



# 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 Ngernchuklin<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.mutt.ac.th

## ARTICLE INFO

## ABSTRACT

Article history:

Received: 30 April, 2020

Revised: 26 May, 2020

Accepted: 23 June, 2020

Available online: 14 August, 2020

DOI: xxxxxxxxxxxxxxxxxxxx

**Keywords:** bismuth

vanadate nanoparticle, microcapsule, poly(methyl methacrylate), dye treatment

In this work, poly(methyl methacrylate-acrylic acid-divinyl benzene) (P(MMA-AA-DVB)) microcapsules encapsulating both bismuth vanadate (BiVO<sub>4</sub>) and magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 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 กักเก็บทั้งอนุภาคนาโนบิสมาทวานาเดทและเหล็กออกไซด์ ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยกลไกอนุพลีอิสระแบบโยกย้ายไอโอดีนสำหรับการบำบัดสีย้อมในน้ำเสีย ได้ไมโครแคปซูลทรงกลมที่มีความเสถียรทางคอลลอยด์และมีประสิทธิภาพในการกักเก็บสูง ทำการสกัดส่วนของพอลิเมทิลเมทาคริเลทในเปลือกไมโครแคปซูลโดยใช้ตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ เพื่อเพิ่มรูพรุนในเปลือกพอลิเมอร์ซึ่งจะทำให้มีการเพิ่มขึ้นของอันตรกิริยาระหว่างสีย้อมกับอนุภาคนาโนที่ถูกหุ้มอยู่ภายใน พบว่าการใช้พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักของตัวทำละลายอะซิโตน ให้ประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมสูงที่สุดเท่ากับการใช้อนุภาคนาโนบิสมาทวานาเดทตั้งต้นโดยตรง ประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมของไมโครแคปซูลจะค่อย ๆ ลดลงเมื่อใช้ซ้ำ 5 ครั้ง อย่างไรก็ตาม ประสิทธิภาพการบำบัดยังคงมากกว่าร้อยละ 50 ดังนั้นพอลิ(เมทิลเมทาคริเลท-อะคริลิก แอซิด-ไดไวนิลเบนซีน) ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้จึงมีประสิทธิภาพสูงสำหรับการบำบัดสีย้อมในน้ำเสีย

**คำสำคัญ:** อนุภาคนาโนบิสมาทวานาเดท ไมโครแคปซูล พอลิเมทิลเมทาคริเลท บำบัดสีย้อม

## บทนำ

อุตสาหกรรมสิ่งทอเป็นอุตสาหกรรมหนึ่งที่มีความสำคัญต่อเศรษฐกิจของประเทศ เนื่องจากช่วยเปลี่ยนวัตถุดิบสิ่งทอจากพวกเส้นด้ายดิบ และผ้าดิบเป็น

วัสดุสำเร็จ (Finishing Product) เพื่อใช้เป็นวัตถุดิบของอุตสาหกรรมขั้นปลาย หรือจำหน่ายให้ผู้บริโภคโดยตรง ทำให้สามารถเพิ่มมูลค่าให้กับผลิตภัณฑ์สิ่งทอและลดการนำเข้าวัตถุดิบจากต่างประเทศได้เป็นอย่างดี แต่อุตสาหกรรมสิ่งทอต้องใช้น้ำในการย้อมผ้าเป็นปริมาณมาก เนื่องจากในกระบวนการผลิตซึ่งใช้สารเคมีและสีย้อมที่เหมาะสมสำหรับปรับปรุงคุณสมบัติของเส้นใยจำเป็นต้องอาศัยน้ำเป็นตัวกลาง เพื่อการล้างทำความสะอาดผ้าในขั้นตอนต่าง ๆ ซึ่งเมื่อปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อมจะทำให้มีสารเคมีและสีย้อมต่าง ๆ เช่น คริสตัลไวโอเล็ต (Crystal Violet) เมทิลีนบลู (Methylene blue) สีย้อมอะโซ (Azo Dyes) และสีย้อมอะมิโนแอนทราควิโนน (Amino Anthraquinone) เป็นต้น (1) ปนเปื้อนออกมา ซึ่งเป็นสาเหตุให้มีค่าบีโอดี (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) ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium Dioxide;  $TiO_2$ ) (4) และบิสมีทวานาเดท (Bismuth Vanadate;  $BiVO_4$ ) (5, 6) โดยเทคนิคนี้อาศัยหลักการกระตุ้นด้วยแสง (แสงธรรมชาติหรือแหล่งกำเนิดแสงอื่น ๆ) ทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ (Valence Band; VB) ไปยังแถบการนำ (Conduction Band; CB) ซึ่งทำให้เกิดช่องว่าง (hole;  $h^+$ ) ที่แถบวาเลนซ์ และอิเล็กตรอน (electron;  $e^-$ ) ที่แถบการนำ ซึ่งทำให้มีประสิทธิภาพสูงในการออกซิไดซ์และรีดิวซ์สีย้อม (7-9) ซึ่งวิธีนี้จะมีข้อดีคือ มีความคงทนต่อสภาพแวดล้อม เหมาะกับประเทศไทยที่มีแสงอาทิตย์เพียงพอในการเร่งปฏิกิริยา และสารกึ่งตัวนำมีราคาไม่แพง ซึ่งไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีการใช้งานอย่างกว้างขวาง มีความคงทนต่อสภาพแวดล้อม และมีสมบัติที่ดีในการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะที่มีแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV light) แต่อย่างไรก็ตาม หากพิจารณาสภาวะแสงธรรมชาติหรือแสงอาทิตย์แล้ว แสงอัลตราไวโอเล็ตจะมีปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับแสงช่วงตามองเห็น (Visible light) ดังนั้น การบำบัดสารอินทรีย์ด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์จึงมีประสิทธิภาพจำกัด แต่หากใช้สารกึ่งตัวนำที่มีสมบัติการดูดกลืนช่วงแสงตามองเห็น เช่น ทังสเตนออกไซด์และบิสมีทวานาเดท น่าจะเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัดสารอินทรีย์ได้มากขึ้น อย่างไรก็ตาม การทำงานของสารกึ่งตัวนำเหล่านี้ ยังมีความเสถียรค่อนข้างต่ำ โดยในกรณีการเคลือบสารกึ่งตัวนำในรูปของฟิล์มบางลงบนขั้วไฟฟ้า (10-12) พบว่าฟิล์มบางจะหลุดออกจากขั้วไฟฟ้าได้ง่ายเมื่อใช้กับตัวอย่างจริง หรือในกระบวนการบำบัดที่ใช้อนุภาคสารกึ่งตัวนำโดยตรงก็ยังมีข้อจำกัดด้านความเสถียรของอนุภาค และการเก็บสารกึ่งตัวนำที่ผ่านกระบวนการบำบัดเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ดังนั้น หากเพิ่มความเสถียรของสารกึ่งตัวนำ เช่น การหุ้มไว้ภายในพอลิเมอร์แคปซูล (Polymer Capsule) น่าจะเพิ่มประสิทธิภาพให้กับสารกึ่งตัวนำเหล่านี้ได้ นอกจากนี้ หากกักเก็บอนุภาคแม่เหล็กไว้ภายในพอลิเมอร์แคปซูล

ดังกล่าวด้วย จะช่วยให้สามารถนำแคปซูลกลับมาใช้ใหม่ได้ด้วยการใช้แม่เหล็กดูดพอลิเมอร์แคปซูลออกจากระบบ หลังจากการบำบัด จึงเป็นการแก้ไขปัญหาที่ตรงจุดสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัด และสะดวกในการนำกลับมาใช้ใหม่ได้เป็นอย่างดี

เทคนิคหนึ่งที่สามารถนำมาใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทและอนุภาคนาโนแม่เหล็กไว้ภายในได้อย่างมีประสิทธิภาพ คือ กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยด้วยกลไกอนุภาคลิโธสแบบโยกย้ายไอโอดีน (Suspension Iodine Transfer Polymerization) (13, 14) เนื่องจากเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพในการกักเก็บ (Encapsulation Efficiency) สูง โดยเริ่มจากการนำอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทและอนุภาคนาโนแม่เหล็กที่ปรับสภาพพื้นผิวแล้วไปกระจายตัวในมอนอเมอร์ที่มีตัวริเริ่มปฏิกิริยา (Initiator) ก่อนนำไปผสมกับชั้นของสารละลายสารลดแรงตึงผิว เช่น พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl Alcohol; PVA) เมื่อใช้แรงเฉือนสูงจะได้หยดของมอนอเมอร์ (ที่มีอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทและอนุภาคนาโนแม่เหล็กกระจายอยู่ภายใน) กระจายตัวอยู่ในน้ำ เมื่อให้ความร้อนที่เหมาะสม ตัวริเริ่มปฏิกิริยาจะเกิดการแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระ (Free Radical) แล้วเกิดพอลิเมอร์เชซันกับมอนอเมอร์ภายในหยด สุดท้าย จะได้พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บทั้งอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทและอนุภาคนาโนแม่เหล็กไว้ภายใน

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้ จะศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทและอนุภาคนาโนแม่เหล็กด้วยกระบวนการสังเคราะห์ดังกล่าว โดยในส่วนของเปลือกแคปซูลจะมีพอลิเมทิล อะคริเลท (Polymethyl Acrylate; PMA) เป็นองค์ประกอบ ซึ่งเมื่อถูกไฮโดรไลซิสในสภาวะเบสทำให้เปลี่ยนเป็นพอลิอะคริลิก แอซิด (Polyacrylic Acid; PAA) ที่มีหมู่คาร์บอกซิลอยู่ในสายโซ่ซึ่งตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงพีเอช (pH Responsive) (15) โดยหมู่คาร์บอกซิลเหล่านี้จะแตกตัวในสภาวะเบส จะทำให้

พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้มีการพองตัวและดูดซับน้ำเข้าไปสัมพันธ์กับอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทที่ถูกกักเก็บอยู่ภายในได้ง่าย เมื่อมีแสงช่วยเร่งปฏิกิริยาจะสามารถผลิตไฮดรอกซิลแรดิคัล (Hydroxyl Radical; OH<sup>•</sup>) ซึ่งมีประสิทธิภาพสูงในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์สีย้อม สามารถเปลี่ยนหรือทำลายโครงสร้างของสีย้อม เช่น เมทิลีนบลูได้เป็นอย่างดี 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 เททระอะซิติก (Ethylenediamine tetraacetic acid; EDTA, VETEC, India; Reagent grade 98 %) ใช้สำหรับการเตรียมอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดท (BiVO<sub>4</sub> nanoparticles) 3-(ไตรเมทอกซิล) โพรพิล เมทาคริเลท (3-(Trimethoxysilyl) propyl methacrylate; MPS, Sigma-Aldrich, USA; purity 98 %) ใช้เป็นสารคู่ควบไซเลน (Silane coupling agent) เพื่อทำการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันของอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดท และเอทานอล (Ethanol, RCI Labscan, Thailand; purity 99.5 %) ใช้สำหรับการล้างอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทที่เปลี่ยนหมู่ฟังก์ชัน (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 %) และไดวินิลเบนซีน (Divinyl benzene; DVB, Aldrich, USA; purity 99 %) เป็นมอนอเมอร์สำหรับเตรียมเปลือกพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl peroxide; BPO, Merck, Germany; Analytical reagents) ใช้เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่สามารถละลายได้ในตัวทำละลายไม่มีขั้ว สารโยกย้ายสายโซ่ คือ ไอโอดอฟอร์ม (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, QReC, New Zealand; purity 99.5 %) และเททระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran; THF, RCI Labscan, Thailand; purity 99.8%) ใช้สำหรับการศึกษาการเพิ่มรูพรุนที่ผิวพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลโดยการสกัดด้วยตัวทำละลาย

### การเตรียมอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดท

ในการเตรียมอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำสำหรับการกักเก็บในพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล แบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน คือ

#### 1. การเตรียมอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดท

เริ่มจากการเตรียมสารเชิงซ้อนของสารกึ่งตัวนำเริ่มต้น 2 ส่วน ดังนี้

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

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

ส่วนที่ (2) ละลายแอมโมเนียมเมทาวานาเดทในน้ำ (อัตราส่วนโมลของบิสมีทไนเตรทและแอมโมเนียมเมทาวานาเดทเท่ากับหนึ่ง) ที่มีสารคีเลตละลายอยู่ (อัตราส่วนโมลต่อแอมโมเนียมเมทาวานาเดทประมาณ 0.5-2) แล้วปรับพีเอชของสารละลายให้อยู่ในสภาวะเบส (8-10) ด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ โดยปรับเปลี่ยนสภาวะให้เหมาะสมเพื่อให้สารละลายไม่เกิดการตกตะกอน

ผสมสารละลายส่วนที่ (1) และ (2) เข้าด้วยกันที่อุณหภูมิห้อง จะได้สารเชิงซ้อนของสารกึ่งตัวนำเริ่มต้นแล้วทำการระเหยน้ำที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ก่อนนำผงที่ได้ไปทำการเผาที่อุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 6 ชั่วโมง (16) และทำการศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของอนุภาคที่เตรียมได้ คือ สัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy; TEM, Tecnai 20, Philips, Netherlands) และ วัด ขนาด อนุภาคด้วยเครื่องวัดการกระเจิงแสง (Dynamic Light Scattering; DLS, Delsa Nano-C Beckman Coulter, USA)

2. การปรับปรุงพื้นผิวโดยการกราฟท์ด้วยสารคู่ควบไซเลน

เนื่องจากอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทเป็นอนุภาคอนินทรีย์ 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 (ไฮโดรควิโนน ความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก) เพื่อป้องกันการเกิดพอลิเมอไรเซชันกันเอง (Self Polymerization) ของเอ็มพีเอส นำไปใส่ในขวดกันกลมและทำให้อยู่ในสภาวะแก๊สไนโตรเจนโดยการใช้ปั๊มดูดสลับกับการเป่าแก๊สไนโตรเจนประมาณ 5 รอบ นำไปให้ความร้อนในอ่างควบคุมอุณหภูมิประมาณ 110 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการปั่น 500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทที่มีเอ็มพีเอส กราฟท์ (ผ่านหมู่ไซเลน) อยู่บนผิว จากนั้น นำไปล้างด้วยเอทานอลประมาณ 3 รอบ เพื่อกำจัดเอ็มพีเอสที่เหลืออยู่ในระบบ และทำการศึกษาดัวยเทคนิคฟูเรียรทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรสโคปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FTIR, Nicolet iS5, Thermo Scientific, USA) เพื่อยืนยันการกราฟท์

การเตรียมอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์

ซังเฟอร์ริก (II) คลอไรด์ 0.50 กรัม ละลายน้ำ 15 มิลลิลิตร จะได้สารละลายสีเหลือง ใส่ลงในขวดสังเคราะห์ จากนั้น ซังเฟอร์รัส (III) คลอไรด์ 0.875 กรัม ละลายน้ำ 15 มิลลิลิตร ผสมสารละลายเฟอร์ริก (II) คลอไรด์: เฟอร์รัส (III) คลอไรด์ ในอัตราส่วน 1: 2 ลงในขวดกันกลม จะได้สารละลายสีเหลืองเข้ม เติมกรดโอเลอิก 1.5 กรัม ที่ละลายในโทลูอีน 20 มิลลิลิตร ลงในขวดกันกลม จะเกิดการแยกชั้นระหว่างชั้นโทลูอีนกับชั้นน้ำ จากนั้น ทำให้อยู่ในสภาวะแก๊สไนโตรเจน แล้วนำขวดกัน

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

#### การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล เริ่มจากผสมมอนอเมอร์ คือ เมทิลเมทาคริเลท เมทิลอะคริเลท และไดไวนิลเบนซีน ที่อัตราส่วน 55: 25: 20 ร้อยละโดยน้ำหนัก (1.925 0.875 และ 0.70 กรัม ตามลำดับ) อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ 1.50 และ 0.25 กรัม ตามลำดับ เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 8 ของมอนอเมอร์ เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา และสารยอกย่ายสายโซ่ คือ ไอโอโดฟอร์ม ที่อัตราส่วน 1:10 โมลของตัวริเริ่มปฏิกิริยาให้เป็นเนื้อเดียวกันตามลำดับ เป็นชั้นสารอินทรีย์หรือชั้นน้ำมัน จากนั้นเทลงในชั้นน้ำ คือ สารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ปริมาตร 45 มิลลิลิตร ทำการปั่นเตรียมหยดด้วยโฮโมจีไนเซอร์ (Homogenizer) โดยใช้อัตราเร็ว 5,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที จะได้สารแขวนลอยที่มีหยดสารอินทรีย์กระจายตัวในชั้นน้ำ นำสารแขวนลอยที่เตรียมได้เทลงในขวดก้นกลมแล้วปิดด้วยจุกยางซิลิโคน ทำให้อยู่ในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน แล้วนำไปใส่เครื่องเขย่าที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้น เปลี่ยนเป็นอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาการสังเคราะห์ ให้หยดสารละลายไฮโดรควิโนนความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ประมาณ 3-4 หยด เพื่อหยุดปฏิกิริยา จะได้สารแขวนลอยของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์

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

#### การศึกษาการเพิ่มรูพรุนที่มีพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลโดยการสกัดด้วยตัวทำละลาย

ในขั้นตอนนี้ จะศึกษาผลของการสกัดพอลิเมทิลเมทาคริเลทซึ่งเป็นองค์ประกอบของเปลือกพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลต่อลักษณะสัณฐานวิทยา พื้นผิว และประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่เตรียมได้ โดยใช้ตัวทำละลาย 4 ชนิด คือ โทลูอิน 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

ในการทดสอบประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมในงานวิจัยนี้เลือกใช้เมทิลินบลูเป็นตัวแทนสีย้อมต้นแบบ

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

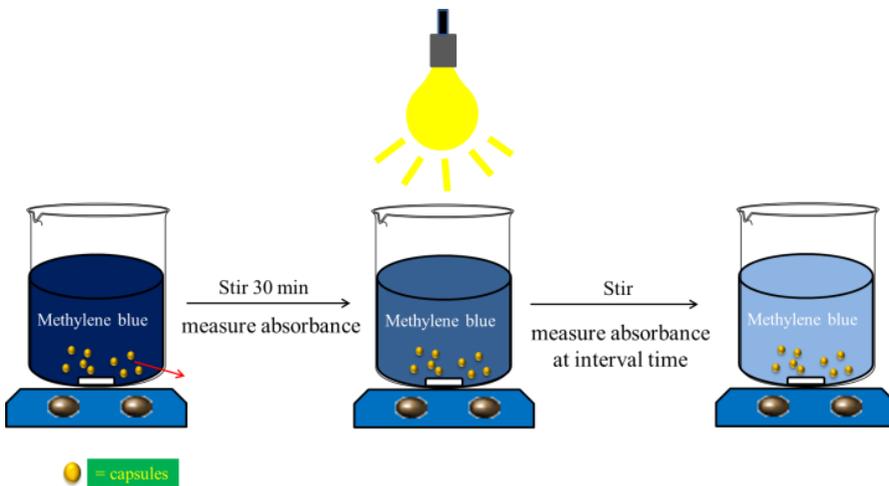
ทำการเตรียมสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 1 2 3 4 และ 5 พีพีเอ็ม และวัดค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) ด้วยเครื่อง UV-Visible Spectrophotometer ที่ความยาวคลื่นสูงสุด ( $\lambda_{max}$ ) 664 นาโนเมตร เพื่อทำกราฟมาตรฐาน จากนั้นเตรียมน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีเมทิลีนบลูเป็นสีย้อมต้นแบบที่ความเข้มข้น 5 พีพีเอ็มเติมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลลงในน้ำเสียสังเคราะห์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

และ 3 ชั่วโมง จากนั้น คำนวณหาความเข้มข้นของเมทิลีนบลูที่ลดลงจากสมการที่ 1

$$y = mx + c \tag{1}$$

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 ทำการตรวจวัดด้วย กำลังขยายที่เหมาะสม ส่วนในกรณีของกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เตรียมตัวอย่างโดยนำ พอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้ไปทำให้แห้งก่อนนำไปโรย

ลงบนแผ่นคาร์บอนที่ติดอยู่บนแท่นวางตัวอย่าง (Stub) และทำการเคลือบด้วยทองคำ จากนั้นตรวจวัดตัวอย่าง โดยใช้กำลังขยายที่เหมาะสม

2. ร้อยละการบรรจุและประสิทธิภาพในการ กักเก็บอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทและอนุภาคนาโน เหล็กออกไซด์ใน พอลิเมอร์ไมโครแคปซูล

ทำการวิเคราะห์ร้อยละการบรรจุของอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ใน พอลิเมอร์ไมโครแคปซูล (%Loading experiment; %L<sub>exp</sub>) โดยการนำสารแขวนลอยที่ได้หลังจากการ สังเคราะห์มาแยกด้วยแท่งแม่เหล็ก ส่วนของแคปซูลที่มี อนุภาคนาโนแม่เหล็กอยู่ภายในจะถูกดูดติดกับแท่ง

แม่เหล็ก ส่วนอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทที่ไม่ถูกหุ้มจะตกตะกอนนอนก้นขวด นำสารส่วนที่ตกตะกอนนี้ไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นนำน้ำหนักที่ได้จากการเผาลบออกจากน้ำหนักอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทที่ใช้ในสภาวะการทดลอง 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

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

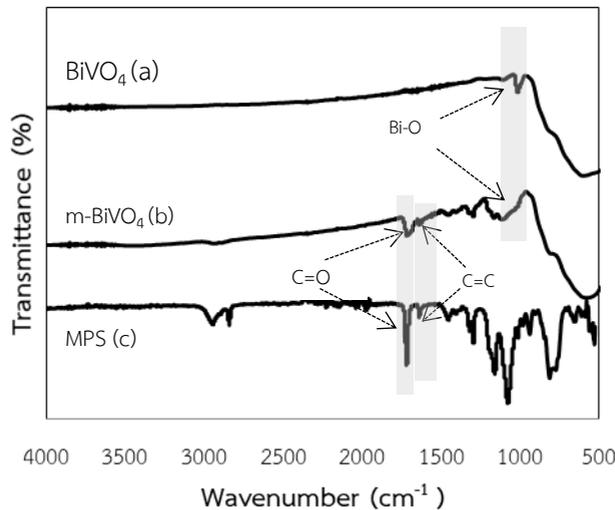
3. ขนาดและปริมาณของอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ

นำสารแขวนลอยที่ได้หลังจากการสังเคราะห์ไปทำการดูด้วยแท่งแม่เหล็ก 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) อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทที่กราฟท์ด้วยเอ็มพีเอส (b) และเอ็มพีเอส (c)

**ผลการศึกษาและอภิปรายผล**

*การเตรียมอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดท*

จากการเตรียมอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทพบว่าอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดท มีลักษณะเป็นผง

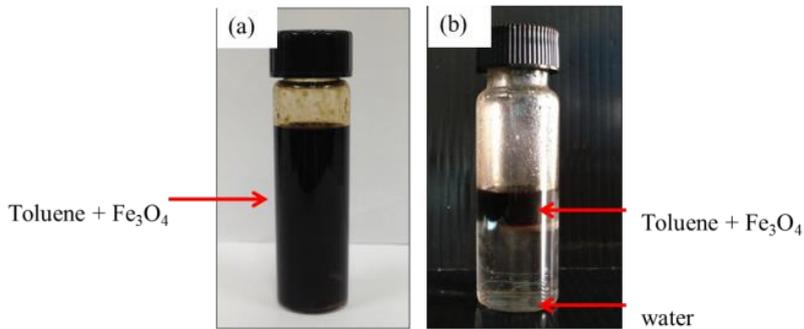
สีเหลือง มีอนุภาคเป็นทรงกลม ขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 2 นาโนเมตร แต่มีบางส่วนที่จับกันเป็นก้อน ก่อนนำไปใช้ในขั้นตอนการเตรียมแคปซูล จะทำการกราฟท์อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทด้วยสารคู่ควบไซเลน คือ 3-ไตรเมทอกซีไซลิล

โพรฟิล เมทาคริลเลท หรือเอ็มพีเอส เพื่อเพิ่มความไม่ชอบน้ำ ซึ่งคาดว่าจะทำให้อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทซึ่งเป็นสารอนินทรีย์สามารถกระจายตัวในชั้นสารอินทรีย์และคงอยู่ในหยดมอนอเมอร์ในระหว่างการสังเคราะห์ที่ได้ดีขึ้น จากการศึกษาโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มมิงอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (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) ซึ่งจะได้นำอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทที่มีหมู่ไฮดรอกซิลไปทำการเตรียมพอลิเมอร์ไมโคร

แคปซูลในขั้นตอนต่อไป นอกจากการเพิ่มความไม่ชอบน้ำให้กับอนุภาคแล้ว การที่มีหมู่  $C=C$  จากเอ็มพีเอสที่ผิวของอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดท จะทำให้สามารถเกิดการพอลิเมอไรเซชันกับมอนอเมอร์ผ่านกลไกการสังเคราะห์แบบอนุมูลอิสระได้ ทำให้อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทจะถูกกักเก็บไว้ภายในแคปซูลได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น

*การเตรียมอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์*

อนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์จะกระจายตัวอยู่ในชั้นของโทลูอิน ดังรูปที่ 3 (a) และเกิดการแยกชั้นอย่างชัดเจนกับน้ำหลังจากการเติมโซเดียมคลอไรด์ ดังรูปที่ 3 (b) เมื่อทดสอบด้วยแม่เหล็กพบว่าอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์จะเคลื่อนที่มาติดที่แม่เหล็กทั้งหมดแสดงว่ามีความเป็นแม่เหล็ก โดยการศึกษาลักษณะสัญญาณวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านพบว่า อนุภาคเหล็กออกไซด์เป็นทรงกลมและมีขนาดอนุภาคประมาณ 5 นาโนเมตร



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

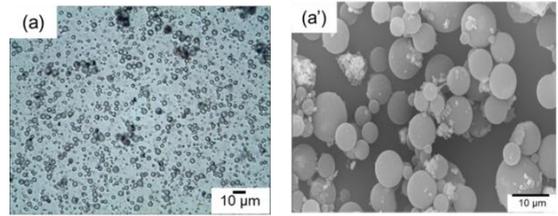
*การเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูล*

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

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

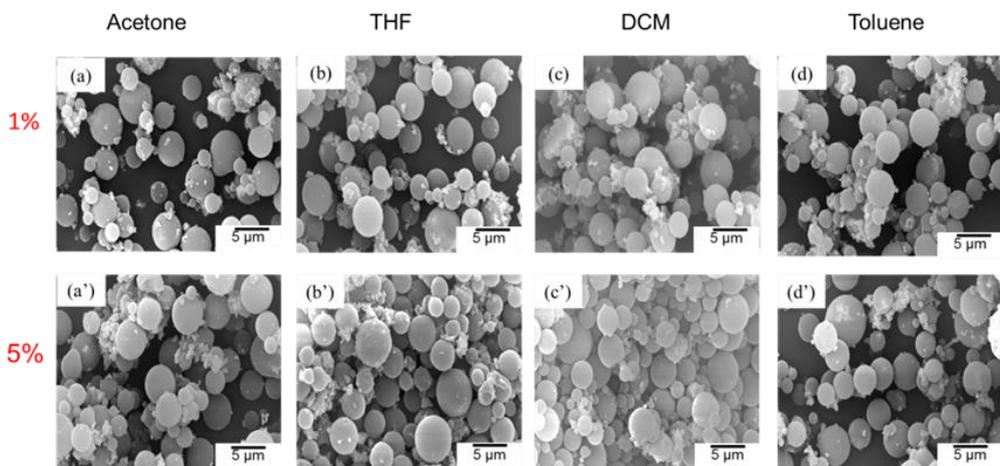
(Interfacial Tension) ระหว่างพอลิเมอร์กับน้ำ และสารที่ต้องการกักเก็บกับน้ำ

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



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

เมื่อทำการไฮโดรไลซิสเพื่อเปลี่ยนพอลิเมทิลอะคริเลทเป็นพอลิอะคริลิก แอซิด ซึ่งมีสมบัติตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงพีเอช จะทำให้ไมโครแคปซูลนี้มีความชอบน้ำมากขึ้น เนื่องจาก ในสภาวะเบส จะเกิดการแตกตัวของหมู่คาร์บอกซิลของพอลิอะคริลิกแอซิดเป็นหมู่คาร์บอกซิเลทไอออน จึงจะทำให้แคปซูลเกิดการพองตัวและดูน้ำได้มากขึ้น จึงมีโอกาสที่น้ำซึ่งมีสีขุ่นจะเข้าไปสัมผัสกับอนุภาคนาโนบิสม์ทวานาเดทที่อยู่ภายในได้มากขึ้น ซึ่งจะส่งผลให้ประสิทธิภาพการกำจัดสีขุ่นสูงขึ้น โดยพบว่าหลังการไฮโดรไลซิส ค่าศักย์ซีตา (zeta potential) ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลมีค่าเป็นลบ (ประมาณ -28 ถึง -38 mV) เป็นการยืนยันถึงการเกิดขึ้นของพอลิอะคริลิก แอซิด



รูปที่ 5 SEM micrographs ของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลกักเก็บอนุภาคนาโนบิสม์ทวานาเดทและอนุภาคนาโนแม่เหล็กหลังเพิ่มรพูนที่ผิวพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลโดยการสกัดด้วยตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ

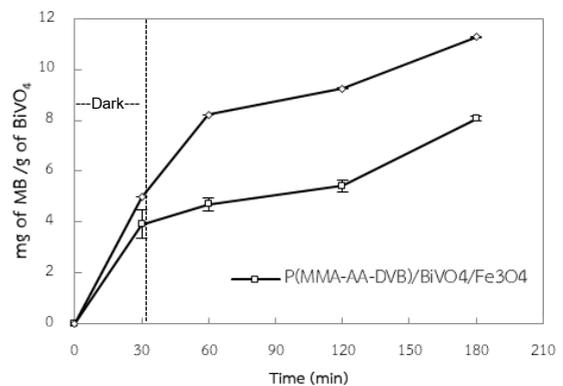
### การศึกษาการเพิ่มรูพรุนที่ผิวพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลด้วยตัวทำละลาย

เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิส จะเกิดที่ผิวของอนุภาคนาโนโฟโตแคตตาไลสต์หรือสารกึ่งตัวนำ ดังนั้น ประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมจึงขึ้นอยู่กับ การสัมผัสของสีย้อมในน้ำเสียบอกอนุภาคโฟโตแคตตาไลสต์ นอกจากการเพิ่มความชอบน้ำให้กับเปลือกพอลิเมอร์แคปซูลแล้ว การเพิ่มรูพรุนที่ผิวของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลเพื่อให้สามารถเข้าไปสัมผัสกับอนุภาคนาโนโฟโตแคตตาไลสต์ที่ถูกกักเก็บอยู่ภายในแคปซูลได้เป็นอีกแนวทางหนึ่ง ในขั้นตอนนี้จะศึกษาผลของการสกัดพอลิเมทิลเมทาคริเลทซึ่งเป็นองค์ประกอบของเปลือกพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลต่อลักษณะพื้นฐานวิทยาและพื้นผิวของไมโครแคปซูล เมื่อศึกษาลักษณะพื้นฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าหลังการสกัดด้วยตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ ลักษณะพื้นผิวของพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลไม่ได้มีการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจน ดังรูปที่ 5 ดังนั้น จึงจะนำไปศึกษาการบำบัดสีย้อมเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพต่อไป

### การทดสอบประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมในน้ำเสียวสังเคราะห์

ในการทดสอบประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมในงานวิจัยนี้เลือกใช้เมทิลีนบลูเป็นตัวแทนสีย้อมที่สามารถละลายน้ำได้ดี ทำการทดลองในน้ำสถานะเบส (pH 10) ซึ่งเป็นสถานะที่หมู่คาร์บอกซิลของพอลิอะคริลิกแอซิดเกิดการแตกตัวเป็นหมู่คาร์บอกซิเลทไอออนได้ดี 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 เนื่องจากการใช้อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทโดยตรงจะมีการสัมผัสของน้ำเสียบอกผิวของอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทได้มากกว่ากรณีที่อยู่ภายในแคปซูลซึ่งถูกหุ้มด้วยเปลือกพอลิเมอร์ ดังรูปที่ 6

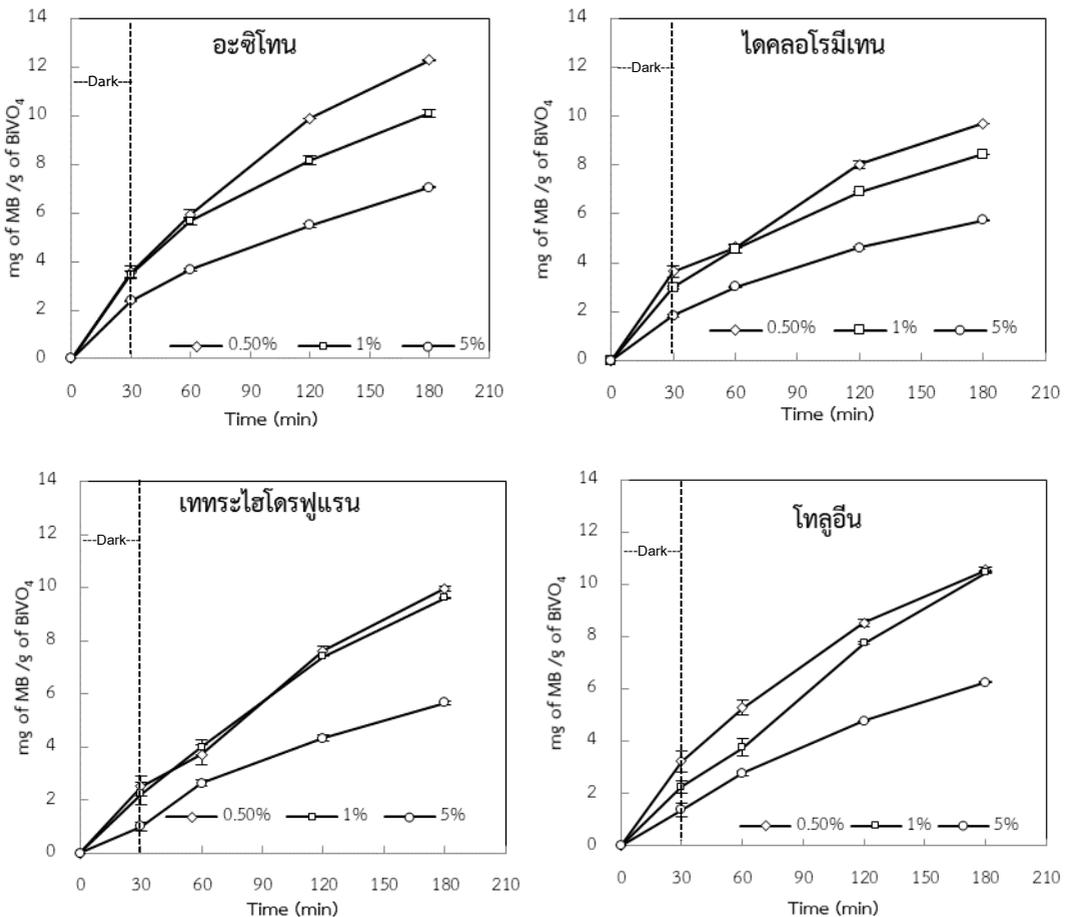


รูปที่ 6 กราฟแสดงประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลูในหน่วยมิลลิกรัมของเมทิลีนบลูต่อกรัมของอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดท เมื่อใช้อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดท (◇) และ P(MMA-AA-DVB)/BiVO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (□)

เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิสจะเกิดขึ้นที่ผิวของอนุภาคนาโนโฟโตแคตตาไลสต์ ดังนั้น การเพิ่มโอกาสในการสัมผัสของสีย้อมในน้ำเสียบอกอนุภาคนาโนโฟโตแคตตาไลสต์จะเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อม จึงได้ทำการศึกษาการเพิ่มรูพรุนหรือความขรุขระของผิวไมโคร

แคปซูลโดยการสกัดส่วนของพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่เปลือกแคปซูลด้วยตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ จากการศึกษาประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่สกัดด้วยตัวทำละลาย 4 ชนิด คือ โทลูอีน ไดคลอโรมีเทน อะซิโตน และเทระไฮโดรฟูแรน ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ พบว่า ในสถานะที่ใช้อะซิโตนในการสกัดจะมีประสิทธิภาพสูงมากกว่าตัวทำละลายชนิดอื่น ๆ และเมื่อ

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



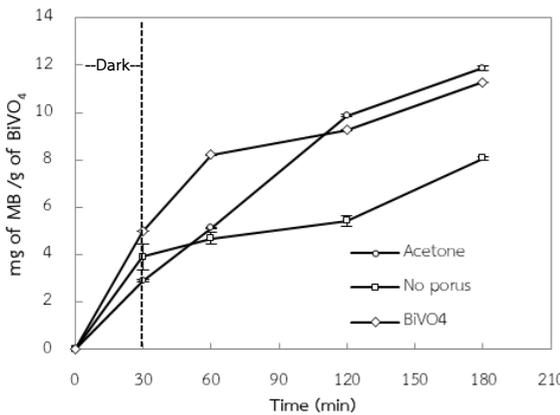
รูปที่ 7 กราฟแสดงประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลูในหน่วยมิลลิกรัมของเมทิลีนบลูต่อกรัมของอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทที่ถูกกักเก็บใน P(MMA-AA-DVB)/BVO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ไมโครแคปซูล ที่สกัดด้วยตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ ที่ร้อยละ 0.50 (◇) 1 (□) และ 5 (○) โดยน้ำหนัก

เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการบำบัดเมทิลีนบลูในน้ำเสียสังเคราะห์โดยใช้พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่สกัดด้วยอะซิโตน พอลิเมอร์ไมโครแคปซูลตั้งต้น (ก่อนการสกัดด้วยอะซิโตน) และอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดท พบว่าพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่สกัดด้วยอะซิ

โตนซึ่งน่าจะมีรูพรุนที่ผิวของแคปซูล มีประสิทธิภาพในการบำบัดเมทิลีนบลูสูงชันกว่าพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลก่อนการสกัด และใกล้เคียงกับการใช้อนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดทตั้งต้นโดยตรง ดังรูปที่ 8 ซึ่งน่าจะเป็นเนื่องจากการสกัดพอลิเมทิลเมทาคริเลทด้วยอะซิโตนทำให้เกิดรูพรุนที่ผิว

ของเปลือกไมโครแคปซูล ทำให้น้ำเสียสามารถเข้าไปสัมผัสกับผิวของอนุภาคนาโนโฟโตแคตาไลสต์ได้มากขึ้น และสามารถเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิสได้เช่นเดียวกับการใช้อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดทโดยตรงจึงทำให้มีประสิทธิภาพในการบำบัดเมทิลีนบลูได้ดีเช่นเดียวกัน

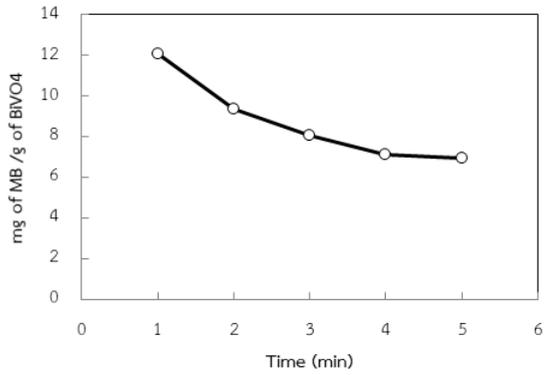
อย่างไรก็ตาม ในการเตรียม P(MMA-AA-DVB)/BiVO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ไมโครแคปซูลมีการกักเก็บอนุภาคนาโนแม่เหล็กไว้ภายในด้วยซึ่งจะทำให้สามารถแยกออกจากระบบหลังการบำบัดได้ง่ายโดยการดึงดูดด้วยแม่เหล็ก และสามารถนำไมโครแคปซูลดังกล่าวกลับมาใช้ใหม่ได้ ดังนั้นจึงจะนำพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลดังกล่าวไปทำการศึกษาคงความเป็นไปได้ในการนำกลับมาใช้ซ้ำ



**รูปที่ 8** กราฟแสดงประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลูในหน่วยมิลลิกรัมของเมทิลีนบลูต่อกรัมของอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดท เมื่อใช้อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดท (◇) P(MMA-AA-DVB)/BiVO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ไมโครแคปซูลก่อนการสกัด (□) และ P(MMA-AA-DVB)/BiVO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ไมโครแคปซูลหลังการสกัด (○)

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(เมทิลเมทาคริลเลท-อะคริลิก แอซิด-ไดไวโนลเบนซีน) 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) ไมโครแคปซูลกักเก็บอนุภาคนาโนบิสมัทสวานาเดท 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, Garcia-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 photocatalitically 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, Miltitz 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, Punyamonwongsa 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 microemulsion 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.