดออกจากขั้วไฟฟ้าได้ง่ายเมื่อใช้กับตัวอย่างจริง หรือในกระบวนการบำบัดที่ใช้อุณหภูมิสูงสารกึ่งตัวนำโดยตรงก็ยังมีข้อจำกัดด้านความเสถียรและการเก็บสารตัวนำที่ผ่านกระบวนการบำบัดเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ดังนั้น หากเพิ่มความเสถียรของสารกึ่งตัวนำ เช่น การหุ้มไว้ภายในพอลิเมอร์แคปซูล (polymer capsule) น่าจะเพิ่มประสิทธิภาพให้กับสารกึ่งตัวนำเหล่านี้ได้ นอกจากนี้ หากกักเก็บอนุภาคแม่เหล็กไว้



ภายในพอลิเมอร์แคปซูลดังกล่าวด้วย จะช่วยให้สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ด้วยการใช้แม่เหล็กดูดพอลิเมอร์แคปซูลออกจากตัวอย่าง จึงเป็นการแก้ไขปัญหาที่ตรงจุด สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัดและสะดวกในการนำกลับมาใช้ใหม่ได้เป็นอย่างดี

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงจะทำการพัฒนาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่หุ้มอนุภาคนาโนสารของสารกึ่งตัวนำร่วมกับอนุภาคนาโนแม่เหล็กเพื่อบำบัดสีย้อมน้ำเสีย โดยเน้นการบำบัดสีย้อมที่มีประสิทธิภาพสูงที่อาศัยหลักการด้านโฟโตแคตตาไลติกที่ใช้สารกึ่งตัวนำทำงานร่วมกับพลังงานแสงที่มีอยู่ในธรรมชาติ โดยจะพัฒนาอนุภาคพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่มีรูพรุนหุ้มอนุภาคสารกึ่งตัวนำเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างสารกึ่งตัวนำกับน้ำเสีย ซึ่งจะเลือกใช้ปิสิมัทวานาเดท เนื่องจากมีสมบัติการดูดกลืนแสงช่วงตามองเห็นได้ดี และเพิ่มอนุภาคแม่เหล็กไว้ภายใน จึงสามารถนำอนุภาคดังกล่าวกลับมาใช้ใหม่ได้ โดยการใส่แม่เหล็กดูดจับไมโครแคปซูลไว้หลังการบำบัด พอลิเมอร์ที่ใช้เป็นเปลือก (shell) จะใช้พอลิเมทิลเมทาคริเลต (poly(methyl methacrylate); PMMA) โคพอลิเมอร์กับเมทิลอะคริเลต (poly(methyl acrylate); PMA) ซึ่งหลังจากเตรียมเสร็จจะทำการไฮโดรไลซิสเป็นพอลิอะคริลิก แอซิด (poly(acrylic acid); PAA) ที่ตอบสนองต่อการเปลี่ยนพีเอช (pH responsive) ไมโครแคปซูลดังกล่าวจะสามารถบำบัดน้ำเสียได้อย่างมีประสิทธิภาพในสภาวะที่เป็นเบส ดังนั้น พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่มีรูพรุนหุ้มอนุภาคสารกึ่งตัวนำและอนุภาคแม่เหล็กไว้ภายในที่พัฒนาขึ้นน่าจะเป็นประโยชน์และมีประสิทธิภาพต่อกระบวนการบำบัดสีย้อมในน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมด้านสิ่งทอได้เป็นอย่างดี

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคสารกึ่งตัวนำและอนุภาคแม่เหล็กไว้ภายในด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย (microsuspension polymerization)

1.2.2 เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมในน้ำเสียด้วยสมบัติโฟโตแคตตาไลติกของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้

1.2.3 เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกลับมาใช้ใหม่

## 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 ศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคสารกึ่งตัวนำและอนุภาคแม่เหล็กสำหรับการบำบัดสีย้อมในน้ำเสียด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยด้วยกลไกการสังเคราะห์อนุมูลอิสระแบบโยกย้ายไอโอดีน (iodine transfer polymerization; ITP) โดยจะเริ่มจากการเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของปิสิมัทวานาเดท อนุภาคระดับนาโนเมตรของแม่เหล็ก และเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคสารกึ่งตัวนำและอนุภาคแม่เหล็ก

1.3.2 ศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคสารกึ่งตัวนำและอนุภาคแม่เหล็กที่เตรียมได้ เช่น รูปร่างและสัญญาณวิทยาของอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (optical microscope; OM) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscopy; TEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy; SEM)

เปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ (%conversion) เปอร์เซ็นต์การกักเก็บ (%encapsulation) และเปอร์เซ็นต์การบรรจุ (%loading) ด้วยเทคนิคการชั่งน้ำหนัก (gravimetry) ขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำด้วยเทคนิคการกระเจิงแสง (dynamic light scattering; DLS) เป็นต้น

1.3.3 ศึกษาประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยสมบัติโฟโตแคตตาไลติกของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ โดยจะติดตามการลดลงของสีย้อมสังเคราะห์ด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรสโกปี (UV-visible spectroscopy)

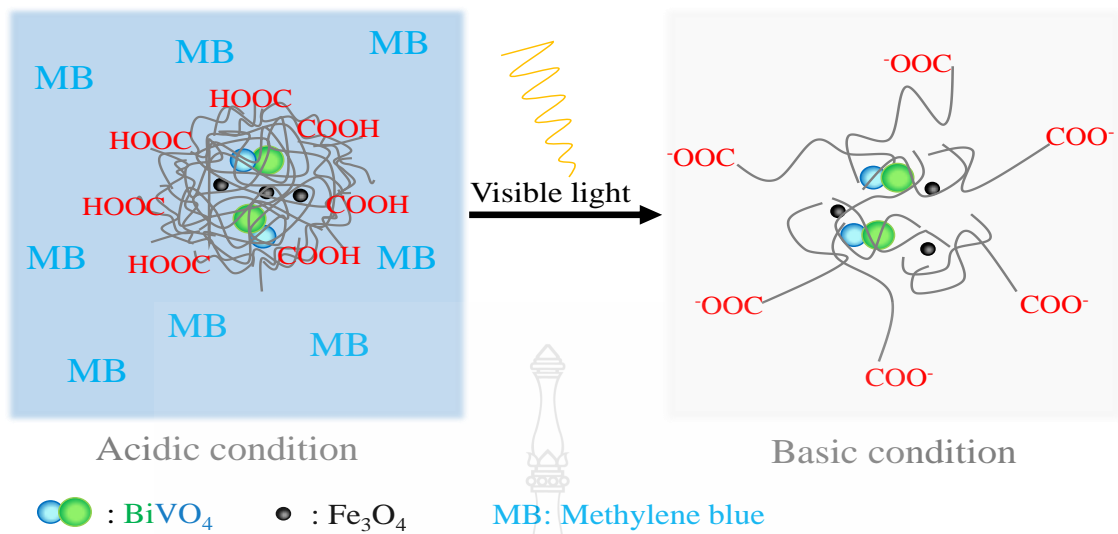
1.3.4 ศึกษาความเป็นไปได้ในการนำแคปซูลกลับมาใช้ใหม่ โดยศึกษาประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมในน้ำเสียสังเคราะห์ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่นำกลับมาใช้ใหม่ โดยจะติดตามการลดลงของสีย้อมด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรสโกปี

## 1.4 กรอบแนวคิดของงานวิจัย

ในการศึกษาการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่หุ้มอนุภาคนาโนของสารกึ่งตัวนำคือ บิสมัทวานาเดตและอนุภาคนาโนแม่เหล็กด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย จำเป็นจะต้องกระจายอนุภาคแม่เหล็กและอนุภาคสารกึ่งตัวนำในมอนอเมอร์ แต่เนื่องจากวัสดุทั้งสองเป็นสารอินทรีย์ จึงจะกระจายตัวและคงอยู่ในสารอินทรีย์ได้ยาก ดังนั้น จึงต้องเคลือบวัสดุทั้งสองด้วยสารลดแรงดึงผิวที่มีความชอบน้ำค่อนข้างต่ำ (hydrophobic) หรือมีค่า hydrophilic lipophilic balance (HLB) ต่ำกว่า 6 เช่น กรดโอเลอิก (oleic acid; OA) หรือปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารคู่ควบไซเลน (silane coupling agent) ซึ่งจะทำให้อนุภาคสารอินทรีย์สามารถกระจายตัวได้ดีในมอนอเมอร์ จากนั้นทำการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตและอนุภาคนาโนแม่เหล็กด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย การพอลิเมอร์ไรเซชันจะเกิดภายในหยดของมอนอเมอร์โดยกลไกการแยกวัฏภาคภายใน (internal phase separation) ซึ่งในงานนี้เลือกใช้มอนอเมอร์ที่มีความชอบน้ำค่อนข้างสูงจะทำให้สามารถหุ้มอนุภาคทั้งสองได้ดีกว่ามอนอเมอร์ชนิดที่ไม่ชอบน้ำ หากใช้มอนอเมอร์ชนิดไม่ชอบน้ำอนุภาคทั้งสองจะเคลื่อนที่ออกมาที่ผิวแทน อย่างไรก็ตาม การสังเคราะห์แคปซูลของพอลิเมอร์ชนิดชอบน้ำด้วยกระบวนการแบบแขวนลอยด้วยกลไกอนุมูลอิสระแบบดั้งเดิม (conventional free radical polymerization) นั้นยังมีข้อด้อยที่สำคัญ คือ มีการเกิดอนุภาคใหม่หรืออนุภาคพอลิเมอร์อิสระ (free polymer particles) ในวัฏภาคต่อเนื่อง (continuous phase) จำนวนมากระหว่างการสังเคราะห์แข่งขันกับการเกิดแคปซูล [4-6] ทำให้แคปซูลที่เกิดขึ้นมีเปลือกบางและไม่แข็งแรง หรือเกิดการจับตัวกันเป็นก้อนของพอลิเมอร์แคปซูล ซึ่งในงานวิจัยก่อนหน้านี้ ทีมผู้วิจัยได้ประสบความสำเร็จในการพัฒนาการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์หรือแคปซูลที่ใช้พอลิเมอร์ชนิดชอบน้ำ คือ พอลิเมทิลเมทาคริเลต ที่ไม่เกิดอนุภาคใหม่ในชั้นน้ำด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยด้วยกลไกอนุมูลอิสระแบบโยกย้ายไอโอดีน [5, 6] โดยไอโอดีนเรดิคัลที่อยู่ภายในหยดมอนอเมอร์จะช่วยจับโอลิโกเมอร์เรดิคัล (oligomeric radical) ไว้ไม่ให้เคลื่อนที่ออกมาเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันในชั้นน้ำได้ ทำให้ลดการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งงานวิจัยนี้เลือกใช้พอลิเมทิลเมทาคริเลต-เมทิลอะคริเลต เป็นพอลิเมอร์โปร่งแสงทำ

ให้แสงช่วงตามองเห็นสามารถผ่านได้ ในขณะที่พอลิเมทิลอะครีเลทหลังจากเตรียมเสร็จจะทำการไฮโดรไลซิสเป็นพอลิอะครีลิก แอซิดที่ตอบสนองต่อการเปลี่ยนพีเอช นอกจากนี้ พอลิเมอร์ทั้งสองชนิดยังเป็นพอลิเมอร์ที่มีความชอบน้ำ จะเกิดแรงดึงดูดกับโมเลกุลของน้ำได้ดี ดังนั้น เมื่อนำโคพอลิเมอร์ชนิดนี้มากักเก็บอนุภาคสารกึ่งตัวนำเพื่อนำไปบำบัดสีย้อมในน้ำเสียโดยการปรับสภาวะน้ำให้อยู่ในสภาวะเบส สายโซ่พอลิเมอร์ที่เป็นเปลือกจะเกิดการพองตัว ทำให้มีช่องว่างเกิดขึ้นและน้ำที่มีสีย้อมจะซึมเข้าไปสัมผัสกับอนุภาคนาโนของสารกึ่งตัวนำที่อยู่ภายในได้ ทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาที่ผิวของสารกึ่งตัวนำได้เช่นเดิมโดยไม่ทำให้สมบัติของสารกึ่งตัวนำลดลง นอกจากนี้ จะทำการเติมมอนอเมอร์เชื่อมร่างแห คือ ไดไวนิลเบนซีน (divinyl benzene) เพื่อเพิ่มความแข็งแรงและคงทนของเปลือกไมโครแคปซูล ดังนั้นโคพอลิเมอร์ที่เลือกใช้จึงเหมาะสมที่จะนำมาเป็นเปลือกหุ้มอนุภาคสารกึ่งตัวนำและอนุภาคแม่เหล็ก เพื่อให้คงทนต่อสภาพแวดล้อม มีความสามารถในการดูดซับน้ำ และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จะนำเอาเทคนิคการสังเคราะห์แบบแขวนลอยดังกล่าวมาใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่มีรูพรุนหุ้มอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทและอนุภาคนาโนแม่เหล็กไว้ภายใน ซึ่งคาดว่าจะสามารถเตรียมแคปซูลดังกล่าวได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยเริ่มจากการนำอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทและอนุภาคนาโนแม่เหล็กที่ปรับสภาพพื้นผิวแล้วไปกระจายตัวในมอนอเมอร์ที่มีตัวริเริ่มปฏิกิริยา (initiator) และสารที่ทำให้เกิดรูพรุน (porogen) ก่อนนำไปผสมกับสารละลายสารลดแรงตึงผิว (aqueous phase) เช่น พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (polyvinyl alcohol; PVA) เมื่อใช้แรงเฉือนสูง จะได้หยดของมอนอเมอร์ (ที่มีอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทและอนุภาคนาโนแม่เหล็กอยู่ภายใน) กระจายตัวอยู่ในน้ำ เมื่อให้ความร้อนที่เหมาะสม ตัวริเริ่มปฏิกิริยาจะเกิดการแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระ (free radical) แล้วเกิดพอลิเมอไรเซชันกับมอนอเมอร์ภายในหยด สุดท้ายจะได้ พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่มีรูพรุนหุ้มอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทและอนุภาคนาโนแม่เหล็กไว้ภายใน เนื่องจากในส่วนของพอลิเมทิลอะครีเลท จะถูกไฮโดรไลซิสในสภาวะเบสทำให้เปลี่ยนหมู่เป็นพอลิอะครีลิก แอซิด ที่มีหมู่คาร์บอกซิลอยู่ในสายโซ่ซึ่งไวต่อการตอบสนองพีเอช โดยหมู่คาร์บอกซิลเหล่านี้จะแตกตัวในสภาวะเบส ประกอบกับแคปซูลมีรูพรุน ทำให้พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้มีการพองตัวและดูดซับน้ำเข้าไปสัมผัสกับอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทที่อยู่ภายในได้ง่าย ดังภาพที่ 1.1 เมื่อมีแสงช่วยเร่งปฏิกิริยาจะสามารถผลิตซูเปอร์ออกไซด์แรดิคัลซึ่งมีประสิทธิภาพสูงในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์สีย้อม สามารถเปลี่ยนหรือทำลายโครงสร้างของสีย้อม เช่น เมทิลีนบลู (methylene blue; MB) ได้เป็นอย่างดี



ภาพที่ 1.1 กลไกการกำจัดสีย้อม (เมทิลีนบลู) ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทและอนุภาคนาโนแม่เหล็กไว้ภายใน ที่สภาวะเบสภายใต้การเร่งด้วยแสงช่วงตามองเห็น

### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.5.1 ได้พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคสารกึ่งตัวนำที่มีประสิทธิภาพสำหรับการบำบัดสีย้อมในน้ำเสีย
- 1.5.2 ได้พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคสารกึ่งตัวนำที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 กระบวนการบำบัดน้ำเสียจากสารอินทรีย์

อุตสาหกรรมฟอกย้อมเป็นอุตสาหกรรมชั้นกลางในกลุ่มอุตสาหกรรมสิ่งทอที่มีความสำคัญต่อเศรษฐกิจของประเทศไทย เนื่องจากช่วยเปลี่ยนวัตถุดิบสิ่งทอจำพวกเส้นด้ายดิบ และผ้าดิบเป็นวัสดุสำเร็จ (finishing product) เพื่อใช้เป็นวัตถุดิบของอุตสาหกรรมขั้นปลาย หรือจำหน่ายให้ผู้บริโภค โดยตรงทำให้สามารถเพิ่มมูลค่าให้กับผลิตภัณฑ์สิ่งทอ และลดการนำเข้าวัตถุดิบจากต่างประเทศได้เป็นอย่างดี แต่อุตสาหกรรมฟอกย้อมต้องใช้น้ำในปริมาณมาก เพราะในกระบวนการผลิตจะใช้สารเคมีและสีย้อมชนิดที่เหมาะสมสำหรับปรับปรุงคุณสมบัติของเส้นใย โดยอาศัยน้ำเป็นตัวกลาง เพื่อการล้างทำความสะอาดผ้าในขั้นตอนต่าง ๆ ซึ่งเมื่อปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อมจะทำให้มีสารเคมีและสีย้อมปนเปื้อนออกมา การกำจัดหรือทำลายสิ่งปนเปื้อนในน้ำเสียให้หมดไป หรือเหลือน้อยที่สุดให้ได้ตามมาตรฐานที่กำหนดและไม่ทำให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมจึงเป็นสิ่งจำเป็น น้ำเสียจากแหล่งที่ต่างกันจะมีคุณสมบัติแตกต่างกัน ดังนั้น จึงต้องเลือกกระบวนการบำบัดน้ำเสียที่เหมาะสม โดยระบบบำบัดน้ำเสียทั่วไปมี 4 วิธี คือ

##### 2.1.1 กระบวนการทางเคมี (chemical process)

กระบวนการนี้เป็นวิธีการบำบัดน้ำเสียโดยการแยกสารต่างๆ หรือสิ่งปนเปื้อนในน้ำเสียที่ต้องการบำบัด เช่น โลหะหนัก สารพิษ สภาพความเป็นกรด-ด่างสูงๆ ที่ปนเปื้อนอยู่ด้วยการเติมสารเคมีต่าง ๆ ลงไปเพื่อให้เข้าไปทำปฏิกิริยา ซึ่งจะมีประโยชน์ในการแยกสาร แต่วิธีนี้มีข้อเสีย คือ เมื่อเติมสารเคมีลงในน้ำเสียแล้ว อาจทำให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและจะมีค่าใช้จ่ายสำหรับสารเคมีค่อนข้างสูง [7] ดังนั้น กระบวนการทางเคมีจะเลือกใช้ก็ต่อเมื่อน้ำเสียไม่สามารถบำบัดได้ด้วยกระบวนการทางกายภาพหรือชีวภาพ

##### 2.1.2 กระบวนการทางชีวภาพ (biological process)

กระบวนการทางชีวภาพเป็นกระบวนการที่ประหยัดที่สุด เป็นวิธีทางเลือกเมื่อเทียบกับวิธีทางกายภาพและกระบวนการทางเคมี กระบวนการทางชีวภาพ เช่น การลดสีของเชื้อรา การย่อยสลายของจุลินทรีย์ การดูดซับโดยจุลินทรีย์ที่มีชีวิตหรือตาย [8] กระบวนการนี้อาศัยหลักการใช้สิ่งมีชีวิตจำพวกจุลินทรีย์ต่าง ๆ มาทำการย่อยสลายเปลี่ยนสารอินทรีย์ไปเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแอมโมเนีย เป็นการบำบัดน้ำเสียที่ดีที่สุดในแง่ของการลดปริมาณสารอินทรีย์ในแหล่งน้ำ แต่ยังมีข้อจำกัดในการใช้กระบวนการนี้ เช่น ต้องเลือกสภาวะแวดล้อมให้เหมาะสมกับการทำงานของจุลินทรีย์ โดยสัมพันธ์กับปริมาณของจุลินทรีย์ และเวลาที่ใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ ซึ่งจุลินทรีย์ที่ใช้ในกระบวนการทางชีวภาพแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ แบคทีเรียที่ต้องใช้ออกซิเจน (aerobic bacteria) และแบคทีเรียที่ไม่ใช้ออกซิเจน (anaerobic bacteria) อย่างไรก็ตาม กระบวนการนี้มีข้อจำกัดเนื่องจากเทคนิคการบำบัดทางชีวภาพต้องการพื้นที่ขนาดใหญ่ ความไวที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงความเป็นพิษของสารเคมีบางชนิด การออกแบบและการทำงานค่อนข้างแคบ [7]

### 2.1.3 กระบวนการทางกายภาพ (physical process)

กระบวนการทางกายภาพที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย เช่น กระบวนการกรองด้วยเมมเบรน นาโนฟิลเตรชัน (nanofiltration) รีเวอร์สออสโมซิส (reverse osmosis) การแยกด้วยกระแสไฟฟ้า และกระบวนการการดูดซับ [7] ข้อเสียที่สำคัญของกระบวนการเมมเบรน คือ มีอายุการใช้งานที่จำกัดก่อนที่จะเกิดการอุดตันของเมมเบรน และมีค่าใช้จ่ายในการเปลี่ยนเมมเบรนบ่อย ๆ ในกลุ่มนี้ กระบวนการดูดซับเป็นกระบวนการที่ได้รับความนิยมมากที่สุด นอกจากนี้กระบวนการดูดซับ เมื่อมีการออกแบบที่เหมาะสม จะสามารถดูดซับของเสียในน้ำทิ้ง ซึ่งเป็นการบำบัดที่มีคุณภาพสูง ตัวดูดซับมีราคาไม่แพงและไม่มีค่าใช้จ่ายอื่น ๆ นอกจากนี้ กระบวนการดูดซับยังไม่ส่งผลในการสร้างสารอันตราย [9]

### 2.1.4 กระบวนการโฟโตแคตตาไลติก (photocatalytic process)

กระบวนการโฟโตแคตตาไลติกเป็นกระบวนการหนึ่งที่กำลังได้รับสนใจในการกำจัดสีย้อมโดยใช้แสงเป็นตัวกระตุ้นในการเกิดปฏิกิริยา แต่โดยทั่วไปสีย้อมเชิงพาณิชย์ได้รับการออกแบบมาเพื่อดำเนินการสลายด้วยแสง ดังนั้น การเลือกใช้สารกึ่งตัวนำหรือสารโฟโตแคตตาไลสต์สำหรับบำบัดสีย้อมต้องพิจารณาจากความสนใจในเชิงพาณิชย์ สภาพแวดล้อม และที่สำคัญ คือ ประสิทธิภาพของสารโฟโตแคตตาไลสต์ [10] โดยโฟโตแคตตาไลสต์เป็นคำที่ประกอบด้วย 2 ส่วนสำคัญ คือ โฟโต (photo) หมายถึง การใช้แสงเข้าร่วมในการเกิดกระบวนการเร่งปฏิกิริยา และแคตตาไลสต์ (catalyst) หรือตัวเร่งปฏิกิริยา หมายถึง วัสดุหรือสารประกอบซึ่งทั่วไปแล้วจะอยู่ในรูปของผงหรือฟิล์ม สามารถเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้น โดยที่ตัวเองไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงหลังจากปฏิกิริยาดำเนินไปอย่างสมบูรณ์ ส่วนใหญ่นิยมใช้โฟโตแคตตาไลสต์ในการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (heterogeneous photocatalysis) ซึ่งหมายถึง ตัวเร่งปฏิกิริยามีสถานะแตกต่างจากสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ส่วนใหญ่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในสถานะของแข็ง และสารตั้งต้นเป็นแก๊สหรือของเหลว ข้อดีของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ คือ สามารถคัดแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ได้ง่าย อีกทั้งยังสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้

หลักการและกลไกของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ที่เป็นมลพิษชนิดต่าง ๆ ในน้ำมีปัจจัยสำคัญ ได้แก่ ความยาวคลื่นแสง (wavelength) ที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงาน (band gap energy) ของตัวเร่งปฏิกิริยา ออกซิเจน น้ำและตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องได้รับพลังงานแสงในรูปพลังงานโฟตอนมากพอเรียกว่า พลังงานควอนตัม ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.1

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (2.1)$$

- เมื่อ
- $E$  = พลังงานควอนตัม (quantum energy) (จูล/วินาที)
  - $h$  = ค่าคงที่ของพลังค์ (plank's constant)  $6.625 \times 10^{-34}$  จูล
  - $\nu$  = ความถี่ (วินาที<sup>-1</sup>)
  - $c$  = ความเร็วแสง  $2.997 \times 10^8$  (เมตร/วินาที)
  - $\lambda$  = ความยาวคลื่น (นาโนเมตร)

โดยในการบำบัดหรือทำให้สารบริสุทธิ์ของกระบวนการโฟโตแคตาไลติก ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน คือ กระบวนการดูดซับ (adsorption process) และกระบวนการฉายแสง (irradiation process)

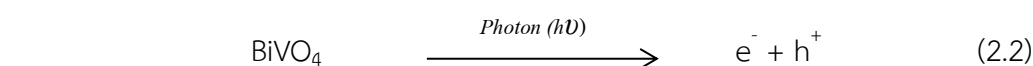
#### 2.1.4.1 กระบวนการดูดซับ

เป็นความสามารถของสารบางชนิดในการดักจับโมเลกุลหรือสารละลายที่ละลายอยู่ในของเหลวหรือแก๊สให้มาจับหรือเกาะติดบนพื้นผิวซึ่งเกิดขึ้นด้วยแรงทางเคมีหรือทางกายภาพหรือทั้งสองอย่างรวมกัน ส่วนกระบวนการโฟโตแคตาไลติกจะเกิดหลังกระบวนการดูดซับ

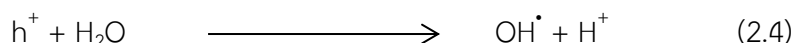
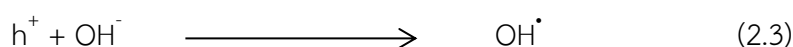
#### 2.1.4.2 กระบวนการการฉายแสง

เมื่อสารโฟโตแคตาไลสต์ถูกกระตุ้นด้วยแสงที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างของพลังงาน ทำให้อิเล็กตรอนที่แถบวาเลนซ์ (valence band) ถูกกระตุ้นขึ้นไปอยู่ในชั้นแถบการนำ (conduction band) ในขณะที่แถบวาเลนซ์ จะเป็นระดับศักย์พลังงานที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation reaction) ด้วยโฮล (hole;  $h^+$ ) ที่เหลืออยู่ ส่งผลทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอนและโฮล (electron-hole pairs) (สมการที่ 2. 2) อิเล็กตรอนจะสามารถเคลื่อนที่ไปมาระหว่างแถบวาเลนซ์และแถบการนำได้ง่ายและรวดเร็ว โดยปกติระดับของพลังงานต่ำที่สุดของแถบการนำจะเป็นระดับของศักย์พลังงานที่ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน (reduction reaction) ด้วยอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้น การเกิดกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงทั้งปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน แสดงดังภาพที่ 2.1 สำหรับปฏิกิริยาที่แถบวาเลนซ์ที่มีโฮลอยู่ อิเล็กตรอนจากสารละลายหรือเรียกว่าตัวให้อิเล็กตรอน (electron donor) สามารถเคลื่อนที่ไปยังโฮลในแถบวาเลนซ์และเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยที่โฮลจะทำปฏิกิริยากับน้ำ ( $H_2O$ ) และไฮดรอกไซด์ไอออน ( $OH^-$ ) เกิดเป็นไฮดรอกซิลแรดิคัล ( $OH^\cdot$ ) (สมการที่ 2.3-2.4) ซึ่งเป็นตัวออกซิแดนท์ (oxidant) ที่แรงในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ ได้ อีกด้านหนึ่งปฏิกิริยาที่เกิดที่แถบการนำ คือ อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากแถบการนำไปยังตัวรับอิเล็กตรอน (electron acceptor) ในปฏิกิริยารีดักชัน ออกซิเจน ( $O_2$ ) ที่ถูกดูดซับจะเป็นตัวรับอิเล็กตรอนซึ่งทำให้เกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์แรดิคัล ( $O_2^\cdot$ ) (สมการที่ 2.5) และเมื่อซูเปอร์ออกไซด์แรดิคัลทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนไอออน ( $H^+$ ) จะเกิดเป็นไฮโดรเปอร์ออกไซด์แรดิคัล ( $HO_2^\cdot$ ) (สมการที่ 2. 6) ถ้าไฮโดรเปอร์ออกไซด์แรดิคัลรวมกัน จะเกิดเป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ ) และแก๊สออกซิเจน (สมการที่ 2.7) ซึ่งไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถรับอิเล็กตรอนจากแถบการนำหรือจากซูเปอร์ออกไซด์แรดิคัลและกลายเป็นไฮดรอกซิลแรดิคัลได้ (สมการที่ 2.8-2.10) ดังนั้น ไฮดรอกซิลแรดิคัลอาจเกิดจากปฏิกิริยารีดักชัน ซึ่งสามารถย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ในน้ำได้เช่นกัน และผลิตภัณฑ์สุดท้ายจากการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ในน้ำ คือคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ [11]

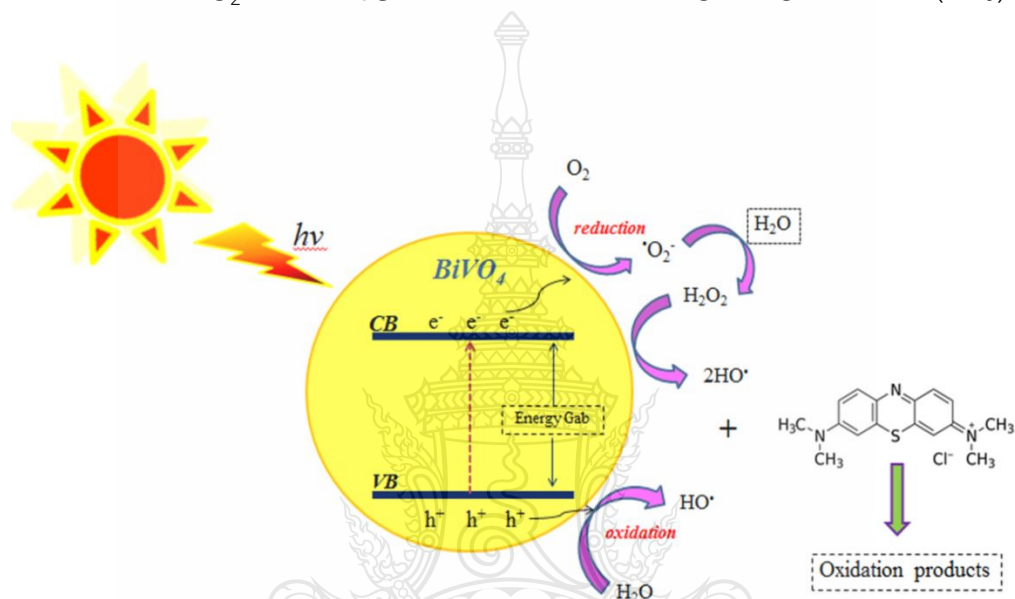
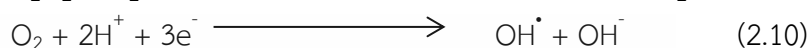
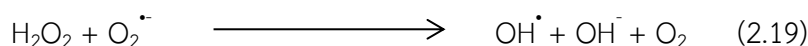
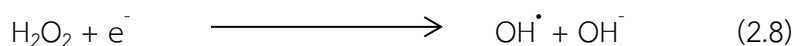
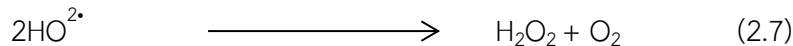
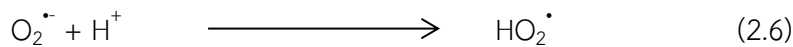
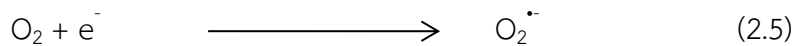
ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง



ปฏิกิริยาออกซิเดชัน



ปฏิกิริยารีดักชัน



ภาพที่ 2.1 กลไกการกำจัดสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตแคตตาไลติกของบิสมีทวานาเดทภายใต้สภาวะแสงช่วงตามองเห็น

การเลือกใช้เทคโนโลยีการบำบัดน้ำเสียต้องคำนึงถึงลักษณะของการเกิดน้ำเสีย หากไม่ได้รับการบำบัดอย่างถูกวิธีก่อนปล่อยลงสู่แหล่งน้ำตามธรรมชาติ จะทำให้สิ่งมีชีวิตที่อาศัยอยู่ตามแหล่งน้ำธรรมชาตินั้น ๆ ตายได้ และยังส่งผลกระทบต่อความเป็นอยู่ของประชาชนที่อาศัยอยู่ในบริเวณแหล่งน้ำนั้นทำให้ไม่สามารถนำน้ำมาใช้อุปโภคบริโภคได้ น้ำเสียที่ถูกปล่อยจากโรงงานอุตสาหกรรมที่มีการใช้สีย้อมต้องได้รับการบำบัดก่อนปล่อยออกสู่แหล่งน้ำ เนื่องจากน้ำเสียจากการฟอกย้อมมีความหลากหลายและแปรผันสูง เพราะฉะนั้นการเลือกใช้เทคโนโลยีการบำบัดน้ำเสียที่เหมาะสมกับลักษณะของน้ำเสียจะส่งผลให้การบำบัดน้ำเสียมีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น อีกทั้ง ยังมีปัจจัยอื่นสำหรับพิจารณาในการเลือกใช้เทคโนโลยีการบำบัด เช่น ปริมาณน้ำเสีย ประสิทธิภาพของเทคโนโลยีและค่าใช้จ่าย เป็นต้น โดยสารกึ่งตัวนำที่เลือกใช้ในงานวิจัยนี้ คือ

- 1) บิสมีทวานาเดทเป็นสารกึ่งตัวนำซึ่งเป็นสารประกอบอนินทรีย์ชนิดหนึ่ง มีสูตรทางเคมี คือ  $\text{BiVO}_4$  มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 323.92 g/mol ความหนาแน่น 5.3-6.1 g/cm<sup>3</sup> มีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลืองสดใส เป็นเม็ดละเอียด มีความเป็นฝุ่นต่ำ มีสถานะเป็นของแข็ง ละลายน้ำ



ได้น้อย (ภาพที่ 2.2) เกิดขึ้นตามธรรมชาติและพบในรูปของแร่ที่หาได้ยาก และสามารถสังเคราะห์อนุภาคบิสมัทวานาเดตได้ซึ่งเป็นอนุภาคที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร ในกลุ่มของกึ่งตัวนำที่มีสมบัติการดูดกลืนแสงในช่วงตามองเห็นนั้น บิสมัทวานาเดตได้รับความสนใจมาก เนื่องจากมีแถบช่องว่างพลังงานที่แคบทำให้มีความเสถียรค่อนข้างสูง [12, 13] ซึ่งสามารถดูดกลืนแสงธรรมชาติหรือแสงในช่วงตามองเห็นได้ [14, 15] บิสมัทวานาเดตมีโครงสร้างผลึก 3 แบบ คือโมโนคลินิก เซไลต์ (monoclinic scheelite) จะมีแถบช่องว่างพลังงาน 2.4 eV เทตระโกนอล เซอคอน (tetragonal zircon) และโครงสร้างเทตระโกนอล เซไลต์ (tetragonal scheelite) ทั้งคู่มีแถบช่องว่างพลังงาน 3.1 eV [13] ซึ่งเป็นช่องว่างที่ค่อนข้างกว้างกว่าโครงสร้างแบบ โมโนคลินิก เซไลต์ ดังนั้น บิสมัทวานาเดตที่มีโครงสร้างแบบโมโนคลินิกจึงได้รับความสนใจสำหรับกระบวนการโฟโตแคตตาไลติก เนื่องจากมีช่องว่างพลังงานแคบ ดังนั้น การกำจัดสารอินทรีย์ด้วยบิสมัทวานาเดตจึงน่าจะมีประสิทธิภาพที่ดี [16-18] โดยอาศัยสมบัติการดูดกลืนแสงในช่วงตามองเห็น



ภาพที่ 2.2 บิสมัทวานาเดต

2) เหล็กออกไซด์ (magnetite;  $Fe_3O_4$ ) เป็นแร่แม่เหล็กที่เกิดขึ้นในธรรมชาติ ซึ่งเหล็ก (II) ออกไซด์ ( $FeO$ ) และเหล็ก (III) ออกไซด์ ( $Fe_2O_3$ ) เป็นแร่หายาก นอกจากรูปของเหล็ก (I, II) ออกไซด์แล้วยังอยู่ในรูปของ  $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$  ไอออน เหล็กออกไซด์ที่เตรียมได้ในห้องปฏิบัติการจะเป็นผงสีดำดังภาพที่ 2.3 มีลักษณะเป็นสนามแม่เหล็กถาวรและเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ามีการใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวาง เหล็กออกไซด์มีคุณสมบัติความเป็นแม่เหล็กสูง มีอุณหภูมิที่สารแม่เหล็กหมดสภาพความเป็นแม่เหล็กโดยสมบูรณ์ที่ต่ำ (low curie temperature) ไม่มีความเป็นพิษและมีสมบัติทางชีวภาพที่สำคัญ คือ มีความเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อในร่างกาย (biocompatible) ใช้ประโยชน์หลากหลายทั้งทางชีวการแพทย์ เช่น การนำส่งยา [19] หรือใช้สำหรับการแยก [20] เป็นต้น



ภาพที่ 2.3 เหล็กออกไซด์

## 2.2 สีย้อมอินทรีย์

ปัจจุบันสารอินทรีย์สีย้อมหรือสีอินทรีย์สังเคราะห์ ถูกใช้อย่างแพร่หลายในกระบวนการผลิตของโรงงานอุตสาหกรรมที่เกี่ยวกับสี สิ่งทอ รวมทั้งกระบวนการผลิตสีย้อม ซึ่งในการจำแนกสีย้อมนิยมจำแนกตามการนำไปใช้ เพราะจะต้องมีความคงทนต่อการซักล้าง มีความคงทนต่อแสงและความร้อน

### 2.2.1 ประเภทของสีย้อม

สีย้อมอินทรีย์สามารถจำแนกได้หลายแบบ ที่นิยม คือ การจำแนกตามการใช้งานในกลุ่มโรงงานอุตสาหกรรม ซึ่งแบ่งออกเป็น 9 ประเภท [21] คือ

2.2.1.1 สีแอสิด (acid dye) [22] สีชนิดนี้เกิดจากสารประกอบอินทรีย์มีประจุลบ ละลายน้ำได้ดี ส่วนมากมีหมู่ที่เป็นกรดซัลโฟนิก (sulphonic acids) ซึ่งส่งผลเสียต่อมนุษย์ โดยในเชิงพาณิชย์ที่ใช้ทั่วไปจะเป็นเกลือโซเดียมซึ่งสามารถละลายน้ำได้ดี [23] นิยมใช้ย้อมเส้นใยโปรตีน ผ้าไหม ผ้าขนสัตว์ เส้นใยสังเคราะห์ อะคริลิก และเส้นใยพอลิโพรพิลีน รวมถึงการผสมผสานของเส้นใยที่มีเส้นใยสังเคราะห์อื่น ๆ ผสม เช่น ผ้าใย เรยอน พอลิเอสเตอร์ อะคริลิก เป็นต้น

2.2.1.2 สีไดเรกต์ (direct dye) หรืออาจเรียกว่า สีย้อมฝ้าย ส่วนใหญ่เป็นสารประกอบ อะโซ (azo compounds) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง มีประจุลบ ทำให้สามารถละลายน้ำได้ นิยมใช้ย้อมเส้นใยเซลลูโลส ผ้าฝ้าย เรยอน กระจดาช หนังและไนลอน [24] สีจะติดเส้นใยได้โดยโมเลกุลของสีจะจัดเรียงตัวแทรกอยู่ในระหว่างโมเลกุลเส้นใยและยึดจับกันด้วยพันธะไฮโดรเจน สีชนิดนี้ไม่ทนต่อการซักน้ำ แต่ทนแสงได้ดี

2.2.1.3 สีเบสิก (basic หรือ cationic dye) [22] เป็นสีย้อมพื้นฐานและมีประจุบวก ซึ่งโดยทั่วไปจะเป็นไฮโดรคลอไรด์หรือสารเชิงซ้อนของสังกะสีคลอไรด์ [25] ละลายน้ำได้ นิยมใช้ย้อมเส้นใยโปรตีน เส้นใยอะคริลิก ขนสัตว์ ไนลอนและผ้าไหมย้อมสี สีย้อมชนิดนี้มีความสว่างและความเข้มของสีสูง สีย้อมประจุบวกนิยมใช้เป็นตัวอย่างในการศึกษาการดูดซับสีย้อม เช่น คริสตัลไวโอเล็ต

(crystal violet) เมทิลีนบลู (methylene blue) เบสิก เยลโลว์ 21 (basic yellow 21) และเบสิก เรด 22 (basic red 22) [26]

2.2.1.4 สีดีสเพอร์ส (disperse dye) เป็นสีย้อมกลุ่มหนึ่งที่สำคัญในอุตสาหกรรมย้อมสีสิ่งทอ [27] สามารถย้อมเส้นใยอะซิเตท เส้นใยพอลิเอสเตอร์ ไนลอน เซลลูโลส และเส้นใยอะคริลิกสีย้อมชนิดนี้ไม่ละลายในน้ำ แต่สามารถใช้กับน้ำได้ การย้อมจะใช้สารพา (carrier) เพื่อช่วยเร่งอัตราการดูดซึมของสีเข้าไปในเส้นใย หรือย้อมโดยใช้อุณหภูมิและความดันสูง สีดีสเพอร์สเป็นสีที่ทนแสงและการซักฟอกค่อนข้างดี แต่สีจะซีดถ้าถูกควั่นหรือแก๊สบางชนิด เช่น แก๊สไนโตรซอกไซด์ สีดีสเพอร์สแบ่งออกได้เป็น 2 กลุ่มโดยพิจารณาจากกลุ่มเคมีในตัวสีย้อม ได้แก่ สีย้อมอะโซ (azo dyes) และสีย้อมอะมิโนแอนทราควิโนน (amino anthraquinone) ซึ่งทั้งสองกลุ่มประกอบด้วยอนุพันธ์ของเอทานอลามีน (ethanolamine;  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$ ) หรืออนุพันธ์ที่คล้ายคลึงกัน

2.2.1.5 สีรีแอกทีฟ (reactive dye) เป็นสีที่ละลายน้ำได้ มีประจุลบ เมื่ออยู่ในน้ำจะมีสมบัติเป็นด่าง ซึ่งส่วนใหญ่จะใช้สำหรับการย้อมสีของเส้นใยเซลลูโลส เส้นใยไหมและเส้นใยขนสัตว์ [28] โมเลกุลของสีจะยึดจับกับหมู่ไฮดรอกไซด์ (-OH) ของเซลลูโลสและเชื่อมโยงติดกันด้วยพันธะโควาเลนต์ [24] ในสถานะที่เป็นด่าง สีรีแอกทีฟมี 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่ย้อมติดที่อุณหภูมิสูง 70-75 องศาเซลเซียส และกลุ่มที่ย้อมติดที่อุณหภูมิต่ำ สีรีแอกทีฟให้สีที่สดใสทุกสี ติดทนในทุกสภาวะ

2.2.1.6 สีอะโซอิก (azoic dye) สีย้อมชนิดนี้ไม่สามารถละลายน้ำ เนื่องจากมีหมู่อะโซ ( $\text{N}=\text{N}$ -) จึงเรียกว่า สีย้อมอะโซอิก ส่วนใหญ่จะใช้กับเซลลูโลส [29] ในการใช้งานจะต้องย้อมเส้นใยด้วยสารประกอบพีนอลซึ่งละลายน้ำได้ก่อน ซึ่งเป็นกระบวนการทำให้รวมตัวเป็นสี (coupling) แล้วย้อมทับด้วยสารไดอะโซคอมพาวนด์ (di-azo compound) จึงจะเกิดเป็นสีได้ สีอะโซอิกใช้ในการผลิตสีที่สดใส เช่น สีส้ม สีแดง สีแดง สีกรมท่า สีฟ้า และสีดำ

2.2.1.7 สีแว้ต (vat dye) เป็นสีที่ไม่สามารถละลายน้ำได้ เมื่อทำการย้อมต้องเตรียมน้ำย้อมให้สีแว้ตละลายน้ำโดยให้ทำปฏิกิริยากับสารรีดิวซ์และโซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือโซเดียมไดไทโอไนท์ (sodium dithionite:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) [30] สีแว้ตจะถูกรีดิวซ์ให้กลายเป็นเกลือจึงซึมเข้าไปในเส้นใยได้ สีย้อมชนิดนี้มีส่วนประกอบทางเคมีที่สำคัญอยู่ 2 ชนิด คือ สีอินดิโก (indigo) และสีแอนทราควิโนอยด์ (anthraquinoid)

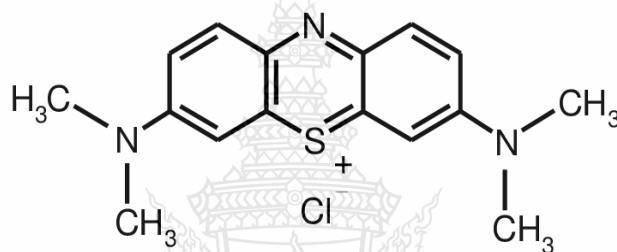
2.2.1.8 สีมอร์แดนต์หรือโครม (mordant or chrome dye) การย้อมสีมอร์แดนต์เป็นกระบวนการพิเศษที่ใช้ในการย้อมสีขนสัตว์และผ้าไหมโดยเส้นใยต้องเคลือบด้วยโลหะ (mordanted fiber) [31] สารช่วยติดที่ใช้ คือ สารประกอบออกไซด์ของโลหะ เช่นโครเมียม ดีบุก เหล็ก อะลูมิเนียม เป็นต้น สีมอร์แดนต์เป็นสีที่มีโมเลกุลใหญ่ซึ่งเกิดจากสีมอร์แดนต์หลายโมเลกุลจับกับโลหะแล้วละลายน้ำได้ จึงทำให้ย้อมได้ง่าย ซึ่งใช้ย้อมเส้นใยโปรตีนและเส้นใยพอลิเอไมด์ได้ดี

2.2.1.9 สีซัลเฟอร์ (sulfur dye) โดยทั่วไปเป็นสีที่ไม่ละลายน้ำ เมื่อทำการย้อมต้องรีดิวซ์สีเพื่อให้โมเลกุลอยู่ในสภาพที่ละลายน้ำได้ แต่ปัจจุบันสีซัลเฟอร์บางชนิดที่ผลิตออกมาจำหน่ายอยู่ในรูปที่ถูกรีดิวซ์จะละลายน้ำได้ ใช้สำหรับผ้าฝ้ายและเรยอน แต่มีข้อจำกัดในการใช้งานกับเส้นใยพอลิเอไมด์ ผ้าไหม หนัง กระดาษ และไม้ [24]

ในงานวิจัยนี้ จะเลือกใช้เมทิลีนบลูเป็นสีย้อมต้นแบบ เนื่องจากเป็นสีย้อมพื้นฐานที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรม และสามารถละลายน้ำได้ดี

## 2.2.2 เมทิลีนบลู

ชื่อ IUPAC ของเมทิลีนบลู คือ 3,7-bis(dimethylamino)-phenothiazin-5-iumchloride สูตรโครงสร้างคือ  $C_{16}H_{18}N_3S^+Cl^-$  ดังภาพที่ 2.4 มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 319.85 g/mol [32] มีลักษณะทางกายภาพเป็นผลึกสีน้ำเงิน เป็นสีย้อมที่จัดอยู่ในประเภทของสีเบสิก [25] หรือบางครั้งเรียกสีประเภทนี้ว่า สีแคทไอออนิก เนื่องจากโครงสร้างของเมทิลีนบลูมีประจุบวกหรือแคทไอออน (cation) สามารถละลายน้ำได้ เมทิลีนบลูเป็นสีย้อมที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมเพราะเป็นแม่สี แต่อย่างไรก็ตาม เมทิลีนบลูเป็นสีย้อมอินทรีย์ที่มีความเป็นพิษ เป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตในแหล่งน้ำ ดังนั้น ก่อนที่จะปล่อยน้ำเสียที่มีสีย้อมอินทรีย์เหล่านี้ลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติควรได้รับการบำบัดหรือกำจัดเสียก่อน

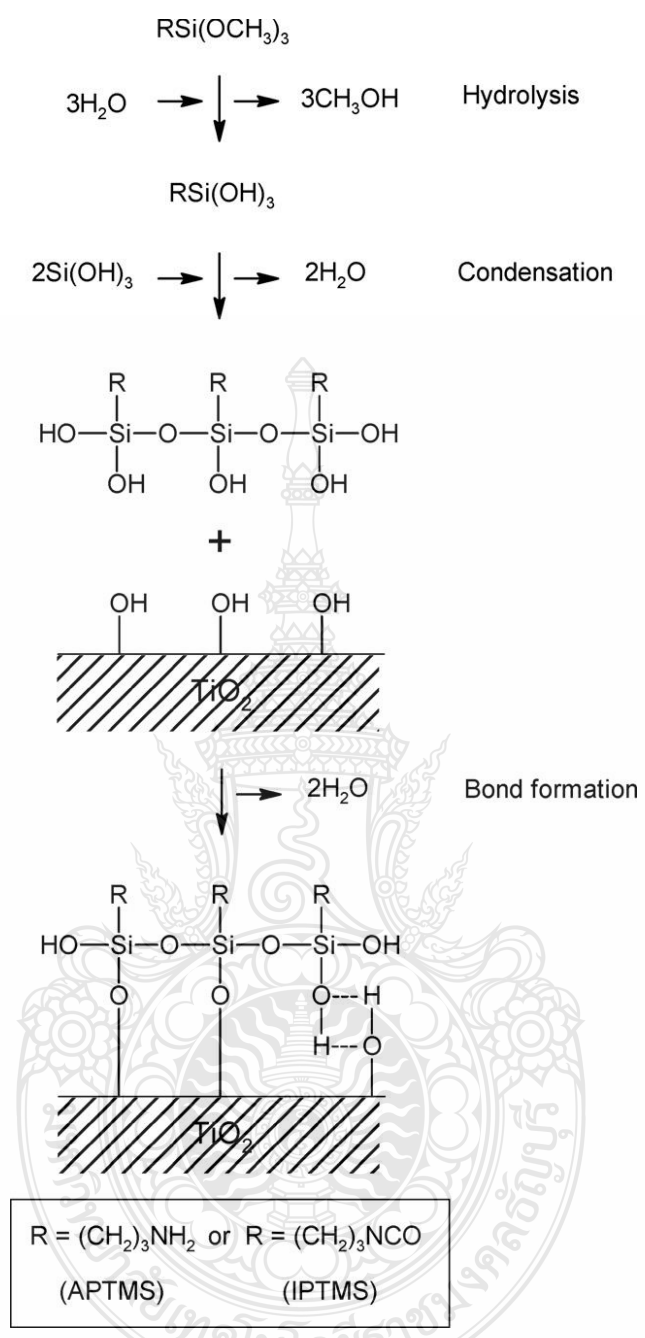


ภาพที่ 2.4 โครงสร้างเมทิลีนบลู

## 2.3 สารคู่ควบไซเลน

สารคู่ควบไซเลนเป็นสารเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันหรือปรับสภาพพื้นผิวที่นิยมใช้สำหรับโลหะออกไซด์ สารคู่ควบไซเลนส่งเสริมการยึดติด (adhesive promoters) โดยปลายข้างหนึ่ง จะเกิดการยึดทางเคมีกับสารอินทรีย์และปลายอีกข้างหนึ่งเกิดการยึดกับสารอินทรีย์ โดยมีโครงสร้างทั่วไป คือ  $(X-(CH_2)_nSi-R_2)$  กลุ่ม X เป็นตัวแทนของหมู่ฟังก์ชันสารอินทรีย์ เช่น อะมิโน (amino) เมทาคริล (methacryl) อีพ็อกซี (epoxy) เป็นต้น [33] และกลุ่ม R เป็นตัวแทนหมู่ออกซัลคิล (oxyalkyl group) ซึ่งสารคู่ควบไซเลนนั้นจะทำให้เกิดการเกาะติดระหว่างพื้นผิว (interfacial adhesion composites) ของสารแต่ละชนิดกับสารอื่น ๆ โดยเกิดผ่านปฏิกิริยาการควบแน่น (condensation reaction) ผ่านหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ที่อยู่บนพื้นผิวของวัสดุรองรับ (substrate) [34] แสดงดังภาพที่ 2.5

โดยทั่วไปจะทำการปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันด้วยสารคู่ควบไซเลนบนพื้นผิวของโลหะออกไซด์ เช่น ไททาเนียมไดออกไซด์ [35] ซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide; ZnO) [36] และซิลิกอนไดออกไซด์ (silicon dioxide; SiO<sub>2</sub>) [37] ซึ่งจะเพิ่มประสิทธิภาพในการพอลิเมอไรเซชันกับมอนอเมอร์และประสิทธิภาพในการประยุกต์ใช้งานได้มากยิ่งขึ้น



ภาพที่ 2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นระหว่างสารควบคู่ไซเลนกับวัสดุรองรับ [35]

**2.4 เทคนิคการเอนแคปซูลชัน**

การเอนแคปซูลชัน (encapsulation) หมายถึง การหุ้มหรือการกักเก็บสารที่เป็นแกน (core) ไว้ภายใน โดยมีเปลือก (shell) ที่เป็นพอลิเมอร์ห่อหุ้มอยู่ภายนอก ซึ่งจะอยู่ในรูปของแคปซูลหรือเป็นลักษณะของอนุภาค [38-40]โดยสารที่ถูกกักเก็บนั้นอาจจะเป็นของแข็งหรือของเหลว ใน

ปัจจุบันการเอนแคปซูลสามารถเตรียมได้ 2 เทคนิคใหญ่ ๆ คือ เทคนิคการเอนแคปซูลเส้นทางกายภาพ (physical method) และเทคนิคการเอนแคปซูลเส้นทางเคมี (chemical method) [41, 42] ซึ่งในการเลือกเทคนิคการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลนั้นจะขึ้นอยู่กับสารแกนกลางที่ต้องการหุ้มภายในพอลิเมอร์และการนำไปประยุกต์ใช้งานต่าง ๆ โดยมีรายละเอียดดังนี้

#### 2.4.1 เทคนิคการเอนแคปซูลเส้นทางกายภาพ

เทคนิคการเอนแคปซูลเส้นทางกายภาพ มีหลายเทคนิคที่สำคัญ เช่น การพ่นแห้ง (spray drying) การพ่นเย็น (spray cooling) และการเคลือบด้วยเทคนิคฟลูอิดไดซ์เบด เป็นต้น

##### 2.4.1.1 เทคนิคการพ่นแห้ง

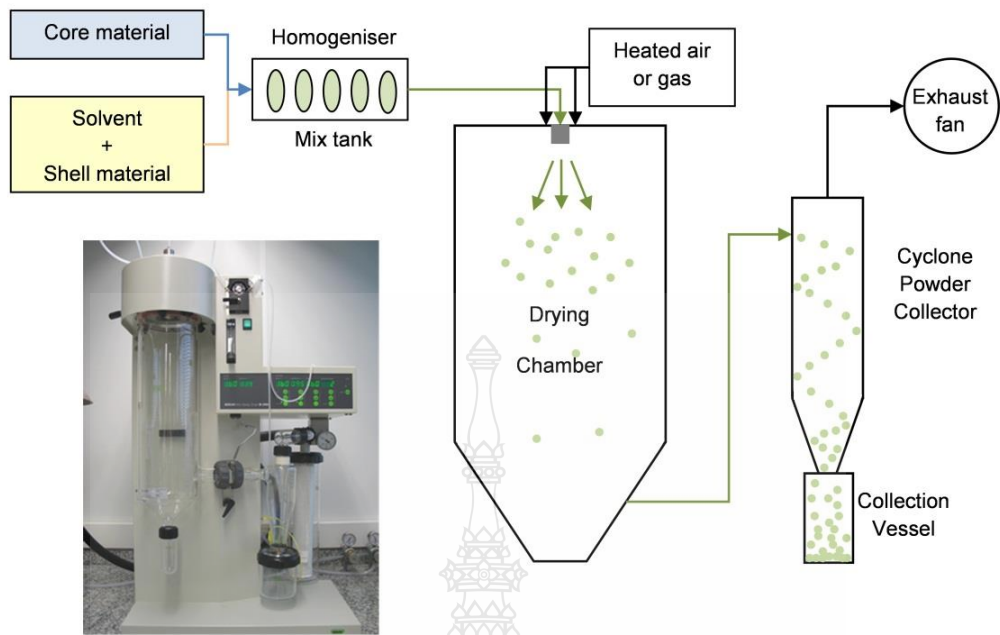
การเตรียมอนุภาคแคปซูลโดยใช้เทคนิคแบบพ่นแห้งจะสามารถทำได้โดยนำพอลิเมอร์และสารแกนกลางมาละลายให้เป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้น นำไปพ่นในระบบที่มีความดันต่ำ โดยอุณหภูมิที่เข้าของเครื่องจะลดลงจาก 200-325 องศาเซลเซียสเป็น 80-90 องศาเซลเซียส จึงทำให้หยดของเหลวกลายเป็นละอองขนาดเล็ก ทำให้การระเหยเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในเวลาสั้นจะได้อนุภาคแคปซูลที่มีลักษณะเป็นผง ดังภาพที่ 2.6 สำหรับตัวอย่างของเหลวที่นำมาทำแห้งนั้นสามารถใช้ได้ทั้งสารละลายและสารประเภทอิมัลชัน หรือสารแขวนลอยซึ่งเป็นที่นิยมใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมประเภทการเตรียมพอลิเมอร์หุ้มสารให้รสหรือกลิ่น แต่เทคนิคนี้จำเป็นต้องใช้เครื่องมือที่มีราคาสูง และหากสารแกนกลางมีจุดเดือดต่ำอาจเกิดการสูญเสียของสารแกนกลางในระหว่างการพ่นแห้งได้ง่าย [43-45]

##### 2.4.1.2 เทคนิคการพ่นเย็น

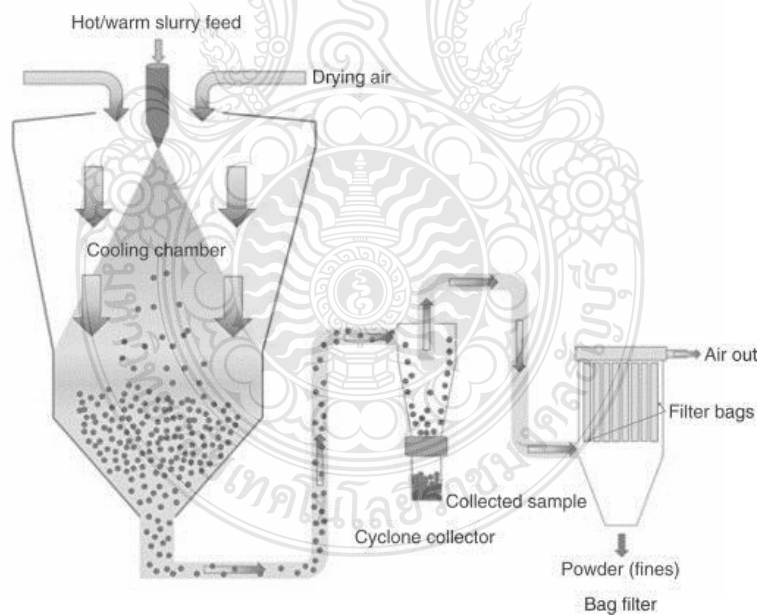
เทคนิคการพ่นเย็นจะมีหลักการคล้ายกับเทคนิคการพ่นแห้ง แต่จะแตกต่างกันที่เทคนิคการพ่นเย็นจะใช้ความเย็นในการทำให้เกิดเปลือกพอลิเมอร์ โดยเมื่อทำการเตรียมอิมัลชันได้แล้วจะนำไปพ่นด้วยความเย็นซึ่งจะทำให้พอลิเมอร์เกิดการแข็งตัวทำให้สามารถกักเก็บสารแกนกลางไว้ได้ ดังภาพที่ 2.7 โดยในเทคนิคนี้มีข้อดี คือ สารแกนกลางจะไม่เกิดการเสื่อมสภาพหรือสูญเสียเนื่องจากความร้อนไปในระหว่างการพ่นเย็น [46-48]

##### 2.4.1.3 การเคลือบด้วยเทคนิคฟลูอิดไดซ์เบด

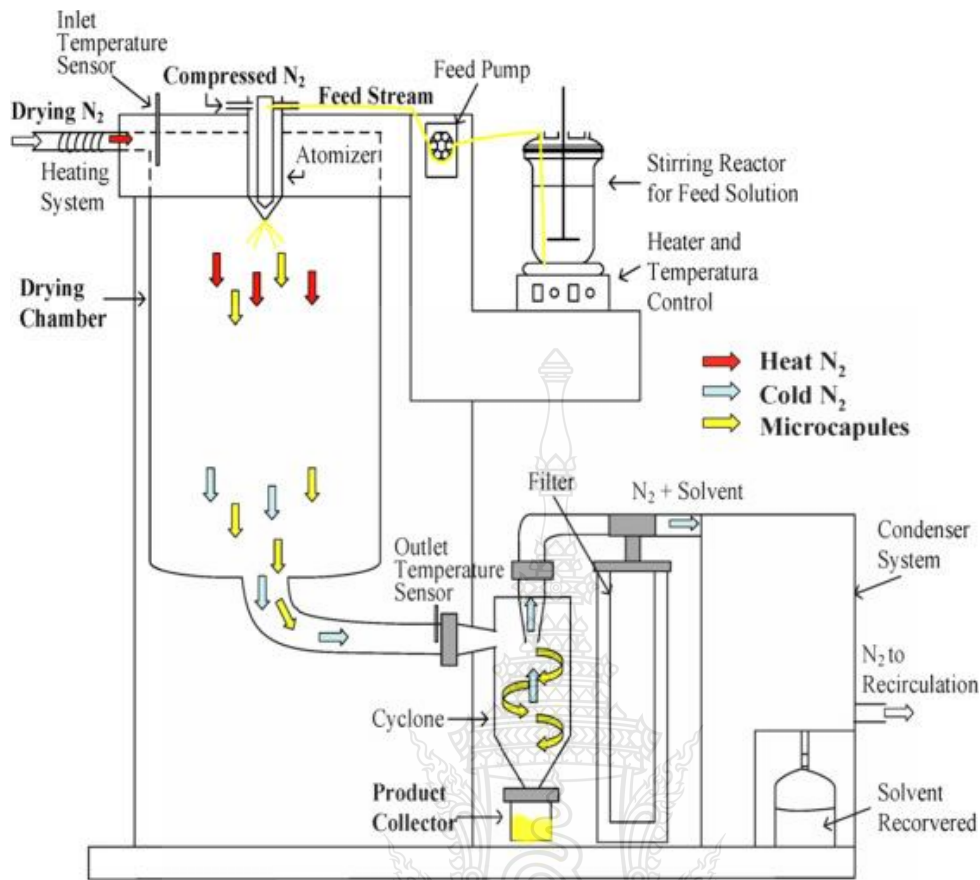
การเคลือบด้วยเทคนิคฟลูอิดไดซ์เบดเป็นการเคลือบผิวอนุภาคที่เป็นของแข็ง โดยจะเคลือบผิวของอนุภาคที่เคลื่อนที่ไปพร้อมอากาศที่หมุนเวียนภายในห้องอบแห้ง ตัวทำละลายที่ติดอยู่กับสารเคลือบจะถูกระเหยออกซึ่งจะทำให้สารเคลือบเกาะอยู่ที่ผิวของอนุภาค โดยสามารถควบคุมความหนาของสารเคลือบด้วยระยะเวลาที่ให้อนุภาคเคลื่อนที่อยู่ภายในห้องอบแห้ง [49, 50] ดังภาพที่ 2.8



ภาพที่ 2.6 การเอนแคปซูเลชันด้วยเทคนิคการพ่นแห้ง [51]



ภาพที่ 2.7 การเอนแคปซูเลชันด้วยเทคนิคการพ่นเย็น [48]



ภาพที่ 2.8 การเคลือบด้วยเทคนิคฟลูอิดไดซ์เบด [49]

#### 2.4.2 เทคนิคการเอนแคปซูลชั้นทางเคมี

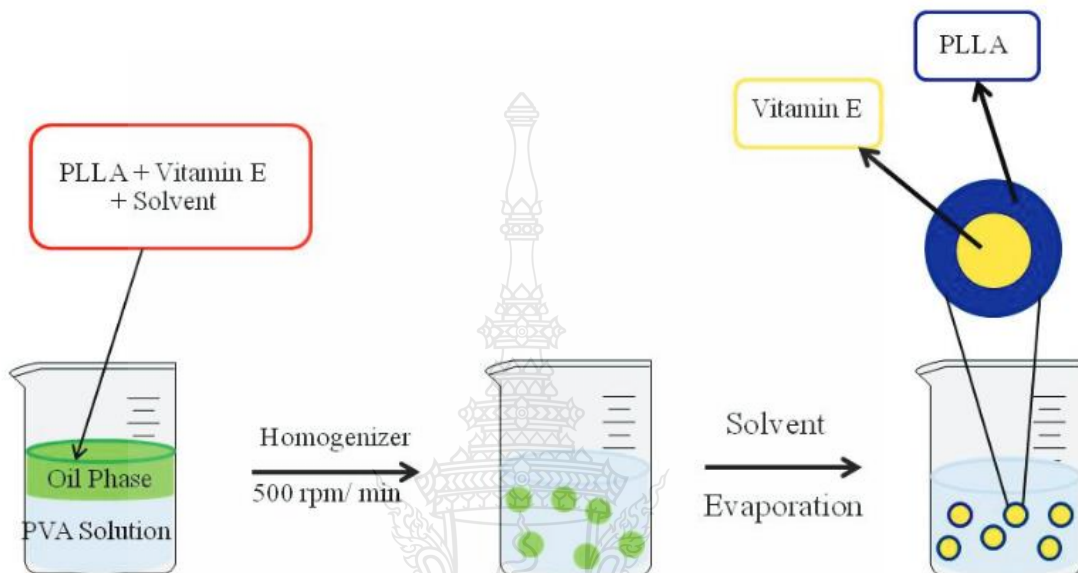
เทคนิคการเอนแคปซูลชั้นทางเคมีสามารถเตรียมได้หลายเทคนิคขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่เป็นเปลือกและสารที่เป็นแกนกลาง ซึ่งเทคนิคที่นิยมใช้มีอยู่หลายเทคนิค เช่น การระเหยตัวทำละลาย (solvent evaporation) โคอะเซเวชัน (coacervation) การพอลิเมอไรเซชันระหว่างรอยต่อที่ผิว (interfacial polymerization) และการสังเคราะห์จากมอนอเมอร์ (monomer polymerization) โดยอาศัยกลไกการแยกวัฏภาคภายใน

##### 2.4.2.1 เทคนิคการระเหยตัวทำละลาย

เทคนิคการระเหยตัวทำละลายทำได้โดยไม่ต้องสังเคราะห์พอลิเมอร์ภายในหยดหรือที่ผิวของหยดมอนอเมอร์ แต่จะนำพอลิเมอร์ที่ต้องการจะให้เป็เปลือกหุ้มและสารที่เป็นแกนกลางมาละลายให้เป็นเนื้อเดียวกันด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสม แล้วนำไปกระจายในชั้นของวัฏภาคต่อเนื่องที่มีสารลดแรงตึงผิวจะได้เป็นหยดสารอินทรีย์ จากนั้น ระเหยตัวทำละลายออก พอลิเมอร์ก็จะเคลื่อนที่มาที่ผิวของหยดกลายเป็นเปลือกหุ้มสารที่ต้องการไว้เป็นแกน เทคนิคนี้เป็นเทคนิคที่ง่ายสะดวกในการเตรียม และมีการใช้เครื่องมือที่ราคาไม่สูงมากนัก เหมาะแก่การนำไปประยุกต์ใช้งานใน



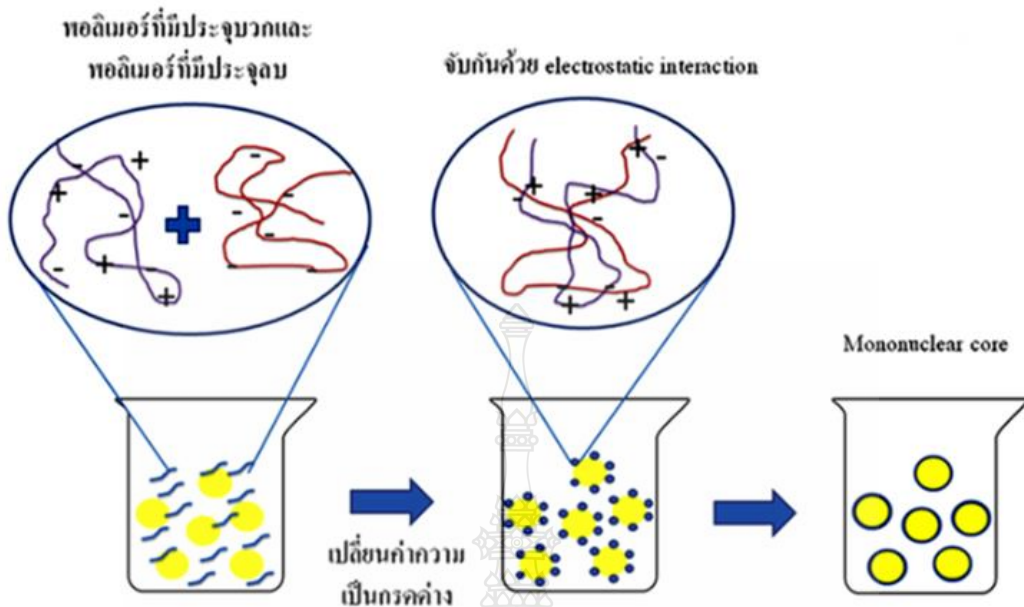
อุตสาหกรรมขนาดเล็ก เช่น การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลหุ่นเมทิลแอนทรานิล [52] การเตรียมแคปซูลของพอลิแอลแลคติกแอซิดหุ้มปุ๋ยยูเรีย [53] และการเตรียมพอลิแอลแลคติกแอซิดแคปซูลหุ้มวิตามินอี [54] ดังภาพที่ 2.9 แต่ในเทคนิคนี้จะมีการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ค่อนข้างมากและไม่เหมาะกับการเตรียมแคปซูลที่มีเปลือกเป็นชนิดร่างแห



ภาพที่ 2.9 การเตรียมพอลิแอลแลคติกแอซิดแคปซูลหุ้มวิตามินอี ด้วยเทคนิคการระเหยตัวทำละลาย [54]

#### 2.4.2.2 โคอะเซอเวชัน

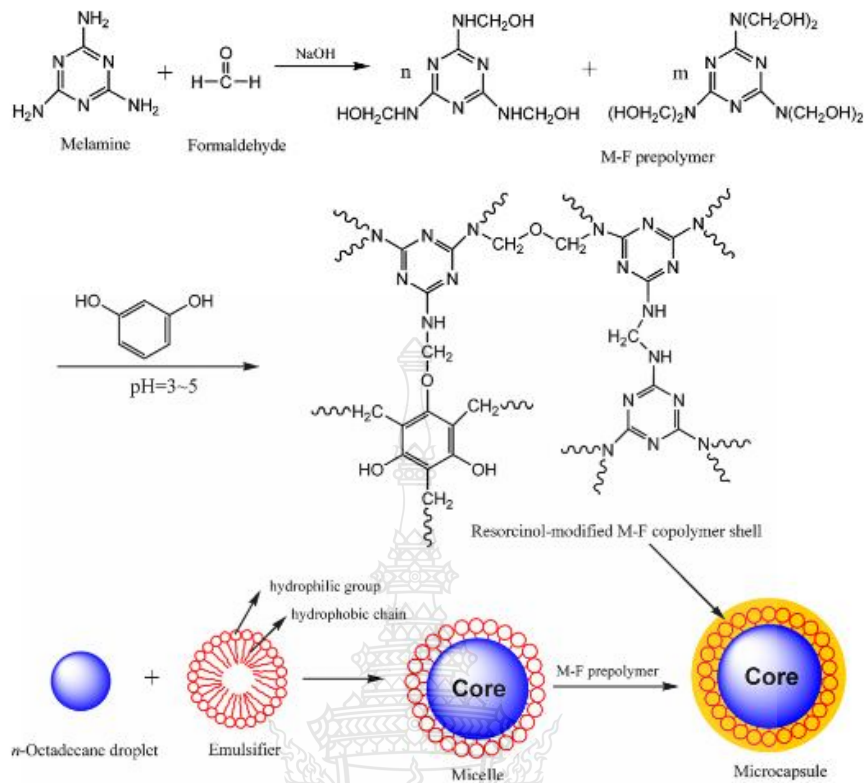
เป็นเทคนิคการเอนแคปซูลขึ้นที่อาศัยความสามารถในการแตกตัวของประจุพอลิเมอร์ซึ่งจะเกิดการรวมตัวหรือจับกันของพอลิเมอร์ที่มีค่าประจุต่างกันด้วยแรงทางไฟฟ้าสถิต (electrostatic interaction) โดยในเทคนิคนี้จะเริ่มต้นการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลจากการนำสารที่ต้องการจะกักเก็บไปกระจายตัวในสารละลายของพอลิเมอร์ที่มีประจุต่างกันที่จะใช้เป็นเปลือก จากนั้นทำให้พอลิเมอร์ไม่สามารถละลายได้ในสารละลายนั้นโดยอาศัยการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ค่าพีเอช การเติมเกลือหรือ การเติมตัวทำละลายที่ไม่ละลายกับพอลิเมอร์จะทำให้พอลิเมอร์เกิดการรวมตัวกันเคลื่อนที่มาเกาะที่บริเวณผิวของสารที่ต้องการจะหุ้ม และเกิดเป็นพอลิเมอร์แคปซูล [55-57] ดังภาพที่ 2.10



ภาพที่ 2.10 การเอนแคปซูลด้วยเทคนิคโคอะเซอเวชัน [57]

#### 2.4.2.3 เทคนิคการพอลิเมอไรเซชันที่รอยต่อระหว่างผิว

เทคนิคนี้แบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ การสังเคราะห์แบบอินซิตู (in situ polymerization) และการสังเคราะห์แบบควบแน่น (condensation polymerization) สำหรับการสังเคราะห์แบบอินซิตูจะมีหลักการสังเคราะห์พอลิเมอร์แคปซูล ออกเป็นสองส่วน โดยในส่วนแรกจะทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์ตั้งต้น (prepolymer) ที่ใช้เป็นเปลือก และในส่วนที่สองจะเตรียมสารที่ต้องการหุ้มให้เป็นหยดโดยกระจายในสารลดแรงตึงผิว จากนั้น นำทั้งสองส่วนผสมเข้าด้วยกันพอลิเมอร์จะถูกดึงดูดมาเกาะที่ผิวของหยดสารที่ต้องการหุ้ม และปรับสถานะให้เหมาะสมเพื่อให้เกิดการหุ้มหยดของสารที่ต้องการหุ้ม[58-60] ดังภาพที่ 2.11 ส่วนการสังเคราะห์แบบควบแน่นจะทำโดยวัฏภาคต่อเนื่องจะมีมอนอเมอร์ที่ชอบน้ำ (hydrophilic monomer) ละลายร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) และในวัฏภาคกระจายมีมอนอเมอร์อีกชนิดหนึ่งที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic monomer) จากนั้นนำทั้งสองวัฏภาคมารวมกัน ปั่นเตรียมหยดแล้วทำการสังเคราะห์จะเกิดพอลิเมอร์ที่รอยต่อผิวของหยดระหว่างมอนอเมอร์ทั้งสองซึ่งจะเกิดเป็นเปลือกหุ้มสารแกนกลางไว้ภายใน [58-60]

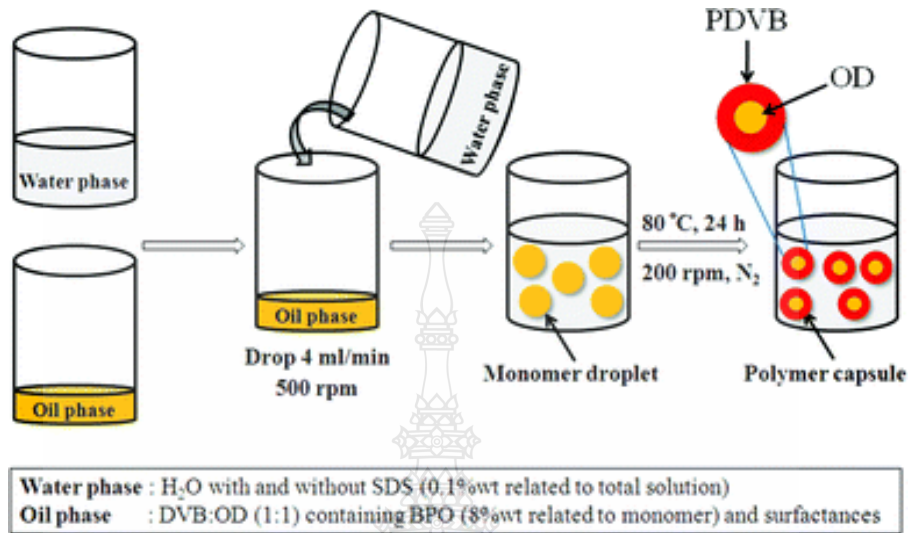


ภาพที่ 2.11 การสังเคราะห์ไมโครแคปซูลด้วยกระบวนการสังเคราะห์ที่รอยต่อระหว่างผิวโดยการสังเคราะห์แบบอินซิทู [58]

#### 2.4.2.4 การสังเคราะห์จากมอนอเมอร์โดยอาศัยกลไกการแยกวัฏภาคภายใน

การสังเคราะห์ด้วยกลไกการแยกวัฏภาคภายใน แบ่งการสังเคราะห์ออกเป็น 2 วัฏภาค คือ วัฏภาคต่อเนื่อง (continuous phase) หรือวัฏภาคน้ำ โดยจะมีสารลดแรงตึงผิวช่วยเพิ่มความเสถียรของสารที่กระจายโดยจะเป็นตัวล้อมรอบหยดมอนอเมอร์เพื่อไม่ให้เกิดการรวมตัวกันของหยดมอนอเมอร์ และใช้น้ำเป็นวัฏภาคต่อเนื่อง เนื่องจากสามารถลดปริมาณสารอินทรีย์ในระบบการสังเคราะห์จึงทำให้มีความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมมากขึ้น ส่วนอีกวัฏภาค คือ วัฏภาคอินทรีย์ (organic phase) หรือวัฏภาคกระจาย (dispersed phase) ซึ่งจะประกอบไปด้วยมอนอเมอร์ ตัวริเริ่มปฏิกิริยา สารที่ต้องการหุ้ม ผสมเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้น นำไปกระจายในวัฏภาคต่อเนื่อง ทำการปั่นที่อัตราแรงเฉือนสูงจะเกิดเป็นหยดวัฏภาคหรือหยดมอนอเมอร์ที่กระจายอยู่ในชั้นน้ำ เมื่อให้อุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ จะเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันภายในหยดมอนอเมอร์เกิดการต่อสายโซ่กลายเป็นพอลิเมอร์ ซึ่งสายโซ่ที่ยาวมากขึ้นทำให้ความสามารถในการละลายของพอลิเมอร์กับสารที่หุ้มลดลงจนกระทั่งถึงความยาววิกฤตของสายโซ่พอลิเมอร์ (critical chain length) พอลิเมอร์และสารที่หุ้มไม่สามารถละลายเข้ากันได้ก็จะเกิดการแยกวัฏภาคภายใน โดยที่พอลิเมอร์จะเคลื่อนที่ออกไปเป็นเปลือกภายนอกและมีสารที่ต้องการหุ้มอยู่ภายใน ดังภาพที่ 2.12 ซึ่งในเทคนิคนี้กระบวนการสังเคราะห์ที่นิยม

คือ กระบวนการสังเคราะห์แบบมินิมัลชัน (miniemulsion polymerization) [61] และกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย [62, 63]



ภาพที่ 2.12 การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย [63]

## 2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ปัจจุบันผลกระทบจากการปล่อยน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมภายในประเทศมีมากขึ้น ส่งผลให้น้ำในแหล่งน้ำเน่าเสีย ค่าการละลายของแก๊สออกซิเจน (dissolved oxygen; DO) ในน้ำลดลง ซึ่งมีผลกระทบโดยตรงกับสิ่งมีชีวิตที่อาศัยอยู่ในน้ำ ไม่สามารถนำน้ำนั้นมาใช้ในการบริโภค อุปโภค ระบบนิเวศน์ของสัตว์น้ำถูกทำลาย ส่งกลิ่นเหม็นรบกวน และเกิดการปนเปื้อนของแหล่งน้ำ โดยสารปนเปื้อนดังกล่าว เช่น สีกลิ้น น้ำมัน ไขมัน ผงซักฟอก สบู่ ยาฆ่าแมลง สารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ เชื้อโรค ตลอดจนสารพิษ อื่น ๆ มีรายงานว่าน้ำเสียที่ได้จากอุตสาหกรรมทางเคมีประกอบด้วยสารอินทรีย์และสารอินทรีย์ที่ละลายน้ำได้และละลายน้ำไม่ได้ ซึ่งงานทางวิศวกรรมเคมีได้เสนอแนวทางในการบำบัดน้ำเสียไว้ 3 แนวทาง ดังนี้ วิธีทางกายภาพ เช่น การกรอง การหมุนเหวี่ยงแยก วิธีทางชีวภาพ เช่น การใช้จุลินทรีย์ในการย่อยสลายหรือบำบัดน้ำเสีย และวิธีทางเคมี เช่น การเติมสารเคมีหรือการใช้แสงอัลตราไวโอเล็ต เป็นต้น [64] จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการนำสารที่มีสมบัติทางโฟโตแคตาไลติกเข้ามามีบทบาทมากขึ้นในด้านการพัฒนาและรักษาสิ่งแวดล้อม เช่น การกำจัดสารอินทรีย์ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรแคตาไลติกหลากหลายรูปแบบ โดยทั่วไปนิยมใช้สารกึ่งตัวนำพวกไททาเนียมไดออกไซด์ [65, 66] และซิงค์ออกไซด์ [67, 68] กันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีสมบัติที่ดีในการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะที่มีแสงอัลตราไวโอเล็ต มีความคงทนต่อสิ่งแวดล้อม และมีประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ค่อนข้างสูง แต่หากพิจารณาสถานะแสงธรรมชาติหรือแสงอาทิตย์ แสงอัลตราไวโอเล็ตจะมีปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับแสงช่วงตามองเห็น ดังนั้น การกำจัดสารอินทรีย์ด้วยสารกึ่งตัวนำดังกล่าวจะมีประสิทธิภาพจำกัด แต่หากใช้สารกึ่งตัวนำที่มีสมบัติการดูดกลืนแสงในช่วงตามองเห็น เช่น ทังสเตน

ออกไซด์ [1, 69] และบิสมีทวานาเดท [70, 71] เป็นต้น จะแก้ปัญหาข้อจำกัดดังกล่าวได้ดีกว่า จากงานวิจัยของ M. Verm และคณะ [69] ได้ทำการเตรียมอนุภาคนาโนออกไซด์และวิเคราะห์คุณสมบัติของโฟโตแคตตาไลติกในการสลายตัวของสีย้อมอินทรีย์ 3 ชนิด คือ โรห์ดามีน บี (rhodamine B; Rh B) อินดิโก คาร์มิน (indigo carning; IC) และคองโก เรด (Congo red; CR) ภายใต้การฉายรังสียูวี-วิสิเบิล (UV-Vis irradiation) สรุปได้ว่าภายใต้รังสียูวี-วิสิเบิลพบการสลายตัวของโรห์ดามีน บีและอินดิโก คาร์มิน ส่วนใหญ่จะเกิดขึ้นด้วยกระบวนการโฟโตแคตตาไลติก นอกจากนี้ มีงานวิจัยที่ศึกษาโครงสร้างผลึก ลักษณะทางสัณฐานวิทยาและคุณสมบัติทางแสงของบิสมีทวานาเดท [18] พบว่าคุณสมบัติทางโฟโตแคตตาไลติกของบิสมีทวานาเดทที่มีโครงสร้างแบบโมโนคลินิกนั้นสูงกว่าบิสมีทวานาเดทที่มีโครงสร้างแบบอื่นภายใต้แสงช่วงตามองเห็น นอกจากนี้ บิสมีทวานาเดทที่มีโครงสร้างแบบโมโนคลินิกยังมีความสามารถในการสลายสารอินทรีย์สำหรับน้ำทิ้งอุตสาหกรรมเป็นเวลา 3 ชั่วโมงภายใต้แสงในช่วงตามองเห็น [70] จากงานวิจัยดังกล่าวน่าจะเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์ได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น อย่างไรก็ตาม การใช้สารกึ่งตัวนำเดี่ยว ๆ จะมีข้อด้อยที่สำคัญ คือ เกิดปัญหาการรวมกันของอิเล็กตรอน ( $e^-$ ) และช่องว่าง ( $h^+$ ) ที่เรียกว่าเกิดปรากฏการณ์ “recombination effect” ดังนั้น การใช้สารกึ่งตัวนำผสมจึงเป็นทางเลือกหนึ่งในการเร่งการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ขั้วไฟฟ้า ซึ่งได้มีการพัฒนาสารกึ่งตัวนำผสมของทั้งสแตโนออกไซด์และบิสมีทวานาเดทในการแยกน้ำ พบว่ามีประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์น้ำเป็นออกซิเจนเพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้สารกึ่งตัวนำเดี่ยว [45] นอกจากนี้ สารกึ่งตัวนำผสมยังมีประสิทธิภาพสูงในการกำจัดสารอินทรีย์ที่เป็นสีย้อม เช่น เมทิลีนบลู [72] อย่างไรก็ตาม การทำงานของสารกึ่งตัวนำเหล่านี้ อาจจะหลุดออกจากขั้วไฟฟ้าได้ง่ายเมื่อใช้กับตัวอย่างจริง หรือในกระบวนการบำบัดที่ใช้สารกึ่งตัวนำที่เป็นอนุภาคโดยตรงก็ยังมีข้อจำกัดด้านความเสถียรและการแยกสารกึ่งตัวนำที่ผ่านกระบวนการบำบัดเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ได้

ดังนั้น หากสามารถเพิ่มความเสถียรของสารกึ่งตัวนำจะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการใช้งานมากขึ้น ในงานวิจัยนี้จึงสนใจพัฒนาวิธีบำบัดน้ำเสียจากโรงงานด้านสิ่งทอ โดยเน้นการบำบัดสีย้อมด้วยวิธีการที่มีประสิทธิภาพ โดยการบำบัดสีย้อมจะอาศัยหลักการด้านโฟโตแคตตาไลติกที่ใช้สารกึ่งตัวนำทำงานร่วมกับพลังงานแสงที่มีอยู่ในธรรมชาติ โดยจะพัฒนาพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่มีรูพรุนหุ้มอนุภาคสารกึ่งตัวนำและอนุภาคแม่เหล็กไว้ภายใน เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างสารกึ่งตัวนำกับน้ำเสีย และสามารถนำไมโครแคปซูลดังกล่าวกลับมาใช้ใหม่ได้ใหม่ด้วยการใช้แม่เหล็กดูดอนุภาคแคปซูลออกจากตัวอย่าง ซึ่งสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัดและทำให้สะดวกในการนำกลับมาใช้ใหม่ได้เป็นอย่างดี

### บทที่ 3 การทดลอง

#### 3.1 สารเคมี

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
1. กรดเอทิลีนไดเอมีนเตตระอะซิติก (Ethylenediaminetetraacetic acid; EDTA)	Reagent grade 98%	VETEC
2. แอมโมเนียมเมทาวานาเดท (Ammonium metavanadate; $\text{NH}_4\text{VO}_3$ )	Analytical reagent	LOBA Chemie
3. บิสมัทไนเตรท (Bismuth(III) nitrate; $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ )	Reagent grade 98%	ALDRICH
4. แอมโมเนีย (Ammonia; $\text{NH}_3$ )	Analytical reagent	AppliChem Panreac
5. ไฮโดรควิโนน (Hydroquinone; HQ)	Reagent Plus 99%	SIGMA-ALDRICH
6. เฟอรัส (II) คลอไรด์ (Ferrous (II) chloride; $\text{FeCl}_2$ )	Puriss $\geq 99\%$ (RT)	SIGMA-ALDRICH
7. เฟอริก (III) คลอไรด์ (Ferric (III) chloride; $\text{FeCl}_3$ )	Analytical reagent	Appli Chem Panreac
8. โทลูอีน (Toluene)	Analytical reagent	RCI Labscan
9. กรดโอเลอิก (Oleic acid; OA)	Technical grade 90%	ALDRICH

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
10. แก๊สไนโตรเจน (N <sub>2</sub> )	Purity 99.99%	Praxair
11. โซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride; NaCl)	Analytical reagent	UNIVAR
12. พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinylalcohol; PVA)	Analytical reagent	SIGMA-ALDRICH
13. เมทิลเมทาคริเลท (Methyl methacrylate; MMA)	Reagent Plus 99%	SIGMA-ALDRICH
14. เมทิลอะคริเลท (Methylacrylate; MA)	Purity 98%	SIGMA-ALDRICH
15. ไอโอดีนฟอร์ม (Iodoform; CHI <sub>3</sub> )	Analytical reagent	ALDRICH
16. เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl peroxide; BPO)	Analytical reagent	ALDRICH
17. เมทิลีนบลู (Methylene blue)	Laboratory reagent	UNILAB
18. ไดไวนิลเบนซีน (Divinylbenzene; DVB)	Analytical Reagent	ALDRICH
19. เอทานอล (Ethanol)	Analytical reagent	QREC
20. กรดอะซิติก (Acetic acid)	Analytical reagent	RCI Labscan
21. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide; KOH)	Analytical reagent	UNILAB

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
22. ไตรเมทอกซีไซลิล โพรพิล เมทาคริเลต [3-(Trimethoxysilyl) propyl methacrylate; MPS]	Purity 98%	ALDRICH
23. พีอีจี 30 ไดพอลิไฮดรอกซี สเตียเรท (PEG30 dipolyhydroxy stearate; DPHS)	Technical grade	Croda
24. สเปน 80 (Span 80)	Analytical reagent	SIGMA-ALDRICH
25. อะซิโตน (Acetone)	Technical grade	ALDRICH
25. เททระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran; THF)	Analytical reagent	SIGMA-ALDRICH
26. ไดคลอโรมีเทน (Dichloromethane; DCM)	Analytical reagent	SIGMA-ALDRICH

### 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องมือและอุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
1. เครื่องกวนแม่เหล็กแบบใช้ความร้อน (Hot plate stirrer)	C-MAG HS7	IKA
2. กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (Optical Microscope; OM)	SK-100EB & SK-100ET	Seek
3. เครื่องวัดการกระเจิงแสง (Dynamic light scattering: DLS)	Delsa <sup>TM</sup> Nano C	Beckman Coulter



เครื่องมือและอุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
4. โฮโมจีไนเซอร์ (Homogenizer)	T 25 digital ULTRA-TURR	IKA
5. ตู้อบลมร้อน (Hot air oven)	UNB 400	Memmert
6. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)	JSM 6510	JEOL
7. เตาเผา (Furnace)	-	Wisd
8. เครื่องเขย่า (Water bath)	WNB14	REC
9. เครื่องฟูรีเยร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FTIR Spectrophotometer)	NICOLET iS5	Thermo
10. เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง (Analytical Balance)	SI-234	DENVER INSTRUMENT
11. เครื่องสั่นคลื่นเสียงที่มี ความถี่สูง (Ultrasonicator)	VCX 130PB	BECTHAI
12. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องผ่าน (Transmission Electron microscope; TEM)	Tecnai 20	Philips
13. เครื่องผสมสาร (Vortex mixer)	VORTEX GENIE 2	Scientific Industries (SI)
14. หลอดไฟ (Light source)	Sylvania 28W	SYLANIA

เครื่องมือและอุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
15. เครื่องวิเคราะห์การดูดกลืนแสง (UV-Visible spectrophotometer)	UV-2401PC	SHIMADZU
16. ตู้สุญญากาศ (Vacuum oven)	DZF-6051	DZF
17. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer; XRD)	Smartlab 9 kW	Rigaku
18. เครื่องมือวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณ (Energy Dispersive X-ray Spectromete; EDX)	-	OXFORD

### 3.3 แผนผังการวิจัย

ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่กักเก็บอนุภาคสารกึ่งตัวนำ (บิสมีทวานาเดท) และอนุภาคแม่เหล็กไว้ภายในด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน คือ

การเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของบิสมีทวานาเดทและเหล็กออกไซด์

- ศึกษาหมู่ฟังก์ชันด้วย FTIR
- ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาด้วย TEM
- ↓ - ศึกษาขนาดอนุภาคด้วย DLS

การเตรียมและศึกษาลักษณะเฉพาะของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลท-เมทิลอะคริเลท-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์

- ศึกษาขนาดและปริมาณของอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำด้วย DLS และการชั่งน้ำหนัก (gravimetry)
- ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาด้วย OM และ SEM
- ศึกษาหมู่ฟังก์ชันด้วย FTIR
- ศึกษาเปอร์เซ็นต์การบรรจุและประสิทธิภาพการหุ้มด้วยการชั่งน้ำหนัก
- ↓ - ศึกษาค่าการไฮโดรไลซิส

การทดสอบประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมในน้ำเสียสังเคราะห์

- pH
- ประสิทธิภาพในการนำกลับมาใช้ใหม่

### 3.4 การทดลอง

#### 3.4.1 การเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของบิสมัทวานาเดทและเหล็กออกไซด์

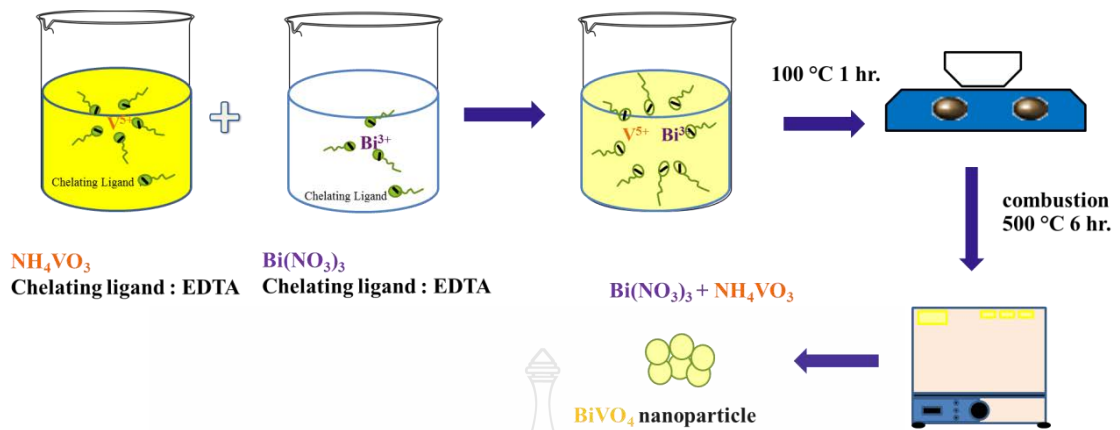
##### 3.4.1.1 การเตรียมอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดท

เริ่มจากการเตรียมสารเชิงซ้อนของสารกึ่งตัวนำเริ่มต้น 2 ส่วน ดังนี้  
 ส่วนที่ 1) ละลายบิสมัทไนเตรท (bismuth(III) nitrate;  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ) ในน้ำ (ความเข้มข้นประมาณ 10-20 wt%) ที่มีกรดเอทิลีนไดเอมีน เทตระ อะซีติก (ethylenediamine tetraacetic acid; EDTA) เป็นสารคีเลตละลายอยู่ (อัตราส่วนโมลต่อบิสมัทไนเตรทประมาณ 0.5-2) แล้วปรับพีเอชของสารละลายให้อยู่ในสภาวะเบส (8-10) โดยปรับเปลี่ยนสภาวะให้เหมาะสมเพื่อให้สารละลายไม่เกิดการตกตะกอน

ส่วนที่ 2) ละลายแอมโมเนียมเมทาวานาเดท (ammonium metavanadate;  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) ในน้ำ (อัตราส่วนโมลของบิสมัทไนเตรทและแอมโมเนียมเมทาวานาเดทเท่ากับหนึ่ง) ที่มีกรดเอทิลีนไดเอมีน เทตระ อะซีติกละลายอยู่ (อัตราส่วนโมลต่อแอมโมเนียมเมทาวานาเดทประมาณ 0.5-2) แล้วปรับพีเอชของสารละลายให้อยู่ในสภาวะเบส (8-10) ด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ โดยปรับเปลี่ยนสภาวะให้เหมาะสมเพื่อให้สารละลายไม่เกิดการตกตะกอน ก่อนผสมสารละลายส่วนที่ 1) และ 2) เข้าด้วยกันที่อุณหภูมิห้อง จะได้สารเชิงซ้อนของสารกึ่งตัวนำเริ่มต้น แล้วทำการระเหยน้ำที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ก่อนนำผงหลังการระเหยไปทำการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 6 ชั่วโมง โดยใช้สภาวะดังตารางที่ 3.1 และแผนภาพการทดลองดังภาพที่ 3.1

**ตารางที่ 3.1** สภาวะในการเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของบิสมัทวานาเดท

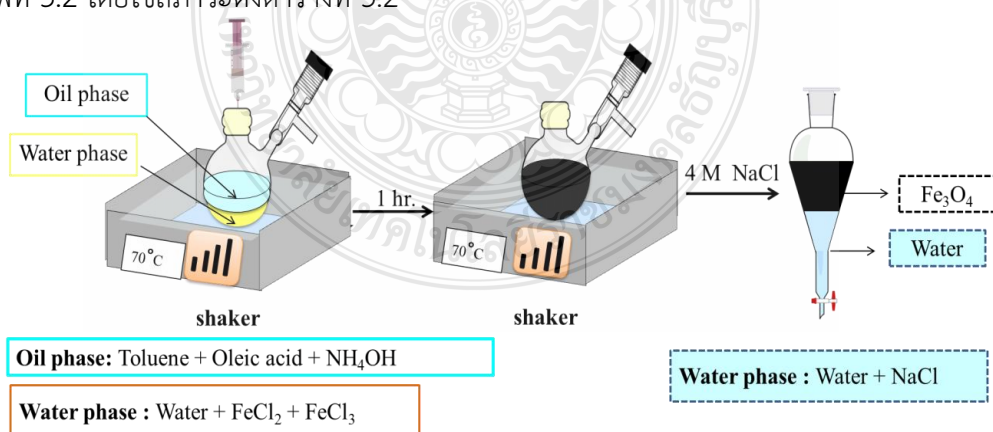
Chemicals		$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ : EDTA	$\text{NH}_4\text{VO}_3$ : EDTA
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	g (mol)	0.485 ( $9.99 \times 10^{-4}$ )	-
$\text{NH}_4\text{VO}_3$	g (mol)	-	0.117 ( $8.86 \times 10^{-4}$ )
EDTA	g (mol)	0.584 ( $1.99 \times 10^{-3}$ )	0.584 ( $1.99 \times 10^{-3}$ )



ภาพที่ 3.1 การเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของบิสมัทวานาเดท

### 3.4.1.2 การเตรียมอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์

ซิงเฟอร์รัส (II) คลอไรด์ 0.500 กรัม ละลายน้ำ 15 มิลลิลิตร จะได้สารละลายสีเหลือง ใส่ลงในขวดสังเคราะห์ จากนั้น ซิงเฟอร์ริก (III) คลอไรด์ 0.875 กรัม ละลายน้ำ 15 มิลลิลิตร ในอัตราส่วน เฟอร์รัส (II) คลอไรด์: เฟอร์ริก (III) คลอไรด์ เป็น 1: 2 ผสมกันลงในขวดกันกลม ได้สารละลายสีเหลืองเข้ม เติมกรดโอเลอิก 1.5 กรัม ที่ละลายในโทลูอีน 20 มิลลิลิตร ลงในขวดกันกลมจะเกิดการแยกชั้นระหว่างชั้นโทลูอีนกับชั้นน้ำ จากนั้น ทำให้อยู่ในสภาวะแก๊สไนโตรเจน แล้วนำขวดกันกลมแช่ลงในเครื่องเขย่าที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที จากนั้น ฉีดสารละลาย 25% แอมโมเนียปริมาตร 5 มิลลิลิตรลงไป เมื่อครบ 1 ชั่วโมง นำมาเทใส่กรวยแยก เติม 4 โมลาร์สารละลายโซเดียมคลอไรด์ 10 มิลลิลิตร แล้วตั้งทิ้งไว้จนแยกเป็น 2 ชั้น โซลส่วนล่างทิ้ง (ชั้นน้ำ) เก็บส่วนบนที่มีอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ไว้ทำการทดลองต่อไป แผนภาพการเตรียมอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์แสดงดังภาพที่ 3.2 โดยใช้สภาวะดังตารางที่ 3.2



ภาพที่ 3.2 การเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็กออกไซด์

**ตารางที่ 3.2** สภาวะในการเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็กออกไซด์

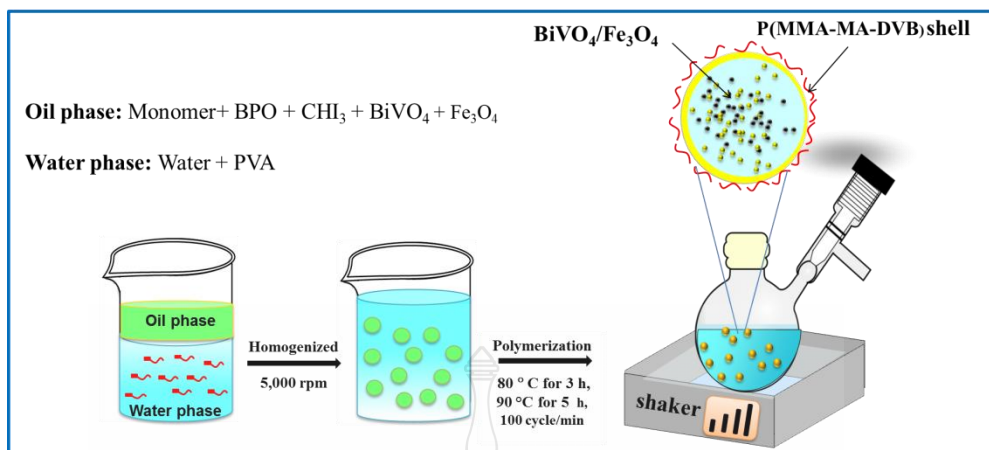
Chemicals		
FeCl <sub>2</sub>	g (mol)	0.500 (2.5x10 <sup>-2</sup> )
FeCl <sub>3</sub>	g (mol)	0.875 (3.2x10 <sup>-3</sup> )
Toluene	g	20.000
Oleic acid	g (mol)	1.500 (5.3x10 <sup>-3</sup> )
NaCl <sup>a</sup>	ml	10.000
NH <sub>4</sub> OH <sup>b</sup>	ml	5.000
H <sub>2</sub> O	ml	15.000

<sup>a</sup> NaCl 4 M

<sup>b</sup> NH<sub>4</sub>OH 25 %w/w

3.4.2 การเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลท-เมทิลอะคริเลท-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์

ในขั้นตอนการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์พร้อมกันทำได้โดยผสมเมทิลเมทาคริเลท เมทิลอะคริเลทและไดไวนิลเบนซีนมอนอเมอร์เป็นเนื้อเดียวกัน แล้วเติมอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ลงไปกระจายตัว จากนั้น เติมนีโอโอดิฟอร์มและเบนโซิลเปอร์ออกไซด์ ทำให้ละลายเป็นเนื้อเดียวกันเป็นชั้นน้ำมัน เทลงในชั้นน้ำที่เป็นสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ปริมาตร 45 มิลลิลิตร จากนั้น บันเตรียมหยดด้วยโฮโมจีไนเซอร์ โดยใช้อัตราเร็ว 5,000 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 5 นาที จะได้สารแขวนลอย นำสารแขวนลอยที่เตรียมได้เทลงในขวดก้นกลมแล้วปิดด้วยจุกยางซิลิโคน ทำให้อยู่ในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน แล้วนำไปใส่เครื่องเขย่าที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง เมื่อเวลาผ่านไป 3 ชั่วโมง เพิ่มอุณหภูมิเป็น 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะได้พอลิเมอร์ไมโครแคปซูล โดยมีแผนภาพการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลดังภาพที่ 3.3



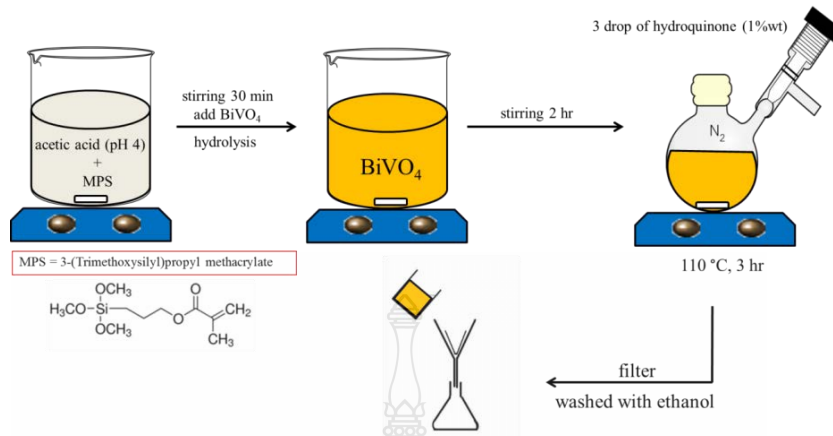
ภาพที่ 3.3 การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์

โดยในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลจะทำการศึกษาปัจจัยที่เกี่ยวข้อง ดังนี้

#### 3.4.2.1 การศึกษาการปรับพื้นผิวอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดท

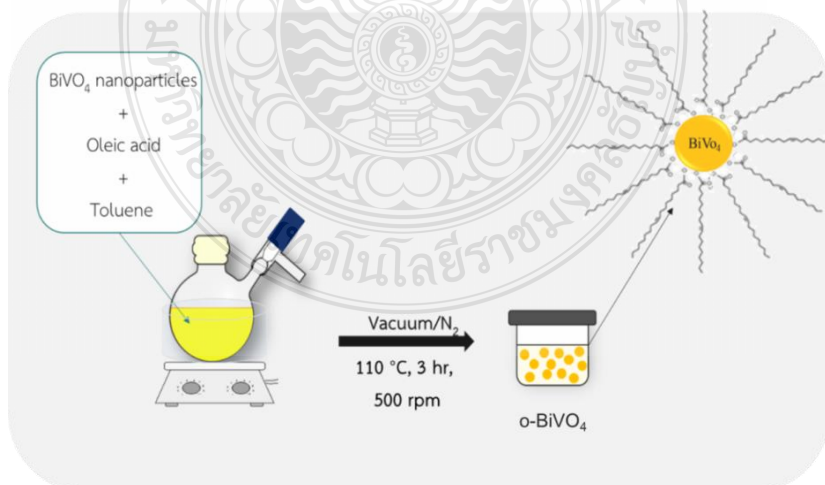
เนื่องจากอนุภาคบิสมีทวานาเดท เป็นอนุภาคอินทรีย์ การที่จะกระจายตัวโดยตรงในชั้นมอนอเมอร์ที่เป็นสารอินทรีย์ได้ดี และไม่เกิดการแยกชั้นออกมาอาจทำได้ยาก ดังนั้นในขั้นตอนนี้จะทำการศึกษาการปรับพื้นผิว (surface modification) อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดท เพื่อนำไปใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลเปรียบเทียบกับการใช้อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทโดยตรง โดยทำการปรับพื้นผิวอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดท 2 วิธี คือ

1) การกราฟที่อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทด้วยมอนอเมอร์ที่มีหมู่ไซเลน (silane coupling agent) คือ 3-ไตรเมทอกซีไซลิล โพรพิล เมทาคริเลต (3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate; MPS) หรือเอ็มพีเอสโดยเริ่มต้นจากการละลายเอ็มพีเอส (ความเข้มข้นประมาณ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ในน้ำที่มีสภาวะกรด (ปรับพีเอชด้วยกรดอะซิติก จนมีพีเอชประมาณ 4) จากนั้นปั่นจนละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ประมาณ 30 นาที เพื่อให้เกิดการไฮโดรไลซิสของเอ็มพีเอสแล้วเติมอนุภาคนาโนของบิสมีทวานาเดทลงไป (อัตราส่วนของเอ็มพีเอสต่อบิสมีทวานาเดทเป็น 1 ต่อ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) จากนั้น ทำการปั่นต่อไปเป็นเวลาประมาณ 2 ชั่วโมง จนอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทกระจายตัวได้ดีในสารละลาย หยดสารหยุดปฏิกิริยา (ไฮโดรควิโนนความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) เพื่อป้องกันการเกิดพอลิเมอร์เชนของเอ็มพีเอส นำไปใส่ในขวดกันกลมและทำให้อยู่ในสภาวะแก๊สไนโตรเจนโดยการใช้ปั๊มดูดสลักกับการเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ แล้วนำไปให้ความร้อนในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 110 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการปั่น 500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทที่มีเอ็มพีเอสกราฟท์ (ผ่านหมู่ไซเลน) อยู่บนผิว หรือ m-BiVO<sub>4</sub> จากนั้น นำไปตกตะกอนในตัวทำละลายที่เหมาะสมที่สามารถละลายเอ็มพีเอสและกรดอะซิติกได้ (ล้างด้วยเอทานอลประมาณ 3 รอบ) เพื่อกำจัดเอ็มพีเอสและกรดอะซิติกที่เหลืออยู่ในระบบ ดังกระบวนการในภาพที่ 3.4



ภาพที่ 3.4 การกราฟท์อนุภาคนาโนบิส്മัทวานาเดทด้วยมอนอเมอร์ที่มีหมู่ไซเลน

2) การเคลือบอนุภาคนาโนบิส്മัทวานาเดทด้วยกรดโอเลอิก ในขั้นตอนนี้จะทำการศึกษาการเคลือบอนุภาคนาโนบิส്മัทวานาเดทด้วยสารลดแรงตึงผิวที่มี ค่า HLB (hydrophilic-lipophilic balance) ต่ำ ๆ ในการทดลองเลือกใช้กรดโอเลอิกซึ่งมีค่า HLB = 1 โดยจะเติมกรดโอเลอิกและโทลูอีนลงผสมกับอนุภาคนาโนบิส്മัทวานาเดท ที่อัตราส่วนอนุภาคนาโนบิส്മัทวานาเดทต่อกรดโอเลอิกต่อโทลูอีน คือ 1: 4: 6 ลงในขวดกั่นกลม และปิดด้วยจุกยางซิลิโคน จากนั้น ใช้ปั๊มดูดสลับกับการเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ (ครั้งสุดท้ายอยู่ในสภาวะแก๊สไนโตรเจน) และนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากนั้น นำสารละลายดังกล่าวไประเหยโทลูอีนจนหมด จะได้เป็นอนุภาคนาโนบิส്മัทวานาเดทที่เคลือบด้วยกรดโอเลอิก หรือ o-BiVO<sub>4</sub> ดังกระบวนการในภาพที่ 3.5



ภาพที่ 3.5 การเคลือบอนุภาคนาโนบิส്മัทวานาเดทด้วยกรดโอเลอิก

จากนั้นนำอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทที่ทำการปรับพื้นผิวทั้งสองวิธี มาทำการศึกษาค่าเตรียมเป็นพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์พร้อมกัน โดยเปรียบเทียบกับอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทที่ไม่ได้ทำการปรับพื้นผิว โดยมีขั้นตอนดังแผนภาพที่ 3.3 และใช้สภาวะดังตารางที่ 3.3 โดยพิจารณาผลต่อการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระ เปรอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

**ตารางที่ 3.3** สภาวะในการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลท-เมทิลอะคริเลท-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทที่ไม่ปรับพื้นผิว ( $\text{BiVO}_4$ ) ปรับพื้นผิวด้วยการกราฟท์ด้วยมอนอเมอร์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล ( $m\text{-BiVO}_4$ ) และปรับพื้นผิวด้วยการเคลือบด้วยกรดโอเลอิก ( $o\text{-BiVO}_4$ )

Chemicals		
MMA	g (mol)	1.75 ( $1.74 \times 10^{-2}$ )
MA	g (mol)	1.05 ( $1.23 \times 10^{-2}$ )
DVB	g (mol)	0.70 ( $5.38 \times 10^{-3}$ )
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	g mol)	0.50 ( $2.16 \times 10^{-3}$ )
$\text{BiVO}_4^a$	g (mol)	1.00 ( $3.09 \times 10^{-3}$ )
BPO	g (mol)	0.12 ( $4.95 \times 10^{-4}$ )
$\text{CHI}_3$	g (mol)	0.02 ( $5.08 \times 10^{-5}$ )
PVA aqueous solution 1 wt% (g)		45.00

<sup>a</sup>  $\text{BiVO}_4$  คือ  $\text{BiVO}_4$   $m\text{-BiVO}_4$  และ  $o\text{-BiVO}_4$

3.4.2.2 การศึกษาอัตราส่วนมอนอเมอร์ต่ออนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทต่ออนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์

ในขั้นตอนนี้ได้ทำการศึกษาอัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่ออนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทต่ออนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ที่ 70: 20: 10 70: 25: 5 และ 65: 30: 5 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยจะพิจารณาผลต่อเปอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล โดยใช้สภาวะการทดลอง ดังตารางที่ 3.4



**ตารางที่ 3.4** สภาวะในการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลท-เมทิลอะคริเลท-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์

Chemicals	Monomers : m-BiVO <sub>4</sub> : Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (%w/w)			
	70: 20: 10	70: 25: 5	65: 30: 5	60: 35: 5
MMA g (mol)	1.75 (1.75x10 <sup>-2</sup> )	1.75 (1.75x10 <sup>-2</sup> )	1.63 (1.63x10 <sup>-2</sup> )	1.50 (1.50x10 <sup>-2</sup> )
MA g (mol)	1.05 (1.22x10 <sup>-2</sup> )	1.05 (1.22x10 <sup>-2</sup> )	0.97 (1.13x10 <sup>-2</sup> )	0.90 (1.04x10 <sup>-2</sup> )
DVB g (mol)	0.70 (5.38x10 <sup>-3</sup> )	0.70 (5.38x10 <sup>-3</sup> )	0.65 (4.99x10 <sup>-3</sup> )	0.60 (4.61x10 <sup>-3</sup> )
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> g mol)	0.50 (2.16x10 <sup>-3</sup> )	0.25 (1.80x10 <sup>-3</sup> )	0.25 (1.80x10 <sup>-3</sup> )	0.25 (1.80x10 <sup>-3</sup> )
m-BiVO <sub>4</sub> g (mol)	1.00 (3.09x10 <sup>-3</sup> )	1.25 (3.86x10 <sup>-3</sup> )	1.50 (4.63x10 <sup>-3</sup> )	1.75 (5.40x10 <sup>-3</sup> )
BPO g (mol)	0.14 (5.78x10 <sup>-4</sup> )	0.14 (5.78x10 <sup>-4</sup> )	0.13 (5.37x10 <sup>-4</sup> )	0.12 (4.96x10 <sup>-4</sup> )
CHI <sub>3</sub> g (mol)	0.23 (5.84x10 <sup>-6</sup> )	0.23 (5.84x10 <sup>-6</sup> )	0.21 (5.34x10 <sup>-6</sup> )	0.20 (5.09x10 <sup>-6</sup> )
PVA aqueous solution 1 wt% (g)	45.00	45.00	45.00	45.00

#### 3.4.2.3 การศึกษาอัตราส่วนมอนอเมอร์

ขั้นตอนนี้จะทำการศึกษาอัตราส่วนของมอนอเมอร์ คือ เมทิลเมทาคริเลท ต่อเมทิลอะคริเลทต่อไดไวนิลเบนซีน ที่อัตราส่วน 50: 30: 20 65: 25: 20 และ 60: 20: 20 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมไมโครแคปซูลที่มีความแข็งแรง และมีเปอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่สูง โดยใช้สภาวะการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.5

ตารางที่ 3.5 สภาวะในการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลท-เมทิลอะคริเลท-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนบิสทริฟีนอะนาเทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์

Chemicals	MMA: MA: DVB (%w/w)		
	50: 30: 20	55: 25: 20	60: 20: 20
MMA g (mol)	1.63 ( $1.63 \times 10^{-2}$ )	1.7875 ( $1.79 \times 10^{-2}$ )	1.95 ( $1.95 \times 10^{-2}$ )
MA g (mol)	0.97 ( $1.13 \times 10^{-2}$ )	0.8125 ( $9.44 \times 10^{-3}$ )	0.65 ( $7.55 \times 10^{-3}$ )
DVB g (mol)	0.65 ( $4.99 \times 10^{-3}$ )	0.65 ( $5.38 \times 10^{-3}$ )	0.65 ( $5.38 \times 10^{-3}$ )
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> g mol)	0.25 ( $1.80 \times 10^{-3}$ )	0.25 ( $1.80 \times 10^{-3}$ )	0.25 ( $1.08 \times 10^{-3}$ )
m-BiVO <sub>4</sub> g (mol)	1.50 ( $4.63 \times 10^{-3}$ )	1.50 ( $4.63 \times 10^{-3}$ )	1.25 ( $3.86 \times 10^{-3}$ )
BPO g (mol)	0.13 ( $5.37 \times 10^{-4}$ )	0.13 ( $5.37 \times 10^{-4}$ )	0.13 ( $5.37 \times 10^{-4}$ )
CHI <sub>3</sub> g (mol)	0.021 ( $5.34 \times 10^{-5}$ )	0.021 ( $5.34 \times 10^{-5}$ )	0.021 ( $5.34 \times 10^{-5}$ )
PVA aqueous solution 1 wt% (g)	45.00	45.00	45.00

#### 3.4.2.4 การศึกษาการเพิ่มรูพรุนที่ผิวพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

โดยทั่วไปในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกเพื่อกำจัดสีย้อมในน้ำเสีย อนุภาคสารกึ่งตัวนำจะต้องได้รับพลังงานแสงและสัมผัสกับน้ำเสียซึ่งจะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้อย่างมีประสิทธิภาพ ดังนั้น ในขั้นตอนนี้จะทำการศึกษาการเพิ่มรูพรุนที่ผิวของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล เพื่อให้อนุภาคนาโนบิสทริฟีนอะนาเทที่ถูกหุ้มอยู่ในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลมีโอกาสสัมผัสกับสีย้อมในน้ำเสียเพิ่มขึ้น โดยทำการศึกษาการเพิ่มรูพรุนที่ผิวไมโครแคปซูล 2 วิธี ดังนี้

##### 1) การศึกษาผลของสารลดแรงตึงผิว

ในขั้นตอนนี้จะศึกษาผลของสารลดแรงตึงผิวที่เติมในชั้นสารอินทรีย์ต่อลักษณะสัณฐานวิทยาและลักษณะพื้นผิวของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล โดยจะศึกษาการใช้สารลดแรงตึงผิว 3 ชนิด คือ พีอีจี 30 ไดพอลิไฮดรอกซี สเตียเรท (PEG30 dipolyhydroxy stearate; DPHS) หรือดีพีเอชเอส สเปน 80 (span 80) และกรดโอเลอิก ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ โดยศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาโดยการนำของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยใช้สภาวะการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.6

**ตารางที่ 3.6** สภาวะในการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลท-เมทิลอะคริเลท-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนบิสฟีนอลเอและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ที่การเพิ่มสารลดแรงตึงผิวในชั้นสารอินทรีย์

Chemical	Surfactant (%wt ) of m-BiVO <sub>4</sub>	
	20	30
MMA g (mol)	1.79 (1.79x10 <sup>-2</sup> )	1.79 (1.79x10 <sup>-2</sup> )
MA g (mol)	0.81 (9.44x10 <sup>-3</sup> )	0.81 (9.44x10 <sup>-3</sup> )
DVB g (mol)	0.65 (5.38x10 <sup>-3</sup> )	0.65 (5.38x10 <sup>-3</sup> )
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> g mol)	0.25 (1.80x10 <sup>-3</sup> )	0.25 (1.80x10 <sup>-3</sup> )
m-BiVO <sub>4</sub> g (mol)	1.50 (4.63x10 <sup>-3</sup> )	1.50 (4.63x10 <sup>-3</sup> )
BPO g (mol)	0.13 (5.37x10 <sup>-4</sup> )	0.13 (5.37x10 <sup>-4</sup> )
CHI <sub>3</sub> g (mol)	0.021 (5.34x10 <sup>-5</sup> )	0.021 (5.34x10 <sup>-5</sup> )
surfactant <sup>a</sup> g	0.30	0.45
PVA aqueous solution 1 wt% (g)	45.000	45.000

<sup>a</sup>surfactant คือ span 80 oleic acid และ DPHS

2) การศึกษาผลของการสกัดพอลิเมทิลเมทาคริเลทด้วยตัวทำละลาย  
 ในขั้นตอนนี้จะศึกษาผลของการสกัดพอลิเมทิลเมทาคริเลทซึ่งเป็นองค์ประกอบของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลต่อลักษณะสัณฐานวิทยาและพื้นผิวของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล โดยจะศึกษาการใช้ตัวทำละลาย 4 ชนิด คือ โทลูอีน (toluene) ไดคลอโรมีเทน (dichloromethane; DCM) อะซิโตน (acetone) และเตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran; THF) โดยจะทำการปั่นพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลในตัวทำละลายทั้ง 4 ชนิด ที่เวลาต่าง ๆ ที่ความเข้มข้นของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล 0.5 1 และ 5 ร้อยละโดยน้ำหนัก และศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาโดยการนำพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้ไปศึกษาลักษณะรูปร่างด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง

#### 3.4.3 การไฮโดรไลซิสเพื่อเปลี่ยนพอลิเมทิลอะคริเลทเป็นพอลิอะคริลิกแอซิด

ก่อนนำไปทดสอบประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมในน้ำเสีย จะทำการไฮโดรไลซิสพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ได้ เพื่อเปลี่ยนพอลิเมทิลอะคริเลท (PMA) เป็นพอลิอะคริลิกแอซิด (PAA) โดยนำไมโครแคปซูลที่ได้ 1 กรัม กระจายตัวในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์

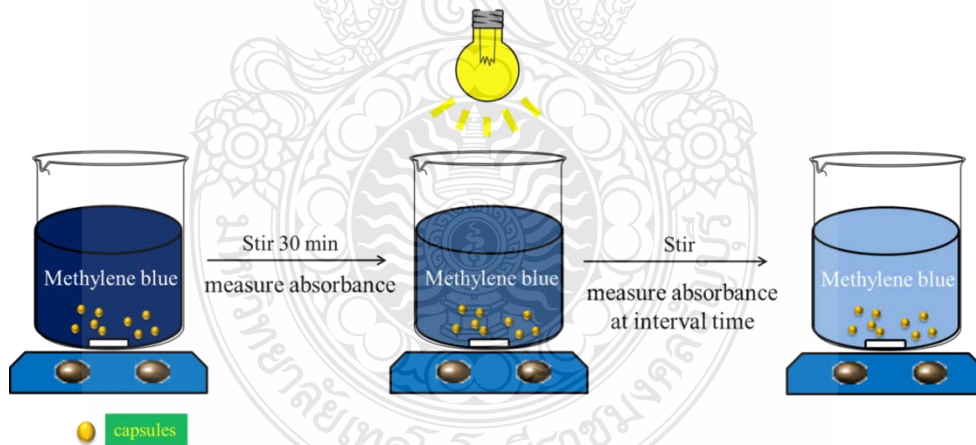
ปริมาตร 250 มิลลิลิตร ปั่นเป็นเวลา 24 ชั่วโมง [73] จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่น และทำให้แห้งในตู้อบสุญญากาศ

### 3.4.4 การทดสอบประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมในน้ำเสียสังเคราะห์

เตรียมสารละลายเมทิลีนบลู ที่ความเข้มข้น 1 2 3 4 และ 5 พีพีเอ็ม เพื่อทำกราฟมาตรฐาน (calibration curve) จากนั้น เตรียมน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีเมทิลีนบลูเป็นสีย้อมต้นแบบที่ความเข้มข้น 5 พีพีเอ็ม เติมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลลงในน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 5 พีพีเอ็ม และค่าร้อยละการส่องผ่านของแสง (%transmission) 12.91 แล้วปั่นในที่มืดเป็นเวลา 30 นาที จากนั้น ฉายแสงให้แก่ น้ำเสีย และนำน้ำเสียไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่เวลา 0.5 1 2 และ 3 ชั่วโมง คำนวณหาความเข้มข้นของเมทิลีนบลูที่ลดลงจากสมการที่ 3.1 แผนภาพการทดสอบประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมในน้ำเสียแสดงดังภาพที่ 3.6

$$y = mx + c \quad (3.1)$$

เมื่อ  $y$  คือ ค่าการดูดกลืนแสงที่เวลาต่าง ๆ  
 $m$  คือ ค่าความชัน  
 $x$  คือ ความเข้มข้นของเมทิลีนบลู  
 $c$  คือ จุดตัดแกน



ภาพที่ 3.6 การทดสอบประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมในน้ำเสีย

3.4.5 การศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดต อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์และพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้

เมื่อเตรียมอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดต อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ และพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลได้แล้ว จะนำไปศึกษาสมบัติต่าง ๆ โดยจะแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนแรกเป็น

การศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์และอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดท และส่วนที่สองเป็นการศึกษาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้ โดยมีรายละเอียดดังนี้

3.4.5.1 การศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์และอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดท

ศึกษาขนาดและสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนที่เตรียมได้ โดยนำอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์มากระจายตัวในกรดโอเลอิกที่ละลายอยู่ในโทลูอีนประมาณ 0.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นำไปทำให้อนุภาคกระจายตัวได้ดีโดยใช้อัลตราโซนิก ที่ 50 แอมพลิจูด เป็นเวลา 2 นาที จากนั้น นำไปศึกษาขนาดอนุภาคด้วยเทคนิคการวัดการกระเจิงแสงโดยใช้มุมหักเห 165 องศา ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ส่วนอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทจะนำมากระจายในสารละลายโซเดียมโคเดซิลซัลเฟตที่ความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ศึกษาขนาดอนุภาคเช่นเดียวกับอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ จากนั้นนำอนุภาคทั้งสองที่กระจายอยู่ในสารลดแรงตึงผิวไปศึกษาสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน โดยการหยดอนุภาคที่กระจายตัวอยู่ในสารลดแรงตึงผิวลงบนกริด (grid) 1-2 หยด นำไปทำให้แห้งและทำการตรวจสอบที่กำลังขยายที่เหมาะสม

3.4.5.2 การศึกษาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้

1) ลักษณะสัณฐานวิทยา

โดยการนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ไปศึกษาลักษณะรูปร่างด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ในกรณีของกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงจะเตรียมตัวอย่างโดยการหยดสารแขวนลอยของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ทั้งหมด และหลังการสังเคราะห์ลงบนกระจกสไลด์ 1-2 หยด ปิดด้วยกระจกปิดสไลด์ ทำการตรวจวัดด้วยกำลังขยายที่เหมาะสม ในกรณีของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะเตรียมตัวอย่างโดยนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ไปทำให้แห้งก่อนนำไปโรยลงบนแผ่นคาร์บอนที่ติดอยู่บนแท่นวางตัวอย่าง (stub) และทำการเคลือบแคปซูลด้วยทองคำ จากนั้น ตรวจวัดตัวอย่างโดยใช้กำลังขยายที่เหมาะสม

2) เปอร์เซ็นต์การบรรจุและประสิทธิภาพในการหุ้มอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์และอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดท

ทำการวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์การบรรจุของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์และอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทในพอลิเมอร์แคปซูล (%loading experiment; %L<sub>E</sub>) และประสิทธิภาพการหุ้ม (%encapsulation; %E) โดยการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นนำน้ำหนักที่ได้จากการเผามาคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การบรรจุของอนุภาคทั้งสองชนิด เปรียบเทียบกับเปอร์เซ็นต์การบรรจุทางทฤษฎี (%loading theory; %L<sub>th</sub>) ซึ่งคำนวณจากสมการที่ 3.2

$$\%L_{th} = (W_{Fe_3O_4/BiVO_4} \times 100) / [(W_{Fe_3O_4/BiVO_4} + (W_m \times \%Conversion / 100))] \quad 3.2$$

เมื่อ  $W_{Fe_3O_4/BiVO_4}$  และ  $W_m$  คือ น้ำหนักของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์และอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทและมอนอเมอร์จากสภาวะการทดลอง ตามลำดับ

ประสิทธิภาพการกักเก็บอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์และอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดท หรือเปอร์เซ็นต์การกักเก็บ สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.3

$$\%E = (\%L_E / \%L_{th}) \times 100 \quad 3.3$$

3) ศึกษาโครงสร้างทางเคมี

ทำการศึกษาโครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคฟลูอริเออร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปคโตรสโคปี

4) ศึกษาขนาดและปริมาณของอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ

นำสารแขวนลอยที่ได้หลังจากการสังเคราะห์ไปทำการดูด้วยแม่เหล็ก สารแขวนลอยจะเกิดการแยกชั้น จากนั้น นำชั้นน้ำไปอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง คำนวณหาปริมาณอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในวัฏภาคต่อเนื่อง (%free polymer particle; %F<sub>p</sub>) โดยใช้สมการที่ 3.4

$$\%F_p = [W_{Fp} / ((W_m \times \%conversion) / 100)] \times 100 \quad 3.4$$

เมื่อ W<sub>Fp</sub> คือ น้ำหนักอนุภาคพอลิเมอร์ในวัฏภาคต่อเนื่องที่เหลือหลังจากการอบ และ W<sub>m</sub> คือ น้ำหนักมอนอเมอร์ที่ใช้ในการทดลอง

ส่วนขนาดอนุภาคจะวัดด้วยเทคนิคการวัดการกระเจิงแสงเพื่อศึกษาขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวน และขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยปริมาตร (Number and volume average diameters; d<sub>n</sub> และ d<sub>v</sub> ตามลำดับ) โดยใช้มุมหักเห 165 องศา ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและอภิปรายผล

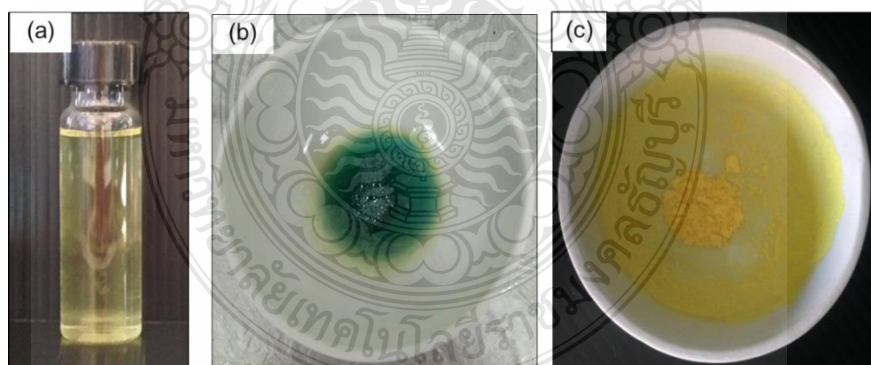
งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่หุ้มอนุภาคนาโนสารกึ่งตัวนำร่วมกับอนุภาคนาโนแม่เหล็กเพื่อบำบัดสีย้อมในน้ำเสีย โดยในขั้นตอนของงานวิจัยแบ่งออกเป็น 3 ส่วนใหญ่ ๆ คือ 1) การเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของบิสมัทวานาเดทและเหล็กออกไซด์ 2) การเตรียมและศึกษาลักษณะเฉพาะของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลท-เมทิลอะคริเลท-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ และ 3) การศึกษาประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมในน้ำเสียด้วยของวัสดุโฟโตแคตตาไลติก

#### 4.1 การเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของบิสมัทวานาเดทและเหล็กออกไซด์

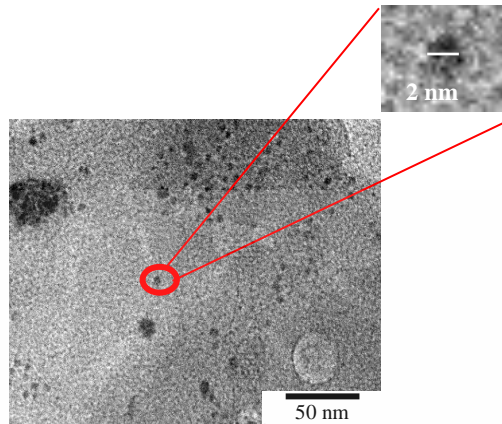
##### 4.1.1 การเตรียมอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดท

จากการเตรียมอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทเริ่มต้น ที่อัตราส่วนระหว่างบิสมัทไนเตรทต่อแอมโมเนียมเมทาวานาเดทต่อกรดเอทิลีนไดเอมีน เทตระ อะซิดิก เป็น 1: 1: 2 แล้วป้อนให้ละลายเป็นเนื้อเดียวกันได้เป็นสารละลายสีเหลืองใส (ภาพที่ 4.1 (a)) เมื่อนำไประเหยน้ำออกจะได้สารละลายสีฟ้าอมเขียว (ภาพที่ 4.2 (b)) และเมื่อนำไปเผาที่อุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 6 ชั่วโมง จะได้อนุภาคนาโนของบิสมัทวานาเดทที่เป็นผงสีเหลือง (ภาพที่ 4.3 (c))

เมื่อทำการศึกษาพื้นฐานวิทยาด้วย TEM พบว่าอนุภาคบิสมัทวานาเดทเป็นอนุภาคทรงกลม มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร โดยมีบางส่วนที่จับกันเป็นก้อน ดังภาพที่ 4.2

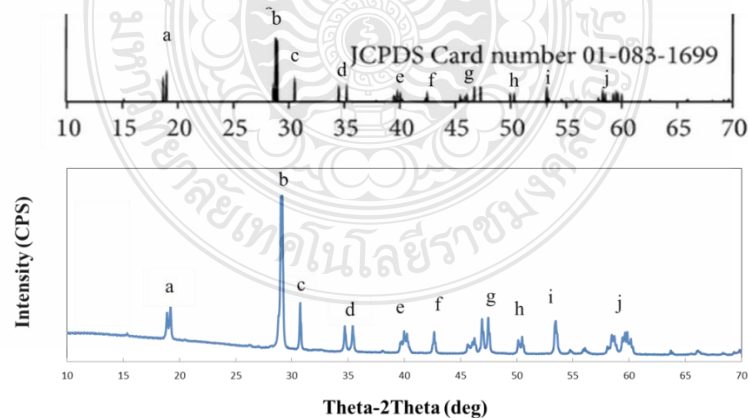


ภาพที่ 4.1 สารละลายเชิงซ้อนของบิสมัทวานาเดท (a) สารละลายเชิงซ้อนของบิสมัทวานาเดทหลังระเหยน้ำที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส (b) และอนุภาคนาโนของบิสมัทวานาเดทหลังจากการเผา (c)



ภาพที่ 4.2 TEM micrograph ของอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทที่เตรียมได้

จากนั้นศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึกของอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทด้วยเทคนิค XRD พบว่า อนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทที่เตรียมได้ มีการเลี้ยวเบนจุดสูงสุด (hkl) ดัชนี (001) (110) (200) (201) (210) (002) และ (221) ที่มีมุมการเลี้ยวเบนที่สอดคล้องกับ  $2\theta$  ของ  $19.12^\circ$   $29.57^\circ$   $29.35^\circ$  และ  $42.3^\circ$  (JCPDS card number 01-083-1699) [74] ตามลำดับ ดังภาพที่ 4.3 ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างผลึกที่สอดคล้องกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของบิสมัทวานาเดทแบบโมโนคลินิก ซึ่งโครงสร้างแบบโมโนคลินิกจะมีคุณสมบัติทางโฟโตแคตตาไลติกที่ดี จึงเป็นการยืนยันว่าสามารถเตรียมอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทได้



ภาพที่ 4.3 X-ray diffraction (XRD) pattern ของอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทที่เตรียมได้

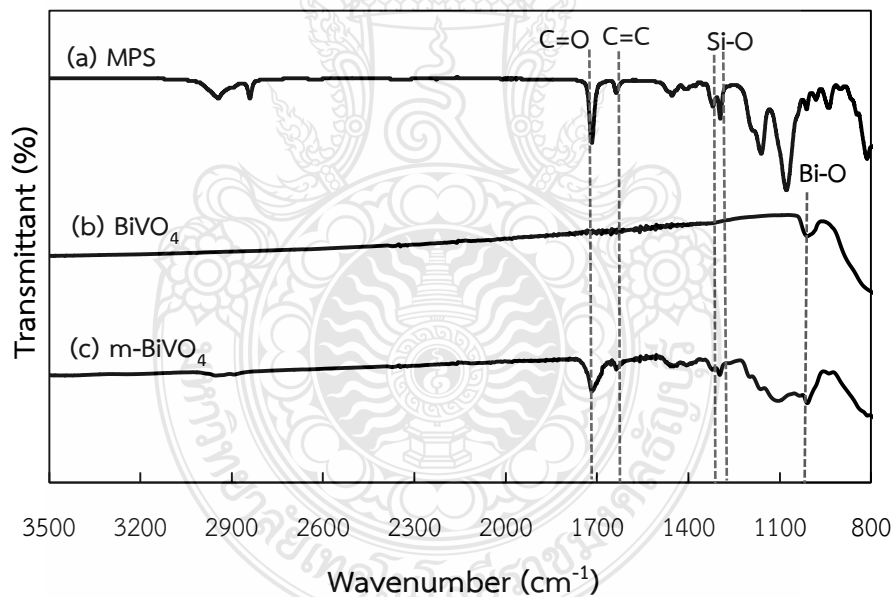


การศึกษาการปรับพื้นผิวอนุภาคนาโนบิส്മัทวานาเดท

เนื่องจากอนุภาคนาโนบิส്മัทวานาเดทเป็นอนุภาคอนินทรีย์ การที่จะกระจายตัวโดยตรงในชั้นมอนอเมอร์ที่เป็นสารอินทรีย์ได้ดี และไม่เกิดการแยกชั้นออกมาในระหว่างการสังเคราะห์พอลิเมอร์แคปซูลอาจทำได้ยาก ดังนั้น ในขั้นตอนนี้จะทำการศึกษาการปรับพื้นผิวของอนุภาคนาโนบิส്മัทวานาเดท เพื่อนำไปใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลเปรียบเทียบกับการใช้อนุภาคนาโนบิส്മัทวานาเดทโดยตรง โดยได้ทำการปรับพื้นผิวอนุภาคนาโนบิส്മัทวานาเดท 2 วิธี คือ

1) การกราฟท์ด้วยมอนอเมอร์ที่มีหมู่ไซเลน

ก่อนนำไปใช้ในขั้นตอนการเตรียมแคปซูล จะทำการกราฟท์อนุภาคนาโนบิส്മัทวานาเดท ด้วยมอนอเมอร์ที่มีหมู่ไซเลน คือ เอ็มพีเอส เมื่อศึกษาหมู่ฟังก์ชันด้วยฟลูเรียร์ทรานฟอรั่มอินฟราเรด พบว่า บิส്മัทวานาเดทที่มีพีคหลักของ Bi-O ที่ความยาวคลื่น  $700-800\text{ cm}^{-1}$  [75] เมื่อทำการกราฟท์อนุภาคนาโนบิส്മัทวานาเดทด้วยเอ็มพีเอส พบว่า มีพีคที่  $1703\text{ cm}^{-1}$  และ  $1460\text{ cm}^{-1}$  ของคาร์บอนิล (C=O) และพันธะคู่ (C=C) [37] ตามลำดับ และ Si-O ที่  $1,070-1,160\text{ cm}^{-1}$  [76] ปรากฏขึ้นซึ่งเป็นพีคหลักของเอ็มพีเอส แสดงให้เห็นว่าสามารถกราฟท์อนุภาคนาโนบิส്മัทวานาเดทด้วยเอ็มพีเอสได้สำเร็จ ดังภาพที่ 4.4

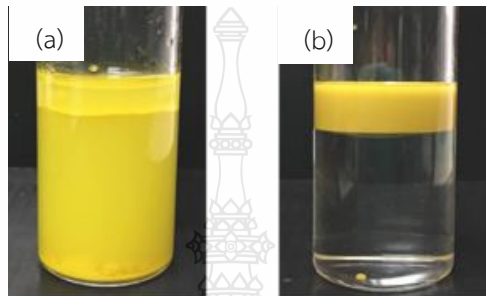


ภาพที่ 4.4 ฟลูเรียร์ทรานฟอรั่มอินฟราเรดสเปกตรัมของ (a) เอ็มพีเอส (b) อนุภาคนาโนบิส്മัทวานาเดท และ (c) อนุภาคนาโนบิส്മัทวานาเดทที่กราฟท์ด้วยเอ็มพีเอส

2) การเคลือบอนุภาคนาโนบิส്മัทวานาเดทด้วยกรดโอเลอิก

ขั้นตอนนี้ได้ทำการศึกษาการเคลือบอนุภาคนาโนบิส്മัทวานาเดทด้วยสารลดแรงตึงผิวที่มีค่า HLB ต่ำ ๆ โดยเลือกใช้กรดโอเลอิกซึ่งมีค่า HLB = 1 เมื่อทำการศึกษา partitioning

ของอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทในระบบที่ประกอบด้วยชั้นมอนอเมอร์และชั้นน้ำ พบว่า สภาวะที่ใช้ อนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทที่ไม่ได้เคลือบด้วยกรดโอเลอิกอนุภาคจะกระจายตัวและตกตะกอนอยู่ใน ชั้นน้ำค่อนข้างมากและกระจายตัวอยู่ในชั้นมอนอเมอร์เล็กน้อย (ภาพที่ 4.5 (a)) ส่วนสภาวะที่เคลือบ ด้วยกรดโอเลอิกจะเห็นได้ว่าอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทกระจายอยู่ในชั้นมอนอเมอร์ทั้งหมด (ภาพที่ 4.5 (b)) แสดงว่า อนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทที่ถูกเคลือบด้วยกรดโอเลอิกสามารถกระจายตัวในชั้น น้ำมันได้เป็นอย่างดี ซึ่งจะได้นำไปศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลในขั้นต่อไป



ภาพที่ 4.5 Partitioning ของอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดท (a) และอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทที่ เคลือบด้วยกรดโอเลอิก (b) ในวัฏภาคอินทรีย์และวัฏภาคน้ำ

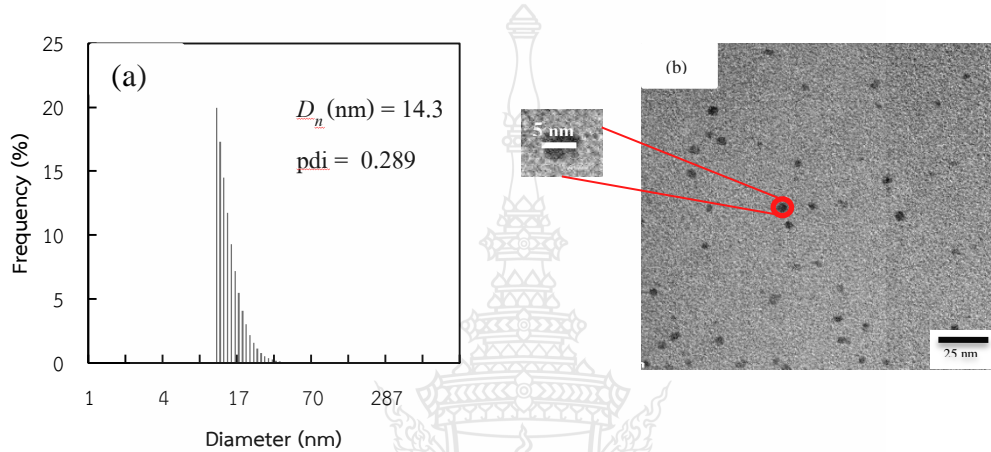
#### 4.1.2 การเตรียมอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์

จากการเตรียมอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ พบว่าหลังการสังเคราะห์อนุภาคเหล็ก ออกไซด์ที่มีกรดโอเลอิกเคลือบอยู่ที่ผิวจะกระจายอยู่ในชั้นน้ำ ดังภาพที่ 4.6 (a) เมื่อเติมสารละลาย โซเดียมคลอไรด์เพื่อทำการแยกน้ำออก พบว่า อนุภาคของเหล็กออกไซด์จะลอยอยู่ชั้นบนซึ่งเป็นชั้นของ โทลูอีน เนื่องจากอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ที่มีกรดโอเลอิกเคลือบอยู่ที่ผิวจึงสามารถกระจายได้ดีใน โทลูอีนดังภาพที่ 4.6 (b) และเมื่อทดลองนำแม่เหล็กมาทดสอบความเป็นแม่เหล็ก พบว่า อนุภาคนาโน ของเหล็กออกไซด์เคลื่อนที่มาเกาะที่แม่เหล็กทั้งหมดซึ่งแสดงว่ามีความเป็นแม่เหล็ก ดังภาพที่ 4.6 (c)



ภาพที่ 4.6 อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ที่มีกรดโอเลอิกเคลือบอยู่ที่ผิวจะกระจายอยู่ในชั้นน้ำ (a) อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์เมื่อเติมสารละลายโซเดียมคลอไรด์ (b) และการทดสอบความเป็นแม่เหล็ก ของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ (c)

จากนั้นทำการศึกษานาโนอนุภาคด้วยเทคนิค DLS พบว่า มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 14 นาโนเมตร เมื่อศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาด้วย TEM พบว่า มีลักษณะเป็นทรงกลม มีการกระจายตัวที่ดี โดยขนาดอนุภาคของเหล็กออกไซด์มีขนาดประมาณ 5 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าเมื่อเทียบกับการวิเคราะห์ด้วย DLS เนื่องจากการวิเคราะห์ด้วย DLS เป็นการวัดขนาดอนุภาคในลักษณะสารแขวนลอยจะมีการพองตัวของสารลดแรงตึงผิวมากกว่าในสภาวะแห้ง (dry state) และอาจเกิดการเกาะตัวกันบางส่วน



ภาพที่ 4.7 DLS ฮิสโทแกรม (a) และภาพ TEM (b) ของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์

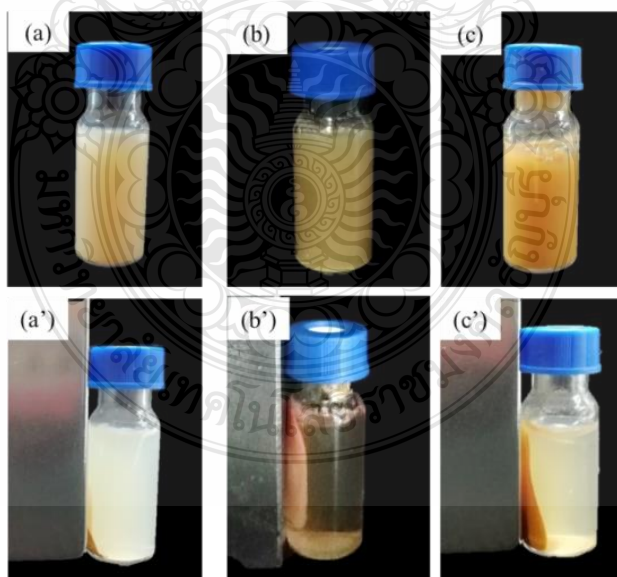
#### 4.2 การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

ในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยอาศัยกลไกการแยกวัฏภาคภายใน โดยเริ่มต้นจากการเตรียมหยดมอนอเมอร์ที่ประกอบไปด้วยมอนอเมอร์ ตัวริเริ่มปฏิกิริยา และสารที่ต้องการหุ้ม (อนุภาคนาโนบิส്മัทวานาเดตและเหล็กออกไซด์) เมื่อเกิดการสังเคราะห์มอนอเมอร์ที่อยู่ในหยดมอนอเมอร์จะเกิดปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระ (radical) ที่แตกตัวมาจากตัวริเริ่มปฏิกิริยาและเกิดเป็นสายโซ่ เมื่อสายโซ่พอลิเมอร์มีความยาวจนถึงความยาววิกฤต จะไม่สามารถละลายอยู่ในหยดมอนอเมอร์ได้อีกจึงเกิดการแยกวัฏภาค (phase separation) โดยการเคลื่อนที่ (diffusion) ออกมาที่รอยต่อผิวหยดมอนอเมอร์และเกิดเป็นเปลือกพอลิเมอร์แคปซูล โดยการใช้กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยที่ใช้การเตรียมหยดมอนอเมอร์โดยการปั่นด้วยโฮโมจีไนเซอร์จะได้แคปซูลขนาดระดับไมโครเมตร จึงเรียกว่า ไมโครแคปซูล ในการเกิดพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยกระบวนการดังกล่าวนี้มีปัจจัยสำคัญที่กำหนดลักษณะของแคปซูลที่ได้หลายปัจจัย เช่น ความหนืดภายใน ขนาดของหยดมอนอเมอร์ และแรงตึงระหว่างผิว (interfacial tension) ของมอนอเมอร์กับน้ำและสารที่ต้องการหุ้มกับน้ำ เป็นต้น

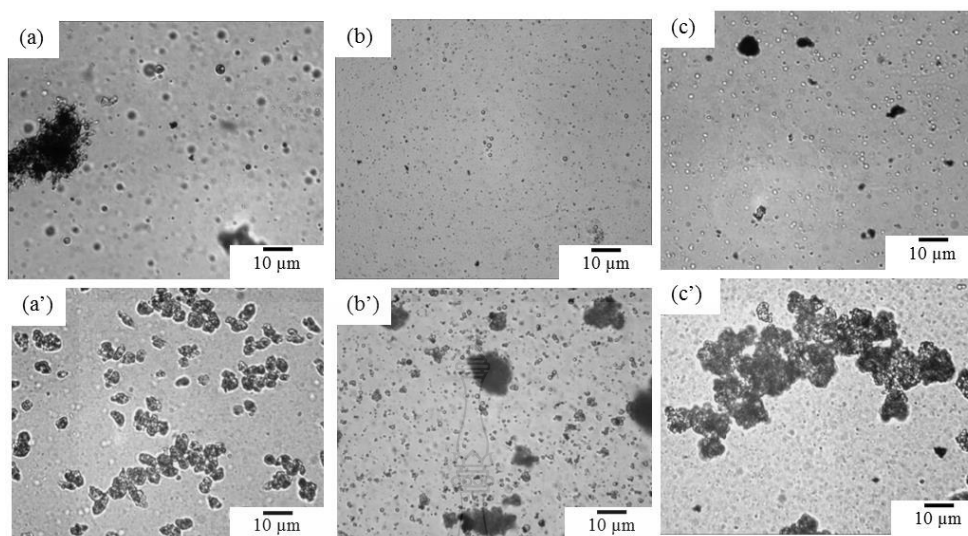
ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนบิส്മัทวานาเดตและอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์เพื่อให้ได้ไมโครแคปซูลที่มีความแข็งแรง มีประสิทธิภาพในการหุ้มและการบำบัดสีย้อมสูง โดยมีรายละเอียดดังนี้

#### 4.2.1 ผลของการปรับพื้นผิวอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดท

ดังที่กล่าวมาข้างต้นว่าอนุภาคบิสมัทวานาเดทเป็นอนุภาคอนินทรีย์จึงอาจกระจายตัวในมอนอเมอร์ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ได้ไม่ดี และอาจแยกวัฏภาคออกมาจากหยดมอนอเมอร์ระหว่างการสังเคราะห์ได้ซึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพในการหุ้มลดลงจึงได้ทำการปรับปรุงพื้นผิวอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทโดยการกราฟท์ด้วยเอ็มพีเอส และเคลือบด้วยกรดโอเลอิก ดังนั้นในขั้นตอนนี้จึงได้ศึกษาการเตรียมไมโครแคปซูลโดยเปรียบเทียบการใช้อนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทที่ปรับพื้นผิวกับอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทที่ไม่ได้ทำการปรับพื้นผิว โดยพิจารณาผลจากลักษณะสัญญาณวิทยา เปอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บอนุภาคบิสมัทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ซึ่งจากผลการทดลองพบว่า ได้สารแขวนลอยสีส้มอ่อนที่คล้ายกันในทุกสภาวะ ดังภาพที่ 4.8 (a-c) หลังจากใช้แม่เหล็กดึง พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลถูกดึงดูไปที่ด้านข้างของแม่เหล็กดังภาพที่ 4.8 (a'-c') ซึ่งเป็นการยืนยันว่ามีอนุภาคนาโนแม่เหล็กถูกหุ้มไว้ภายใน ลักษณะของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้จับกันเป็นก้อนบางส่วน ดังภาพที่ 4.9 เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพในการกักเก็บสภาวะที่ใช้อนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทที่ไม่ได้ปรับสภาวะพื้นผิวมีเปอร์เซ็นต์การกักเก็บต่ำที่สุด และต่ำกว่าสภาวะที่ทำการปรับพื้นผิวทั้งสองวิธีซึ่งมีเปอร์เซ็นต์การกักเก็บประมาณร้อยละ 75 ทั้งสองสภาวะ (ตารางที่ 4.1) แต่เมื่อพิจารณาจากลักษณะสัญญาณวิทยา พบว่าการใช้อนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทที่ทำการปรับพื้นผิวโดยการกราฟท์ด้วยเอ็มพีเอส ( $m\text{-BiVO}_4$ ) มีลักษณะเป็นแคปซูลทรงกลมมากที่สุดและมีการเกาะตัวกันน้อยกว่าการใช้อนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทที่เคลือบด้วยกรดโอเลอิก ( $o\text{-BiVO}_4$ ) จึงเลือกการใช้อนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทที่ทำการปรับพื้นผิวโดยการกราฟท์ด้วยเอ็มพีเอสเป็นสภาวะที่เหมาะสม



ภาพที่ 4.8 สารแขวนลอยก่อน (a-c) และหลัง (a'-c') ใช้แม่เหล็กดูดของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ โดยใช้อนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทชนิดต่าง ๆ : (a, a')  $\text{BiVO}_4$  (b, b')  $m\text{-BiVO}_4$  และ (c, c')  $o\text{-BiVO}_4$



ภาพที่ 4.9 Optical micrographs ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ก่อน (a, b และ c) และหลัง (a', b' และ c') การสังเคราะห์โดยใช้อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทชนิดต่าง ๆ : (a, a')  $\text{BiVO}_4$  (b, b')  $\text{m-BiVO}_4$  และ (c, c')  $\text{o-BiVO}_4$

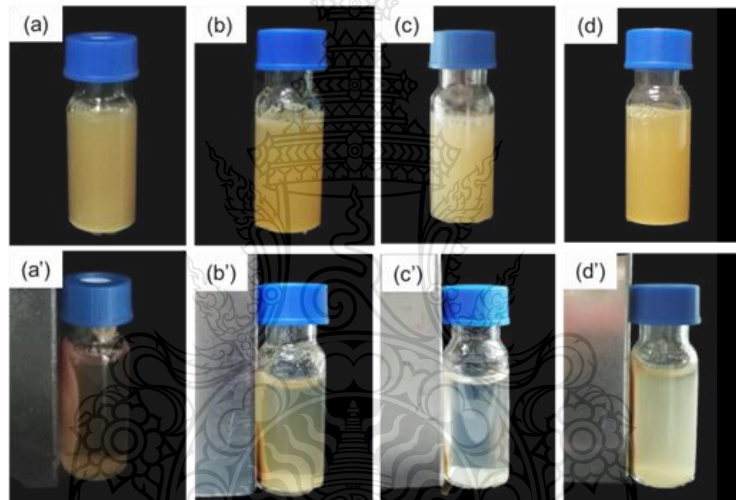
ตารางที่ 4.1 เปอร์เซ็นต์การเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระ เปอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ใช้อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทชนิดต่าง ๆ

	Free polymer particles (wt%)	Loading (wt%)		Encapsulation (wt%)
		$L_E$	$L_{th}$	
Pristine $\text{BiVO}_4$	14	25	55	45
$\text{m-BiVO}_4$	2	34	45	76
$\text{o-BiVO}_4$	8	30	40	75

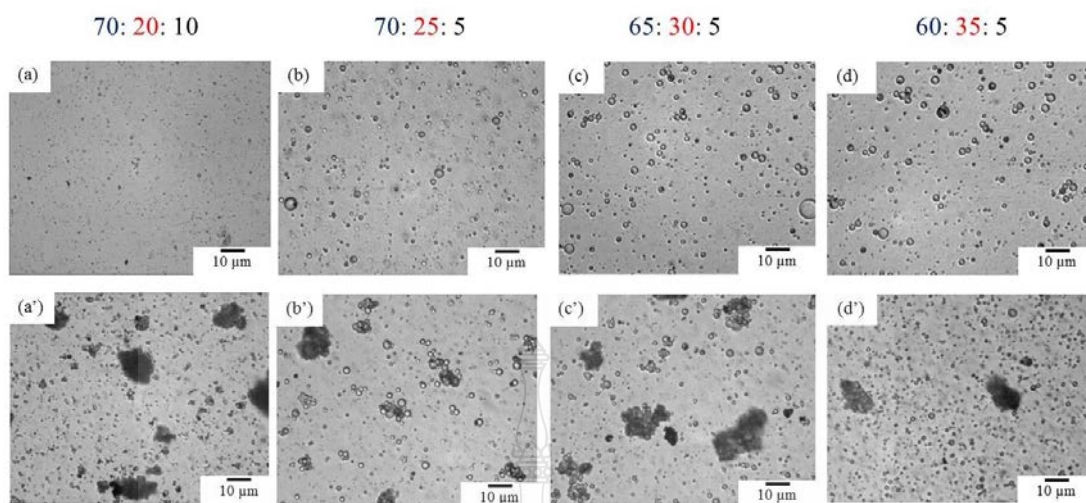
#### 4.2.2 ผลการศึกษาอัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่ออนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทต่ออนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์

เนื่องจากปริมาณของอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทจะมีผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อม ดังนั้น จึงได้ทำการศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมของมอนอเมอร์ต่ออนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทต่ออนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ โดยพิจารณาสภาวะที่เหมาะสมจากลักษณะสัญญาณวิทยา และ เปอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ที่สูง

ที่สุดในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล จากผลการทดลองพบว่า ได้สารแขวนลอยสีส้มอ่อนในทุกสภาวะ ดังภาพที่ 4.10 (a-d) หลังจากใช้แม่เหล็กดึงพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลเคลื่อนที่ไปที่ด้านข้างของแท่งแม่เหล็ก ดังแสดงในภาพที่ 4.10 (a'-d') อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์อยู่ในแคปซูล เมื่อศึกษาลักษณะสัญญาณวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงพบว่าแคปซูลที่ได้เป็นทรงกลมมีขนาดระดับไมโครเมตร ดังภาพที่ 4.11 โดยมีการจับตัวกันบางส่วน ที่อัตราส่วนมอนอเมอร์ต่ออนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดตต่ออนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ 65: 30: 5 มีเปอร์เซ็นต์การบรรจุและประสิทธิภาพการกักเก็บสูงที่สุด แต่เมื่อเพิ่มปริมาณอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดตเป็น 35 เปอร์เซ็นต์ ประสิทธิภาพการกักเก็บลดลง (ตารางที่ 4.2) เนื่องจากมีปริมาณของพอลิเมอร์ไม่เพียงพอ ดังนั้นจึงเลือกสภาวะที่มอนอเมอร์ต่ออนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดตต่ออนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์เป็น 65: 30: 5 เป็นสภาวะที่เหมาะสมสำหรับทำการศึกษาต่อไป เนื่องจากมีปริมาณร้อยละการกักเก็บของอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดตมากที่สุดซึ่งคาดหวังว่าจะมีประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมได้ดีที่สุด



ภาพที่ 4.10 สารแขวนลอยของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ก่อน (a-d) และหลัง (a'-d') ใช้แม่เหล็กดูด ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ระหว่างมอนอเมอร์ต่ออนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดตต่ออนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): (a, a') 70: 20: 10 (b, b') 70: 25: 5 (c, c') 65: 30: 5 และ (d, d') 60: 35: 5



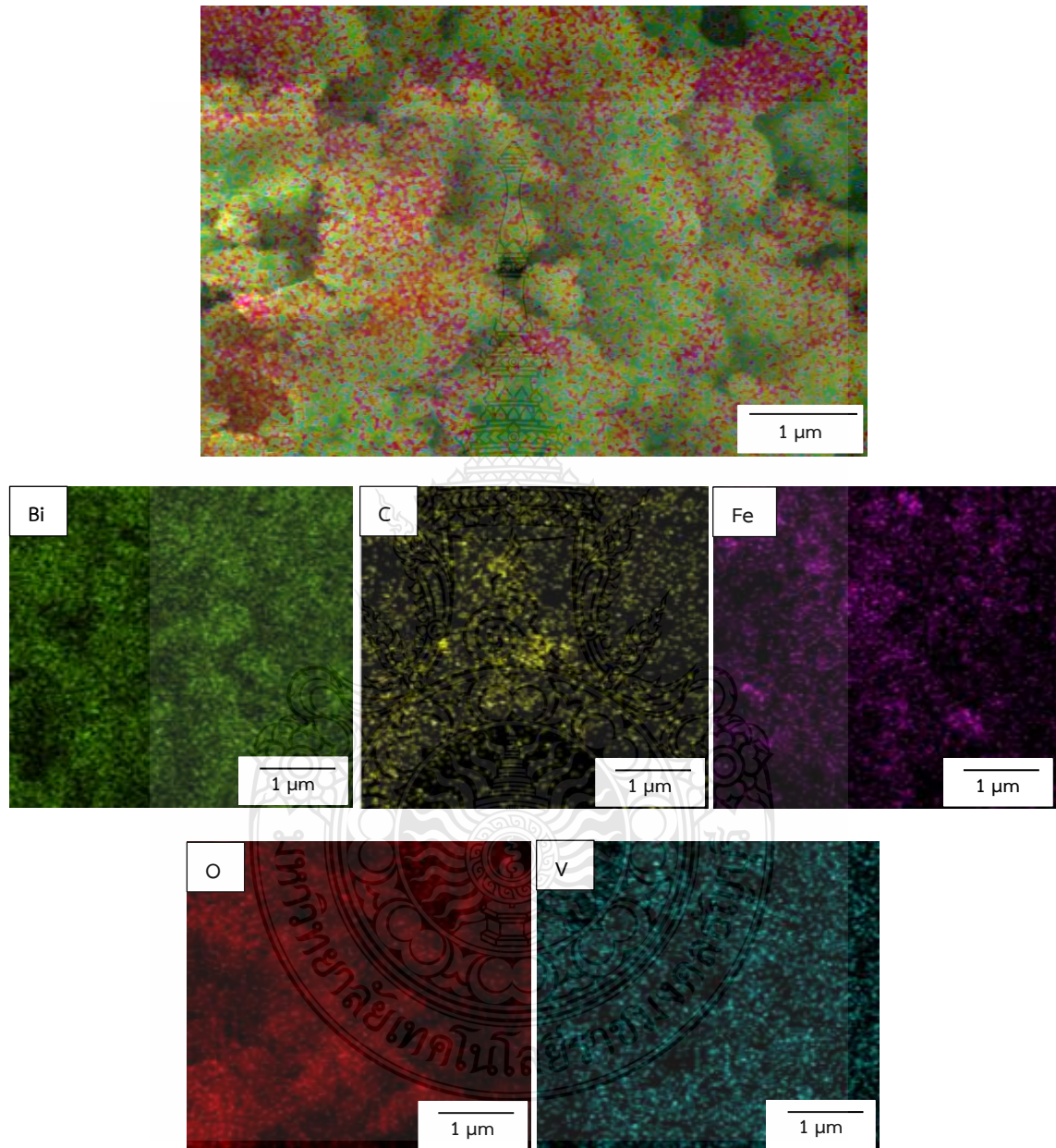
ภาพที่ 4.11 Optical micrographs ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ก่อน (a, b, c และ d) และหลัง (a', b', c' และ d') การสังเคราะห์ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ระหว่างมอนอเมอร์ต่ออนุภาคนาโนบิส്മัทวานาเดทต่ออนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): (a, a') 70: 20: 10 (b, b') 70: 25: 5 (c, c') 65: 30: 5 และ (d, d') 60: 35: 5

ตารางที่ 4.2 เปอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บอนุภาคนาโนบิส്മัทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่อัตราส่วนต่าง ๆ ระหว่างมอนอเมอร์ต่ออนุภาคนาโนบิส്മัทวานาเดทต่ออนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์

Monomers: m-BiVO <sub>4</sub> : Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (%w/w)	Loading (wt%)		Encapsulation (wt%)
	$L_E$	$L_{th}$	
70: 20: 10	34	45	76
70: 25: 5	30	31	96
65: 30: 5	43	42	100
60: 35: 5	31	47	73

จากนั้นศึกษาปริมาณของอนุภาคนาโนบิส്മัทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ที่ถูกหุ้มภายในไมโครแคปซูลด้วยเทคนิค EDS มีค่าของบิส്മัท (Bi) และเหล็ก (Fe) ดังตารางที่ 4.3 ซึ่งพบว่า อนุภาคนาโนที่ถูกหุ้มในไมโครแคปซูลจะมีเปอร์เซ็นต์การบรรจุของบิส്മัทวานาเดท 54 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและเหล็กออกไซด์ 45 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จึงสามารถยืนยันได้ว่าสามารถหุ้ม

อนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ด้วยภายในไมโครแคปซูลได้ อย่างไรก็ตามพบว่าเปอร์เซ็นต์การบรรจุที่ได้แตกต่างจากค่าทางทฤษฎี ซึ่งอาจเกิดจากตัวอย่างที่ทำการวิเคราะห์มีการกระจายตัวของอนุภาคนาโนทั้งสองชนิดไม่สม่ำเสมอ



ภาพที่ 4.12 การวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุแบบ Mapping analysis ด้วยเทคนิค EDS



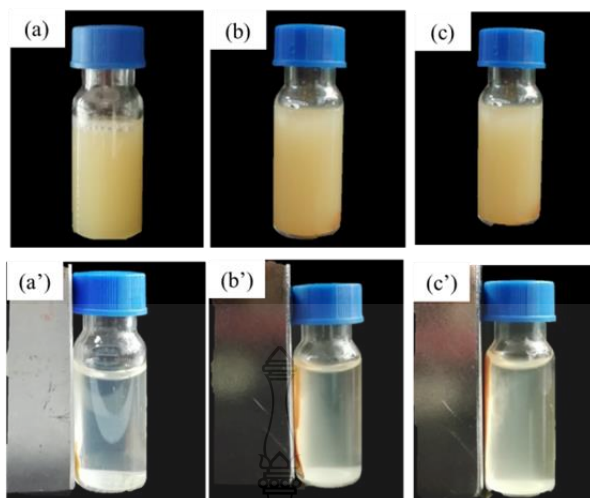
**ตารางที่ 4.3** การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณของอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ที่ถูกหุ้มภายในไมโครแคปซูลด้วยเทคนิค EDS

Element	Line Type	Apparent Concentration	Wt%	Wt% Sigma	Standard Label
C	K series	0.01	1.73	0.06	C Vit
O	K series	0.10	11.35	0.13	SiO <sub>2</sub>
V	K series	0.06	12.81	0.23	V
Fe	L series	0.02	7.05	0.20	Fe
Bi	M series	0.23	67.07	0.29	Bi
Total:			100.00		

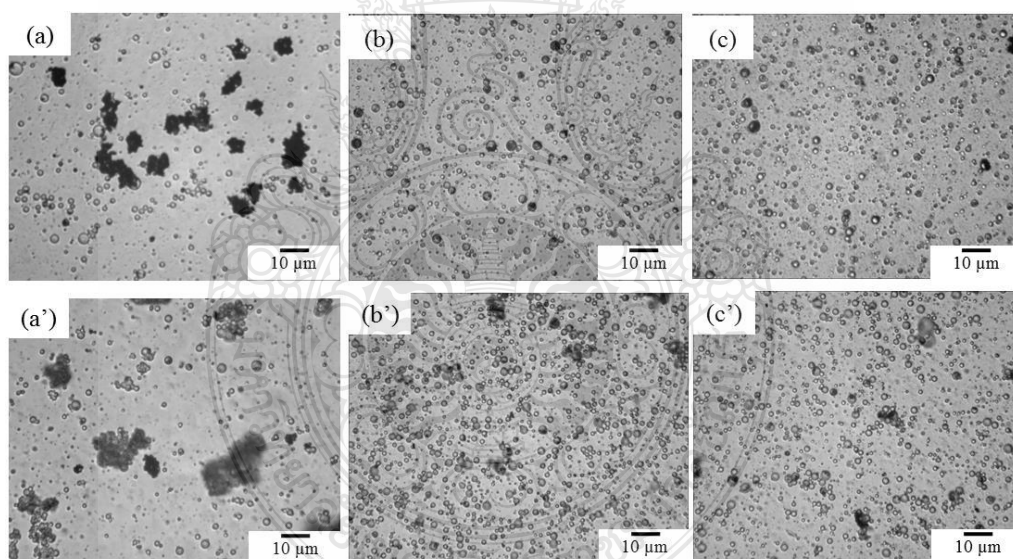
แต่เนื่องจากไมโครแคปซูลที่เตรียมได้เกิดการรวมตัวกันบางส่วนซึ่งคาดว่าจะเกิดจากปริมาณของเมทิลอะคริเลตที่มีมากเกินไป ซึ่งเมทิลอะคริเลตมีค่าการละลายน้ำค่อนข้างสูง จึงเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำค่อนข้างมากนอกจากนี้ พอลิเมทิลอะคริเลตเป็นพอลิเมอร์ที่มีอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะแก้ว (glass transition temperature; Tg) ค่อนข้างต่ำอาจทำให้พอลิเมอร์เกิดการจับตัวกันได้ จึงได้ทำการศึกษาปริมาณของเมทิลอะคริเลตต่อไป

#### 4.2.3 ผลการศึกษาอัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์

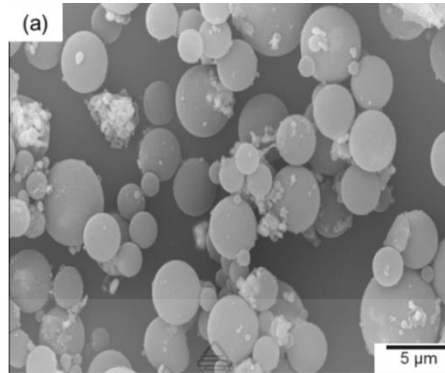
จากที่กล่าวมาข้างต้นพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้เกิดจับตัวกันส่วน ดังนั้นจึงได้ทำการศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมของมอนอเมอร์ทั้งสามชนิด เพื่อให้ได้ไมโครแคปซูลทรงกลมที่แข็งแรง และมีความเสถียรทางคอลลอยด์ ที่ทุกสภาวะสามารถเตรียมสารแขวนลอยสีส้มอ่อน ดังภาพที่ 4.13 (a-c) หลังจากใช้แม่เหล็ก พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลเคลื่อนที่ไปเกาะที่ด้านข้างของแท่งแม่เหล็ก ดังภาพที่ 4.13 (a'-c') เมื่อพิจารณาผลจากลักษณะสัญญาณวิทยา พบว่า เมื่อลดปริมาณของเมทิลอะคริเลตลง พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลมีความเสถียรทางคอลลอยด์มากขึ้นไม่เกิดการจับตัวกัน พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้เป็นทรงกลม มีขนาดประมาณ 5-10 ไมโครเมตร ดังภาพที่ 4.14 และมีพื้นผิวที่ค่อนข้างเรียบ ดังภาพที่ 4.15 มีเปอร์เซ็นต์การกักเก็บเข้าใกล้ 100 ทั้งสามสภาวะ (ตารางที่ 4.4) มีปริมาณของอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำค่อนข้างต่ำ (6-10%) ดังนั้น จึงเลือกสภาวะที่เมทิลเมทาคริเลตต่อเมทิลอะคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนเป็น 55: 25: 20 เนื่องจากมีความเสถียรของไมโครแคปซูลใกล้เคียงกับ 60: 20: 20 แต่จะมีเมทิลอะคริเลตมากกว่า เมื่อทำการไฮโดรไลซิสให้เป็นพอลิอะคริลิกแอซิดซึ่งมีความว่องไวต่อการเปลี่ยนแปลงพีเอชจะทำให้ได้ไมโครแคปซูลที่ตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงพีเอชซึ่งจะทำให้ไมโครแคปซูลนี้มีประสิทธิภาพสูงยิ่งขึ้นในการบำบัดสีข้อมในน้ำ



ภาพที่ 4.13 สารแขวนลอยก่อน (a-c) และหลัง (a'-c') ใช้แม่เหล็กดูด ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่อัตราส่วนต่าง ๆ ระหว่างมอนอเมอร์ (เมทิลเมทาคริเลทต่อเมทิลอะคริเลทต่อไดไวนิลเบนซีน) (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): (a, a') 50: 30: 20 (b, b') 65: 25: 20 และ (c, c') 60: 20: 20



ภาพที่ 4.14 Optical micrographs ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ก่อน (a, b และ c) และหลัง (a', b' และ c') การสังเคราะห์ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของมอนอเมอร์ (เมทิลเมทาคริเลทต่อเมทิลอะคริเลทต่อไดไวนิลเบนซีน) (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): (a, a') 50: 30: 20 (b, b') 65: 25: 20 และ (c, c') 60: 20: 20



ภาพที่ 4.15 SEM micrograph ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลอัตราส่วนที่เมทิลเมทาคริเลตต่อเมทิลอะคริเลตต่อไดไวนิลเบนซีนเป็น 65: 25: 20 เเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ตารางที่ 4.4 เเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ เเปอร์เซ็นต์การเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นวิภูภาคต่อเนื่อง เเปอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของมอนอเมอร์

MMA: MA: DVB (%w/w)	Conversion (wt%)	Free polymer particle (wt%)	Loading (wt%)		Encapsulation (wt%)
			$L_E$	$L_{th}$	
50: 30: 20	85	9	43	42	99
55: 25: 20	73	2	44	42	94
60: 20: 20	80	3	41	39	93

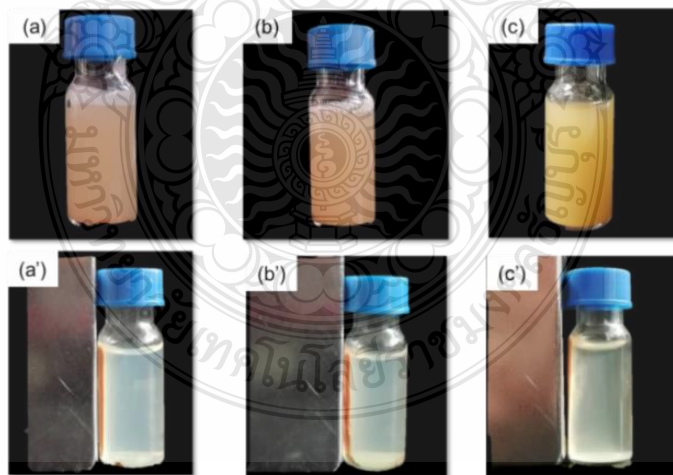
#### 4.2.4 ผลการศึกษาการเพิ่มรพูนที่ผิวพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

ในการใช้อนุภาคสารกึ่งตัวนำสำหรับบำบัดสีย้อมในน้ำเสีย การเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิสจะเกิดที่ผิวของอนุภาคสารกึ่งตัวนำ ดังนั้นปัจจัยที่สำคัญอย่างหนึ่งในการกำจัดสีย้อมที่มีประสิทธิภาพ คือ การทำให้สีย้อมมีโอกาสสัมผัสกับอนุภาคสารกึ่งตัวนำให้มากที่สุด สำหรับอนุภาคสารกึ่งตัวนำที่ถูกหุ้มในแคปซูล วิธีการหนึ่งที่จะเพิ่มโอกาสการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าว คือ การเพิ่มรพูนที่เปลือกพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาการเพิ่มรพูนของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลต่อประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมสองวิธี ดังนี้

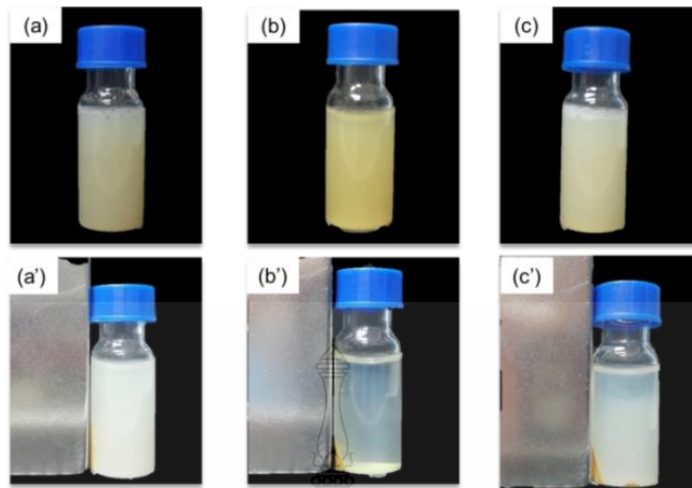
##### 4.2.4.1 ผลของการเติมสารลดแรงตึงผิวในชั้นสารอินทรีย์

จากการศึกษาในงานวิจัยที่ผ่านมา [77] พบว่าการเติมสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ (nonionic surfactant) เช่น สเปน 80 และดีพีเอชเอส ลงในวิภูภาคอินทรีย์จะมีผลต่อลักษณะ

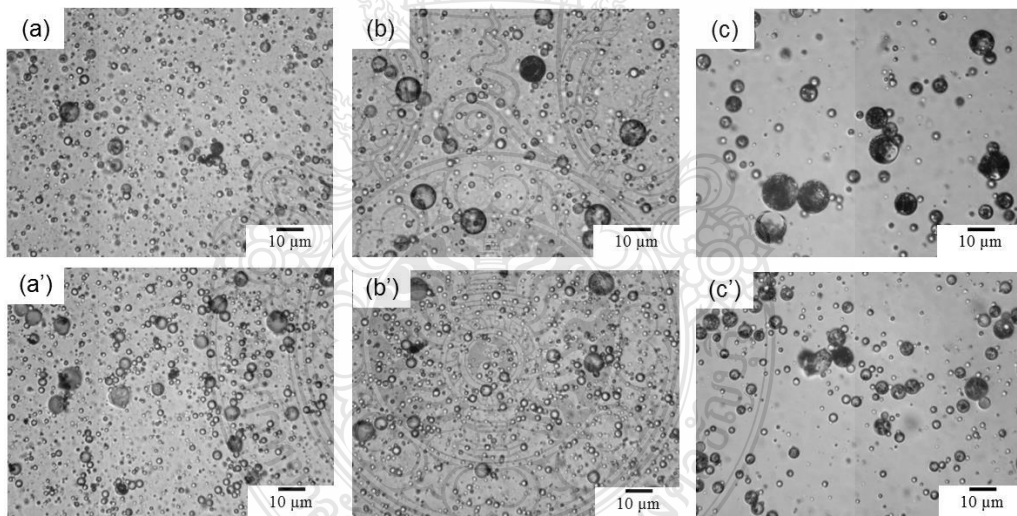
สันฐานวิทยาของอนุภาคหรือพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบ  
 แขนงลอย นอกจากนี้ ยังพบว่าการใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุในกระบวนการสังเคราะห์แบบ  
 อิมัลชัน สารลดแรงตึงผิวจะเข้าไปอยู่ในอนุภาคและจะสามารถดึงดูดน้ำเข้าไปภายในอนุภาคได้และเกิด  
 การรวมตัวของหยดน้ำกลายเป็นหยดน้ำขนาดใหญ่ (water domain) อยู่ภายในอนุภาคพอลิเมอร์ได้  
 [78-81] จากแนวคิดดังกล่าว ในงานวิจัยนี้จึงได้ใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุเติมลงในชั้นวิภาค  
 อินทรีย์เพื่อเพิ่มรูพรุนที่ผิวของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล หรือเพิ่มความสามารถในการดึงดูดน้ำเข้าไป  
 สัมผัสกับอนุภาคนาโนบิสัทวานาเดทภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล โดยได้ทำการศึกษาผลของสารลด  
 แรงตึงผิว 3 ชนิด คือ สเปน 80 กรดโอเลอิก และดีพีเอชเอส ที่ความเข้มข้น 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์  
 โดยน้ำหนัก โดยจะทำการพิจารณาสถานะที่เหมาะสมจากลักษณะสันฐานวิทยา ซึ่งพบว่า ทุกสถานะที่มี  
 การเติมสารลดแรงตึงผิวลงไป ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ยังคงเป็นทรงกลม มีขนาดประมาณ 5-10  
 ไมโครเมตร โดยเมื่อใช้สารลดแรงตึงผิวที่ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แคปซูลมีการกระจาย  
 ตัวที่ดี ดังภาพที่ 4.18 แต่เกิดการจับตัวกันบางส่วนเมื่อใช้สารลดแรงตึงผิว 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก  
 ดังภาพที่ 4.19 ในขณะที่ประสิทธิภาพการกักเก็บเข้าใกล้ 100 ทุกสถานะ (ตารางที่ 4.5 และ 4.6) ใน  
 กรณีที่ใช้สารลดแรงตึงผิว 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักมีปริมาณของอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ  
 ค่อนข้างต่ำ (6-10%) และปริมาณของอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำค่อนข้างสูง (30-50%) เมื่อใช้ที่  
 ความเข้มข้น 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งน่าจะเกิดจากมีปริมาณสารลดแรงตึงผิวที่มาก ทำให้ส่วนหนึ่ง  
 เกิดเป็นไมเซลล์ (micelle) ในชั้นน้ำ ทำให้เกิดการพอลิเมอร์ไรเซชันในชั้นน้ำผ่านการสังเคราะห์แบบ  
 อิมัลชันแข่งขันกับการเกิดพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ดังนั้น จึงเลือกที่ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สำหรับ  
 ทำการศึกษาประสิทธิภาพด้วยการบำบัดน้ำเสียต่อไป



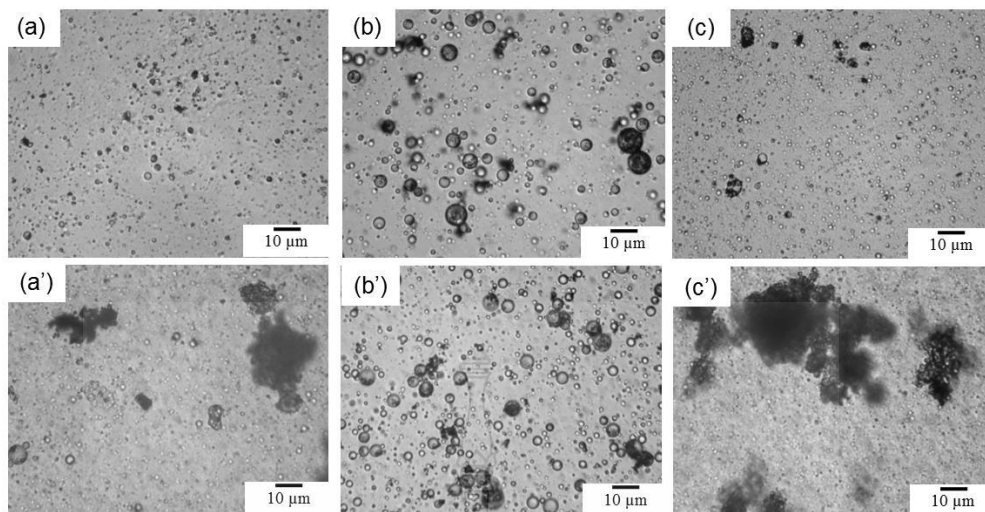
**ภาพที่ 4.16** สารแขวนลอยก่อน (a-c) และหลัง (a'-c') ใช้แม่เหล็กดูด ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่มี  
 การเติมสารลดแรงตึงผิวชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของอนุภาคนาโนบิสัทวานา  
 นาเดท: (a, a') Span80 (b, b') Oleic acid และ (c, c') DPHS



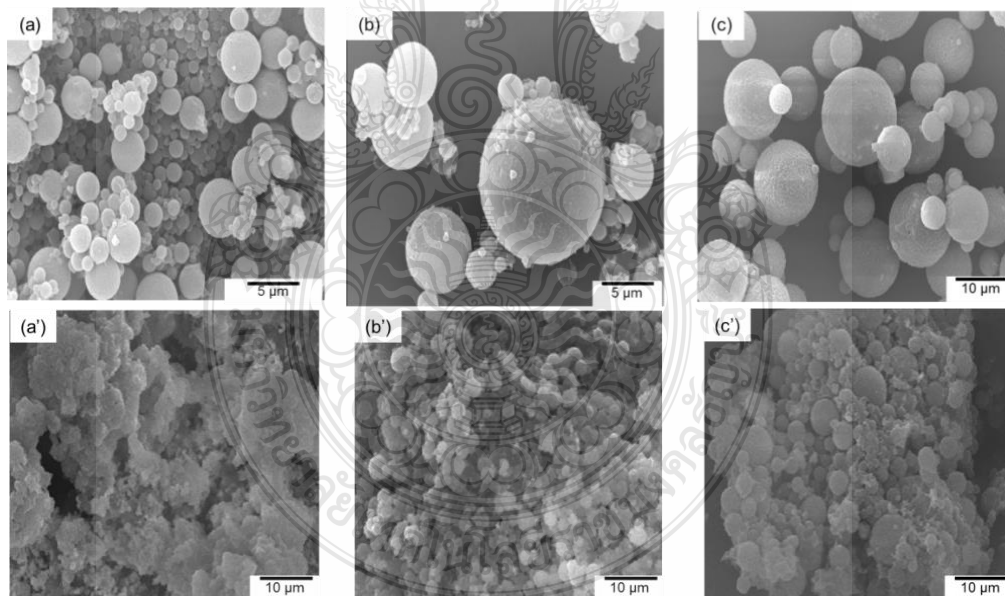
ภาพที่ 4.17 สารแขวนลอยก่อน (a-c) และหลัง (a'-c') ใช้แม่เหล็กดูด ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่มีการเติมสารลดแรงตึงผิวชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดท: (a, a') Span80 (b, b') Oleic acid และ (c, c') DPHS



ภาพที่ 4.18 Optical micrographs ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ก่อน (a-c) และหลัง (a'-c') การสังเคราะห์ ที่มีการเติมสารลดแรงตึงผิวชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดท: (a, a') Span80 (b, b') Oleic acid และ (c, c') DPHS



ภาพที่ 4.19 Optical micrographs ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ก่อน (a-c) และหลัง (a'-c') การสังเคราะห์ ที่มีการเติมสารลดแรงตึงผิวชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของอนุภาคนาโนบิสเมทวานาเดต: (a, a') Span80 และ (b, b') Oleic acid และ (c, c') DPHS



ภาพที่ 4.20 SEM micrographs ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่มีการเติมสารลดแรงตึงผิวชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (a, b และ c) และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (a', b' และ c') ของอนุภาคนาโนบิสเมทวานาเดต: (a, a') Span80 (b, b') Oleic acid และ (c, c') DPHS

**ตารางที่ 4.5** เปอร์เซ็นต์การเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นวฏภาคต่อเนื่อง เปอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ที่มีการเติมสารลดแรงตึงผิวชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

Surfactant	Free polymer particle (wt%)	Loading (wt%)		Encapsulation (wt%)
		$L_E$	$L_{th}$	
Span 80	5	38	39	97
Oleic acid	9	38	40	93
DPHS	9	43	44	98

**ตารางที่ 4.6** เปอร์เซ็นต์การเกิดอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นวฏภาคต่อเนื่อง เปอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดท ที่มีการเติมสารลดแรงตึงผิวชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

Surfactant	Free polymer particle (wt%)	Loading (wt%)		Encapsulation (wt%)
		$L_E$	$L_{th}$	
Span80	59	91	94	97
Oleic acid	32	69	72	96
DPHS	59	42	46	91

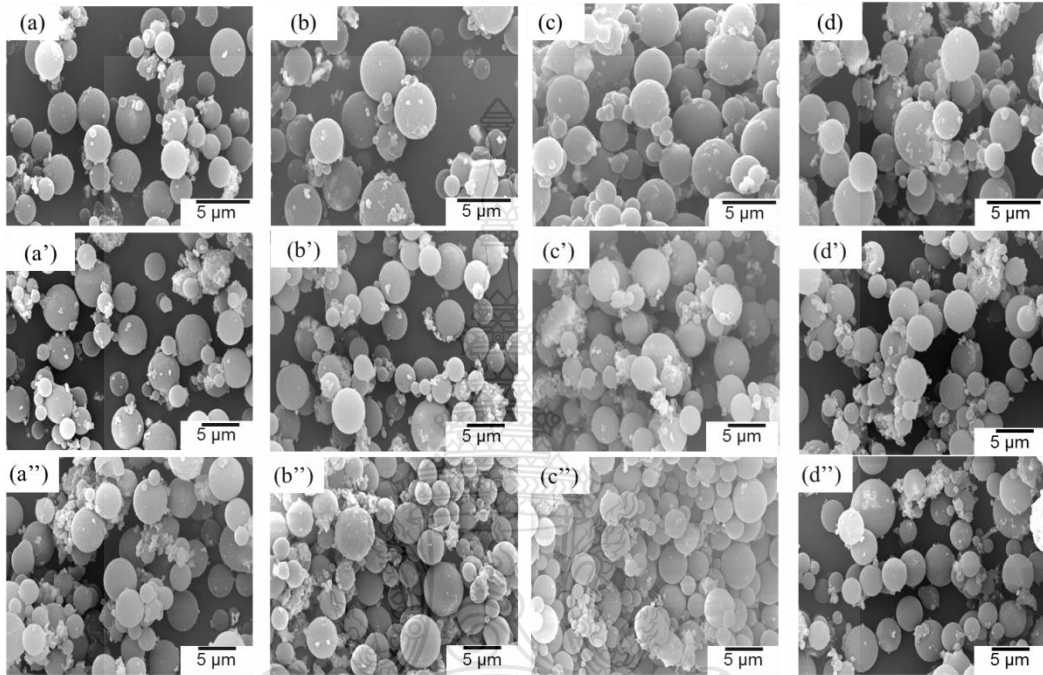
#### 4.2.4.2 ผลของการสกัดพอลิเมทิลเมทาคริเลทด้วยตัวทำละลาย

ในขั้นตอนนี้จะศึกษาผลของการสกัดพอลิเมทิลเมทาคริเลทซึ่งเป็นองค์ประกอบหนึ่งของเปลือกพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลต่อลักษณะสัณฐานวิทยาและพื้นผิวของไมโครแคปซูล โดยทำการสกัดด้วยตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ คือ อะซิโตน เททระไฮโดรฟูเรน ไดคลอโรมีเทน และโทลูอีน ที่ความเข้มข้น 0.5 1 และ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เมื่อศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของแคปซูลด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าหลังการสกัดด้วยตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ ลักษณะพื้นผิวของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลไม่ได้มีการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจน ดังภาพที่ 4.21 ดังนั้น จะนำแคปซูลที่ได้หลังการสกัดไปศึกษาการบำบัดสีย้อมเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพต่อไป

#### 4.2.5 การไฮโดรไลซิสเพื่อเปลี่ยนพอลิเมทิลอะคริเลทเป็นพอลิอะคริลิกแอซิด

เมื่อทำการไฮโดรไลซิสเพื่อเปลี่ยนให้พอลิเมทิลอะคริเลทเป็นพอลิอะคริลิกแอซิด ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีสมบัติตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงพีเอช [73] จะทำให้ไมโครแคปซูลนี้มีความชอบน้ำมากขึ้น เนื่องจาก ในสภาวะเบสจะเกิดการแตกตัวของหมู่คาร์บอกซิลของพอลิอะคริลิก แอซิดเป็นหมู่

คาร์บอกซิเลทไอออน ซึ่งจะทำให้เกิดการพองตัวของไมโครแคปซูลได้ จึงสามารถสัมผัสหรือดูดน้ำได้มากขึ้น ซึ่งจะส่งผลให้มีประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมสูงยิ่งขึ้น โดยพบว่าหลังการไฮโดรไลซิส ค่าศักย์ซีตาของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลมีค่าเป็นลบที่พีเอช 10 (ประมาณ -28 ถึง -38 mV) เป็นการยืนยันถึงการเกิดขึ้นของพอลิอะคริลิกแอซิด



ภาพที่ 4.21 SEM micrographs ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่สกัดพอลิเมทิลเมทาคริเลทด้วยตัวทำละลาย อะซีโตน (a, a' และ a'') เททระไฮโดรฟูแรน (b, b' และ b'') ไดคลอโรมีเทน (c, c' และ c'') และโทลูอีน (d, d' และ d'') ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก): 0.5% (a, b และ c) 1% (a', b' และ c') และ 5% (a'', b'' และ c'')

#### 4.3 การทดสอบประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมในน้ำเสียสังเคราะห์

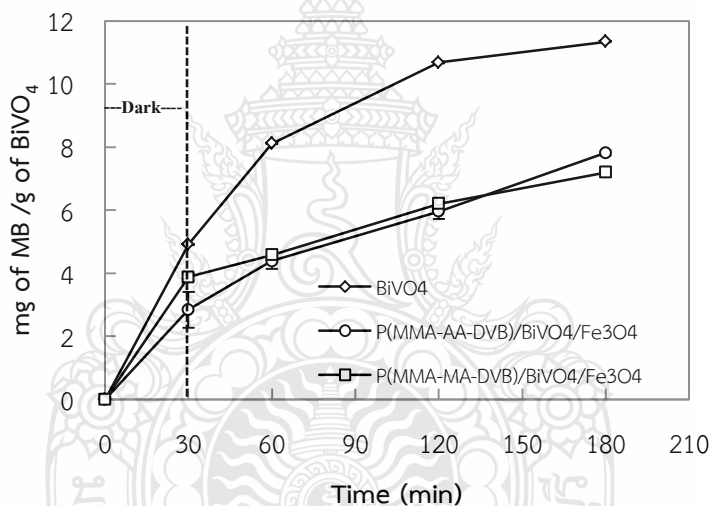
ในการทดสอบประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมด้วยพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ ในงานวิจัยนี้เลือกใช้เมทิลีนบลูเป็นตัวแทนสีย้อมที่สามารถละลายน้ำได้ดี การศึกษาประสิทธิภาพในการบำบัดเมทิลีนบลูทำโดยการติดตามการลดลงของสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยการวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงเทียบกับกราฟมาตรฐาน และรายงานผลเป็นมิลลิกรัมของเมทิลีนบลูที่ลดลงต่อกรัมของอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทที่ใช้ โดยมีการศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้อง ดังนี้

##### 4.3.1 ผลการบำบัดเมทิลีนบลูของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลก่อนและหลังไฮโดรไลซิส

เมื่อทำการศึกษากการบำบัดเมทิลีนบลูในสารละลาย 5 พีพีเอ็ม โดยใช้พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลก่อนและหลังไฮโดรไลซิสเปรียบเทียบกับอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทตั้งต้น พบว่า ในสภาวะที่



ยังไม่มีกรให้แสงแก่ระบบเป็นเวลา 30 นาที ทั้งสภาวะที่ใช้อุณหภูมิอนบิสมัทวานาเดทโดยตรง และใช้ P(MMA-MA-DVB)/BiVO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> และ P(MMA-AA-DVB)/BiVO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ไมโครแคปซูล มีความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลูลดลงเล็กน้อย ซึ่งน่าจะเนื่องจากการดูดซับของเมทิลีนบลูที่ผิวของอนุภาคหรือแคปซูล ทำให้ปริมาณของเมทิลีนบลูในสารละลายลดลง ดังภาพที่ 4.22 จากนั้นเมื่อทำการให้แสงแก่ระบบ การบำบัดเมทิลีนบลูจะเพิ่มขึ้นตามเวลาที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิส โดยการใช้อุณหภูมิอนบิสมัทวานาเดทโดยตรงจะมีประสิทธิภาพในการบำบัดเมทิลีนบลูได้มากกว่าการใช้ P(MMA-MA-DVB)/BiVO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> และ P(MMA-AA-DVB)/BiVO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ไมโครแคปซูล ซึ่งน่าจะเนื่องจากการใช้อุณหภูมิอนบิสมัทวานาเดทโดยตรงจะมีการสัมผัสของน้ำเสียกับผิวของอนุภาคนอนบิสมัทวานาเดทได้มากกว่ากรณีที่อนุภาคนอนบิสมัทวานาเดทอยู่ภายในแคปซูลซึ่งถูกหุ้มด้วยเปลือกพอลิเมอร์ แต่ไมโครแคปซูลที่ทำการไฮโดรไลซิสคือ P(MMA-AA-DVB)/BiVO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> มีประสิทธิภาพที่สูงกว่าการใช้ P(MMA-MA-DVB)/BiVO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> เล็กน้อย ดังภาพที่ 4.22 ดังนั้นจึงเลือกใช้ P(MMA-AA-DVB)/BiVO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ไมโครแคปซูลในการศึกษาต่อไป

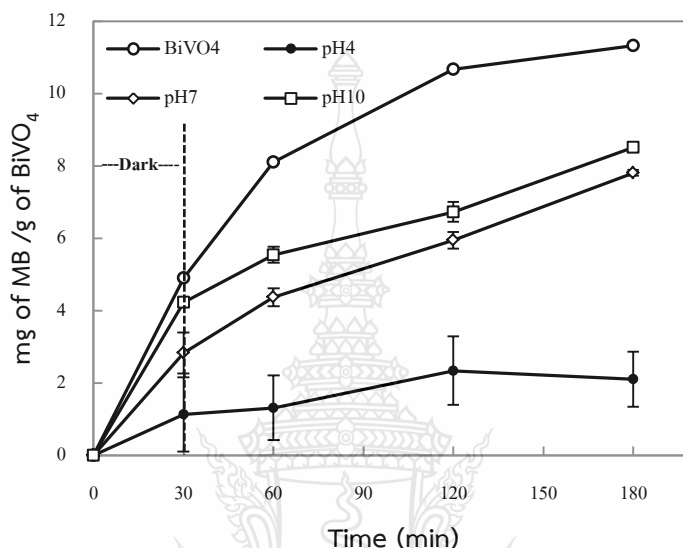


ภาพที่ 4.22 ประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลู ในหน่วยมิลลิกรัมของเมทิลีนบลูต่อกรัมของอนุภาคนอนบิสมัทวานาเดท เมื่อใช้อุณหภูมิอนบิสมัทวานาเดท (—◇—) P(MMA-MA-DVB)/BiVO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (—○—) และ P(MMA-AA-DVB)/BiVO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (—□—) ไมโครแคปซูล

#### 4.3.2 ผลของพีเอช

จากผลการศึกษาก่อนหน้านี้ พบว่า P(MMA-AA-DVB)/BiVO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> มีประสิทธิภาพในการบำบัดเมทิลีนบลูที่สูงกว่า P(MMA-MA-DVB)/BiVO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> เล็กน้อย เนื่องจากพอลิอะคริลิกแอซิดเป็นพอลิเมอร์ที่ตอบสนองต่อพีเอชจึงจะทำการปรับเปลี่ยนพีเอช ดังนั้น จึงจะทำการศึกษาผลของค่าพีเอชต่อประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลูของ P(MMA-AA-DVB)/BiVO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ไมโครแคปซูล จากผลการทดลอง พบว่าในสภาวะเบสมีประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลูสูงขึ้น ดัง

ภาพที่ 4.23 ซึ่งน่าจะเนื่องจากเกิดการแตกตัวของหมู่คาร์บอกซิลเป็นหมู่คาร์บอกซิเลทไอออน แคปซูลจึงเกิดการพองตัวได้ สามารถสัมผัสหรือดูดน้ำได้มากขึ้น จึงจะทำการศึกษาการบำบัดเมทิลีนบลูในสภาวะเบสต่อไป แต่อย่างไรก็ตาม ประสิทธิภาพในการบำบัดสีของเมทิลีนบลูยังน้อยกว่าการใช้อนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทโดยตรง ดังนั้น จะต้องทำการเพิ่มประสิทธิภาพการบำบัดสีของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลต่อไป



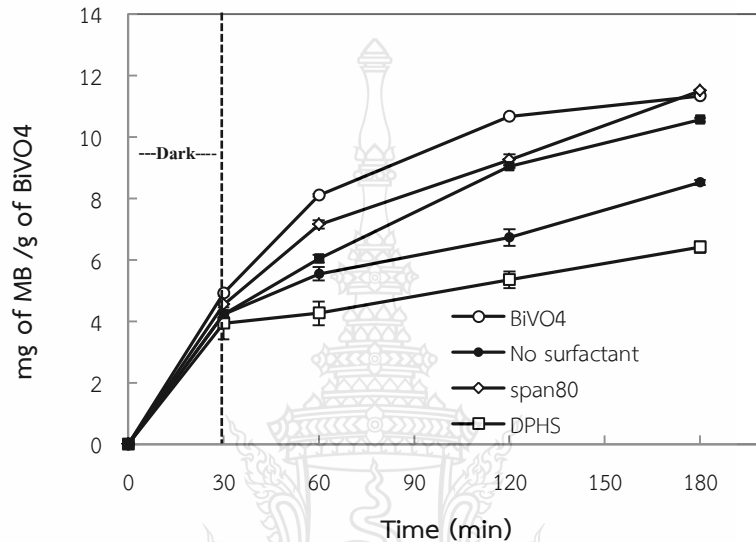
ภาพที่ 4.23 ประสิทธิภาพการบำบัดสีของเมทิลีนบลู ในหน่วยมิลลิกรัมของเมทิลีนบลูต่อกรัมของอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดท ของ P(MMA-AA-DVB)/BiVO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ไมโครแคปซูลที่พีเอชต่าง ๆ : (—●—) 4 (—◇—) 7 (—□—) 10 โดยเปรียบเทียบกับอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทโดยตรง (—○—)

แนวทางหนึ่งในการเพิ่มประสิทธิภาพการบำบัดเมทิลีนบลูในน้ำของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล คือ การเพิ่มรูพรุนหรือช่องว่างที่เปลือกพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิสเพื่อบำบัดสีของเมทิลีนบลูนั้นอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทจะต้องได้รับพลังงานแสงและสัมผัสกับน้ำเสียโดยตรงจึงจะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้อย่างมีประสิทธิภาพ ดังนั้น เมื่อเพิ่มรูพรุนที่ผิวหรือเปลือกของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลแล้ว อนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทที่ถูกหุ้มอยู่ภายในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลจะมีโอกาสสัมผัสกับน้ำเสียเพิ่มขึ้นและเกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการเพิ่มรูพรุนที่ผิวไมโครแคปซูล 2 วิธี คือการเติมสารลดแรงตึงผิวในชั้นวัสดุภาคอินทรีย์และการสกัดพอลิเมทิลเมทาคริเลตด้วยตัวทำละลาย

#### 4.3.3 ผลการบำบัดสีของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เติมสารลดแรงตึงผิว

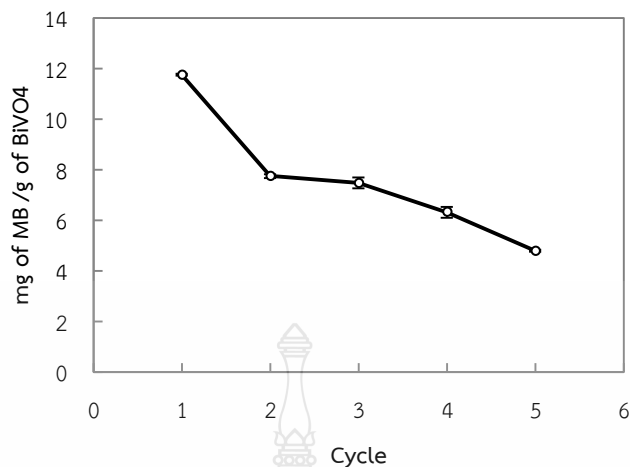
จากการศึกษาประสิทธิภาพการบำบัดสีของเมทิลีนบลูของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหลังการไฮโดรไลซิสที่มีการเติมสารลดแรงตึงผิวในวัฏภาคอินทรีย์ พบว่า ในช่วงเวลา 30 นาทีแรกที่ยังไม่มีการให้แสงแก่ระบบสามารถกำจัดเมทิลีนบลูได้ใกล้เคียงกัน เนื่องจากการดูดซับของเมทิลีนบลูที่ผิวอนุภาคหรือไมโครแคปซูล จากนั้น เมื่อให้แสงแก่ระบบประสิทธิภาพในการบำบัดสีของเมทิลีนบลู

เพิ่มขึ้นตามเวลาในการบำบัด โดยในสถานะที่ใช้สแปน 80 และกรดโอเลอิก มีประสิทธิภาพการบำบัดที่สูงขึ้นกว่าสถานะที่ไม่ได้ทำการเติมสารลดแรงตึงผิว และในสถานะที่ใช้สแปน 80 มีประสิทธิภาพในการบำบัดเมทิลีนบลูใกล้เคียงกับการใช้อุณหภูมิสัมพัทธ์ทางอากาศโดยตรงเมื่อใช้เวลาในการบำบัด 3 ชั่วโมง แต่กรณีที่ใช้ดีพีเอสซึ่งมีขนาดไมโครแคปซูลใหญ่กว่าสถานะอื่น ๆ ทำให้พื้นที่ผิวลดลงจึงทำให้ประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลูลดลง ดังภาพที่ 4.24



ภาพที่ 4.24 ประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลู ในหน่วยมิลลิกรัมของเมทิลีนบลูต่อกรัมของอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดท ของ P(MMA-AA-DVB)/BiVO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ไมโครแคปซูลที่เติมสารลดแรงตึงผิวชนิดต่าง ๆ : (—●—) No surfactant (—◇—) Span 80 (—□—) DPHS และ (—■—) Oleic acid โดยเปรียบเทียบกับ (—○—) อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทโดยตรง

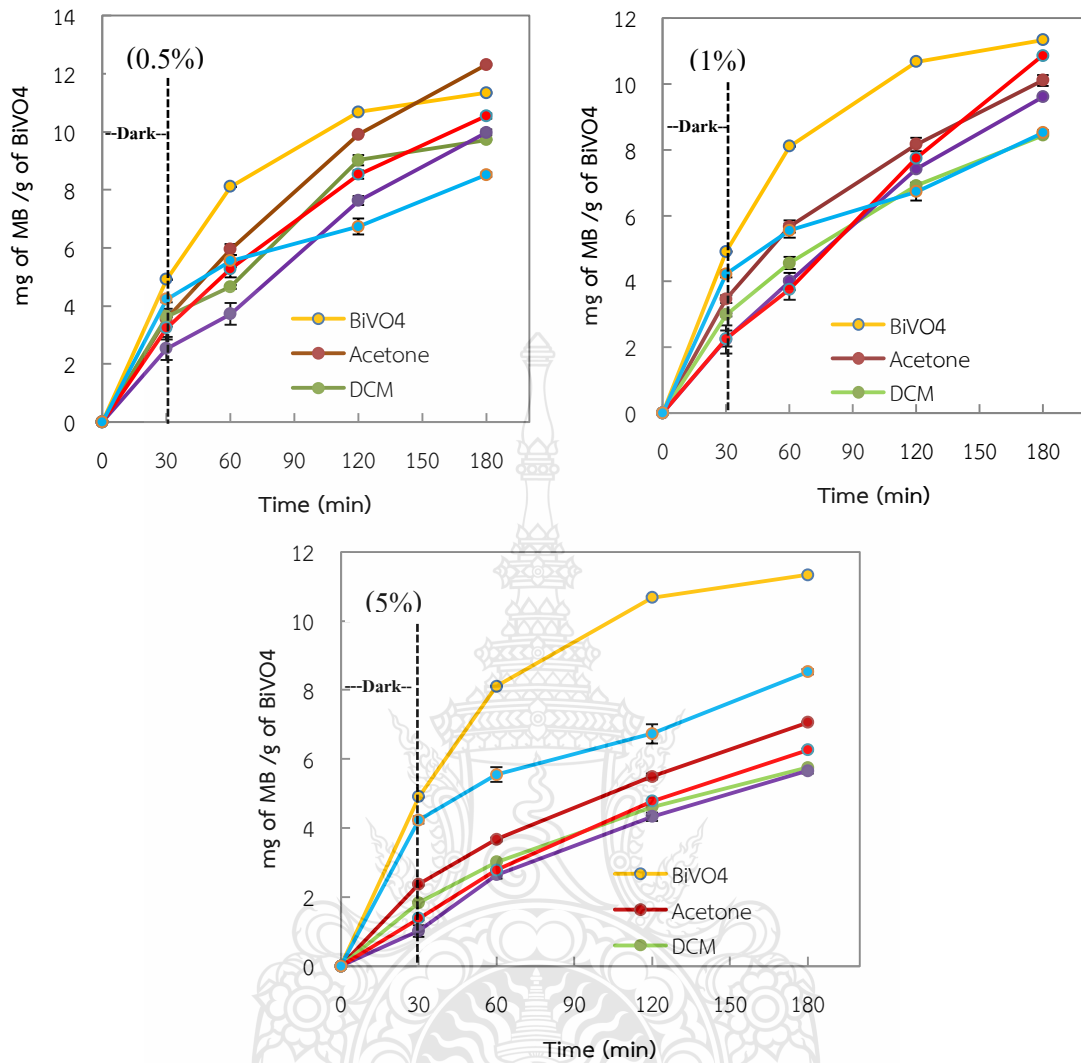
เมื่อนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เติมสแปน 80 มาศึกษาการใช้จำนวน 5 ครั้ง พบว่าประสิทธิภาพการในการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลูมีแนวโน้มค่อยๆ ลดลงตามจำนวนครั้งในการใช้ซ้ำที่เพิ่มขึ้น ดังภาพที่ 4.25 โดยพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลนั้นมีประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลูคงเหลืออยู่ที่ประมาณร้อยละ 50



ภาพที่ 4.25 ประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลู ในหน่วยมิลลิกรัมของเมทิลีนบลูต่อกรัมของอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดท ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ใช้ที่จำนวนครั้งต่าง ๆ

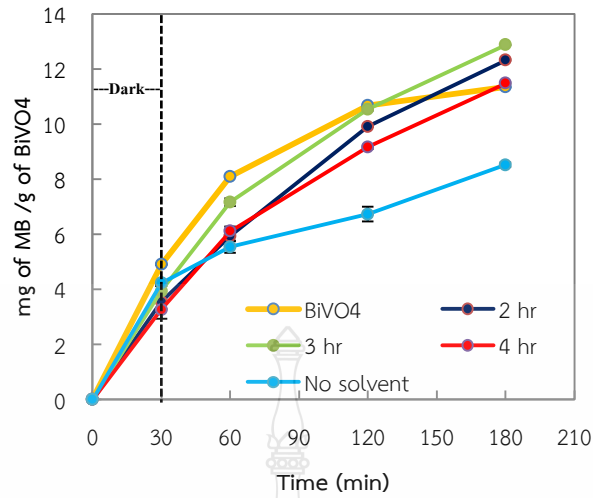
#### 4.3.4 ผลการบำบัดสีย้อมของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่สกัดพอลิเมทิลเมทาคริเลทด้วยตัวทำละลาย

จากการศึกษาประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่สกัดด้วยตัวทำละลาย 4 ชนิด คือ โทลูอีน ไดคลอโรมีเทน อะซิโตน และเททระไฮโดรฟูแรน ที่ความเข้มข้นของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ 0.5 1 และ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าแคปซูลในสภาวะที่ใช้อะซิโตนในการสกัดจะมีประสิทธิภาพสูงมากกว่าการใช้ตัวทำละลายชนิดอื่น ๆ และเมื่อลดความเข้มข้นของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลในการสกัดลง ประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสียจะเพิ่มขึ้นตามลำดับ เนื่องจากใช้ปริมาณตัวทำละลายในการสกัดมากขึ้น จึงคาดว่าประสิทธิภาพในการสกัดจะเพิ่มขึ้น แคปซูลที่ได้จึงจะมีช่องว่างมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบความเข้มข้นของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลในการสกัด พบว่าที่ความเข้มข้น 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักมีประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลูสูงสุดและสูงกว่าการใช้อนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทโดยตรงอีกด้วยเมื่อใช้เวลาในการบำบัด 3 ชั่วโมง ดังภาพที่ 4.26



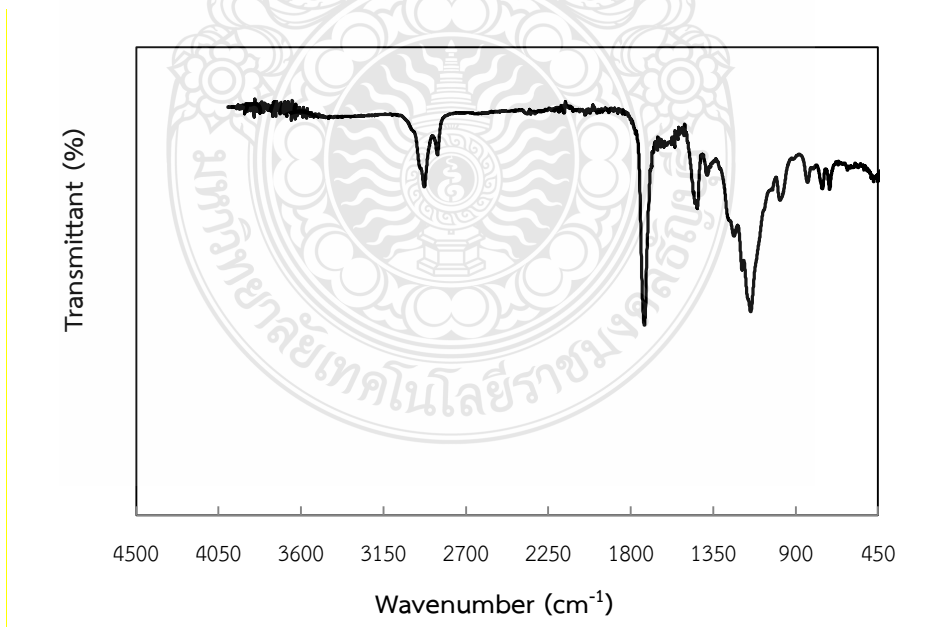
ภาพที่ 4.26 ประสิทธิภาพการบำบัดสี้อมเมทิลินบลู ในหน่วยมิลลิกรัมของเมทิลินบลูต่อกรัมของอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดท ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่สกัดด้วยตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

จากนั้น ได้ศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลโดยการสกัดด้วยอะซิโตนความเข้มข้น 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 2 3 และ 4 ชั่วโมง เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัดสี้อมเมทิลินบลู พบว่า เมื่อเวลาในการสกัดเพิ่มขึ้นเป็น 3 ชั่วโมง ประสิทธิภาพในการกำจัดสี้อมเมทิลินบลูเพิ่มขึ้นซึ่งอาจเกิดจากมีรูพรุนเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มเวลาสกัดเป็น 4 ชั่วโมง ประสิทธิภาพในการบำบัดสี้อมเมทิลินบลูลดลง ซึ่งอาจจะเกิดจากเมื่อเพิ่มเวลาในการสกัดมากขึ้นอาจจะทำให้เปลือกของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลบางลงและทำให้เกิดการหลุดออกของอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทบางส่วน จึงทำให้ประสิทธิภาพในการบำบัดสี้อมเมทิลินบลูลดลง ดังภาพที่ 4.27



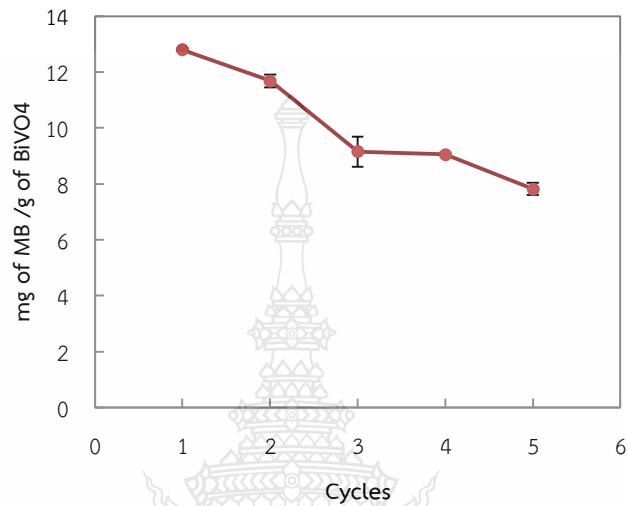
ภาพที่ 4.27 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลู ในหน่วยมิลลิกรัมของเมทิลีนบลูต่อกรัมของอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดท ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่สกัดด้วยอะซิโตนที่ความเข้มข้นของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่เวลาต่าง ๆ ในการสกัด

และเพื่อทำการยืนยันว่าสามารถสกัดด้วยอะซิโตนได้สำเร็จ จึงนำสารละลายที่ได้หลังการสกัดไปทำการวิเคราะห์โดยการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันด้วย FT-IR พบว่า มีหมู่สำคัญของพอลิเมอร์ขึ้นที่  $1703\text{ cm}^{-1}$  ของคาร์บอนิล (C=O) ดังภาพที่ 4.28



ภาพที่ 4.28 ฟลูเรียร์ทรานฟอรั่มอินฟราเรดสเปกตรัมหลังการสกัดด้วยอะซิโตน

จากนั้นนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่สกัดด้วยอะซิโตนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง มาศึกษาการใช้จำนวน 5 ครั้ง พบว่า ประสิทธิภาพการในการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลูมีแนวโน้มค่อย ๆ ลดลงตามจำนวนครั้งในการใช้ที่เพิ่มขึ้น ดังภาพที่ 4.28 แต่อย่างไรก็ตาม พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลยังมีประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลูได้มากกว่าร้อยละ 50



ภาพที่ 4.28 ประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลู ในหน่วยมิลลิกรัมของเมทิลีนบลูต่อกรัมของอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดท ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ใช้ที่จำนวนครั้งต่าง ๆ



## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาศึกษาการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลท-อะคริลิก แอซิด-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลหุ้มอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยใช้กลไกการสังเคราะห์แบบโยกย้ายสายโซ่ไอโอดีนเพื่อการบำบัดสีย้อมในน้ำเสียสังเคราะห์ ในขั้นตอนแรก ได้ทำการศึกษาศึกษาการเตรียมอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ พบว่า อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทที่ได้จะมีลักษณะเป็นผงสีเหลือง ทรงกลมมีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตร มีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลีนิกซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีสมบัติทางโฟโตแคตาไลซิสที่ดี ส่วนอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ที่ได้มีอนุภาคทรงกลมขนาดเฉลี่ยประมาณ 5 นาโนเมตร ในขั้นตอนที่สอง จะนำอนุภาคนาโนทั้งสองชนิดมาใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล แต่เนื่องจากอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทเป็นอนุภาคอนินทรีย์จึงยากที่จะกระจายตัวโดยตรงในชั้นมอนอเมอร์ที่เป็นสารอินทรีย์ได้ดี และอาจเกิดการแยกชั้นออกมาในระหว่างการสังเคราะห์พอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ดังนั้นจึงทำการปรับพื้นผิวด้วยการกราฟที่อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทด้วยมอนอเมอร์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล คือ เอ็มพีเอส และการเคลือบอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทด้วยกรดโอเลอิก เมื่อทำการศึกษาค่าผลของอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทที่ปรับพื้นผิว พบว่า อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทที่ทำการปรับพื้นผิวด้วยเอ็มพีเอสมีร้อยละการกักเก็บเข้าใกล้ 100 และมีการเกาะตัวกันน้อยกว่าการใช้อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทที่เคลือบด้วยกรดโอเลอิกและการใช้อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทที่ไม่ได้ปรับพื้นผิว ซึ่งแสดงว่าการปรับพื้นผิวอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทโดยการกราฟที่ด้วยเอ็มพีเอสสามารถเพิ่มความไม่ชอบน้ำให้กับอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทและทำให้คงอยู่ในหยดมอนอเมอร์ในระหว่างการสังเคราะห์พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลได้ดี จากนั้นศึกษาอัตราส่วนของมอนอเมอร์ต่ออนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทต่ออนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์เพื่อหาสภาวะที่สามารถกักเก็บอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทได้มากที่สุด พบว่า ที่อัตราส่วน 65: 30: 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีร้อยละการกักเก็บที่สูงที่สุด แต่เนื่องจากพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้เกิดการรวมตัวกันเป็นก้อนบางส่วนซึ่งคาดว่าจะเกิดจากปริมาณของเมทิลอะคริเลทที่มีมากเกินไป จึงได้ทำการศึกษาปริมาณของมอนอเมอร์ที่เหมาะสมที่อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลทต่อเมทิลอะคริเลทต่อไดไวนิลเบนซีนที่ 70: 20: 10 70: 25: 5 และ 65: 30: 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่า เมื่อลดปริมาณของเมทิลอะคริเลทลงมีการกระจายตัวของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลเพิ่มขึ้นเกิดการจับตัวลดลง แต่ที่อัตราส่วน 70: 25: 5 มีปริมาณของเมทิลอะคริเลทมากกว่า เมื่อทำการไฮโดรไลซิสให้เป็นพอลิอะคริลิกแอซิดจะทำให้ได้ไมโครแคปซูลที่ตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงพีเอชได้มากขึ้น โดยเมื่อทำการไฮโดรไลซิสพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล ค่าศักย์ซีตาของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลมีค่าเป็นลบประมาณ -28 ถึง -38 mV จากนั้น นำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลหลังการไฮโดรไลซิสมาศึกษาการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลู พบว่า สามารถบำบัดเมทิลีนบลูได้ดีกว่าแคปซูลก่อนไฮโดรไลซิสที่สภาวะเบส แต่ยังคงต่ำกว่าการใช้อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทโดยตรง จึงได้ทำการเพิ่มประสิทธิภาพของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยการเพิ่มรูพรุน 2 วิธี คือ (1) การเติมสารลดแรงตึงผิว คือ สแปน 80 กรดโอเลอิก และ พีอีจี 30 ไดโพลีไฮดรอกซีสเตียเรท (ดีพีเอชเอส) ลงในวัฏภาคอินทรีย์ ซึ่งพบว่า พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่มีการเติมสารลด



แรงดึงผิวที่ 20 เปอร์เซ็นต์ของอนุภาคนาโนบิสมาทวานาเดท ทุกชนิดมีพื้นผิวก่อนข้างขรุขระ และ (2) การสกัดพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่เป็นองค์ประกอบของเปลือกแคปซูลด้วยตัวทำละลาย คือ โทลูอิน อะซิโตน ไคคลอโรมีเทน และเทระไฮโดรฟูแรน ซึ่งลักษณะพื้นผิวของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลไม่มีการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจน จากผลการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลู พบว่า การเติมสเปน 80 ช่วยเพิ่มการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลูได้เทียบเท่ากับการใช้อุภาคนาโนบิสมาทวานาเดทโดยตรง นอกจากนี้ สามารถแยกไมโครแคปซูลออกจากระบบหลังการบำบัดได้ง่ายโดยการดึงดูดด้วยแม่เหล็กเนื่องจากมีการหุ้มอนุภาคนาโนแม่เหล็กไว้ภายในด้วย และเมื่อนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกลับมาใช้ซ้ำ ปริมาณการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูจะค่อย ๆ ลดลงตามจำนวนครั้งการใช้ซ้ำที่เพิ่มขึ้น โดยประสิทธิภาพการบำบัดอยู่ที่ 50 เปอร์เซ็นต์สำหรับการบำบัด 5 ครั้ง ส่วนในกรณีที่เพิ่มประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยการสกัดด้วยตัวทำละลายเพื่อเพิ่มรูพรุนที่เปลือกของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล พบว่า พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ทำการสกัดที่ความเข้มข้น 0.5 เปอร์เซ็นต์ พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลในตัวทำละลายอะซิโตนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง มีประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลูได้ดีที่สุดและมากกว่าการใช้อุภาคนาโนบิสมาทวานาเดทโดยตรงในเวลาการบำบัด 3 ชั่วโมง นอกจากนี้ สามารถแยกไมโครแคปซูลออกจากระบบหลังการบำบัดได้ง่ายโดยการดึงดูดด้วยแม่เหล็กเนื่องจากมีการกักเก็บอนุภาคนาโนแม่เหล็กไว้ภายในด้วย และเมื่อนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกลับมาใช้ซ้ำ พบว่ายังมีประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลูได้มากกว่า 50 เปอร์เซ็นต์ เมื่อใช้ซ้ำ 5 ครั้ง ถึงแม้ว่าประสิทธิภาพจะค่อย ๆ ลดลงตามจำนวนครั้งที่เพิ่มขึ้น

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้ จึงสามารถประสบความสำเร็จในการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลท-อะคริลิก แอซิด-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลกักเก็บอนุภาคนาโนบิสมาทวานาเดทและเหล็กออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมในน้ำเสียสังเคราะห์ได้เทียบเท่ากับการใช้อุภาคนาโนบิสมาทวานาเดทโดยตรง นอกจากนั้น ยังสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ

## บรรณานุกรม

- [1] M. Hepel and S. Hazelton, "Photoelectrocatalytic degradation of diazo dyes on nanostructured WO<sub>3</sub> electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 50, pp. 5278-5291, 2005.
- [2] C. Kim, J. T. Kim, K. S. Kim, S. Jeong, H. Y. Kim, and Y. S. Han, "Immobilization of TiO<sub>2</sub> on an ITO substrate to facilitate the photoelectrochemical degradation of an organic dye pollutant," *Electrochimica Acta*, vol. 54, pp. 5715-5720, 2009.
- [3] W. Yin, W. Wang, L. Zhou, S. Sun, and L. Zhang, "CTAB-assisted synthesis of monoclinic BiVO<sub>4</sub> photocatalyst and its highly efficient degradation of organic dye under visible-light irradiation," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 173, pp. 194-199, 2010.
- [4] P. Chaiyasat, S. Namwong, M. Okubo, and A. Chaiyasat, "Synthesis of micrometer-sized poly (methyl methacrylate) particles by microsuspension iodine transfer polymerization (ms ITP)," *RSC Advances*, vol. 6, pp. 95062-95066, 2016.
- [5] P. Chaiyasat, S. Noppalit, M. Okubo, and A. Chaiyasat, "Do encapsulated heat storage materials really retain their original thermal properties?," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, pp. 1053-1059, 2015.
- [6] P. Chaiyasat, S. Noppalit, M. Okubo, and A. Chaiyasat, "Innovative synthesis of high performance poly (methyl methacrylate) microcapsules with encapsulated heat storage material by microsuspension iodine transfer polymerization (ms ITP)," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 157, pp. 996-1003, 2016.
- [7] G. Crini, "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review," *Bioresource technology*, vol. 97, pp. 1061-1085, 2006.
- [8] P. Singh, L. Iyengar, and A. Pandey, "Bacterial decolorization and degradation of azo dyes," in *Microbial degradation of xenobiotics*, ed: Springer, 2012, pp. 101-133.
- [9] A. Dabrowski, "Adsorption—from theory to practice," *Advances in colloid and interface science*, vol. 93, pp. 135-224, 2001.
- [10] E. Forgacs, T. Cserhati, and G. Oros, "Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review," *Environment international*, vol. 30, pp. 953-971, 2004.
- [11] ด. น. เวชชากุลม, "ไทเทเนียมไดออกไซด์กับการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการกำจัดสารประกอบอินทรีย์ในน้ำ," 2006.

## บรรณานุกรม (ต่อ)

- [12] S. Tokunaga, H. Kato, and A. Kudo, "Selective preparation of monoclinic and tetragonal BiVO<sub>4</sub> with scheelite structure and their photocatalytic properties," *Chemistry of Materials*, vol. 13, pp. 4624-4628, 2001.
- [13] A. Martínez-De La Cruz, U. García-Pérez, and S. Sepúlveda-Guzmán, "Characterization of the visible-light-driven BiVO<sub>4</sub> photocatalyst synthesized via a polymer-assisted hydrothermal method," *Research on Chemical Intermediates*, vol. 39, pp. 881-894, 2013.
- [14] J. Mu, B. Chen, M. Zhang, Z. Guo, P. Zhang, Z. Zhang, *et al.*, "Enhancement of the visible-light photocatalytic activity of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> nanofiber heteroarchitectures," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 4, pp. 424-430, 2011.
- [15] J. Yin, S. Huang, Z. Jian, M. Pan, Y. Zhang, Z. Fei, *et al.*, "Enhancement of the visible light photocatalytic activity of heterojunction In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> composites," *Applied Physics A*, vol. 120, pp. 1529-1535, 2015.
- [16] S. Chaiwichian, B. Inceesungvorn, K. Pingmuang, K. Wetchakun, S. Phanichphant, and N. Wetchakun, "Synthesis and characterization of the novel BiVO<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> nanocomposites," *Engineering Journal*, vol. 16, pp. 153-160, 2012.
- [17] Z. He, Y. Shi, C. Gao, L. Wen, J. Chen, and S. Song, "BiOCl/BiVO<sub>4</sub> p-n heterojunction with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, pp. 389-398, 2013.
- [18] L. Zhou, W. Wang, S. Liu, L. Zhang, H. Xu, and W. Zhu, "A sonochemical route to visible-light-driven high-activity BiVO<sub>4</sub> photocatalyst," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 252, pp. 120-124, 2006.
- [19] S. T. Tan, J. H. Wendorff, C. Pietzonka, Z. H. Jia, and G. Q. Wang, "Biocompatible and biodegradable polymer nanofibers displaying superparamagnetic properties," *ChemPhysChem*, vol. 6, pp. 1461-1465, 2005.
- [20] G. D. Moeser, K. A. Roach, W. H. Green, T. A. Hatton, and P. E. Laibinis, "High-gradient magnetic separation of coated magnetic nanoparticles," *AIChE Journal*, vol. 50, pp. 2835-2848, 2004.
- [21] A. Demirbas, "Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review," *Journal of hazardous materials*, vol. 167, pp. 1-9, 2009.

## บรรณานุกรม (ต่อ)

- [22] M. A. M. Salleh, D. K. Mahmoud, W. A. W. A. Karim, and A. Idris, "Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review," *Desalination*, vol. 280, pp. 1-13, 2011.
- [23] A. A. Attia, W. E. Rashwan, and S. A. Khedr, "Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment," *Dyes and Pigments*, vol. 69, pp. 128-136, 2006.
- [24] V. Gupta, "Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review," *Journal of environmental management*, vol. 90, pp. 2313-2342, 2009.
- [25] E. Eren, O. Cubuk, H. Ciftci, B. Eren, and B. Caglar, "Adsorption of basic dye from aqueous solutions by modified sepiolite: equilibrium, kinetics and thermodynamics study," *Desalination*, vol. 252, pp. 88-96, 2010.
- [26] E. N. El Qada, S. J. Allen, and G. M. Walker, "Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons," *Chemical Engineering Journal*, vol. 135, pp. 174-184, 2008.
- [27] M. Neamtu, A. Yediler, I. Siminiceanu, M. Macoveanu, and A. Kettrup, "Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes—a comparative study," *Dyes and pigments*, vol. 60, pp. 61-68, 2004.
- [28] M. M. Hassan and C. M. Carr, "A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents," *Chemosphere*, vol. 209, pp. 201-219, 2018.
- [29] E. Dvininov, E. Popovici, R. Pode, L. Coheci, P. Barvinschi, and V. Nica, "Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub>-pillared Romanian clay and their application for azoic dyes photodegradation," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 167, pp. 1050-1056, 2009.
- [30] A. Roessler and X. Jin, "State of the art technologies and new electrochemical methods for the reduction of vat dyes," *Dyes and pigments*, vol. 59, pp. 223-235, 2003.
- [31] B. Guzel and A. Akgerman, "Mordant dyeing of wool by supercritical processing," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 18, pp. 247-252, 2000.
- [32] Z. Abou-Gamra and M. Ahmed, "Synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub>-curcumin nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue dye," *Journal of Photochemistry and photobiology B: Biology*, vol. 160, pp. 134-141, 2016.

## บรรณานุกรม (ต่อ)

- [33] S. Mallakpour and M. Madani, "A review of current coupling agents for modification of metal oxide nanoparticles," *Progress in Organic Coatings*, vol. 86, pp. 194-207, 2015.
- [34] C. E. Nanayakkara, W. A. Larish, and V. H. Grassian, "Titanium dioxide nanoparticle surface reactivity with atmospheric gases, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, and NO<sub>2</sub>: roles of surface hydroxyl groups and adsorbed water in the formation and stability of adsorbed products," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, pp. 23011-23021, 2014.
- [35] J. Zhao, M. Milanova, M. M. Warmoeskerken, and V. Dutschk, "Surface modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticles with silane coupling agents," *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, vol. 413, pp. 273-279, 2012.
- [36] M. S. Frizzo, P. E. Feuser, P. H. Berres, E. Ricci-Júnior, C. E. Campos, C. Costa, *et al.*, "Simultaneous encapsulation of zinc oxide and octocrylene in poly (methyl methacrylate-co-styrene) nanoparticles obtained by miniemulsion polymerization for use in sunscreen formulations," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 561, pp. 39-46, 2019.
- [37] J. Zhao, Y. Liu, C. Zheng, Q. Lei, Y. Dong, X. Zhao, *et al.*, "Pickering emulsion polymerization of poly (ionic liquid) s encapsulated nano-SiO<sub>2</sub> composite particles with enhanced electro-responsive characteristic," *Polymer*, vol. 146, pp. 109-119, 2018.
- [38] K.-J. Wu, C.-S. Wu, and J.-S. Chang, "Biodegradability and mechanical properties of polycaprolactone composites encapsulating phosphate-solubilizing bacterium *Bacillus* sp. PG01," *Process Biochemistry*, vol. 42, pp. 669-675, 2007.
- [39] E. Ivanova, E. Teunou, and D. Poncet, "Encapsulation of water sensitive products: effectiveness and assessment of fluid bed dry coating," *Journal of food engineering*, vol. 71, pp. 223-230, 2005.
- [40] B. Yue, J. Yang, Y. Wang, C.-Y. Huang, R. Dave, and R. Pfeffer, "Particle encapsulation with polymers via in situ polymerization in supercritical CO<sub>2</sub>," *Powder Technology*, vol. 146, pp. 32-45, 2004.
- [41] A. Madene, M. Jacquot, J. Scher, and S. Desobry, "Flavour encapsulation and controlled release—a review," *International journal of food science & technology*, vol. 41, pp. 1-21, 2006.

## บรรณานุกรม (ต่อ)

- [42] K. Pielichowska and K. Pielichowski, "Phase change materials for thermal energy storage," *Progress in materials science*, vol. 65, pp. 67-123, 2014.
- [43] J. R. R. de Souza, J. P. Feitosa, N. M. Ricardo, M. T. S. Trevisan, H. C. B. de Paula, C. M. Ulrich, *et al.*, "Spray-drying encapsulation of mangiferin using natural polymers," *Food Hydrocolloids*, vol. 33, pp. 10-18, 2013.
- [44] M. X. Quintanilla-Carvajal, H. Hernández-Sánchez, L. Alamilla-Beltrán, G. Zepeda-Vallejo, M. E. Jaramillo-Flores, M. de Jesús Perea-Flores, *et al.*, "Effects of microfluidisation process on the amounts and distribution of encapsulated and non-encapsulated  $\alpha$ -tocopherol microcapsules obtained by spray drying," *Food research international*, vol. 63, pp. 2-8, 2014.
- [45] M. C. Fontana, T. L. Durlí, A. R. Pohlmann, S. S. Guterres, and R. C. R. Beck, "Polymeric controlled release inhalable powder produced by vibrational spray-drying: one-step preparation and in vitro lung deposition," *Powder Technology*, vol. 258, pp. 49-59, 2014.
- [46] Z.-f. Zhou, B. Chen, R. Wang, F.-l. Bai, and G.-x. Wang, "Coupling effect of hypobaric pressure and spray distance on heat transfer dynamics of R134a pulsed flashing spray cooling," *Experimental Thermal and Fluid Science*, vol. 70, pp. 96-104, 2016.
- [47] Y. Hou, X. Liu, J. Liu, M. Li, and L. Pu, "Experimental study on phase change spray cooling," *Experimental Thermal and Fluid Science*, vol. 46, pp. 84-88, 2013.
- [48] J. Oxley, "Spray cooling and spray chilling for food ingredient and nutraceutical encapsulation," in *Encapsulation technologies and delivery systems for food ingredients and nutraceuticals*, ed: Elsevier, 2012, pp. 110-130.
- [49] A. Jamekhorshid, S. Sadrameli, and M. Farid, "A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 31, pp. 531-542, 2014.
- [50] K. Dewettinck and A. Huyghebaert, "Fluidized bed coating in food technology," *Trends in Food Science & Technology*, vol. 10, pp. 163-168, 1999.
- [51] M. Chávarri, I. Marañón, and M. C. Villarán, "Encapsulation technology to protect probiotic bacteria," in *Probiotics*, ed: InTech, 2012.

## บรรณานุกรม (ต่อ)

- [52] P. B. O'Donnell and J. W. McGinity, "Preparation of microspheres by the solvent evaporation technique," *Advanced drug delivery reviews*, vol. 28, pp. 25-42, 1997.
- [53] W. Boontung, S. Moonmangmee, A. Chaiyasat, and P. Chaiyasat, "Preparation of poly (l-lactic acid) capsule encapsulating fertilizer," in *Advanced Materials Research*, 2012, pp. 303-306.
- [54] P. Chaiyasat, A. Chaiyasat, P. Teeka, S. Noppalit, and U. Srinorachun, "Preparation of poly (l-lactic acid) microencapsulated vitamin E," *Energy Procedia*, vol. 34, pp. 656-663, 2013.
- [55] H. Liu, Y. Cui, P. Li, Y. Zhou, Y. Chen, Y. Tang, *et al.*, "Polyphosphonate induced coacervation of chitosan: encapsulation of proteins/enzymes and their biosensing," *Analytica chimica acta*, vol. 776, pp. 24-30, 2013.
- [56] A. Matalanis, O. G. Jones, and D. J. McClements, "Structured biopolymer-based delivery systems for encapsulation, protection, and release of lipophilic compounds," *Food Hydrocolloids*, vol. 25, pp. 1865-1880, 2011.
- [57] B. Promraksa, J. Daduang, T. Khampitak, P. Hongsprabhas, and P. Boonsiri, "Microencapsulation techniques and its role in medicine," *Srinagarind Medical Journal*, vol. 29, pp. 90-97, 2014.
- [58] H. Zhang and X. Wang, "Fabrication and performances of microencapsulated phase change materials based on n-octadecane core and resorcinol-modified melamine-formaldehyde shell," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 332, pp. 129-138, 2009.
- [59] R. Hashemi-Nasab and S. Mirabedini, "Effect of silica nanoparticles surface treatment on in situ polymerization of styrene-butyl acrylate latex," *Progress in Organic Coatings*, vol. 76, pp. 1016-1023, 2013.
- [60] E. Bubev, A. Georgiev, and M. Machkova, *ATR-FTIR Spectroscopy Study of the Photodegradation Protective Properties of BP-4 and 4HBP in Polyvinyl Acetate Thin Films* vol. 1118, 2016.
- [61] J. Wang, C. Lu, Y. Liu, C. Wang, and F. Chu, "Preparation and characterization of natural rosin stabilized nanoparticles via miniemulsion polymerization and their pressure-sensitive adhesive applications," *Industrial crops and products*, vol. 124, pp. 244-253, 2018.

## บรรณานุกรม (ต่อ)

- [62] P. Chaiyasat, A. Chaiyasat, W. Boontung, S. Promdsorn, and S. Thipsit, "Preparation and characterization of poly (divinylbenzene) microcapsules containing octadecane," *Materials Sciences and Applications*, vol. 2, p. 1007, 2011.
- [63] P. Chaiyasat, M. Z. Islam, and A. Chaiyasat, "Preparation of poly (divinylbenzene) microencapsulated octadecane by microsuspension polymerization: oil droplets generated by phase inversion emulsification," *RSC Advances*, vol. 3, pp. 10202-10207, 2013.
- [64] A. Mersmann, "Purification of waste water in the chemical industry," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 34, pp. 279-282, 1995.
- [65] L. Gui, J. Peng, P. Li, R. Peng, P. Yu, and Y. Luo, "Electrochemical degradation of dye on TiO<sub>2</sub> nanotube array constructed anode," *Chemosphere*, 2019.
- [66] L. Yu, Z. Wang, L. Shi, S. Yuan, Y. Zhao, J. Fang, *et al.*, "Photoelectrocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> nanoparticles incorporated TiO<sub>2</sub> nanotube arrays," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 113, pp. 318-325, 2012.
- [67] M. Alvi, A. Al-Ghamdi, and M. ShaheerAkhtar, "Synthesis of ZnO nanostructures via low temperature solution process for photocatalytic degradation of rhodamine B dye," *Materials Letters*, vol. 204, pp. 12-15, 2017.
- [68] R. Suryavanshi, S. Mohite, A. Bagade, S. Shaikh, J. Thorat, and K. Rajpure, "Nanocrystalline immobilised ZnO photocatalyst for degradation of benzoic acid and methyl blue dye," *Materials Research Bulletin*, vol. 101, pp. 324-333, 2018.
- [69] M. Verma, K. P. Singh, and A. Kumar, "Reactive magnetron sputtering based synthesis of WO<sub>3</sub> nanoparticles and their use for the photocatalytic degradation of dyes," *Solid State Sciences*, 2019.
- [70] I. Shafiq, M. Hussain, N. Shehzad, I. M. Maafa, P. Akhter, S. Shafique, *et al.*, "The effect of crystal facets and induced porosity on the performance of monoclinic BiVO<sub>4</sub> for the enhanced visible-light driven photocatalytic abatement of methylene blue," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, p. 103265, 2019.
- [71] L. Shan, C. Lu, L. Dong, and J. Suriyaprakash, "Efficient facet regulation of BiVO<sub>4</sub> and its photocatalytic motivation," *Journal of Alloys and Compounds*, 2019.



## บรรณานุกรม (ต่อ)

- [72] P. Chatchai, A. Y. Nosaka, and Y. Nosaka, "Photoelectrocatalytic performance of WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> toward the dye degradation," *Electrochimica Acta*, vol. 94, pp. 314-319, 2013.
- [73] S. Jantang and P. Chaiyasat, "High Performance Poly (methyl methacrylate-acrylic acid-divinylbenzene) Microcapsule Encapsulated Heat Storage Material for Thermoregulating Textiles," *Fibers and Polymers*, vol. 19, pp. 2039-2048, 2018.
- [74] M. Tahir, T. Iqbal, H. Kiran, and A. Hasan, "Insighting role of reduced graphene oxide in BiVO<sub>4</sub> nanoparticles for improved photocatalytic hydrogen evolution and dyes degradation," *International Journal of Energy Research*, vol. 43, pp. 2410-2417, 2019.
- [75] Y. Shi, Y. Hu, L. Zhang, Z. Yang, Q. Zhang, H. Cui, *et al.*, "Palygorskite supported BiVO<sub>4</sub> photocatalyst for tetracycline hydrochloride removal," *Applied Clay Science*, vol. 137, pp. 249-258, 2017.
- [76] W. Tangsongcharoen, P. Punyamoonwongsa, and P. Chaiyasat, "High performance biocompatible cellulose-based microcapsules encapsulating gallic acid prepared by inverse microsuspension polymerization," *Polymer International*, vol. 68, pp. 714-723, 2019.
- [77] J. Pansuwan and A. Chaiyasat, "Innovative and high performance synthesis of microcapsules containing methyl anthranilate by microsuspension iodine transfer polymerization," *Polymer International*, vol. 66, pp. 1921-1927, 2017.
- [78] A. Chaiyasat, H. Kobayashi, and M. Okubo, "Incorporation of nonionic emulsifier inside methacrylic polymer particles in emulsion polymerization," *Colloid and Polymer Science*, vol. 285, pp. 557-562, 2007.
- [79] M. Okubo, A. Chaiyasat, M. Yamada, T. Suzuki, and H. Kobayashi, "Influence of hydrophilic-lipophilic balance of nonionic emulsifiers on emulsion copolymerization of styrene and methacrylic acid," *Colloid and Polymer Science*, vol. 285, pp. 1755-1761, 2007.
- [80] A. Chaiyasat, M. Yamada, H. Kobayashi, T. Suzuki, and M. Okubo, "Incorporation of nonionic emulsifiers inside styrene-methacrylic acid copolymer particles during emulsion copolymerization," *Polymer*, vol. 49, pp. 3042-3047, 2008.

## บรรณานุกรม (ต่อ)

- [81] H. Kobayashi, A. Chaiyasat, Y. Oshima, T. Suzuki, and M. Okubo, "Incorporation of nonionic emulsifier inside carboxylated polymer particles during emulsion copolymerization: influence of methacrylic acid content," *Langmuir*, vol. 25, pp. 101-106, 2009.





ภาคผนวก



ภาคผนวก  
การเผยแพร่ผลงาน



# RMUTT

Rajamangala University of Technology Thanyaburi



## Reusable photocatalytic microcapsules for dye treatment in wastewater

Narudee Srisawang<sup>1</sup>, Amorn Chaiyasat<sup>1, 2</sup>, Piyalak Ngernchuklin<sup>3</sup> and Preeyaporn Chaiyasat<sup>1, 2\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathum Thani, Thailand 12110

<sup>2</sup>Advanced Materials Design Development (AMDD) Research, Institute of Research and Development, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathum Thani, Thailand 12110

<sup>3</sup>Thailand Institute of Scientific and Technological Research (TISTR), Pathum thani, Thailand 12120

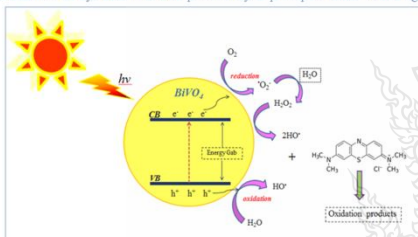
Phone 02-549-3536, Fax 02-549-3526, \*E-Mail: p\_chaiyasat@mail.rmUTT.ac.th

### Abstract

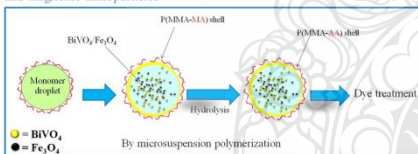
In this research, the preparation of microcapsules encapsulated both bismuth vanadate ( $\text{BiVO}_4$ ) and magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles by microsuspension iodine transfer polymerization was studied. First, spherical  $\text{BiVO}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles with average diameter of 450 and 15 nm, respectively, in emulsion state were prepared. They were then encapsulated in spherical poly(methyl methacrylate-methyl acrylate-divinyl benzene) (P(MMA-MA-DVB)) microcapsules at a MMA:MA:DVB ratio of 55:25:20 and monomers: $\text{BiVO}_4$ : $\text{Fe}_3\text{O}_4$  of 65: 30: 5 wt%. After hydrolysis, PMA was hydrolyzed to form polyacrylic acid (PAA) as pH responsive part in polymer chains. In the final, the obtained microcapsules were used for dye treatment in synthetic wastewater using methylene blue (MB) as a dye model. MB concentration was effectively reduced from 5 to 0.28 mg of MB/g of microcapsules in alkaline synthetic wastewater (pH 9) for 3 hours of treatment time.

### Introduction

Mechanism of dye treatment with photocatalytic principles under visible light



Preparation of polymer microcapsules encapsulating bismuth vanadate and magnetite nanoparticles



### Experimental

**Table 1** Reagent amounts for the preparation of P(MMA-MA-DVB)/ $\text{BiVO}_4$ / $\text{Fe}_3\text{O}_4$  microcapsules by microsuspension ITP

Chemicals		
MMA	g (mol)	1.925 (1.920x10 <sup>-2</sup> )
MA	g (mol)	0.875 (1.025x10 <sup>-2</sup> )
DVB	g (mol)	0.70 (5.38x10 <sup>-3</sup> )
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	g (mol)	0.25 (1.80x10 <sup>-2</sup> )
m- $\text{BiVO}_4$	g (mol)	1.50 (4.63x10 <sup>-3</sup> )
BPO	g (mol)	0.14 (5.77x10 <sup>-4</sup> )
$\text{CHI}_3$	g (mol)	0.023 (5.84x10 <sup>-5</sup> )
PVA aqueous solution 1 wt% (g)		45.00

### Results and Discussion

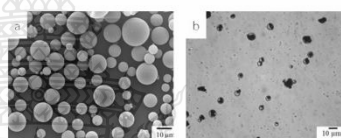


Fig. 1 (a) SEM and (b) optical micrograph

- Loading of  $\text{BiVO}_4$  44 wt%
- Encapsulation of  $\text{BiVO}_4$  94 wt%



Fig. 2 Synthetic wastewater containing Methylene Blue: before and after treatment using the prepared microcapsules

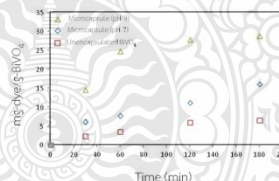


Fig. 3 Efficiency of dye treatment in synthetic wastewater with various particles

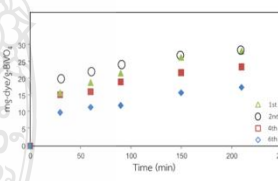


Fig. 4 Efficiency of dye treatment in synthetic wastewater at various reuse time

### Conclusions

In this research, polymer microcapsules encapsulated  $\text{BiVO}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles were successfully prepared by microsuspension polymerization. The spherical P(MMA-MA-DVB) microcapsules with high encapsulation of  $\text{BiVO}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles were obtained. The prepared microcapsules presented using performance for MB reduction in synthetic wastewater.



## CERTIFICATE OF ATTENDANCE

This is to certify that

**Narudee Srisawang**

**-[PCT-9]<sub>n</sub>**

has presented the paper (poster) titled

**Reusable Photocatalytic Microcapsules for Dye Treatment in Waste Water**

at

**The International Polymer Conference of Thailand (PCT-9)**

*June 13<sup>th</sup> – 14<sup>th</sup>, 2019*

*Amari Watergate Hotel , Bangkok, Thailand*

*Pranee Phinyocheep*

Associate Professor Pranee Phinyocheep  
Chairperson

*T. Amornsakchai*

Associate Professor Taweechai Amornsakchai  
Scientific Committee Chair



# Preparation and Characterization of Microcapsules Encapsulating Bismuth Vanadate and Magnetic Nanoparticles



Narudee Srisawang<sup>1</sup>, Amorn Chaiyasat<sup>1, 2</sup>, Piyalak Ngernchukin<sup>3</sup> and Preeyaporn Chaiyasat<sup>1, 2\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathum Thani, Thailand 12110

<sup>2</sup>Advanced Materials Design Development (AMDD) Research, Institute of Research and Development, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathum Thani, Thailand 12110

<sup>3</sup>Thailand Institute of Scientific and Technological Research (TISTR), Pathum thani, Thailand 12120

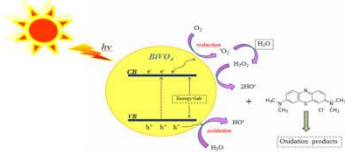
Phone 02-549-3536, Fax 02-549-3526, \*E-Mail: p\_chaiyasat@mail.rmutt.ac.th

## Abstract

In this research, the preparation of microcapsules encapsulating both bismuth vanadate ( $\text{BiVO}_4$ ) and magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles by micro-suspension iodine transfer polymerization was studied for dye treatment in waste water. First, the spherical  $\text{BiVO}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles in emulsion state were prepared with average diameter of 450 and 15 nm, respectively. They were then encapsulated in spherical poly(methyl methacrylate-methyl acrylate-divinyl benzene) (P(MMA-MA-DVB)) microcapsules as polymer shell was studied at a MMA:MA:DVB ratio of 55:25:20 and monomers: $\text{BiVO}_4$ : $\text{Fe}_3\text{O}_4$  of 65:30:5 wt%. After hydrolysis, PMA was hydrolyzed to be polyacrylic acid (PAA) as pH responsive part in polymer chains. In the final, the obtained microcapsules were used for dye treatment in synthetic waste water using methylene blue (MB) as a dye model. The amount of MB concentration was effectively reduced from 5 to 0.28 mg of MB/g of microcapsules in alkaline synthetic waste water (pH ~ 9) for 3 hours of treatment time based on photocatalysis. Therefore the prepared polymer microcapsules encapsulated  $\text{BiVO}_4$  are effectively use for in the treatment of dyes in waste water effectively.

## Introduction

Mechanism of dye treatment with photocatalytic principles under visible light



### Advantages

- ✓ Absorbs the visible light
- ✓ Effectively oxidize dyes

### Disadvantages

- ✓ Can not be reused
- ✓ Stimulation reduces the effectiveness of therapy.



### Encapsulation

- ✓ Increase the durability in the environment
- ✓ Easy to use
- ✓ High colloidal stability

## Results and Discussion

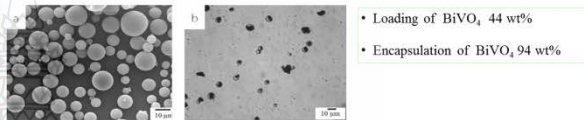


Fig.3 (a) SEM and (b) optical micrograph



Fig. 4 Synthetic wastewater containing Methylene Blue: before and after treatment using the prepared microcapsules

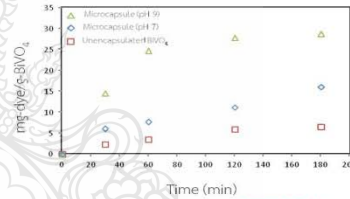


Fig. 5 Efficiency of dye treatment in synthetic wastewater with various particles

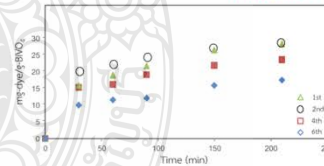


Fig. 6 Efficiency of dye treatment in synthetic wastewater at various reuse time

## Experimental

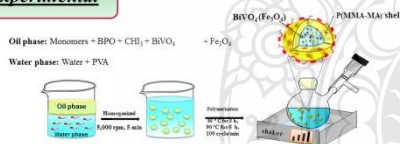


Fig. 1 Schematic diagram for the preparation of P(MMA-MA) microcapsules prepared by micro-suspension-ITP

Table 1 Reagent amounts for the preparation of P(MMA-MA-DVB)/ $\text{BiVO}_4$ / $\text{Fe}_3\text{O}_4$  microcapsules by micro-suspension ITP

Chemicals		
MMA	g (mol)	1.925 ( $1.920 \times 10^{-2}$ )
MA	g (mol)	0.875 ( $1.025 \times 10^{-2}$ )
DVB	g (mol)	0.70 ( $5.38 \times 10^{-3}$ )
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	g (mol)	0.25 ( $1.80 \times 10^{-3}$ )
m- $\text{BiVO}_4$	g (mol)	1.50 ( $4.63 \times 10^{-3}$ )
BPO	g (mol)	0.14 ( $5.77 \times 10^{-4}$ )
$\text{CH}_2$	g (mol)	0.023 ( $5.84 \times 10^{-4}$ )
PVA aqueous solution	1 wt% (g)	45.00

## Acknowledgements

This research was supported by Thailand Institute of Scientific and Technological Research (TISTR), department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Advanced Materials Design Development (AMDD) Research, Institute of Research and Development, Rajamangala University of Technology Thanyaburi supported all the experiments.

## Conclusions

In this research, successfully prepared polymer microcapsules encapsulated  $\text{BiVO}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles by micro-suspension polymerization. The spherical microcapsules with high encapsulation of  $\text{BiVO}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles were obtained. Therefore the prepared polymer microcapsules encapsulated  $\text{BiVO}_4$  are effectively use for in the treatment of MB in synthetic wastewater effectively.

## Reference

- [1] W. Yin, W. Wang, L. Zhou, S. Sun, and L. Zhang, "CTAB-assisted synthesis of monoclinic  $\text{BiVO}_4$  photocatalyst and its highly efficient degradation of organic dye under visible-light irradiation," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 172, pp. 188-190, 2010.
- [2] P. Chaiyasat, S. Naurong, M. Okubo, and A. Chaiyasat, "Synthesis of microemulsion-stabilized poly (methyl methacrylate) particles by micro-suspension iodine transfer polymerization (ms ITP)," *RSC Advances*, vol. 6, pp. 95062-95066, 2016.
- [3] P. Chaiyasat, S. Noppalit, M. Okubo, and A. Chaiyasat, "Innovative synthesis of high performance poly (methyl methacrylate) microcapsules with encapsulated heat storage material by micro-suspension iodine transfer polymerization (ms ITP)," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 157, pp. 996-1003, 2016.
- [4] P. Chaiyasat, A. Chaiyasat, P. Teeka, S. Noppalit, and U. Srinarachn, "Preparation of poly (l-lactic acid) microencapsulated vitamin E," *Energy Procedia*, vol. 34, pp. 656-663, 2013.



## พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บอนุภาคนาโนโฟโตแคตตาลิสต์สำหรับการกำจัดสีย้อมในน้ำเสีย Polymer Microcapsules Encapsulating Photocatalyst Nanoparticles for Dye Treatment in Wastewater

ณฤดี ศรีสว่าง<sup>1</sup> ปิยาลักษณ์ เงินชุกกลิ่น<sup>2</sup> อมร ไชยสัตย์<sup>1,3</sup> และ ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์<sup>1,3\*</sup>

Narudee Srisawang<sup>1</sup>, Piyalak Ngerchuklin<sup>2</sup>, Amorn Chaiyasat<sup>1,3</sup> and Preeyaporn Chaiyasat<sup>1,3\*</sup>

<sup>1</sup>ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อ.ธัญบุรี จ.ปทุมธานี

<sup>2</sup>สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.) อ.คลองหลวง จ.ปทุมธานี

<sup>3</sup>หน่วยวิจัยออกแบบและพัฒนาวัสดุขั้นสูง คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อ.ธัญบุรี จ.ปทุมธานี

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Thanyaburi, Pathumthani 12110, THAILAND

<sup>2</sup>Thailand Institute of Scientific and Technological Research (TISTR), Klong Luang, Pathumthani, 12120, THAILAND

<sup>3</sup>Advanced Materials Design and Development (AMDD) Research Unit, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Thanyaburi, Pathumthani 12110, THAILAND

\*Corresponding author e-mail: p\_chaiyasat@mail.rmutt.ac.th

### ARTICLE INFO

Article history:

Received: 30 April, 2020

Revised: 26 May, 2020

Accepted: 23 June, 2020

Available online: 14 August, 2020

DOI: 10.14456/rj-rmutt.2020.13

**Keywords:** bismuth vanadate nanoparticle, microcapsule, poly(methyl methacrylate), dye treatment

### ABSTRACT

In this work, poly(methyl methacrylate-acrylic acid-divinyl benzene) (P(MMA-AA-DVB)) microcapsules encapsulating both bismuth vanadate ( $\text{BiVO}_4$ ) and magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles were prepared by microsuspension iodine transfer polymerization for the treatment of dyes in wastewater. The colloidal stable spherical microcapsules with high encapsulation efficiency were produced. The extraction of PMMA segment in polymer microcapsule shell using various solvents was carried out to increase the porosity of polymer shell leading to the increase of dye and encapsulated nanoparticle interaction. It was found that using polymer microcapsules at 0.5 wt% of acetone as a solvent presented the highest dye removal efficiency equal to that of



pristine BiVO<sub>4</sub> nanoparticles. The dye removal efficacy of the microcapsules was gradually reduced when they were reused for 5 times. However, the treatment efficiency was still higher than 50 %. Therefore, the obtained P(MMA-AA-DVB) microcapsules exhibited high performance for dye treatment in wastewater.

### บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลท-อะคริลิก แอซิด-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูล กักเก็บทั้งอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทและเหล็กออกไซด์ ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยกลไกอนุมูลอิสระแบบโยกย้ายไอโอดีนสำหรับการบำบัดสีย้อมในน้ำเสีย ได้ไมโครแคปซูลทรงกลมที่มีความเสถียรทางคอลลอยด์และมีประสิทธิภาพในการกักเก็บสูง ทำการสกัดส่วนของพอลิเมทิลเมทาคริเลทในเปลือกไมโครแคปซูลโดยใช้ตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ เพื่อเพิ่มรพรมในเปลือกพอลิเมอร์ซึ่งจะทำให้มีการเพิ่มขึ้นของอันตรกิริยาระหว่างสีย้อมกับอนุภาคนาโนที่ถูกหุ้มอยู่ภายใน พบว่าการใช้พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักของตัวทำละลายอะซิโตน ให้ประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมสูงที่สุดเท่ากับการใช้ออนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทตั้งต้นโดยตรง ประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมของไมโครแคปซูลจะค่อย ๆ ลดลงเมื่อใช้ซ้ำ 5 ครั้ง อย่างไรก็ตาม ประสิทธิภาพการบำบัดยังคงมากกว่าร้อยละ 50 ดังนั้นพอลิ(เมทิลเมทาคริเลท-อะคริลิก แอซิด-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้จึงมีประสิทธิภาพสูงสำหรับการบำบัดสีย้อมในน้ำเสีย

**คำสำคัญ:** อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดท ไมโครแคปซูล พอลิเมทิลเมทาคริเลท บำบัดสีย้อม

### บทนำ

อุตสาหกรรมสิ่งทอเป็นอุตสาหกรรมหนึ่งที่มีความสำคัญต่อเศรษฐกิจของประเทศ เนื่องจากช่วยเปลี่ยนวัตถุดิบสิ่งทอจำพวกเส้นด้ายดิบ และผ้าดิบเป็น

วัสดุสำเร็จ (Finishing Product) เพื่อใช้เป็นวัตถุดิบของอุตสาหกรรมขั้นปลาย หรือจำหน่ายให้ผู้บริโภคโดยตรง ทำให้สามารถเพิ่มมูลค่าให้กับผลิตภัณฑ์สิ่งทอและลดการนำเข้าวัตถุดิบจากต่างประเทศได้เป็นอย่างดี แต่อุตสาหกรรมสิ่งทอต้องใช้น้ำในการย้อมผ้าเป็นปริมาณมาก เนื่องจากในกระบวนการผลิตซึ่งใช้สารเคมีและสีย้อมที่เหมาะสมสำหรับปรับปรุงคุณสมบัติของเส้นใย จำเป็นต้องอาศัยน้ำเป็นตัวกลาง เพื่อการล้างทำความสะอาดผ้าในขั้นตอนต่าง ๆ ซึ่งเมื่อปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อมจะทำให้มีสารเคมีและสีย้อมต่าง ๆ เช่น คริสตัลไวโอเล็ต (Crystal Violet) เมทิลีนบลู (Methylene blue) สีอะโซมออะโซ (Azo Dyes) และสีย้อมอะมิโนแอนทราควิโนน (Amino Anthraquinone) เป็นต้น (1) ปนเปื้อนออกมา ซึ่งเป็นสาเหตุที่มีค่าบีโอดี (Biochemical Oxygen Demand, BOD) และซีโอดี (Chemical Oxygen Demand, COD) สูงเกินมาตรฐาน ทำให้แหล่งน้ำดังกล่าวเกิดภาวะขาดออกซิเจนที่ละลายน้ำได้ (Dissolved Oxygen, DO) ส่งผลกระทบโดยตรงกับสิ่งมีชีวิตที่อยู่ในน้ำและทำให้เกิดภาวะน้ำเน่าเสียตามมา การกำจัดหรือทำลายสิ่งปนเปื้อนในน้ำเสียให้หมดไปหรือเหลือน้อยที่สุดให้ได้ตามมาตรฐานที่กำหนดและไม่ทำให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมจึงเป็นสิ่งจำเป็น น้ำเสียจากแหล่งที่ต่างกันจะมีคุณสมบัติแตกต่างกันจึงต้องเลือกวิธีการบำบัดที่เหมาะสม ซึ่งวิธีการบำบัดหรือทำลายสิ่งปนเปื้อนในน้ำเสียที่กำลังได้รับความนิยมวิธีหนึ่ง คือ กระบวนการทางโฟโตแคตตาไลติก (Photocatalytic Process) โดยอาศัยหลักการโฟโตแคตตาไลซิส (Photocatalysis) ของสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) หรือสารโฟโตแคตตาไลสต์ (Photocatalyst) เช่น ทังสเตน

ออกไซด์ (Tungsten Oxide;  $WO_3$ ) (2, 3) ไทเทเนียม ไดออกไซด์ (Titanium Dioxide;  $TiO_2$ ) (4) และบิสมัท วานาเตท (Bismuth Vanadate;  $BiVO_4$ ) (5, 6) โดย เทคนิคนี้อาศัยหลักการกระตุ้นด้วยแสง (แสงธรรมชาติ หรือแหล่งกำเนิดแสงอื่น ๆ) ทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของ อิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ (Valence Band; VB) ไป ยังแถบการนำ (Conduction Band; CB) ซึ่งทำให้เกิด ช่องว่าง (hole;  $h^+$ ) ที่แถบวาเลนซ์ และอิเล็กตรอน (electron;  $e^-$ ) ที่แถบการนำ ซึ่งทำให้มีประสิทธิภาพสูง ในการออกซิไดซ์และรีดิวซ์สีย้อม (7-9) ซึ่งวิธีนี้จะมีข้อดี คือ มีความคงทนต่อสภาพแวดล้อม เหมาะกับประเทศ ไทยที่มีแสงอาทิตย์เพียงพอในการเร่งปฏิกิริยา และสาร กึ่งตัวนำมีราคาไม่แพง ซึ่งไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสาร กึ่งตัวนำที่มีการใช้งานอย่างกว้างขวาง มีความคงทนต่อ สภาพแวดล้อม และมีสมบัติที่ดีในการเกิดปฏิกิริยา ภายใต้อุณหภูมิที่แสงอัลตราไวโอเล็ต (UV light) แต่ อย่างไรก็ตาม หากพิจารณาสถานะแสงธรรมชาติหรือ แสงอาทิตย์แล้ว แสงอัลตราไวโอเล็ตจะมีปริมาณน้อย มากเมื่อเทียบกับแสงช่วงตามองเห็น (Visible light) ดังนั้น การบำบัดสารอินทรีย์ด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์จึง มีประสิทธิภาพจำกัด แต่หากใช้สารกึ่งตัวนำที่มีสมบัติ การดูดกลืนช่วงแสงตามองเห็น เช่น ทังสเตนออกไซด์ และบิสมัทวานาเตท น่าจะเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัด สารอินทรีย์ได้มากขึ้น อย่างไรก็ตาม การทำงานของสาร กึ่งตัวนำเหล่านี้ ยังมีความเสถียรค่อนข้างต่ำ โดยในกรณี การเคลื่อนที่ของสารกึ่งตัวนำในรูปของฟิล์มบางลงบนขั้วไฟฟ้า (10-12) พบว่าฟิล์มบางจะหลุดออกจากขั้วไฟฟ้าได้ง่าย เมื่อใช้กับตัวอย่างจริง หรือในกระบวนการบำบัดที่ใช้ อนุภาคสารกึ่งตัวนำโดยตรงก็ยังมีข้อจำกัดด้านความ เสถียรของอนุภาค และการเก็บสารกึ่งตัวนำที่ผ่าน กระบวนการบำบัดเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ดังนั้น หาก เพิ่มความเสถียรของสารกึ่งตัวนำ เช่น การหุ้มไว้ภายใน พอลิเมอร์แคปซูล (Polymer Capsule) น่าจะเพิ่ม ประสิทธิภาพให้กับสารกึ่งตัวนำเหล่านี้ได้ นอกจากนี้ หากกักเก็บอนุภาคแม่เหล็กไว้ภายในพอลิเมอร์แคปซูล

ดังกล่าวด้วย จะช่วยให้สามารถนำแคปซูลกลับมาใช้ใหม่ ได้ด้วยการใช้แม่เหล็กดูดพอลิเมอร์แคปซูลออกจากระบบ หลังจากการบำบัด จึงเป็นการแก้ไขปัญหาคือตรงจุด สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัด และสะดวกใน การนำกลับมาใช้ใหม่ได้เป็นอย่างดี

เทคนิคหนึ่งที่สามารถนำมาใช้ในการเตรียม พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บอนุภาคนาโนบิสมัท วานาเตทและอนุภาคนาโนแม่เหล็กไว้ภายในได้อย่างมี ประสิทธิภาพ คือ กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย ด้วยกลไกอนุมูลิสรแบบโยกย้ายไอโอดีน (Suspension Iodine Transfer Polymerization) (13, 14) เนื่องจาก เป็น เทคนิค ที่มี ประสิทธิภาพ ในการ กักเก็บ (Encapsulation Efficiency) สูง โดยเริ่มจากการนำ อนุภาคนาโนบิสมัทวานาเตทและอนุภาคนาโนแม่เหล็กที่ ปรับสภาพพื้นผิวแล้วไปกระจายตัวในมอนอเมอร์ที่มีตัว ริเริ่มปฏิกิริยา (Initiator) ก่อนนำไปผสมกับชั้นของ สารละลายสารลดแรงตึงผิว เช่น พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl Alcohol; PVA) เมื่อใช้แรงเฉือนสูงจะได้หยด ของมอนอเมอร์ (ที่มีอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเตทและ อนุภาคนาโนแม่เหล็กกระจายอยู่ภายใน) กระจายตัวอยู่ ในน้ำ เมื่อให้ความร้อนที่เหมาะสม ตัวริเริ่มปฏิกิริยาจะ เกิดการแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระ (Free Radical) แล้วเกิด พอลิเมอร์เชนกับมอนอเมอร์ภายในหยด สุดท้าย จะได้ พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บทั้งอนุภาคนาโนบิสมัท วานาเตทและอนุภาคนาโนแม่เหล็กไว้ภายใน

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้ จะศึกษาการเตรียม พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บอนุภาคนาโนบิสมัท วานาเตทและอนุภาคนาโนแม่เหล็กด้วยกระบวนการ สังเคราะห์ดังกล่าว โดยในส่วนของเปลือกแคปซูลจะมี พอลิเมทิล อะคริเลท (Polymethyl Acrylate; PMA) เป็นองค์ประกอบ ซึ่งเมื่อถูกไฮโดรไลซิสในสภาวะเบสทำให้ เปลี่ยนเป็นพอลิอะคริลิก แอซิด (Polyacrylic Acid; PAA) ที่มีหมู่คาร์บอกซิลอยู่ในสายโซ่ซึ่งตอบสนองต่อการ เปลี่ยนแปลงพีเอช (pH Responsive) (15) โดยหมู่ คาร์บอกซิลเหล่านี้จะแตกตัวในสภาวะเบส จะทำให้

พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้มีการพองตัวและดูดซับน้ำเข้าไปสัมผัสกับอนุภาคนาโนบิสเมทวานาเดทที่ถูกกักเก็บอยู่ภายในได้ง่าย เมื่อมีแสงช่วยเร่งปฏิกิริยาจะสามารถผลิตไฮดรอกซิลแรดิคัล (Hydroxyl Radical; OH<sup>•</sup>) ซึ่งมีประสิทธิภาพสูงในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์สีย้อม สามารถเปลี่ยนหรือทำลายโครงสร้างของสีย้อม เช่น เมทิลินบลูได้เป็นอย่างดี และจะทำการเพิ่มประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมของไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ด้วยการเพิ่มรูพรุนที่เปลือกของแคปซูล โดยการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสกัดพอลิเมทิลเมทาคริเลท (Polymethyl Methacrylate; PMMA) ที่เป็นองค์ประกอบของเปลือกด้วยตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ

### วิธีดำเนินการวิจัย

#### สารเคมี

บิสมัทไนเตรท (Bismuth (III) nitrate; Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Aldrich, Mexico; Reagent grade 98 %), แอมโมเนียมเมทาวานาเดท (Ammonium meta vanadate; NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, Sigma-Aldrich, USA; purity ≥99 %) และ กรดเอทิลีนไดเอมีน เทตระอะซิติก (Ethylenediamine tetraacetic acid; EDTA, VETEC, India; Reagent grade 98 %) ใช้สำหรับการเตรียมอนุภาคนาโนบิสเมทวานาเดท (BiVO<sub>4</sub> nanoparticles) 3-(ไตรเมทอกซีไซลิล) โพรพิล เมทาคริเลท (3-(Trimethoxysilyl) propyl methacrylate; MPS, Sigma-Aldrich, USA; purity 98 %) ใช้เป็นสารคู่ควบไซเลน (Silane coupling agent) เพื่อทำการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันของอนุภาคนาโนบิสเมทวานาเดท และเอทานอล (Ethanol, RCL Labscan, Thailand; purity 99.5 %) ใช้สำหรับการล้างอนุภาคนาโนบิสเมทวานาเดทที่เปลี่ยนหมู่ฟังก์ชัน (m-BiVO<sub>4</sub>) เฟอร์รัส (II) คลอไรด์ (Ferrous (II) chloride; FeCl<sub>2</sub>, Sigma-Aldrich, Germany; purity ≥99 %) เฟอร์ริก (III) คลอไรด์ (Ferric (III) chloride; FeCl<sub>3</sub>, Aldrich, USA; purity 97 %) กรดโอเลอิก (Oleic acid; OA, Aldrich, USA; purity 90 %) โทลูอีน

(Toluene; RCI Labscan, Thailand; purity 99.5 %) แอมโมเนีย (Ammonia; AppliChem Panreac, Spain; purity 30 %) และโซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride; NaCl, Ajax Finechem, Australia; purity 99.9 %) ใช้สำหรับเตรียมอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) เมทิลเมทาคริเลท (Methyl methacrylate; MMA, Aldrich, USA; purity 99 %) เมทิลอะคริเลท (Methylacrylate; MA, Aldrich, USA; purity 99 %) และไดไวนิลเบนซีน (Divinyl benzene; DVB, Aldrich, USA; purity 99 %) เป็นมอนอเมอร์สำหรับเตรียมเปลือกพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl peroxide; BPO, Merck, Germany; Analytical reagents) ใช้เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่สามารถละลายได้ในตัวทำละลายไม่มีขั้ว สารโยกย้ายสายโซ่ คือ ไอโอดิฟอร์ม (Iodoform; CHI<sub>3</sub>, Aldrich, USA; purity 99 %) และสารลดแรงตึงผิวที่ใช้ คือ พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol; PVA, Aldrich, USA; degree of saponification 87-90 % and molecular weight 3-7×10<sup>4</sup> g/mol) อะซิโตน (Acetone; Sigma-Aldrich, Germany; purity 99.5 %) ไดคลอโรมีเทน (Dichloromethane; DCM, QRE, New Zealand; purity 99.5 %) และเททระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran; THF, RCI Labscan, Thailand; purity 99.8%) ใช้สำหรับการศึกษาการเพิ่มรูพรุนที่ผิวพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลโดยการสกัดด้วยตัวทำละลาย

#### การเตรียมอนุภาคนาโนบิสเมทวานาเดท

ในการเตรียมอนุภาคนาโนบิสเมทวานาเดทซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำสำหรับการกักเก็บในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล แบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน คือ

1. การเตรียมอนุภาคนาโนบิสเมทวานาเดทเริ่มจากการเตรียมสารเชิงซ้อนของสารกึ่งตัวนำเริ่มต้น 2 ส่วน ดังนี้

ส่วนที่ (1) ทำการละลายบิสมัทไนเตรทในน้ำ (ความเข้มข้นประมาณร้อยละ 10-20 โดยน้ำหนัก) ที่มีสารละลายกรด เอทิลีนไดเอมีนเทตระอะซิติก (EDTA)

(อัตราส่วนโมลต่อบิสมีทในเตรทประมาณ 0.5-2) เป็นสารคีเลต แล้วปรับพีเอชของสารละลายให้อยู่ในสภาวะเบส (8-10) โดยปรับเปลี่ยนสภาวะให้เหมาะสมเพื่อให้สารละลายไม่เกิดการตกตะกอน

ส่วนที่ (2) ละลายแอมโมเนียมเมทาวานาเดทในน้ำ (อัตราส่วนโมลของบิสมีทในเตรทและแอมโมเนียมเมทาวานาเดทเท่ากับหนึ่ง) ที่มีสารคีเลตละลายอยู่ (อัตราส่วนโมลต่อแอมโมเนียมเมทาวานาเดทประมาณ 0.5-2) แล้วปรับพีเอชของสารละลายให้อยู่ในสภาวะเบส (8-10) ด้วยสารละลายแอมโมเนียม ไฮดรอกไซด์ โดยปรับเปลี่ยนสภาวะให้เหมาะสมเพื่อให้สารละลายไม่เกิดการตกตะกอน

ผสมสารละลายส่วนที่ (1) และ (2) เข้าด้วยกันที่อุณหภูมิห้อง จะได้สารเชิงซ้อนของสารกึ่งตัวนำเริ่มต้น แล้วทำการระเหยน้ำที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ก่อนนำผงที่ได้ไปทำการเผาที่อุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 6 ชั่วโมง (16) และทำการศึกษสมบัติต่าง ๆ ของอนุภาคที่เตรียมได้ คือ สันฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy; TEM, Tecnai 20, Philips, Netherlands) และ วัดขนาดอนุภาคด้วยเครื่องวัดการกระเจิงแสง (Dynamic Light Scattering; DLS, Delsa Nano-C Beckman Coulter, USA)

## 2. การปรับปรุงพื้นผิวโดยการกราฟต์ด้วยสารคู่ควบไซเลน

เนื่องจากอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทเป็นอนุภาคอินทรีย์ การที่จะกระจายตัวโดยตรงในชั้นมอนอเมอร์ที่เป็นสารอินทรีย์ได้ดี และไม่เกิดการแยกชั้นออกมาในระหว่างการสังเคราะห์อาจทำได้ยาก ดังนั้น ในขั้นตอนนี้ จะทำการปรับปรุงพื้นผิว (Surface Modification) อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดท เพื่อนำไปใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลในขั้นตอนต่อไป โดยจะทำการกราฟท์อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทด้วยมอนอเมอร์ที่มีหมู่ไซเลน (17-19) คือ 3-ไตรเมทอกซีไซลิล

โพรพิล เมทาคริเลทหรือเอ็มพีเอส (20) โดยเริ่มต้นจากการละลายเอ็มพีเอส (ความเข้มข้นประมาณร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก) ในน้ำที่มีสภาวะกรด (ปรับพีเอชด้วยกรดอะซิติกจนมีพีเอชประมาณ 4) จากนั้นปั่นจนละลายเป็นเนื้อเดียวกันประมาณ 30 นาที เพื่อให้เกิดการไฮโดรไลซิสเติมอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทลงไป (อัตราส่วนของเอ็มพีเอส ต่อ อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดท เป็น 1 ต่อ 1 โดยน้ำหนัก) (21) จากนั้น ทำการปั่นต่อไปเป็นเวลาประมาณ 2 ชั่วโมง จนสารทั้งสองกระจายเข้าด้วยกัน แล้วหยุดสารหยุดปฏิกิริยา (ไฮโดรควิโนความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก) เพื่อป้องกันการเกิดพอลิเมอไรเซชันกันเอง (Self Polymerization) ของเอ็มพีเอส นำไปใส่ในขวดกันกลมและทำให้อยู่ในสภาวะแก๊สไนโตรเจนโดยการใช้อิมมูนิสลับกับการเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ นำไปให้ความร้อนในอ่างควบคุมอุณหภูมิประมาณ 110 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการปั่น 500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทที่มีเอ็มพีเอส กราฟท์ (ผ่านหมู่ไซเลน) อยู่บนผิว จากนั้น นำไปล้างด้วยเอทานอลประมาณ 3 รอบ เพื่อกำจัดเอ็มพีเอสที่เหลืออยู่ในระบบ และทำการศึกษาดูด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรสโคปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FTIR, Nicolet iS5, Thermo Scientific, USA) เพื่อยืนยันการกราฟท์

## การเตรียมอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์

ซึ่งเฟอร์ริก (II) คลอไรด์ 0.50 กรัม ละลายน้ำ 15 มิลลิลิตร จะได้สารละลายสีเหลือง ใส่ลงในขวดสังเคราะห์ จากนั้น ซึ่งเฟอร์ริก (III) คลอไรด์ 0.875 กรัม ละลายน้ำ 15 มิลลิลิตร ผสมสารละลายเฟอร์ริก (II) คลอไรด์: เฟอร์ริก (III) คลอไรด์ ในอัตราส่วน 1: 2 ลงในขวดกันกลม จะได้สารละลายสีเหลืองเข้ม เติมน้ำกรดโอเลอิก 1.5 กรัม ที่ละลายในโทลูอีน 20 มิลลิลิตร ลงในขวดกันกลม จะเกิดการแยกชั้นระหว่างชั้นโทลูอีนกับชั้นน้ำ จากนั้น ทำให้อยู่ในสภาวะแก๊สไนโตรเจน แล้วนำขวดกัน

กลมแช่ลงในเครื่องเขย่าที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที ผีตสารละลาย 25 % แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 5 มิลลิลิตร แล้วรอ 1 ชั่วโมง เมื่อครบ 1 ชั่วโมง นำมาเทใส่กรวยแยกแล้วเติมสารละลายโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 4 โมลาร์ ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ตั้งทิ้งไว้จนแยกเป็น 2 ชั้น ไขส่วนล่างทิ้ง (ชั้นน้ำ) เก็บส่วนบนไว้ (22)

#### การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล เริ่มจากผสมมอนอเมอร์ คือ เมทิลเมทาคริเลต เมทิลอะคริเลต และไดไวนิลเบนซีน ที่อัตราส่วน 55: 25: 20 ร้อยละโดยน้ำหนัก (1.925 0.875 และ 0.70 กรัม ตามลำดับ) อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ 1.50 และ 0.25 กรัม ตามลำดับ เบนโซิลเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 8 ของมอนอเมอร์ เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา และสารยอกย้ายสายโซ่ คือ ไอโอดิฟอร์ม ที่อัตราส่วน 1:10 โมลของตัวริเริ่มปฏิกิริยาให้เป็นเนื้อเดียวกันตามลำดับ เป็นชั้นสารอินทรีย์หรือชั้นน้ำมัน จากนั้นเทลงในชั้นน้ำ คือ สารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ปริมาตร 45 มิลลิลิตร ทำการปั่นเตรียมหอยด้วยโฮโมจีไนเซอร์ (Homogenizer) โดยใช้อัตราเร็ว 5,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที จะได้สารแขวนลอยที่มีหยดสารอินทรีย์กระจายตัวในชั้นน้ำ นำสารแขวนลอยที่เตรียมได้เทลงในขวดกันกลมแล้วปิดด้วยจุกยางซิลิโคน ทำให้อยู่ในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน แล้วนำไปใส่เครื่องเขย่าที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้น เปลี่ยนเป็นอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาการสังเคราะห์ ให้หยดสารละลายไฮโดรควิโนนความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ประมาณ 3-4 หยด เพื่อหยุดปฏิกิริยา จะได้สารแขวนลอยของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล กักเก็บอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์

ก่อนนำไปทดสอบประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมในน้ำเสีย จะทำการไฮโดรไลซิสพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ได้ เพื่อเปลี่ยนพอลิเมทิลอะคริเลตเป็นพอลิอะคริลิก แอซิด โดยนำไมโครแคปซูลที่ได้ 20 มิลลิกรัม กระจายตัวในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ ปริมาตร 5 มิลลิลิตร ปั่นเป็นเวลา 24 ชั่วโมง (15) จากนั้น ล้างด้วยน้ำกลั่น แล้วทำให้แห้งในตู้อบสูญญากาศ

#### การศึกษาการเพิ่มพูนที่ผิวพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลโดยการสกัดด้วยตัวทำละลาย

ในขั้นตอนนี้ จะศึกษาผลของการสกัดพอลิเมทิลเมทาคริเลตซึ่งเป็นองค์ประกอบของเปลือกพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลต่อลักษณะสัณฐานวิทยา พื้นผิว และประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ โดยใช้ตัวทำละลาย 4 ชนิด คือ โทลูอีน ไดคลอโรมีเทน อะซิโตน และเททระไฮโดรฟูแรน โดยทำการปั่นพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลในตัวทำละลายทั้ง 4 ชนิด เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้นของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลร้อยละ 0.5 1 และ 5 โดยน้ำหนักของตัวทำละลาย และศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาและรูปร่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM, JSM-6510, JEOL Ltd, Japan)

#### การทดสอบประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมในน้ำเสียสังเคราะห์

ในการทดสอบประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมในงานวิจัยนี้เลือกใช้เมทิลีนบลูเป็นตัวแทนสีย้อมต้นแบบ โดยทำการติดตามการลดลงของสีย้อมด้วยเครื่อง UV-Visible Spectrophotometer เทียบกับกราฟมาตรฐาน (Calibration Curve) ในการหาความเข้มข้นของสีย้อมที่ลดลง และรายงานผลเป็นมิลลิกรัมของสีย้อมที่ถูกบำบัดต่อกรัมของอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทที่อยู่ภายในพอลิเมอร์แคปซูล

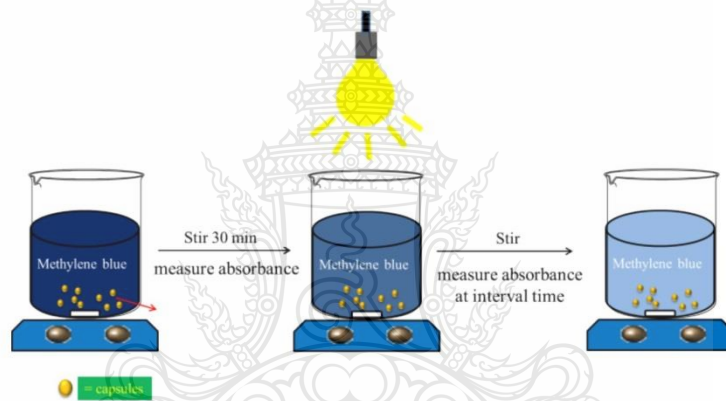
ทำการเตรียมสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 1 2 3 4 และ 5 พีพีเอ็ม และวัดค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) ด้วยเครื่อง UV-Visible Spectrophotometer ที่ความยาวคลื่นสูงสุด ( $\lambda_{max}$ ) 664 นาโนเมตร เพื่อทำการพลาสมาฐาน จากนั้นเตรียมน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีเมทิลีนบลูเป็นสีย้อมต้นแบบที่ความเข้มข้น 5 พีพีเอ็ม เติมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลลงในน้ำเสียสังเคราะห์ แล้วปั่นในที่มืดเป็นเวลา 30 นาที จากนั้น ฉายแสงให้แก่น้ำเสีย นำน้ำเสียไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่เวลา 0.5 1 2

และ 3 ชั่วโมง จากนั้น คำนวณหาความเข้มข้นของเมทิลีนบลูที่ลดลงจากสมการที่ 1

$$y = mx + c \quad (1)$$

เมื่อ  $y$  คือ ค่าการดูดกลืนแสงที่เวลาต่าง ๆ  
 $m$  คือ ค่าความชัน  
 $x$  คือ ความเข้มข้นของเมทิลีนบลู  
 $c$  คือ จุดตัดแกน

แผนภาพการทดสอบประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมในน้ำเสียแสดงดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 การทดสอบประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมในน้ำเสีย

การศึกษาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

1. ลักษณะสัณฐานวิทยา

นำพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้ไปศึกษา ลักษณะรูปร่างด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง และ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ในกรณีของ กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงจะเตรียมตัวอย่างโดยการ หยดสารแขวนลอยของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียม ได้ทั้งก่อนและหลังการสังเคราะห์ลงบนกระจกสไลด์ 1-2 หยด ปิดด้วยกระจกปิดสไลด์ ทำการตรึงด้วยตัวย้อมสีที่เหมาะสม ส่วนในกรณีของกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เตรียมตัวอย่างโดยนำ พอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้ไปทำให้แห้งก่อนนำไปโรย

ลงบนแผ่นคาร์บอนที่ติดอยู่บนแท่นวางตัวอย่าง (Stub) และทำการเคลือบด้วยทองคำ จากนั้นตรึงด้วยตัวย้อมสี โดยใช้กำลังขยายที่เหมาะสม

2. ร้อยละการบรรจุและประสิทธิภาพในการ

กักเก็บอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตและอนุภาคนาโน เหล็กออกไซด์ใน พอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

ทำการวิเคราะห์ร้อยละการบรรจุของอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ใน พอลิเมอร์ไมโครแคปซูล (%Loading experiment; % $L_{exp}$ ) โดยการนำสารแขวนลอยที่ได้หลังจากการ สังเคราะห์มาแยกด้วยแท่งแม่เหล็ก ส่วนของแคปซูลที่มี อนุภาคนาโนแม่เหล็กอยู่ภายในจะถูกดูดติดกับแท่ง

แม่เหล็ก ส่วนอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทที่ไม่ถูกหุ้มจะตกตะกอนนอนก้นขวด นำสารส่วนที่ตกตะกอนนี้ไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นนำน้ำหนักที่ได้จากการเผาผลาญออกจากน้ำหนักอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทที่ใช้ในสภาวะการทดลอง แล้วคำนวณหาร้อยละการบรรจุ โดยเปรียบเทียบกับร้อยละการบรรจุทางทฤษฎี (%Loading theory; %L<sub>th</sub>) ซึ่งคำนวณได้จากสมการที่ (2)

$$\%L_{th} = \frac{W_{BiVO_4/Fe_3O_4} \times 100}{W_{BiVO_4/Fe_3O_4} + W_m \times (\%Conversion)/100} \quad (2)$$

เมื่อ  $W_{BiVO_4/Fe_3O_4}$  คือ น้ำหนักของอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ และ  $W_m$  คือ มอนอเมอร์จากสภาวะการทดลอง

ส่วนประสิทธิภาพการกักเก็บอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์หรือร้อยละการกักเก็บ (%Encapsulation; %EE) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (3) ดังนี้

$$\%EE = \frac{\%L_{expt}}{\%L_{th}} \times 100 \quad (3)$$

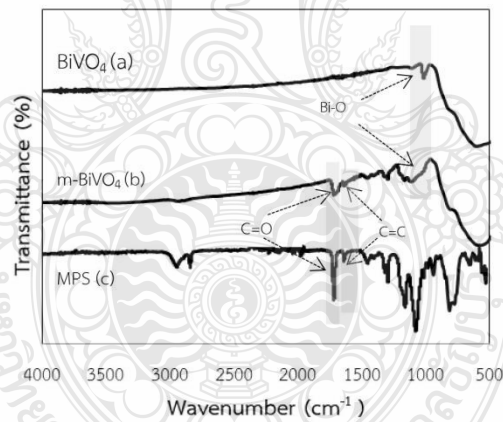
3. ขนาดและปริมาณของอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ

นำสารแขวนลอยที่ได้หลังจากการสังเคราะห์ไปทำการดูดด้วยแท่งแม่เหล็ก สารแขวนลอยจะเกิดการแยกชั้น จากนั้น นำชั้นน้ำที่เหลือไปอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง คำนวณหาปริมาณอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ (%Free Polymer Particle; %F<sub>p</sub>) โดยใช้สมการที่ (4) ดังต่อไปนี้

$$\%F_p = \frac{W_{Fp}}{W_m \times (\%Conversion)/100} \times 100 \quad (4)$$

เมื่อ  $W_{Fp}$  คือ น้ำหนักอนุภาคพอลิเมอร์ในชั้นน้ำที่เหลือหลังจากการอบ

$W_m$  คือ น้ำหนักมอนอเมอร์ที่ใช้ในการทดลองนี้



รูปที่ 2 ฟลูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกตรัมของอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดท (a) อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทที่กราฟด้วยเอ็มพีเอส (b) และเอ็มพีเอส (c)

### ผลการศึกษาและอภิปรายผล

#### การเตรียมอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดท

จากการเตรียมอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทพบว่าอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดท มีลักษณะเป็นผง

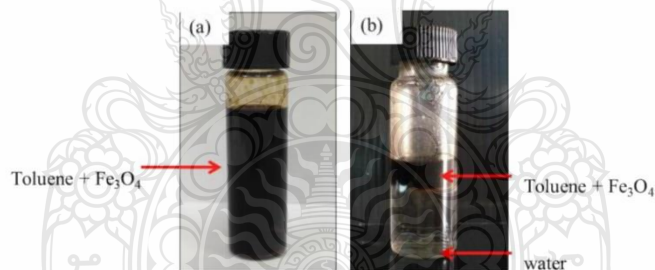
สีเหลือง มีอนุภาคเป็นทรงกลม ขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 2 นาโนเมตร แต่มีบางส่วนที่จับกันเป็นก้อน ก่อนนำไปใช้ในขั้นตอนการเตรียมแคปซูล จะทำการกราฟที่อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทด้วยสารคู่ควบไซเลน คือ 3-ไตรเมทอกซีไซลิล

โพรทิล เมทาคริลเลท หรือเอ็มพีเอส เพื่อเพิ่มความไม่ชอบน้ำ ซึ่งคาดว่าจะทำให้อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทซึ่งเป็นสารอินทรีย์สามารถกระจายตัวในชั้นสารอินทรีย์และคงอยู่ในหยดมอนอเมอร์ในระหว่างการสังเคราะห์ได้ดีขึ้น จากการศึกษาโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคฟลูออริสเซนซ์ฟลูออโรสเปกโตรสโกปีอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FTIR) เพื่อยืนยันการกราฟท์เอ็มพีเอสลงบนอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดท พบว่า นอกจากพบหมู่ Bi-O ที่ความยาวคลื่นประมาณ  $700-800\text{ cm}^{-1}$  (23, 24) ของบิสมีทวานาเดทแล้ว ยังมีหมู่ C-H เพิ่มขึ้นที่ความยาวคลื่นประมาณ  $2,800-3,000\text{ cm}^{-1}$  หมู่ C=O เพิ่มขึ้นที่ความยาวคลื่นประมาณ  $1,600-1,700\text{ cm}^{-1}$  และมีหมู่ C=C เพิ่มขึ้นที่ความยาวคลื่นประมาณ  $1,500-1,600\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่พบในเอ็มพีเอส จึงสามารถยืนยันได้ว่าสามารถกราฟท์อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทด้วยเอ็มพีเอสได้สำเร็จ ดังรูปที่ 2 (21) ซึ่งจะได้อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทที่มีหมู่ไฮดรอกซิลไปทำการเตรียมพอลิเมอร์ไมโคร

แคปซูลในขั้นตอนต่อไป นอกจากการเพิ่มความไม่ชอบน้ำให้กับอนุภาคแล้ว การที่มีหมู่ C=C จากเอ็มพีเอสที่ผิวของอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดท จะทำให้สามารถเกิดการพอลิเมอไรเซชันกับมอนอเมอร์ผ่านกลไกการสังเคราะห์แบบอนุมูลอิสระได้ ทำให้อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทจะถูกกักเก็บไว้ภายในแคปซูลได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น

#### การเตรียมอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์

อนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์จะกระจายตัวอยู่ในชั้นของโพลีเมอร์ ดังรูปที่ 3 (a) และเกิดการแยกชั้นอย่างชัดเจนกับน้ำหลังจากการเติมโซเดียมคลอไรด์ ดังรูปที่ 3 (b) เมื่อทดสอบด้วยแม่เหล็กพบว่าอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์จะเคลื่อนที่มาติดที่แม่เหล็กทั้งหมดแสดงว่ามีความเป็นแม่เหล็ก โดยการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านพบว่า อนุภาคเหล็กออกไซด์เป็นทรงกลมและมีขนาดอนุภาคประมาณ 5 นาโนเมตร



รูปที่ 3 การแยกชั้นของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ที่มีกรดโอเลอิกร้อยละ 0.3 โดยน้ำหนัก ก่อน (a) และหลัง (b) การเติมโซเดียมคลอไรด์

#### การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

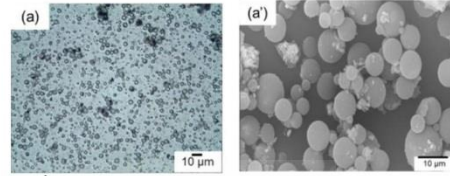
การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยกลไกการแยกวัฏภาคภายใน (Internal Phase Separation) เป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพในการกักเก็บคอลลอยด์ (25, 26) โดยการผสมสารที่ต้องการกักเก็บกับมอนอเมอร์และตัวริเริ่มปฏิกิริยา เตรียมเป็นหยดมอนอเมอร์ กระจายตัวในชั้นน้ำ เมื่อเกิดการสังเคราะห์เกิดสายโซ่พอลิเมอร์

จนกระทั่งมีความยาวสายโซ่ถึงค่าความยาววิกฤต (Critical Chain Length) สายโซ่พอลิเมอร์จะไม่สามารถละลายเข้ากันได้กับสารภายในหยดมอนอเมอร์อีก จึงเกิดการแยกวัฏภาคและเคลื่อนที่ออกมาที่รอยต่อระหว่างผิวของหยดมอนอเมอร์กับน้ำ และเกิดการจัดเรียงตัวเป็นเปลือกแคปซูล ซึ่งการเกิดแคปซูลและประสิทธิภาพในการกักเก็บขึ้นกับปัจจัยต่าง ๆ ที่สำคัญ คือ ความหนืดภายใน (Internal Viscosity) และค่าแรงตึงระหว่างผิว



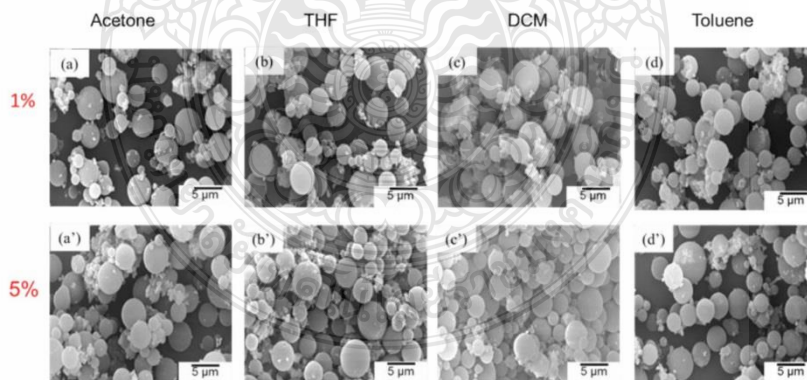
(Interfacial Tension) ระหว่างพอลิเมอร์กับน้ำ และสารที่ต้องการกักเก็บกับน้ำ

ในงานวิจัยนี้ใช้มอนอเมอร์สามชนิดเป็นองค์ประกอบของเปลือกแคปซูล คือ เมทิลเมทาคริเลท เมทิลอะคริเลท และไดไวนิลเบนซีน เนื่องจากพอลิเมทิลเมทาคริเลทเป็นพอลิเมอร์ มีความชอบน้ำค่อนข้างสูงและสามารถเกิดเป็นเปลือก ไมโครแคปซูลหุ้มสารต่าง ๆ ด้วยกลไกการแยกวัฏภาคภายในได้ดี ส่วนพอลิเมทิลอะคริเลทเมื่อทำการไฮโดรไลซิสจะเปลี่ยนเป็นพอลิอะคริลิกแอซิด ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่ตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงพีเอช (15) และพอลิไดไวนิลเบนซีนเป็นพอลิเมอร์โครงสร้างแหะ ซึ่งจะทำให้ได้ไมโครแคปซูลที่มีความแข็งแรง จากการทดลองพบว่า ลักษณะของไมโครแคปซูลที่เตรียมได้เป็นทรงกลมและมีพื้นผิวเรียบ มีร้อยละการกักเก็บอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทสูงเข้าใกล้ร้อยละ 100 และมีปริมาณของอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำค่อนข้างต่ำ (6-10%) จากการตรวจสอบลักษณะรูปร่างด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง พบว่า แคปซูลมีลักษณะเป็นทรงกลม มีขนาดในระดับไมโครเมตร สอดคล้องกับการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดซึ่งพบว่าพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลมีลักษณะทรงกลม พื้นผิวเรียบ และมีขนาดอนุภาคประมาณ 5-10 ไมโครเมตร ดังรูปที่ 4



รูปที่ 4 Optical (a) และ SEM (a') micrographs ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทและอนุภาคนาโนแม่เหล็ก

เมื่อทำการไฮโดรไลซิสเพื่อเปลี่ยนพอลิเมทิลอะคริเลทเป็นพอลิอะคริลิก แอซิด ซึ่งมีสมบัติตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงพีเอช จะทำให้ไมโครแคปซูลนี้มีความชอบน้ำมากขึ้น เนื่องจาก ในสภาวะเบส จะเกิดการแตกตัวของหมู่คาร์บอกซิลของพอลิอะคริลิกแอซิดเป็นหมู่คาร์บอกซิเลทไอออน จึงจะทำให้แคปซูลเกิดการพองตัวและดูดน้ำได้มากขึ้น จึงมีโอกาสที่น้ำซึ่งมีสีขุ่นจะเข้าไปสัมผัสกับอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทที่อยู่ภายในได้มากขึ้น ซึ่งจะส่งผลให้ประสิทธิภาพการกำจัดสีขุ่นสูงยิ่งขึ้น โดยพบว่าหลังการไฮโดรไลซิส ค่าศักย์ซีตา (zeta potential) ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลมีค่าเป็นลบ (ประมาณ -28 ถึง -38 mV) เป็นการยืนยันถึงการเกิดขึ้นของพอลิอะคริลิก แอซิด



รูปที่ 5 SEM micrographs ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทและอนุภาคนาโนแม่เหล็กหลังเพิ่มรูปพูนที่ผิวพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลโดยการสกัดด้วยตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ

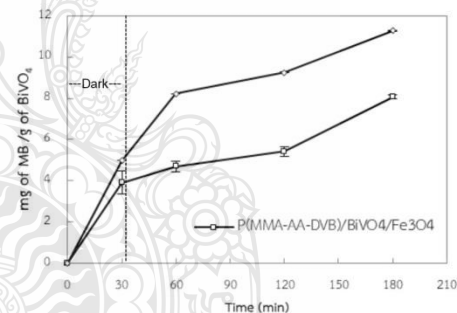
### การศึกษาการเพิ่มรูพรุนที่ผิวพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยตัวทำละลาย

เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิส จะเกิดที่ผิวของอนุภาคนาโนโฟโตแคตาไลสต์หรือสารกึ่งตัวนำ ดังนั้น ประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมจึงขึ้นอยู่กับ การสัมผัสของสีย้อมในน้ำเสียบกับอนุภาคนาโนโฟโตแคตาไลสต์ นอกจากการเพิ่มความชอบน้ำให้กับเปลือกพอลิเมอร์แคปซูลแล้ว การเพิ่มรูพรุนที่ผิวของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลเพื่อให้สามารถเข้าไปสัมผัสกับอนุภาคนาโนโฟโตแคตาไลสต์ที่ถูกกักเก็บอยู่ในแคปซูลได้เป็นอีกแนวทางหนึ่ง ในขั้นตอนนี้จะศึกษาผลของการสกัดพอลิเมทิลเมทาคริลเลทซึ่งเป็นองค์ประกอบของเปลือกพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลต่อลักษณะพื้นฐานวิทยาศาสตร์ พื้นผิวของไมโครแคปซูล เมื่อศึกษาลักษณะพื้นฐานวิทยาศาสตร์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าหลังการสกัดด้วยตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ ลักษณะพื้นผิวของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลไม่ได้รับการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจน ดังรูปที่ 5 ดังนั้น จึงจะนำไปศึกษาการบำบัดสีย้อมเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพต่อไป

### การทดสอบประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมในน้ำเสียสังเคราะห์

ในการทดสอบประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมในงานวิจัยนี้เลือกใช้เมทิลีนบลูเป็นตัวแทนสีย้อมที่สามารถละลายน้ำได้ดี ทำการทดลองในน้ำสภาวะเบส (pH 10) ซึ่งเป็นสภาวะที่หมู่คาร์บอกซิลของพอลิอะคริลิกแอซิดเกิดการแตกตัวเป็นหมู่คาร์บอกซิเลทไอออนได้ดี การศึกษาประสิทธิภาพในการบำบัดเมทิลีนบลูโดยใช้อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทโดยตรงเปรียบเทียบกับอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทที่ถูกกักเก็บอยู่ใน P(MMA-AA-DVB)/BiVO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ไมโครแคปซูล โดยทำการติดตามการลดลงของสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยการวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงเทียบกับค่ากราฟมาตรฐานในการหาความเข้มข้นของสีย้อมที่ลดลง และรายงานผลเป็นมิลลิกรัมของเมทิลีนบลูที่ลดลงต่อกรัมของอนุภาคนาโน

บิสมีทวานาเดทที่ใช้ จากผลการศึกษาพบว่า ในสภาวะที่ยังไม่มีการให้แสงแก่ระบบเป็นเวลา 30 นาที ทั้งสภาวะที่ใช้อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทโดยตรงและใช้ P(MMA-AA-DVB)/BiVO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ไมโครแคปซูล มีความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลูลดลงบางส่วน ซึ่งน่าจะเนื่องจากการดูดซับของเมทิลีนบลูที่ผิวของอนุภาคหรือแคปซูล ทำให้ปริมาณของเมทิลีนบลูในสารละลายลดลง จากนั้น เมื่อทำการให้แสงแก่ระบบ การบำบัดเมทิลีนบลูจะเพิ่มขึ้นเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิส โดยการใช้อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทโดยตรงจะมีประสิทธิภาพในการบำบัดเมทิลีนบลูได้มากกว่าการใช้ P(MMA-AA-DVB)/BiVO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ไมโครแคปซูล เนื่องจากการใช้อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทโดยตรงจะมีการสัมผัสของน้ำเสียบกับผิวของอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทได้มากกว่ากรณีที่อยู่ภายในแคปซูลซึ่งถูกหุ้มด้วยเปลือกพอลิเมอร์ ดังรูปที่ 6

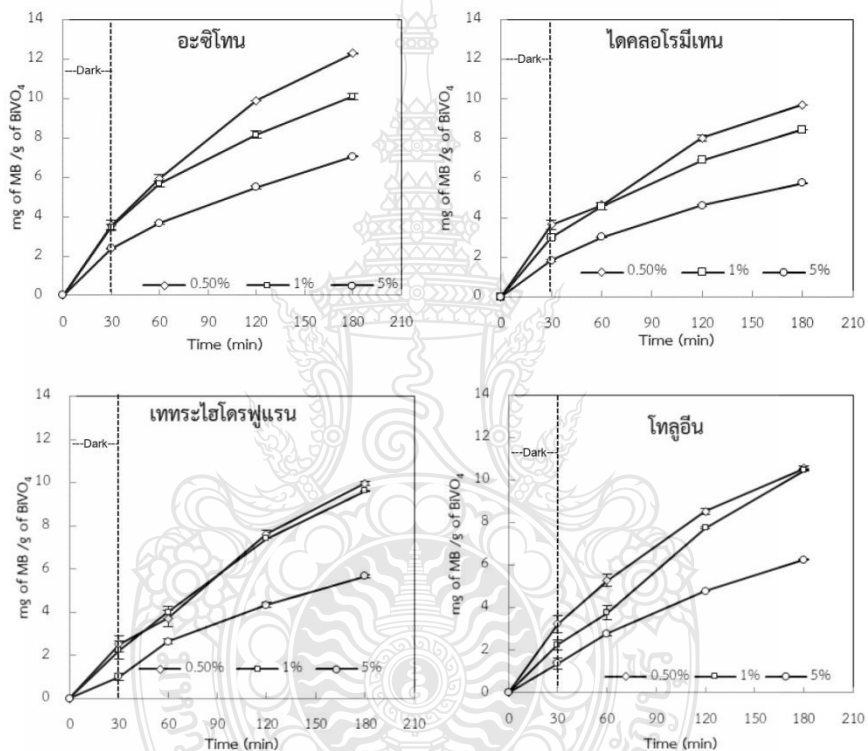


รูปที่ 6 กราฟแสดงประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลูในหน่วยมิลลิกรัมของเมทิลีนบลูต่อกรัมของอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดท เมื่อใช้อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดท (◇) และ P(MMA-AA-DVB)/BiVO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (□)

เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิสจะเกิดขึ้นที่ผิวของอนุภาคนาโนโฟโตแคตาไลสต์ ดังนั้น การเพิ่มโอกาสในการสัมผัสของสีย้อมในน้ำเสียบกับอนุภาคนาโนโฟโตแคตาไลสต์จะเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อม จึงได้ทำการศึกษาการเพิ่มรูพรุนหรือความขรุขระของผิวไมโคร

แคปซูลโดยการสกัดส่วนของพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่เลือกแคปซูลด้วยตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ จากการศึกษาประสิทธิภาพในการบำบัดสีของเมทิลินบลูด้วยพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่สกัดด้วยตัวทำละลาย 4 ชนิด คือ โทลูอิน ไดคลอโรมีเทน อะซิโตน และเททระไฮโดรฟูแรน ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ พบว่า ในสภาวะที่ใช้อะซิโตนในการสกัดจะมีประสิทธิภาพสูงมากกว่าตัวทำละลายชนิดอื่น ๆ และเมื่อ

ลดความเข้มข้นของ พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลในการสกัดลง ประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสียจะเพิ่มขึ้นตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบความเข้มข้นของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ร้อยละ 0.5 1 และ 5 โดยน้ำหนัก พบว่าที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักมีประสิทธิภาพในการบำบัดสีของเมทิลินบลูสูงที่สุด ดังรูปที่ 7



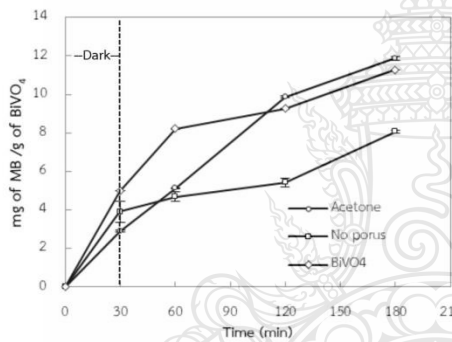
รูปที่ 7 กราฟแสดงประสิทธิภาพการบำบัดสีของเมทิลินบลูในหน่วยมิลลิกรัมของเมทิลินบลูต่อกรัมของอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทที่ถูกกักเก็บใน P(MMA-AA-DVB)/BVO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ไมโครแคปซูล ที่สกัดด้วยตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ ที่ร้อยละ 0.50 (◇) 1 (□) และ 5 (○) โดยน้ำหนัก

เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการบำบัดเมทิลินบลูในน้ำเสียสังเคราะห์โดยใช้พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่สกัดด้วยอะซิโตน พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลตั้งต้น (ก่อนการสกัดด้วยอะซิโตน) และอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดท พบว่าพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่สกัดด้วยอะซิ

โตนซึ่งน่าจะมีรูพรุนที่ผิวของแคปซูล มีประสิทธิภาพในการบำบัดเมทิลินบลูสูงชันกว่าพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลก่อนการสกัด และใกล้เคียงกับการใช้อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทตั้งต้นโดยตรง ดังรูปที่ 8 ซึ่งน่าจะเนื่องจากการสกัดพอลิเมทิลเมทาคริเลทด้วยอะซิโตนทำให้เกิดรูพรุนที่ผิว

ของเปลือกไมโครแคปซูล ทำให้น้ำเสียสามารถเข้าไปสัมผัสกับผิวของอนุภาคนาโนโพโตแคตาไลสต์ได้มากขึ้น และสามารถเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิสได้เช่นเดียวกับการใช้อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทโดยตรงจึงทำให้มีประสิทธิภาพในการบำบัดเมทิลีนบลูได้ดีเช่นเดียวกัน

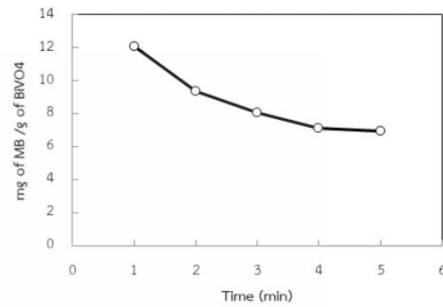
อย่างไรก็ตาม ในการเตรียม P(MMA-AA-DVB)/BiVO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ไมโครแคปซูลมีการกักเก็บอนุภาคนาโนแม่เหล็กไว้ภายในด้วยซึ่งจะทำให้สามารถแยกออกจากระบบหลังการบำบัดได้ง่ายโดยการดึงดูดด้วยแม่เหล็ก และสามารถนำไมโครแคปซูลดังกล่าวกลับมาใช้ใหม่ได้ ดังนั้นจึงจะนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลดังกล่าวไปทำการศึกษาความเป็นไปได้ในการนำกลับมาใช้ซ้ำ



รูปที่ 8 กราฟแสดงประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลูในหน่วยมิลลิกรัมของเมทิลีนบลูต่อกรัมของอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดท เมื่อใช้อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดท ( $\diamond$ ) P(MMA-AA-DVB)/BiVO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ไมโครแคปซูลก่อนการสกัด ( $\square$ ) และ P(MMA-AA-DVB)/BiVO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ไมโครแคปซูลหลังการสกัด ( $\circ$ )

เมื่อนำ P(MMA-AA-DVB)/BiVO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ไมโครแคปซูลที่สกัดด้วยอะซิโตนมาศึกษาการนำมากลับมาใช้ซ้ำ จำนวน 5 ครั้ง พบว่า ประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลูมีแนวโน้มค่อย ๆ ลดลงตามจำนวนครั้งในการใช้ซ้ำที่เพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 9 แต่อย่างไร

ก็ตาม พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลยังมีประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลูได้มากกว่าร้อยละ 50



รูปที่ 9 กราฟแสดงประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลูโดยนำ P(MMA-AA-DVB)/BiVO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ไมโครแคปซูลกลับมาใช้ซ้ำที่จำนวนครั้งต่าง ๆ

### สรุปผล

จากการศึกษาการเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริลเอท-อะคริลิก แอซิด-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลกักเก็บอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทและเหล็กออกไซด์เพื่อการบำบัดสีย้อมในน้ำเสียสังเคราะห์ พบว่าพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลมีร้อยละการกักเก็บอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทสูง (ประมาณร้อยละ 100) และเมื่อเพิ่มประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยการสกัดด้วยตัวทำละลายเพื่อเพิ่มรูพรุนที่เปลือกของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล พบว่าพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ทำการสกัดที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.5 ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลในตัวทำละลายอะซิโตนมีประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลูได้ดีที่สุดและใกล้เคียงกับการใช้อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทโดยตรง นอกจากนี้ สามารถแยกไมโครแคปซูลออกจากระบบหลังการบำบัดได้ง่ายโดยการดึงดูดด้วยแม่เหล็กเนื่องจากมีการกักเก็บอนุภาคนาโนแม่เหล็กไว้ภายในด้วย และเมื่อนำไมโครแคปซูลกลับมาใช้ซ้ำ พบว่ายังมีประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลูได้มากกว่าร้อยละ 50 เมื่อใช้ซ้ำ 5 ครั้ง ถึงแม้ว่าประสิทธิภาพจะค่อย ๆ ลดลงตามจำนวนครั้งที่เพิ่มขึ้น ดังนั้น ในงานวิจัยนี้ จึงประสบความสำเร็จใน

การเตรียมพอลิ(เมทิลเมทาคริเลท-อะคริลิก แอซิด-ไดไวนิล เบนซีน) ไมโครแคปซูลกักเก็บอนุภาคนาโนบิสมัทวีนาเดท และเหล็กออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมใน น้ำเสียสังเคราะห์และสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้

### กิตติกรรมประกาศ

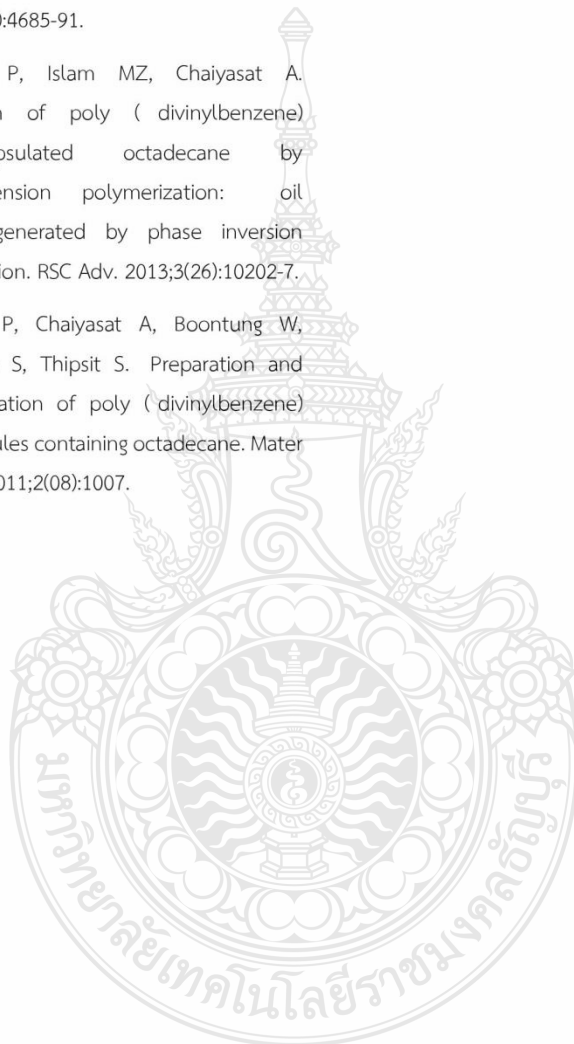
งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากทุนวิจัยจาก โครงการการสร้างภาคีในการผลิตบัณฑิตระดับปริญญาโท-เอกของสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.)

### เอกสารอ้างอิง

- Mahato N, Sharma K, Sinha M, Baral ER, Koteswararao R, Dhyani A, et al. Bio-sorbents, industrially important chemicals and novel materials from citrus processing waste as a sustainable and renewable Bioresource: A review. *J Adv Res.* 2020;23:61-82
- Hepel M, Hazelton S. Photoelectrocatalytic degradation of diazo dyes on nanostructured  $WO_3$  electrodes. *Electrochimica Acta.* 2005;50(25-26):5278-91.
- Zheng Q, Lee C. Visible light photoelectrocatalytic degradation of methyl orange using anodized nanoporous  $WO_3$ . *Electrochim. Acta.* 2014;115:140-5.
- Kim C, Kim JT, Kim KS, Jeong S, Kim HY, Han YS. Immobilization of  $TiO_2$  on an ITO substrate to facilitate the photoelectrochemical degradation of an organic dye pollutant. *Electrochim. Acta.* 2009;54(24):5715-20.
- Yin W, Wang W, Zhou L, Sun S, Zhang L. CTAB-assisted synthesis of monoclinic  $BiVO_4$  photocatalyst and its highly efficient degradation of organic dye under visible-light irradiation. *J Hazard Mater.* 2010;173(1-3):194-9.
- Sun M, Guo P, Wang M, Ren F. The effect of pH on the photocatalytic performance of  $BiVO_4$  for phenol mine sewage degradation under visible light. *Optik.* 2019;179:672-9.
- Fernández-Domene RM, Sánchez-Tovar R, Lucas-Granados B, Muñoz-Portero M- J, Ramírez-Grau R, García-Anton J. Visible-light photoelectrodegradation of diuron on  $WO_3$  nanostructures. *J Environ Manage.* 2018;226:249-55.
- Forgacs E, Cserhati T, Oros G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment international.* 2004;30(7):953-71.
- Akpan UG, Hameed BH. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using  $TiO_2$  - based photocatalysts: a review. *J Hazard Mater.* 2009;170(2-3):520-9.
- Chatchai P, Murakami Y, Kishioka S-y, Nosaka AY, Nosaka Y. Efficient photocatalytic activity of water oxidation over  $WO_3/BiVO_4$  composite under visible light irradiation. *Electrochim. Acta.* 2009;54(3):1147-52.
- Chatchai P, Nosaka AY, Nosaka Y. Photoelectrocatalytic performance of  $WO_3/BiVO_4$  toward the dye degradation. *Electrochim. Acta.* 2013;94:314-9.

12. Chatchai P, Kishioka S-y, Murakami Y, Nosaka AY, Nosaka Y. Enhanced photoelectrocatalytic activity of FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> electrode modified with gold nanoparticles for water oxidation under visible light irradiation. *Electrochim. Acta.* 2010;55(3):592-6.
13. Chaiyasat P, Noppalit S, Okubo M, Chaiyasat A. Innovative synthesis of high performance poly (methyl methacrylate) microcapsules with encapsulated heat storage material by microsuspension iodine transfer polymerization (ms ITP). *Sol Energy Mater Sol Cells.* 2016;157:996-1003 :996-1003.
14. Chaiyasat P, Noppalit S, Okubo M, Chaiyasat A. Do encapsulated heat storage materials really retain their original thermal properties. *Phys Chem Chem Phys.* 2015;17(2):1053-9.
15. Jantang S, Chaiyasat P. High Performance Poly ( methyl methacrylate- acrylic acid- divinylbenzene) Microcapsule Encapsulated Heat Storage Material for Thermoregulating Textiles. *Fibers Polym.* 2018; 19(10): 2039-48.
16. Okunaka S, Tokudome H, Hitomi Y, Abe R. Preparation of fine particles of sheelite- monoclinic phase BiVO<sub>4</sub> via an aqueous chelating method for efficient photocatalytic oxygen evolution under visible-light irradiation. *J Mater Chem A.* 2016;4(10):3926-32.
17. Tomovska R, Daniloska V, Asua JM. Surface modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticles via photocatalytically induced reaction: Influence of functionality of silane coupling agent. *Appl Surf Sci.* 2013;264:670-3.
18. Zhao J, Milanova M, Warmoeskerken MM, Dutschk V. Surface modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticles with silane coupling agents. *Colloids Surf A.* 2012;413:273-9.
19. Moghaddam E, Youzbashi A, Kazemzadeh A, Eshraghi M. Photoluminescence investigation of ZnO quantum dots surface modified with silane coupling agent as a capping agent. *J Lumin.* 2015;168:158-62.
20. Xie Y, Hill CA, Xiao Z, Militz H, Mai C. Silane coupling agents used for natural fiber/ polymer composites: A review. *Composites Part A.* 2010;41(7):806-19.
21. Tangsongcharoen W, Punyamoonwongsa P, Chaiyasat P. High performance biocompatible cellulose- based microcapsules encapsulating gallic acid prepared by inverse microsuspension polymerization. *Polymer International.* 2019;68(4):714-23.
22. Sadchaiyaphum J, Phapugrangkul P, Chaiyasat P, Chaiyasat A. High Encapsulation Efficiency of Magnetite Nanoparticles in Hydrophobic Polymer Microcapsules using Microsuspension Conventional Radical Polymerization. *Orient J Chem.* 2019;35(2):516-22.
23. Shi Y, Hu Y, Zhang L, Yang Z, Zhang Q, Cui H, et al. Palygorskite supported BiVO<sub>4</sub> photocatalyst for tetracycline hydrochloride removal. *Appl Clay Sci.* 2017;137:249-58.

24. Ke D, Peng T, Ma L, Cai P, Dai K. Effects of hydrothermal temperature on the microstructures of  $\text{BiVO}_4$  and its photocatalytic  $\text{O}_2$  evolution activity under visible light. *Inorganic Chemistry*. 2009;48(11):4685-91.
25. Chaiyasat P, Islam MZ, Chaiyasat A. Preparation of poly (divinylbenzene) microencapsulated octadecane by microsuspension polymerization: oil droplets generated by phase inversion emulsification. *RSC Adv*. 2013;3(26):10202-7.
26. Chaiyasat P, Chaiyasat A, Boontung W, Promdsorn S, Thipsit S. Preparation and characterization of poly (divinylbenzene) microcapsules containing octadecane. *Mater Sci Appl*. 2011;2(08):1007.



## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล นางสาวณฤดี ศรีสว่าง

วัน เดือน ปีเกิด 17 กุมภาพันธ์ 2538

ที่อยู่ 160/1 ตำบล ตาขัน อำเภอ บ้านค่าย

จังหวัด ระยอง 21120

การศึกษา ปริญญาตรี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สาขาเคมี

เบอร์โทรศัพท์ 087-544-6470

อีเมล narudee.470@gmail.com, narudee\_s@mail.rmutt.ac.th

