

นวัตกรรมวัสดุโฟโตแคตาไลติกที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับการบำบัด
สีย้อมในน้ำเสีย

INNOVATIVE HIGH PERFORMANCE PHOTOCATALYTIC
MATERIALS FOR DYE TREATMENT IN WASTE WATER



ชญานุช ไกรเทพ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีประยุกต์

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปีการศึกษา 2565

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

นวัตกรรมวัสดุโฟโตแคตาไลติกที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับการบำบัด
สีย้อมในน้ำเสีย

ชญานุช ไกรเทพ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีประยุกต์
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
ปีการศึกษา 2565
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

วิทยานิพนธ์นี้เป็นงานวิจัยที่เป็นผลจากการวิจัยและวิจัย ขณะที่ข้าพเจ้ากำลังศึกษาอยู่ใน คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ดังนั้นงานวิจัยในวิทยานิพนธ์ ฉบับนี้ถือเป็นลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี และข้อความต่าง ๆ ในวิทยานิพนธ์ ฉบับนี้ ข้าพเจ้าขอรับรองว่าไม่มีการคัดลอกหรือนำงานวิจัยของผู้อื่นมานำเสนอในชื่อของข้าพเจ้า

This thesis consists of research materials conducted at Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi and hence the copyright owner. I hereby certify that the thesis does not contain any forms of plagiarism.

ชญานุช ไกรเทพ

(นางสาวชญานุช ไกรเทพ)



COPYRIGHT © 2022

FACULTY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

RAJAMANGALA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY THANYABURI

ลิขสิทธิ์ พ.ศ. 2565

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

หัวข้อวิทยานิพนธ์	นวัตกรรมวัสดุโฟโตแคตาไลติกที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับการบำบัดสีย้อมในน้ำเสีย Innovative High Performance Photocatalytic Materials for Dye Treatment in Waste Water
ชื่อ - นามสกุล	นางสาวชญานุช ไกรเทพ
สาขาวิชา	เคมีประยุกต์
อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก	รองศาสตราจารย์อมร ไชยสัตย์, Ph.D.
อาจารย์ที่ปรึกษา	อาจารย์วราวุธ สะโงมแสง, ประ.ด.
ปีการศึกษา	2565

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ปกรณ์ โอภาประกาศิต, Ph.D.)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ฉัตรชัย พลเชื้อว, D.Eng.)

..... กรรมการ
(อาจารย์วราวุธ สะโงมแสง, ประ.ด.)

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

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อนุมัติวิทยานิพนธ์ ฉบับ
นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโท

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์นิพัทธ์ จงสวัสดิ์, ประ.ด.)

วันที่ 19 เดือน ธันวาคม พ.ศ. 2565

หัวข้อวิทยานิพนธ์	นวัตกรรมวัสดุโฟโตแคตาไลติกที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับการบำบัดสีย้อมในน้ำเสีย
ชื่อ-นามสกุล	นางสาวชญานุช ไกรเทพ
สาขาวิชา	เคมีประยุกต์
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์อมร ไชยสัตย์, Ph.D.
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	อาจารย์วรยุทธ์ สะโคมแสง, ประ.ด.
ปีการศึกษา	2565

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์ในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีรูพรุน (พีซีพีพี) ของพอลิ(เมทิล เมทาคริเลต-ไดไวนิลเบนซีน) (พี(เอ็มเอ็มเอ-ดีวีบี)) กักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ (Fe_3O_4) และอนุภาคบิสมัทนาเดต (BiVO_4) ที่มีสมบัติโฟโตแคตาไลติก-ภายใต้แสงที่ตามองเห็น ในการใช้เป็นวัสดุที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมที่ใหม่ได้

โดยการใช้พอลิ(เมทาคริลิก แอซิด-บล็อก-พอลิ(เอ็มเอ็มเอ-3-[ไตรเมทอกซีไซลิว] โพรพิล เมทาคริเลต) (พีเอ็มเอเอ-*b*-พี(เอ็มเอ็มเอ-เอ็มพีเอส)) เป็นสารก่อรูพรุน พีซีพีพี ที่เตรียมโดยไม่โครซอสเพนชัน ไอโอดีน ทรานสเฟอ พอลิเมอไรเซชัน (เอ็มเอส-ไอทีพี) จะทำให้เกิดโครงสร้างที่มีรูพรุน ซึ่งจะช่วยให้เพิ่มอัตราส่วนของพื้นที่ผิวต่อปริมาตรและการแพร่ผ่านของน้ำสูง บล็อกโคพอลิเมอร์ยังทำหน้าที่ปรับแต่งผิวของอนุภาคนาโนบิสมัทนาเดต ช่วยให้ถูกกักเก็บในอนุภาคทรงกลม พีซีพีพี พร้อมกับอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ที่เคลือบด้วยกรดโอเลอิก

อนุภาคทรงกลม พีซีพีพี ที่เตรียมได้จะมีขนาดประมาณ 5-20 ไมโครเมตรและมีศักย์ซีต้า -70 มิลลิโวลต์ โดยสามารถดูดซับเมทิลีน บลูได้ถึง 90% ในเวลา 30 นาที ที่พีเอช 10.5 เพราะพีซีพีพี มีส่วนของพีเอ็มเอ็มเอ ที่ตอบสนองต่อพีเอช พีซีพีพีที่เตรียมได้สามารถที่จะกำจัดเมทิลีนบลูได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยกำจัดได้ถึง 235 mg/g- BiVO_4 ผ่านกลไกโฟโตแคตาไลติกและการดูดซับ ซึ่งมาจากการที่อนุภาคมีรูพรุนและมีอนุภาคนาโนบิสมัทนาเดต ตามลำดับ นอกจากนี้การที่มีการกักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ จะทำให้สามารถแยกพีซีพีพีสำหรับการใช้ซ้ำ ได้ถึง 5 รอบ โดยที่ยังมีประสิทธิภาพในการกำจัดเมทิลีนบลูได้มากกว่า 86% พีซีพีพี ที่เตรียมได้นี้ จึงน่าจะเป็นทางเลือกที่ดีสำหรับการกำจัดสีย้อมและทำลายเชื้อโรคที่ปนเปื้อนในน้ำได้

คำสำคัญ: อนุภาคที่มีรูพรุน, อนุภาคพอลิเมอร์แม่เหล็ก, อนุภาคไฮบริด, โฟโตแคตาไลซิส, การกำจัดสีย้อม

Thesis Title	Innovative High Performance Photocatalytic Materials for Dye Treatment in Wastewater
Name -Surname	Miss Chanyanuch Kraithep
Program	Applied Chemistry
Thesis Advisor	Associate Professor. Amorn Chaiyasat, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Mister Warayuth Sajomsang, ปริญญาโท.
Academic Year	2022

ABSTRACT

This research aimed to prepare porous capsule polymer particles (PCPPs) of poly(methyl methacrylate-divinylbenzene) (P(MMA-DVB)) containing visible light-photocatalyst bismuth vanadate (BiVO_4) and magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles (NPs) to be employed as a reusable material for effective dye removal.

By using poly(methacrylic acid)-*block*-poly(MMA-3-[trimethoxysilyl] propyl methacrylate) (PMAA-*b*-P(MMA-MPS)) as the porogen, PCPPs prepared via the microemulsion iodine transfer polymerization (ms ITP) were given a porous structure that increased the surface to volume ratio and high water diffusivity. The block copolymer also acting as a surface modifier of BiVO_4 NPs allowed the encapsulation of this photocatalyst together with oleic acid coated Fe_3O_4 NPs in spherical PCPPs.

Spherical PCPPs with a size of about 5-20 μm and zeta potential of -70 mV were obtained. They were able to adsorb methylene blue (MB) up to 90% in 30 minutes at pH 10.5 because PCPPs contain the pH-responsive PMAA segment. The fabricated PCPPs could effectively remove MB up to 235 mg/g- BiVO_4 via the adsorption and photocatalytic mechanisms caused by the particle porosity and BiVO_4 NPs, respectively. Moreover, the incorporated Fe_3O_4 NPs provided the magnetic separation ability of the PCPPs for their reusability up to 5 cycles with a high MB removal performance of > 86%. These PCPPs would be good candidates for effective dye removal and destruction of pathogens in contaminated water.

Keyword: Porous particle, Magnetic polymer particle, Hybrid particle, Photocatalysis, Dye removal

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความเมตตากรุณาอย่างสูงจาก รศ.ดร. อมร ไชยสัตย์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ดร. วรายุทธ์ สะโงมแสง อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม รศ.ดร. ปกรณ์ โอภา ประกาสิทธิ์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และ รศ.ดร. ฉัตรชัย พลเชียว กรรมการสอบ ที่กรุณาให้คำปรึกษาและแนะนำตลอดจนให้ความช่วยเหลือแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ ซึ่งผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร. อมร ไชยสัตย์ ดร. วรายุทธ์ สะโงมแสง และ รศ.ดร. ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์ ที่ให้คำปรึกษาและ แนะนำข้อคิดเห็นต่าง ๆ ตลอดระยะเวลาในการศึกษาอันเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการทำวิทยานิพนธ์ และขอขอบพระคุณโครงการทุนสถาบันบัณฑิตวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีไทย ที่สนับสนุนทุนการศึกษา ตลอดระยะเวลา 2 ปี และขอขอบพระคุณห้องปฏิบัติการพอลิเมอร์ คอลลอยด์ ภาควิชาเคมีและคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ที่ให้ความอนุเคราะห์สถานที่ เครื่องมือและ อุปกรณ์ต่าง ๆ ทำให้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

สุดท้ายขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และครอบครัวที่ให้อำลัใจเสมอมา ขอขอบพระคุณอาจารย์ทุก ๆ ท่าน ที่ช่วยประสิทธิประสาทวิชาความรู้ ให้คำปรึกษาชี้แนะแนวทางในการทำวิจัยจนกระทั่งมีวันนี้ และขอบคุณเพื่อน ๆ กลุ่มพอลิเมอร์คอลลอยด์ทุกคนที่ช่วยเป็นกำลังใจจนประสบผลสำเร็จตามที่ได้คาดหวัง

ชญานุช ไกรเทพ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	(3)
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	(4)
กิตติกรรมประกาศ.....	(5)
สารบัญ.....	(6)
สารบัญตาราง.....	(9)
สารบัญภาพ.....	(10)
บทที่ 1 บทนำ.....	15
1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา.....	15
1.2 วัตถุประสงค์.....	18
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	18
1.4 กรอบแนวความคิดของงานวิจัย.....	19
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	24
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	25
2.1 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ผ่านกลไกอนุโมลิสระแบบคอนโทรล/ลิวริง.....	25
2.2 เทคนิคไมโครเอนแคปซูเลชัน.....	28
2.3 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอย.....	29
2.4 วัสดุรูพรุน (Porous Materials).....	30
2.5 สารคู่ควบไซเลน (Silane coupling agent).....	31
2.6 วัสดุสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor).....	32
2.7 บิสมัทวานาเดต.....	33
2.7.1 การเตรียมอนุภาคบิสมัทวานาเดต.....	34
2.8 กระบวนการบำบัดน้ำเสีย.....	34
2.8.1 กระบวนการทางเคมี.....	35

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.8.2 กระบวนการทางชีวภาพ (Biological Process).....	36
2.8.3 กระบวนการทางกายภาพ (Physical process).....	36
2.8.4 กระบวนการทางกายภาพ-เคมี (Physical-chemical process).....	36
2.8.5 กระบวนการโฟโตแคตาไลติก (Photocatalytic process).....	36
2.9 สารอินทรีย์สีส้ม.....	39
2.10 แมกนีไทต์ (Magnetite; Fe_3O_4)	41
2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	42
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	46
3.1 สารเคมีและอุปกรณ์.....	46
3.1.1 สารเคมี.....	46
3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	48
3.2 แผนผังการทดลอง.....	50
3.3 การทดลอง.....	51
3.3.1 วิธีการสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนของแมกนีไทต์.....	51
3.3.2 การสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนเมตรของบิสมีทวานาเดต.....	54
3.3.3 การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่กักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ไว้ในและ มีอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดตติดหรือฝังอยู่ที่ผิว.....	57
3.3.4 ประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์ต้นแบบของพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้.....	64
3.3.5 การศึกษาคุณสมบัติและลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ อนุภาคนาโน บิสมีทวานาเดตและพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่เตรียมได้.....	66
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล.....	72
4.1 การสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนเมตรของแมกนีไทต์ ด้วยการตกตะกอนร่วมของ Fe^{2+} กับ Fe^{3+}	72
4.1.1 อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนเมตรของแมกนีไทต์.....	72

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.1.2 ปริมาณสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์.....	73
4.1.3 ปริมาณกรดโอเลอิก.....	74
4.2 การสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนเมตรของบิสมัทวานาเดต.....	76
4.2.1 ผลของอัตราส่วนโมลระหว่างบิสมัทไนเตรต: แอมโมเนียมเมตวานาเดต: สารคีเลตอีดีทีเอ.....	76
4.2.2 สารคีเลตที่ใช้เตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของบิสมัทวานาเดต.....	77
4.3 การเตรียมพอลิเมทาคริลิกแอซิด- <i>บิส</i> ก-พอลิ(เมทิลเมทาคริเลท-เอ็มพีเอส) หรือ PMAA- <i>b</i> -P(MMA-MPS).....	80
4.4 การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่กักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ไว้ภายในและมีอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตติดหรือฝังอยู่ที่ผิว ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย.....	84
4.4.1 อัตราส่วนระหว่างอนุภาคนาโนแมกนีไทด์: อนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดต.....	85
4.4.2 ผลของปริมาณอนุภาคโลหะออกไซด์และ PMAA- <i>b</i> -P(MMA-MPS).....	90
4.5 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมและการใช้ซ้ำของอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่เตรียมได้... 98	
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	103
บรรณานุกรม.....	105
ภาคผนวก.....	120
ภาคผนวก ก การเผยแพร่ผลงาน.....	121
ประวัติผู้เขียน.....	137

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3.1	สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย..... 46
ตารางที่ 3.2	วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย..... 48
ตารางที่ 3.3	สภาวะในการเตรียมนุภาคระดับนาโนเมตรของแมกนีไทด์ด้วยการตกตะกอนร่วมของ Fe^{2+} กับ Fe^{3+} ที่อัตราส่วน 1: 2 โมล ผลของการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ ผลของปริมาณสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ปริมาณต่าง ๆ และผลของปริมาณกรดโอเลอิกที่ปริมาณต่างๆ..... 54
ตารางที่ 3.4	ศึกษาอัตราส่วนโมลที่เหมาะสมระหว่างบิสมีทไนเตรต: แอมโมเนียมเมตะวานาเดต: สารคีเลตที่ดีทีเอ ในการเตรียมนุภาคระดับนาโนของบิสมีทวานาเดต..... 57
ตารางที่ 3.5	สภาวะในการเตรียมบล็อกโคพอลิเมอร์ PMAA- <i>b</i> -P(MMA-MPS) ด้วยการสังเคราะห์แบบสารละลาย สำหรับปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดต..... 59
ตารางที่ 3.6	สภาวะในการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่กักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ไว้ภายในและมีอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดตติดหรือฝังอยู่ที่ผิว ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย..... 63
ตารางที่ 3.7	สภาวะในการศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมในน้ำเสียสังเคราะห์ของพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้..... 66
ตารางที่ 4.1	เปอร์เซ็นต์การเกิดพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ เปอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทด์และอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดตที่อัตราส่วนระหว่างอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ : อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดต..... 86
ตารางที่ 4.2	การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณของอนุภาคนาโนแมกนีไทด์และอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดตที่ถูกกักเก็บไว้ภายในรวมถึงอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดตที่ติดหรือฝังอยู่ที่ผิวของพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนด้วยเทคนิค EDS ที่อัตราส่วนระหว่างอนุภาคนาโนแมกนีไทด์: อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดตที่ 50: 50 40: 60 และ 20: 80..... 90

สารบัญภาพ

	หน้า
ภาพที่ 1.1	สูตรโครงสร้างของสีย้อมเมทิลีนบลู.....15
ภาพที่ 1.2	กลไกการกำจัดสีย้อมของการแยกประจุและกระบวนการโฟโตแคตาไลติกของอนุภาคนาโน บิสมัทวานาเดต ภายใต้แสงช่วงตามองเห็น.....17
ภาพที่ 1.3	กรดโอเลอิกและอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ที่เคลือบด้วยกรดโอเลอิก.....20
ภาพที่ 1.4	การสร้างรูปพรุนจากบล็อกโคพอลิเมอร์.....22
ภาพที่ 1.5	กลไกการจับแบริคอลลของไอโอดีน ในหยดมอนอเมอร์/อนุภาคพอลิเมอร์ ในกระบวนการ สังเคราะห์แบบแขวนลอยด้วยกลไกไอโอดีนทรานสเฟอพอลิเมอร์ไรเซชันเปรียบเทียบกับ กลไกแบบดั้งเดิม.....23
ภาพที่ 2.1	โครงสร้างส่วนประกอบของไมโครแคปซูล (Microcapsule).....29
ภาพที่ 2.2	การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลด้วยการสังเคราะห์แบบแขวนลอย.....30
ภาพที่ 2.3	แบบจำลองการเกาะหรือยึดติดระหว่างสารคู่ควบไซเลน สารตัวเติมและวัสดุ.....31
ภาพที่ 2.4	โครงสร้างทางเคมีของสารคู่ควบไซเลนชนิดอะครีเลตไซเลน (a) และอะมิโน ไซเลน (b).....32
ภาพที่ 2.5	ลักษณะของบิสมัทวานาเดต (Bismuth vanadate; BiVO_4).....33
ภาพที่ 2.6	ลักษณะของแมกนีไทต์ (Magnetite; Fe_3O_4).....42
ภาพที่ 3.1	กลไกการเตรียม (a) อนุภาคระดับนาโนเมตรของแมกนีไทต์ ด้วยการตกตะกอนร่วมของ Fe^{3+} และ Fe^{2+} ในน้ำ และ(b) อนุภาคแมกนีไทต์ที่ถูกเคลือบด้วยกรดโอเลอิก แล้วเคลื่อนที่ ไปอยู่ในวัฏภาคสารอินทรีย์ (โทลูอีน).....52
ภาพที่ 3.2	แผนภาพกระบวนการสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนเมตรของแมกนีไทต์ด้วยการตกตะกอน ร่วมของ Fe^{2+} กับ Fe^{3+}53
ภาพที่ 3.3	โครงสร้างทางเคมีของเอทิลีนไดเอมีนเตตระอะซิติก แอซิด (a) และพอลิสไตรีนโคมาเลอิก แอนไฮไดรด์ (b).....55
ภาพที่ 3.4	แผนภาพการเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของบิสมัทวานาเดต.....56
ภาพที่ 3.5	การเตรียมบล็อกโคพอลิเมอร์ด้วยการสังเคราะห์แบบ solution ITP.....59

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

ภาพที่ 3.6	การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่กักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ไว้ภายในและมีอนุภาคนาโนบิสฟัทวานาเดตติดหรือฝังอยู่ที่ผิวด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย.....	61
ภาพที่ 3.7	การทดสอบประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมในน้ำเสียสังเคราะห์.....	64
ภาพที่ 4.1	DLS ฮิสโทแกรมของการเตรียมอนุภาคนาโนแมกนีไทด์โดยใช้อุณหภูมิ 28 (a) 50 (b) และ 70 (c) องศาเซลเซียส.....	73
ภาพที่ 4.2	DLS ฮิสโทแกรมของการเตรียมอนุภาคนาโนแมกนีไทด์โดยใช้สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 3 (a) 5 (b) และ 7 (c) มิลลิลิตร.....	74
ภาพที่ 4.3	DLS ฮิสโทแกรมของการเตรียมอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ (a-c) และแสดงความไม่มีขั้วของอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่ถูกเคลือบด้วยกรดโอเลอิก (a' - c') โดยใช้กรดโอเลอิก 1 (a และ a') 1.5 (b และ b') และ 2 (c และ c') กรัม.....	75
ภาพที่ 4.4	TEM micrograph (a) DLS histogram (b) และ XRD pattern (c) ของอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่เตรียมได้.....	76
ภาพที่ 4.5	ภาพแสดงสารละลายบิสฟัทวานาเดตที่เตรียมได้ที่อัตราส่วนโมลระหว่างบิสฟัทในเตรด: แอมโมเนียมเมตะวานาเดต: สารคีเลตอีดีทีเอคือ 1: 1: 1 (a) 1: 1: 2 (b) และ 1: 1: 3 (c).....	77
ภาพที่ 4.6	ภาพแสดงสารละลายบิสฟัทวานาเดตที่เตรียมจากคีเลตอีดีทีเอ (a) และสารคีเลตพีเอสเอ็มเอ (b) อนุภาคนาโนบิสฟัทวานาเดตที่ได้หลังเผา (a' และ b') และ DLS ฮิสโทแกรม ของอนุภาคนาโนบิสฟัทวานาเดตที่เตรียมได้ (a'' และ b'').....	78
ภาพที่ 4.7	TEM micrograph (a) DLS histogram (b) และ XRD pattern (c) ของอนุภาคนาโนบิสฟัทวานาเดต.....	79
ภาพที่ 4.8	FTIR สเปกตรัมของอนุภาคนาโนบิสฟัทวานาเดต.....	80
ภาพที่ 4.9	กลไกการสังเคราะห์พอลิเมทาคริลิกแอซิด-บล็อก-พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เอ็มพีเอส) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลายของ ITP.....	81
ภาพที่ 4.10	สารละลายบล็อกโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้.....	82

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

ภาพที่ 4.11	FTIR สเปกตรัม (a) ของมอนอเมอร์ต่าง ๆ: MAA (I) MMA (II) และ MPS (III) เปรียบเทียบกับ PMAA- <i>b</i> -P(MMA-MPS) (IV); ตำแหน่งที่กำหนด (cm^{-1}): (1) Si-OCH ₃ (810-869) (2) Si-O (1,070-1,120) (3) C-O (1295) (4) C=C (1632) และ (5) C=O (1717) และ ¹ H NMR สเปกตรัม (b) ของ PMMA-I (หลังจากทำปฏิกิริยาเมทิลเลชันของ PMAA-I) (I) และ PMAA- <i>b</i> -P(MMA-MPS) (II).....	83
ภาพที่ 4.12	กลไกการเกิดปฏิกิริยาควบแน่นระหว่างบล็อกโคพอลิเมอร์กับอนุภาค BiVO ₄	84
ภาพที่ 4.13	สารแขวนลอยก่อน (a-c) และหลัง (a'-c') ใช้แท่งแม่เหล็กดึงแยกพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่กักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ไว้ในและมีอนุภาคนาโนบิสมัททอไซด์ติดหรือฝังอยู่ที่ผิว และชั้นน้ำที่แยกออกมา (a''-c'').....	85
ภาพที่ 4.14	ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงของหยดมอนอเมอร์ (a-c) และพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุน (a'-c') ที่อัตราส่วนระหว่างอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ : อนุภาคนาโนบิสมัททอไซด์ที่ 50: 50 (a และ a') 40: 60 (b และ b') และ 20: 80 (c และ c').....	86
ภาพที่ 4.15	ภาพถ่าย SEM (a-c) และการวิเคราะห์ธาตุของพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุน (a'-c') ที่อัตราส่วนต่างๆของ Fe ₃ O ₄ : BiVO ₄ (wt%): 50: 50 (a และ a'; การทดลองที่ 1), 40: 60 (b and b'; การทดลองที่ 2), and 20: 80 (c and c'; การทดลองที่ 3) โดยที่มอนอเมอร์: อนุภาคโลหะออกไซด์ = 90: 10 wt% และ PMAA- <i>b</i> -P(MMA-MPS)-พอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนแห้ง = 9 wt%.....	88

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

- ภาพที่ 4.16 สารแขวนลอยก่อน (a-d) และหลัง (a'-d') ใช้แท่งแม่เหล็กดึงแยกพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุน และชั้นน้ำที่แยกออกมา (a''-d'') หลังจากดูดอนุภาคแคปซูลด้วยแม่เหล็ก ที่อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์: อนุภาคโลหะออกไซด์ ต่าง ๆ: 90:10 (a, a' และ a''; การทดลองที่ 2) 70:30 (b, b' และ b''; การทดลองที่ 4) 60:40 (c, c' และ c''; การทดลองที่ 7) และ 50:50 (d, d' และ d''; การทดลองที่ 9) ในขณะที่ อัตราส่วนของ PMAA-*b*-P(MMA-MPS):อนุภาคโลหะออกไซด์ จะคงที่ที่ 1:1 ซึ่งทำให้ความเข้มข้นของ PMAA-*b*-P(MMA-MPS) ในแคปซูลเป็น 9 23 28 และ 33 wt%-พอลิเมอร์แคปซูลแห้งตามลำดับ.....91
- ภาพที่ 4.17 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงของหยดมอนอเมอร์ (a-d) และพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุน (a'-d') ที่อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์: อนุภาคโลหะออกไซด์ต่าง ๆ: 90:10 (a และ a'; การทดลองที่ 2) 70:30 (b และ b'; การทดลองที่ 4) 60:40 (c และ c'; การทดลองที่ 7) และ 50:50 (d และ d'; การทดลองที่ 9) ในขณะที่ อัตราส่วนของ PMAA-*b*-P(MMA-MPS):อนุภาคโลหะออกไซด์ จะคงที่ที่ 1:1 ซึ่งทำให้ความเข้มข้นของ PMAA-*b*-P(MMA-MPS) ในแคปซูลเป็น 9 23 28 และ 33 wt%-พอลิเมอร์แคปซูลแห้ง ตามลำดับ.....92
- ภาพที่ 4.18 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์: อนุภาคโลหะออกไซด์ต่าง ๆ: 90:10 (a; การทดลองที่ 2) 70:30 (b; การทดลองที่ 4) 60:40 (c; การทดลองที่ 7) และ 50:50 (d; การทดลองที่ 9) ในขณะที่ อัตราส่วนของ PMAA-*b*-P(MMA-MPS):อนุภาคโลหะออกไซด์ จะคงที่ที่ 1:1 ซึ่งทำให้ความเข้มข้นของ PMAA-*b*-P(MMA-MPS) ในแคปซูลเป็น 9 23 28 และ 33 wt%-พอลิเมอร์แคปซูลแห้ง ตามลำดับ.....93

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

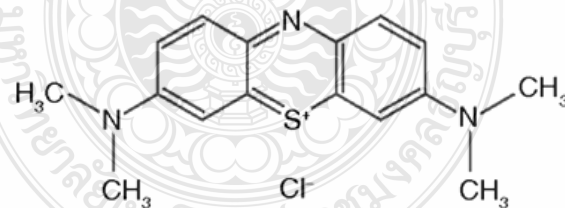
ภาพที่ 4.19	ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่ใช้ 9 wt% PMAA- <i>b</i> -P(MMA-MPS)-แคปซูลแห้ง ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ระหว่างมอนอเมอร์: อนุภาค โลหะออกไซด์: 70:30 (a; การทดลองที่ 6) 60:40 (b; การทดลองที่ 8) และ 50:50 (c; การทดลองที่ 10) และใช้ 18 wt% PMAA- <i>b</i> -P(MMA-MPS)-แคปซูลแห้ง ที่อัตราส่วนมอนอเมอร์: อนุภาคโลหะออกไซด์ ที่ 70:30 (d; การทดลองที่ 11) และไม่มีการใช้ PMAA- <i>b</i> -P(MMA-MPS) (e; การทดลองที่ 5).....	94
ภาพที่ 4.20	ภาพกลไกการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุน ที่เตรียมโดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย ไอทีพี ที่ใช้ สายโซ่ PMAA- <i>b</i> -P(MMA-MPS) บล็อกโคพอลิเมอร์เป็นสารก่อเกิดรูพรุน.....	96
ภาพที่ 4.21	วงฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ที่ถูกหุ้มอยู่ในพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุน.....	96
ภาพที่ 4.22	ไอโซเทอมการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุน ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน.....	97
ภาพที่ 4.23	%DE และ DE ของอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุน ของ (a) สารละลาย MB ที่ 5 mg.l ⁻¹ ที่พีเอชต่าง ๆ: 2.5 (I) 5.5 (II) 7.5 (III) 8.5 (IV) และ 10.5 (V) และที่สารละลาย MB ที่ 40 mg.l ⁻¹ ที่ใช้สภาวะในการบำบัดที่สภาวะมืด (1) และใช้แสงที่ตามองเห็น (2) ตามลำดับ.....	99
ภาพที่ 4.24	ประสิทธิภาพการกำจัด MB ของวัสดุต่าง ๆ (a): อนุภาค P(MMA-DVB) (I) อนุภาค BiVO ₄ (II) และอนุภาคแคปซูลที่มีรูพรุน (III) รวมทั้งการใช้ซ้ำของอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุน สำหรับกำจัด MB (5 mg.l ⁻¹) ที่พีเอช 10.5 (ภาพแทรกคือภาพถ่ายสารละลาย MB หลังจากการบำบัดที่เวลาต่างๆ)	100

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและปัญหา

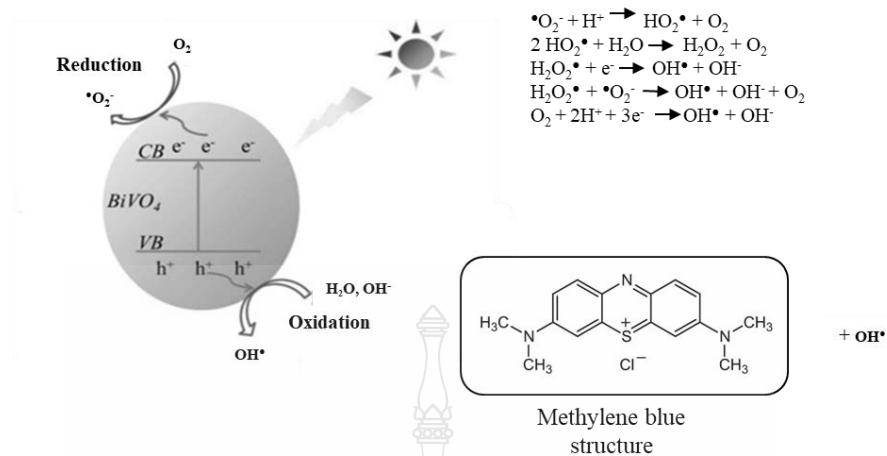
ปัจจุบันปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมถือได้ว่าเป็นปัญหาเร่งด่วนที่ควรริบหาทางแก้ไข โดยในปัจจุบันประเทศไทยมีโรงงานอุตสาหกรรมเพิ่มขึ้นจำนวนมาก ซึ่งหลีกเลี่ยงไม่ได้ที่จะมีการปลดปล่อยสารพิษสู่สิ่งแวดล้อม จากฐานข้อมูลกรมโรงงานอุตสาหกรรมพบว่าโรงงานอุตสาหกรรมประเภทสิ่งทอ ส่งผลเสียต่อแหล่งน้ำมากที่สุดอุตสาหกรรมหนึ่ง เนื่องจากอุตสาหกรรมฟอกย้อมมีการใช้น้ำและรวมไปถึงสารเคมีจำนวนมาก ทำให้มีการปล่อยน้ำเสียจากโรงงานลงสู่สิ่งแวดล้อมเป็นจำนวนมาก น้ำเสียที่ปล่อยออกมา จะมีผลต่อการลดลงของค่าการละลายของแก๊สออกซิเจนในน้ำ (Dissolved oxygen, DO) หรือ มีค่าความต้องการออกซิเจนในการสลายสารอินทรีย์ (Chemical oxygen demand, COD) มากขึ้นทำให้เกิดปัญหาน้ำเน่าเสีย ซึ่งไม่เพียงมีผลกระทบต่อทั้งด้านทัศนียภาพ และกลิ่นเหม็นที่เกิดจากกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์ในน้ำ แต่ยังรวมถึงมีผลต่อสิ่งมีชีวิตในแหล่งน้ำ ซึ่งสารส่วนใหญ่ที่ปนเปื้อนอยู่ในน้ำเสียของโรงงานฟอกย้อมคือ สีย้อมต่าง ๆ ที่มาจากกระบวนการย้อมสี (Dyeing) และการตกแต่งสำเร็จ (Finishing) ซึ่งละลายน้ำ เช่น รามาชอล บิลเลียน ออเรนท์ (สีส้มแดง) และ เมทิลลีนบลู (สีน้ำเงิน) ดังแสดงโครงสร้าง ในภาพที่ 1.1



ภาพที่ 1.1 สูตรโครงสร้างของสีย้อมเมทิลลีนบลู

โดยทั่วไปสีย้อมเหล่านี้เป็นสารอินทรีย์พิษ ที่ย่อยสลายได้ยาก จากการสำรวจของกรมโรงงานอุตสาหกรรม พบว่ามีโรงงานฟอกย้อมร้อยละ 20 ที่ไม่สามารถบำบัดน้ำเสียจากสีย้อมให้ได้ตามมาตรฐานที่กรมโรงงานอุตสาหกรรมกำหนด โดยมีค่าซีโอดีและบีโอดีที่ไม่ผ่านเกณฑ์ ฉะนั้น การเลือกนำเทคโนโลยีมาใช้

ให้เหมาะกับน้ำเสียของโรงงานแต่ละประเภท ต้องคำนึงถึงลักษณะและปริมาณน้ำเสียรวมถึงประสิทธิภาพและค่าใช้จ่าย ซึ่งมีทั้งวิธีทางกายภาพ ทางเคมี และทางชีวภาพ แต่ละวิธีมีทั้งข้อดีและข้อเสียต่างกัน เช่น วิธีทางกายภาพ มีข้อดี คือ มีประสิทธิภาพในการกำจัดที่ต่ำ แต่มีข้อด้อย คือ มีกระบวนการบำบัดอีกหลายขั้นตอน และมีค่าใช้จ่ายสูง วิธีทางชีวภาพมีประสิทธิภาพในการกำจัดที่ย่อมหลากหลายชนิดแต่มีข้อจำกัดด้านอัตราเร็วสำหรับการบำบัด และใช้พลังงานที่สูง รวมทั้งก่อให้เกิดสารพิษอื่นตามมา วิธีทางเคมีมีประสิทธิภาพในการบำบัดที่ดีแต่ยังต้องแก้ปัญหาของกากตะกอนที่ตกค้างจากการบำบัด หากสามารถลดต้นทุนการบำบัดน้ำเสียได้ โดยการพัฒนาเทคนิคการบำบัดน้ำเสียที่มีประสิทธิภาพสูง ไม่เพียงแต่จะลดปัญหามลพิษในสิ่งแวดล้อม แต่อาจจะรวมถึงการลดต้นทุนรวมของผลิตภัณฑ์ด้านสิ่งแวดล้อมได้อีกทาง ซึ่งในปัจจุบันเทคนิคหนึ่งที่กำลังได้รับความสนใจคือ การบำบัดน้ำเสียโดยใช้สมบัติโฟโตแคตตาไลติกของสารกึ่งตัวนำ โดยมีกลไกการบำบัด (ดังภาพที่ 1.2) ดังนี้ ภายใต้การกระตุ้นจากแสง ช่องว่าง (Hole; h^+) จะถูกเหนี่ยวนำให้เกิดในแถบวาเลนซ์ (Valence band: VB) เนื่องจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในชั้นวาเลนซ์ไปยังชั้นแถบการนำ (Conduction band: CB) อิเล็กตรอนในชั้นแถบการนำจะไปรีดิวซ์ออกซิเจน (O_2) ให้กลายเป็นซูเปอร์ออกไซด์แรดิคัล ($O_2^{\bullet}$) ซึ่งจะสามารถรีดิวซ์ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์หรือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ให้เกิดเป็นไฮดรอกซิลแรดิคัลได้ ซึ่งจะมีประสิทธิภาพสูงในการออกซิไดส์สารอินทรีย์ที่ย่อย โดยสามารถเข้าทำลายหรือเปลี่ยนโครงสร้างของสีย้อมได้เป็นอย่างดี ในขณะเดียวกัน h^+ ที่เกิดขึ้นในชั้นวาเลนซ์ก็สามารถออกซิไดส์น้ำหรือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เกิดเป็นไฮดรอกซิลแรดิคัลได้เช่นกัน [1] ทำให้การออกซิไดส์สารอินทรีย์ที่ย้อมที่ผิวหน้าสารกึ่งตัวนำมีประสิทธิภาพสูง



ภาพที่ 1.2 กลไกการกำจัดสีย้อมของการแยกประจุและกระบวนการโฟโตแคตาไลติกของอนุภาคนาโน บิสมัทวานาเดต ภายใต้แสงช่วงตามองเห็น [1]

โดยทั่วไปการกำจัดสารอินทรีย์ทั้งกำจัดสีและต้านเชื้อแบคทีเรียจะนิยมใช้อนุภาคโฟโตแคตาไลติกโดยตรงหรือใช้กระบวนการทางไฟฟ้าเคมีเข้ามาช่วย เรียกว่า กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรแคตาไลซิส (Photoelectrocatalysis; PEC) [1-4] หากเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อม การใช้กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรแคตาไลซิสน่าจะมีประสิทธิภาพมากกว่า ซึ่งอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นที่แถบการนำจะไหลเข้าสู่ขั้วไฟฟ้าแอโนด (Anode) ไปยังขั้วไฟฟ้าแคโทด (Cathode) และเมื่อมีการให้ศักย์ไฟฟ้าภายนอกกับระบบ จะช่วยเร่งการไหลของอิเล็กตรอนระหว่างขั้วไฟฟ้าได้อย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งเป็นกระบวนการที่มีการเร่งทั้งแสงและศักย์ไฟฟ้า ดังนั้น จึงมีประสิทธิภาพสูงในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ อย่างไรก็ตาม วิธีนี้จำเป็นต้องมีการตรึงสารกึ่งตัวนำลงบนขั้วไฟฟ้า ทำให้เกิดข้อจำกัดเรื่องของพื้นที่ผิวสัมผัสกับสารที่ต้องการทำให้เกิดปฏิกิริยา และความเสถียรของแผ่นฟิล์มสารกึ่งตัวนำที่ขั้วไฟฟ้า ทำให้เป็นการยากในการนำไปประยุกต์ใช้ในแหล่งน้ำที่มีปริมาณมาก ๆ ดังนั้น การใช้ในรูปของอนุภาคโดยตรงจึงเป็นวิธีที่ยังคงน่าสนใจ เพราะสามารถบำบัดน้ำในปริมาณมาก ๆ ได้ ในปัจจุบันอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) [5-9] ได้รับความนิยมและใช้กันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากภายใต้สภาวะแสงอัลตราไวโอเลต (Ultraviolet) จะเกิดสมบัติที่ดีต่อการเข้าทำปฏิกิริยา โดยเตรียมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ [5] และอนุภาคผสมของไทเทเนียมไดออกไซด์ [6, 7, 9] (เพื่อเพิ่มสมบัติทางโฟโตแคตาไลติก) ในระดับนาโนเมตรก่อนนำไปใช้งานจริง แต่อย่างไรก็ตามหากพิจารณาสภาวะแสงธรรมชาติหรือแสงอาทิตย์ แสงอัลตราไวโอเลตจะมีปริมาณน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับแสงวิสิเบิล (Visible) ช่วงตามองเห็น ดังนั้น ไทเทเนียมไดออกไซด์จึงมีสภาพจำกัดหาก

อาศัยแสงจากธรรมชาติ แต่หากใช้สารโฟโตแคตตา โลติคชนิดที่มีสมบัติการดูดกลืนแสงในช่วงตามองเห็น เช่น บิสมัทวานาเดต (BiVO_4) [1, 2, 10] [11-14] น่าจะเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดสีในน้ำเสียได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้นภายใต้สภาวะแสงธรรมชาติและแสงไฟนีออน หลักการทำงานของอนุภาคบิสมัทวานาเดตในการบำบัดสีย้อมแสดงดังภาพที่ 1.2 อย่างไรก็ตามการนำอนุภาคบิสมัทวานาเดต หรือสารโฟโตแคตตาโลติคอื่น ๆ ไปใช้โดยตรงก็ยังมีข้อจำกัดบางประการ เนื่องจากเป็นสารอนินทรีย์ มีความเสถียรทางคอลลอยด์ต่ำและมีความหนาแน่นมากกว่าน้ำ เมื่อกระจายตัวอยู่ในตัวกลางที่เป็นน้ำจะตกตะกอนและรวมตัวกันได้ง่าย [15] เมื่อเก็บไว้เป็นเวลานาน หากเก็บในรูปของผง เมื่อนำมากระจายในน้ำเพื่อใช้ในการบำบัดน้ำเสียมักจะกระจายตัวได้ไม่สมบูรณ์ เกิดการจับตัวกันเป็นก้อน ดังนั้น หากสามารถเพิ่มความเสถียรของสารโฟโตแคตตาโลติค เช่น การกักเก็บในพอลิเมอร์แคปซูล การปรับปรุงพื้นผิวของสารโฟโตแคตตาโลติค [16] หรือติดอนุภาคโฟโตแคตตาโลติคไว้บนผิวของพอลิเมอร์ที่มีขนาดในระดับไมโครเมตรจะเพิ่มความเสถียรได้ นอกจากนี้ยังพบว่า การกักเก็บอนุภาคโฟโตแคตตาโลติคไว้ในอนุภาคพอลิเมอร์จะเพิ่มประสิทธิภาพของสมบัติโฟโตแคตตาโลติคเมื่อเทียบกับการไม่ถูกหุ้ม [17, 18]

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงทำการพัฒนาวัสดุโฟโตแคตตาโลติคที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับการบำบัดสีย้อมในน้ำเสีย โดยการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนและมีอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตที่ผิว เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตกับน้ำเสีย ซึ่งจะช่วยให้เพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัดที่ดีขึ้น โดยอาศัยการทำงานของสารโฟโตแคตตาโลติคร่วมกับพลังงานแสงที่มีอยู่ในธรรมชาติช่วงตามองเห็น นอกจากนี้ จะทำการกักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ หรืออนุภาคแม่เหล็กไว้ภายในพอลิเมอร์แคปซูล สำหรับการนำพอลิเมอร์แคปซูลดังกล่าวกลับมาใช้ได้ใหม่ โดยการใส่แม่เหล็กดูดจับ

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 เพื่อเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนกักเก็บอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตและแมกนีไทต์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยด้วยกลไกการโยกย้ายสายโซ่ไอโอดีน

1.2.2 เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมและการนำกลับมาใช้ใหม่ของอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุน

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1.3.1 ศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่กักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ไว้ภายในและมีอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตที่ผิวด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย โดยจะเริ่มตั้งแต่ (1) เตรียม

อนุภาคแม่เหล็กระดับนาโนเมตร (2) เตรียมอนุภาคบิสมัทวานาเดตรระดับนาโนเมตร (3) บล็อกโคพอลิเมอร์ และ (4) เตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่กักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ไว้ภายในและมีอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตที่ผิว

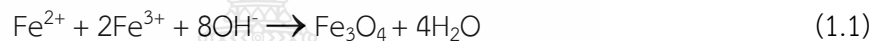
1.3.2 ศึกษาประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมในน้ำเสียสังเคราะห์ ด้วยสมบัติโฟโตแคตตาไลติกของพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่เตรียมได้

1.3.3 ปรับปรุงสมบัติให้เหมาะสมกับการใช้งานและศึกษาความเป็นไปได้ในการนำพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนกลับมาใช้ใหม่

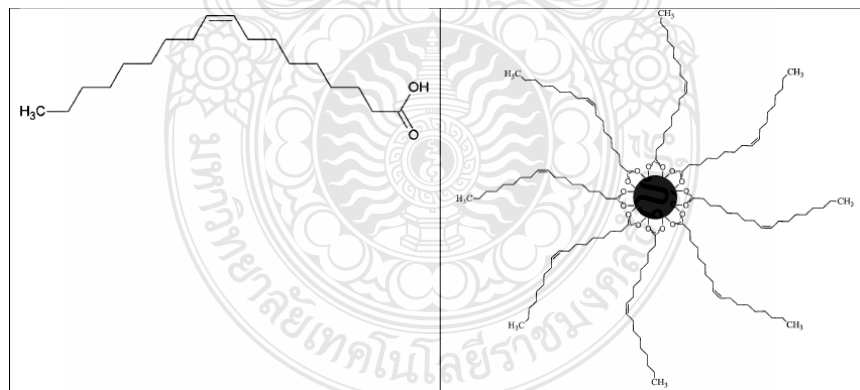
1.4 กรอบแนวความคิดของงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้จะทำการพัฒนาวัสดุสำหรับการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานด้านสิ่งทอโดยเน้นการบำบัดสีย้อมที่มีประสิทธิภาพ โดยการบำบัดสีย้อมจะอาศัยการทำงานของสารโฟโตแคตตาไลติกร่วมกับพลังงานแสงที่มีอยู่ในธรรมชาติ โดยจะพัฒนาพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่มีอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตที่ผิวหรือฝังบนผิวของพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่กักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ไว้ภายใน เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตกับน้ำเสีย และสามารถนำพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนดังกล่าวกลับมาใช้ได้ใหม่เนื่องจากมีอนุภาคนาโนแมกนีไทต์อยู่ภายในจึงสามารถใช้แม่เหล็กดูดจับอนุภาคไว้ เพื่อแยกพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนออกจากน้ำเสียหลังการบำบัดได้ ดังนั้น พอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่กักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ไว้ภายในและมีอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตที่ผิวที่ได้ทำการพัฒนาขึ้น น่าจะเป็นประโยชน์ต่อกระบวนการบำบัดน้ำเสียได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยมีแนวคิดในการพัฒนาวัสดุโฟโตแคตตาไลติกที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับการบำบัดสีย้อมในน้ำเสีย ดังนี้ (1) เตรียมอนุภาคแม่เหล็กระดับนาโนเมตร (2) เตรียมอนุภาคบิสมัทวานาเดตรระดับนาโนเมตร (3) เตรียมบล็อกโคพอลิเมอร์ที่มีขั้วและมีสารคู่ควบไซเลนในสายโซ่เพื่อเพิ่มรูพรุนที่ผิวของพอลิเมอร์แคปซูลและช่วยในการปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดต ก่อนจะนำอนุภาคทั้งสามชนิดมาใช้ (4) เตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่กักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ไว้ภายในและมีอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตติดหรือฝังที่ผิว ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยที่อาศัยกลไกการสังเคราะห์แบบสารโยกย้ายสายโซ่ไอโอดีน โดยวัสดุแม่เหล็กที่นิยมใช้คือ แมกนีไทต์ หรือ เหล็กออกไซด์ (Fe_3O_4) เนื่องจากมีค่าความเป็นแม่เหล็กสูง [19-23] ทำให้สามารถดึงพอลิเมอร์แคปซูลที่มีอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตติดหรือฝังที่ผิวกลับมาใช้ใหม่จากการนำแม่เหล็กจากภายนอกมาดูดอนุภาคออกจากระบบเมื่อเสร็จสิ้นการบำบัดน้ำเสีย โดยในการที่จะกักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ซึ่งเป็นสารอนินทรีย์ให้อยู่ภายในอนุภาคพอลิเมอร์ (สารอินทรีย์) จำเป็นต้องเคลือบอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ด้วยสารลด

แรงดึงดูดที่มีค่า Hydrophilic-lipophilic balance (HLB) ต่ำกว่า 6 ซึ่งเหมาะสำหรับการเตรียมอิมัลชันในระบบน้ำในน้ำมัน (Water in oil emulsion)) เช่น กรดโอเลอิก (Oleic acid; OA) กรดลิโนเลอิก (Linoleic acid) และ โอเลอิลเอมีน (Oleylamine) เป็นต้น โดยจะทำการเคลือบในขั้นตอนการเริ่มเตรียมอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ ซึ่งเตรียมด้วยการตกตะกอนร่วมของ Fe^{3+} และ Fe^{2+} (ในอัตราส่วนโมล 2:1) ในชั้นน้ำสถานะที่เป็นเบส [24] ดังสมการที่ 1.1 ร่วมกับการเคลือบผิวของอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ ด้วยกรดอินทรีย์ในชั้นของสารอินทรีย์ โดยอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่เกิดขึ้นสามารถเคลื่อนย้ายเข้าไปจับกับโอเลเอตที่กระจายอยู่ในตัวทำละลายอินทรีย์ จึงจะสามารถแยกอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ได้อย่างสมบูรณ์ ซึ่งอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่ถูกเคลือบ (ดังภาพที่ 1.3) จะสามารถกระจายในมอนอเมอร์ได้อย่างมีประสิทธิภาพในขั้นตอนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่กักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ไว้ใน



เนื่องจากโอเลเอต เป็นสารลดแรงตึงผิวอินทรีย์ที่ไม่อิ่มตัว (มีพันธะคู่) จะช่วยให้เกิดการกราฟท์กับพอลิเมอร์ในระหว่างการสังเคราะห์ทำให้อนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่ถูกเคลือบด้วยสารลดแรงตึงผิวเหล่านี้ ยึดติดอยู่ภายในพอลิเมอร์แคปซูลได้อย่างมีประสิทธิภาพ



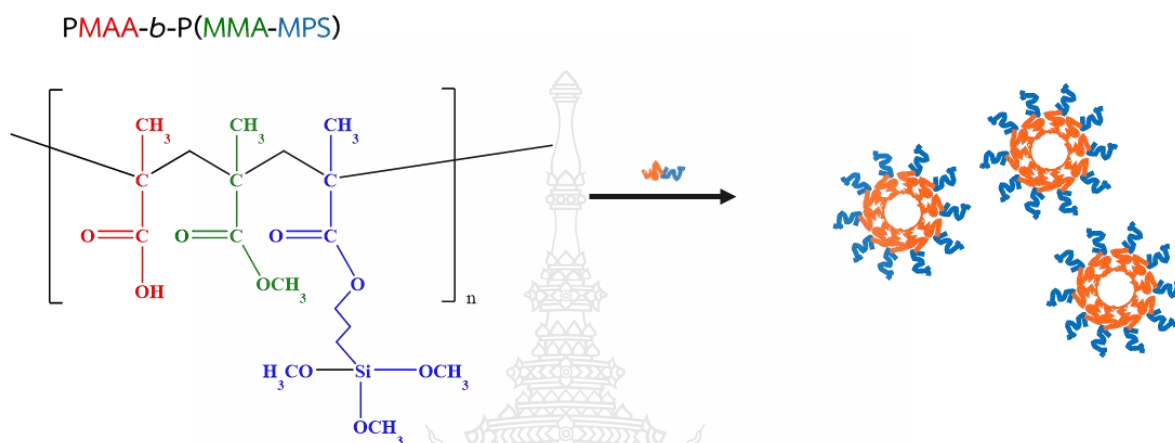
ภาพที่ 1.3 กรดโอเลอิกและอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ที่เคลือบด้วยกรดโอเลอิก [24]

ในกรณีการเตรียมอนุภาคบิสทรวานาเดตหรือโพโตแคตาไลติกอื่นๆในระดับนาโนเมตร มีสองวิธีที่นิยม คือ การเผาสารเริ่มต้น (Precursor) ของโพโตแคตาไลติกจนได้เป็นผงจากการใช้อุณหภูมิสูง (Calcination) [25-27] หรือ ที่อุณหภูมิต่ำ (โซลโวเทอร์มอล; Solvothermal) [13] โดยจะทำการแยกเตรียมสารเชิงซ้อนของ Bi^{3+} และ V^{5+} โดยให้จับกับสารคีเลต (Chelating Agent) ที่เหมาะสมในตัวกลางที่เป็นน้ำ

แล้วผสมกันในสภาวะที่เป็นเบสก่อนระเหยน้ำออกแล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียส หรือนำสารละลายน้ำไปเผาโดยตรงที่อุณหภูมิประมาณ 150-190 องศาเซลเซียส การมีสารคีเลตจับกับ ไอออนบวกของสารโฟโตแคตตาไลติกเริ่มต้น ไม่เพียงแต่จะป้องกันการรวมตัวของอนุภาคโฟโตแคตตาไลติก เริ่มต้น (มีขนาดใหญ่และตกตะกอน) แต่ยังจะช่วยให้ควบคุมการเกิดผลึกเพิ่มขึ้นในระหว่างการเผาทำให้ ขนาดของอนุภาคโฟโตแคตตาไลติกมีขนาดเล็ก เนื่องจากสามารถเผาสารละลายของสารโฟโตแคตตาไลติก เริ่มต้นโดยตรง (มีสารคีเลตจับไอออนของสารโฟโตแคตตาไลติกไว้) โดยวิธีโซโวเทอร์มอล อนุภาคโฟโตแคตตาไลติกที่เตรียมได้น่าจะมีขนาดเล็กกว่าการเผาที่อุณหภูมิสูง อย่างไรก็ตาม การเผาที่อุณหภูมิต่ำอาจทำให้ การเกิดผลึกน้อยส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมต่ำ สารคีเลตที่นำมาใช้ในการจับกับไอออนบวก ของสารโฟโตแคตตาไลติกเริ่มต้นถือว่าเป็นปัจจัยสำคัญในการเตรียมอนุภาคของสารโฟโตแคตตาไลติก หากไม่ สามารถทำให้ไอออนของโฟโตแคตตาไลติกเริ่มต้นมีความเสถียรทางคอลลอยด์ได้ จะเกิดการตกตะกอนซึ่งจะ ส่งผลต่อการเกิดนิวไคล์ที่ไม่สม่ำเสมอและได้อนุภาคโฟโตแคตตาไลติกที่มีขนาดใหญ่ (ระดับไมโครเมตร) ใน ขั้นตอนการเผา นอกจากนี้ สารคีเลตจะต้องมีหมู่คาร์บอกซิลหรือไฮดรอกซิลเพื่อช่วยให้เกิดนิวไคล์ของ สารโฟโตแคตตาไลติก [25] ในระหว่างการเผา ดังนั้น จะทำการศึกษาการเตรียมอนุภาคบิสมัทวานาเดตหรือ สารโฟโตแคตตาไลติก โดยใช้การเตรียมสารเชิงซ้อนของสารโฟโตแคตตาไลติกเริ่มต้นรวมกับการเผา เพื่อให้ สามารถเตรียมอนุภาคบิสมัทวานาเดตที่มีขนาดในระดับนาโนเมตร เพื่อนำไปใช้เป็นอนุภาคสำหรับใช้ใน ขั้นตอนการบำบัดน้ำเสียสีย้อมเมทิลีนบลู โดยมีขั้นตอนการสังเคราะห์ต่อไป

ในการบำบัดสีย้อมในน้ำเสียด้วยเทคนิคโฟโตแคตตาไลซิส อนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตจำเป็นต้อง สัมผัสน้ำ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องเตรียมในรูปของอนุภาคพอลิเมอร์หรือพอลิเมอร์แคปซูลที่มียูนาภาคนาโนบิสมัท วานาเดตฝังอยู่ที่ผิวของอนุภาคพอลิเมอร์และอาจรวมถึงการกักเก็บสารที่มีความหนาแน่นต่ำกว่าน้ำไว้ ภายใน แต่หากใช้อนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตโดยตรงอนุภาคเหล่านี้จะตกตะกอนได้ง่าย เนื่องจากมีความ หนาแน่นมากกว่าน้ำ ฉะนั้นจำเป็นต้องปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดต โดยการใช้สารคู่ควบ ไฮเลน [28, 29] เพื่อช่วยให้อนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตมีความมีขั้วสูงขึ้น ส่งผลให้ความหนาแน่นรวม ใกล้เคียงกับน้ำ ซึ่งจะสามารถทำให้มีการกระจายตัวในน้ำได้ดีไม่ตกตะกอนได้ง่ายและมีประสิทธิภาพสูงใน การบำบัดสีย้อมที่อยู่ในน้ำเสีย โดยสารคู่ควบไฮเลนที่จะนำมาใช้ปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคนาโนบิสมัท วานาเดต จะถูกนำมาใช้ในรูปแบบของสายโซ่บล็อกโคพอลิเมอร์จากกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลาย หากใช้ในปริมาณที่เหมาะสมคาดว่าจะช่วยก่อให้เกิดรูพรุนในอนุภาคแคปซูลได้ โดยสายโซ่บล็อก โคพอลิเมอร์นี้เมื่อละลายในวัฏภาคมอนอเมอร์ของกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย จะประกอบตัวเอง และสามารถเกิดไมเซลล์แบบกลับวัฏภาค (Inverse micelle) ได้ (ดังภาพที่ 1.4) โดยที่ส่วนที่มีขั้วจะจัดเรียง

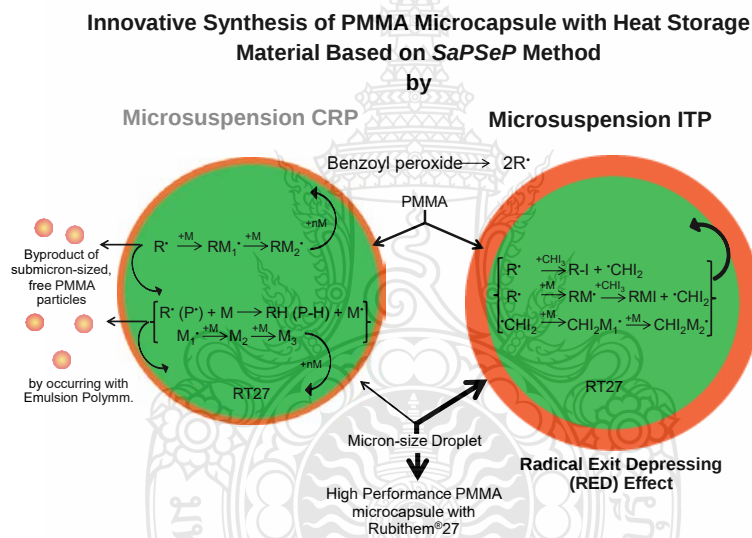
ตัวในภายในไมเซลล์และสามารถดูดซับน้ำจากวัฏภาคต่อเนื่อง เมื่อมอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์น้ำที่ถูกดูดเข้ามาจะถูกกักเก็บภายในและเมื่อระเหยน้ำออกหลังจากการสังเคราะห์จะเกิดช่องว่างทั้งภายในและบนผิวของอนุภาคแคปซูล



ภาพที่ 1.4 การสร้างรูพรุนจากบล็อกโคพอลิเมอร์

ในงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่มีการใช้กระบวนการสังเคราะห์ในระบบกระจายโดยอาศัยกลไกการแยกวัฏภาคภายในการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ [30-33] และไมโครแคปซูลหุ้มแกนต่าง ๆ เช่น วัสดุเก็บความร้อน [34-41] วัสดุแม่เหล็ก [42] สารหอม [43, 44] วิตามิน [45, 46] และปุ๋ย [47, 48] พบว่าการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่มีอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดตติดหรือฝังที่ผิวนั้นสามารถทำได้โดยการเตรียมหยดมอนอเมอร์แบบกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย [31, 49] เนื่องจากเป็นเทคนิคที่สามารถเตรียมแคปซูลได้ในระดับไมโครและมีการใช้สารละลายที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้น จึงมีแนวคิดที่จะเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่กักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ไว้ภายในและมีอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดตติดหรือฝังอยู่ที่ผิว โดยจะเลือกใช้มอนอเมอร์ที่มีความชอบน้ำบางส่วน เช่น เมทิลเมทาคริเลตโคกับสารเชื่อมร่างแห เพื่อป้องกันไม่ให้อนุภาคนาโนแมกนีไทต์หลุดออกมาจากหยดมอนอเมอร์ในระหว่างการสังเคราะห์ อย่างไรก็ตาม การสังเคราะห์แคปซูลของพอลิเมอร์ชนิดชอบน้ำ (Hydrophilic polymer) ในระบบกระจายในน้ำที่มีขนาดระดับไมโครเมตรด้วยกลไกอนุโมลอิสระแบบดั้งเดิม (Conventional free radical polymerization) มีข้อด้อย คือ มีอนุภาคใหม่หรืออนุภาคพอลิเมอร์อิสระ (Free polymer particle) (ประมาณ 30-40%) ในวัฏภาคต่อเนื่อง (Continuous phase) จำนวนมากระหว่างการสังเคราะห์แข่งขัน

กับการเกิดแคปซูล [33, 34, 36-39, 41] ซึ่งจะทำให้เปลือกแคปซูลบางกว่าปกติ ไม่คงทนและแข็งแรง หรือเกิดการจับกันเป็นก้อน รวมทั้งได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการน้อย ในงานวิจัยก่อนหน้านี้ประสบความสำเร็จในการพัฒนาการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์หรือแคปซูลที่ใช้พอลิเมอร์ชนิดชอบน้ำ (พอลิเมทิลเมทาคริเลต) ที่ไม่เกิดอนุภาคใหม่ในชั้นน้ำ ด้วยการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยใช้กลไกไอโอดีนทรานสเฟอพอลิเมโรเซชัน (Iodine transfer polymerization) [31, 35] ซึ่งไอโอดีนเรดิคอลหรืออนุพันธ์ของไอโอดีนเรดิคอลในหยดมอนอเมอร์/แคปซูลจะเข้าจับโอลิโกเมอร์เรดิคอลไว้เพื่อป้องกันการเคลื่อนที่ออกมาเกิดพอลิเมโรเซชันในชั้นน้ำ กลไกการจับเรดิคอลของไอโอดีนแสดงดังภาพที่ 1.5 ดังนั้น หากใช้กลไกดังกล่าว น่าจะทำให้สามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์แคปซูลที่กักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ไว้ภายในและมีอนุภาคนาโนบิสฟัทานาเดตติตหรือฝิ่งที่ผิวได้อย่างมีประสิทธิภาพ



ภาพที่ 1.5 กลไกการจับเรดิคอลของไอโอดีน ในหยดมอนอเมอร์/อนุภาคพอลิเมอร์ ในกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยด้วยกลไกไอโอดีนทรานสเฟอพอลิเมโรเซชันเปรียบเทียบกับกลไกแบบดั้งเดิม [35]

ดังนั้น ในงานนี้จึงมุ่งเป้าไปที่การพัฒนาพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่กักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ไว้ภายในและมีอนุภาคนาโนบิสฟัทานาเดตติตหรือฝิ่งที่ผิวที่มีสมบัติของการดูดกลืนแสงช่วงตามองเห็น โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย ที่ใช้กลไกไอโอดีนทรานสเฟอพอลิเมโรเซชัน โดยใช้พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไดไวโนลเบนซีน) เป็นเปลือก ใช้บล็อกโคพอลิเมอร์; พอลิ(เมทาทาคริลิกแอซิด-บล็อกร-เมทิลเมทาคริเลต-โค-ไตรเมทอกซีซิลิล โพรพิล เมทาคริเลต) เพื่อช่วยให้เกิดรูพรุนและปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาค

นาโนบิสมัทวานาเดต ใช้อนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตเพื่อให้เกิดประสิทธิภาพสูงสุดในการกำจัดสารอินทรีย์ (ใช้เมทิลลีนบลูเป็นสารต้นแบบ) ในน้ำเสีย และใช้อนุภาคนาโนแมกนีไทต์ ในการแยกพอลิเมอร์แคปซูลหลังการบำบัดเพื่อนำพอลิเมอร์แคปซูลกลับมาใช้ใหม่ได้

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

1.5.1 ได้วิธีการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่กักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ไว้ภายในและมีอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตติดหรือฝังที่ผิว

1.5.2 ได้นวัตกรรมวัสดุโฟโตแคตตาไลติกที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับการบำบัดสีย้อมในน้ำเสียจากอุตสาหกรรมโดยใช้สมบัติโฟโตแคตตาไลติกที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้



บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ผ่านกลไกอนุมูลอิสระแบบคอนโทรล/ลิฟวิ่ง

กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ผ่านกลไกอนุมูลอิสระแบบคอนโทรล/ลิฟวิ่ง (Controlled/living radical polymerization; CLRP) หรือ รีเวอร์ซิเบิล-ดีแอคทีเวชัน แรดิคอล พอลิเมไรเซชัน (reversible-deactivation radical polymerization; RDRP) เป็นการสังเคราะห์ที่สามารถเตรียมพอลิเมอร์ให้มีโครงสร้างแน่นอนและซับซ้อนได้ [35, 50, 51] โดยควบคุมค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลได้ดี เช่น การเตรียมบล็อกโคพอลิเมอร์ และการกราฟพอลิเมอร์ที่ถูกนำไปปรับใช้เข้ากับการงานในด้านต่าง ๆ ได้ CLRP มีกลไก แสดงดังสมการที่ 2.1 ซึ่งอธิบายได้ดังนี้ ในระบบการสังเคราะห์จะมีอนุมูลอิสระที่ไวต่อการเข้าทำปฏิกิริยาเพื่อต่อสายโซ่พอลิเมอร์ ซึ่งจะเรียกว่า Active stage ($P^\bullet$) และหากถูกทำให้อยู่ในสถานะที่ไม่ไวต่อการเข้าทำปฏิกิริยา จะเรียกว่า Dormant stage ($P-X$) โดยทั้งสองสภาวะดังกล่าวจะเกิดสลับกันไปมาเป็นวัฏจักรภายใต้สภาวะสมดุลที่มีค่า K_{act} และ K_{deact} คงที่สำหรับการไปและกลับของสายโซ่พอลิเมอร์ซึ่งการพอลิเมไรเซชันจะเกิดไปเรื่อย ๆ จนกว่าภายในระบบมอนอเมอร์ที่อยู่จะถูกใช้จนหมด



ในการสังเคราะห์ผ่านกลไก CLRP ประกอบไปด้วยสองส่วนที่สำคัญ คือ การควบคุม (control) ซึ่งหมายถึง น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (Number average molecular weight; M_n) ของพอลิเมอร์ที่เพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงเมื่อเปรียบกับเปอร์เซ็นต์ของการเปลี่ยนจากมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ (Percent conversion) โดยที่ค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของแต่ละสายโซ่พอลิเมอร์ (M_w/M_n) จะลดลง และ การมีชีวิต (Livingness) ซึ่งหมายถึง ความสามารถในการต่อสายโซ่พอลิเมอร์ได้อีก หากในระบบยังคงประกอบด้วยมอนอเมอร์จำนวนมากแสดงให้เห็นว่าสายโซ่พอลิเมอร์มีการตายเกิดขึ้นในระบบค่อนข้างน้อย

จึงทำให้การสังเคราะห์ผ่านกลไก CLRP ดีกว่าการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม โดยการสังเคราะห์ผ่านกลไก CLRP สามารถแบ่งออกได้เป็นสองแบบ คือ

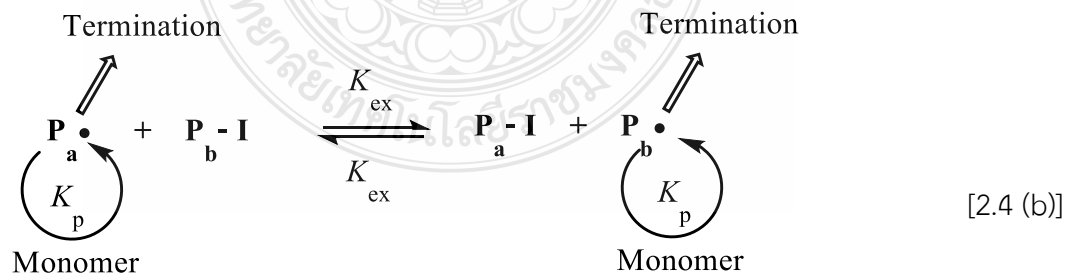
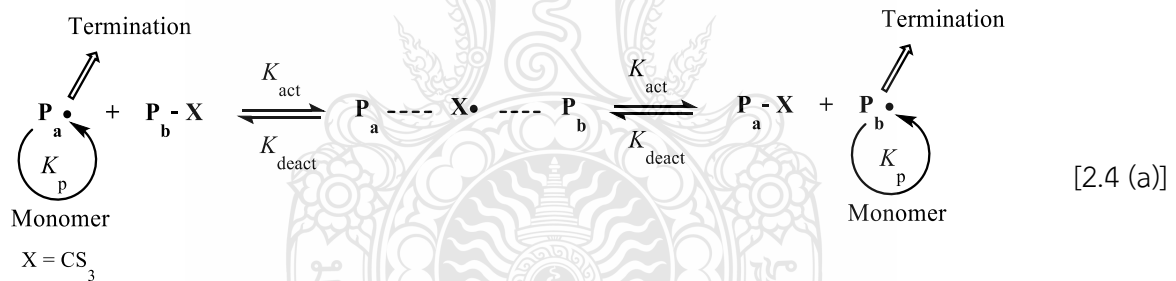
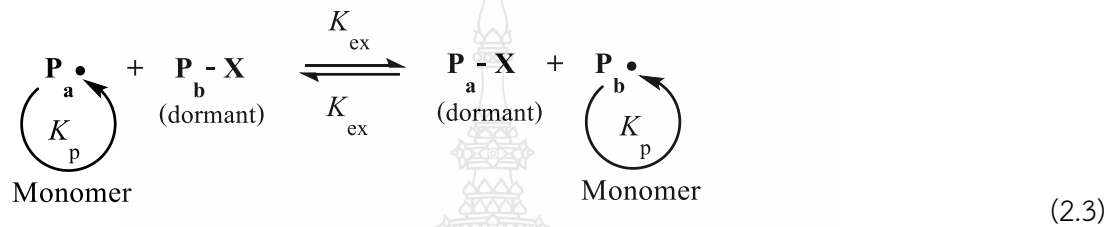
1) Persistent radical effect (PRE) แบ่งได้เป็นสองกลไกย่อย คือ กลไกการแตกตัว (Dissociation) และการรวมตัว (Combination) เช่น กลไกการเกิดปฏิกิริยาไนโตรออกไซด์มีเดียติฟวิ่งแรดิคัลพอลิเมอไรเซชัน (Nitroxide-mediated living radical polymerization; NMP) แสดงดังสมการที่ 2.2 (a) และการโยกย้ายสายโซ่ของอะตอม เช่น กลไกการเกิดปฏิกิริยาอะตอมทรานเฟอร์แรดิคัลพอลิเมอไรเซชัน (Atom transfer radical polymerization; ATRP) แสดงดังสมการที่ 2.2 (b)

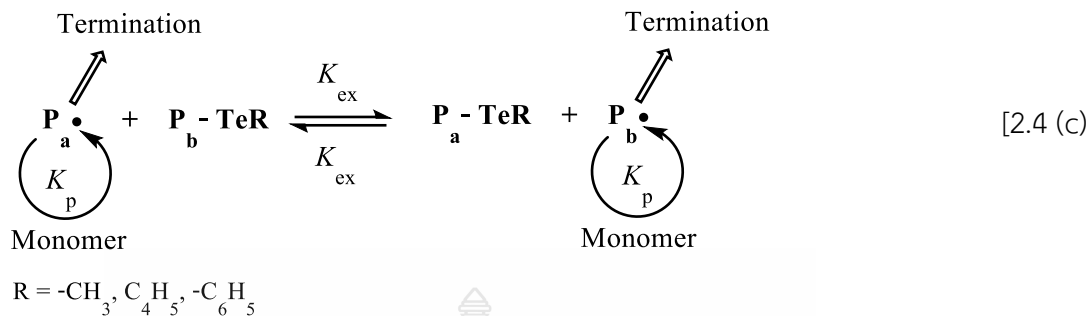


จากกลไกดังกล่าวช่วงต้นของปฏิกิริยา P-X จะถูกกระตุ้นด้วยความร้อนหรือตัวเร่งจนเกิดเป็น P• ที่พร้อมต่อสายโซ่พอลิเมอร์ ส่วน X• ในสมการที่ 2.2 (a) และ XY• ในสมการที่ 2.2 (b) เกิดเพียงการรวมตัวกับ P• จนเกิดเป็น P-X เท่านั้น เนื่องจากมีความเสถียร ในขณะที่ P• จะเข้าทำปฏิกิริยาได้ทั้ง X• เกิดเป็น P-X กล่าวคือการเข้าต่อสายโซ่กับตัวเองที่มีอนุมูลอิสระและต่อสายโซ่กับมอนอเมอร์ ฉะนั้น เมื่อเวลาผ่านไปส่งผลให้จำนวน P• จะลดลงมากกว่ากว่า X• เป็นอย่างมาก ทำให้ P• ที่เกิดขึ้นใหม่นั้นมีโอกาสน้อยที่จะเกิดการสิ้นสุดลง ซึ่ง P• ยังคงมีชีวิตที่พร้อมเข้าต่อสายโซ่ได้เรื่อย ๆ จึงควบคุมการสังเคราะห์ได้ดี พอลิเมอร์จึงมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบ ในกรณีดังกล่าวนี้จะต้องทำการเตรียม P-X ขึ้นมาก่อนที่จะนำไปสังเคราะห์ในขั้นตอนต่อไป [50, 52]

2) Degenerative transfer (DT) เป็นกลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์อีกกลไกที่อาศัยหลักการแลกเปลี่ยนของ P_a• หรือ P_b• กับ P_b-X หรือ P_a-X ตามลำดับ ซึ่งกลไกดังกล่าวนี้จะอาศัยตัวเริ่มปฏิกิริยาเพื่อช่วยให้เกิดเป็นอนุมูลอิสระ แสดงดังสมการที่ 2.3 โดยจะเกิดการโยกย้ายสายโซ่ไปมาทั้งสองข้างของสมการอธิบายได้ดังนี้ ในขณะที่ P_b จะเข้าจับ X มอนอเมอร์เพื่อต่อสายโซ่ด้วย P_a• และในทางตรงกันข้ามกัน ถ้า P_a

ต่อกับ X จะได้ P_a-X มอนอเมอร์ที่ต่อสายโซ่กับ $P_b\cdot$ แทน โดยสาร X อาจจะเป็นอะตอมหรือสารประกอบที่โยกย้ายสายโซ่ได้ง่าย และจับกับ $P_a\cdot$ และ $P_b\cdot$ เกิดเป็นสารตัวกลางในระยะสั้น จากนั้นจะเกิดการสลายตัวกลับมาเป็น P_a-X กับ $P_b\cdot$ หรือ P_b-X กับ $P_a\cdot$ กลไกจะดำเนินไปจนกว่ามอนอเมอร์จะหมดทั้งระบบ โดยมีกลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบ DT เช่น รีเวสซีเบิลแอตติชัน-แทรนสเฟอร์เทรน เซนทรานสเฟอร์ ไอโอดีนทรานสเฟอร์ พอลิเมอร์ไรเซชัน และออกาโนเทลูเรียม-มิเดียต พอลิเมอร์ไรเซชัน แสดงดังสมการที่ 2.4 (a) (b) และ (c) ตามลำดับ

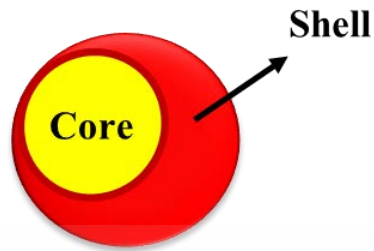




2.2 เทคนิคไมโครเอนแคปซูเลชัน

เทคนิคไมโครเอนแคปซูเลชัน [53] (Microencapsulation) ถือเป็นเทคนิคที่นิยมนำมาประยุกต์ใช้ในวงกว้างสำหรับวงการอุตสาหกรรมต่าง ๆ เช่น ด้านสิ่งทอ ด้านอาหาร รวมถึงด้านการเกษตรกรรมและทางการแพทย์ เป็นต้น จึงทำให้เทคนิคดังกล่าวถือเป็นเทคโนโลยีที่ถูกนำมาพัฒนากันอย่างต่อเนื่อง เนื่องจากเทคนิคดังกล่าวเป็นเทคนิคที่มีโครงสร้างส่วนประกอบที่สำคัญ 2 ส่วน คือ สารแกนกลาง (Core) ซึ่งหมายถึง สารที่ถูกห่อหุ้มอยู่ภายใน เช่น อนุภาคของแข็ง ของเหลว และก๊าซ และอีกส่วน คือ เปลือก (Shell) ซึ่งหมายถึง สารที่ใช้ห่อหุ้ม เช่น สารธรรมชาติในกลุ่มของไฮโดรคอลลอยด์ มอลโทเดกซ์ทริน (Maltodextrin) ซึ่งเป็นสารประกอบพอลิเมอร์ของน้ำตาลกลูโคส และโซเดียมอัลจิเนต (Sodium alginate) ซึ่งสกัดออกมาจากสาหร่ายทะเลสีน้ำตาล เป็นต้น จากเทคนิคดังกล่าวสามารถเตรียมให้ได้เป็นไมโครแคปซูลที่มีขนาดตั้งแต่ 1 ถึง 1,000 ไมโครเมตร ข้อดีของเทคนิคไมโครเอนแคปซูเลชันมีหลายประการ ดังเช่น

- 1) ช่วยป้องกันสารบางชนิดที่ไวต่อสิ่งแวดล้อมซึ่งอาจมีผลกระทบต่อคุณสมบัติที่เปลี่ยนแปลงไป เช่น อุณหภูมิ แสงแดด ออกซิเจน และน้ำ เป็นต้น
- 2) ช่วยป้องกันการสลายตัวสำหรับสารบางชนิดที่มีคุณสมบัติระเหยได้ง่าย
- 3) สามารถควบคุมการทำงานในการปลดปล่อยสารได้อย่างเหมาะสม และช่วยประหยัดปริมาณการใช้สาร
- 4) ง่ายต่อการนำไปปรับหรือประยุกต์ใช้ในด้านต่าง ๆ รวมไปถึงช่วยยืดระยะเวลาในการเก็บรักษาและเพิ่มประสิทธิภาพ ความสะดวกในการขนส่งและออกฤทธิ์ของสารสำคัญ

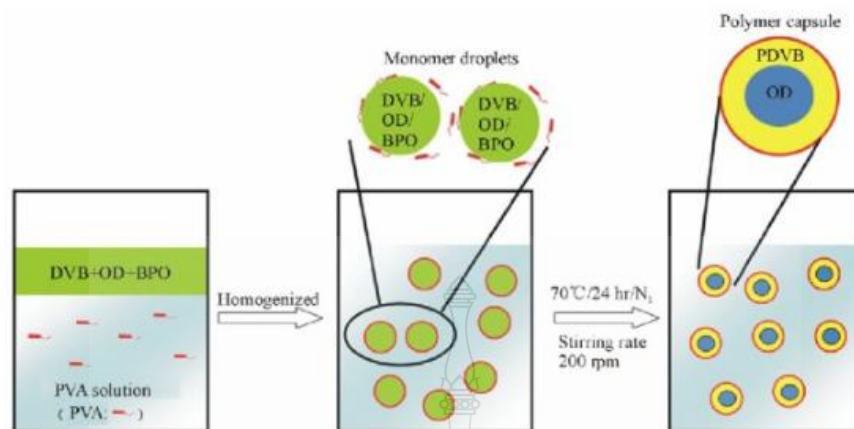


ภาพที่ 2.1 โครงสร้างส่วนประกอบของไมโครแคปซูล (Microcapsule)

2.3 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอย

กระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยเป็นเทคนิคที่นิยมอย่างมากในแวดวงอุตสาหกรรม เพราะสามารถนำอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากเทคนิคดังกล่าวไปใช้ได้โดยตรง เนื่องจากเป็นมีวิภูภาคต่อเนื่องเป็นน้ำ ซึ่งเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอย มีกลไกการเกิดอนุภาคในหยดมอนอเมอร์ (Droplet nucleation) โดยเริ่มสังเคราะห์จากการเตรียมหยดมอนอเมอร์ซึ่งมีการละลายอยู่ของตัวริเริ่มปฏิกิริยาดำรงปั่นเหวี่ยงที่สูง ซึ่งมีวิธีเตรียมหลายวิธี เช่น การโฮโมจีไนเซอร์ (Homogenizer) หรือการใช้เครื่องสั่นคลื่นเสียงที่มีความถี่สูง (Ultrasonicator) เป็นต้น จะทำให้ได้หยดมอนอเมอร์ซึ่งกระจายตัวอยู่ในน้ำที่มีสารลดแรงตึงผิว โดยใช้สารโมเลกุลเล็ก หรือใช้พอลิเมอร์เป็นสารลดแรงตึงผิว

เมื่อตัวริเริ่มปฏิกิริยาแตกตัวเป็นแรดิคอลลอาจเกิดจากการให้ความร้อนหรือใช้แสง หรือปฏิกิริยารีดอกซ์จะเกิดการพอลิเมอไรเซชันภายในหยดมอนอเมอร์ ซึ่งทำให้เกิดเป็นอนุภาคพอลิเมอร์ระดับไมโครเมตร โดยทั่วไปจะเรียกกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย [54] ดังแสดงในภาพที่ 2.2



ภาพที่ 2.2 การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลด้วยการสังเคราะห์แบบแขวนลอย [54]

2.4 วัสดุรูพรุน (Porous Materials)

วัสดุรูพรุน หรือเรียกว่า ตัวคัดแยกโมเลกุล (Molecular sieve) วัสดุรูพรุนถูกนำมาปรับใช้ประโยชน์หลากหลายด้าน เช่น ใช้เป็นตัวคัดแยกขนาดโมเลกุล คัดตะลิสต์ สารตัวดูดซับ เซ็นเซอร์ หรือถูกนำไปใช้ในเครื่องมืออิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ โดยทั่วไปแล้วขนาดความพรุนของวัสดุรูพรุนมีค่าอยู่ระหว่าง 0.2 ถึง 0.95 ซึ่งทำการพิจารณาระหว่างปริมาตรที่ว่างภายในของรูพรุนและปริมาตรของวัสดุ และสามารถแบ่งรูพรุนได้เป็น 2 แบบ คือ รูพรุนแบบแรกจะเป็นรูพรุนแบบปิด ซึ่งหมายถึงรูพรุนที่จะปิดและแยกออกจากภายนอก และรูพรุนแบบที่สองจะเป็นรูพรุนเปิด ซึ่งหมายถึงรูพรุนที่มีการเชื่อมต่อกับพื้นผิวของวัสดุ ดังนั้นหากต้องการนำวัสดุรูพรุนไปใช้งานในด้านต่าง ๆ เช่น เป็นตัวดูดซับ เป็นตัวคัดตะลิสต์ และเซ็นเซอร์นั้น จะเลือกใช้วัสดุรูพรุนที่มีรูพรุนแบบเปิดได้แบบเดียวเท่านั้น ส่วนวัสดุรูพรุนแบบปิดเหมาะแก่การนำไปใช้งานในด้านฉนวนกันความร้อน วัสดุเก็บเสียง หรือใช้เป็นวัสดุสำหรับโครงสร้างที่ต้องการน้ำหนักเบา เป็นต้น วัสดุรูพรุนมีลักษณะโครงสร้างและสัณฐานหลายรูปแบบ เช่น ทรงกระบอก ทรงกลม แบบแผ่น และทรงซับซ้อน ซึ่งคุณสมบัติด้านความพรุน ขนาดของรูพรุน โครงข่ายที่อยู่ภายในของรูพรุน การมีชนิดรูพรุนแบบปิดและแบบเปิด ต่างเป็นผลให้มีการเลือกนำวัสดุเพื่อมาปรับใช้ให้เกิดประโยชน์ต่อการใช้งานด้านต่าง ๆ ในส่วนของความแข็งแรงของวัสดุรูพรุนนั้นต้องขึ้นอยู่กับโครงสร้างพันธะทางเคมี

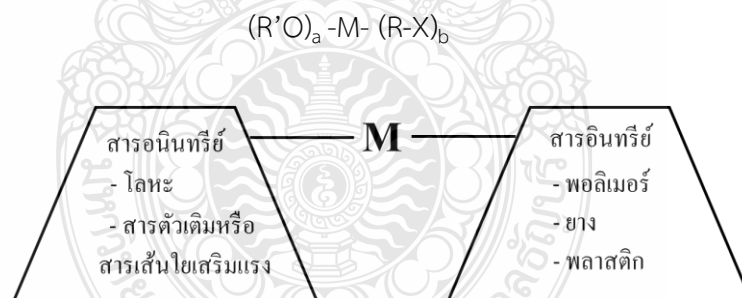
ตามนิยามของสหภาพเคมีบริสุทธิ์และเคมีประยุกต์ระหว่างประเทศ (International Union of Pure and Applied Chemistry) หรือมีชื่อย่อเรียกว่า IUPAC สามารถจัดวัสดุรูพรุนออกเป็น 3 ประเภทตามขนาดของรูพรุน [55] คือ

- 1) ไมโครพอร์ส (Microporous) เป็นรูพรุนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 2 นาโนเมตร
- 2) เมโซพอร์ส (Mesoporous) เป็นรูพรุนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางระหว่าง 2 ถึง 50 นาโนเมตร
- 3) แมโครพอร์ส (Macro-porous) เป็นรูพรุนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมากกว่า 50 นาโนเมตรขึ้นไป

ไป

2.5 สารคู่ควบไซเลน (Silane coupling agent)

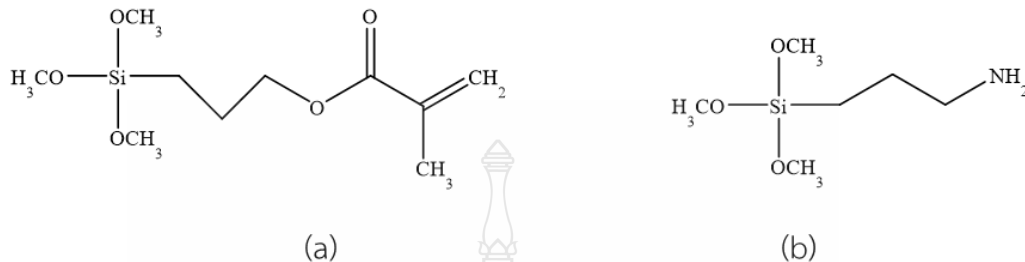
สารคู่ควบไซเลน [55] หรือสารประสานเป็นสารสังเคราะห์ที่ประกอบด้วยสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์รวมอยู่ด้วยกัน ทำให้สารคู่ควบไซเลนมีคุณสมบัติเป็นสารที่ช่วยให้เกิดการเกาะหรือยึดติดระหว่างวัสดุต่างชนิดกัน เช่น ช่วยให้สารตัวเติมกระจายตัวได้ดีในวัสดุตัวกลาง โดยสามารถใช้ได้กับสารตัวเติมทั้งชนิดมีขั้วและไม่มีขั้ว การมีสารคู่ควบไซเลน จะช่วยวัสดุต่างชนิดกันเข้ากันได้มากขึ้น โดยสารคู่ควบไซเลนมีสูตรโครงสร้างทั่วไป ดังนี้



ภาพที่ 2.3 แบบจำลองการเกาะหรือยึดติดระหว่างสารคู่ควบไซเลน สารตัวเติมและวัสดุ

โดยที่ $R'O$ คือ กลุ่มของสารที่สามารถเข้าทำปฏิกิริยากับพื้นผิวของสารอินทรีย์ได้ เช่น เมทอกซี (Methoxy; $-O-CH_3$) อีทอกซี (Ethoxy; $-O-CH_2CH_3$) ส่วน M คือ Si , Ti และ Zr โดยกลุ่ม R คือ หมู่อินทรีย์ที่มีโครงสร้างคาร์บอนเป็นองค์ประกอบซึ่งจะสามารถเชื่อมอยู่ระหว่าง X และ M โดยที่ X จะเป็นส่วนของหมู่ไวนิล ($-CH=CH_2$) หรือหมู่เอมีโน ($-RNH_2$) สามารถเข้าทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ ซึ่งสารคู่ควบไซเลนที่นิยมใช้มีหลายชนิดเช่น อะคริเลตไซเลน (Acrylate silane) อะมิโนไซเลน (Amino silane) โดยอะคริเลตไซ

เลนที่นิยมใช้มากที่สุด ได้แก่ ไตรเมทาคริลอกซีโพรพิลไตรเมทอกซีไซเลน (3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane) หรือ เอ็มพีเอส (MPS)



ภาพที่ 2.4 โครงสร้างทางเคมีของสารคู่ควบไซเลนชนิดอะครีเลตไซเลน (a) และอะมิโนไซเลน (b)

2.6 วัสดุสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor)

วัสดุสารกึ่งตัวนำเป็นวัสดุที่กำลังได้รับความสนใจจากช่วงระยะเวลาที่ผ่านมา เนื่องจากคุณสมบัติที่โดดเด่นทั้งคุณสมบัติด้านแสง ด้านไฟฟ้า ความเป็นแม่เหล็ก คุณสมบัติเชิงกล และตัวเร่งปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติก โดยการนำพลังงานแสงอาทิตย์มาใช้ร่วมกับกลไกสำหรับเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติก ซึ่งวัสดุสารกึ่งตัวนำที่จะประยุกต์ใช้กับพลังงานแสงอาทิตย์ต้องมีคุณสมบัติดังต่อไปนี้ [56]

- มีแถบพลังงานแสงที่เหมาะสม และเพียงพอสำหรับการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล
- คุณสมบัติของอิเล็กตรอน ต้องเกิดการแยกประจุอย่างมีประสิทธิภาพ
- มีคุณสมบัติเป็นตัวรีดิวซ์และตัวออกซิไดซ์สูงบนผิวหน้าสารกึ่งตัวนำ
- มีความเสถียรภาพทางแสงที่ดีเมื่ออยู่ในสารละลาย

วัสดุสารกึ่งตัวนำที่นิยมใช้มีหลายกลุ่ม ซึ่งมักจะมีลักษณะและสมบัติเฉพาะที่ต่างกันไป เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide; TiO_2) มีค่าแถบช่องว่างพลังงานค่อนข้างสูง (3.2 อิเล็กตรอนโวลต์) จะเกิดปฏิกิริยาในช่วงแสงอัลตราไวโอเล็ต ทั้งสเทนออกไซด์ (Tungsten oxide; WO_3) มีคุณสมบัติสามารถละลายน้ำได้ จึงไม่เหมาะสมต่อการนำมาใช้สำหรับการบำบัดน้ำเสีย ในขณะที่บิสมัทนาเดตมีค่าแถบช่องว่างพลังงาน เท่ากับ 2.4 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งไวต่อการกระตุ้นด้วยแสงช่วงวิสิเบิลจึงเหมาะสมกับการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงธรรมชาติ เนื่องจากในแสงธรรมชาติมีปริมาณแสงช่วงวิสิเบิลมากกว่าแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ต

2.7 บิสมัทวานาเดต

บิสมัทวานาเดต เป็นสารกึ่งตัวนำที่ได้รับความนิยมอย่างมากเพราะมีคุณสมบัติเฉพาะตัวซึ่งเป็นเอกลักษณ์ คือ สามารถเข้าทำปฏิกิริยากับออกซิเจนด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้าที่เหนี่ยวนำด้วยแสงสำหรับการแยกโมเลกุลน้ำ (Photoelectrochemical water splitting) ใช้ย่อยสลายสารมลพิษที่เป็นอันตรายด้วยกลไกแสงโฟโตแคตาไลติก มีโอออนการนำไฟฟ้า ไม่มีความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม [57]

บิสมัทวานาเดต เป็นสารประกอบอนินทรีย์ชนิดหนึ่ง มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 323.92 กรัม/โมล มีความหนาแน่น 6.95 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร มีจุดเดือดอยู่ที่ 1997 องศาเซลเซียส และจุดหลอมเหลวอยู่ที่ 934 องศาเซลเซียส โดยลักษณะของบิสมัทวานาเดต มีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลือง เม็ดผงละเอียด แสดงดัชนีหักเหที่ 2.5 สามารถละลายน้ำได้น้อยมากหรือไม่ละลายน้ำแต่ถูกทำให้ละลายได้ในกรดแก่ บิสมัทวานาเดตในธรรมชาติจะพบอยู่ในรูปของแร่ที่หายาก คือ แร่ Pucherite แร่ Clinobisvanite และ แร่ Dreyerite โดยบิสมัทวานาเดตเป็นโลหะผสมออกไซด์ (Mixed-metal oxide) ที่มีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำโฟโตแคตาไลติกซึ่งดูดกลืนแสงช่วงตามองเห็น มีค่าแถบช่องว่างพลังงานอยู่ที่ 2.4 อิเล็กตรอนโวลต์ [56, 58] บิสมัทวานาเดตจะมีผลึกอยู่ 3 เฟสคือ โมโนคลินิก (Monoclinic) แบบชีไลท์ (Sheelite) โมโนคลินิก แบบเฟอร์กูโซน (Fergusonite) และเตตระโกนอล (Tetragonal) แบบเซอร์คอน (Zircon) โดยโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิกสามารถเตรียมได้โดยการใช้อุณหภูมิสูง ส่วนโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอลได้จากการเตรียมโดยการใช้อุณหภูมิต่ำ [59]



ภาพที่ 2.5 ลักษณะของบิสมัทวานาเดต (Bismuth vanadate; BiVO_4)

2.7.1 การเตรียมอนุภาคบิสมัทวานาเดต

2.7.1.1 การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) [60, 61] เป็นการเตรียมบิสมัทวานาเดต ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมจากสารละลายในน้ำของบิสมัทไนเตรต $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3]$ และแอมโมเนียมเมทาวานาเดต (NH_4VO_3) ในสารละลายแอมโมเนีย โดยมีการให้พลังงานความร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ ที่เป็นผลทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสของสัณฐานแปลงเป็นผลึกบิสมัทวานาเดตที่มีโครงสร้างผลึกระหว่างโมโนคลินิก (Monoclinic) และเตตระโกดอล (Tetragonal) โดยการให้ความร้อนที่มีค่าพลังงานอุณหภูมิประมาณ 250 องศาเซลเซียส ก่อให้เกิดการตกผลึกของบิสมัทวานาเดต ในขณะที่การให้พลังงานความร้อนน้อยกว่า 400 องศาเซลเซียส ผลึกระดับนาโนเมตรของบิสมัทวานาเดตจะถูกสร้างขึ้น

2.7.1.2 ไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) [62] เป็นการเตรียมบิสมัทวานาเดตโดยการเกิดปฏิกิริยาระหว่างของเหลว โดยเตรียมสารละลายบิสมัทไนเตรตในกรดไนตริก และเตรียมสารละลายแอมโมเนียมเมทาวานาเดตในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งมีการใช้โซเดียม (Sodium) โดเดซิล (Dodecyl) เบนซีน (Benzene) และซัลโฟเนต (Sulfonate) เป็นสารลดแรงตึงผิว ทำการผสมทั้งสองส่วนเข้าด้วยกันและปรับสภาวะของสารละลายจนได้ค่าพีเอชเท่ากับ 7 ด้วยการใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ภายใต้อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลาหนึ่งชั่วโมงครึ่งจะทำให้ได้อนุภาคบิสมัทวานาเดตที่มีขนาดระดับนาโนเมตรที่มีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก

2.7.1.3 โซล-เจล (Sol-gel) [63] เป็นวิธีในการเตรียมบิสมัทวานาเดต เริ่มต้นด้วยการนำบิสมัทไนเตรตและแอมโมเนียมวานาเดตมาใช้เป็นสารตั้งต้นที่อัตราส่วนโมลเป็น 1 ต่อ 1 โดยมีการนำเอทานอลมาใช้เป็นสารตัวกลางที่ให้อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้เจลสีเหลืองจากนั้นนำไปทำการเผาที่อุณหภูมิช่วง 400 ถึง 600 องศาเซลเซียส อีก 2 ชั่วโมง ก็จะสามารถผลิตอนุภาคบิสมัทวานาเดตได้

2.8 กระบวนการบำบัดน้ำเสีย

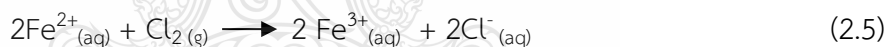
การบำบัดน้ำเสีย หมายถึง การจัดการหรือทำลายสิ่งที่เป็นพิษอยู่ในน้ำเสียให้หมดสิ้นไป หรือหลงเหลืออยู่ให้น้อยที่สุดตามมาตรฐานที่ถูกกำหนดเอาไว้ซึ่งจะไม่ใช่เหตุให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม น้ำเสียจากแหล่งต่างกันจะมีคุณสมบัติไม่เหมือนกัน ดังนั้น กระบวนการบำบัดน้ำเสียจึงมีหลากหลายวิธี [16] ดังต่อไปนี้

2.8.1 กระบวนการทางเคมี (Chemical process) [17]

คือ การบำบัดน้ำเสียเพื่อแยกสารต่าง ๆ หรือสิ่งปนเปื้อนที่ปะปนอยู่ในน้ำเสีย เช่น โลหะหนัก สารพิษ ค่ากรด-ด่าง ซึ่งจะทำให้การเติมสารเคมีต่าง ๆ เข้าไปทำปฏิกิริยา และสามารถแยกสารได้ แต่มีข้อเสีย คือ จากการเติมสารเคมีเข้าไปส่งผลกระทบและผลเสียให้แก่สิ่งแวดล้อมอีกทั้งสิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายกับสารเคมี ดังนั้น กระบวนการทางเคมีจะนำมาใช้ก็ต่อเมื่อน้ำเสียบำบัดด้วยกระบวนการทางกายภาพหรือชีวภาพไม่ได้ ซึ่งมีเทคนิคมากมาย เช่น

การตกตะกอน (Precipitation) คือ เติมสารเคมีเข้าไปทำปฏิกิริยาส่งผลให้เกิดการจับรวมกันเกิดเป็นกลุ่มก้อน และเมื่อกลุ่มก้อนตะกอนรวมตัวใหญ่ขึ้น ส่งผลให้กลุ่มตะกอนตกลงมา การแยกด้วยวิธีดังกล่าวจะสิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายแต่ได้ประสิทธิภาพที่สูงตามมา ซึ่งส่วนใหญ่คุณสมบัติของสารเคมีที่ช่วยในการตกตะกอนจะละลายน้ำ เช่น เกลือของสารประกอบต่าง ๆ

การเกิดออกซิเดชันทางเคมี (Chemical oxidation) คือ การยอมให้หรือสูญเสียอิเล็กตรอนของอะตอมต่อสารเคมีที่ถูกใส่เข้าไปในน้ำเสีย สารเคมีเหล่านี้จะทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์ (Oxidizing agent) เทคนิคนี้นิยมนำมาใช้ในการเปลี่ยนหรือทำลายโครงสร้างโมเลกุลของโลหะพิษ เช่น การเปลี่ยน Fe^{2+} ด้วยคลอรีน ให้กลายเป็นสาร Fe^{3+} ที่เป็นพิษน้อยกว่า ดังแสดงในสมการที่ 2.5



การเกิดรีดักชันทางเคมี (Chemical reduction) คือ กลไกการเกิดปฏิกิริยาโดยอาศัยการรับอิเล็กตรอน ซึ่งเป็นการเปลี่ยนสภาพในรูปของสารพิษที่อันตรายมากให้มีความเป็นพิษที่อันตรายน้อยลง โดยอะตอมหรือไอออนของสารพิษจะเป็นตัวรับอิเล็กตรอนจากสารเคมีที่ใส่เข้าไป ซึ่งเป็นตัวรีดิวซ์ (Reducing agent) เช่น การเปลี่ยน Cr^{6+} ซึ่งมีความเป็นพิษมากไปเป็น Cr^{3+} ซึ่งมีความเป็นพิษน้อยลงด้วยเฟอร์รัสซัลเฟต (FeSO_4) ในสภาพที่เป็นกรด ดังแสดงในสมการที่ 2.6



การสะเทิน (Neutralization) คือ การปรับสภาพค่าพีเอชของน้ำเสียให้มีสภาพเป็นกลาง ($\text{pH} = 7$) โดยการเติมสารที่มีฤทธิ์เป็นด่างเข้าไป เพื่อปรับค่าน้ำเสียที่มีฤทธิ์เป็นกรด เช่น แคลเซียมคาร์บอเนตหรือโซเดียมไฮดรอกไซด์ และเติมสารที่ออกฤทธิ์เป็นกรด เพื่อปรับน้ำเสียมีฤทธิ์เป็นด่าง เช่น กรดซัลฟิวริก กรดเกลือ หรือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นต้น

2.8.2 กระบวนการทางชีวภาพ (Biological Process) [18]

กระบวนการทางชีวภาพ คือ การใช้จุลินทรีย์มาทำการย่อยสลายเพื่อเปลี่ยนสารอินทรีย์ให้เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแอมโมเนียเป็นการบำบัดน้ำเสียที่ดีที่สุดในแง่ของการลดปริมาณสารอินทรีย์ในแหล่งน้ำ แต่จำเป็นต้องเลือกสภาวะแวดล้อมที่เหมาะสมต่อการทำงานของจุลินทรีย์ ซึ่งมีผลต่อความสัมพันธ์กับปริมาณของจุลินทรีย์และเวลาในการย่อยสลาย ซึ่งแบคทีเรียที่ถูกนำมาใช้แบ่งออกได้ 2 ชนิด คือ แบคทีเรียชนิดที่ต้องใช้ออกซิเจน (Aerobic bacteria) และ แบคทีเรียชนิดที่ไม่ใช้ออกซิเจน (Anaerobic bacteria)

2.8.3 กระบวนการทางกายภาพ (Physical process) [19]

กระบวนการทางกายภาพ เป็นกระบวนการบำบัดน้ำเสียอย่างง่ายที่ใช้แยกของแข็งที่ไม่ละลายน้ำออก วิธีนี้สามารถแยกตะกอนออกมาได้ประมาณ 50-65 เปอร์เซ็นต์ ส่วนการแยกความสกปรกในรูปของสารอินทรีย์ (Biochemical oxygen demand; BOD) สามารถแยกได้ประมาณร้อยละ 20-30 เท่านั้น มีหลายวิธี เช่น วิธีการดักด้วยตะแกรง (Screening) ซึ่งใช้แยกเศษขยะต่าง ๆ ที่ปะปนมากับน้ำเสีย การตัดแบ่ง (Cutting) คือ การใช้เครื่องตัดให้เศษขยะมีขนาดเล็กลง การกวาด (Skimming) คือการทำลายน้ำมันและไขมัน การทำให้เกิดการลอย (Floating) มักใช้กับตะกอนที่มีค่าความถ่วงจำเพาะที่มีค่าน้อยกว่าน้ำ การตกตะกอน (Sedimentation) เป็นการแยกตะกอนออกจากน้ำเสียโดยยึดหรืออาศัยแรงโน้มถ่วง มักนำมาใช้กับค่าความถ่วงจำเพาะของตะกอนที่มากกว่าน้ำ

2.8.4 กระบวนการทางกายภาพ-เคมี (Physical-chemical process)

เป็นขั้นตอนสุดท้ายในการบำบัดน้ำเสียที่ได้ผ่านขั้นตอนในกระบวนการอื่นมาแล้ว ซึ่งอาศัยอุปกรณ์ช่วยมากกว่าวิธีการอื่นที่กล่าวมา เช่น การดูดซับด้วยถ่าน (Carbon adsorption) จำเป็นต้องใช้ผงถ่านหรือคาร์บอนมาใช้เพื่อดูดซับสารที่เจือปนอยู่ในน้ำเสีย และการแลกเปลี่ยนประจุ (Ion exchange) อาศัยการแลกเปลี่ยนระหว่างประจุในสารที่เจือปนในน้ำเสียกับประจุของสารตัวกลางที่ถูกบรรจุไว้ ซึ่งเป็นได้ทั้งประจุบวกและลบ

2.8.5 กระบวนการโฟโตแคตตาไลติก (Photocatalytic process)

กระบวนการโฟโตแคตตาไลติก ถือเป็นอีกทางเลือกใหม่วิธีหนึ่งที่กำลังเป็นที่นิยม โดยโฟโตแคตตาไลสต์ (Photocatalyst) เป็นคำที่ประกอบด้วย 2 ส่วนสำคัญ คือ “โฟโต (Photo)” ซึ่งหมายถึง การใช้พลังงานแสงช่วยให้เกิดการเร่งของปฏิกิริยา และ “แคตตาไลสต์ (Catalyst) หรือตัวเร่งปฏิกิริยา” หมายถึง วัสดุหรือสารประกอบซึ่งทั่วไปแล้วจะอยู่ในรูปของผงหรือฟิล์มช่วยเพิ่มอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา ทำให้สมดุลของปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้น ซึ่งหลังจากปฏิกิริยาดำเนินไปตัวเองไม่ได้เกิดการเปลี่ยนแปลง ส่วนใหญ่นิยม

ใช้โฟโตแคตาลิสต์ในการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous photocatalysis) ซึ่งหมายถึงตัวเร่งปฏิกิริยามีสถานะแตกต่างไปจากสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ สารตั้งต้นอาจเป็นแก๊สหรือของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยามักจะอยู่ในรูปของแข็ง ข้อดีของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์คือ คัดแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ได้ไม่ยุ่งยาก รวมทั้งยังค่นำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ [64]

หลักการและกลไกในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเพื่อนำไปย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ที่เป็นมลพิษชนิดต่าง ๆ ในน้ำ มีปัจจัยสำคัญ ได้แก่ ความยาวคลื่นแสง (Wavelength) ที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap energy) ของตัวเร่งปฏิกิริยา ออกซิเจน น้ำ และตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับพลังงานแสงในรูปแบบโฟตอนมากพอ เรียกว่า พลังงานกระตุ้น (คำนวณได้จากสมการที่ 2.7) จะกระตุ้นให้เกิดอิเล็กตรอนและโฮล โดยปกติค่าความยาวคลื่นแสงอัลตราไวโอเล็ต อยู่ในช่วง 100-380 นาโนเมตร และสำหรับความยาวคลื่นแสงช่วงตามองเห็น จะอยู่ในช่วง 380-750 นาโนเมตร ผลจากการกระตุ้นด้วยแสงทำให้อิเล็กตรอนที่แถบวาเลนซ์ถูกกระตุ้นขึ้นไปอยู่ในชั้นแถบการนำในขณะที่แถบวาเลนซ์จะเป็นระดับศักย์พลังงานที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยโฮลที่เหลืออยู่ ส่งผลทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอนและโฮล (Electron-hole pairs) (สมการที่ 2.8) อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปมาระหว่างแถบวาเลนซ์และแถบการนำได้ไวและง่าย โดยปกติระดับของพลังงานต่ำที่สุดของแถบการนำจะเป็นแถบของระดับศักย์พลังงานที่เป็นผลให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันเนื่องจากอิเล็กตรอนถูกกระตุ้น จะเกิดการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ผ่านทั้งปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน (Oxidation and reduction reactions) ดังภาพที่ 1.2

สำหรับปฏิกิริยาที่แถบวาเลนซ์ที่มีช่องว่างอยู่ อิเล็กตรอนจากสารละลายซึ่งเป็นตัวให้อิเล็กตรอน (Electron donor) จะเคลื่อนที่ไปยังช่องว่างในแถบวาเลนซ์จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) โดยที่ช่องว่างจะทำปฏิกิริยากับน้ำ (H_2O) และไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) กลายเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล ($OH^\bullet$) (สมการที่ 2.9-2.10) ซึ่งเป็นตัวออกซิแดนท์ (Oxidant) ที่แรงในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ ได้ อีกด้านหนึ่งปฏิกิริยาที่เกิดที่แถบการนำ คือ อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากแถบการนำไปยังตัวรับอิเล็กตรอน (Electron acceptor) ที่เกิดผ่านปฏิกิริยารีดักชัน ออกซิเจน (O_2) ที่ถูกดูดซับเอาไว้จะกลายเป็นตัวรับอิเล็กตรอน ซึ่งทำให้เกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล ($O_2^{\bullet-}$) (สมการที่ 2.11) และเมื่อ $O_2^{\bullet-}$ ผ่านการเข้าทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนไอออน (H^+) จะผลิตไฮโดรเปอร์ออกไซด์เรดิคัล ($HO_2^{\bullet}$) (สมการที่ 2.12) ถ้า $HO_2^{\bullet}$ รวมกัน ผลที่ได้คือ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) และออกซิเจน (สมการที่ 2.13) ซึ่ง H_2O_2 สามารถเข้ารับอิเล็กตรอนจากชั้นแถบการนำหรือจากซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล และผลิตไฮดรอกซิลเรดิคัลได้ (สมการที่ 2.14-2.16) ดังนั้น ไฮดรอกซิลเรดิคัลอาจเป็นผลจากการเกิดจากปฏิกิริยารีดักชัน ที่

ย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ในน้ำได้ และได้คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำเป็นผลิตภัณฑ์สุดท้ายออกมาเช่นกัน [21-24]

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (2.7)$$

เมื่อ E = พลังงานควอนตัม (Quantum energy) (จูล/วินาที)
 h = ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant) 6.625×10^{-34} จูล
 ν = ความถี่ (วินาที⁻¹)
 c = ความเร็วแสง 2.997×10^8 (เมตร/วินาที)
 λ = ความยาวคลื่น (นาโนเมตร)

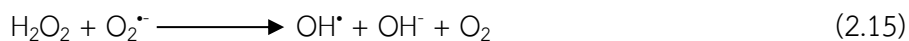
ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง



ปฏิกิริยาออกซิเดชัน



ปฏิกิริยารีดักชัน



2.9 สารอินทรีย์สีย้อม

ปัจจุบันสารอินทรีย์สีย้อมหรือสีอินทรีย์สังเคราะห์ ถูกใช้ในวงกว้างในกระบวนการผลิตจากกลุ่มโรงงานอุตสาหกรรมที่เกี่ยวกับฟอกสี สิ่งทอ รวมทั้งกระบวนการผลิตสีย้อม ซึ่งในการจำแนกสีย้อมนิยมจำแนกตามการนำไปใช้ โดยแบ่งออกเป็น 11 ประเภท ดังนี้

1. สีแอซิด (Acid dye) [25] สีชนิดนี้เป็นกลุ่มสารประกอบอินทรีย์ ที่มีประจุเป็นลบ ละลายน้ำ ส่วนใหญ่เป็นเกลือของกรดกำมะถัน มักเกิดพันธะไอออนิกสำหรับการย้อมติดสี นิยมนำมาย้อมเส้นใยโปรตีนภายใต้สภาวะกรดเจือจาง เช่น ไนลอน ปอ ไหม และอะคลริก เป็นต้น โดยสีแอซิดมีข้อจำกัดในการใช้งานคือ ไม่ทนเหงื่อและการซัก

2. สีไดเรกต์ (Direct dye) หรือก็คือสีย้อมฝ้าย เป็นสารประกอบเอโซที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง มีกรดซัลโฟนิกที่ช่วยให้สีละลายน้ำได้ เป็นประจุลบ มักใช้ย้อมเส้นใยเซลลูโลส [26] โดยโมเลกุลของสียึดจับด้วยพันธะไฮโดรเจน จึงทำให้สีแทรกอยู่ในโมเลกุลเส้นใย และ สีชนิดนี้ทนต่อแสง แต่ไม่ทนต่อการซักและสีตกง่าย

3. สีเบสิก (Basic or cationic dye) [25] เป็นสีเกลือของเบสอินทรีย์ (Organic base) ให้ประจุบ ละลายน้ำ มักนำมาใช้ย้อมเส้นใยโปรตีน สารจำพวกอะคริลิกและไนลอน โดยประจุลบของโมเลกุลสีจะเข้าจับกับโมเลกุลเส้นใย ทำให้สีติดทนนาน แต่ไม่ทนต่อการซักและแสงแดด

4. สีดีสเพอร์ส (Disperse dye) [27,28] แบ่งออกเป็น 2 กลุ่มพิจารณาจากกลุ่มสารเคมีที่เป็นองค์ประกอบในสีย้อม ได้แก่ สีย้อมอะโซ (Azo dyes) และสีย้อมอะมิโน แอน ทราควิโนน (Amino anthraquinone) สีย้อมชนิดนี้มีความสามารถในการกระจายตัวได้ดี แต่ไม่ละลายน้ำ ใช้ย้อมเส้นใยอะซิเตท เส้นใยพอลิเอสเตอร์ เป็นต้น การย้อมจะใช้สารตัวพา (Carrier) เช่น อุณหภูมิ และความดัน เป็นตัวช่วยเร่งให้เกิดอัตราการดูดซึมของสีเข้าไปในเส้นใยได้เร็วยิ่งขึ้น เป็นสีที่ทนต่อแสงแดดและการซักอย่างดี

5. สีรีแอกทีฟ (Reactive dye) แบ่งได้ 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่ย้อมติด ณ อุณหภูมิสูงที่ 70 ถึง 75 องศาเซลเซียส และกลุ่มที่ย้อมติด ณ อุณหภูมิปกติ สีรีแอกทีฟละลายน้ำแล้วมีประจุเป็นลบหากอยู่ในน้ำจะมีสมบัติเป็นเบส สีชนิดนี้เหมาะในการนำมาใช้ย้อมเส้นใยเซลลูโลสที่สุด เนื่องจากภายใต้สภาวะที่เป็นเบสจะทำให้โมเลกุลของสีเข้าจับกับหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group) ของเซลลูโลสผ่านพันธะโควาเลนต์ [26] สีดังกล่าวจึงคงทนต่อการย้อมติด

6. สีอะโซอิก (Azoic dye) [29] เป็นสีที่ไม่มีความสามารถในการละลายน้ำ ดังนั้นจำเป็นต้องย้อมด้วยสารประกอบฟีนอลก่อนเนื่องจากละลายน้ำได้ ซึ่งเป็นการทำให้สีเกิดการรวมตัว (Coupling) จากนั้น

นำมาย้อมทับด้วยสารไดเอโซคอมโพแนนท์เพื่อทำให้เกิดเป็นสีได้ สีประเภทนี้ใช้ย้อมเส้นใยเซลลูโลส ในลอนหรืออะซิเตท เป็นสีที่ทนต่อการขัดถูและซักฟอก

7. สีแว้ต (Vat dye) [30] เป็นสีที่ไม่ละลายในน้ำ ฉะนั้นเมื่อย้อมสีต้องเตรียมน้ำย้อมเพื่อให้เกิดปฏิกิริยากับสารรีดิวซ์และโซเดียมไฮดรอกไซด์ จึงจะทำให้สีแว้ตสามารถละลายน้ำได้ โดยสีแว้ตจะถูกทำให้กลายเป็นเกลือและสามารถซึมผ่านเข้าไปในเส้นใยได้ เมื่อผ้าถูกนำไปผึ่งแดดจะทำให้สีในเส้นใยถูกออกซิไดส์เป็นสีแว้ต

8. สีมอร์แดนต์ หรือโครม (Mordant or chrome dye) [31] เป็นสีย้อมที่มีขนาดของโมเลกุลขนาดใหญ่ที่เนื่องจากสีมอร์แดนต์หลายโมเลกุลเข้ายึดจับกับโลหะแล้วทำให้เกิดการละลายน้ำได้ และอาศัยสารตัวช่วยติดในการเติมเข้าไปเพื่อให้สีติดบนเส้นใย นิยมใช้สารประกอบโลหะออกไซด์ เช่น เหล็ก โครเมียม ดีบุก เป็นต้น มักนำไปใช้ย้อมเส้นใยพอลิเอไมด์และโปรตีน

9. สีอินเกรน (Ingain dye) [32] เป็นสีที่ไม่ละลายน้ำ และเมื่อทำปฏิกิริยากับน้ำจะได้เป็นสารคอลลอยด์ เหมาะสำหรับย้อมผ้า

10. สีออกซิเดชัน (Oxidation dye) [33] เป็นสีที่สามารถละลายในน้ำได้ เมื่อทำปฏิกิริยาในน้ำ จะเกิดเป็นคอลลอยด์ ซึ่งจะอาศัยการตกตะกอนของผลึกภายในเส้นใย ทำให้สีติดแน่น เหมาะในการย้อมผ้าฝ้ายและขนสัตว์

11. สีซัลเฟอร์ (Sulfur dye) [34] เป็นสีที่ไม่ละลายในน้ำ จำเป็นต้องรีดิวซ์สีก่อนการนำไปย้อมเพื่อเปลี่ยนให้โมเลกุลสามารถละลายอยู่ในน้ำได้ เหมาะต่อการนำมาย้อมผ้าฝ้าย มีราคาไม่แพง

ซึ่งสีย้อมแต่ละประเภทที่กล่าวมาล้วนมีโครงสร้างทางเคมี คุณสมบัติ รวมไปถึงวิธีใช้ที่แตกต่างกัน และพบว่าในระหว่างกระบวนการย้อมสีดังกล่าวประมาณ 10 ถึง 15 เปอร์เซ็นต์ ของสีย้อมมักถูกปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อม เช่น เส้นใยสิ่งทอจากการสังเคราะห์ ชิ้นส่วนหนัง พลาสติก กระดาษ รวมถึงอาหารและกลุ่มเครื่องสำอาง ซึ่งสีย้อมบางชนิดตรวจพบความเป็นสารพิษ หรือการก่อกวน ที่เป็นอันตรายและเป็นต้นเหตุของโรคมะเร็ง หากได้รับสะสมเป็นระยะเวลานานมักจะก่อให้เกิดโรคมะเร็ง

สีย้อมที่นิยมใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมประเภทฟอกย้อม ได้แก่ สารอินทรีย์สีย้อมประเภทสีเอซิด สีเบสิก สีรีแอกทีฟ และสีไดเรกต์ซึ่งมีประจุลบ สามารถละลายน้ำได้ดี ตัวอย่างเช่น บิลเลียน ออเรนจ์ (สีส้มแดง) รามาซอล และ เมทิลลีนบลู (สีน้ำเงิน) เป็นต้น จากสาเหตุดังกล่าวจึงจำเป็นต้องอย่างยิ่งในการบำบัดน้ำเสียประเภทสีย้อมก่อนปล่อยลงสู่สิ่งแวดล้อม เพื่อควบคุมและช่วยลดปัญหาที่จะเกิดขึ้นต่อสิ่งแวดล้อม

2.10 แมกนีไทต์ (Magnetite; Fe_3O_4)

แมกนีไทต์ หรือ เหล็ก (II, III) ออกไซด์ ประกอบด้วย Fe (II) และ Fe (III) ออกไซด์ โดยทั่วไปเขียนแทนด้วย แมกนีไทต์ มีน้ำหนักโมเลกุล 233.547 กรัม/โมล เป็นสารเคมีที่เป็นแร่แม่เหล็กเกิดขึ้นเองในธรรมชาติ แมกนีไทต์จะแบ่งโครงสร้างผลึกออกได้เป็น 2 แบบ คือแบบที่หนึ่งแบบสปิเนล (Spinel) ซึ่งมีโครงสร้างผลึกที่มีสูตรโมเลกุลประกอบด้วย XY_2O_4 โดย X 1 อะตอม จะมีการจัดเรียงตัวแบบทรงสี่หน้า (Tetrahedral) และ Y 2 อะตอม จะมีการจัดเรียงตัวแบบทรงแปดหน้า (Octahedral) และแบบที่สองคือแบบอินเวอร์สปิเนล (Inverse spinel) จะประกอบด้วยอะตอม X และ Y อย่างละ 1 อะตอม จัดเรียงตัวแบบทรงแปดหน้า และอะตอม Y อีก 1 อะตอม จะจัดเรียงตัวแบบทรงสี่หน้า ดังนั้น แมกนีไทต์ที่เกิดจากการรวมตัวกันระหว่าง Fe^{2+} 1 อะตอม ซึ่งเป็นอะตอม X เกิดการจัดเรียงตัวแบบทรงแปดหน้าและ Fe^{3+} 2 อะตอม ซึ่งเป็นอะตอม Y จะเกิดการการจัดเรียงตัวแบบทรงแปดหน้า 1 อะตอม และจัดเรียงตัวแบบทรงสี่หน้าอีก 1 อะตอม จากการจัดเรียงตัวดังกล่าวของอะตอมจะส่งผลให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนย้ายได้จึงทำให้เกิดสมบัติความเป็นแม่เหล็กของแมกนีไทต์

แมกนีไทต์จัดอยู่ในกลุ่มเฟอร์โรแมกเนติก (Ferromagnetic) มีคุณสมบัติทางแม่เหล็ก คือมีทิศทางการสปินของอิเล็กตรอนในโครงสร้างอะตอมแบบทรงสี่หน้าและแบบทรงแปดหน้าตรงข้ามกันทำให้ค่าโดเมนแม่เหล็กสุทธิมีค่าไม่เท่ากับศูนย์ โดยบริเวณโดเมนแม่เหล็กจะประกอบด้วย โดเมนแม่เหล็ก (Magnetic domain) ซึ่งเป็นบริเวณที่มีการหันของอะตอมในทิศทางเดียวกัน และกำแพงโดเมน (Domain wall) จะคั่นอยู่ระหว่างโดเมนแต่ละโดเมน ดังนั้นเมื่ออนุภาคแมกนีไทต์มีขนาดเล็กมากพอก็จะทำให้กำแพงโดเมนมีค่าพลังงานไม่คงที่ ส่งผลให้เกิดอนุภาคเสมือนเป็นโดเมนแม่เหล็กเดี่ยว (Single magnetic domain) และหากอนุภาคมีขนาดเล็กจนถึงค่าวิกฤตค่าหนึ่งที่จะทำให้โดเมนแม่เหล็กเดี่ยวมีความไม่เสถียร อนุภาคนั้นจะเกิดสมบัติทางแม่เหล็กแบบใหม่ที่เรียกว่า พฤติกรรมแม่เหล็กพาราอิงยวด (Superparamagnetic behavior) กล่าวคือ เมื่อมีสนามแม่เหล็กจากภายนอกมากระทำจะทำให้โดเมนแม่เหล็กภายในของแต่ละอนุภาคเกิดการหมุน และจัดเรียงตัวใหม่ตามแนวทิศทางของสนามแม่เหล็กภายนอก และหากไม่มีสนามแม่เหล็กจากภายนอกมากระทำจะทำให้โดเมนแม่เหล็กภายในของแต่ละอนุภาคจัดเรียงตัวแบบสุ่มส่งผลให้วัสดุไม่มีสภาพแม่เหล็กตกค้าง [35-37] ในขั้นตอนการเตรียมแมกนีไทต์สามารถเตรียมได้หลายวิธี เช่น การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) [38-41] เป็นกระบวนการที่มีขั้นตอนในการเตรียมที่สะดวกและง่าย ช่วยประหยัดค่าใช้จ่าย กระบวนการไมโครอิมัลชัน (Microemulsion) [42,43] จะเป็นการสังเคราะห์ที่มีการใช้ตัวทำปฏิกิริยาคลายกับการตกตะกอนร่วม แต่จะมีการใช้ปริมาณสารตั้งต้นจำนวนมากและจำเป็นจะต้องใช้สารละลายที่เป็นของเหลว 2 ชนิดที่ไม่ผสม

กัน เทคนิคโซล-เจล (Sol-gel) [44,45] ซึ่งเป็นเทคนิคที่สามารถเตรียมสารให้เกิดความเป็นเนื้อเดียวกัน มีความบริสุทธิ์สูง และมีต้นทุนในการผลิตที่ต่ำ และกระบวนการสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มอล [46] เป็นการสังเคราะห์ที่อาศัยการใช้อุณหภูมิที่สูงสำหรับขั้นตอนในการเตรียม แมกนีไทต์ที่เตรียมได้ในห้องปฏิบัติการจะมีลักษณะเป็นผงของแข็งสีน้ำตาลเข้มไปถึงดำ แสดงดังภาพที่ 2.6 ซึ่งสามารถสังเคราะห์ให้ได้ปริมาณที่มากกว่าการสกัดจากแร่ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ โดยขนาดของอนุภาคและรูปร่างสามารถเปลี่ยนแปลงได้ด้วยวิธีในกระบวนการผลิต คุณสมบัติของแมกนีไทต์ ไม่มีความเป็นพิษ จึงมีการนำไปใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวางและมีสมบัติทางชีวภาพที่สำคัญคือ มีความเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อในร่างกาย (Biocompatible) จึงถูกนำมาใช้ประโยชน์ด้านการนำส่งยา ไบโอเซนเซอร์ และการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมด้านต่าง ๆ [39,40]



ภาพที่ 2.6 ลักษณะของแมกนีไทต์ (Magnetite; Fe_3O_4)

2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ปัจจุบันผลกระทบจากการปล่อยน้ำเสียภายในประเทศ ส่งผลให้น้ำในแหล่งน้ำเน่าเสีย มีผลต่อการลดลงของค่าการละลายของแก๊สออกซิเจนในน้ำ ซึ่งส่งผลกระทบต่อด้านทัศนียภาพ การเสื่อมโทรมของแหล่งที่อยู่อาศัยและเกิดการปนเปื้อนของแหล่งน้ำ ซึ่งสารปนเปื้อนดังกล่าว เช่น เวชภัณฑ์ยา ยาฆ่าแมลง สารลดแรงตึงผิว สารทำลายต่อมไร้ท่อรวมถึงฮอร์โมน ถึงแม้ว่าสารปนเปื้อนอินทรีย์เหล่านี้อาจมีอยู่ในระดับการติดตาม แต่ก็ส่งผลเสียต่อสิ่งมีชีวิตในน้ำรวมถึงประชากรที่อาศัยอยู่บริเวณใกล้เคียง ซึ่งผลกระทบดังกล่าวส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อมเป็นอย่างมาก [47,48] ทำให้ต้องมีการบำบัดน้ำเสีย โดยมีวิธีบำบัดหลายวิธี เช่น วิธีทางกายภาพ วิธีทางเคมี และวิธีทางชีวภาพ ดังงานวิจัยของ Yoon J. และคณะ [49] ได้ทำการศึกษาลักษณะของการตกตะกอนทางเคมีแบบโคแอกกูเลชัน (Coagulation) เมื่อใช้ร่วมกับปฏิกิริยาเฟนตันเพื่อกำจัดสารอินทรีย์ โดยต้องการปรับปรุงกระบวนการในการเกิดปฏิกิริยาเฟนตัน ซึ่งพบว่า รูปแบบในการกำจัดสารอินทรีย์ด้วยปฏิกิริยาเฟนตัน มีลักษณะทำนองเดียวกับกระบวนการตกตะกอนทางเคมีแบบโคแอก

กุเลชัน โดยทั้งสองกระบวนการ มีความสามารถในการกำจัดสารอินทรีย์ที่มีขนาดใหญ่ได้อย่างรวดเร็วและมีความสามารถในการเลือกกำจัดสารอินทรีย์ เช่น กระบวนการตกตะกอนทางเคมีแบบโคแอกกูเลชันสามารถกำจัดสารอินทรีย์ที่มีมวลโมเลกุลมากกว่า 500 ได้ 59 ถึง 73 เปอร์เซ็นต์ และในกรณีที่สารอินทรีย์ที่มีมวลโมเลกุลน้อยกว่า 500 สามารถกำจัดได้ 18 เปอร์เซ็นต์ ในส่วนของกระบวนการเกิดปฏิกิริยาเฟ้นตันสามารถกำจัดสารอินทรีย์ที่มีมวลโมเลกุลมากกว่า 500 ได้ 72 ถึง 89 เปอร์เซ็นต์ และ ในกรณีที่สารอินทรีย์ที่มีมวลโมเลกุลน้อยกว่า 500 สามารถกำจัดได้ 43 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ การบำบัดน้ำเสียโดยใช้สารตกตะกอน ก็เป็นอีกวิธีหนึ่งที่ได้รับความนิยม [50] เนื่องจากการตกตะกอนอินทรีย์มักถูกนำมาใช้เนื่องจากมีต้นทุนต่ำและใช้งานง่าย แต่มีข้อจำกัดคือมีประสิทธิภาพการตกตะกอนที่ต่ำ และมีการตกค้างของโลหะในน้ำที่ผ่านการบำบัด ดังนั้นการตกตะกอนพอลิเมอร์อินทรีย์จึงถูกนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน เนื่องจากความสามารถที่โดดเด่นในการตกตะกอนอย่างมีประสิทธิภาพในปริมาณน้อย แต่อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพในการย่อยสลายทางชีวภาพยังต่ำ และการกระจายตัวของมอนอเมอร์ก็ยังคงตกค้างในน้ำ ซึ่งอาจส่งผลกระทบต่อสุขภาพ ดังนั้น การตกตะกอนทางชีวภาพจึงได้รับความสนใจจากนักวิจัย เพราะมีความได้เปรียบในการย่อยสลายทางชีวภาพและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม แต่การตกตะกอนตามธรรมชาติจำเป็นต้องใช้สารในปริมาณมาก เนื่องจากประสิทธิภาพในการตกตะกอนอยู่ระดับปานกลาง ดังนั้นเพื่อจะให้ได้คุณสมบัติที่ดีที่สุดจึงทำการรวม พอลิเมอร์สังเคราะห์และพอลิเมอร์ธรรมชาติด้วยกัน โดยทำการกราฟต์พอลิเมอร์สังเคราะห์ลงบนพอลิเมอร์ธรรมชาติ ในปัจจุบัน เทคนิคหนึ่งที่กำลังเป็นที่สนใจในการบำบัดน้ำเสีย คือ เทคนิคโฟโตแคตตาไลซิส สำหรับบำบัดน้ำเสียโดยใช้สมบัติโฟโตแคตตาไลติกของสารกึ่งตัวนำ โดยมีการศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่มีสารโฟโตแคตตาไลติกที่มีความสามารถในการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ หลากหลายรูปแบบ ดังงานวิจัยของ Ma, Aiqin และคณะ [51] ในปี ค.ศ. 2012 ได้ศึกษาการเตรียมบิสมีทซัลไฟด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ ($\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{TiO}_2$) ซึ่งเป็นสารโฟโตแคตตาไลติกที่มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูโดยใช้การฉายรังสีซินอน โดยใช้วิธีการเตรียมเส้นใยพอลิเมอร์ขนาดเล็กด้วยกระบวนการปั่นด้วยไฟฟ้า (Electrospinning) บิสมีทไอออนถูกทำให้ติดอยู่บนพื้นผิวของเส้นใยพอลิเมอร์โดยผ่านการโคออดิเนตที่หมู่คาร์บอกซิลของ สไตรีน-มาเลอิก แอนไฮไดรด์โคพอลิเมอร์ (Styrene-maleic anhydride copolymer; SMA) ส่วนซัลไฟด์ไอออน ถูกรวมเข้ากับปฏิกิริยาของบิสมีทไอออนภายใต้สภาวะที่ให้อุณหภูมิสูงในขณะที่ไทเทเนียมไดออกไซด์กระจายอยู่บนพื้นผิวของบิสมีทซัลไฟด์ โดยปฏิกิริยาของไอออนไทเทเนียมกับพื้นผิวภายใต้สภาวะการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง ซึ่งจากการศึกษาพบว่าบิสมีทซัลไฟด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนพื้นผิวของเส้นใยพอลิเมอร์พอลิสัลโฟน (PSU) / SMA โดยมีสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิล แสดงให้เห็นว่าคอมพอลิเมอร์ของเส้น

โพลิเมอร์กับบิสฟีนอล A-โพลีคาร์บอเนต มีความสามารถในการตอบสนองต่อแสงได้ดี และมีอัตราการย่อยสลายของเมทิลลีนบลูที่สูงกว่าการใช้สารกึ่งตัวนำเกรดการค้า (Degussa P25) [52] โดยการเตรียมนาโนคอมพอสิตของโพลิ(1-นาฟทิลเอมีนกับซิงค์ออกไซด์ (1-naphthylamine; PNA/ZnO) มีคุณสมบัติโฟโตแคตาไลติกในการย่อยสลายเมทิลลีนบลู ภายใต้แสงช่วงตามองเห็นก็เป็นอีกทางเลือกหนึ่ง โดยสมบัติพื้นผิวของโมเลกุล PNA จะเปลี่ยนแปลงโดยการเติมวัสดุนาโนซิงค์ออกไซด์ ผลึกและสมบัติทางแสงของ PNA/ZnO นาโนคอมพอสิตดีขึ้น เมื่อมีการเพิ่มปริมาณเนื้อวัสดุนาโนซิงค์ออกไซด์ลงใน PNA โดย PNA/ZnO นาโนคอมพอสิตที่เตรียมได้สามารถย่อยสลายสีของเมทิลลีนบลูได้ระดับปานกลาง คือ ประมาณร้อยละ 22 ภายใต้แสงช่วงตามองเห็น นอกจากนี้ได้มี การใช้โพลิคาร์บอเนตเป็นสารกึ่งตัวนำ โดยทำการปรับปรุงคุณสมบัติด้วยการเติมสารกึ่งตัวนำอีกชนิด เพื่อต้องการเพิ่มช่วงความยาวคลื่นในพื้นที่แสงที่มองเห็นได้ [24] ส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสียดีขึ้น เช่น การใช้เฟอร์ไรต์คลอไรด์ หรือ เพอร์ไรต์คลอไรด์ เป็นต้น ผสมกับโพลิคาร์บอเนต

สารกึ่งตัวนำที่มีคุณสมบัติโฟโตแคตาไลติกมีหลากหลายชนิดและมีวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน การใช้โฟโตแคตาไลติกที่ใช้การกระตุ้นด้วยแสงที่ตามองเห็นโดยไม่ต้องมีการผสมวัสดุอื่น ๆ ดังเช่น โพลิคาร์บอเนต ก็เป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ เช่น การใช้บิสฟีนอล A-โพลิคาร์บอเนตเป็นสารกึ่งตัวนำ [53] การใช้อนุภาคบิสฟีนอล A-โพลิคาร์บอเนตในระดับนาโนเมตรในการบำบัดน้ำเสียเป็นวิธีหนึ่งที่น่าจะมีประสิทธิภาพสูง เนื่องจากอนุภาคในระดับนาโนเมตรจะมีพื้นที่ผิวสูงมาก อย่างไรก็ตามในการนำอนุภาคบิสฟีนอล A-โพลิคาร์บอเนตไปใช้ในการบำบัดน้ำเสียโดยตรง มีข้อจำกัดที่สำคัญบางประการ ดังนี้ เนื่องจากอนุภาคมีความเสถียรต่ำ ทำให้เกาะตัวกัน นอกจากนี้จะมีการตกค้างของอนุภาคบิสฟีนอล A-โพลิคาร์บอเนตหลังจากการบำบัดน้ำ ทางหนึ่งที่จะสามารถใช้อนุภาคบิสฟีนอล A-โพลิคาร์บอเนตได้อย่างมีประสิทธิภาพ คือ การติดอนุภาคบิสฟีนอล A-โพลิคาร์บอเนตไว้ที่ผิวของอนุภาคโพลิเมอร์ และหากมีการกักเก็บร่วมกับอนุภาคนาโนแม่เหล็ก โพลิเมอร์แคปซูลที่มีอนุภาคบิสฟีนอล A-โพลิคาร์บอเนตติดที่ผิวจะสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้โดยการใช้สนามแม่เหล็กดูดอนุภาคแคปซูลหลังจากกระบวนการบำบัด ในกรณีการเตรียมโพลิเมอร์แคปซูลที่มีการกักเก็บอนุภาคแม่เหล็กไว้ภายใน เริ่มแรกเตรียมอนุภาคแม่เหล็กก่อนโดยวิธีการตกตะกอนร่วมของ เฟอร์ริต์คลอไรด์ และเพอร์ไรต์คลอไรด์ และทำการเคลือบอนุภาคแม่เหล็กนี้ไว้ด้วยกรดโอเลอิกเพื่อให้มีความไม่มีขั้วที่ผิวก่อนนำไปกักเก็บในแคปซูล [38] โดยโพลิเมอร์แคปซูลที่กักเก็บอนุภาคนาโนแม่เหล็กนี้ไว้ภายในสามารถเตรียมได้จากกระบวนการสังเคราะห์แบบไมโครซัสเพนชัน ซึ่งวิธีดังกล่าวมีประสิทธิภาพสูงในการกักเก็บสารไม่มีขั้ว เช่น เฮกซะเดเคน (HD) [54] ในโพลิเมอร์ไมโครแคปซูล ซึ่งน่าจะสามารถกักเก็บอนุภาคแม่เหล็กนี้ไว้ที่เคลือบด้วยกรดโอเลอิกไว้ภายในได้

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้ สนใจนำคุณสมบัติทางโฟโตแคตตาไลติกของสารกึ่งตัวนำบิสมัททอไซด์ เพื่อใช้ในการกำจัดสีย้อมในน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมสิ่งทอ โดยจะเตรียมไมโครแคปซูลให้มีรูพรุนเพื่อให้สารกึ่งตัวนำบิสมัททอไซด์สามารถสัมผัสกับน้ำได้โดยตรง โดยจะทำการศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครแคปซูลที่มีรูพรุนที่มีการกักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ไว้ภายใน (เพื่อใช้คุณสมบัติความเป็นแม่เหล็กในการแยกพอลิเมอร์แคปซูลออกจากน้ำหลังการบำบัด) และมีอนุภาคนาโนบิสมัททอไซด์ติดหรือฝังที่ผิวด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย ซึ่งอนุภาคนาโนบิสมัททอไซด์ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวให้มีความชอบน้ำด้วยสายโซ่บล็อกโคพอลิเมอร์ที่มีสารคู่ควบไซเลน และศึกษาประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสีย รวมไปถึงศึกษาความเป็นไปได้ในการนำกลับมาใช้ใหม่



บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมีและอุปกรณ์

3.1.1 สารเคมี

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
1. กรดอะซิติก (Acetic acid)	Analytical reagent	RCI Labscan
2. แอมโมเนีย (Ammonia; NH_3)	Analytical reagent	AppliChem Panreac
3. แอมโมเนียมเมทาวานาเดท (Ammonium metavanadate; NH_4VO_3)	Analytical reagent	LOBA Chemie
4. 4,4'-เอโซบีส (4-ไซยาโนวาเลอริก แอซิด) [4,4'-Azobis(4-cyanovaleric acid); V-501]	Purity 98%	WAKO
5. บิสมัทไนเตรท [Bismuth (III) nitrate; $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$]	Reagent grade 98%	ALDRICH
6. เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl peroxide; BPO)	Analytical reagent	ALDRICH
7. ไดออกเซน (Dioxane)	Analytical reagent	RCI Labscan
8. ไดไวนิลเบนซีน (Divinylbenzene; DVB)	Analytical Reagent	ALDRICH
9. กรดเอทิลีนไดเอมีนเทตระอะซิติก (Ethylenediaminetetraacetic acid; EDTA)	Reagent grade 98%	VETEC
10. เอทานอล (Ethanol)	Analytical reagent	QREC
11. เฟอริก (III) คลอไรด์ (Ferric (III) chloride; FeCl_3)	Analytical reagent	AppliChem Panreac

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย (ต่อ)

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
12. เฟอรัส (II) คลอไรด์ (Ferrous (II) chloride; FeCl_2)	Purify $\geq 99\%$ (RT)	SIGMA-ALDRICH
13. กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid; HCl)	Analytical reagent	LOBA Chemie
14. ไฮโดรควิโนน (Hydroquinone; HQ)	Reagent Plus 99%	SIGMA-ALDRICH
15. ไอโอดิฟอร์ม (Iodoform; CHI_3)	Analytical reagent	ALDRICH
16. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide; KOH)	Analytical reagent	UNIVAR
17. กรดเมทาคริลิก (Methacrylic acid; MAA)	Purify 99%	ALDRICH
18. เมทิลีนบลู (Methylene blue; MB)	Laboratory reagent	UNILAB
19. เมทิลเมทาคริเลต (Methyl methacrylate; MMA)	Reagent Plus 99%	SIGMA-ALDRICH
20. แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen gas; N_2)	Purity 99.99%	Praxair
21. กรดโอเลอิก (Oleic acid; OA)	Technical grade 90%	ALDRICH
22. พอลิสไตรีน-โค-มาเลอิก แอนไฮไดรด์ [Poly(styrene-co-maleic anhydride); PSMA]	Technical grade	ALDRICH
23. พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol; PVA)	Analytical reagent	SIGMA-ALDRICH
24. โซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride; NaCl)	Analytical reagent	UNIVAR
25. โทลูอีน (Toluene)	Analytical reagent	RCI Labscan
26. ไตรเมทอกซีซิลิล โพรพิล เมทาคริเลต [3-(Trimethoxysilyl) propyl methacrylate; MPS]	Purify 98%	ALDRICH

3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

ตารางที่ 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

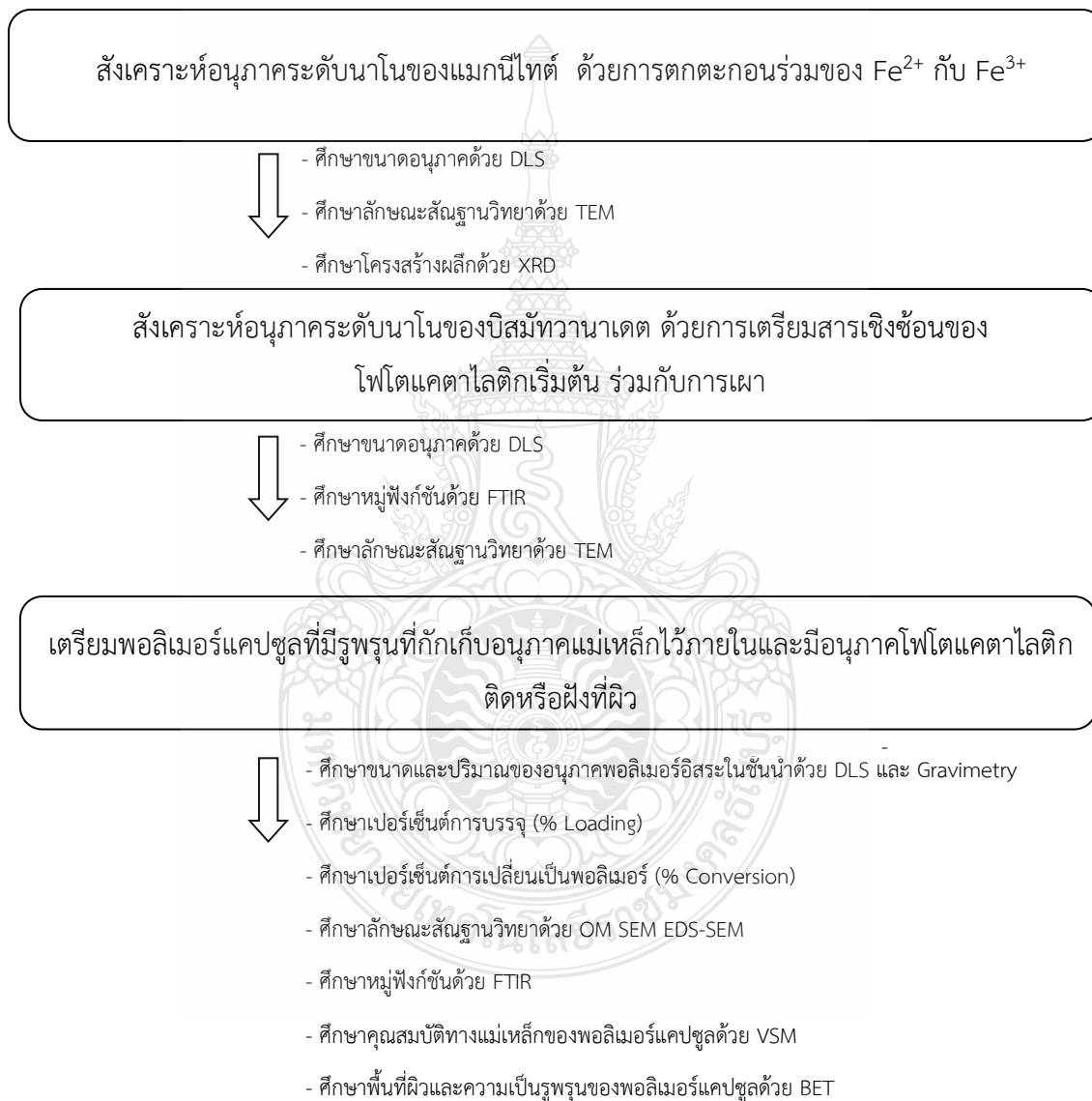
เครื่องมือและอุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
1. เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง (Analytical Balance)	SI-234	Denver Instrument
2. เครื่องวัดพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุน (Brunauer–Emmett–Teller Surface Area and Porosity Analyzer; BET)	3 Flex surface characterization	Micromeritics
3. เครื่องปั่นเหวี่ยง (Centrifuge)	Spinette centrifuge	IEC
4. เครื่องวัดการกระเจิงแสง (Dynamic light scattering; DLS)	Delsa™ Nano C	Beckman Coulter
5. การวิเคราะห์ธาตุและองค์ประกอบและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Energy Dispersive X-ray Spectrometer and Scanning Electron Microscope; EDS-SEM)	S-3400N	HITACHI
6. เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer; FTIR)	NICOLET iS5	Thermo
7. เตาเผา (Furnace)	Muffle Furnace	GALLENKAMP
8. โฮโมจีไนเซอร์ (Homogenizer)	T 25 digital ULTRA-TURR	IKA
9. ตู้อบลมร้อน (Hot air oven)	UNB 400	Memmert
10. เครื่องกวนแม่เหล็กแบบใช้ความร้อน (Hot plate stirrer)	C-MAG HS7	IKA
11. กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (Optical Microscope; OM)	SK-100EB & SK-100ET	Seek

ตารางที่ 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย (ต่อ)

เครื่องมือและอุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
12. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)	JSM 6510	JEOL
13. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope; TEM)	JEM 2100	JEOL
14. เครื่องสั่นคลื่นเสียงที่มีความถี่สูง (Ultrasonicator)	VCX 130PB	BECTHAI
15. เครื่องวิเคราะห์การดูดกลืน แสง (UV-Visible Spectroscopy)	UV-2401PC	SHIMADZU
16. เครื่องวัดคุณสมบัติทางแม่เหล็กของวัสดุแบบสั่น (Vibrating Sample Magnetometer; VSM)	-	Lakeshore
17. เครื่องผสมสาร (Vortex mixer)	VORTEX GENIE 2	Scientific Industries (SI)
18. เครื่องเขย่า (Water bath)	WNB14	REC
19. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer; XRD)	SmartLab-9KW	Rigaku

3.2 แผนผังการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ เป็นการศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่กักเก็บอนุภาคแม่เหล็ก (แมกนีไทต์) ไว้ภายในและมีอนุภาคโฟโตแคตาไลติก (บิสมัทวานาเดต) ติดหรือฝังอยู่ที่ผิวด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยโดยแบ่งออกเป็น 4 ขั้นตอน ดังนี้



ทดลองนำพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูปทรงที่เตรียมได้ไปกำจัดสารอินทรีย์ต้นแบบในน้ำเสียสังเคราะห์

- ศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัดด้วย UV-Vis

3.3 การทดลอง

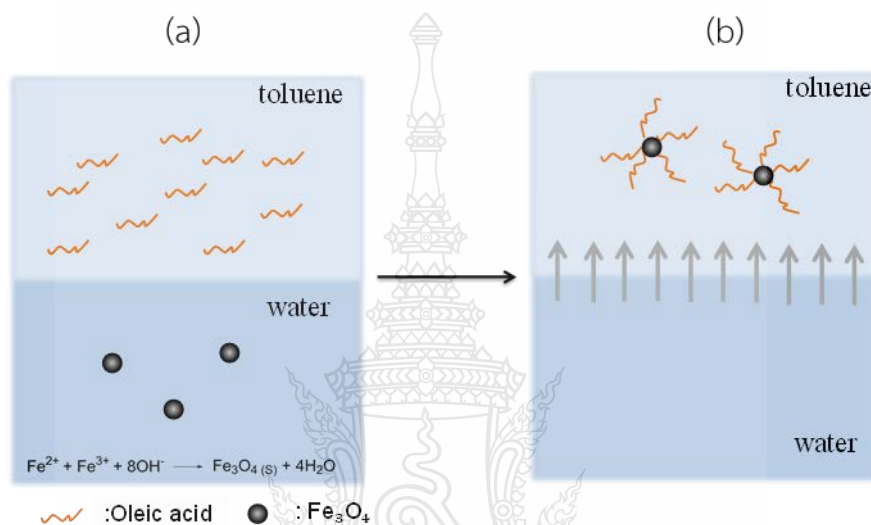
สังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนของแมกนีไทต์ ด้วยการตกตะกอนร่วมของ Fe^{2+} กับ Fe^{3+} โดยศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดอนุภาคแมกนีไทต์ ขนาดอนุภาคและลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคระดับนาโนเมตรของแมกนีไทต์ ดังนี้

- 1) ศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนเมตรของแมกนีไทต์
- 2) ศึกษาปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของแมกนีไทต์
- 3) ศึกษาปริมาณกรดโอเลอิกที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนเมตรของแมกนีไทต์

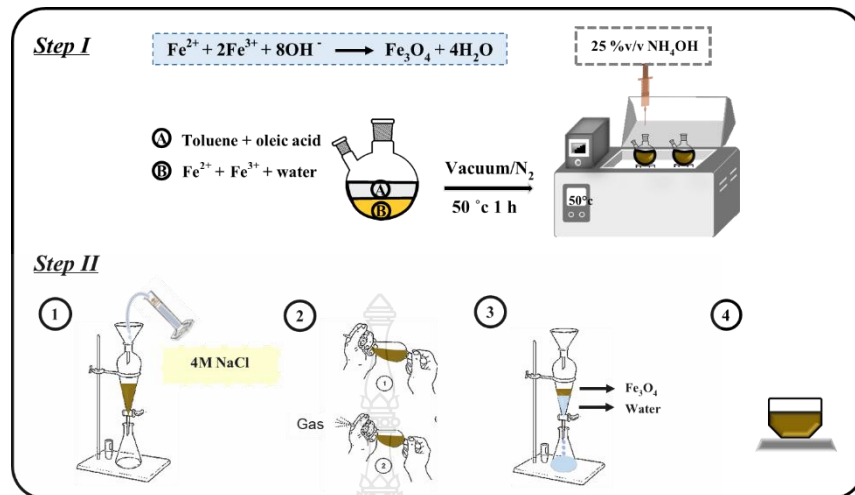
3.3.1 วิธีการสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนของแมกนีไทต์

สังเคราะห์จากการตกตะกอนร่วมของ Fe^{2+} และ Fe^{3+} อัตราส่วน 1: 2 โมล (โดยใช้ปริมาณกรดโอเลอิก อุณหภูมิ และ ปริมาณแอมโมเนียมที่เหมาะสม) เตรียมได้โดยละลายเฟอร์รัส (II) คลอไรด์ และ เฟอร์ริก (III) คลอไรด์ เป็นเนื้อเดียวกันในน้ำ และนำไปผสมในวัฏภาคสารอินทรีย์ (โพลีอิน) ที่มีกรดโอเลอิกผสมอยู่ จากนั้นทำการเป่าแก๊สไนโตรเจนกลับกับดูดอากาศเพื่อกำจัดแก๊สออกซิเจนออกจากระบบจำนวน 5 รอบ นำไปทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิที่เหมาะสม เมื่อเวลาผ่านไป 5 นาที จะทำการเติมสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 25 ในปริมาตรที่เหมาะสมลงไป เพื่อให้เกิดการตกตะกอนร่วมของ Fe^{2+} และ Fe^{3+} และทำการสังเคราะห์ต่อจนครบเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะการเขย่า เพื่อให้สารลดแรงตึงผิว (กรดโอเลอิก) มาเคลือบอนุภาคแมกนีไทต์ เพื่อทำให้ผิวของอนุภาคแมกนีไทต์มีความไม่มีขั้ว แล้วเคลื่อนที่ไปอยู่ในวัฏภาคสารอินทรีย์ ดังภาพที่ 3.1 นำสารละลายที่ได้มาเทลงกรวยแยก เติมสารละลายโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 4 โมลาร์ ลงไปเพื่อช่วยให้เกิดการแยกชั้นได้สมบูรณ์ ตั้งทิ้งไว้เพื่อให้เกิดการแยกชั้น จากนั้น นำชั้นบนที่มีอนุภาคระดับนาโนเมตรของแมกนีไทต์ ไปทำการระเหยโพลีอินออก โดยการอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสจนแห้ง จะได้อนุภาคระดับนาโนเมตรของแมกนีไทต์ที่ถูกเคลือบด้วยสารลดแรงตึงผิวดังภาพที่ 3.2 สำหรับนำไปใช้ในขั้นต่อไป นอกจากนี้จะทำการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของอนุภาค

ที่เตรียมได้โดยเทคนิคต่าง ๆ เช่น ตรวจสอบขนาดของอนุภาคด้วยเครื่องวัดการกระเจิงของแสงพลวัต (Dynamic light scattering; DLS) ตรวจสอบรูปร่างและลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope; TEM) และตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction; XRD) เป็นต้น



ภาพที่ 3.1 กลไกการเตรียม (a) อนุภาคระดับนาโนเมตรของแมกนีไทต์ ด้วยการตกตะกอนร่วมของ Fe^{3+} และ Fe^{2+} ในน้ำ และ (b) อนุภาคแมกนีไทต์ที่ถูกเคลือบด้วยกรดโอเลอิก แล้วเคลื่อนที่ไปอยู่ในวัฏภาคสารอินทรีย์ (โทลูอีน)



ภาพที่ 3.2 แผนภาพกระบวนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเมตรของแมกนีไทต์ด้วยการตกตะกอนร่วมของ Fe^{2+} กับ Fe^{3+}

โดยในการเตรียมอนุภาคนาโนเมตรของแมกนีไทต์ ได้ทำการศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องดังนี้

3.3.1.1 ผลของอุณหภูมิ

ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาระหว่าง Fe^{2+} กับ Fe^{3+} ได้อย่างสมบูรณ์ โดยในขั้นตอนนี้จะทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 28 50 และ 70 องศาเซลเซียส ดังสภาวะในตารางที่ 3.1 และจะพิจารณาสภาวะที่เหมาะสมจากขนาดอนุภาคด้วย DLS เพื่อนำไปทำการศึกษาต่อในข้อ 3.3.1.2

3.3.1.2 ผลของปริมาณสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์

ทำการศึกษาผลของปริมาณสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาที่ปริมาณ 3 5 และ 7 มิลลิลิตร ดังสภาวะในตารางที่ 3.3 โดยพิจารณาสภาวะที่เหมาะสมจากขนาดอนุภาคด้วย DLS เพื่อนำไปทำการศึกษาต่อในข้อ 3.3.1.3

3.3.1.3 ผลของปริมาณกรดโอเลอิก

ทำการศึกษาผลของปริมาณกรดโอเลอิกที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาที่ปริมาณ 1 1.5 และ 2 กรัม ดังสภาวะในตารางที่ 3.3 โดยจะพิจารณาสภาวะที่เหมาะสมจากขนาดอนุภาคด้วย DLS

เพื่อให้ได้สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของแมกนีไทด์ที่มีความไม่ชัดสูง สำหรับนำไปใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ในขั้นตอนถัดไป

ตารางที่ 3.3 สภาวะในการเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของแมกนีไทด์ด้วยการตกตะกอนร่วมของ Fe^{2+} กับ Fe^{3+} ที่อัตราส่วน 1: 2 โมล ผลของการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ ผลของปริมาณสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ปริมาณต่าง ๆ และผลของปริมาณกรดโอเลอิกที่ปริมาณต่าง ๆ

Chemicals			Run				
			1	2 ^a	3	4	5
Water	FeCl_2	g (mol)	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
			(0.0025)	(0.0025)	(0.0025)	(0.0025)	(0.0025)
	FeCl_3	g (mol)	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
			(0.0050)	(0.0050)	(0.0050)	(0.0050)	(0.0050)
	NaCl^a	g (mol)	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
	Water	g	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
Oil phase	NH_4OH^b	ml	3.00	5.00	7.00	7.00	7.00
	Oleic acid	g	1.50	1.50	1.50	1.00	2.00
	Toluene	g	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00

* อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส (Run 1-5)

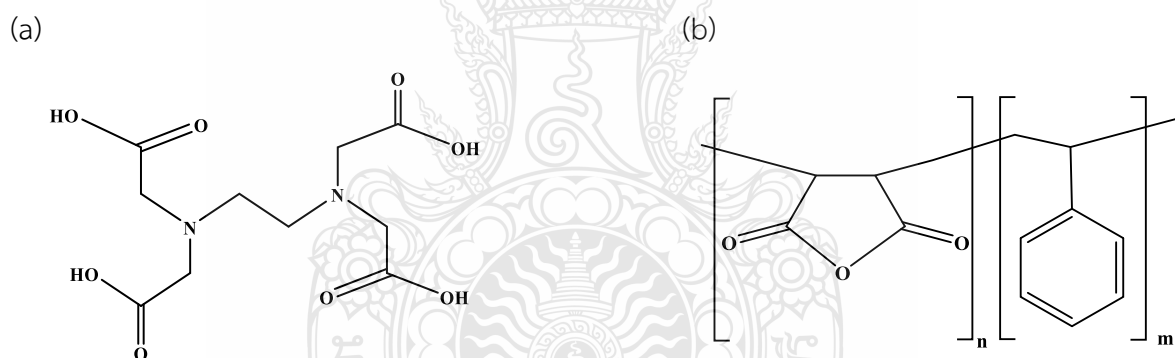
^a อุณหภูมิ 28 50 และ 70 องศาเซลเซียส

^b แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 11 18 และ 25 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร (Run 1 2 และ 3-5 ตามลำดับ)

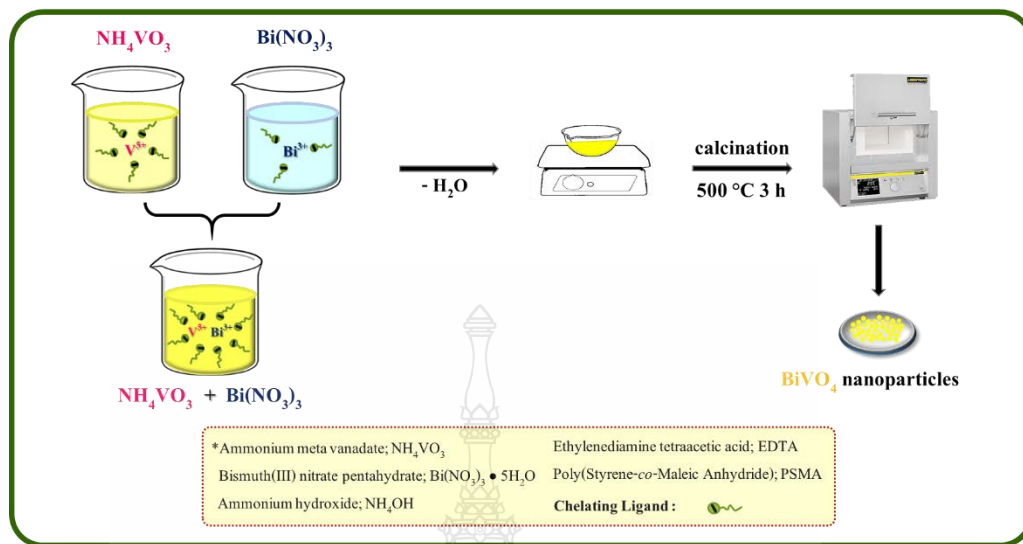
3.3.2 การสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนเมตรของบิส്മัทวานาเดต

ในการเตรียมอนุภาคนาโนบิส്മัทวานาเดตจะทำการเตรียมสารเชิงซ้อนของบิส്മัทวานาเดตเริ่มต้นก่อน เผาที่อุณหภูมิสูง โดยเริ่มจากละลายบิส്മัทไนเตรต และ แอมโมเนียมเมตavanadeต ในน้ำที่มีสารคีเลตละลายอยู่ ทำการศึกษาโดยเปรียบเทียบสารคีเลตที่ใช้คือ เอทิลีนไดเอมีน เตตระ อะซิติก แอซิด (Ethylene diamine tetraacetic acid; EDTA) ที่มีโครงสร้างทางเคมีดังภาพที่ 3.3 (a) และ พอลิสไตรีน-

โคมะเลอิก แอนไฮไดรด์ [Poly(styrene-*co*-maleic anhydride); PSMA] ซึ่งมีโครงสร้างทางเคมีดังภาพที่ 3.3 (b) โดยจะละลาย สารคีเลตทั้งสองชนิดในสถานะเบส โดยใช้สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ และศึกษาอัตราส่วนโมลที่เหมาะสมของบิสมีทไนเตรต: แอมโมเนียมเมตะวานาเดต: สารคีเลตอีดีทีเอ เพื่อเลือกสถานะที่เหมาะสมในการเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของบิสมีทวานาเดต ซึ่งจะปรับช่วงพีเอชของสารละลายให้อยู่ในสถานะเบส (8-10) ก่อนระเหยน้ำที่อุณหภูมิ 80-110 องศาเซลเซียส และทำการเผาที่อุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 3 ชั่วโมง จะได้อนุภาคของแข็งสีเหลืองของบิสมีทวานาเดต ตรวจวัดการกระจายตัวของขนาดและขนาดของอนุภาคบิสมีทวานาเดตที่เตรียมได้ด้วยเครื่องวัดการกระเจิงของแสงพลวัต (Dynamic light scattering; DLS) ตรวจสอบรูปร่างและลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope; TEM) ตรวจสอบโครงสร้างผลึกของสารประกอบด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffractometer; XRD) เป็นต้น โดยแผนภาพการเตรียมแสดงดังภาพที่ 3.4



ภาพที่ 3.3 โครงสร้างทางเคมีของเอทิลีนไดเอมีนเตตระอะซิติก แอซิด (a) และพอลิสไตรีนโคมะเลอิก แอนไฮไดรด์ (b)



ภาพที่ 3.4 แผนภาพการเตรียมอนุภาคนาโนเมตรของบิสมัทวานาเดต

ซึ่งในขั้นตอนการเตรียมอนุภาคนาโนเมตรของบิสมัทวานาเดต ได้ทำการศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้อง ดังนี้

3.3.2.1 ผลของอัตราส่วนโมลระหว่างบิสมัทไนเตรต: แอมโมเนียมเมตะวานาเดต: สารคีเลตอิตีทีเอ

ทำการศึกษาผลของอัตราส่วนโมลระหว่างบิสมัทไนเตรต: แอมโมเนียมเมตะวานาเดต: สารคีเลตอิตีทีเอ ที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างบิสมัทไนเตรต: แอมโมเนียมเมตะวานาเดตได้อย่างสมบูรณ์ โดยในขั้นตอนนี้จะทำการศึกษาที่อัตราส่วน 1: 1: 1 1: 1: 2 และ 1: 1: 3 ดังสถานะในตารางที่ 3.2 และจะพิจารณาสถานะที่เหมาะสมจากขนาดของอนุภาคด้วย DLS เพื่อเลือกสถานะที่เหมาะสมไปทำการศึกษาต่อในข้อ 3.3.2.2

3.3.2.2 ผลของสารคีเลตที่ใช้เตรียมอนุภาคนาโนเมตรของบิสมัทวานาเดต

ทำการศึกษาผลของสารคีเลตที่ใช้เตรียมอนุภาคนาโนเมตรของบิสมัทวานาเดตที่เหมาะสม เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างบิสมัทไนเตรต: แอมโมเนียมเมตะวานาเดตได้อย่างสมบูรณ์ โดยในขั้นตอนนี้จะทำการศึกษาโดยการเปรียบเทียบสารคีเลตระหว่างอิตีทีเอ และ พีเอสเอ็มเอ ดังสถานะในตารางที่ 3.4 และจะพิจารณาสถานะที่เหมาะสมจากขนาดอนุภาคด้วย DLS และร้อยละผลผลิต (%Yield) คำนวณได้ตามสมการที่ 3.1

$$\% \text{Yield} = \frac{\text{น้ำหนักอนุภาคบิสมีทวานาเดตทั้งหมดที่ได้หลังจากการเผา}}{\text{น้ำหนักอนุภาควานาเดตจากทฤษฎี}} \times 100 \quad (3.1)$$

ตารางที่ 3.4 ศึกษาอัตราส่วนโมลที่เหมาะสมระหว่างบิสมีทไนเตรต: แอมโมเนียมเมตะวานาเดต: สารคีเลต อีดีทีเอ ในการเตรียมนูภาคระดับนาโนของบิสมีทวานาเดต

Chemicals		Run			
		1	2	3	4
NH ₄ VO ₃	g(mol)	0.117(0.001)	0.117(0.001)	0.117(0.001)	0.117(0.001)
Bi(NO ₃) ₃	g(mol)	0.485(0.001)	0.485(0.001)	0.485(0.001)	0.485(0.001)
EDTA	g(mol)	0.292(0.001)	0.584(0.002)	0.877(0.003)	-
PSMA	g(mol)	-	-	-	3.800(0.002)
Water ^a	g	50	50	50	50

^a ปรับค่าพีเอชของสารคีเลตอีดีทีเอ (8-9) ด้วยสารละลายสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์

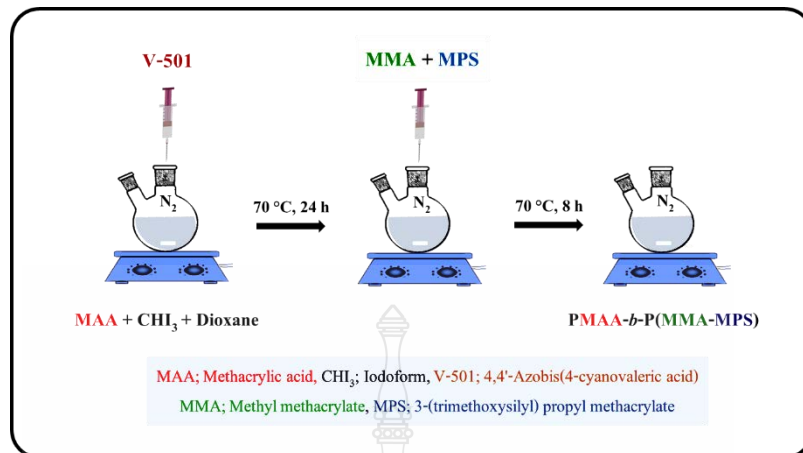
3.3.3 การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่กักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ไว้ภายในและมีอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดตติดหรือฝังอยู่ที่ผิว

ในการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอยในระบบน้ำมันในน้ำ (Oil in water system) จะต้องละลายสารหรือกระจายวัสดุที่ต้องการหุ้มในวัฏภาคน้ำมัน หรือวัฏภาคอินทรีย์ ดังนั้น ในการทดลองนี้ จะทำการปรับปรุงผิวของอนุภาคโลหะออกไซด์ให้มีความไม่มีขั้ว เพื่อที่จะสามารถกระจายตัวได้ดีในชั้นวัฏภาคอินทรีย์ โดยในขั้นตอนการเตรียมนูภาคนาโนแมกนีไทต์ ในขั้นตอนที่ 3.3.1 อนุภาคนาโนแมกนีไทต์ที่ได้จะถูกเคลือบด้วยกรดโอเลอิกและกระจายตัวได้ดีในโพลีเอทิลีน จึงไม่จำเป็นต้องปรับปรุงผิวอนุภาคเพิ่ม แต่ในกรณีของอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดตจะต้องทำการปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคด้วยสารคู่ควาโซเลน [65-69] เนื่องจากอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดตเป็นสารอนินทรีย์และมีความหนาแน่นที่มากกว่าน้ำ ดังนั้นจึงต้องปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดตก่อนการนำมาเตรียมพอลิเมอร์

แคปซูล เพื่อให้อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดตเริ่มต้นสามารถกระจายตัวได้ดี และสามารถเคลื่อนที่ออกมาฝั่งหรือติดอยู่ที่ผิวของพอลิเมอร์แคปซูลได้

3.3.3.1 การปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดต

ทำการปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดตด้วยสายโซ่บล็อกโคพอลิเมอร์ซึ่งประกอบด้วย มอนอเมอร์ที่มีประจุ (เมทาคริลิกแอซิด: Methacrylic acid; MAA) มอนอเมอร์ที่มีหัว (เมทิลเมทาคริเลต: Methyl methacrylate; MMA) และสารคู่ควบไซเลน (Silane coupling agent) (ไตรเมทอกซีไซลิล โพรพิลเมทาคริเลต: 3-(Trimethoxysilyl) propyl methacrylate; MPS) ซึ่งเป็นสารที่มีพันธะคู่สำหรับใช้ปรับปรุงพื้นผิวอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดต ในขั้นแรกจะทำการเตรียมสายโซ่บล็อกโคพอลิเมอร์โดยเริ่มต้นผสมมอนอเมอร์ (เมทาคริลิกแอซิด) และสารโยกย้ายสายโซ่ (ไอโอโดฟอร์ม) ให้เป็นเนื้อเดียวกันด้วยตัวทำละลายไดออกเซน จากนั้นเทสารละลายที่เตรียมได้ลงในขวดก้นกลม แล้วทำให้อยู่ในระบบสุญญากาศก่อนเริ่มทำการสังเคราะห์ โดยใช้รอบในการปั่นที่ 500 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เมื่อเวลาผ่านไป 5 นาที ทำการฉีดสารละลายตัวริเริ่มปฏิกิริยา [4,4'-เอโซปีส (4-ไฮยาโนวาเลरिक แอซิด)] ที่ถูกทำให้ละลายเป็นเนื้อเดียวกันด้วยตัวทำละลายไดออกเซนลงไปในขวดก้นกลม และทำการสังเคราะห์ต่อเนื่องเป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นฉีดเติมมอนอเมอร์ (เมทิลเมทาคริเลต) และเอ็มพีเอส ผสมลงไป และสังเคราะห์ต่อเนื่องจนครบเวลา 32 ชั่วโมง จะได้อนุภาคพอลิเมทาคริลิกแอซิด-บล็อก-พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เอ็มพีเอส) หรือ PMAA-*b*-P(MMA-MPS) โดยแผนภาพขั้นตอนการเตรียมบล็อกโคพอลิเมอร์แสดงดังภาพที่ 3.5 โดยมีสภาวะในการเตรียมบล็อกโคพอลิเมอร์ดังตารางที่ 3.5 ซึ่งจะทำการวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ด้วยกราวิเมตรี (Gravimetry) และทำการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FTIR)



ภาพที่ 3.5 การเตรียมบล็อกโคพอลิเมอร์ด้วยการสังเคราะห์แบบ solution ITP

ตารางที่ 3.5 สภาวะในการเตรียมบล็อกโคพอลิเมอร์ PMAA-*b*-P(MMA-MPS) ด้วยการสังเคราะห์แบบสารละลาย สำหรับปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคนาโนปิสมัทวานาเดต

Chemicals		
MAA	g(mol)	1.29 (1.5×10^{-2})
CHI ₃	g(mol)	0.06 (1.52×10^{-4})
V-501	g(mol)	0.46 (1.64×10^{-3})
MMA	g(mol)	1.30 (1.3×10^{-2})
MPS	g(mol)	3.22 (1.3×10^{-2})
Dioxane	g	40.00

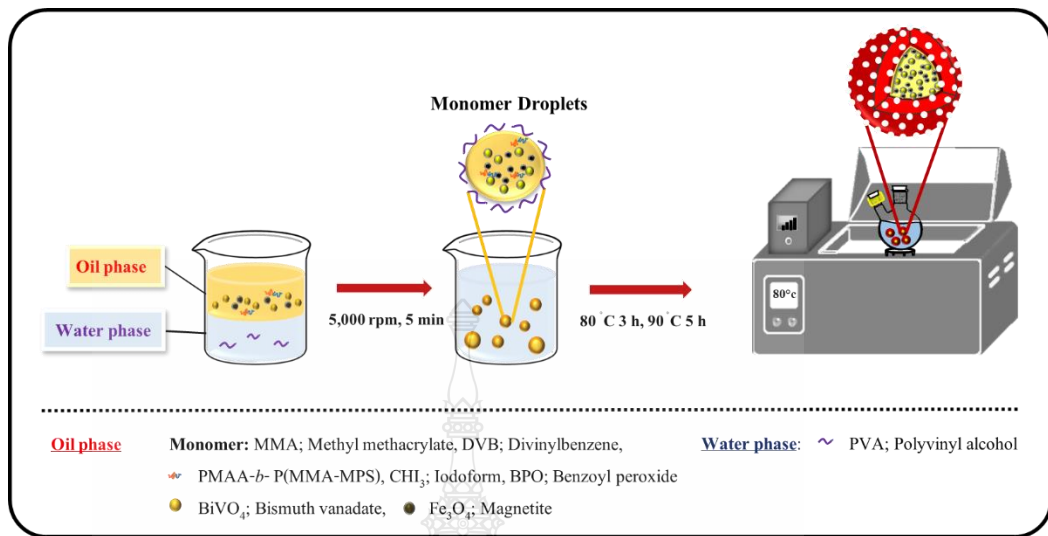
สามารถคำนวณจำนวนสายโซ่ (DP_n) และมวลโมเลกุลตามทฤษฎี ($M_{n,th}$) ดังสมการที่ 3.2 และ 3.3

$$(DP_n, PMAA) = nMAA / nCHI_3 \quad (3.2)$$

$$M_{n,th} = DP_n \times MW \text{ of MAA} \times \text{conversion} \quad (3.3)$$

เมื่อ	$DP_n, PMAA$	คือ จำนวนหน่วยซ้ำในหนึ่งสายโซ่พอลิเมอร์ของ PMAA
	$DP_n, PMAA-b-P(MMA-MPS)$	คือ จำนวนหน่วยซ้ำในหนึ่งสายโซ่พอลิเมอร์ของ PMAA- <i>b</i> -P(MMA-MPS)
	mole of MAA	คือ จำนวนโมลของมอนอเมอร์ที่ใช้
	mole of CHI_3	คือ จำนวนโมลของไอโอดิฟอร์มที่ใช้
	conversion	คือ การเปลี่ยนแปลงจากมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์
โดยที่	$\% \text{ Conversion} = (\text{น้ำหนักพอลิเมอร์} / \text{น้ำหนักมอนอเมอร์}) \times 100$	

เมื่อทำการเตรียมอนุภาคบล็อกโคพอลิเมอร์สำเร็จ จะนำอนุภาคบล็อกโคพอลิเมอร์ที่ได้มาปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดตในระหว่างขั้นตอนการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่กักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ไว้ภายในและมีอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดตติดหรือฝังอยู่ที่ผิว โดยมีแผนภาพขั้นตอนการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่กักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ไว้ภายในและมีอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดตติดหรือฝังอยู่ที่ผิวด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย แสดงดังภาพที่ 3.6



ภาพที่ 3.6 การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่กักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ไว้ภายในและมีอนุภาคนาโนบิสฟัทวานาเดตติดหรือฝังอยู่ที่ผิว ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

3.3.3.2 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่กักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ไว้ภายในและมีอนุภาคนาโนบิสฟัทวานาเดตติดหรือฝังอยู่ที่ผิว ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

โดยส่วนแรกผสมมอนอเมอร์ (เมทิลเมทาคริเลต: Methyl methacrylate; MMA) กับมอนอเมอร์เชื่อมร่างแห (ไดไวนิลเบนซีน: Divinylbenzene; DVB) ตัวริเริ่มปฏิกิริยา (ชนิดละลายในน้ำมัน) Benzoyl peroxide; BPO สารโยกย้ายสายโซ่ (ไอโอดิฟอร์ม: Iodoform; CHI_3) ให้กระจายตัวเป็นเนื้อเดียวกัน เรียกว่า ชั้นสารอินทรีย์ ส่วนที่สองผสมอนุภาคนาโนแมกนีไทต์และอนุภาคนาโนบิสฟัทวานาเดต ลงในสารละลายบล็อกโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากสภาวะตารางที่ 3.3 แล้วทำการอัลตราโซนิกที่ 40 เปอร์เซ็นต์แอมพลิจูด เป็นระยะเวลาประมาณ 5 นาที จนเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นนำทั้งสองส่วนมาผสมปั่นเข้าด้วยกันแล้วเทลงไปในชั้นน้ำที่มีสารลดแรงตึงผิว (พอลิไวนิลแอลกอฮอล์) ทำการปั่นเตรียมหยดมอนอเมอร์ด้วยแรงเหวี่ยงสูงด้วยเครื่องโฮโมจีไนเซอร์ ที่อัตราเร็วในการปั่น 5,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที จะได้สารแขวนลอยของหยดมอนอเมอร์ที่มีอนุภาคนาโนแมกนีไทต์และอนุภาคนาโนบิสฟัทวานาเดตกระจายตัวอยู่ภายในหยดมอนอเมอร์ เทสารแขวนลอยที่เตรียมได้ลงในขวดก้นกลม แล้วทำให้อยู่ในระบบสุญญากาศ ก่อนเริ่มทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เมื่อครบเวลา เพิ่มอุณหภูมิใน

การสังเคราะห์เป็น 90 องศาเซลเซียส สังเคราะห์ต่อจนครบ 8 ชั่วโมง ซึ่งจะทำให้การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้โดยเทคนิคต่าง ๆ เช่น ขนาดและปริมาณของอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำด้วยเครื่อง Dynamic light scattering; DLS และ Gravimetry ตรวจสอบลักษณะรูปร่าง และสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (Optical microscope; OM) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) เทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy and Scanning Electron Microscope; EDS-SEM) เครื่องตรวจสอบคุณสมบัติทางแม่เหล็กของอนุภาค (Vibrating sample magnetometer; VSM) เครื่องวัดพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนของพอลิเมอร์แคปซูล (Brunauer-Emmett-Teller (BET); surface area and porosity analyzer)

เริ่มจากการศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างอนุภาคนาโนแมกนีไทต์: อนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดต ซึ่งทำการศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างอนุภาคนาโนแมกนีไทต์: อนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตที่ 50: 50 40: 60 และ 20: 80 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยใช้อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์เมทิลเมทาคริเลท : ไดไวนิลเบนซีน ที่ 80: 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และอัตราส่วนของมอนอเมอร์รวม: อนุภาคนาโนแมกนีไทต์รวมกับอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตที่ 90: 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และมีการใช้ปริมาณบล็อกโคพอลิเมอร์: อนุภาคนาโนแมกนีไทต์รวมกับอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตที่อัตราส่วน 1: 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (การทดลองที่ 1-3) ในตารางที่ 3.4 จากนั้นเลือกสภาวะที่เหมาะสมของอัตราส่วนระหว่างอนุภาคนาโนแมกนีไทต์: อนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตเพื่อนำมาทำการศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์รวม: อนุภาคนาโนแมกนีไทต์รวมกับอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตต่อ ซึ่งได้ทำการศึกษาอัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์รวม : อนุภาคนาโนแมกนีไทต์รวมกับอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตที่ 90: 10 80: 20 70: 30 60: 40 และ 50: 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยมีการใช้ปริมาณบล็อกโคพอลิเมอร์: อนุภาคนาโนแมกนีไทต์รวมกับอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตที่อัตราส่วน 1: 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (การทดลองที่ 2 และ 4-7) ในตารางที่ 3.4 จากนั้นทำการเลือกสภาวะที่เหมาะสมมาทำการศึกษาต่อโดยทำการศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างบล็อกโคพอลิเมอร์: อนุภาคนาโนแมกนีไทต์รวมกับอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตที่ 0.2: 1 0.4: 1 0.6: 1 และ 1: 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งทำการใช้อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์รวม: อนุภาคนาโนแมกนีไทต์รวมกับอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตที่ 50: 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (การทดลองที่ 7-10) ในตารางที่ 3.4 ต่อมาได้ทำการศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์รวม: อนุภาคนาโนแมกนีไทต์รวมกับอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตอีกครั้ง ซึ่งในครั้งนี้จะทำการศึกษาที่อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์รวม: อนุภาคนาโนแมกนีไทต์รวมกับอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตที่ 90: 10 70: 30 60: 40 และ 50: 50 เปอร์เซ็นต์โดย

น้ำหนัก แต่ในครั้งนี้ได้ทำการควบคุมปริมาณการใช้บล็อกโคพอลิเมอร์ที่ 0.45 กรัมในทุกสภาวะ (การทดลองที่ 11-14) ในตารางที่ 3.4 โดยจะเลือกอัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์รวม: อนุภาคนาโนแมกนีไทด์ร่วมกับอนุภาคนาโนบิสฟีนอลเอที่เหมาะสมเพื่อนำมาศึกษาต่อ โดยจะศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างบล็อกโคพอลิเมอร์: อนุภาคนาโนแมกนีไทด์ร่วมกับอนุภาคนาโนบิสฟีนอลเออีกครั้ง เพื่อจะเตรียมให้ได้พอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่กักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ไว้ภายในและมีอนุภาคนาโนบิสฟีนอลเอติดหรือฝังอยู่ที่ผิวที่มีความคงทนและแข็งแรง เพื่อนำไปศึกษาต่อในขั้นตอนการบำบัดสีย้อมในน้ำเสียสังเคราะห์ต่อไป ในการศึกษาครั้งนี้จะทำการศึกษาอัตราส่วนระหว่างบล็อกโคพอลิเมอร์ : อนุภาคนาโนแมกนีไทด์ร่วมกับอนุภาคนาโนบิสฟีนอลเอที่ 0.3: 1 0.6: 1 และ 1: 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งทำการเตรียมโดยใช้อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์รวม : อนุภาคนาโนแมกนีไทด์ร่วมกับอนุภาคนาโนบิสฟีนอลเอที่ 70: 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (การทดลองที่ 15-17) ในตารางที่ 3.6

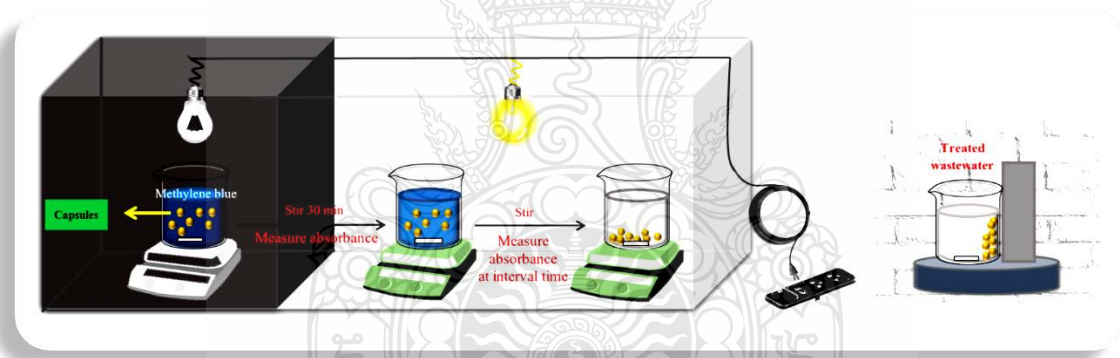
ตารางที่ 3.6 สภาวะในการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่กักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทด์ไว้ภายในและมีอนุภาคนาโนบิสฟีนอลเอติดหรือฝังอยู่ที่ผิว ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

Run	MMA (g)	DVB (g)	BPO (g)	CHI ₃ (mg)	PMAA- <i>b</i> - P(MMA-MPS) (g)	OA- Fe ₃ O ₄ (g)	BiVO ₄ (g)	PVA (1 wt% (g)
1	3.24	0.81	0.32	50.0	0.45	0.23	0.23	45.00
2	3.24	0.81	0.32	50.0	0.45	0.18	0.27	45.00
3	3.24	0.81	0.32	50.0	0.45	0.09	0.36	45.00
4	2.52	0.63	0.25	40.0	1.35	0.54	0.81	45.00
5	2.52	0.63	0.25	40.0	-	0.54	0.81 ^a	45.00
6	2.52	0.63	0.25	40.0	0.45	0.54	0.81	45.00
7	2.16	0.54	0.21	35.0	1.80	0.72	1.08	45.00
8	2.16	0.54	0.21	35.0	0.45	0.72	1.08	45.00
9	1.80	0.45	0.18	30.0	2.25	0.90	1.35	45.00
10	1.80	0.45	0.18	30.0	0.45	0.90	1.35	45.00
11	2.52	0.63	0.25	40.0	0.90	0.54	0.81	45.00

^a ผสม BiVO₄ กับ MPS 0.30 g

3.3.4 ประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์ต้นแบบของพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้

เมื่อได้ไมโครแคปซูลที่สภาวะที่เหมาะสมแล้ว จะทำการศึกษาการกำจัดสีย้อมอินทรีย์ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงช่วงตามองเห็นโดยใช้หลอดไฟฟ้าทั้งสแตนเป็นแหล่งกำเนิดแสง ซึ่งจะนำพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้จากข้อ 3.3.3 มากระจายตัวในตัวอย่างน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีสีย้อมเมทิลีนบลูความเข้มข้น 5 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ที่เวลา 30 นาทีแรกจะไม่ให้แสงเพื่อให้พอลิเมอร์แคปซูลเกิดการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูไว้ที่ผิว จากนั้นฉายแสงจนครบเวลา 3 ชั่วโมงพร้อมกับการปั่นกววนตลอด ทำการเก็บตัวอย่างสารละลายสีย้อมที่ผ่านกระบวนการบำบัดทุก 30 นาทีเพื่อนำไปวัดค่าความเข้มข้นด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ เพื่อติดตามอัตราการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม โดยจะศึกษาพารามิเตอร์ที่มีผลต่อการกำจัดสีย้อม เช่น ปริมาณอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตที่ใช้ ช่วงพีเอชที่เหมาะสม (pH) ชนิดของวัสดุ รวมถึงการนำพอลิเมอร์แคปซูลกลับมาใช้ใหม่โดยการดูดกลับด้วยแม่เหล็ก เป็นต้น ดังแผนภาพแสดงการทดลองในภาพที่ 3.7



ภาพที่ 3.7 การทดสอบประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมในน้ำเสียสังเคราะห์

ในการศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมในน้ำเสียสังเคราะห์ของพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่เตรียมได้จะศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้อง โดยเริ่มต้นทำการศึกษาผลของปริมาณอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตที่ติดหรือฝังอยู่ที่พอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่ 0.006 0.008 และ 0.010 กรัม ที่ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู 5 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร เป็นระยะเวลา 180 นาที โดยไม่มีการปรับค่าพีเอชในสารละลายเมทิลีนบลู (การทดลองที่ 1-3) ในตารางที่ 3.5 ต่อมาได้เลือกสภาวะที่มีการใช้ปริมาณอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตที่ติดหรือฝังอยู่ที่พอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่ 0.006 และ 0.010 กรัม มาศึกษา

ผลของช่วงพีเอชที่เหมาะสมที่ 2.5 5.5 7.5 8.5 และ 10.5 (การทดลองที่ 4-8 และ 9-13 ตามลำดับ) ในตารางที่ 3.5 จากนั้นจะเลือกสภาวะที่เหมาะสมมาทำการศึกษาผลของชนิดวัสดุสำหรับนำมาทดสอบการกำจัดสีย้อมเมทิลินบลู โดยในขั้นตอนนี้จะศึกษาโดยการเปรียบเทียบวัสดุ 3 ชนิดคือ พอลิเมอร์ที่ไม่มีการห่อหุ้มอนุภาคนาโนแมกนีไทต์และอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดต อนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตที่เตรียมได้ และพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่กักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ไว้ภายในและมีอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตติดหรือฝังอยู่ที่ผิว (การทดลองที่ 14-16) ในตารางที่ 3.7 ซึ่งจะเลือกใช้ปริมาณอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตและปรับค่าพีเอชจากสภาวะที่เหมาะสมที่ได้เลือกมาจากการศึกษาก่อนหน้านี้ ศึกษาผลของประสิทธิภาพการนำกลับมาใช้ใหม่ จะทำการทดลองนำพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่มีอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดต 6.0 มิลลิกรัมมาใช้ซ้ำจำนวน 5 ครั้ง แต่ละซ้ำจะทำการทดลองที่ความเข้มข้นสารละลายเมทิลินบลู 5 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร เป็นระยะเวลา 60 นาที โดยที่ 30 นาทีแรกจะไม่ให้แสง จากนั้นให้แสงจนครบ 60 นาที ในขั้นตอนสุดท้ายจะทำการศึกษาลักษณะการทำงานของพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่กักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ไว้ภายในและมีอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตติดหรือฝังอยู่ที่ผิว สำหรับการกำจัดสีย้อมในน้ำเสียสังเคราะห์ โดยในขั้นตอนนี้จะนำพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่กักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ไว้ภายในและมีอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตติดหรือฝังอยู่ที่ผิว (6.0 มิลลิกรัม) มาทดสอบการกำจัดสารละลายสีย้อมเมทิลินบลูภายใต้สภาวะที่ให้แสงและไม่ให้แสงตลอดการทดลอง เป็นระยะเวลา 180 นาที ที่ความเข้มข้นสารละลายเมทิลินบลู 40 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร และจะพิจารณาความเข้มข้นที่จางลงของสีย้อมเมทิลินบลูด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ เพื่อตรวจสอบกลไกในการทำงานที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสารละลายสีย้อมเมทิลินบลู

ตารางที่ 3.7 สภาวะในการศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมในน้ำเสียสังเคราะห์ของพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้

RUN	[MB] (ppm)	Volume of MB solution (ml)	Adjust pH in MB solution	BiVO ₄ pure (g)	Polymer particle (g)	Amount of BiVO ₄ in polymer capsule (g)		
						0.006	0.008	0.010
1	5	50	-	-	-	0.006	-	-
2	5	50	-	-	-	-	0.008	-
3	5	50	-	-	-	-	-	0.010
4	5	50	2.5	-	-	0.006	-	-
5	5	50	5.5	-	-	0.006	-	-
6	5	50	7.5	-	-	0.006	-	-
7	5	50	8.5	-	-	0.006	-	-
8	5	50	10.5	-	-	0.006	-	-
9	5	50	2.5	-	-	-	-	0.010
10	5	50	5.5	-	-	-	-	0.010
11	5	50	7.5	-	-	-	-	0.010
12	5	50	8.5	-	-	-	-	0.010
13	5	50	10.5	-	-	-	-	0.010
14	5	50	10.5	0.006	-	-	-	-
15	5	50	10.5	-	0.032	-	-	-

3.3.5 การศึกษาคุณสมบัติและลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ อนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตและพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่เตรียมได้

3.3.5.1 การศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโนแมกนีไทต์และอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดต

นำอนุภาคนาโนของแมกนีไทต์มากระจายตัวในกรดโอเลอิกที่ละลายอยู่ในโทลูอีนประมาณร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก และใช้อัลตราโซนิกในการทำให้อนุภาคกระจายตัวได้ดีขึ้น จากนั้นศึกษาขนาดอนุภาคด้วยเทคนิคการวัดการกระเจิงแสงโดยใช้มุมหักเห 165 องศา ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ในส่วนของอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดต จะนำอนุภาคมากระจายในสารละลายโซเดียมโอดีเตซิลลเฟตที่ความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และศึกษาขนาดอนุภาคเช่นเดียวกับอนุภาคนาโนของแมกนีไทต์ จากนั้นทำการศึกษารูปร่าง และลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคทั้งสองชนิด โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน โดยนำอนุภาคทั้งสองที่กระจายอยู่ในสารลดแรงตึงผิวไปหยดลงบนกริด (Grid) 1-2 หยด แล้วนำไปทำให้แห้ง และทำการตรวจสอบที่กำลังขยายที่เหมาะสม และสุดท้ายจะทำการศึกษาโครงสร้างผลึก

ของอนุภาคทั้งสองด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ โดยการนำ 10 กรัม ของอนุภาคของแข็งมาบรรจุ สำหรับทำการวิเคราะห์ที่ 40 กิโลโวลต์และ 30 มิลลิแอมแปร์ ทำการสแกนที่มุม 2θ ตั้งแต่ 5 ถึง 80 องศา ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

3.3.5.2 การศึกษาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่เตรียมได้

โดยทำการศึกษารูปร่าง และ ลักษณะสัณฐานวิทยาของแคปซูล ใช้กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ในกรณีของกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง จะเตรียมตัวอย่างโดยการหยดสารแขวนลอยของพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้ทั้งก่อนและหลังการสังเคราะห์ลงบนกระจกสไลด์ 1-2 หยด ปิดด้วยกระจกปิดสไลด์ ก่อนการตรวจวัดด้วยกำลังขยายที่เหมาะสม ในส่วนของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะทำการเตรียมตัวอย่างโดยการนำพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมได้ไปทำให้แห้งสนิท ก่อนนำไปโรยลงบนแผ่นคาร์บอนที่ติดอยู่บนแท่นวางตัวอย่าง (Stub) จากนั้นทำการเคลือบพอลิเมอร์แคปซูลด้วยทองคำ เพื่อทำการตรวจวัดตัวอย่าง โดยใช้กำลังขยายที่เหมาะสม จากนั้นทำการตรวจวัดคุณสมบัติทางแม่เหล็กของพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนด้วยเครื่องแมกนีโตมิเตอร์แบบสั่น โดยการนำพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนแบบแห้งน้ำหนัก 7 มิลลิกรัม มาบรรจุลงภาชนะสำหรับนำไปทดสอบที่สภาวะแม่เหล็กอิ่มตัวในช่วง 10000 เออร์สเตด ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส และจะทำการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนของพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนด้วยเครื่องวัดพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุน (BET) โดยใช้หลักการการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน โดยใช้ตัวอย่างของพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนแบบแห้งสำหรับการทดสอบ

3.3.5.3 ศึกษาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนจากมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ (% Conversion) ด้วยเทคนิคการชั่งน้ำหนัก

ทำได้โดยการชั่งสารแขวนลอยของพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนน้ำหนักประมาณ 1.5 กรัม (W) (บันทึกน้ำหนักที่แน่นอน) ลงในถ้วยอะลูมิเนียมฟรอยด์ จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ชั่งน้ำหนักและทำการอบต่อจนได้น้ำหนักที่คงที่ บันทึกน้ำหนักที่เหลืออยู่หลังการอบ (W_{cap}) จากนั้น นำมาเผาต่อที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที บันทึกน้ำหนักที่ได้หลังการเผา (W_{MT}) คำนวณหาเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ ดังสมการที่ 3.4 และคำนวณหาร้อยละผลผลิตที่ได้ (% Yield) ดังสมการที่ 3.5

$$\% \text{ Conversion} = \left[\frac{(W_{\text{cap}} - W_{\text{MT}}) - (W_i + W_{\text{CT}} + W_s)}{W_{\text{bp}} + W_m} \right] \times 100 \quad (3.4)$$

$$\% \text{ Yield} = \left(\frac{W_{\text{cap}}}{W_{\text{m,T}} + W_{\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{BiVO}_4} + W_{\text{bp}}} \right) \times 100 \quad (3.5)$$

$$W_i = \frac{\text{น้ำหนักตัวริเริ่มปฏิกิริยาก่อนสังเคราะห์}}{\text{น้ำหนักรวมสุทธิของทุกองค์ประกอบก่อนสังเคราะห์}} \times \text{น้ำหนักสารแขวนลอยก่อนอบ}$$

$$W_{\text{CT}} = \frac{\text{น้ำหนักไอโอดิฟอร์มก่อนสังเคราะห์}}{\text{น้ำหนักรวมสุทธิของทุกองค์ประกอบก่อนสังเคราะห์}} \times \text{น้ำหนักสารแขวนลอยก่อนอบ}$$

$$W_s = \frac{\text{น้ำหนักพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ก่อนสังเคราะห์}}{\text{น้ำหนักรวมสุทธิของทุกองค์ประกอบก่อนสังเคราะห์}} \times \text{น้ำหนักสารแขวนลอยก่อนอบ}$$

$$W_{\text{bp}} = \frac{\text{น้ำหนักบิสล๊อคโคพอลิเมอร์ก่อนสังเคราะห์}}{\text{น้ำหนักรวมสุทธิของทุกองค์ประกอบก่อนสังเคราะห์}} \times \text{น้ำหนักสารแขวนลอยก่อนอบ}$$

$$W_m = \frac{\text{น้ำหนักมอนอเมอร์รวมก่อนสังเคราะห์}}{\text{น้ำหนักรวมสุทธิของทุกองค์ประกอบก่อนสังเคราะห์}} \times \text{น้ำหนักสารแขวนลอยก่อนอบ}$$

เมื่อ	W_{cap}	คือ น้ำหนักพอลิเมอร์แคปซูลหลังอบ (น้ำหนักก่อนเผา)
	W_{MT}	คือ น้ำหนักของโลหะออกไซด์หลังเผา (น้ำหนักอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ร่วมกับอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดต)
	W_i	คือ น้ำหนักตัวริเริ่มปฏิกิริยา
	W_{CT}	คือ น้ำหนักไอโอดิฟอร์ม
	W_s	คือ น้ำหนักสารลดแรงตึงผิว
	W_{bp}	คือ น้ำหนักบิสล๊อคโคพอลิเมอร์
	W_m	คือ น้ำหนักมอนอเมอร์รวม
	$W_{\text{m,T}}$	คือ น้ำหนักมอนอเมอร์รวมก่อนสังเคราะห์

3.3.5.4 ศึกษาเปอร์เซ็นต์การบรรจุและประสิทธิภาพในการหุ้มเตรียมพอลิเมอร์แคปซูล ที่กักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ไว้ภายในและมีอนุภาคนาโนบิสฟทวานาเดตติดหรือฝังที่ผิว

ทำการวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์การบรรจุของอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ในพอลิเมอร์แคปซูลและอนุภาคนาโนบิสฟทวานาเดตที่ติดหรือฝังที่ผิว (%Loading experiment; %L_{expt}) ดังสมการที่ 3.6 โดยการนำผงของพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนหลังการอบ มาเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นนำน้ำหนักที่ได้หลังจากการเผามาคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การบรรจุของอนุภาคนาโนแมกนีไทต์และอนุภาคนาโนบิสฟทวานาเดต เปรียบเทียบกับเปอร์เซ็นต์การบรรจุทางทฤษฎี (%Loading theory; %L_{th}) โดยคำนวณจากสมการที่ 3.7 และวิเคราะห์ประสิทธิภาพการกักเก็บ (% Encapsulation; %E) ดังสมการที่ 3.8

$$\%L_{\text{expt}} = \left(\frac{W_{\text{MT}}}{W_{\text{ad}}} \right) \times 100 \quad (3.6)$$

$$\%L_{\text{th}} = \left(\frac{W_{\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{BiVO}_4}}{W_{\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{BiVO}_4} + \left[\left(\frac{\% \text{ conversion} - \%F_p}{100} \right) \times (W_{\text{m,T}} + W_{\text{bp}}) \right]} \right) \quad (3.7)$$

$$\%E = \left(\frac{\%L_{\text{expt}}}{\%L_{\text{th}}} \right) \times 100 \quad (3.8)$$

เมื่อ $W_{\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{BiVO}_4}$ คือ น้ำหนักของอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ร่วมกับอนุภาคนาโนบิสฟทวานาเดตก่อนสังเคราะห์
 W_{bp} คือ น้ำหนักบล็อกโคพอลิเมอร์ก่อนสังเคราะห์

3.3.5.5 ศึกษาขนาดและปริมาณของอนุภาคพอลิเมอร์อิสระในวัฏภาคน้ำ

นำสารแขวนลอยที่ได้หลังจากการสังเคราะห์ไปทำการดูดด้วยแม่เหล็ก สารแขวนลอยจะเกิดการแยกชั้น จากนั้นชั่งน้ำหนักอีลชัน 2 กรัม ($W_{\text{F, E}}$) (บันทึกน้ำหนักที่แน่นอน) ลงในถ้วยอะลูมิเนียมฟรอยด์ แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หรือจนกระทั่งได้น้ำหนักหลังการอบที่คงที่ (W_{F}) เพื่อคำนวณหาปริมาณพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่กระจายตัวอย่างอิสระในวัฏภาคน้ำ (%Free polymer particle; %F_p) ดังสมการที่ 3.9 (a และ b)

$$W_{TF} = \frac{W_F}{W_{F,E}} \times W_{F,TE} \quad (3.9a)$$

$$\%F_P = \frac{W_{TF}}{W_{TP} + W_{bp}} \times 100 \quad (3.9b)$$

W_{TF}	คือ น้ำหนักของพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนอิสระทั้งหมด
W_F	คือ น้ำหนักของพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนอิสระหลังอบ
$W_{F,E}$	คือ น้ำหนักของพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนอิสระก่อนอบ
$W_{F,TE}$	คือ น้ำหนักรวมของอิมัลชัน
W_{TP}	คือ น้ำหนักของพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนทั้งหมด
W_{bp}	คือ น้ำหนักบล็อกโคพอลิเมอร์ก่อนสังเคราะห์

3.3.5.6 ศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมในน้ำเสียสังเคราะห์

เริ่มต้นทดสอบประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูจากการติดตามผลของความเข้มข้นที่ลดลงของสีย้อมด้วยเครื่องยูวีวิสิเบิล เปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐาน (Calibration Curve) และคำนวณประสิทธิภาพการสลายตัวของสีย้อมเมทิลีนบลู (DE) ออกมาในหน่วยมิลลิกรัมของสีย้อมที่ถูกกำจัดต่อกรัมของอนุภาคนาโนบิส്മัทวานาเดตที่ติดหรือฝังอยู่กับพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุน โดยจะทำการเตรียมสารละลายเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้น 1 ถึง 5 มิลลิกรัมต่อลิตร และวัดค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) ที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร บันทึกข้อมูลสำหรับทำกราฟมาตรฐาน จากนั้นเตรียมสารละลายเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้น 5 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร เติมพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนลงไปในน้ำเสียสังเคราะห์ ทำการปั่นจนตลอดเวลา จับเวลาที่ 30 นาทีแรกทำการทดลองโดยไม่ให้แสง จากนั้นทำการให้แสงจนครบ 180 นาที โดยทุก ๆ 30 นาที จะดูดตัวอย่างน้ำเสียสีย้อมไปวัดค่าการดูดกลืนแสง เพื่อติดตามความเข้มข้นของเมทิลีนบลูที่เวลาต่าง ๆ จากสมการที่ 3.10 ทำการคำนวณหาปริมาณการสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลู (W_{MB}) จากสมการที่ 3.11 และคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การสลายตัวหรือประสิทธิภาพการสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูในหน่วยมิลลิกรัมของสีย้อมที่ถูกกำจัดต่อกรัมของอนุภาคนาโนบิส്മัทวานาเดตได้จากสมการที่ 3.12

$$y = mx + c \quad (3.10)$$

$$W_{MB} \text{ (mg)} = (C_{MB,O} - C_{MB,i}) \times \frac{V_{MB}}{1,000} \quad (3.11)$$

$$DE = \frac{W_{MB}}{W_{BiVO_4}} \quad \text{or} \quad \left[\frac{(C_{MB,O} - C_{MB,i})}{C_{MB,O}} \right] \times 100 \quad (3.12)$$

เมื่อ	y	คือ ค่าการดูดกลืนแสง ณ เวลาต่าง ๆ
	m	คือ ค่าความชัน
	x	คือ ค่าความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู
	c	คือ จุดตัดแกน
	W_{MB}	คือ น้ำหนักของสารละลายเมทิลีนบลูที่ลดลง (มิลลิกรัม)
	$C_{MB,O}$	คือ ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูก่อนการกำจัด (5 มิลลิกรัมต่อลิตร)
	$C_{MB,i}$	คือ ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูหลังการกำจัด ณ เวลาต่าง ๆ (มิลลิกรัมต่อลิตร)
	V_{MB}	คือ ปริมาตรของสารละลายเมทิลีนบลู (50 มิลลิลิตร)
	W_{BiVO_4}	คือ น้ำหนักอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตที่ติดหรือฝังอยู่กับพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุน
	DE	คือ ประสิทธิภาพการสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลู

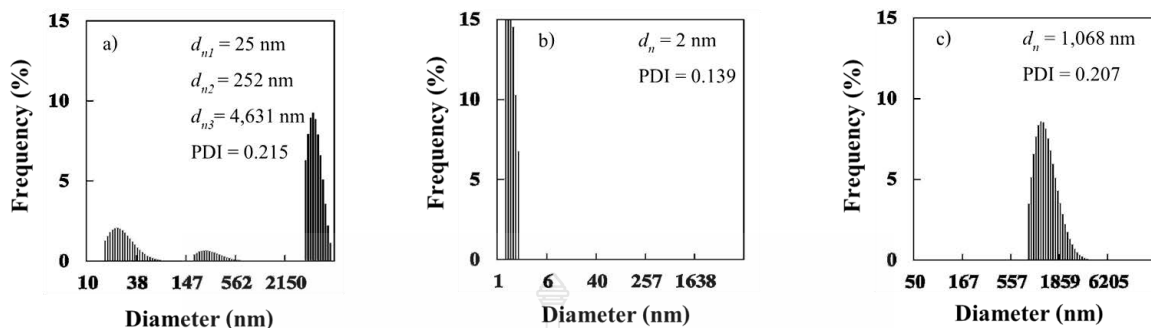
บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

4.1 การสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนเมตรของแมกนีไทต์ ด้วยการตกตะกอนร่วมของ Fe^{2+} กับ Fe^{3+}

4.1.1 อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนเมตรของแมกนีไทต์

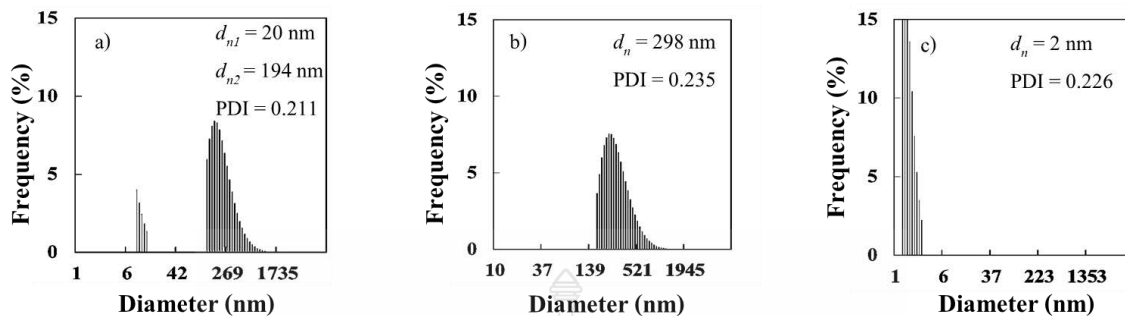
จากการสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนเมตรของแมกนีไทต์ในการศึกษาผลของอุณหภูมิสำหรับการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง Fe^{2+} กับ Fe^{3+} ได้อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 28 50 และ 70 องศาเซลเซียส พบว่า จากการศึกษานาโนของอนุภาคด้วยเทคนิค DLS ที่การสังเคราะห์โดยการใช้อุณหภูมิที่ 50 องศาเซลเซียส ค่อย ๆ เกิดการตกตะกอนร่วมระหว่าง Fe^{2+} กับ Fe^{3+} อย่างสม่ำเสมอทำให้ขนาดของอนุภาคมีการกระจายตัวที่แคบ และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในระดับนาโนเมตรประมาณ 2 นาโนเมตร ดังภาพที่ 4.1 (b) ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าการสังเคราะห์โดยการใช้อุณหภูมิที่ 28 และ 70 องศาเซลเซียส โดยที่การใช้อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นไปได้ว่าอุณหภูมิที่สูงส่งผลต่อการตกตะกอนร่วมระหว่าง Fe^{2+} กับ Fe^{3+} อย่างรวดเร็วทำให้ขนาดของอนุภาคเกิดการเกาะรวมตัวกัน จึงส่งผลให้อนุภาคมีขนาดใหญ่โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 1 ไมโครเมตร ดังภาพที่ 4.1 (c) สำหรับการเตรียมโดยใช้อุณหภูมิที่ 28 องศาเซลเซียส พบว่า ค่อย ๆ เกิดการตกตะกอนร่วมระหว่าง Fe^{2+} กับ Fe^{3+} อย่างช้า ๆ จึงทำให้มีขนาดอนุภาคเกิดขึ้นหลายขนาดอย่างไม่สม่ำเสมอโดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 25 252 และ 4,631 นาโนเมตร ซึ่งเป็นการกระจายตัวที่กว้างดังภาพที่ 4.1 (a)



ภาพที่ 4.1 DLS ฮิสโทแกรมของการเตรียมอนุภาคนาโนแมกนีไทต์โดยใช้อุณหภูมิ 28 (a) 50 (b) และ 70 (c) องศาเซลเซียส

4.1.2 ปริมาณสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์

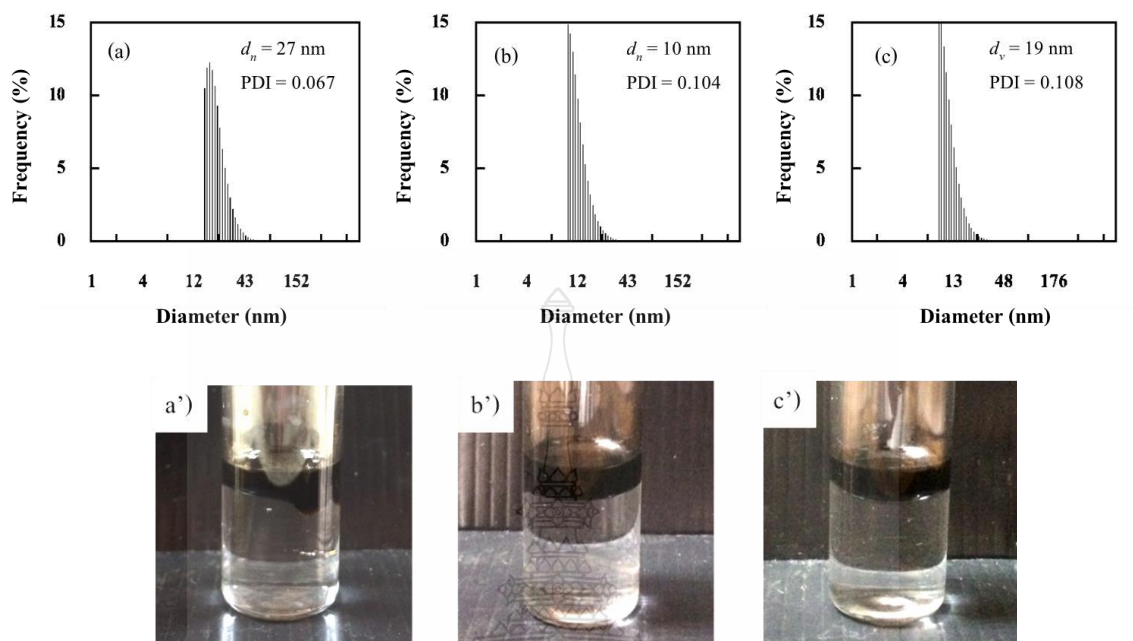
จากการศึกษาปริมาณสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ส่งผลต่อการตกตะกอนร่วมระหว่าง Fe^{2+} กับ Fe^{3+} สำหรับการสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนเมตรของแมกนีไทต์ที่ใช้ปริมาณการใช้ 3 (0.021 โมล) 5 (0.036 โมล) และ 7 มิลลิลิตร (0.050 โมล) โดยการศึกษาขนาดของอนุภาคด้วยเทคนิค DLS พบว่า ทุกปริมาณการใช้สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ สามารถเตรียมอนุภาคได้ในระดับนาโนเมตร โดยที่ปริมาณการใช้สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 3 มิลลิลิตร มีการกระจายตัวไม่สม่ำเสมอ เกิดอนุภาคหลายขนาด โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 20 และ 194 นาโนเมตร ดังภาพที่ 4.2 (a) ที่ปริมาณการใช้สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 5 มิลลิลิตร มีการกระจายอย่างกว้าง โดยมีขนาดอนุภาคใกล้เคียงกันซึ่งมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 298 นาโนเมตร ดังภาพที่ 4.2 (b) และที่ปริมาณการใช้สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 7 มิลลิลิตร มีการกระจายตัวที่แคบอย่างสม่ำเสมอ ทำให้อนุภาคมีขนาดเล็ก โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 2 นาโนเมตร ดังภาพที่ 4.3 (c) ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากไฮดรอกไซด์ไอออนเป็นตัวกระตุ้นให้เกิดการตกตะกอนร่วมระหว่าง Fe^{2+} กับ Fe^{3+} โดยปริมาณที่เพิ่มขึ้นจะทำให้อนุภาค Fe_3O_4 เกิดได้มากขึ้น ในกรณีของ 3 และ 5 มิลลิลิตร การตกตะกอนของ Fe_3O_4 ยังไม่สมบูรณ์ อาจมี Fe^{2+} และ Fe^{3+} เข้าไปจับบนผิวของอนุภาค Fe_3O_4 เกิดเป็นกลุ่มก้อนของ Fe_3O_4 ในขณะที่ 7 มิลลิลิตร ปริมาณของไฮดรอกไซด์มีเพียงพอในการกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยา ส่งผลให้อนุภาค Fe_3O_4 ที่ได้มีขนาดเล็กและกระจายตัวได้แคบ



ภาพที่ 4.2 DLS ฮิสโทแกรมของการเตรียมอนุภาคนาโนแมกนีไทต์โดยใช้สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 3 (a) 5 (b) และ 7 (c) มิลลิลิตร

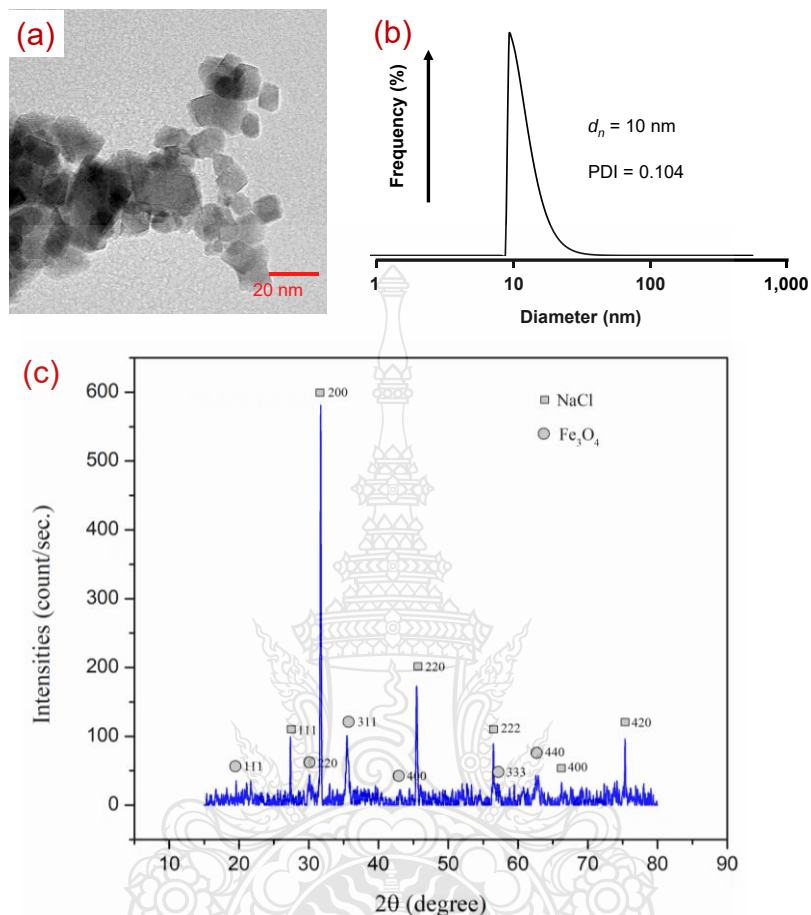
4.1.3 ปริมาณกรดโอเลอิก

จากการศึกษาปริมาณกรดโอเลอิกที่ส่งผลให้การสังเคราะห์อนุภาคนาโนแมกนีไทต์ที่ได้มีความไม่มีขั้วสูง พบว่า เมื่อทำการทดสอบขนาดของอนุภาคด้วยเทคนิค DLS ที่ปริมาณการใช้กรดโอเลอิกในโทลูอีน 1 (5 %โดยน้ำหนัก) 1.5 (7.5 %โดยน้ำหนัก) และ 2 กรัม (10 %โดยน้ำหนัก) อนุภาค Fe_3O_4 มีการกระจายของอนุภาคที่แคบและสม่ำเสมอ โดยขนาดของอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 27 10 และ 19 นาโนเมตร ตามลำดับ ดังภาพที่ 4.3 (a-c) และจะเห็นว่าอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ที่เตรียมได้จะลอยตัวอยู่ชั้นด้านบนซึ่งเป็นชั้นของโทลูอีน สำหรับปริมาณการใช้กรดโอเลอิก 1 กรัม ยังคงมีอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ที่เตรียมได้บางส่วนที่ถูกกรดโอเลอิกเคลือบได้ไม่สมบูรณ์จึงทำให้เกิดหยดที่จะตกลงมาอยู่ในชั้นน้ำ ดังภาพที่ 4.3 (a') โดยที่ปริมาณการใช้กรดโอเลอิก 1.5 และ 2 กรัม อนุภาคนาโนแมกนีไทต์ที่เตรียมได้จะลอยตัวอยู่ชั้นด้านบนไม่แตกต่างกัน ดังภาพที่ 4.3 (b') และ (c') แสดงให้เห็นว่าอนุภาค Fe_3O_4 มีความไม่มีขั้วที่สูงเนื่องจากที่ผิวถูกเคลือบด้วยกรดโอเลอิกอย่างสมบูรณ์และอนุภาคทั้งหมดกระจายตัวในชั้นโทลูอีน



ภาพที่ 4.3 DLS ฮิสโทแกรมของการเตรียมนอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ (a-c) และแสดงความไม่มีหัวของอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ที่ถูกเคลือบด้วยกรดโอเลอิก (a'- c') โดยใช้กรดโอเลอิก 1 (a และ a') 1.5 (b และ b') และ 2 (c และ c') กรัม

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิ ปริมาณสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ และปริมาณกรดโอเลอิกที่ใช้พบว่า สภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนเมตรของแมกนีไทต์สำหรับใช้เตรียมก่อนการนำไปใช้ในขั้นตอนการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลคือ สภาวะการเตรียมที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ที่ปริมาณการใช้สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 7 มิลลิลิตร (0.05 โมล) และทำการใช้กรดโอเลอิกที่ 1.5 กรัม (7.5 %โดยน้ำหนัก ในโทลูอิน) โดยที่สภาวะดังกล่าวสามารถเตรียมให้ได้อนุภาคนาโนแมกนีไทต์ที่มีคุณสมบัติความไม่มีหัวสูง ดังภาพที่ 4.3 (b') และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วงประมาณ 10 นาโนเมตร จากการตรวจวัดด้วยเทคนิค DLS และ TEM ดังภาพที่ 4.4 (a) และ 4.4 (b) ตามลำดับ จากนั้นนำไปศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึกของอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ด้วยเทคนิค XRD พบว่า มีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่มีค่าดัชนี (220) (311) และ (400) ที่มุมการเลี้ยวเบน 30° 35° และ 44° ตามลำดับ ดังภาพที่ 4.4 (c) ซึ่งมีลักษณะสอดคล้องกับโครงสร้างผลึกของ Fe_3O_4 แบบคิวบิก [70-72]



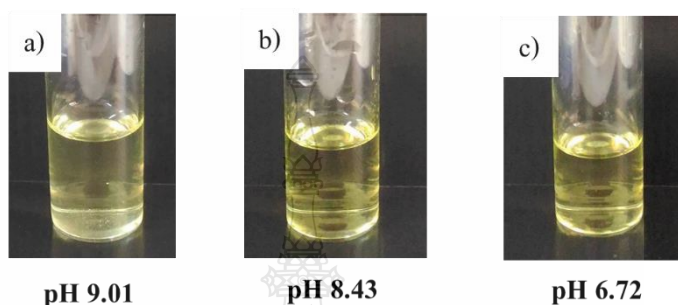
ภาพที่ 4.4 TEM micrograph (a) DLS histogram (b) และ XRD pattern (c) ของอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ที่เตรียมได้

4.2 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเมตรของบิสมัทวานาเดต

4.2.1 ผลของอัตราส่วนโมลระหว่างบิสมัทไนเตรต: แอมโมเนียมเมตavanadate: สารเคเลอิตีทีเอ

จากการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเมตรของบิสมัทวานาเดตในการศึกษาผลของอัตราส่วนโมลระหว่างบิสมัทไนเตรต: แอมโมเนียมเมตavanadate: สารเคเลอิตีทีเอ ที่อัตราส่วน 1: 1: 1 พบว่า ได้สารละลายสีเหลืองที่มีสารบางส่วนละลายได้ไม่สมบูรณ์ ที่ค่าพีเอช 9.01 ดังภาพที่ 4.5 (a) ในขณะที่อัตราส่วน 1: 1: 2 และ 1: 1: 3 ได้สารละลายสีเหลืองใสที่เกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์จึงทำให้สารละลายที่ได้เป็นเนื้อเดียวกันทั้งหมด ที่ค่าพีเอช 8.43 และ 6.72 ตามลำดับ ดังภาพที่ 4.5 (b และ c) จะเห็นได้ว่าพี

เอชของสารละลายจะลดลงตามปริมาณของสารคีเลตอีดีทีเอ เนื่องจากปฏิกิริยาเกิดได้สมบูรณ์ทั้งอัตราส่วน 1: 1: 2 และ 1: 1: 3 จึงเลือกใช้ อัตราส่วน 1: 1: 2 เพื่อลดปริมาณการใช้สารคีเลตอีดีทีเอ ก่อนการนำไประเหยและเผาเพื่อเตรียมอนุภากระดับนาโนเมตรของบิสมัทวานาเดตต่อไป



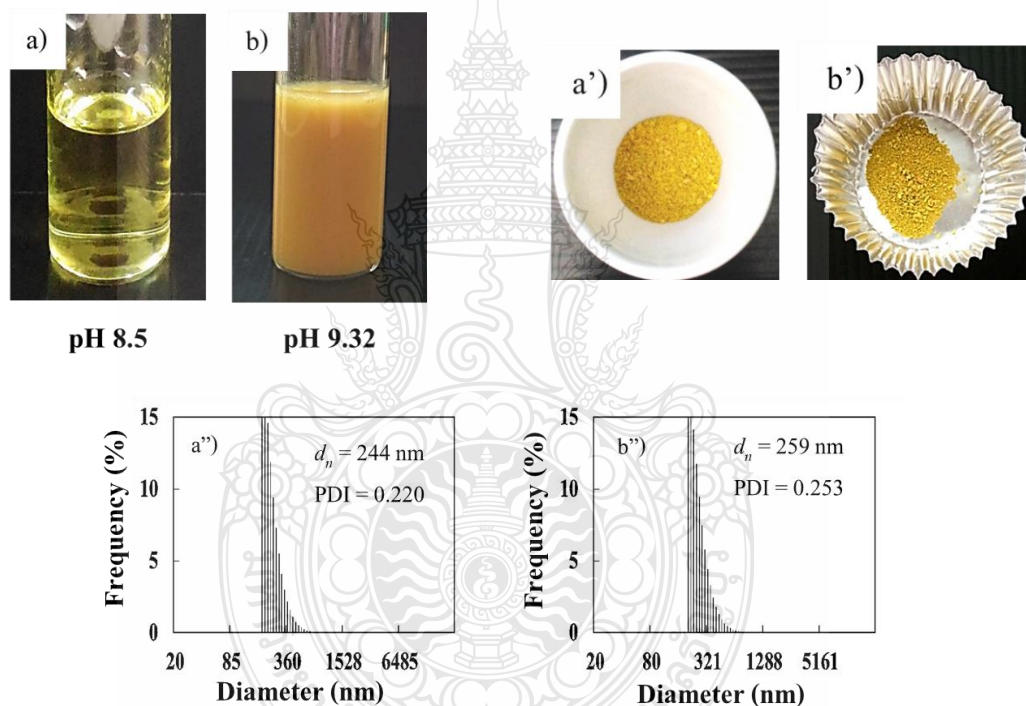
ภาพที่ 4.5 ภาพแสดงสารละลายบิสมัทวานาเดตที่เตรียมได้ที่อัตราส่วนโมลระหว่างบิสมัทไนเตรต:

แอมโมเนียมเมตะวานาเดต: สารคีเลตอีดีทีเอคือ 1: 1: 1 (a) 1: 1: 2 (b) และ 1: 1: 3 (c)

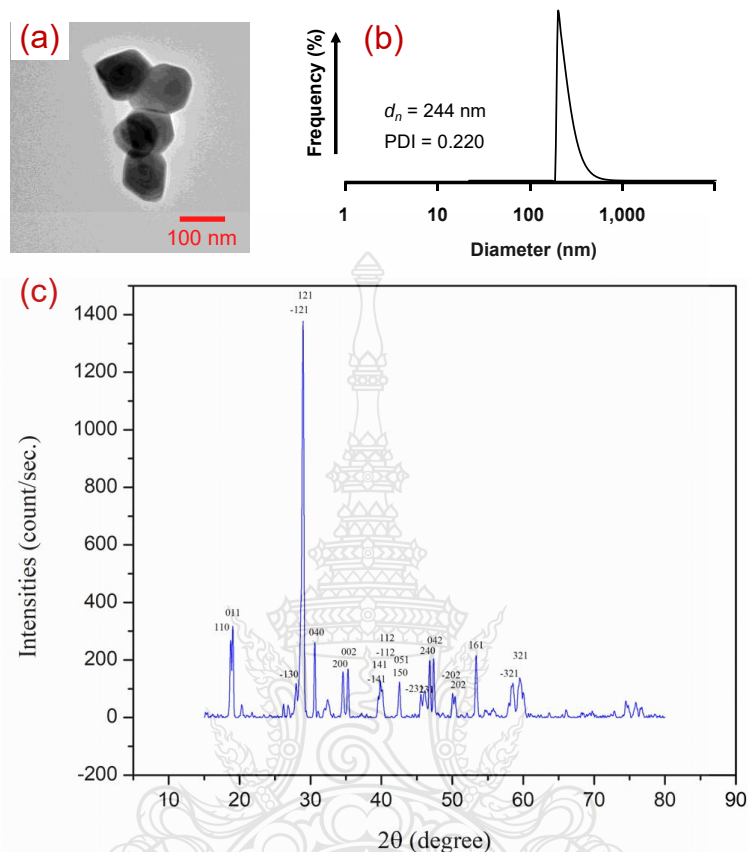
4.2.2 สารคีเลตที่ใช้เตรียมอนุภากระดับนาโนเมตรของบิสมัทวานาเดต

จากการสังเคราะห์อนุภากระดับนาโนเมตรของบิสมัทวานาเดตในการศึกษาผลของสารคีเลตที่ใช้ระหว่างอีดีทีเอ และ พีเอสเอ็มเอ สำหรับการเกิดปฏิกิริยาระหว่างบิสมัทไนเตรต: แอมโมเนียมเมตะวานาเดตได้อย่างสมบูรณ์ พบว่า สารละลายที่ได้จากการเตรียมภายใต้สภาวะเบสโดยใช้คีเลตอีดีทีเอสามารถเตรียมสารละลายให้เป็นเนื้อเดียวกันและสารละลายที่ได้เป็นสีเหลืองใส ดังภาพที่ 4.6 (a) เมื่อนำมาระเหยน้ำออกแล้วนำไปเผาที่ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่า อนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นผงสีเหลือง ดังภาพที่ 4.6 (a') สามารถคำนวณออกมาในรูปของร้อยละผลผลิตที่มีค่าเท่ากับ 94.78 จากนั้นนำไปทดสอบขนาดของอนุภาคด้วยเทคนิค DLS ซึ่งขนาดที่ได้มีค่าเฉลี่ยประมาณ 244 นาโนเมตร ดังภาพที่ 4.6 (a'') ในทางกลับกัน สารละลายที่ได้จากการเตรียมโดยใช้คีเลตพีเอสเอ็มเอไม่สามารถเตรียมให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกันได้และขุ่น ดังภาพที่ 4.6 (b) เมื่อนำมาระเหยน้ำออกแล้วนำไปเผาที่ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่า อนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นผงสีเหลือง ดังภาพที่ 4.6 (b') สามารถคำนวณออกมาในรูปของร้อยละผลผลิตที่มีค่าเท่ากับ 98.11 จากนั้นนำไปทดสอบขนาดของอนุภาคด้วยเทคนิค DLS ซึ่งขนาดที่ได้มีค่าเฉลี่ยประมาณ 259 นาโนเมตร ดังภาพที่ 4.6 (b'') จากผลการศึกษาในขั้นตอนนี้แสดงให้เห็น

เห็นว่า การใช้สารคีเลตอีดีทีเอเหมาะสำหรับนำมาเตรียมอนุภาคมากกว่าการใช้สารคีเลตพีเอสเอ็มเอ อาจเนื่องจากสารคีเลตอีดีทีเอ เป็นสารที่มีขนาดเล็กกว่าโมเลกุลของคีเลตพีเอสเอ็มเอที่เป็นสายโซ่พอลิเมอร์ จึงน่าจะเข้าจับกับไอออนของบิสมัทและวานาเดตไอออนได้ง่ายกว่า นอกจากนี้คีเลตอีดีทีเอมีหมู่คาร์บอกซิล ต่อหนึ่งโมเลกุลมากกว่าสารคีเลตพีเอสเอ็มเอ (คาร์บอกซิลต่อหนึ่งหน่วยซ้ำ) โดยที่สภาวะเบส (พีเอช 8-9) สารคีเลตอีดีทีเอจึงเกิดการแตกตัวได้สมบูรณ์และมากกว่าของคีเลตพีเอสเอ็มเอ ทำให้สารละลายที่เตรียมด้วย สารคีเลตอีดีทีเอทำมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งส่งผลให้ขนาดของอนุภาค BiVO_4 เล็กกว่า ดังนั้นจึง เลือกใช้คีเลตอีดีทีเอ ในการเตรียมอนุภาค BiVO_4



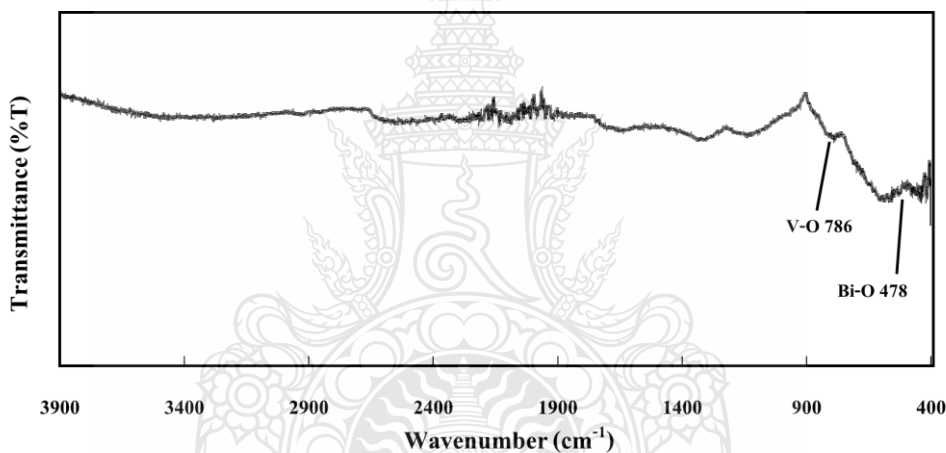
ภาพที่ 4.6 ภาพแสดงสารละลายบิสมัทวานาเดตที่เตรียมจากคีเลตอีดีทีเอ (a) และสารคีเลตพีเอสเอ็มเอ (b) อนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตที่ได้หลังเผา (a' และ b') และ DLS ฮิสโตแกรม ของอนุภาคนาโน บิสมัทวานาเดตที่เตรียมได้ (a'' และ b'')



ภาพที่ 4.7 TEM micrograph (a) DLS histogram (b) และ XRD pattern (c) ของอนุภาคนาโนบิส്മัทวานาเดต

จากการศึกษาผลอัตราส่วนโมลระหว่างบิส്മัทไนเตรต: แอมโมเนียมเมตาวานาเดต: สารคีเลตอิตีทีเอ และผลของสารคีเลตที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนเมตรของบิส്മัทวานาเดต พบว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับใช้เตรียมก่อนการนำไปใช้ในขั้นตอนการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลคือ สภาวะการเตรียมโดยใช้อัตราส่วนโมลระหว่างบิส്മัทไนเตรต: แอมโมเนียมเมตาวานาเดต: สารคีเลตอิตีทีเอที่ 1: 1: 2 และเลือกใช้สารคีเลตเป็นอิตีทีเอ เนื่องจากการใช้สารคีเลตอิตีทีเอให้ผลลัพธ์ของอนุภาคที่ดีกว่าดังได้กล่าวไว้ข้างต้น โดยอนุภาค BiVO_4 มีขนาดประมาณ 120 nm เมื่อตรวจวัดด้วย TEM (ภาพที่ 4.7a) ซึ่งขนาดที่ได้จะค่อนข้างเล็กกว่าที่ตรวจวัดด้วย DLS (244 nm) ดังภาพที่ 4.7b อาจเนื่องมาจากการตรวจวัดด้วย DLS จะวัดขนาดโดยที่อนุภาค BiVO_4 กระจายตัวในน้ำที่มี 1% SDS เป็นสารลดแรงตึงผิว ซึ่งอนุภาค

BiVO_4 อาจเกิดการรวมตัวกันขณะทำการตรวจวัด เมื่อตรวจวัดโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD (ภาพที่ 4.7c) โดยมีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์หลัก ที่ค่าดัชนี 121 และ -121 ที่มุมเลี้ยวเบน 28° ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก สอดคล้องกับโครงสร้างผลึกมาตรฐาน (JCPDS Card number 01-083-1699) [73] ซึ่งโครงสร้างผลึกดังกล่าวนี้เหมาะสำหรับเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติก[74, 75] และเมื่อนำอนุภาคที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR พบว่า มีพีคหลักของ Bi-O และ V-O ตรงตำแหน่งความยาวคลื่น 470-475 เซนติเมตร⁻¹ และ 700-800 เซนติเมตร⁻¹ [76] ตามลำดับ ดังภาพที่ 4.8 จากข้อมูลทั้งหมดแสดงให้เห็นว่าสามารถเตรียมอนุภาค BiVO_4 ที่มีคุณสมบัติเหมาะกับการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติก



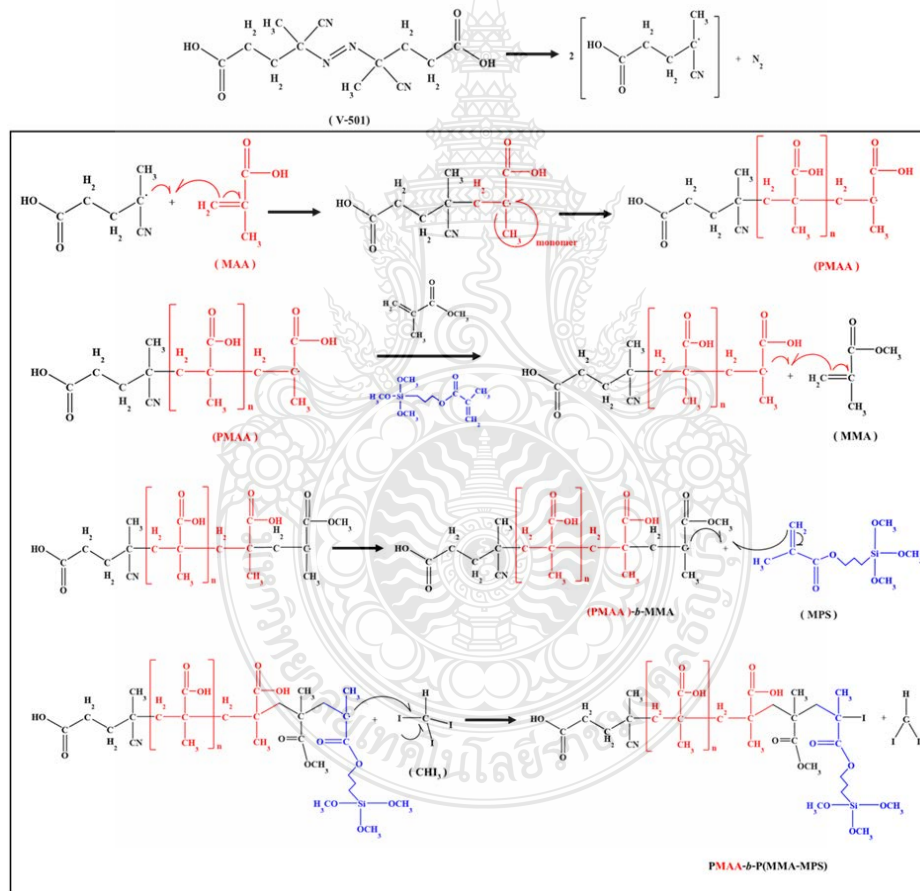
ภาพที่ 4.8 FTIR สเปกตรัมของอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดต

4.3 การเตรียมพอลิเมทาคริลิกแอซิด-บล็อก-พอลิ(เมทิลเมทาคริเลท-เอ็มพีเอส) หรือ PMAA-*b*-P(MMA-MPS)

การเตรียมพอลิเมทาคริลิกแอซิด-บล็อก-พอลิ(เมทิลเมทาคริเลท-เอ็มพีเอส) มีวัตถุประสงค์ในการใช้งานอยู่สองส่วนหลักๆคือ (1) เพื่อเพิ่มความสามารถในการกระจายตัวของอนุภาค BiVO_4 ในวัฏภาคมอนอเมอร์และ (2) เพื่อช่วยในการเกิดรูพรุนของอนุภาคแคปซูลที่เตรียมในระหว่างกระบวนการสังเคราะห์โดยจะทำการสังเคราะห์พอลิเมทาคริลิกแอซิด-บล็อก-พอลิ(เมทิลเมทาคริเลท-เอ็มพีเอส) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลายของ ITP โดยจะเริ่มจากการสังเคราะห์พอลิเมทิลเมทาคริลิกแอซิด-ไอโอไดด์ หรือ

PMAA-I ก่อนเติมเมทิลเมทาคริเลท และเอ็มพีเอส มอนอเมอร์เพื่อเชื่อมต่อสายโซ่พอลิเมอร์เพื่อเกิดเป็นพอลิเมทาคริลิกแอซิด-บล็อก-พอลิ(เมทิลเมทาคริเลท-เอ็มพีเอส) กลไกการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังภาพที่ 4.9 ซึ่งหลังจากการสังเคราะห์เสร็จสิ้นจะได้สารละลายบล็อกโคพอลิเมอร์สีเหลืองใส ดังภาพที่ 4.10 เทคนิค FTIR และ NMR จะนำมาใช้ในการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสเปกตรัมของสายโซ่บล็อกโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ โดย FTIR สเปกตรัมของ MAA MMA และMPS มอนอเมอร์จะใช้เปรียบเทียบกับสเปกตรัมของสายโซ่บล็อกโคพอลิเมอร์ ในขณะที่ NMR สเปกตรัมของ PMMA-I (หลังจากทำปฏิกิริยาเมทิลเลชันของ PMAA-I) จะใช้ในการเปรียบเทียบกับของ PMAA-*b*-P(MMA-MPS) แสดงดังภาพ 4.11a และ b

Mechanism of PMAA-*b*-P(MMA-MPS) by solution iodine transfer polymerization (solution ITP)

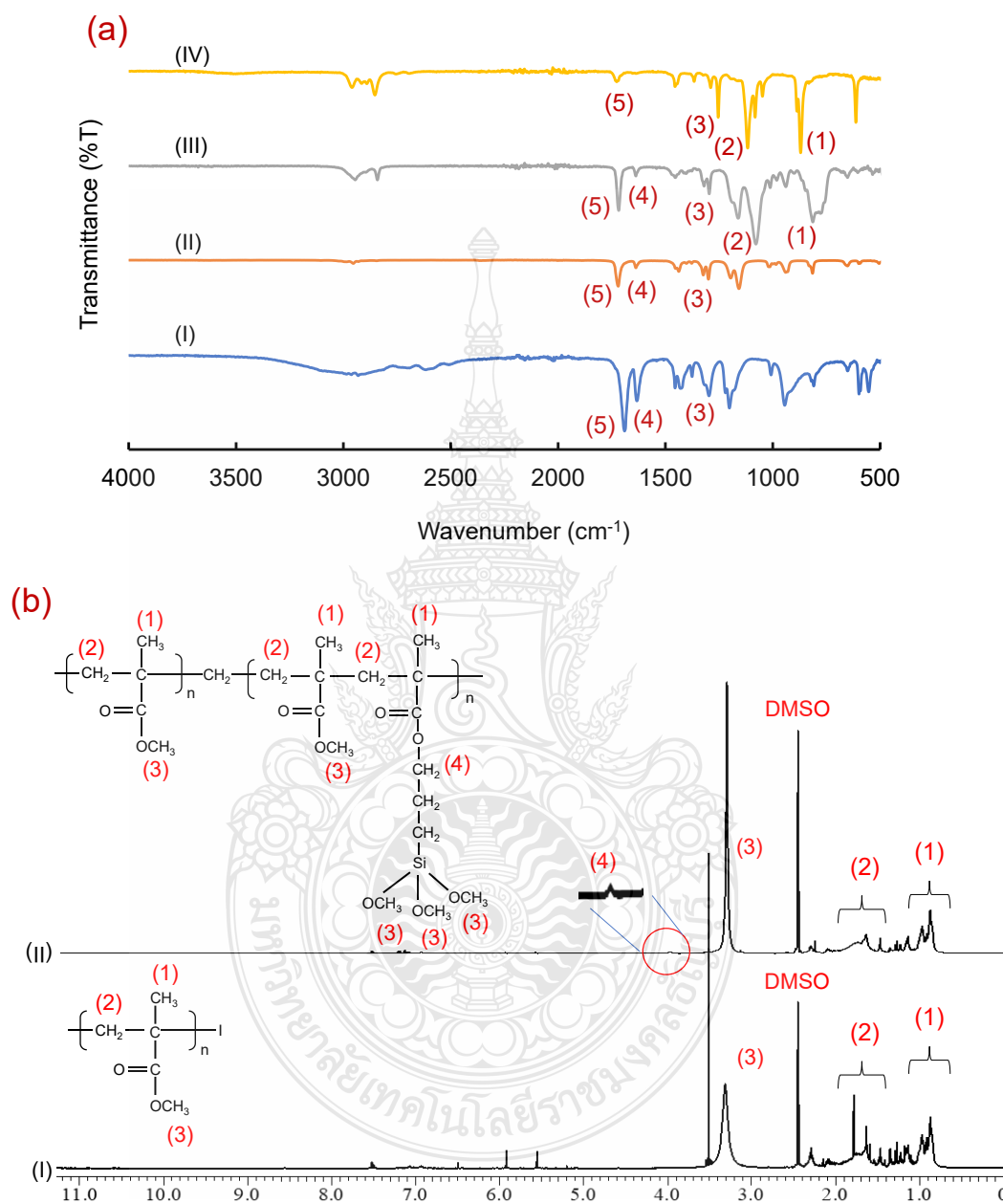


ภาพที่ 4.9 กลไกการสังเคราะห์พอลิเมทาคริลิกแอซิด-บล็อก-พอลิ(เมทิลเมทาคริเลท-เอ็มพีเอส) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบสารละลายของ ITP



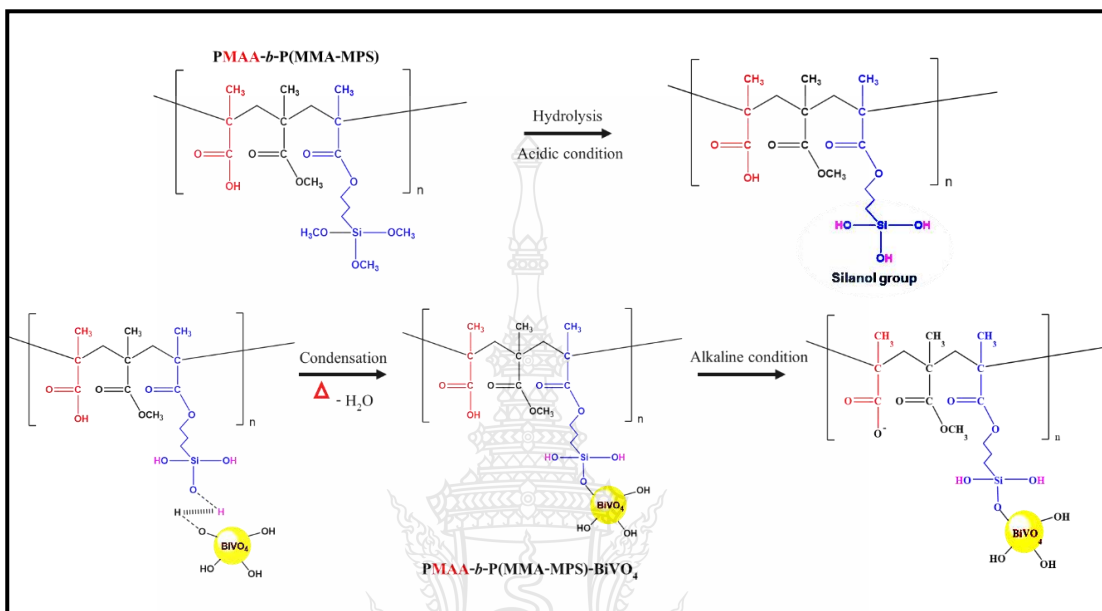
ภาพที่ 4.10 สารละลายบล็อกโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้

FTIR สเปกตรัมของ PMAA-*b*-P(MMA-MPS) (IV) ในภาพ 4.11a แสดง FTIR สเปกตรัมของมอนอเมอร์ MAA MMA และ MPS ซึ่งปรากฏความยาวคลื่นที่สำคัญคือ 1690 1632 และ 1295 cm^{-1} ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของการสั่นแบบยืดของหมู่ C=O , C=C และ C-O ตามลำดับ และจะปรากฏความยาวคลื่นที่สำคัญที่แสดงลักษณะเฉพาะของ MPS คือ Si-OCH_3 และ Si-O ที่ 810 - 869 และ $1,070$ - $1,120$ cm^{-1} ตามลำดับ[77, 78] นอกจากนี้หลังเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันในการเตรียมสายโซ่บล็อกโคพอลิเมอร์ PMAA-*b*-P(MMA-MPS) พบว่า FTIR สเปกตรัมของ PMAA-*b*-P(MMA-MPS) จะปรากฏความยาวคลื่นที่สำคัญของหมู่ C=O ที่มีการสั่นแบบยืดที่ 1717 cm^{-1} ซึ่งเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับของมอนอเมอร์ (1690 cm^{-1}) แสดงให้เห็นว่าการสั่นของหมู่ C=O ในพอลิเมอร์อยู่ในสภาวะที่ต่างจากของมอนอเมอร์ นอกจากนี้เมื่อพิจารณาข้อมูลจาก NMR สเปกตรัมของ PMMA-I (หลังจากปฏิกิริยาเมทิลเลชัน) และ PMMA-*b*-P(MMA-MPS) (หลังจากปฏิกิริยาเมทิลเลชัน) ดังภาพที่ 4.11b (I) และ (II) ตามลำดับ โดยพีคที่ 3.6 ppm จะสอดคล้องกับหมู่เมทอกซีโปรตรอน ($-\text{OCH}_3$) ของหน่วยซ้ำ MMA และที่ช่วง 1.7 - 2.1 ppm กับ 0.8 - 1.2 ppm จะสอดคล้องกับหมู่เมทิลลีนและเมทิลโปรตรอนซึ่งชี้ให้เห็นว่า PMAA-I ได้ทำปฏิกิริยาเมทิลเลชันสมบูรณ์เปลี่ยนเป็น PMMA-I ในกรณีบล็อกที่สองของ MMA-MPS ที่เพิ่มขึ้น พีคหลัก ๆ จะไม่แตกต่างจากบล็อกแรกของ PMMA อย่างไรก็ตามการเพิ่มขึ้นของสัญญาณของหมู่เมทอกซีโปรตรอน บ่งชี้ให้เห็นว่ามีการเพิ่ม MMA และ MPS ลงในบล็อกโคพอลิเมอร์ นอกจากนี้การพบพีคของ O-CH_2- ที่ประมาณ 4.1 ppm [79] ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของหน่วยซ้ำของ MPS แสดงให้เห็นว่าประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์ PMAA-*b*-P(MMA-MPS) สอดคล้องกับการตรวจวัดด้วย FTIR



ภาพที่ 4.11 FTIR สเปกตรัม (a) ของมอนอเมอร์ต่าง ๆ: MAA (I) MMA (II) และ MPS (III) เปรียบเทียบกับ PMAA-*b*-P(MMA-MPS) (IV); ตำแหน่งที่กำหนด (cm⁻¹): (1) Si-OCH₃ (810-869) (2) Si-O (1,070-1,120) (3) C-O (1295) (4) C=C (1632) และ (5) C=O (1717) และ ¹H NMR สเปก

ตรา (b) ของ PMMA-I (หลังจากทำปฏิกิริยาเมทิลเลชันของ PMAA-I) (I) และ PMAA-*b*-P(MMA-MPS) (II)



ภาพที่ 4.12 กลไกการเกิดปฏิกิริยาควแน่นระหว่างบล็อกโคพอลิเมอร์กับอนุภาค BiVO₄

4.4 การเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่กักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ไว้ภายในและมีอนุภาคนาโนบิสมัททอานาเดดติดหรือฝังอยู่ที่ผิว ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย

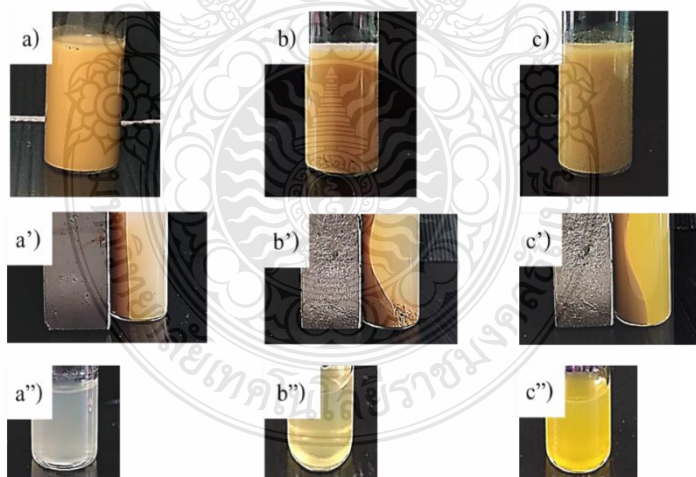
ในการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่กักเก็บอนุภาค Fe₃O₄ ไว้ภายในและมีอนุภาค BiVO₄ ติดหรือฝังอยู่ที่ผิว ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย ไอทีพี ซึ่งจะช่วยลดการเกิดอนุภาคอิสระในวัฏภาคน้ำอย่างมีประสิทธิภาพ [35] เนื่องจากสารโพลิเมอร์สายโซ่ไฮโดรฟิลิกที่ไม่ละลายน้ำจะทำหน้าที่เข้าจับกับอนุภาคลิเธียม เมื่อต่อสายโซ่จนสายโซ่โพลิเมอร์มีความไม่ชอบน้ำสูงขึ้นจึงสามารถอยู่ในหยดมอนอเมอร์ได้ดี ซึ่งช่วยลดการเคลื่อนที่ของสายโซ่ที่จะออกมาเกิดปฏิกิริยาในวัฏภาคน้ำ

โดยคาดว่าส่วนของ MPS ในสายโซ่ PMAA-*b*-P(MMA-MPS) จะเกิดพันธะโควาเลนต์บนผิวของอนุภาค BiVO₄ ผ่านปฏิกิริยาควแน่นระหว่าง Si-OH (หลังจากไฮโดรไลซิส) ของบล็อกโคพอลิเมอร์และหมู่ OH ของอนุภาค BiVO₄ [80] กลไกที่เป็นไปได้แสดงดังภาพที่ 4.12 การมีบล็อกโคพอลิเมอร์เคลือบที่ผิว ส่วนของ

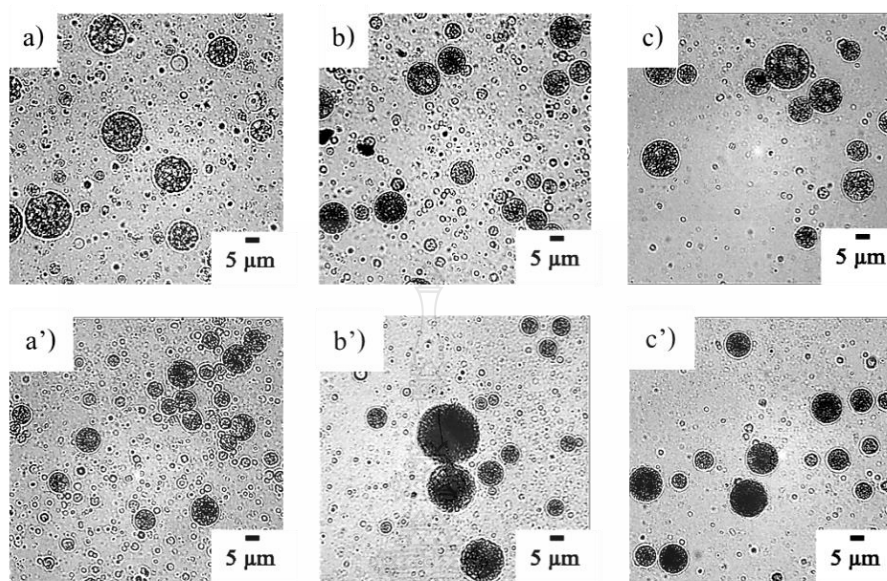
MAA (มีข้าว) น่าจะช่วยพาอนุภาค BiVO_4 เคลื่อนที่ไปอยู่ที่ผิวของแคปซูลได้ ซึ่งจะเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อม

4.4.1 อัตราส่วนระหว่างอนุภาคนาโนแมกนีไทต์: อนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดต

จากการศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างอนุภาคนาโนแมกนีไทต์: อนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตที่ 50: 50 40: 60 และ 20: 80 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์เมทิลเมทาคริเลต: ไดไวนิลเบนซีน ที่ 80: 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และอัตราส่วนของมอนอเมอร์รวม: อนุภาคโลหะออกไซด์ ที่ 90: 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และมีการใช้ปริมาณบล็อกโคพอลิเมอร์ : อนุภาคโลหะออกไซด์ที่อัตราส่วน 1: 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (การทดลองที่ 1-3: ตารางที่ 3.4) หลังจากการสังเคราะห์เสร็จสิ้นพบว่า ได้สารแขวนลอยสีส้มอ่อนในทุกสภาวะ ดังภาพที่ 4.13 (a-c) เมื่อใช้แม่เหล็กในการดึงแยกพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุน ดังภาพที่ 4.13 (a'-c') พบว่าชั้นน้ำมีลักษณะขาวขุ่น ส้มอ่อน และเหลืองตามลำดับ ดังภาพที่ 4.13 (a''-c'') เนื่องจากอนุภาคพอลิเมอร์อิสระเกิดขึ้นจำนวนมากในวัฏภาคต่อเนื่อง (น้ำ) และมีอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตที่บางส่วนหลุดออกมากระจายตัวอยู่ในชั้นน้ำ โดยจะมีการหลุดออกเพิ่มขึ้นตามปริมาณของอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตที่เพิ่มขึ้นตามการทดลอง 1-3 ตามลำดับ อาจเนื่องมาจากปริมาณของบล็อกโคพอลิเมอร์ไม่เพียงพอในการเพิ่มความสามารถในการกระจายตัวในวัฏภาคมอนอเมอร์



ภาพที่ 4.13 สารแขวนลอยก่อน (a-c) และหลัง (a'-c') ใช้แท่งแม่เหล็กดึงแยกพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่กักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ไว้ภายในและมีอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตติดหรือฝังอยู่ที่ผิว และชั้นน้ำที่แยกออกมา (a''-c'')



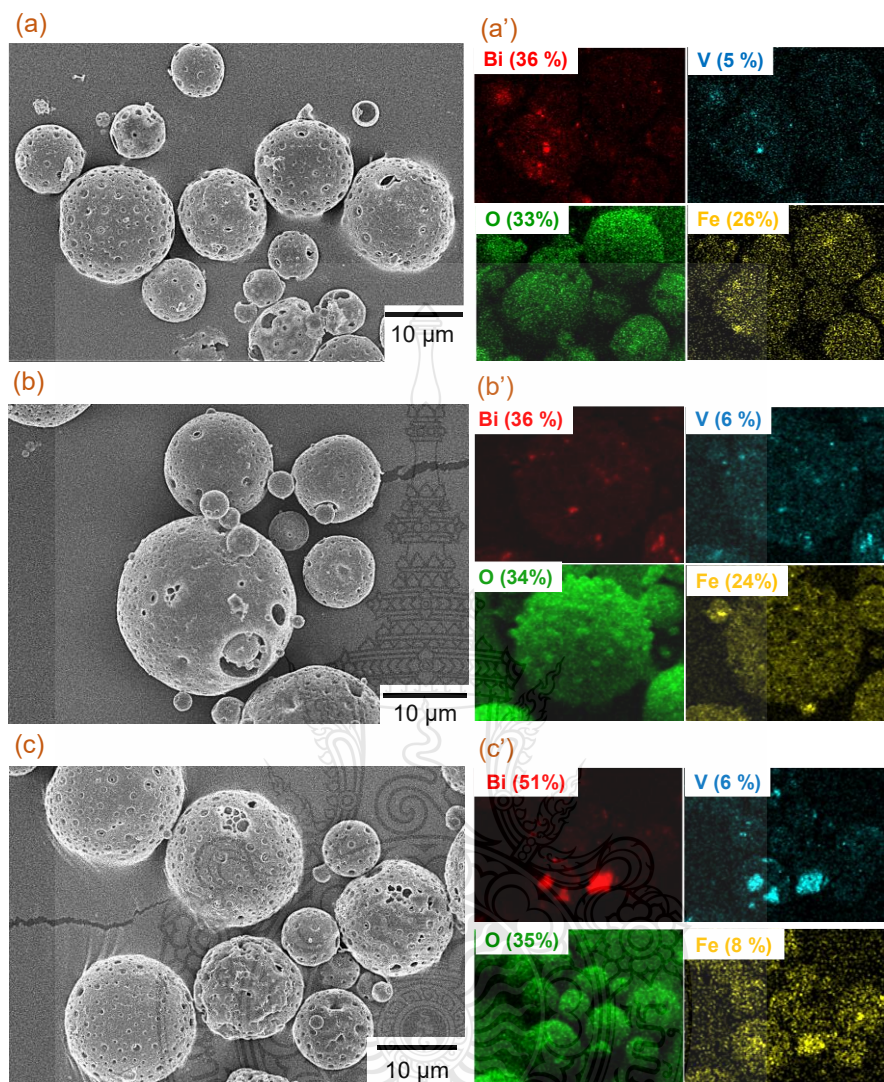
ภาพที่ 4.14 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงของหยดมอนอเมอร์ (a-c) และพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุน (a'-c') ที่อัตราส่วนระหว่างอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ : อนุภาคนาโนบิสฟีนอล A เดทที่ 50: 50 (a และ a') 40: 60 (b และ b') และ 20: 80 (c และ c')

ตารางที่ 4.1 เปอร์เซ็นต์การเกิดพอลิเมอร์อิสระในชั้นน้ำ เปอร์เซ็นต์การบรรจุและการกักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทต์และอนุภาคนาโนบิสฟีนอล A เดทที่อัตราส่วนระหว่างอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ : อนุภาคนาโนบิสฟีนอล A เดท

Condition	Free polymer Particle (wt%)	Loading (wt%)		Encapsulation (wt%)
		L_F	L_{th}	
50: 50	19	11	36	30
40: 60	20	14	32	44
20: 80	20	15	38	39

ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงของหยดมอนอเมอร์ (ภาพที่ 4.14a-c) และพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุน (ภาพที่ 4.14a'-c') ที่ใช้อัตราส่วนระหว่าง Fe_3O_4 : BiVO_4 (wt%) ที่ 50: 50 (a และ a') 40:60 (b และ b') และ 20:80 (c และ c') โดยที่อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์: อนุภาคโลหะออกไซด์ และอัตราส่วนระหว่าง PMAA-*b*-P(MMA-MPS) บล็อกโคพอลิเมอร์: อนุภาคโลหะออกไซด์ จะคงที่ ที่ 90: 10 (wt%) และ 1:1 (โดยน้ำหนัก) ตามลำดับ ทั้งสามสถานะพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนมีลักษณะทรงกลม และมีการกระจายตัวค่อนข้างกว้าง (5-25 μm) นอกจากนี้มีการเกิดรูพรุนชัดเจน และพบว่ามีทั้งที่บวมและสว่างภายในอนุภาค บ่งชี้ว่ามีอนุภาคโลหะออกไซด์อยู่ภายใน [81, 82] โดยมี %การบรรจุ ($\%L_E$) ของโลหะออกไซด์ที่ 11 14 และ 15 สำหรับการทดลองที่ 1-3 ตามลำดับ ดังตารางที่ 4.1

นอกจากนี้ภาพ EDX-SEM จะถูกใช้ในการยืนยันการมีอนุภาคโลหะออกไซด์ทั้งสองในแคปซูลที่เตรียมได้ (ภาพที่ 4.15) โดยที่ภาพ SEM และการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุที่เกี่ยวข้องของอนุภาคแคปซูลที่อัตราส่วนต่างๆของ Fe_3O_4 : BiVO_4 (wt%: 50: 50; 40: 60; and 20: 80) แสดงในภาพที่ 4.15a-c และ a'-c' ตามลำดับ โดยจะสอดคล้องกับภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (ภาพที่ 4.14) อนุภาคแคปซูลมีลักษณะเป็นทรงกลม โดยพบรูพรุนที่ผิวชัดเจน ในขณะที่ขนาดจะมีการกระจายตัวที่กว้าง ซึ่งคาดว่า ในระหว่างการสังเคราะห์อนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลสายโซ่ PMAA-*b*-P(MMA-MPS) ที่มีส่วนมีหัวของ PMAA จะเคลื่อนที่ไปที่รอยต่อระหว่างอนุภาคแคปซูล/น้ำ (Particle/water interface) ทำให้พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นไม่สามารถเคลื่อนที่ไปตำแหน่งดังกล่าวได้ ผิวของแคปซูลจึงเกิดเป็นรูพรุน



ภาพที่ 4.15 ภาพถ่าย SEM (a-c) และการวิเคราะห์ธาตุของพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุน (a'-c') ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของ $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{BiVO}_4$ (wt%): 50:50 (a และ a'; การทดลองที่ 1), 40:60 (b and b'; การทดลองที่ 2), and 20:80 (c and c'; การทดลองที่ 3) โดยที่มอนอเมอร์: อนุภาคโลหะออกไซด์ = 90:10 wt% และ PMAA-*b*-P(MMA-MPS)-พอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนแห้ง = 9 wt%

จากผลของ EDX-SEM (ภาพที่ 4.15a'-c') และข้อมูลของปริมาณธาตุสำคัญที่เกี่ยวข้อง (ตารางที่ 4.2) สามารถคำนวณอัตราส่วนโมลของ Fe_3O_4 : BiVO_4 ได้เท่ากับ 1: 1.1 1: 1.2 และ 1: 5.7 สำหรับการทดลองที่ 1-3 ตามลำดับ ซึ่งค่อนข้างใกล้เคียงกับปริมาณเริ่มต้นที่ใช้ในการทดลอง แสดงให้เห็นว่าการสังเคราะห์มีประสิทธิภาพค่อนข้างดีในการกักอนุภาค BiVO_4 และ Fe_3O_4 ภายในแคปซูล (แม้ว่ามีบางส่วนหลุดออกมา) อาจเนื่องมาจากทั้ง PMAA-*b*-P(MMA-MPS) และ OA เคลือบที่ผิวของโลหะออกไซด์ได้ดี ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวนี้สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่มีการใช้พอลิไฮดรอกซีสเตียเรท-พอลิเอทิลีนออกไซด์-พอลิไฮดรอกซีสเตียเรท บล็อกโคพอลิเมอร์ (Polyhydroxystearate (PHS)-polyethylene oxide (PEG)-PHS block copolymer (DPHS)) ที่มีสองส่วนที่ไม่ชอบน้ำปิดหุ้มท้ายของสายโซ่ในขณะที่สายโซ่ตรงกลางจะชอบน้ำ ที่สามารถทำให้เกิดอนุภาคที่มีรูพรุนของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เอทิลีน ไกลคอล ไดเมทาคริเลต (P(MMA-ethylene glycol dimethacrylate; P(MMA-EGDMA) ไมโครแคปซูลหุ้มสารให้กลิ่นหอม [83] และ P(MMA-DVB) ไมโครแคปซูลหุ้ม BiVO_4 [81] โดยใช้ความเข้มข้นประมาณ 8 wt%-พอลิเมอร์แห่งของ DPHS ซึ่งจะเคลื่อนที่ไปที่รอยต่อระหว่างผิวแคปซูล/น้ำ ทำให้เกิดแคปซูลรูพรุน กลไกดังกล่าวนี้ สามารถเกิดได้เช่นเดียวกันเมื่อใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดแอนไอออน โซเดียมโดเดคซิล ซัลเฟต (Sodium dodecyl sulfate; SDS) [84, 85] ซึ่งประสบผลสำเร็จในการใช้เตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ PS/PEGDMA กลวง และอนุภาค PS/PDVB ที่มีรูที่ผิว

ตารางที่ 4.2 การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณของอนุภาคนาโนแมกนีไทต์และอนุภาคนาโนบิสมัทนาเดตที่ถูก
กักเก็บไว้ภายในรวมถึงอนุภาคนาโนบิสมัทนาเดตที่ติดหรือฝังอยู่ที่ผิวของพอลิเมอร์แคปซูล
ที่มีรูพรุนด้วยเทคนิค EDS ที่อัตราส่วนระหว่างอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ : อนุภาคนาโนบิสมัท
นาเดตที่ 50: 50 40: 60 และ 20: 80

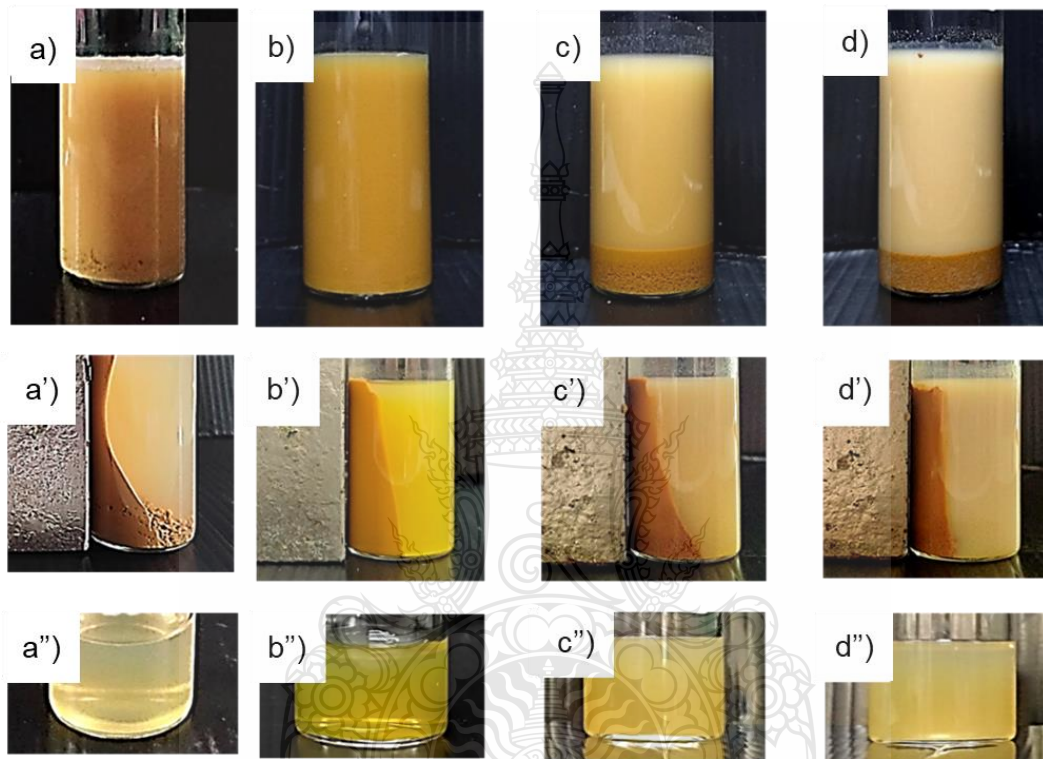
Condition	Element (wt%)				Total
	Bi	Fe	O	V	
50: 50	35.7	33.4	26.0	5.0	100.1
40: 60	35.7	34.5	23.8	6.0	100.0
20: 80	51.2	35.2	7.2	6.4	100.0

4.4.2 ผลของปริมาณอนุภาคโลหะออกไซด์และ PMAA-*b*-P(MMA-MPS)

ในการเพิ่มสมบัติโฟโตแคตตาไลติกและสมบัติทางแม่เหล็กของอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุน ตามสมบัติของ อนุภาค BiVO_4 and Fe_3O_4 ตามลำดับ จะทำการศึกษาผลของปริมาณของโลหะออกไซด์ โดยภาพแชนแนลรอยหลังจากการสังเคราะห์ หลังจากดูด้วยแม่เหล็กและสารละลายที่แยกออกมาหลังจากดึงดูอนุภาคด้วยแม่เหล็กแสดงดังภาพที่ 4.16 ในขณะที่ภาพที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงและ SEM จะแสดงดังภาพที่ 4.17 และ 4.18 ตามลำดับ

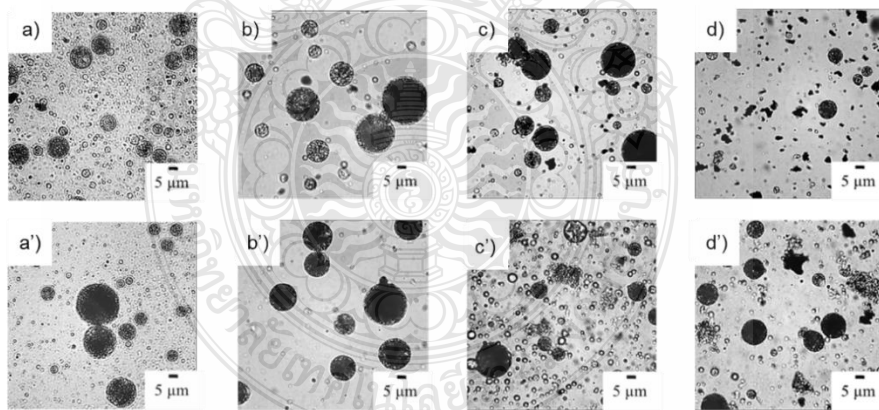
โดยจะทำการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์: อนุภาคโลหะออกไซด์ ต่าง ๆ ที่อัตราส่วนของ 90: 10 (การทดลองที่ 2) 70: 30 (การทดลองที่ 4) 60: 40 (การทดลองที่ 7) และ 50: 50 (การทดลองที่ 9) ในขณะที่อัตราส่วนของ PMAA-*b*-P(MMA-MPS): อนุภาคโลหะออกไซด์ จะคงที่ที่ 1: 1 ซึ่งทำให้ความเข้มข้นของ PMAA-*b*-P(MMA-MPS) ในแคปซูลเป็น 9 23 28 และ 33 wt%-พอลิเมอร์แคปซูลแห้ง ตามลำดับ หลังจากการสังเคราะห์เสร็จจึงค้นพบว่า สารแขวนลอยที่ได้ ที่อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ : อนุภาคโลหะออกไซด์ ที่ 90: 10 (a) ได้สารแขวนลอยสีส้มอ่อน ที่ 70: 30 (b) ได้สารแขวนลอยสีเหลือง และที่ 60: 40 (c) และ 50: 50 (d) ได้สารแขวนลอยสีน้ำตาล ดังภาพที่ 4.16 เมื่อทำการแยกอนุภาคแคปซูลจากสารแขวนลอย โดยการดึงด้วยแม่เหล็กอนุภาคแคปซูลส่วนใหญ่ของทุกสภาวะจะถ่วงตัวไว้ที่ด้านข้างตาม

แรงดึงดูดของสนามแม่เหล็ก (a'-d') ในขณะที่สารละลาย/แขวนลอยที่เหลือจะพบว่ามีสารเหลืออ่อนหรือ น้ำตาลทุกสภาวะ (a''-d'') แสดงให้เห็นว่าอาจจะมือนุภาค BiVO_4 บางส่วนหลุดออกมาจากแคปซูลใน ระหว่างการสังเคราะห์

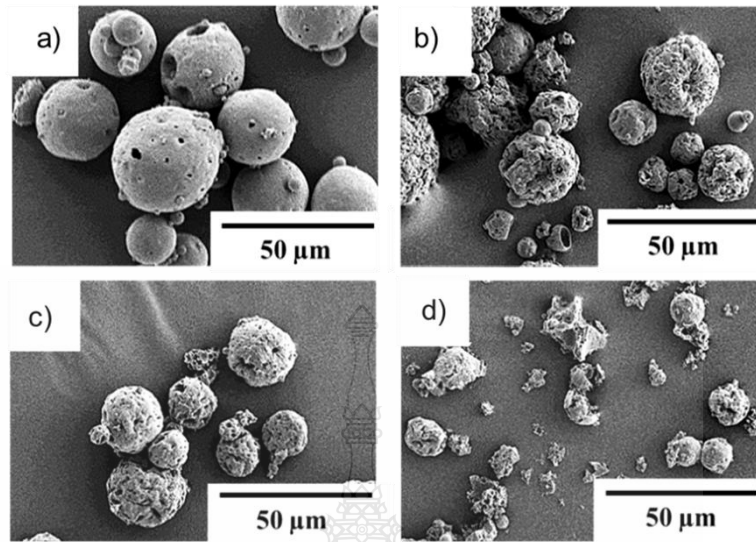


ภาพที่ 4.16 สารแขวนลอยก่อน (a-d) และหลัง (a'-d') ใช้แท่งแม่เหล็กดึงแยกพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุน และชั้นน้ำที่แยกออกมา (a''-d'') หลังจากดูดอนุภาคแคปซูลด้วยแม่เหล็ก ที่อัตราส่วนระหว่าง มอนอเมอร์: อนุภาคโลหะออกไซด์ต่างๆ: 90: 10 (a, a' และ a''); การทดลองที่ 2) 70: 30 (b, b' และ b''); การทดลองที่ 4) 60: 40 (c, c' และ c''); การทดลองที่ 7) และ 50: 50 (d, d' และ d''); การทดลองที่ 9) ในขณะที่ อัตราส่วนของ PMAA-*b*-P(MMA-MPS):อนุภาคโลหะออกไซด์ จะคงที่ที่ 1: 1 ซึ่งทำให้ความเข้มข้นของ PMAA-*b*-P(MMA-MPS) ในแคปซูลเป็น 9 23 28 และ 33 wt%-พอลิเมอร์แคปซูลแห้ง ตามลำดับ

ทุกสภาวะมีลักษณะฐานฐานวิทยาศาสตร์ไม่แตกต่างกันเมื่อตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโดยลักษณะที่พบเห็นทั้งหยาบและละเอียด (หลังการสังเคราะห์) อนุภาคเป็นทรงกลมและมีขนาดระดับไมโครเมตรทุกสภาวะ ดังภาพที่ 4.17 เมื่อพิจารณาจาก SEM จะพบว่าอนุภาคแคปซูลเป็นทรงกลมสอดคล้องกับกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง นอกจากนี้ยังพบว่าในกรณีของอัตราส่วนของมอนอเมอร์: อนุภาคโลหะออกไซด์ที่ 90: 10 (ภาพที่ 4.18a; การทดลองที่ 2) อนุภาคแคปซูลมีรูพรุนที่ผิวและเปลือกแคปซูลมีความแข็งแรงไม่มีการแตกหัก ไม่เหมือนกับอัตราส่วนอื่น ๆ (ภาพที่ 4.18b-d) ที่แคปซูลเกิดการแตกหักของเปลือก เมื่อพิจารณาถึงขนาดรูพรุนพบว่าขนาดของรูพรุนค่อนข้างเล็กกว่าและมีจำนวนน้อยกว่าเมื่อเทียบกับสภาวะที่มีปริมาณโลหะออกไซด์เพิ่มขึ้น อาจเนื่องมาจากการมีปริมาณ PMAA-*b*-P(MMA-MPS) ที่เพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของอนุภาค BiVO₄ การมีสายโซ่ของ PMAA-*b*-P(MMA-MPS) จำนวนมาก จะมีการเคลื่อนที่ไปที่รอยต่อระหว่างผิวแคปซูล/น้ำได้มากกว่า เกิดรูพรุนที่มีขนาดใหญ่และมีจำนวนมากบนผิวแคปซูล ทำให้เปลือกของแคปซูลไม่มีความแข็งแรงสุดท้ายแคปซูลเกิดการแตกไม่คงรูปร่าง แสดงดังภาพที่ 4.18b-d ซึ่งสอดคล้องกับภาพที่ 4.16b”-d” ซึ่งมีสีเหลืองเข้มที่เกิดจากอนุภาค BiVO₄ หลุดออกจากแคปซูล (เนื่องจากเปลือกแคปซูลแตก) หลังจากอนุภาคแคปซูลถูกดึงด้วยแม่เหล็ก ดังนั้นที่สภาวะอัตราส่วนของมอนอเมอร์: อนุภาคโลหะออกไซด์ที่ 90: 10 ซึ่งให้แคปซูลที่แข็งแรง จึงถูกเลือกเพื่อศึกษาสภาวะอื่น ๆ ต่อไป



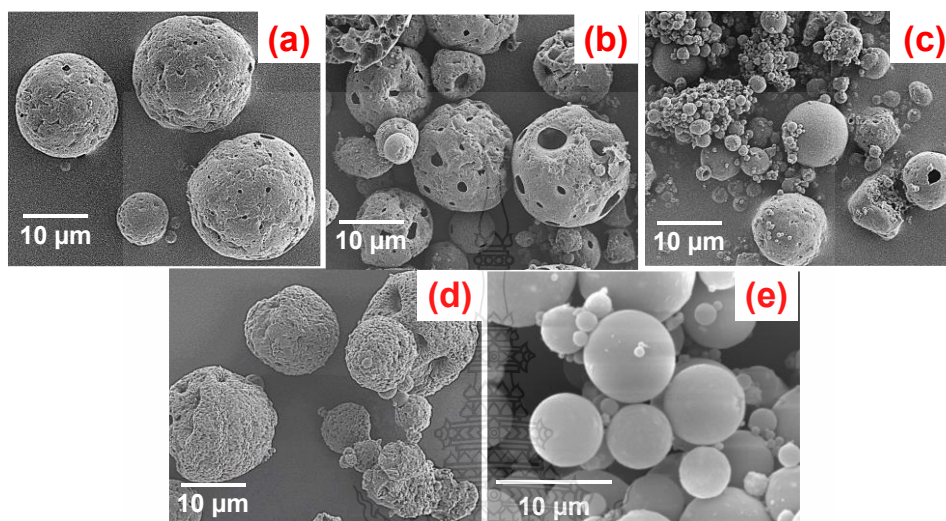
ภาพที่ 4.17 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงของหยาบและละเอียด (a-d) และพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุน (a'-d') ที่อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์: อนุภาคโลหะออกไซด์ต่างๆ: 90: 10 (a และ a'; การทดลองที่ 2) 70:30 (b และ b'; การทดลองที่ 4) 60: 40 (c และ c'; การทดลองที่ 7) และ 50: 50 (d และ d'; การทดลองที่ 9) ในขณะที่อัตราส่วนของ PMAA-*b*-P(MMA-MPS):อนุภาคโลหะออกไซด์ จะคงที่ที่ 1:1 ซึ่งทำให้ความเข้มข้นของ PMAA-*b*-P(MMA-MPS) ในแคปซูลเป็น 9 23 28 และ 33 wt%-พอลิเมอร์แคปซูลแห้ง ตามลำดับ



ภาพที่ 4.18 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์: อนุภาคโลหะออกไซด์ต่าง ๆ: 90: 10 (a; การทดลองที่ 2) 70: 30 (b; การทดลองที่ 4) 60: 40 (c; การทดลองที่ 7) และ 50: 50 (d; การทดลองที่ 9) ในขณะที่ อัตราส่วนของ PMAA-*b*-P(MMA-MPS):อนุภาคโลหะออกไซด์ จะคงที่ที่ 1: 1 ซึ่งทำให้ความเข้มข้นของ PMAA-*b*-P(MMA-MPS) ในแคปซูลเป็น 9.23.28 และ 33 wt% พอลิเมอร์แคปซูลแห้ง ตามลำดับ

ในการปรับปรุงสมบัติโฟโตแคตตาไลติกของอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุน โดยจะเริ่มจากสภาวะที่เหมาะสมที่ได้งานส่วนที่ผ่านมาก็คือใช้สภาวะอัตราส่วนของมอนอเมอร์: อนุภาคโลหะออกไซด์ที่ 90: 10 ซึ่ง จะทำการหาปริมาณที่เหมาะสมของอนุภาคโลหะออกไซด์ (ใช้ความเข้มข้นของ PMAA-*b*-P(MMA-MPS) ที่ 9 wt%) และ หลังจากนั้นจะหาปริมาณที่เหมาะสมของ PMAA-*b*-P(MMA-MPS) โดยใช้ปริมาณที่เหมาะสมของอนุภาคโลหะออกไซด์ที่ได้ ภาพที่ 4.19 จะแสดงภาพ SEM ของอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุน (1) ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของ มอนอเมอร์: อนุภาคโลหะออกไซด์ (ใช้ความเข้มข้นของ PMAA-*b*-P(MMA-MPS) ที่ 9 wt%) ที่ 70: 30 (a; การทดลองที่ 6) 60: 40 (b; การทดลองที่ 8) และ 50: 50 (a; การทดลองที่ 10) (2) ที่ใช้ความเข้มข้นของ PMAA-*b*-P(MMA-MPS) ที่ 18 wt% โดยใช้ อัตราส่วนของ มอนอเมอร์: อนุภาคโลหะออกไซด์ ที่ 70: 30 (d; การทดลองที่ 11) และ (3) ใช้อัตราส่วนของ มอนอเมอร์:

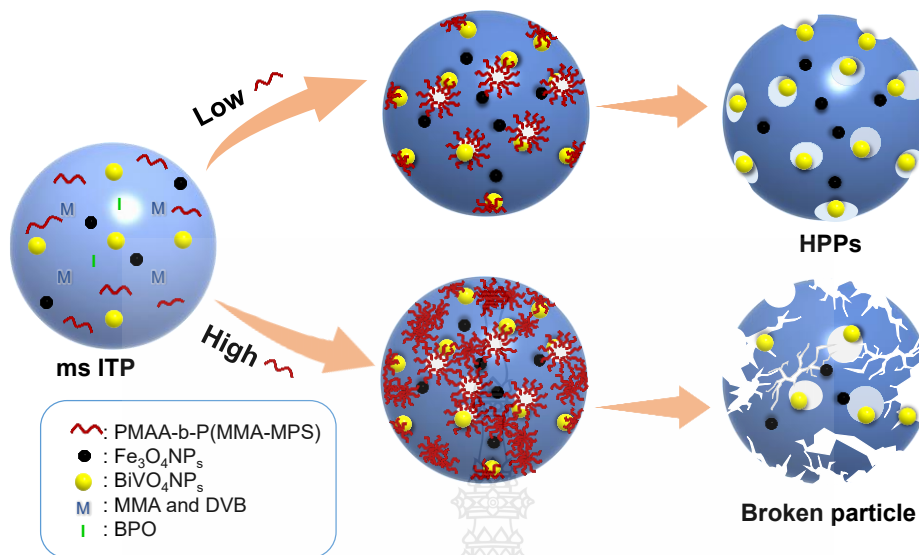
อนุภาคโลหะออกไซด์ ที่ 70: 30 ที่ไม่ใช้ PMAA-*b*-P(MMA-MPS) เพื่อเป็นการเปรียบเทียบผลของการใช้ PMAA-*b*-P(MMA-MPS) บล็อกโคพอลิเมอร์ (e; การทดลองที่ 5)



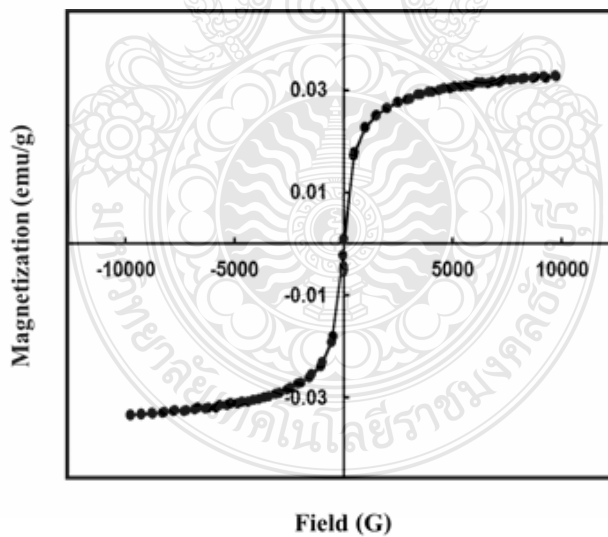
ภาพที่ 4.19 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่ใช้ 9 wt% PMAA-*b*-P(MMA-MPS)-แคปซูลแห้ง ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ระหว่างมอนอเมอร์: อนุภาคโลหะออกไซด์: 70: 30 (a; การทดลองที่ 6) 60: 40 (b; การทดลองที่ 8) และ 50: 50 (c; การทดลองที่ 10) และใช้ 18 wt% PMAA-*b*-P(MMA-MPS)-แคปซูลแห้ง ที่อัตราส่วนมอนอเมอร์: อนุภาคโลหะออกไซด์ ที่ 70: 30 (d; การทดลองที่ 11) และไม่มีการใช้ PMAA-*b*-P(MMA-MPS) (e; การทดลองที่ 5)

อนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่ใช้ความเข้มข้น 9 wt% PMAA-*b*-P(MMA-MPS)-แคปซูลแห้ง ที่อัตราส่วนมอนอเมอร์:อนุภาคโลหะออกไซด์ 70: 30 จะมีลักษณะเป็นทรงกลมมีรูพรุนที่ผิวเปลือกมีความแข็งแรงและไม่แตก (ภาพที่ 4.19a) โดยมีค่า %LE และ %E เป็น 28 และ 50 ตามลำดับ ในทางตรงข้ามเมื่อเพิ่มปริมาณของโลหะออกไซด์ที่อัตราส่วนมอนอเมอร์:อนุภาคโลหะออกไซด์ เป็น 60: 40 (ภาพที่ 4.19b) และ 50: 50 (ภาพที่ 4.19c) อนุภาคแคปซูลจะเกิดการแตกหักและมีรูพรุนขนาดใหญ่ อาจเนื่องมาจากการมี PMAA-*b*-P(MMA-MPS) มากเกินไปดังได้กล่าวไว้แล้วก่อนหน้านี้ ดังนั้นในกรณีของอัตราส่วนมอนอเมอร์:อนุภาคโลหะออกไซด์ ที่ 60: 40 และ 50: 50 การกักเก็บอนุภาค BiVO_4 จะต่ำ ดังนั้น

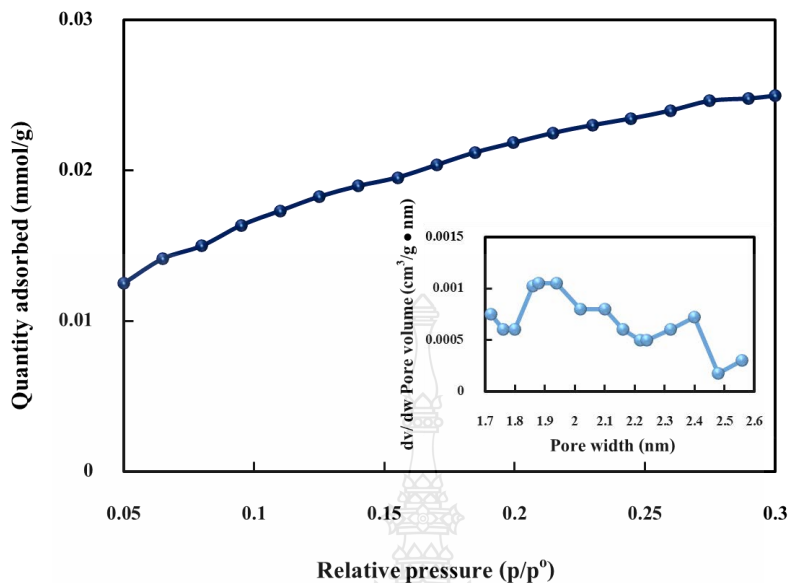
จึงเลือกที่อัตราส่วนมอนอเมอร์:อนุภาคโลหะออกไซด์ 70: 30 เป็นสภาวะที่เหมาะสม ซึ่งจะถูกใช้สำหรับเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุน ที่ทำการเพิ่มปริมาณของ PMAA-*b*-P(MMA-MPS) จาก 9 (การทดลองที่ 6) เป็น 18 (การทดลองที่ 11) wt%-แคปซูลแห้ง โดยพบว่าแคปซูลที่ได้ยังคงเกิดการแตกของเปลือกเหมือนเดิม (ภาพที่ 4.19d; การทดลองที่ 11) จากข้อมูลทั้งหมดสามารถสรุปได้ว่าสามารถเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่ให้เปลือกแข็งแรงได้ โดยใช้อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์: อนุภาคโลหะออกไซด์ ที่ 70: 30 ในขณะที่ปริมาณของ PMAA-*b*-P(MMA-MPS) จะใช้ที่ 9 wt%-แคปซูลแห้ง แสดงให้เห็นว่าการมีสายโซ่ของ PMAA-*b*-P(MMA-MPS) จะช่วยให้อนุภาคแคปซูลที่เตรียมได้เกิดรูพรุนได้แต่หากใช้เกิน 9 wt%-แคปซูลแห้ง เปลือกแคปซูลที่ได้จะเกิดการแตก เพื่อยืนยันสมมติฐานดังกล่าวจึงได้ทำการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลกักเก็บอนุภาคโลหะออกไซด์ ที่ไม่มีการใช้สายโซ่ PMAA-*b*-P(MMA-MPS) ที่อัตราส่วนมอนอเมอร์:อนุภาคโลหะออกไซด์ ที่ 70: 30 (การทดลองที่ 5) พบว่าอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่ได้มีผิวเรียบ ไม่พบการเกิดรูพรุน (ภาพที่ 4.19e) จากผลการทดลองจึงสรุปกลไกการเกิดรูพรุนของอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย ไอทีพี ที่ใช้ PMAA-*b*-P(MMA-MPS) บล็อกโคพอลิเมอร์ ดังภาพที่ 4.20 การมี PMAA-*b*-P(MMA-MPS) บล็อกโคพอลิเมอร์ ในหยดมอนอเมอร์ ในปริมาณที่มากพอ บล็อกโคพอลิเมอร์จะเกิดไมเซลล์แบบกลับวัฏภาค แล้วจะดูดซับน้ำในระหว่างการสังเคราะห์ นอกจากนี้บางส่วนของ PMAA-*b*-P(MMA-MPS) บล็อกโคพอลิเมอร์ จะเคลื่อนไปที่รอยต่อระหว่างผิวของอนุภาค/หยดมอนอเมอร์กับน้ำ หลังจากการสังเคราะห์ จะเกิดช่องว่าง (น้ำระเหย) ภายในและรูพรุน (พอลิเมอร์ไม่สามารถเกิดบนตำแหน่งของ PMAA-*b*-P(MMA-MPS) ได้) ที่ผิว อย่างไรก็ตาม หากมี PMAA-*b*-P(MMA-MPS) มากเกินไปจะเกิดรูพรุนจำนวนมาก ทำให้เปลือกแคปซูลไม่แข็งแรง และแคปซูลที่ไม่เสถียรแตกหักง่าย



ภาพที่ 4.20 ภาพกลไกการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุน ที่เตรียมโดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย ไอทีพี ที่ใช้ สายโซ่ PMAA-*b*-P(MMA-MPS) บล็อกโคพอลิเมอร์เป็นสารก่อเกิดรูพรุน



ภาพที่ 4.21 วงฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ที่ถูกหุ้มอยู่ในพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุน



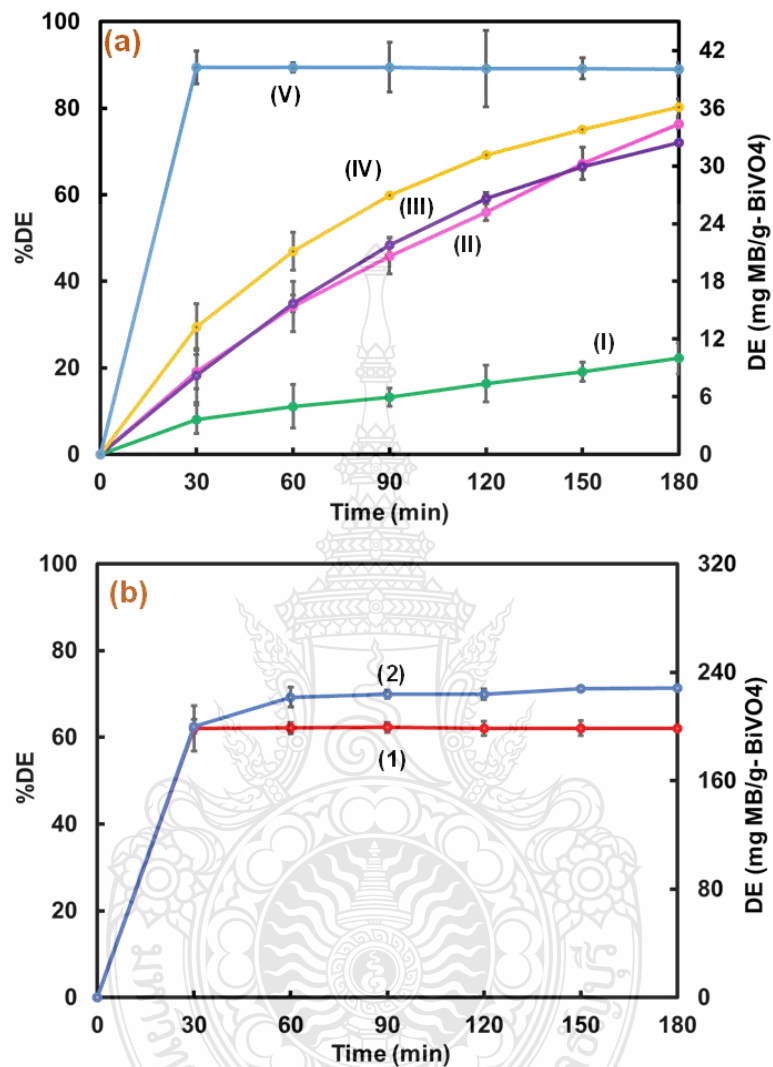
ภาพที่ 4.22 ไอโซเทอมการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุน ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน

สมบัติทางแม่เหล็กของอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนกักเก็บอนุภาคโลหะออกไซด์ (อนุภาค BiVO_4 และ Fe_3O_4) จะตรวจวัดด้วยเทคนิคแมกนีโตมิเตอร์แบบตัวอย่างสั่น (Vibrating sample magnetometer, VSM) กราฟของ VSM และไอโซเทอมของการดูดซับ (Adsorption isotherm) ของอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุน ที่เตรียมด้วยสภาวะที่เหมาะสมแสดงดังภาพที่ 4.21 และ 4.22 (ภาพแทรกแสดงการกระจายตัวของขนาดของรูพรุน) ตามลำดับ โดยพบว่าอนุภาค Fe_3O_4 ที่กักเก็บภายในพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนมีคุณสมบัติทางแม่เหล็กแบบซูเปอร์พารา (Superparamagnetic) ซึ่งแสดงค่าแมกนีไทเซชันที่เพิ่มขึ้นตามสนามแม่เหล็กภายนอก และไม่แสดงวงฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็ก (Hysterical loop) ดังภาพที่ 4.21 และได้ทำการตรวจวัดพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนของพอลิเมอร์แคปซูลด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง BET พบว่าความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดซับกับความดันสมดุล (P) และความดันสัมพันธ์ (P/P°) ที่ความดันเพิ่มขึ้น ปริมาณการดูดซับค่อย ๆ เพิ่มขึ้นมีไอโซเทอมของการดูดซับ (Adsorption isotherm) เป็นรูปแบบที่ 1 (type I) มีขนาดของรูพรุนที่การกระจายตัวสูงเนื่องจากขนาดของรูพรุนมีทั้งไมโครพอร์รัส (Microporous) และอาจมีเมโสพอร์รัสแคบ (Narrow mesoporous) [86] โดยพื้นที่ผิวพอลิเมอร์แคปซูลมีค่า $1.95 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ และ $0.000868 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ตามลำดับ ดังภาพที่ 4.22

ซึ่งดูเหมือนจะมีค่าน้อย เมื่อเทียบกับอนุภาครูพรุนชนิดอื่น ๆ เช่น อนุภาครูพรุนของ P(S-EGDMA) ($> 10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $> 0.05 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) [87] และไฮโดรเจลคอมพอสิตของ PVA/graphene oxide ($> 8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $> 0.03 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) [88]

4.5 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมและการใช้ซ้ำของอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่เตรียมได้

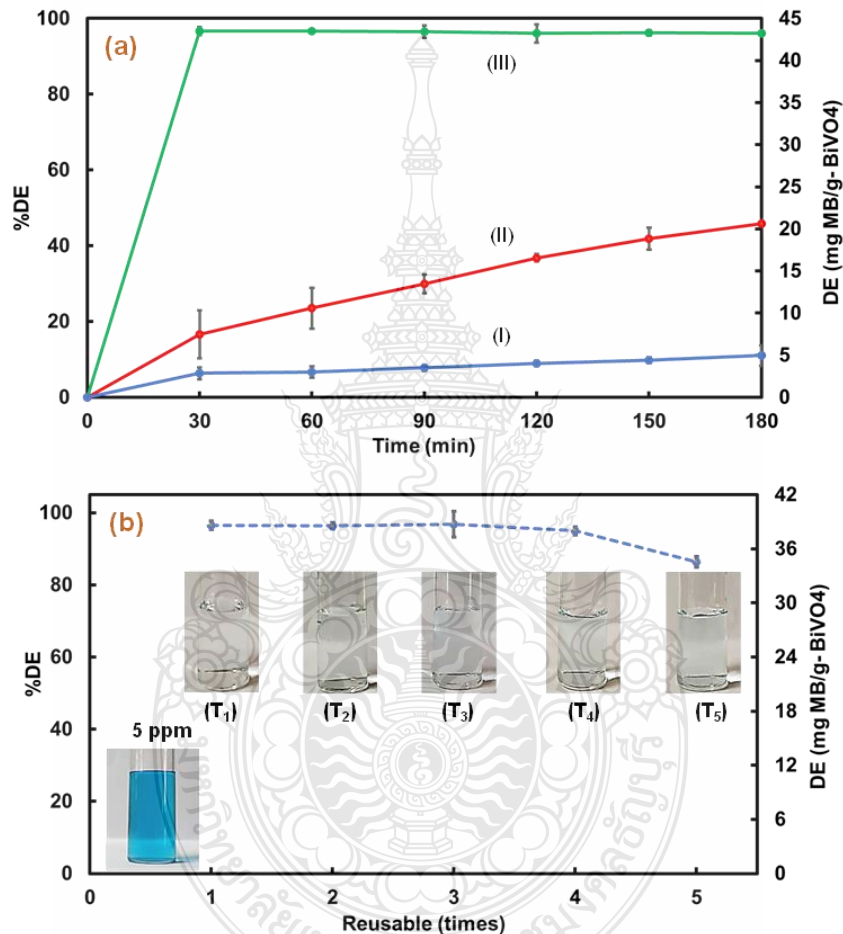
แม้ว่าในการดูดซับสีย้อม วัสดุดูดซับจำเป็นต้องมีพื้นที่ผิวมาก แต่กระบวนการดูดซับจะเป็นกระบวนการที่ไม่ได้กำจัดสีย้อม เพียงแค่ดูดซับสารไว้ภายในวัสดุเท่านั้น สุดท้ายจำเป็นต้องกำจัดสีย้อมในวัสดุดูดซับอีกครั้ง ดังนั้น ในงานนี้ออนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนกักเก็บอนุภาค BiVO_4 ถึงแม้จะมีพื้นที่ผิวที่น้อย แต่ก็น่าจะมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมได้ดี เนื่องจากจะมีกลไกการกำจัดสีย้อมทั้งดูดซับและโฟโตแคตาไลติก การดูดซับสีย้อมถึงแม้จะได้ในปริมาณที่เยอะ แต่น่าจะเพียงพอต่อการช่วยส่งถ่ายน้ำให้เข้าไปสัมผัสกับอนุภาค BiVO_4 ที่อยู่ภายในแคปซูลได้อย่างต่อเนื่อง ในงานนี้จะเลือกใช้เมทิลีนบลู (Methylene blue; MB) เป็นตัวแทนสีย้อม เนื่องจาก เมทิลีนบลูมีใช้กันอย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรม โดยหมู่คาร์บอกซิลของส่วนสายโซ่ PMAA ที่อยู่ที่ผิวแคปซูล เป็นกรดอ่อนจะแตกตัวได้ดีในสภาวะเบส ซึ่งน่าจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับ MB ได้ดี โดยพบว่า %DE และ DE (ตามสมการ 3.11) ที่พีเอชต่าง ๆ (2.5 5.5 7.5 8.5 และ 10.5) ของสารละลาย MB ที่ $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ แสดงในภาพที่ 4.23a และค่า %DE และ DE ของสารละลาย MB ที่ $40 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ภายใต้สภาวะที่มีเดและให้แสงที่ตามองเห็น แสดงดังภาพที่ 4.23b1 และ 2 ตามลำดับ



ภาพที่ 4.23 %DE และ DE ของอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุน ของ (a) สารละลาย MB ที่ 5 mg.l⁻¹ ที่พีเอชต่าง ๆ: 2.5 (I) 5.5 (II) 7.5 (III) 8.5 (IV) และ 10.5 (V) และที่สารละลาย MB ที่ 40 mg.l⁻¹ ที่ใช้สภาวะในการบำบัดที่สภาวะมืด (1) และใช้แสงที่ตามองเห็น (2) ตามลำดับ

ในภาพ 4.23a ค่า %DE (DE; mg-MB/g-BiVO₄) จะเพิ่มขึ้นตามพีเอช โดยมีเปอร์เซ็นต์การดูดซับ MB มีค่าเท่ากับ 22 (9 mg-MB/g-BiVO₄) 76 (31 mg-MB/g-BiVO₄) 72 (30 mg-MB/g-BiVO₄) 80 (33 mg-MB/g-BiVO₄) และ 90 (40 mg-MB/g-BiVO₄) ที่พีเอช 2.5 5.5 7.5 8.5 และ 10.5 ตามลำดับ ซึ่งแสดง

ให้เห็นว่าอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่มี PMAA ที่ผิว มีสมบัติตอบสนองต่อพีเอช เนื่องจากหมู่คาร์บอกซิลจะค่อย ๆ แตกตัวตามพีเอช (pKa ของ PMAA ในสารละลายน้ำมีค่าประมาณ 5.55-5.65 [89, 90]) ส่งผลให้มีประสิทธิภาพดูดซับเมทิลีนบลูเพิ่มขึ้นตามพีเอช อย่างไรก็ตามที่พีเอช > 10.5 ค่า %DE ไม่มีการเปลี่ยนแปลงอาจเนื่องมาจากหมู่คาร์บอกซิลแตกตัวสมบูรณ์แล้ว



ภาพที่ 4.24 ประสิทธิภาพการกำจัด MB ของวัสดุต่าง ๆ (a): อนุภาค P(MMA-DVB) (I) อนุภาค BIVO₄ (II) และอนุภาคแคปซูลที่มีรูพรุน (III) รวมทั้งการใช้ซ้ำของอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุน สำหรับกำจัด MB (5 mg.l⁻¹) ที่พีเอช 10.5 (ภาพแทรกคือภาพถ่ายสารละลาย MB หลังจากการบำบัดที่เวลาต่าง ๆ)

ดังนั้นจึงได้ทำการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับและกำจัด MB ของอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุน โดยใช้สารละลาย MB ที่ความเข้มข้น $40 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ที่พีเอช 10.5 ภายใต้สภาวะมืด (ภาพที่ 4.23b(1)) และสภาวะใช้แสงที่ตามองเห็น (ภาพที่ 4.23b(2)) ซึ่งพบว่าภายในระยะเวลา 30 นาทีอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนจะดูดซับ MB จนเต็มความจุ ($\sim 200 \text{ mg-MB/g-BiVO}_4$) ทั้งสองสภาวะ บ่งชี้ว่าในช่วงแรกอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนจะดูดซับ MB ดังจะเห็นได้จากที่สภาวะไม่ใช้แสง (ผ่านกระบวนการดูดซับ) ในการบำบัด ค่า DE จะคงที่ประมาณ $200 \text{ mg-MB/g-BiVO}_4$ ในขณะที่เมื่อใช้แสง (ผ่านกระบวนการโฟโตแคตาไลติก) ค่า DE จะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นจนถึงประมาณ $235 \text{ mg-MB/g-BiVO}_4$ ภายใน 3 ชั่วโมง หากเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมาเช่นการใช้อนุภาค P(MMA-DVB) ไม่มีรูพรุนหรือมีน้อยมากที่กักเก็บทั้งอนุภาค BiVO_4 และ Fe_3O_4 จะพบว่าค่า DE น้อยกว่ามาก ($12\text{-}20 \text{ mg-MB/g-BiVO}_4$) [81, 91] แสดงให้เห็นว่าการมีรูพรุนจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมได้จริง ภายใต้สภาวะเบส อนุภาคพอลิเมอร์ที่มีรูพรุนจะมีประจุลบจำนวนมาก (ประมาณ $70\text{-}80 \text{ mV}$) ช่วยให้เพิ่มการดูดซับ MB ในขณะที่ $\text{OH}^\bullet$ ที่ผลิตมาจากอนุภาค BiVO_4 (ทำปฏิกิริยากับน้ำภายใต้การเร่งด้วยแสง) จะทำหน้าที่กำจัด MB และอาจจะเข้าไปทำลายเปลือกของพอลิเมอร์แคปซูลเช่นกัน แต่อาจจะยังเกิดขึ้นได้น้อย เนื่องจากใช้ระยะเวลาในการบำบัดเพียงไม่นาน

นอกจากนี้ยังทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมของอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีรูพรุนกับเก็บโลหะออกไซด์กับวัสดุอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง เช่น อนุภาค P(MMA-DVB) และอนุภาค BiVO_4 รวมทั้งการใช้ซ้ำของอนุภาคแคปซูลที่มีรูพรุน โดยจะใช้สารละลาย MB ที่ความเข้มข้น 5 mg/l MB ที่พีเอช 10.5 แสดงดังภาพที่ 4.24 ในภาพที่ 4.24a ค่า %DE ของอนุภาค P(MMA-DVB) ($\sim 12\%$) และอนุภาค BiVO_4 ($\sim 46\%$) มีค่าน้อยกว่าของอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุน (96%) เป็นอย่างมาก การเพิ่มขึ้นของค่า %DE ของอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีรูพรุน จึงมาจากการที่แคปซูลมีรูพรุน มีความเสถียรสูงและมีพื้นที่ผิวที่สูงกว่าอนุภาค BiVO_4 ถึงแม้ว่าอนุภาค BiVO_4 จะมีขนาดในระดับนาโนเมตรแต่เนื่องจากไม่มีความเสถียร ในระหว่างการบำบัดอนุภาคน่าจะเกิดการเกาะตัวกัน ส่วนกรณีของอนุภาค P(MMA-DVB) จะกำจัด MB ผ่านกระบวนการดูดซับ แม้ว่าจะมีขนาดใกล้เคียงกับอนุภาคแคปซูล แต่เนื่องจากอนุภาค P(MMA-DVB) ไม่มีรูพรุน จึงทำให้ดูดซับ MB ได้น้อยมาก นอกจากนี้เมื่อทดสอบการใช้อนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลซ้ำ โดยจะอาศัยสมบัติทางแม่เหล็กของอนุภาค Fe_3O_4 ที่ถูกกักเก็บภายในแคปซูล โดยจะทำการแยกแคปซูลออกจากสารละลาย MB หลังจากการบำบัดแล้วด้วยการใช้แม่เหล็กดึงดูดอนุภาคแคปซูลไว้และแยกออกจากสารละลาย MB ก่อนนำมาใช้ซ้ำ พบว่าอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลสามารถใช้ซ้ำได้อย่างน้อย 5 ครั้งโดยที่ยังมีประสิทธิภาพในการ

บำบัด MB ที่สูง โดยมีค่า %DE ประมาณ 86% (35 mg of MB/g of BiVO_4) แสดงดังภาพที่ 4.24b นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่เตรียมได้จะมีประสิทธิภาพสูงกว่างานวิจัยที่ผ่านมา [91] ซึ่งมีค่า %DE แค่ 70 หลังจากใช้ไป 5 ครั้ง การใช้กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอย ไอทีพี ในการเตรียมอนุภาคแคปซูลที่มีรูพรุน โดยใช้บล็อกโคพอลิเมอร์เป็นวิธีที่ง่ายและมีประสิทธิภาพในการทำให้แคปซูลเกิดรูพรุนที่ผิว รวมทั้งช่วยให้อนุภาคโลหะออกไซด์คงอยู่ในแคปซูลได้อย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งวิธีการเตรียมที่นำเสนอในงานนี้ น่าจะเป็นประโยชน์ในการเตรียมแคปซูลกักเก็บอนุภาคโลหะออกไซด์ชนิดอื่น ๆ สำหรับประยุกต์ใช้ในงานต่าง ๆ



บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่กักเก็บอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ และมีอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดต ไว้ภายในด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบแขวนลอย ไอทีพี สำหรับการกำจัดสีย้อม โดยจะแบ่งออกเป็นสามส่วนใหญ่ คือ (1) เตรียมอนุภาคนาโนโลหะออกไซด์ทั้งอนุภาคนาโนแมกนีไทต์และอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดต (2) เตรียมอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนกักเก็บอนุภาคโลหะออกไซด์ และ (3) ทดสอบประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมของอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่เตรียมได้

เริ่มจากการเตรียมอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ให้มีความไม่มีขั้วสูง โดยการสังเคราะห์จากการตกตะกอนร่วมระหว่างเฟอร์รัสไอออน (Fe^{2+}) และเฟอร์ริกไอออน (Fe^{3+}) ในอัตราส่วน 1: 2 โมล ซึ่งพบว่าอัตราส่วนที่เหมาะสมในการเตรียม คือ การใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่ 50 องศาเซลเซียส ที่ปริมาณการใช้สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 7 มิลลิลิตร และใช้ปริมาณกรดโอเลอิก 1.5 กรัม จะได้อนุภาคนาโนแมกนีไทต์ไม่มีขั้วสูงสีดำ มีขนาดประมาณ 10 นาโนเมตร จากการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่าลักษณะโครงสร้างผลึกสอดคล้องกับโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก ในขณะที่อนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตจะทำการเตรียมโดยใช้สารละลายคีเลตอิตีที่เอเป็นลิแกนด์ในการเข้าจับไอออนบวกของบิสมัท และวานาเดตไอออน โดยสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมคือ อัตราส่วนโมลระหว่างบิสมัทในเตรต: แอมโมเนียมเมตวานาเดต: สารคีเลตอิตีที่เอ ที่ 1: 1: 2 ที่พีเอชช่วง 8-9 โดยจะได้สารละลายเนื้อเดียวกันสีเหลืองใสก่อนระเหยน้ำออกแล้วเผาที่ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งจะได้ผงสีเหลือง มีขนาดอนุภาคประมาณ 100 นาโนเมตร จากการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างผลึกพบว่ามีลักษณะสอดคล้องกับโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิกซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีคุณสมบัติทางโฟโตแคตาไลติกที่ดี

เตรียมอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่กักเก็บอนุภาคนาโนโลหะออกไซด์ทั้งสองที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบไอทีพี โดยใช้บล็อกโคพอลิเมอร์ของพอลิเมทาคริลิกแอซิด-*บล็อก*-พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต-เอ็มพีเอส) ทำหน้าที่เป็นทั้งสารการปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดตให้สามารถกระจายตัวในหยดมอนอเมอร์ได้ดีขึ้นและยังทำหน้าที่ในการเกิดรูพรุนบนผิวและในอนุภาคแคปซูล

โดยสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมคือ อัตราส่วนระหว่างอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ : อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดตที่ 40: 60 อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์:อนุภาคโลหะออกไซด์ ที่ 70: 30 และใช้ PMAA-*b*-P(MMA-MPS) ที่ 9 wt%-แคปซูลแห้ง อนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนที่กักเก็บอนุภาคนาโนโลหะออกไซด์ที่เตรียมได้ จะมีขนาดประมาณ 10-50 ไมโครเมตร ลักษณะทรงกลมมีเปลือกที่แข็งแรงและมีรูพรุน ที่มีค่าศักย์ゼต้าที่ผิวประมาณ -80 มิลลิโวลต์ ที่สภาวะเบส (พีเอช 10.5) ซึ่งจากผลการตรวจการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (EDS) สามารถยืนยันได้ว่ามีอนุภาคนาโนแมกนีไทต์และอนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดตที่ถูกกักเก็บไว้ภายใน นอกจากนี้อนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุน จะมีสมบัติทางแม่เหล็กแบบซูเปอร์พารา (Superparamagnetic) ยืนยันได้ด้วยเทคนิค VSM และมีไอโซเทอมของการดูดซับ เป็นรูปแบบที่ 1 มีขนาดของรูพรุนที่การกระจายตัวสูงเนื่องจากขนาดของรูพรุนมีทั้งไมโครพอร์และเมโสพอร์ที่แคบ พื้นที่ผิวและปริมาตรของรูพรุนมีค่า $1.95 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ และ $0.000868 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ตามลำดับ

เมื่อนำอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนกักเก็บอนุภาคนาโนโลหะออกไซด์ที่เตรียมได้ ไปทดสอบการบำบัดสีย้อม โดยใช้เมทิลีนบลูเป็นตัวแทนสีย้อม พบว่าที่พีเอชของสารละลายเมทิลีนบลูที่ 10.5 อนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนดูดซับเมทิลีนบลูได้สูงที่สุด (%DE ~90%) แสดงให้เห็นว่าอนุภาคแคปซูลที่เตรียมได้ตอบสนองต่อพีเอช เมื่อทดสอบการบำบัดสีย้อม (40 mg/l) ด้วยการฉายแสงที่ตามองเห็นพบว่ามีประสิทธิภาพในการบำบัด (~235 mg-MB/g-BiVO₄) มากกว่าการไม่ฉายแสง (~200 mg-MB/g-BiVO₄) แสดงให้เห็นว่าอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนกักเก็บอนุภาคนาโนโลหะออกไซด์ที่เตรียมได้ สามารถบำบัดสีย้อมได้ ผ่านกลไกทั้งการดูดซับและโฟโตแคตาไลติก ซึ่งยืนยันได้จากเมื่อเปรียบเทียบการบำบัดสีย้อม (5 mg/l ของ MB) ของอนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนกักเก็บอนุภาคนาโนโลหะออกไซด์ที่เตรียมได้กับอนุภาค P(MMA-DVB) ที่ไม่มีรูพรุน (ผ่านกลไกการดูดซับ) และอนุภาค BiVO₄ (ผ่านกลไกโฟโตแคตาไลติก) อนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลที่มีรูพรุนมีประสิทธิภาพในการบำบัด (%DE~96) สูงกว่าทั้งสองวัสดุมาก (%DE~12 และ ~46 สำหรับอนุภาค P(MMA-DVB) และอนุภาค BiVO₄ ตามลำดับ) นอกจากนี้อนุภาคพอลิเมอร์แคปซูลสามารถใช้ซ้ำได้อย่างน้อย 5 ครั้งโดยที่ยังมีประสิทธิภาพในการบำบัด MB ที่สูง โดยมีค่า %DE ประมาณ 86% (35 mg of MB/g of BiVO₄)

บรรณานุกรม

- [1] P. Chatchai, A. Y. Nosaka, and Y. Nosaka, "Photoelectrocatalytic performance of WO₃/BiVO₄ toward the dye degradation," *Electrochimica Acta*, vol. 94, pp. 314-319, 2013/04/01/ 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.01.152>.
- [2] P. Chatchai, S. Kishioka, Y. Murakami, A. Nosaka, and Y. Nosaka, "Enhanced photoelectrocatalytic activity of FTO/WO₃/BiVO₄ electrode modified with gold nanoparticles for water oxidation under visible light irradiation," *Electrochimica Acta - ELECTROCHIM ACTA*, vol. 55, pp. 592-596, 01/01 2010, doi: [10.1016/j.electacta.2009.09.032](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.09.032).
- [3] P. Chatchai, Y. Murakami, S.-y. Kishioka, A. Y. Nosaka, and Y. Nosaka, "Efficient photocatalytic activity of water oxidation over WO₃/BiVO₄ composite under visible light irradiation," *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 3, pp. 1147-1152, 2009/01/01/ 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.08.058>.
- [4] T. Tangkuaram, P. Chatchai, T. Kangkasomboon, P. Katikawong, and W. Veerasai, "Design and development of a highly stable hydrogen peroxide biosensor on screen printed carbon electrode based on horseradish peroxidase bound with gold nanoparticles in the matrix of chitosan," *Biosensors & bioelectronics*, vol. 22, pp. 2071-8, 05/01 2007, doi: [10.1016/j.bios.2006.09.011](https://doi.org/10.1016/j.bios.2006.09.011).
- [5] G. Doganli *et al.*, "Functionalization of cotton fabric with nanosized TiO₂ coating for self-cleaning and antibacterial property enhancement," *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 13, pp. 1-9, 10/14 2015, doi: [10.1007/s11998-015-9743-7](https://doi.org/10.1007/s11998-015-9743-7).
- [6] D. Wu *et al.*, "Synthesis and characterization of self-cleaning cotton fabrics modified by TiO₂ through a facile approach," *Surface & Coatings Technology - SURF COAT TECH*, vol. 203, pp. 3728-3733, 09/01 2009, doi: [10.1016/j.surfcoat.2009.06.008](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.06.008).

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [7] T. Yuranova, R. Mosteco, J. Bandara, D. Laub, and J. Kiwi, "Self-Cleaning Cotton Textiles Surfaces Modified by Photoactive SiO₂/TiO₂ Coating," *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, vol. 244, 02/01 2006, doi: 10.1016/j.molcata.2005.08.059.
- [8] D. G. Shchukin, M. Zheludkevich, and H. Möhwald, "Feedback active coatings based on incorporated nanocontainers," *Journal of Materials Chemistry*, 10.1039/B612547F vol. 16, no. 47, pp. 4561-4566, 2006, doi: 10.1039/B612547F.
- [9] A. Bozzi, T. Yuranova, and J. Kiwi, "Self-cleaning of wool-polyamide and polyester textiles by TiO₂ - rutile modification under daylight irradiation at ambient temperature," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 172, no. 1, pp. 27-34, 2005/05/15/ 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.11.010>.
- [10] M. Guo, Q. He, A. Wang, W. Wang, and Z. Fu, "A Novel, Simple and Green Way to Fabricate BiVO₄ with Excellent Photocatalytic Activity and Its Methylene Blue Decomposition Mechanism," *Crystals*, vol. 6, no. 7, p. 81, 2016, doi: <https://doi.org/10.3390/cryst6070081>.
- [11] C. Yu, S. Dong, J. Zhao, X. Han, J. Wang, and J. Sun, "Preparation and characterization of sphere-shaped BiVO₄/reduced graphene oxide photocatalyst for an augmented natural sunlight photocatalytic activity," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 677, pp. 219-227, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.249>.
- [12] L. Xia, J. Bai, J. Li, Q. Zeng, X. Li, and B. Zhou, "A highly efficient BiVO₄/WO₃/W heterojunction photoanode for visible-light responsive dual photoelectrode photocatalytic fuel cell," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 183, pp. 224-230, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.10.050>.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [13] Y. Ma, H. Jiang, X. Zhang, J. Xing, and Y. Guan, "Synthesis of hierarchical m-BiVO₄ particles via hydro-solvothermal method and their photocatalytic properties," *Ceramics International*, vol. 40, no. 10, Part B, pp. 16485-16493, 2014/12/01/ 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.158>.
- [14] W. Yin, W. Wang, L. Zhou, S. Sun, and L. Zhang, "CTAB-assisted synthesis of monoclinic BiVO₄ photocatalyst and its highly efficient degradation of organic dye under visible-light irradiation," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 173, no. 1-3, pp. 194-199, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.068>.
- [15] E. Vasilaki, M. Kaliva, N. Katsarakis, and M. Vamvakaki, "Well-defined copolymers synthesized by RAFT polymerization as effective modifiers to enhance the photocatalytic performance of TiO₂," *Applied Surface Science*, vol. 399, pp. 106-113, 2017/03/31/ 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.064>.
- [16] N. W. Elshereksi, M. Ghazali, A. Muchtar, and C. H. Azhari, "Review of titanate coupling agents and their application for dental composite fabrication," (in eng), *Dent Mater J*, vol. 36, no. 5, pp. 539-552, Sep 26 2017, doi: 10.4012/dmj.2016-014.
- [17] A. Ghanem, A. Badawy, N. Ismail, Z. R. Tian, M. A. Rehim, and A. Rabia, "Photocatalytic activity of hyperbranched polyester/TiO₂ nanocomposites," *Applied Catalysis A: General*, vol. 472, pp. 191-197, 2014, doi: DOI:10.1016/j.apcata.2013.12.023.
- [18] H. Kong, J. Song, and J. Jang, "Photocatalytic antibacterial capabilities of TiO₂ – biocidal polymer nanocomposites synthesized by a surface-initiated photopolymerization," *Environmental science & technology*, vol. 44, no. 14, pp. 5672-5676, 2010, doi: DOI:10.1021/es1010779.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [19] W. Zhang *et al.*, "Synthesis of 1D Fe₃O₄/P(MBAAm-co-MAA) nanochains as stabilizers for Ag nanoparticles and templates for hollow mesoporous structure, and their applications in catalytic reaction and drug delivery," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 456, pp. 145-154, 2015/10/15/ 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.06.028>.
- [20] N. Rescignano *et al.*, "Design, development and characterization of a nanomagnetic system based on iron oxide nanoparticles encapsulated in PLLA-nanospheres," *European Polymer Journal*, vol. 62, pp. 145-154, 2015/01/01/ 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.11.020>.
- [21] P. E. Feuser *et al.*, "Encapsulation of magnetic nanoparticles in poly(methyl methacrylate) by miniemulsion and evaluation of hyperthermia in U87MG cells," *European Polymer Journal*, vol. 68, pp. 355-365, 2015/07/01/ 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.04.029>.
- [22] M. Amoli-Diva, K. Pourghazi, and M. H. Mashhadizadeh, "Magnetic pH-responsive poly(methacrylic acid-co-acrylic acid)-co-polyvinylpyrrolidone magnetic nano-carrier for controlled delivery of fluvastatin," (in eng), *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, vol. 47, pp. 281-9, Feb 2015, doi: [10.1016/j.msec.2014.11.050](https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.11.050).
- [23] C. Meiorin, D. Muraca, K. R. Pirota, M. I. Aranguren, and M. A. Mosiewicki, "Nanocomposites with superparamagnetic behavior based on a vegetable oil and magnetite nanoparticles," *European Polymer Journal*, vol. 53, pp. 90-99, 2014/04/01/ 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.01.018>.
- [24] M. Kus, F. Ozel, N. M. Varal, and M. Ersoz, "Luminescence Enhancement of OLED performance by doping colloidal magnetic Fe₃O₄ nanoparticles," *Progress In Electromagnetics Research*, vol. 134, pp. 509-524, 2013, doi: [doi:10.2528/PIER12103106](https://doi.org/10.2528/PIER12103106).

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [25] S. Okunaka, H. Tokudome, Y. Hitomi, and R. Abe, "Preparation of fine particles of sheelite-monoclinic phase BiVO_4 via an aqueous chelating method for efficient photocatalytic oxygen evolution under visible-light irradiation," *Journal of Materials Chemistry A*, 10.1039/C5TA09789D vol. 4, no. 10, pp. 3926-3932, 2016, doi: 10.1039/C5TA09789D.
- [26] S. Okunaka, H. Tokudome, and R. Abe, "Facile water-based preparation of Rh-doped SrTiO_3 nanoparticles for efficient photocatalytic H_2 evolution under visible light irradiation," *Journal of Materials Chemistry A*, 10.1039/C5TA02903A vol. 3, no. 28, pp. 14794-14800, 2015, doi: 10.1039/C5TA02903A.
- [27] S. Okunaka, H. Tokudome, Y. Hitomi, and R. Abe, "Facile preparation of stable aqueous titania sols for fabrication of highly active TiO_2 photocatalyst films," *Journal of Materials Chemistry A*, 10.1039/C4TA04680C vol. 3, no. 4, pp. 1688-1695, 2015, doi: 10.1039/C4TA04680C.
- [28] N. W. Elshereksi, M. Ghazali, A. Muchtar, and C. H. Azhari, "Review of titanate coupling agents and their application for dental composite fabrication," *Dental materials journal*, pp. 2016-014, 2017, doi: <https://doi.org/10.4012/dmj.2016-014>.
- [29] M. Choi, W.-K. Choi, C.-H. Jung, and S.-B. Kim, "The surface modification and characterization of SiO_2 nanoparticles for higher foam stability," *Scientific Reports*, vol. 10, no. 1, p. 19399, 2020/11/10 2020, doi: 10.1038/s41598-020-76464-w.
- [30] S. Sue-eng, T. Boonchuwong, P. Chaiyasat, M. Okubo, and A. Chaiyasat, "Preparation of stable poly(methacrylic acid)-b-polystyrene emulsion by emulsifier-free emulsion iodine transfer polymerization (emulsion ITP) with self-assembly nucleation," *Polymer*, vol. 110, pp. 124-130, 2017/02/10/ 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.12.067>.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [31] 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*, 10.1039/C6RA19288B vol. 6, no. 97, pp. 95062-95066, 2016, doi: 10.1039/C6RA19288B.
- [32] S. Promdsorn, S. Moommungmee, P. Chaiyasat, and A. Chaiyasat, "Preparation and Characterization of Natural Rubber/Poly [Styrene-co-2 - (Methacryloyloxy) Ethyl Trimethylammonium Chloride] Nanocomposites by Heterocoagulation," *Energy Procedia*, vol. 34, pp. 647-655, 2013/01/01/ 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.796>.
- [33] P. Chaiyasat, C. Suksawad, T. Nuruk, and A. Chaiyasat, "Preparation and characterization of nanocomposites of natural rubber with polystyrene and styrene-methacrylic acid copolymer nanoparticles," *eXPRESS Polymer Letters*, vol. 6, no. 6, 2012, doi: DOI: 10.3144/expresspolymlett.2012.54.
- [34] S. Namwong, M. Z. Islam, S. Noppalit, P. Tangboriboonrat, P. Chaiyasat, and A. Chaiyasat, "Encapsulation of octadecane in poly(divinylbenzene-co-methyl methacrylate) using phase inversion emulsification for droplet generation," *Journal of Macromolecular Science, Part A*, vol. 53, no. 1, pp. 11-17, 2016/01/02 2016, doi: 10.1080/10601325.2016.1110452.
- [35] 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, 12/01 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2016.07.028.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [36] S. Namwong, S. Noppalit, M. Okubo, S. Moonmungmee, P. Chaiyasat, and A. Chaiyasat, "Latent Heat Enhancement of Paraffin Wax in Poly(divinylbenzene-co-methyl methacrylate) Microcapsule," *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 54, no. 8, pp. 779-785, 2015/06/01 2015, doi: 10.1080/03602559.2014.974282.
- [37] P. Chaiyasat, S. Noppalit, M. Okubo, and A. Chaiyasat, "Do encapsulated heat storage materials really retain their original thermal properties?," *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10.1039/C4CP03458A vol. 17, no. 2, pp. 1053-1059, 2015, doi: 10.1039/C4CP03458A.
- [38] 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*, 10.1039/C3RA40802G vol. 3, no. 26, pp. 10202-10207, 2013, doi: 10.1039/C3RA40802G.
- [39] D. Supatimusro, S. Promdsorn, S. Thipsit, W. Boontung, P. Chaiyasat, and A. Chaiyasat, "Poly(divinylbenzene) Microencapsulated Octadecane for Use as a Heat Storage Material: Influences of Microcapsule Size and Monomer/Octadecane Ratio," *Polymer-plastics Technology and Engineering - POLYM-PLAST TECHNOL ENG*, vol. 51, pp. 1167-1172, 07/15 2012, doi: 10.1080/03602559.2012.694949.
- [40] A. Chaiyasat, C. Waree, K. Songkhamrod, P. Sirithip, V. Voranuch, and P. Chaiyasat, "Preparation of polydivinylbenzene/natural rubber capsule encapsulating octadecane: Influence of natural rubber molecular weight and content," *Express Polymer Letters*, vol. 6, pp. 70-77, 01/01 2012, doi: 10.3144/expresspolymlett.2012.8.
- [41] 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, no. 08, p. 1007, 2011, doi: DOI: 10.4236/msa.2011.28136

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [42] S. T. S. Sue-eng, N. Muenbang, W. Sajomsang, P. Chaayasat, A. Chaayasat, "Encapsulation of Magnetic Nanoparticles with Polymethyl methacrylate using a Simple Emulsion Solvent Evaporation," *Res. J. RMUTT*, vol. 15, no. 1, pp. 13-20, 2017.
- [43] P. C. J. Pansuwan, A. Chaayasat, "Encapsulation of methyl anthranilate in polymethyl methacrylate microcapsules using suspension polymerization," *Progress in Applied Science and Technology*, vol. 5, no. 1, pp. 32-42, 2015.
- [44] P. Teeka, A. Chaayasat, and P. Chaayasat, "Preparation of Poly (methyl methacrylate) Microcapsule with Encapsulated Jasmine Oil," *Energy Procedia*, vol. 56, pp. 181-186, 2014/01/01/ 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.147>.
- [45] R. Karnka, P. Chaayasat, and A. Chaayasat, "Preparation and characterizations of polylactic acid microcapsule containing vitamin E (in Thai)," *J. Sci. Technol. UBU.*, vol. 15, pp. 69-79, 01/01 2013.
- [46] P. Chaayasat, A. Chaayasat, P. Teeka, S. Noppalit, and U. Srinorachun, "Preparation of Poly(l-Lactic Acid) Microencapsulated Vitamin E," *Energy Procedia*, vol. 34, pp. 656-663, 2013/01/01/ 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.797>.
- [47] P. Chaayasat, P. Pholsrimuang, W. Boontung, and A. Chaayasat, "Influence of Poly(L-lactic acid) Molecular Weight on the Encapsulation Efficiency of Urea in Microcapsule Using a Simple Solvent Evaporation Technique," *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 55, no. 11, pp. 1131-1136, 2016/07/23 2016, doi: [10.1080/03602559.2015.1132447](https://doi.org/10.1080/03602559.2015.1132447).
- [48] W. Boontung, S. Moonmangmee, A. Chaayasat, and P. Chaayasat, "Preparation of poly (l-lactic acid) capsule encapsulating fertilizer," in *Advanced Materials Research*, 2012, vol. 506: Trans Tech Publ, pp. 303-306, doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientificnet/AMR506.303>.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [49] A. Rahmatpour, N. Goodarzi, and M. Moazzez, "A novel route for synthesis of cross-linked polystyrene copolymer beads with tunable porosity using guar and xanthan gums from bioresources as alternative synthetic suspension stabilizers," (in eng), *Des Monomers Polym*, vol. 21, no. 1, pp. 116-129, 2018, doi: 10.1080/15685551.2018.1489698.
- [50] P. B. Zetterlund, Y. Kagawa, and M. Okubo, "Controlled/Living Radical Polymerization in Dispersed Systems," *Chemical Reviews*, vol. 108, no. 9, pp. 3747-3794, 2008/09/10 2008, doi: 10.1021/cr800242x.
- [51] W. A. Braunecker and K. Matyjaszewski, "Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives," *Progress in Polymer Science*, vol. 32, no. 1, pp. 93-146, 2007/01/01/ 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.11.002>.
- [52] A. Chaiyasat, "Controlled/living radical polymerization in emulsion polymerization (in Thai)," *J. Sci. Technol. UBU.*, vol. 14, pp. 61-73, 01/01 2012.
- [53] S. V. Khandbahale, "Microencapsulation-A novel approach in drug delivery: a review," *Asian Journal of Research in Pharmaceutical Science*, vol. 10, no. 1, pp. 39-50, 2020, doi: 10.5958/2231-5659.2020.00009.0.
- [54] P. Chaiyasat, A. Chaiyasat, W. Boontung, S. Promdsorn, and S. Thipsit, "Preparation and Characterization of Poly(divinylbenzene) Microcapsules Containing Octadecane," *Materials Science and Applications*, vol. 2, pp. 1007-1013, 01/01 2011, doi: 10.4236/msa.2011.28136.
- [55] P. C. Bantithkhunanon, P., "The Flow of Distilled Water on Ceramic Plate Treated With Various Types of Silane Coupling Agent Solution.," *CM Dent J*, vol. 38, pp. 103-110, 2017. [Online]. Available: <https://he01.tci-thaijo.org/index.php/cmdj/article/view/210594>.
- [56] V. Rajalingam, "Synthesis and Characterization of BiVO₄ nanostructured materials : application to photocatalysis," 01/21 2014.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [57] P. Efstathiou, X. Xu, H. Ménard, and J. T. S. Irvine, "An investigation of crystal structure, surface area and surface chemistry of strontium niobate and their influence on photocatalytic performance," *Dalton Transactions*, 10.1039/C3DT32064B vol. 42, no. 22, pp. 7880-7887, 2013, doi: 10.1039/C3DT32064B.
- [58] S. Obregón, A. Caballero, and G. Colón, "Hydrothermal synthesis of BiVO₄: Structural and morphological influence on the photocatalytic activity," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 117-118, pp. 59-66, 2012/05/18/ 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.12.037>.
- [59] A. K. Bhattacharya, K. K. Mallick, and A. Hartridge, "Phase transition in BiVO₄," *Materials Letters*, vol. 30, no. 1, pp. 7-13, 1997/01/01/ 1997, doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(96\)00162-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(96)00162-0).
- [60] J. Yu, Y. Zhang, and A. Kudo, "Synthesis and photocatalytic performances of BiVO₄ by ammonia co-precipitation process," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 182, no. 2, pp. 223-228, 2009/02/01/ 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.10.021>.
- [61] A. Martínez-de la Cruz and U. M. G. Pérez, "Photocatalytic properties of BiVO₄ prepared by the co-precipitation method: Degradation of rhodamine B and possible reaction mechanisms under visible irradiation," *Materials Research Bulletin*, vol. 45, no. 2, pp. 135-141, 2010/02/01/ 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.09.029>.
- [62] L. Zhang, D. Chen, and X. Jiao, "Monoclinic Structured BiVO₄ Nanosheets: Hydrothermal Preparation, Formation Mechanism, and Coloristic and Photocatalytic Properties," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 6, pp. 2668-2673, 2006/02/01 2006, doi: 10.1021/jp056367d.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [63] P. Pookmanee, S. Kojinok, R. Puntharod, S. Sangsrichan, and S. Phanichphant, "Preparation and Characterization of BiVO₄ Powder by the Sol-gel Method," *Ferroelectrics*, vol. 456, no. 1, pp. 45-54, 2013/01/01 2013, doi: 10.1080/00150193.2013.846197.
- [64] O. Carp, C. L. Huisman, and A. Reller, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 32, no. 1, pp. 33-177, 2004/01/01/ 2004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>.
- [65] B. Tian *et al.*, "Construction of pH-responsive and up-conversion luminescent NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺@SiO₂@PMAA nanocomposite for colon targeted drug delivery," *Scientific Reports*, vol. 6, no. 1, p. 21335, 2016/02/19 2016, doi: 10.1038/srep21335.
- [66] M. Sabzi, S. M. Mirabedini, J. Zohuriaan-Mehr, and M. Atai, "Surface modification of TiO₂ nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating," *Progress in Organic Coatings*, vol. 65, no. 2, pp. 222-228, 2009/06/01/ 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.11.006>.
- [67] M. A. Il'ina, L. N. Mashlyakovskii, A. S. Drinberg, E. V. Khomko, and A. V. Garabadzhiu, "Silicon-Containing Epoxy Composites and Their Use in Marine Coatings Technology," *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 92, no. 4, pp. 530-542, 2019/04/01 2019, doi: 10.1134/S1070427219040098.
- [68] F. Ahangaran, A. Hassanzadeh, and S. Nouri, "Surface modification of Fe₃O₄@SiO₂ microsphere by silane coupling agent," *International Nano Letters*, vol. 3, no. 1, p. 23, 2013/04/15 2013, doi: 10.1186/2228-5326-3-23.
- [69] Z. Daneshfar, F. Goharpey, and J. Khademzadeh Yeganeh, "Preparation and characterization of modified SiO₂ nanospheres with dichlorodimethylsilane and phenyltrimethoxysilane," *Materials Research Express*, vol. 5, no. 9, p. 095005, 2018/08/01 2018, doi: 10.1088/2053-1591/aad4de.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [70] R. Etemadifar, A. Kianvash, N. Arsalani, E. Abouzari-Lotf, and A. Hajalilou, "Green synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles: effect of natural surfactant and heat treatment on the magnetic properties," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 29, pp. 1-10, 10/01 2018, doi: 10.1007/s10854-018-9805-6.
- [71] P. B. Shete, R. M. Patil, B. M. Tiwale, and S. H. Pawar, "Water dispersible oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles for biomedical applications," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 377, pp. 406-410, 2015/03/01/ 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.10.137>.
- [72] P. Velusamy, S. Chia-Hung, A. Shritama, G. V. Kumar, V. Jeyanthi, and K. Pandian, "Synthesis of oleic acid coated iron oxide nanoparticles and its role in anti-biofilm activity against clinical isolates of bacterial pathogens," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 59, pp. 450-456, 2016/02/01/ 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.07.018>.
- [73] R. Ran, J. Gamage McEvoy, and Z. Zhang, "Synthesis and Optimization of Visible Light Active BiVO₄ Photocatalysts for the Degradation of RhB," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2015, pp. 1-14, 09/30 2015, doi: 10.1155/2015/612857.
- [74] H. Li, G. Liu, and X. Duan, "Monoclinic BiVO₄ with regular morphologies: Hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic properties," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 115, pp. 9-13, 05/01 2009, doi: 10.1016/j.matchemphys.2009.01.014.
- [75] S. Lotfi, M. E. Ouardi, H. A. Ahsaine, and A. Assani, "Recent progress on the synthesis, morphology and photocatalytic dye degradation of BiVO₄ photocatalysts: A review," *Catalysis Reviews*, pp. 1-45, 2022, doi: 10.1080/01614940.2022.2057044.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [76] M. Ganeshbabu, N. Kannan, P. S. Venkatesh, G. Paulraj, K. Jeganathan, and D. MubarakAli, "Synthesis and characterization of BiVO₄ nanoparticles for environmental applications," *RSC Advances*, 10.1039/D0RA01065K vol. 10, no. 31, pp. 18315-18322, 2020, doi: 10.1039/D0RA01065K.
- [77] P. M. Pardeshi and A. A. Mungray, "Photo-polymerization as a new approach to fabricate the active layer of forward osmosis membrane," *Scientific Reports*, vol. 9, no. 1, p. 1937, 2019/02/13 2019, doi: 10.1038/s41598-018-36346-8.
- [78] W. Tangsongcharoen, P. Punyamoonwongsa, and P. Chaiyasat, "High performance biocompatible cellulose-based microcapsules encapsulating gallic acid prepared by inverse microemulsion polymerization," *Polymer International*, vol. 68, no. 4, pp. 714-723, 2019.
- [79] F. Pardal, V. Lapinte, and J.-J. Robin, "Kinetics of cotelomerization of 3 - (trimethoxysilyl)propyl methacrylate and perfluorodecylacrylate," *European Polymer Journal*, vol. 45, no. 4, pp. 1198-1207, 2009/04/01/ 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.12.035>.
- [80] T.-C. Nguyen *et al.*, "Modification of Titanium Dioxide Nanoparticles with 3 - (Trimethoxysilyl)propyl Methacrylate Silane Coupling Agent," *Journal of Chemistry*, vol. 2020, p. 1381407, 2020/10/28 2020, doi: 10.1155/2020/1381407.
- [81] C. Klubchom, P. Chaiyasat, and A. Chaiyasat, "Composite polymer particles containing bismuth vanadate particles for self-cleaning fabrics," *Journal of Industrial Textiles*, Article vol. 51, no. 1_suppl, pp. 1476S-1498S, 2022, doi: 10.1177/1528083720960752.
- [82] J. Omsinsombon, A. Chaiyasat, C. Busabok, and P. Chaiyasat, "A novel iron aluminate composite polymer particle for high-efficiency self-coating solar heat reflection," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Article vol. 230, 2021, Art no. 111248, doi: 10.1016/j.solmat.2021.111248.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [83] J. Pansuwan and A. Chaiyasat, "Innovative and high performance synthesis of microcapsules containing methyl anthranilate by microsuspension iodine transfer polymerization," *Polymer International*, Article vol. 66, no. 12, pp. 1921-1927, 2017, doi: 10.1002/pi.5475.
- [84] Y. Hata, T. Suzuki, H. Minami, and M. Okubo, "Preparation of hollow poly(divinyl benzene) particles with multiple holes in the shell by microsuspension polymerization with the SaPSeP method," *Colloid and Polymer Science*, journal article vol. 286, no. 13, pp. 1561-1567, 2008, doi: 10.1007/s00396-008-1917-8.
- [85] M. Ito, Y. Furukawa, H. Minami, and M. Okubo, "Preparation of micrometer-sized, monodisperse, hollow polystyrene/poly(ethylene glycol dimethacrylate) particles with a single hole in the shell," *Colloid and Polymer Science*, journal article vol. 286, no. 11, p. 1335, 2008, doi: 10.1007/s00396-008-1897-8.
- [86] M. Thommes *et al.*, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure and applied chemistry*, vol. 87, no. 9-10, pp. 1051-1069, 2015, doi: DOI 10.1515/pac-2014-1117.
- [87] H. Wang *et al.*, "Design and preparation of porous polymer particles with polydopamine coating and selective enrichment for biomolecules," *RSC Advances*, 10.1039/C7RA08175H vol. 7, no. 72, pp. 45311-45319, 2017, doi: 10.1039/C7RA08175H.
- [88] Y. Yu, X. Zhao, and L. Ye, "Poly(vinyl alcohol)/graphene oxide nanocomposite hydrogel with catalytic activity: the removal behavior and dual adsorption/catalytic degradation mechanism for dye wastewater," vol. 70, no. 3, pp. 331-340, 2021, doi: <https://doi.org/10.1002/pi.6139>.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [89] N. M. Ranjha, "Swelling behaviour of pH-sensitive crosslinked poly(vinyl acetate co-acrylic acid) hydrogels for site specific drug delivery," *Pak J Pharm Sci*, vol. 12, pp. 33-41, 1999.
- [90] J. Zhang and N. A. Peppas, "Synthesis and Characterization of pH- and Temperature-Sensitive Poly(methacrylic acid)/Poly(N-isopropylacrylamide) Interpenetrating Polymeric Networks," *Macromolecules*, vol. 33, no. 1, pp. 102-107, 2000/01/01 2000, doi: 10.1021/ma991398q.
- [91] N. Srisawang, A. Chaiyasat, P. Ngerchuklin, and P. Chaiyasat, "Novel reusable pH-responsive photocatalyst polymeric microcapsules for dye treatment," *International Journal of Energy Research*, Article vol. 45, no. 5, pp. 7535-7548, 2021, doi: 10.1002/er.6335.



ภาคผนวก



ภาคผนวก ก

การเผยแพร่ผลงาน





Contents lists available at ScienceDirect

Surfaces and Interfaces

journal homepage: www.sciencedirect.com/journal/surfaces-and-interfaces

Fabrication of porous polymer particles containing BiVO₄ and Fe₃O₄ nanoparticles using block copolymer as porogen for effective dye removal

Chanyanuch Kraithep^a, Warayuth Sajomsang^b, Hideto Minami^c, Chumphol Busabok^d, Pramuan Tangboriboonrat^e, Preeyaporn Chaayasat^{a,f}, Amorn Chaayasat^{a,f,*}

^a Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathum Thani 12110, Thailand

^b National Nanotechnology Center, National Science and Technology Development Agency, Pathum Thani 12120, Thailand

^c Department of Chemical Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kobe University, Kobe, Japan

^d Expert Centre of Innovative Materials, Thailand Institute of Scientific and Technological Research (TISTR), Khlong Luang, Pathum Thani 12120, Thailand

^e Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Rama 6 Road, Phayathai, Bangkok, 10400, Thailand

^f Advanced Materials Design Development (AMDD) Research Unit, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathum Thani 12110, Thailand

ARTICLE INFO

Keywords:

Porous particle
Magnetic polymer particle
Hybrid particle
Photocatalysis
Dye removal

ABSTRACT

Hybrid porous particles (HPPs) of poly(methyl methacrylate-divinylbenzene) P(MMA-DVB) containing a visible light-photocatalyst bismuth vanadate (BiVO₄) and magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles (NPs) were synthesized and employed as a reusable material for effective dye removal. The porous structure increasing the surface to volume ratio and high water diffusivity of HPPs, prepared via the micro-suspension iodine transfer polymerization, was generated by using poly(methacrylic acid)-block-poly(MMA-3-[trimethoxysilyl] propyl methacrylate) (PMAA-b-P(MMA-MPS)) as porogen. The block copolymer also acting as a surface modifier of BiVO₄ NPs allowed the encapsulation of this photocatalyst together with oleic acid coated Fe₃O₄ NPs in spherical HPPs. The fabricated HPPs could efficiently remove methylene blue (MB) up to 235 mg/g-BiVO₄ based on the adsorption and photocatalytic degradation mechanism caused by the particle porosity and BiVO₄ NPs, respectively. Moreover, the incorporated Fe₃O₄ NPs provided the magnetic separation ability of the HPPs for their reusability up to 5 cycles with a high MB removal performance of > 86. These HPPs would be good candidates for effective dye removal in contaminated water.

1. Introduction

Among the pollutants causing environmental problems, dyes in wastewater from factories, e.g., methylene blue (MB), congo red, methyl orange and methyl red, tremendously contribute to the biochemical and chemical oxygen demand (BOD and COD) [1,2]. These dyes are highly toxic to microbial populations and mammalian animals [3,4] and can cause several risks to human health [5,6]. Therefore, several techniques have been used to remove them from water resources. Based on physical, chemical and biological processes [3,7], the photocatalysis technique has gained attention because of its high degradation efficiency for organic pollutants and dyes under solar energy and its economically inexpensive technique [8,9]. Basically, under light energy greater than or equal to the bandgap energy of photocatalytic materials, the transition of the valence band (VB)'s electrons (e⁻) to the conduction band

(CB) generates a hole (h⁺) and electron-rich at VB and CB, respectively. Electrons in CB reduce oxygen (O₂) with water, generating hydroxyl radicals (OH[•]) while the hole (h⁺) oxidizes water to produce OH[•] [10,11]. The obtained OH[•] effectively degrade organic dyes [12,13] and has antibacterial activity [14,15]. Among various photocatalysts used for dye treatment, titanium dioxide (TiO₂), in both microsphere [16] and nanotube [17] forms, is the most popular one, which has a high potential for OH[•] generation under ultraviolet (UV) light and is durable in the environment. Considering the wide energy gap (3.4 eV) of TiO₂ and the composition of solar radiation on the earth surface having only ca. 5% UV and ca. 46% visible light [18], an excellent visible light stimulus photocatalyst material, i.e., bismuth vanadate (BiVO₄), has been of great interest. Besides the narrow band gap (2.4 eV), high photostability with resistance to photocorrosion, and high sunlight utilization [19], BiVO₄ is nontoxic, compatible with human cells [20,21], and possesses

* Corresponding author.

E-mail address: a.chaayasat@mail.mutt.ac.th (A. Chaayasat).

<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.102738>

Received 13 November 2022; Received in revised form 31 January 2023; Accepted 4 February 2023

Available online 6 February 2023

2468-0230/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

antibacterial activity [20,22]. Although various morphologies, e.g., microsphere [23], nanosphere [24], and microtubes [25] of monoclinic BiVO_4 having remarkable catalytic activity, are used for dye degradation, the BiVO_4 nanoparticles (NPs) without surface modification quickly coagulate and hardly redisperse in the aqueous medium after drying. Hence, encapsulation of BiVO_4 NPs in polymer shell, e.g., poly(methyl methacrylate-divinylbenzene) (P(MMA-DVB)) [11] and poly(MMA-acrylic acid-DVB) (P(MMA-AA-DVB)) [10] was carried out by using the micro-suspension polymerization (ms).

Besides metal oxide [26,27], this ms technique has been widely used for preparing polymer microcapsules (1–100 μm) containing high amounts of various substances, e.g., phase change materials [28–31] and essential oil [32]. However, hydrophilic monomers typically generate free polymer particles [33], resulting in low shell thickness and encapsulation efficiency microcapsules. Therefore, the ms iodine transfer polymerization (ITP) is introduced [31,34,35]. In this process, the increase in hydrophobicity of propagating radicals capped with iodine chain transfer agents effectively suppresses the radical exited from monomer droplets, decreasing the formation of free particles. By using the ms ITP, the microcapsules of P(MMA-DVB) and P(MMA-AA-DVB) [10] containing BiVO_4 [11] and Fe_3O_4 NPs [27] were fabricated for use as a dye removal material. However, the dye degradation performance of such solid microcapsules was quite low (12–20 mg-dye/g- BiVO_4) because the photocatalysis reaction occurring on the surface of metal oxide particles was partially shielded by the polymer matrix. This brings to the idea of developing these microcapsules having porous structures whose high surface or contact area would effectively enhance the photocatalytic activity. To allow an easy extraction for recovery and reuse of the porous composite particles, Fe_3O_4 NPs were also incorporated. It was hypothesized that hybrid porous particles (HPPs) containing BiVO_4 , and Fe_3O_4 NPs (HPPs- $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$) would potentially improve the dye removal capability and reusability when applying an external magnetic field.

In general, HPPs can be fabricated from water₁-oil-water₂ ($w_1/o/w_2$) double emulsion, where the droplets containing porogens are generated via a high shear rate [36] or membrane emulsification [37] and then polymerized [38]. Since this double emulsion method has many steps in droplet generation and is difficult to scale up, the ms technique is preferable. In this one-pot process, organic solvent [39], emulsifier, or polymeric surfactant [40] is present in the monomer droplet. The emulsifiers with low hydrophilic-lipophilic balance (HLB) value (basically, $\text{ca.} < 6$) [11,41] provide inverse micelles or w/o droplets, whereas the hydrophilic part of low molecular weight nonionic emulsifiers with higher HLB (≥ 10) [42–44] absorb water during polymerization and also form w/o droplets inside polymer particles. As a result, hollow, multi-hollow, and porous particles could be obtained in both cases. Indeed, linear homopolymers could be used as polymeric porogens in resin synthesis, where, as with solvent porogens, early phase separation was expected, as well as the formation of pores and low surface area porous in resins. Previous research found that suspension polymerization of styrene/DVB (10%) with 20% polystyrene, PMMA or poly(vinyl acetate) yields a resin with a porosity of 30% and surface area typically $< 5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ after porogen removal [38,45]. The viscosity of the comonomer mixtures increased dramatically as the weight percent of polymeric porogens increased, thereby limiting the weight percent of porogen and decreasing pore volume. Actually, to the best of our knowledge, the use of block copolymer as porogen in this case has not been examined.

In the present study, the HPPs of P(MMA-DVB) containing BiVO_4 and Fe_3O_4 NPs using poly(MMA)-block-poly(MMA-3-[trimethoxysilyl] propyl methacrylate) (PMAA-*b*-P(MMA-MPS)) as porogen were synthesized, for the first time, via the ms ITP process. PMAA-*b*-P(MMA-MPS) containing both hydrophilic and silane coupling agents adsorbed and bonded on BiVO_4 NPs surface would enhance the dispersibility of BiVO_4 NPs in monomer droplets in a manner that is analogous to that of oleic acid (OA) coated on Fe_3O_4 NPs. The hydrophilic block chains caused w/o emulsion inside each droplet, which led to the generation of the porous

structure of the HPPs. Effects of important parameters, e.g., MMA/DVB: metal oxide ratio, BiVO_4 : Fe_3O_4 ratio, and PMAA-*b*-P(MMA-MPS) content, on the fabrication of HPPs were studied. Then, the photocatalytic activity of the prepared HPPs for decomposition of MB, as the selected dye model, was investigated using UV-visible spectroscopy. Their reusability when applying a magnetic field was also explored.

2. Experimental

2.1. Materials

Besides methacrylic acid (MAA; purity 99%, Aldrich, Germany), divinylbenzene (DVB; purity 99%, Aldrich, USA) and methyl methacrylate (MMA; purity 99%, Aldrich, USA) which were purified by passing through a column packed with basic aluminum oxide and kept in a refrigerator before use, other chemicals, i.e., bismuth (III) nitrate ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$; purity 98%, Aldrich, Mexico), ammonium metavanadate (NH_4VO_3 ; purity 99%, Aldrich, China), ethylene diaminetetraacetic acid (EDTA; purity 98%, VETEC, India), ferrous (II) chloride (FeCl_2 ; purity 98%, Merck, Germany), ferric (III) chloride (FeCl_3 ; purity 97%, Aldrich, USA), oleic acid (OA; purity 90%, Aldrich, USA), toluene (purity 99.5%, RCI Labscan, Thailand), ammonia (NH_3 ; purity 30%, AppliChem Pan-reac, Spain), sodium chloride (NaCl ; purity 99.9%, Ajax Finechem, Australia), 4, 4'-azobis(4-cyanopentanoic acid) (V-501; purity 98%, Wako Pure Chemicals, USA), iodoform (CHI_3 ; purity 99%, Aldrich, USA), dioxane (purity 98%, RCI Labscan, Thailand), 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate (MPS; purity 98%, Aldrich, China), acetic acid (purity 98%, RCI Labscan, Thailand), hydrochloric acid (HCl; purity 37%, RCI Labscan, Thailand), potassium hydroxide (KOH; purity 85%, Univar, USA), polyvinyl alcohol (PVA; degree of saponification 87–90% and molecular weight $3\text{--}7 \times 10^4 \text{ g/mol}$, Aldrich, USA), hydroquinone (purity 99%, Aldrich, Germany) and methylene blue (MB; purity 100%, Merck, Germany) were used as received. However, benzoyl peroxide (BPO; purity 75%, Merck, Germany) was purified by recrystallization in methanol. Deionized water obtained from a water purification machine (DI-water; Chendu Haochun Equipment) with a specific resistance of 18.2 M Ω cm was used in all experiments.

2.2. Synthesis of OA- Fe_3O_4 NPs

Fe_3O_4 NPs were prepared by co-precipitation [10,27] of 2.5 mmol of FeCl_2 and 5.0 mmol of FeCl_3 dissolved in DI water (15 ml). After adding 7.5 wt% OA in toluene (20 ml) into the mixture, 25 wt% of ammonia solution (7 ml) was dropped at 50 °C with stirring at 150 cycles/min for 1 h, followed by the addition of 4 M NaCl (10 ml). The Fe_3O_4 NPs coated with OA (OA- Fe_3O_4) appeared as black solid dispersing in toluene were washed with DI-water.

2.3. Synthesis of BiVO_4 NPs

BiVO_4 NPs were synthesized via the aqueous chelating method as previously described [11,46]. Briefly, 1.0 mmol of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and 1.0 mmol of NH_4VO_3 , separately dissolved in 2.00 mmol EDTA solution (25 ml), were mixed, and its pH was adjusted to 8.5 by adding NH_4OH . After water evaporation, the dried powder was calcined at 500 °C for 3 h.

2.4. Synthesis of PMAA-*b*-P(MMA-MPS)

MAA (1.29 g) and CHI_3 (0.06 g) were dissolved in dioxane (40 g) in a round-bottom flask closed with a silicone rubber septum and degassed through several N_2 gas/vacuum cycles with a final in N_2 condition. Subsequently, V-501 solution (0.46 g in 20 g of dioxane) as an initiator was injected into the mixture to start the polymerization at 70 °C while stirred at 500 rpm for 24 h. The obtained PMAA-I solution was precipitated in diethyl ether and dried at 80 °C before characterization.

To synthesize PMAA-*b*-P(MMA-MPS) by the solution ITP, the mixture of MMA (1.30 g) and MPS (3.22 g) was injected into the PMAA-I solution (40 g) before degassing, as already described. The polymerization occurred at 70 °C under continuous stirring at 500 rpm for 8 h. Before use, this solution was precipitated in diethyl ether and dried at 80 °C.

2.5. Synthesis of HPPs-BiVO₄/Fe₃O₄

HPPs-BiVO₄/Fe₃O₄ were prepared via the ms ITP process. BiVO₄, OA-Fe₃O₄ NPs and PMAA-*b*-P(MMA-MPS) were added into the oil phase containing MMA, DVB, and CHI₃ mixed with BPO, under ultrasonication at 40% amplitude for 1 min. To form an o/w emulsion, this oil phase was poured into an aqueous solution of PVA (1 wt%) and homogenized at 5000 rpm for 5 min (Homogenizer, T 25 digital ULTRA-TURR, IKA, Germany). The reaction conditions under N₂ purging were, 150 cycles/min at 80 °C for 3 h, followed by at 90 °C for 5 h. The schematic diagram for HPPs-BiVO₄/Fe₃O₄ synthesis was shown in scheme 1. Various parameters, i.e., Fe₃O₄: BiVO₄, monomer: metal oxide, and PMAA-*b*-P(MMA-MPS) content, as presented in Table 1, affect particle morphology and encapsulation efficiency, were investigated.

2.6. Characterizations

The chemical structure of PMAA-I and PMAA-*b*-P(MMA-MPS) was investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR; Nicolet™ iS™ 5, Thermo Fisher Scientific Inc., America) and nuclear magnetic resonance spectroscopy (H-NMR: 500 MHz, JNM-ECZR, JEOL, Japan) while their percent conversions were gravimetrically determined. Total BiVO₄ contents or loading (%L_E) in HPPs was obtained from Eq. (1) using the weight of dried HPPs (W_{HPP}) and that of the residue obtained after calcination at 500 °C for 10 min (W_M). The weight difference between dried HPPs and metal oxide (W_P) also included residual surfactant, CHI₃, and initiator.

After applying an external magnet for 15 min, HPPs were separated from the suspension. From the free polymer particle weight (W_f), the percentage of free polymer (%F_p), theoretical loading (%L_{th}), and encapsulation efficiency (%E) were calculated using Eqs. (2), (3), and (4), respectively.

$$\%L_E = \left(\frac{W_M}{W_{HPP}} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$\%F_p = \frac{W_f}{W_m} \times 100$$

Table 1

Recipes used for the preparation of HPPs-BiVO₄/Fe₃O₄ via ms ITP.

Run	MMA (g)	DVB (g)	BPO (g)	CHI ₃ (mg)	PMAA- <i>b</i> - P(MMA- MPS) (g)	OA- Fe ₃ O ₄ (g)	BiVO ₄ (g)	PVA (1 wt %) (g)
1	3.24	0.81	0.32	50.0	0.45	0.23	0.23	45.00
2	3.24	0.81	0.32	50.0	0.45	0.18	0.27	45.00
3	3.24	0.81	0.32	50.0	0.45	0.09	0.36	45.00
4	2.52	0.63	0.25	40.0	1.35	0.54	0.81	45.00
5	2.52	0.63	0.25	40.0	–	0.54	0.81 ^a	45.00
6	2.52	0.63	0.25	40.0	0.45	0.54	0.81	45.00
7	2.16	0.54	0.21	35.0	1.80	0.72	1.08	45.00
8	2.16	0.54	0.21	35.0	0.45	0.72	1.08	45.00
9	1.80	0.45	0.18	30.0	2.25	0.90	1.35	45.00
10	1.80	0.45	0.18	30.0	0.45	0.90	1.35	45.00
11	2.52	0.63	0.25	40.0	0.90	0.54	0.81	45.00

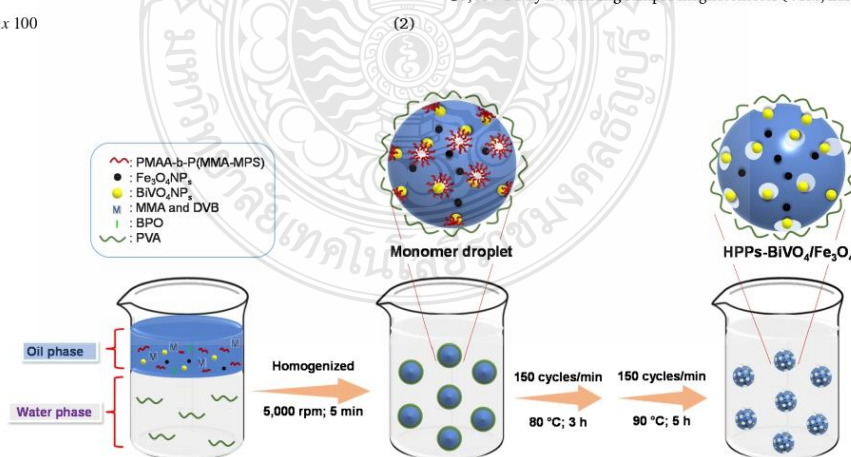
^a BiVO₄ mixed with MPS 0.30 g.

$$\%L_{th} = \frac{W_{BiVO_4} + W_{Fe_3O_4}}{W_{BiVO_4} + W_{Fe_3O_4} + W_{CP} + \left\{ \frac{\%Conv - \%F_p}{100} \right\} \times W_m} \times 100 \quad (3)$$

$$\%E = \%L_E \%L_{th} \times 100 = \frac{\%L_E}{\%L_{th}} \times 100 \text{ or } \frac{\text{mole of BiVO}_4, E}{\text{mole of BiVO}_4, th} \times 100 \quad (4)$$

where W_{BiVO₄}, W_{Fe₃O₄}, W_{CP}, W_m were the weights of BiVO₄, Fe₃O₄, chain transfer polymer and monomer from the recipe, respectively. The mole of BiVO₄, _{th} was obtained from the recipe while the mole BiVO₄, _E was examined from energy dispersive X-ray (EDX) analysis (scanning electron microscope-energy dispersive X-ray spectrometry; SEM-EDS; JSM-IT200LA, JEOL, Japan).

The crystallinity of the Fe₃O₄ and BiVO₄ NPs in powder form was determined by X-ray diffraction analysis (XRD; Rigaku Smartlab-9KW, Japan). The particle size and morphology of Fe₃O₄ NPs were investigated under a transmission electron microscope (TEM; JEM 2100, JEOL, Japan). The morphology of HPPs was observed under an optical microscope (OM; SK-100 EB & SK-100 ET, Seek Inter Co. Ltd., Thailand), and SEM-EDS after placing the dried sample on a stub and being coated with gold. The specific surface area and pore volume were obtained from N₂ adsorption-desorption isotherms at 77 K by Brunauer–Emmett–Teller (BET; 3 Flex Micrometrics, USA). The magnetization measurements were carried out at room temperature with applied magnetic fields up to 10,000 Oe by a vibrating sample magnetometer (VSM; Lakeshore, USA).



Scheme 1. Preparation process of HPPs-BiVO₄/Fe₃O₄ via ms ITP.

2.7. Dye treatment

The HPPs were dispersed in 5 mg/l MB solution ($C_{MB,0}$) (50 ml) (V_{MB}), stirred under visible light ($\lambda = 664$ nm) for 3 h. The dye treatment performance of HPPs was studied by sampling the MB solution at time intervals and applying an external magnet to separate HPPs. The remaining MB ($C_{MB,i}$) was determined using UV-visible spectrophotometry (UV-2401 PC, SHIMADZU, Japan). The effects of $BiVO_4$ amount of HPPs and pH on dye treatment were compared with the pristine $BiVO_4$ and P(MMA-DVB) particles. The MB degradation efficiency (DE) presented as mg MB/g $BiVO_4$ was calculated from Eqs. (5) and (6).

$$W_{MB}(\text{mg}) = (C_{MB,0} - C_{MB,i}) \times \frac{V_{MB}}{1,000} \quad (5)$$

$$DE = \frac{W_{MB}}{W_{BiVO_4}} \text{ or } \%DE = \left[\frac{(C_{MB,0} - C_{MB,i})}{C_{MB,0}} \right] \times 100 \quad (6)$$

Where W_{MB} , $C_{MB,0}$, $C_{MB,i}$, V_{MB} , W_{BiVO_4} , and DE were the degradation weight (mg) of MB, the concentration (5 ppm) of MB before and after treatment, the accurate $BiVO_4$ weight (g) in HPPs measured by gravimetry, and the MB degradation efficiency (mg MB/g- $BiVO_4$), respectively.

3. Results and discussion

3.1. Analysis of OA- Fe_3O_4 NPs, $BiVO_4$ NPs and PMAA-*b*-P(MMA-MPS)

Before being encapsulated in P(MMA-DVB) particles via the ms ITP, the surface of Fe_3O_4 NPs was hydrophobized by coating with OA, whose HLB value is ca. 1 [10,11,26,27]. The coating occurred *in situ* during the synthesis of NPs in a binary phase of aqueous and toluene under alkaline conditions. The photograph of the binary phase after synthesis of Fe_3O_4 NPs, TEM micrograph, DLS histogram, and XRD pattern of Fe_3O_4 NPs are presented in Fig. 1 a-d.

Fig. 1a shows that 83.7% Fe_3O_4 NPs (black) dispersed in the toluene upper phase while the bottom (aqueous) phase was transparent. At a mild stirring rate, some OA molecules in the ionized form might diffuse from toluene to the aqueous phase and adsorb on the formed Fe_3O_4 surface. After adding NaCl into the binary phase, the water solubility of OA was dramatically reduced due to the salting-out effect. The TEM image in Fig. 1b displays spherical Fe_3O_4 NPs whose size was ca. 10 nm with narrow size distribution. This agreed well with the DLS histogram of the NPs in toluene in Fig. 1c that polydispersity index (PDI) was ca. 0.104. It was assumed that OA would also effectively stabilize Fe_3O_4 NPs dispersed in the monomer phase. The XRD pattern in Fig. 1d reveals the major characteristic diffraction peaks at 30° , 35° and 44° , corresponding to the crystal planes of 220, 311 and 400 of Fe_3O_4 phases [47,48]. The characteristic diffraction peaks of NaCl used were also observed at 27° ,

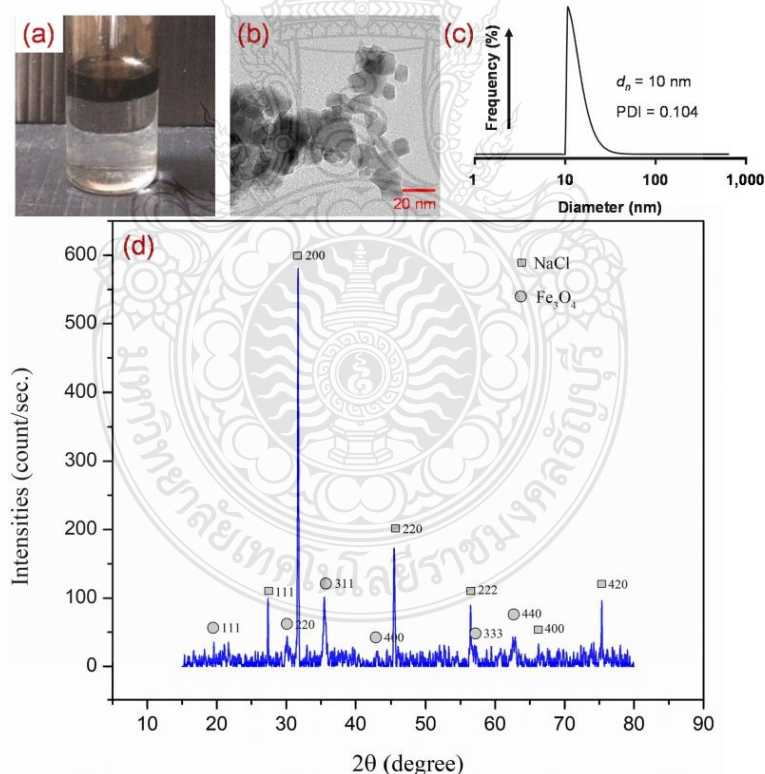


Fig. 1. Photograph of binary phase after synthesis of Fe_3O_4 NPs (a), TEM micrograph (b), DLS histogram (c), and XRD pattern (d) of Fe_3O_4 NPs.

32°, 46°, 56° and 76°, corresponding to the crystal planes of 111, 200, 220, 222 and 420, respectively [49]. During the salting-out process, NaCl was partitioned into toluene and incorporated with Fe_3O_4 . Because NaCl has a larger average crystallite size (D_p) (62.94 nm) than Fe_3O_4 (25.14 nm) calculated by the Scherrer equation [50] (Table S1), its diffraction peaks are higher than those of Fe_3O_4 . Nonetheless, the SEM-EDX analysis (Fig.S1) indicated that Fe_3O_4 (~34% atom) was the main component in the synthesized Fe_3O_4 .

The aqueous chelating method [10,11,46] was used for preparing BiVO_4 NPs. The photos of the precursor solution and TEM micrograph, DLS histogram and XRD pattern of BiVO_4 NPs are displayed in Fig. 2a-d, respectively. In the alkaline solution, four carboxylate anions of the chelating agent, i.e., EDTA, captured the Bi^{3+} and V^{5+} cations yielding the yellow solution without any precipitation as appeared in Fig. 2a. After water evaporation and then calcination, the yellow BiVO_4 powder was obtained. The TEM micrograph in Fig. 2b showed BiVO_4 NPs with an average size of ca. 120 nm. This size in the dry state was quite smaller when compared with the hydrodynamic size of ca. 244 nm, obtained from the DLS technique, as shown in Fig. 2c. The broad size distribution of BiVO_4 NPs ($\text{PDI} = 0.220$) was due to their partial coagulation when dispersed in 1 wt% SDS solution before the DLS measurement. In Fig. 2d, the monoclinic structure of the synthesized BiVO_4 was clearly observed in the XRD patterns. The major characteristic peaks at ca. 28° (121 and $\bar{1}21$) agreed well with the standard BiVO_4 (JCPDS Card number 01-083-1699) [51]. This indicated that the synthesized BiVO_4 possessed a suitable crystal structure for photocatalytic application [52,

53].

The synthesized PMAA-*b*-P(MMA-MPS) block copolymer was used for two objectives: 1) to adsorb on BiVO_4 NPs for enhancing its dispersibility in the monomer droplet and 2) to generate the porosity of the HPPs during the ms ITP process. The FTIR spectra of MAA, MMA and MPS compared with that of this block copolymer, and the ^1H NMR spectra of PMMA-I (after methylation of PMAA-I) and PMAA-*b*-P(MMA-MPS) prepared by the solution ITP are presented in Fig. 3a and b, respectively.

In Fig. 3a, the FTIR spectrum of PMAA-*b*-P(MMA-MPS) (IV) shows the peaks at 1717, 1632, and 1295 cm^{-1} attributed to the vibration of C=O, C=C and C-O, respectively. The characteristic peaks of MPS as Si-OCH₃ and Si-O at 810–869 and 1070–1120 cm^{-1} , respectively [54, 55], indicated that this copolymer was successfully synthesized. This was confirmed by the ^1H NMR spectra of purified PMMA-I (after methylation) and PMMA-*b*-P(MMA-MPS) (after methylation) in Fig. 3b (I) and (II), respectively. The characteristic peaks at 3.6 ppm corresponded to the MMA unit's methoxy protons (–OCH₃) of PMMA-I (I). Those in the 1.7–2.1 ppm regions and 0.8–1.2 ppm due to methylene and methyl protons indicated that PMAA-I was utterly methylated. Moreover, characteristic peaks at 5.5–6.0 ppm due to double bond protons were also observed and the synthesized PMAA-I contained some MAA monomer (conversion ~90%). With MMA-MPS, most additional segments showed a similar spectrum to PMMA. The increased intensity of the methoxy protons (–OCH₃) peak was caused by the added MMA and MPS. Moreover, the peak of O–CH₂– at ca. 4.1 ppm [56] was evidence of

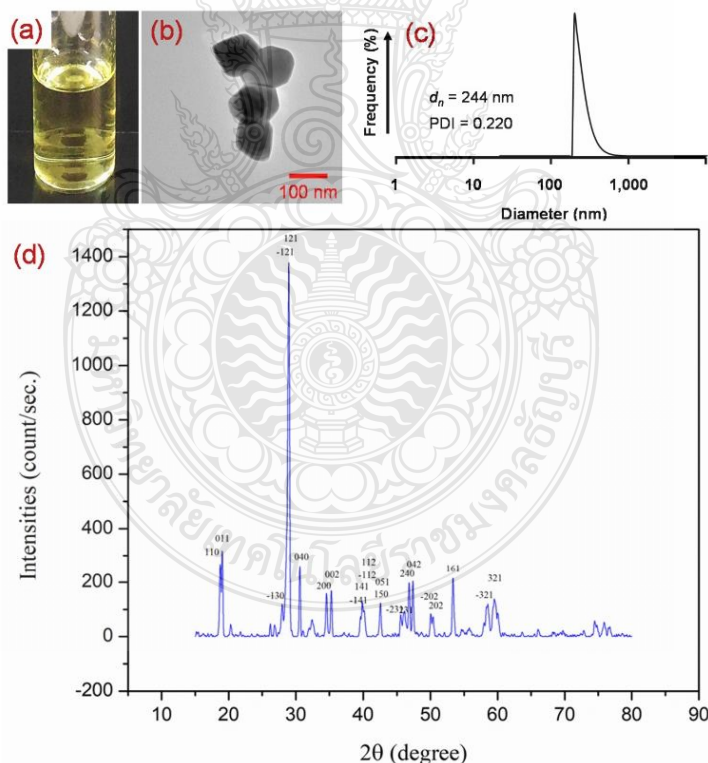


Fig. 2. Photo of precursor BiVO_4 solution (a), TEM micrograph (b), DLS histogram (c) and XRD pattern (d) of BiVO_4 nanoparticles.

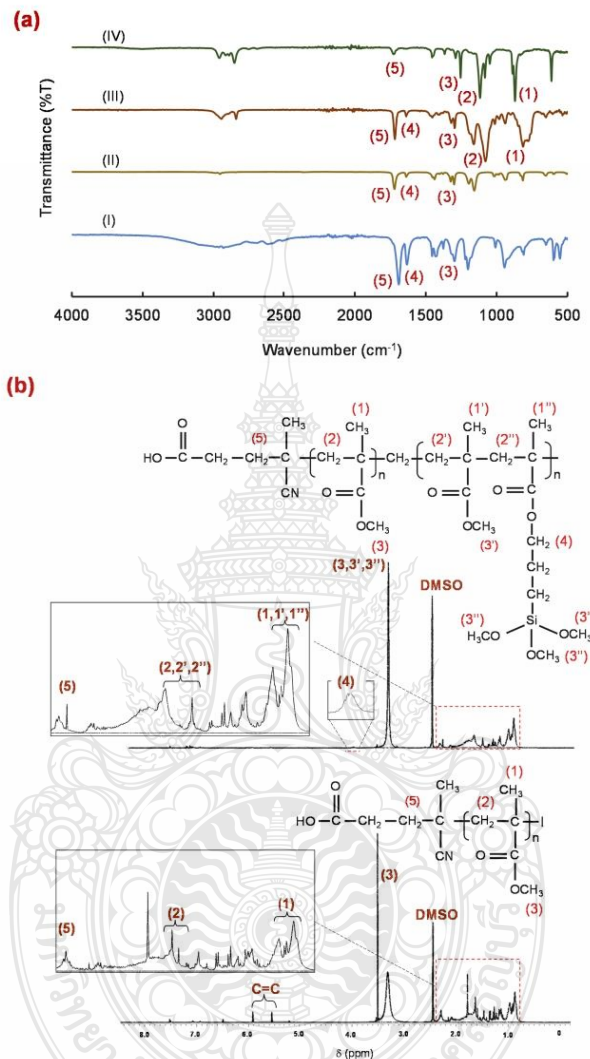


Fig. 3. FTIR spectra (a) of various monomers: MAA (I), MMA (II) and MPS (III) compared with PMAA-*b*-P(MMA-MPS) (IV); position marked (cm⁻¹): (1) Si-OCH₃ (810–869), (2) Si-O (1070–1120), (3) C-O (1295), (4) C=C (1632) and (5) C=O (1717) and ¹H NMR spectra (b) of PMMA-I (after methylation of PMAA-I) (I) and PMAA-*b*-P(MMA-MPS) (II) prepared by solution ITP.

the existence of the MPS segment. These results supported the formation of PMAA-*b*-P(MMA-MPS). The degree of polymerization (DP) and average molecular weight (M_n) of the obtained PMAA-I and PMAA-*b*-P(MMA-MPS) were determined by comparing the -CH₂- integral peak of V-501 segment at 2.3–2.4 ppm [57] to that of methoxy protons at 3.2–3.6 ppm. According to equations S1 and S2, the M_n of PMAA-I and PMAA-*b*-P(MMA-MPS) were approximately 16,000 and 61,000 g/mol, respectively (Fig. S2 and Table S2).

3.2. Analysis of HPPs

The HPPs-containing OA-Fe₃O₄ and BiVO₄ NPs coated with the PMAA-*b*-P(MMA-MPS), were prepared using the ms ITP. It was expected that the MPS segment was covalently bound to BiVO₄ NPs surface via the condensation reaction between Si-OH (after hydrolysis) of the block copolymer and OH group of the NPs [58]. The coated BiVO₄ NPs having the hydrophilic PMAA segment moved at the particle/water interface would facilitate the dye removal.

The optical micrographs of monomer droplets and the synthesized

HPPs-BiVO₄/Fe₃O₄ are shown in Fig. 4a-c and a'-c', respectively. The ratios of monomer: metal oxides and PMAA-b-P(MMA-MPS): metal oxide were fixed at 90:10 (wt%) and 1:1 (wt), respectively, whereas the Fe₃O₄: BiVO₄ (wt%) ratio were 50:50 (a and a'; Run 1), 40:60 (b and b'; Run 2), and 20:80 (c and c'; Run 3). In all conditions, monomer droplets and HPPs were spherical with a broad size ranging from ca. 5–25 μ m. Besides the clear porous structure, the dark area in both cases might be the incorporated metal oxides [11,26]. The %L_g of metal oxides inside the hybrid particles of Run 1–3 were ca. 11, 14 and 15, respectively. The EDX-SEM images confirming the incorporation of BiVO₄ and Fe₃O₄ NPs are displayed in Fig. 5. The SEM micrographs and elemental mapping of the HPPs-BiVO₄/Fe₃O₄ at various Fe₃O₄: BiVO₄ ratios (wt%: 50: 50; 40: 60; and 20: 80) are shown in Fig. 5a-c and a'-c', respectively. The 90:10 wt% of monomer:metal oxides and 9 wt% PMAA-b-P(MMA-MPS)-dried HPPs were fixed.

Similar to OM in Fig. 4, the spherical HPPs-BiVO₄/Fe₃O₄ with porous surfaces and broad sizes ranging from ca. 5–25 μ m, were observed in all cases. During the polymerization, the PMAA-b-P(MMA-MPS) chains containing the hydrophilic PMAA segment diffused to the particle/water interface. Since the polymer shell was not completely formed, the rough or porous surface particles were then generated.

From the EDX-SEM (Fig. 5a'-c'), the calculated mole ratios of Fe₃O₄: BiVO₄ of 1:1.1, 1:1.2, and 1:5.7 for Run 1–3, respectively, were similar to their feed compositions. This indicated that the polymerization smoothly proceeded and the effective retention of BiVO₄ and Fe₃O₄ NPs within the HPPs was possibly caused by PMAA-b-P(MMA-MPS) and OA. This correlated with the previous work reporting that poly-hydroxystearate (PHS)-polyethylene oxide (PEG)-PHS block copolymer (DPHS) with two lipophilic segments end-capping both sides of a large hydrophilic segment could produce porous P(MMA-ethylene glycol dimethacrylate) P(MMA-EGDMA) microcapsule containing fragrance [32] and P(MMA-DVB) microcapsule containing BiVO₄ [11]. At a high concentration (ca. 8 wt%-dried polymer), DPHS diffused towards the capsule/water interface and generated a porous structure. This was also observed when sodium dodecyl sulfate (SDS) [59,60] was employed to

produce hollow composite PS/PEGDMA and PS/PDVB particles with a hole.

i) Effect of metal oxide NPs and PMAA-b-P(MMA-MPS) contents

To improve the photocatalytic activity and magnetic property of HPPs based on the content of BiVO₄ and Fe₃O₄ NPs, respectively, various contents of metal oxide NPs were examined. The SEM micrographs of HPPs-BiVO₄/Fe₃O₄ and the photographs of suspension after applying an external magnetic field are shown in Fig. 6. The ratios of monomer:metal oxides were varied from 90:10 (a and a'; Run 2), 70:30 (b and b'; Run 4), 60:40 (c and c'; Run 7) to 50:50 (d and d'; Run 9), whereas the PMAA-b-P(MMA-MPS):metal oxide ratio was fixed at 1:1. The amount of block copolymer in the HPPs were 9, 23, 28 and 33 wt%-dried HPPs, respectively.

Spherical HPPs having pores on the surface of Run 2 (Fig. 6a) without any broken particles, as appeared in other conditions, were observed under SEM. The images clearly revealed that the size and amount of pores of HPPs in Fig. 6a were smaller than those in Fig. 6b-d. This might be due to the higher PMAA-b-P(MMA-MPS) content, which was directly proportional to the weight of added BiVO₄NPs. The larger amount of PMAA-b-P(MMA-MPS) chains diffused more to the particle surface and absorbed more water to provoke the larger amount and size of pores in and on HPPs. This phenomenon might be responsible for the brittleness of HPPs in Fig. 6b-d, and hence, some HPPs broke and eventually did not maintain their shape, particularly at the highest metal oxides content in Fig. 6. When applying an external magnetic field to the suspension, HPPs in all cases migrated to the magnet side and departed yellow aqueous medium (Fig. 6a'-d'). The broken shell allowed the leak of some metal oxides from the HPPs, as appeared in Fig. 6b'-d', i.e., the yellow turbid aqueous phases contained the leakage of yellow BiVO₄ NPs in the three Runs. Due to the spherical HPPs-BiVO₄/Fe₃O₄ without any broken particles, PMAA-b-P(MMA-MPS) content at 9 wt%-dried HPPs (Run 2) was used for fabrication of HPPs-BiVO₄/Fe₃O₄ for further study.

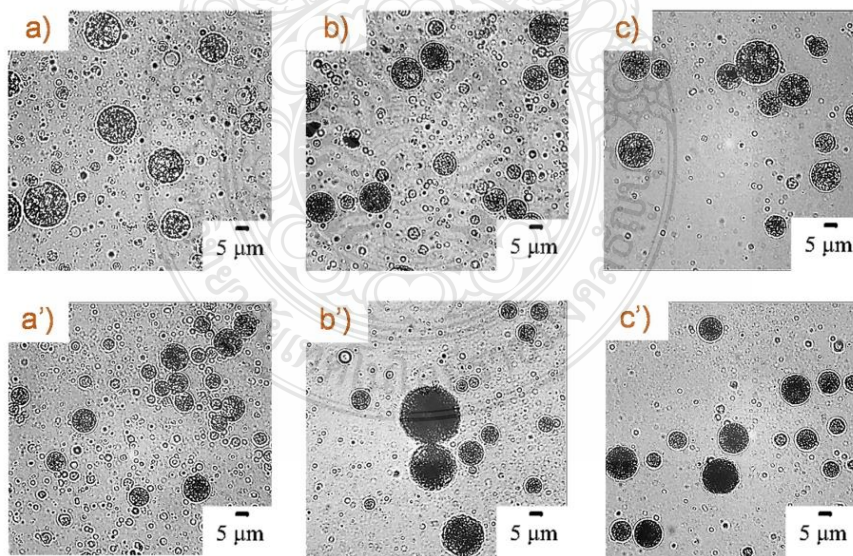


Fig. 4. Optical micrographs of monomer droplets (a-c) and HPPs-BiVO₄/Fe₃O₄ after being synthesized by the ms ITP (a'-c') (monomer:metal oxides = 90: 10 (wt%); PMAA-b-P(MMA-MPS):metal oxide = 1: 1 (wt); Fe₃O₄:BiVO₄ (wt%) ratio = 50: 50 (a and a'; Run 1), 40: 60 (b and b'; Run 2), and 20: 80 (c and c'; Run 3).

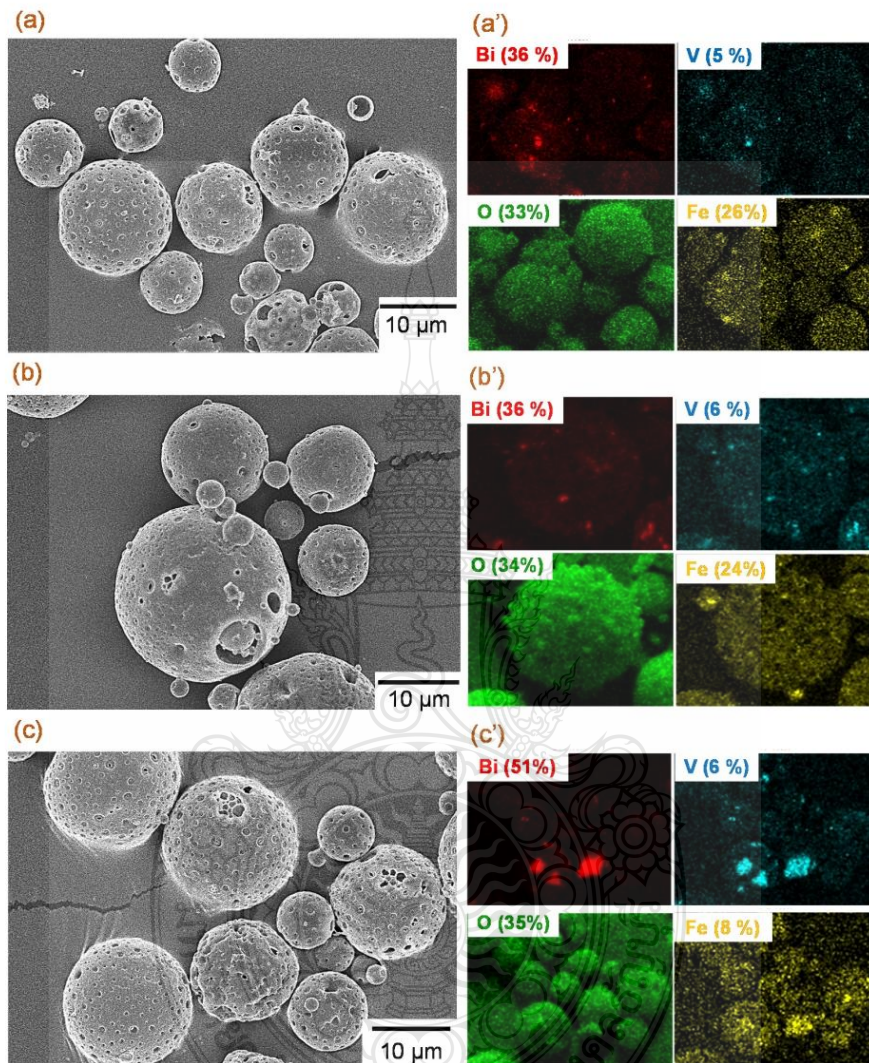


Fig. 5. SEM micrographs (a-c) and elemental mapping of the HPPs-BiVO₄/Fe₃O₄ (a'-c') at various Fe₃O₄:BiVO₄ ratios (wt%: 50: 50; 40: 60; and 20: 80) (monomer: metal oxides = 90:10 wt%; PMAA-*b*-P(MMA-MPS)-dried HPPs = 9 wt%; Fe₃O₄: BiVO₄ (wt%) ratios varied from 50:50 (a and a'; Run 1), 40:60 (b and b'; Run 2), and 20:80 (c and c'; Run 3).

To improve the photocatalytic activity of HPPs, the metal oxide content was optimized by 9 wt% PMAA-*b*-P(MMA-MPS)-dried HPPs. After that, PMAA-*b*-P(MMA-MPS) content was improved at the optimal metal oxide content. Fig. 7 shows the SEM micrographs of HPPs after adding, i) 9 wt% PMAA-*b*-P(MMA-MPS)-dried HPPs (at monomer:metal oxide ratios 70:30 (a; Run 6), 60:40 (b; Run 8), and 50:50 (c; Run 10)) and ii) 18 wt% PMAA-*b*-P(MMA-MPS)-dried HPPs (70:30 of monomer:metal oxide ratio in Run 11 (d)). For the comparison, the monomer:metal oxides ratio of 70:30 without adding PMAA-*b*-P(MMA-MPS) was

prepared as Run 5 (e).

With adding 9 wt% PMAA-*b*-P(MMA-MPS)-dried HPPs at monomer:metal oxide ratios: of 70:30, spherical porous particles having strong polymer shell could maintain its shape without any broken region (Fig. 7a). The %L_g and %E were 28 and 50, respectively. On contrary, in the case of HPPs having lower polymer content of 60:40 (Fig. 7b) and 50:50 (Fig. 7c), some broken HPPs and large pores were noticed. This might be due to the role of PMAA-*b*-P(MMA-MPS) as polymeric porogen resulting in the brittleness of HPPs, as already mentioned. The porous

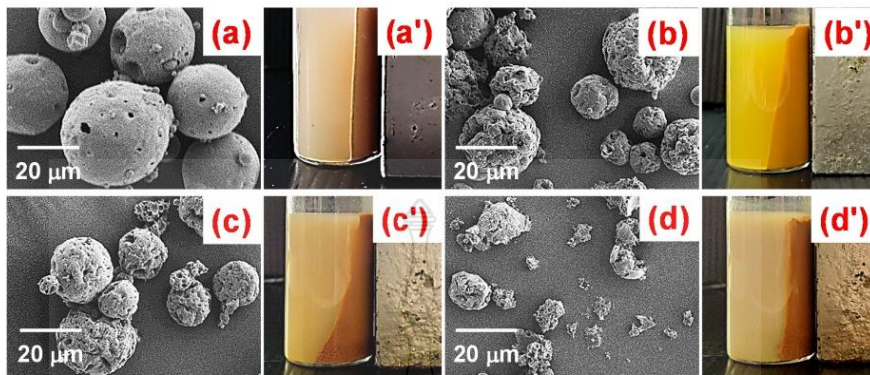


Fig. 6. SEM micrographs of HPPs-BiVO₄/Fe₃O₄ and photographs of suspension after applying external magnetic field (ratios of monomer:metal oxides = 90:10 (Run 2; a and a'), 70:30 (Run 4; b and b'), 60:40 (Run 7; c and c') and 50:50 (Run 9; d and d')), whereas PMAA-*b*-P(MMA-MPS):metal oxide ratio = 1:1).

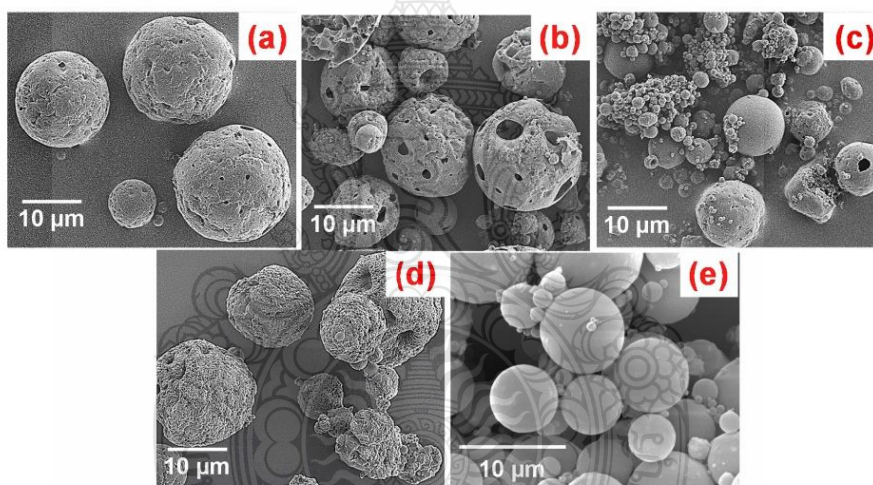


Fig. 7. SEM micrographs of HPPs-BiVO₄/Fe₃O₄ prepared by using i) 9 wt% PMAA-*b*-P(MMA-MPS)-dried HPPs at monomer:metal oxide ratios of 70:30 (a; Run 6), 60:40 (b; Run 8), and 50:50 (c; Run 10), ii) 18 wt% PMAA-*b*-P(MMA-MPS)-dried HPPs at the monomer:metal oxide ratio of 70:30 (d; Run 11) and iii) without adding PMAA-*b*-P(MMA-MPS) (e; Run 5).

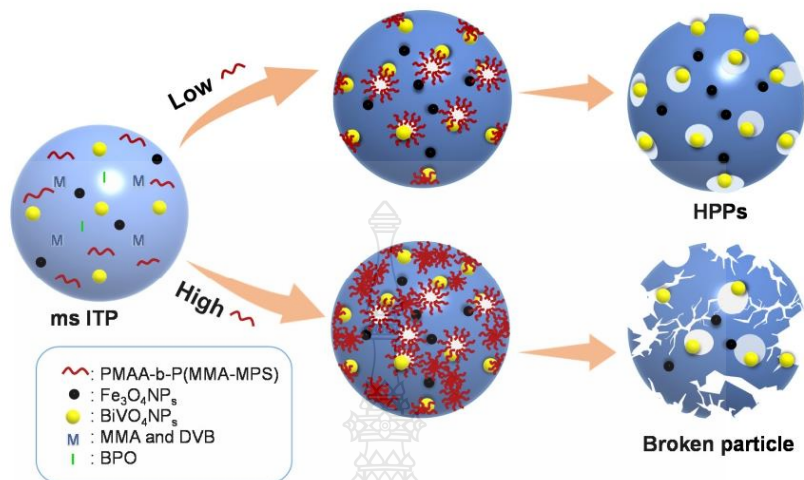
surface might be also created when metal oxide NPs escaped from the droplets or polymer particles. Increasing PMAA-*b*-P(MMA-MPS) content from 9 (Run 6) to 18 (Run 11) wt%-dried HPPs at 70:30 of monomer:metal oxides ratio, the particles still broke and could not maintain their shape (Fig. 7d) for Run 11. From the obtained spherical HPPs-BiVO₄/Fe₃O₄ without any broken of Run 6, the optimal condition was 70:30 monomer:metal oxides ratio at PMAA-*b*-P(MMA-MPS) content of 9 wt %-dried HPPs. At this ratio without adding PMAA-*b*-P(MMA-MPS) (Run 5), Fig. 7e confirmed the microcapsules having smooth surface without any porous structure. The scheme of the porous formation in HPPs due to the presence of PMAA-*b*-P(MMA-MPS) is shown in Scheme. 2.

ii) Magnetic properties and adsorption isotherm

The magnetic properties of HPPs-BiVO₄/Fe₃O₄ were investigated by

using VSM. The curve of VSM and N₂ adsorption isotherm of these HPPs prepared using monomer:metal oxide ratio (wt%) of 70: 30 and the PMAA-*b*-P(MMA-MPS) contents of 9 wt%-dried HPPs (Run 6) are displayed in Fig. 8. The pore size distribution is shown as an inset image.

Fig. 8a shows the magnetization curve without a hysterical loop, indicating the superparamagnetism of incorporated Fe₃O₄ NPs. The N₂ adsorption-desorption isotherm of the HPPs-BiVO₄/Fe₃O₄, measured by BET, in Fig. 8b represented type I adsorption isotherm. The pore size distribution was broad due to the presence of micropores and possibly narrow mesopores [61]. Based on the adsorption isotherm, their surface area and pore volume were 1.952 m².g⁻¹ and 0.000868 cm³.g⁻¹, respectively, which were lower than those of poly(styrene-EGDMA) porous particle (ca. > 10 m².g⁻¹ and > 0.05 cm³.g⁻¹) [62] and PVA/-graphene oxide nanocomposite hydrogel (ca. > 8 m².g⁻¹ and > 0.03 cm³.g⁻¹) [63].



Scheme 2. Schematic diagram showing the porous formation of HPPs due to the presence of PMAA-b-P(MMA-MPS) in ms ITP.

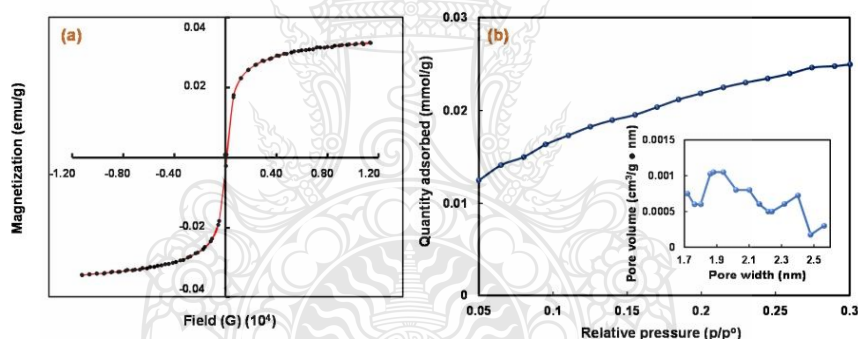


Fig. 8. VSM curve (a) and N_2 adsorption isotherm (b) of HPPs- $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ at monomer:metal oxide ratio (wt%) of 70:30 and PMAA-b-P(MMA-MPS) contents of 9 wt%-dried HPPs (Run 6). Inset image of (b): pore size distribution of the micropores and mesopores of HPPs.

3.3. Dye removal performance and reusability of HPPs

Although the high surface area and pore volume are necessary for use as a dye removal material via the adsorption process, the dye molecules transfer from the liquid to the solid phase without any elimination, leading to secondary pollution. Therefore, the synthesized HPPs having a low surface area for adsorption might be effective dye removal when their photocatalytic degradation activity was also considered. MB, one of the highest-consuming dyes in industries, was used as a dye model in this study. The weak acid carboxyl groups of the PMAA segment on the surface of HPPs deprotonated under alkaline conditions could increase the MB adsorption on HPPs. The %DE and DE (Eq. (6)) at various pHs (2.5, 5.5, 7.5, 8.5, and 10.5) of $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ MB solution are shown in Fig. 9a and those of $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ MB solution under dark and visible light conditions are shown in Figs. 9b1 and 2, respectively.

In Fig. 9a, %DE (DE; mg-MB/g-BiVO_4) increased with increasing pH. The %MB adsorptions were 22 (9 mg-MB/g-BiVO_4), 76 (31 mg-MB/g-BiVO_4), 72 (30 mg-MB/g-BiVO_4), 80 (33 mg-MB/g-BiVO_4), and 90 (40

mg-MB/g-BiVO_4) at pH 2.5, 5.5, 7.5, 8.5, and 10.5, respectively. This confirmed the pH-responsive PMAA whose carboxyl groups were gradually deprotonated with increasing pH (pKa of PMAA in an aqueous solution is 5.55–5.65 [64,65]), and hence, allowed the ease of MB adsorption. At $\text{pH} > 10.5$, the %DE did not significantly change due to the complete deprotonation of carboxyl groups.

Therefore, the dye adsorption and degradation efficiency of HPPs using $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ MB solution at pH 10.5 in the dark cabinet (Fig. 9b1) and under visible light (Fig. 9b2) were then investigated. Within 30 min, a similar dye removal capacity ($\sim 200 \text{ mg-MB/g-BiVO}_4$ or $33.6 \text{ mg-MB/g-HPPs}$, see Table S3) in both cases was observed, which indicated that the HPPs adsorbed MB mainly in the initial period. The theoretical concentration of COOH in HPPs was 0.25 mmol/g-HPPs (Table S3), which is double the amount of MB that could be adsorbed (0.11 mmol/g-HPPs , Table S3). This could be the reason for the MB adsorption maximum by 30 min. Nevertheless, considering that the adsorbed MB was less than the theoretical COOH, it is possible that some COOH groups are absent from the surface of HPPs. After that, DE values in the

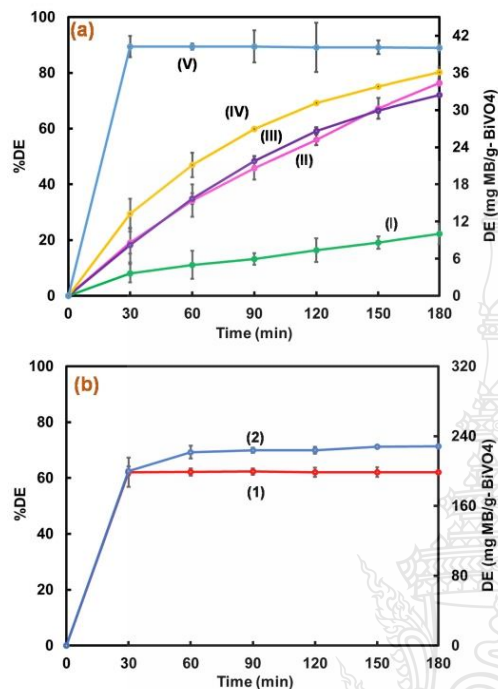


Fig. 9. %DE and DE of HPPs using (a) 5 mg.l⁻¹ MB solution at pHs: 2.5 (I), 5.5 (II), 7.5 (III), 8.5 (IV), and 10.5 (V), and (b) 40 mg.l⁻¹ MB solution at the different conditions: dark (1) and visible light (2).

dark condition were constant at ~200 mg-MB/g-BiVO₄, whereas those under visible light, i.e., with the photocatalytic process, slightly increased and reached 235 mg-MB/g-BiVO₄ within 3 h. The adsorption to photocatalytic degradation MB ratio of HPPs had about 5.7:1.0. The reduced photocatalytic degradation of MB may be caused by a high quantity of adsorbed MB, which blocks visible light from reaching the encapsulated BiVO₄. The adsorbed MB can, however, be desorbed using an acetic acid solution (10% in ethanol) or by exposing the sample to visible light for 24 h. Table 2 compares the performance of HPPs with reported adsorption and photocatalytic degradation MB. However, most reported materials were particles and composites without the porous structure as HPPs in this work. It is difficult to determine whether materials have higher MB removal performance due to the diverse testing settings. However, the developed HPPs have good MB removal performance overall. When compared % DE of the HPPs with the similar materials as P(MMA-AA-DVB) microcapsules, having low porous surface, containing BiVO₄ and Fe₃O₄ NPs (12–20 mg-MB/g-BiVO₄ using 5 mg/l MB solution at pH 10) [10, 11], the absorption process of the porous particles was greatly important. Under alkaline conditions, negatively charged HPPs exhibited high adsorption of MB, whereas the •OH generated from encapsulated BiVO₄ NPs decomposed MB.

As mentioned in the introduction, visible light formed a hole (h⁺) and electron-rich regions at VB and CB, respectively, of encapsulated BiVO₄. By electron-rich at CB and the hole (h⁺) of VB, respectively, O₂ was reduced, and water was oxidized, forming hydroxyl radicals (OH•). The resulting hydroxyl radicals degrade organic dyes efficiently such as methyl orange [71], azo-dyes reactive black 5 [72] and MB[73] to complete mineralization[74]. It was also used to remove other toxics

Table 2
Performance comparison of HPPs with reported adsorption and photocatalytic degradation MB.

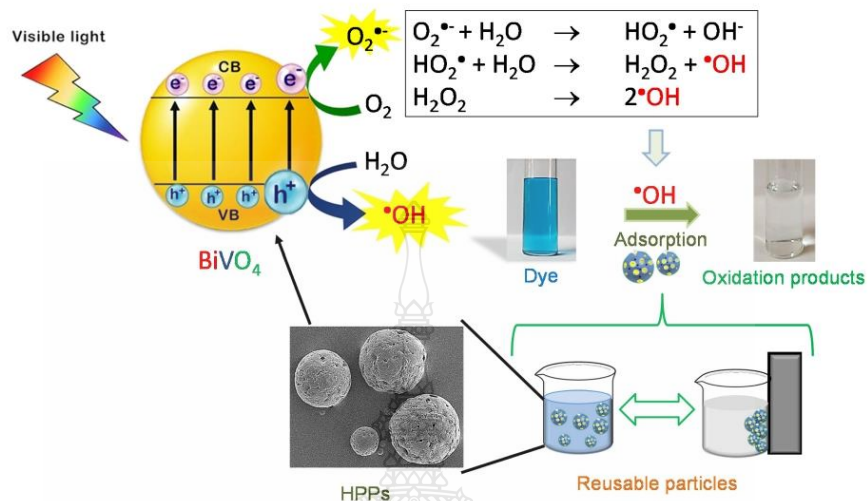
Materials type	MB removal performance Adsorption capacity (mg/g)	Adsorption/ photocatalysis ratio	Irradiation	Reference
ZnS-TiO ₂ /RGO-tetrabutyl titanate composites	27.5	2.0:1.0	Visible	[66]
TiO ₂ /C composites	15.0	1.4:1.0	UV	[67]
Cellulose/GO/TiO ₂ hydrogels	Not reported	0.3:1.0	UV	[68]
ZnO/biochar nanocomposites	17.0	1.8:1.0	UV	[69]
TiO ₂ /Cu ₂ O nanoparticles	22.4	19.0:1.0	Visible	[70]
P(MMA-AA-DVB)/BiVO ₄ /Fe ₃ O ₄ microcapsules	5.0	0.7:1.0	Visible	[10]
P(MMA-DVB-HEMA)/o-BiVO ₄ particle	8.0	0.4:1.0	Visible	[11]
HPPs	33.6	5.7:1.0	Visible	Current work

such as bacteria [14,15], pharmaceutical compounds[75], oil in water emulsion [76], nitrite[77], and, i.e. To degrade the MB of HPPs in this work, the MB was both adsorbed by the porous structure of HPPs and oxidized with hydroxyl radicals, as depicted in Scheme 3. The dye removal performance of HPPs compared with various materials, i.e., P (MMA-DVB) and pristine BiVO₄ NPs, as well as the reusable study of HPPs for dye removal using 5 mg/l MB solution at pH 10.5, are presented in Fig. 10.

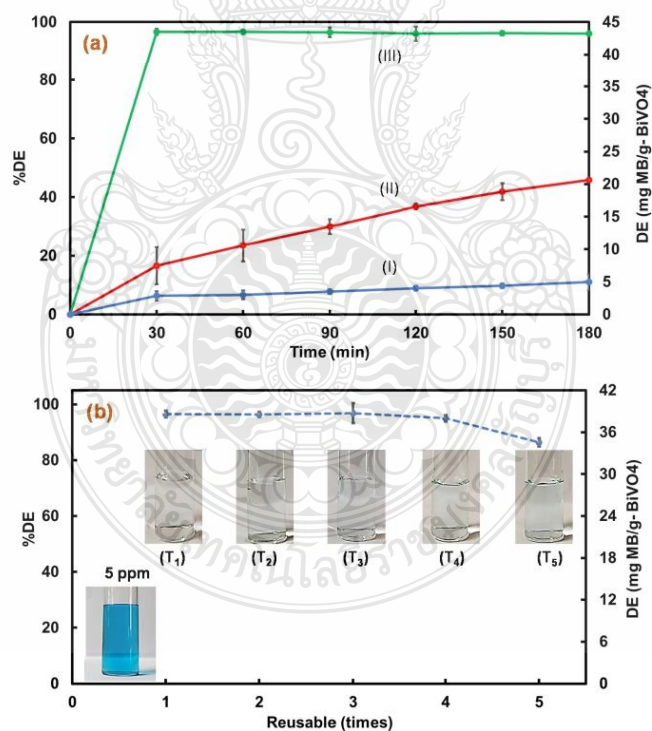
In Fig. 10a, %DE of P(MMA-DVB) particle (ca. 12%) and pristine BiVO₄ (ca. 46%) were significantly lower than that of HPPs (96%). The higher adsorption ability of HPPs was due to the higher porosity, and hence, high surface area and diffusivity. Due to the encapsulated Fe₃O₄ NPs, the reusability of the prepared HPPs when applying an external magnetic field was explored. The dye removal performance was higher than 86%DE (35 mg of MB/g of BiVO₄) after 5 treatments where the blue solution completely changed to a clear solution (Fig. 10b). It was significantly better than the previous work[10], which had only 70%DE after 5 treatment cycles. The ms ITP of HPPs with block copolymer was a simple and effective method in creating pores and retaining metal oxide NPs in HPPs, which could be used to incorporate various metal oxide types for various applications.

4. Conclusions

HPPs-Fe₃O₄/BiVO₄ were successfully synthesized via the ms ITP process. The porosity of particles was created by PMAA-b-P(MMA-MPS) previously dissolved in the monomer droplet. Besides coating on BiVO₄ NPs for enhancing their dispersibility, this block copolymer moved to the particle/water interface to form a P(MMA-MPS) rich region, absorbed water, formed inverse w/o emulsion in HPPs (ca. 5–20 μm), and acted as polymeric stabilizer. To maintain particle shape without breaking, the PMAA-b-P(MMA-MPS) content was limited to 9 wt%-dried HPPs, whereas the monomer:metal oxide and Fe₃O₄:BiVO₄ ratios (wt%) were 70:30 and 40:60, respectively. HPPs with porous structures and containing BiVO₄ NPs could effectively remove the dye, i.e., with the performance of up to 235 mg of MB g of BiVO₄, via adsorption and photocatalysis mechanism. The presence of Fe₃O₄ NPs was responsible for the reusability of HPPs up to 5 times when applying an external magnet with a dye removal performance of 86%.



Scheme 3. Schematic diagram showing the dye removal based on the adsorption and degradation of HPPs.

Fig. 10. Dye removal performance of (a): P(MMA-DVB) particle (I), pristine BiVO₄ (II) and HPPs (III), as well as a reusable study of HPPs-Fe₃O₄/BiVO₄ particles for dye removal (b) with MB solution (5 mg.l⁻¹) at pH 10.5 (The images within the inserts depict the MB solution after treatment at various times).

CRedit authorship contribution statement

Chanyanuch Kraithep: Visualization, Investigation, Writing – original draft. **Warayuth Sajomsang:** Validation, Formal analysis, Resources. **Hideto Minami:** Validation, Formal analysis, Resources. **Chumphol Busabok:** Formal analysis. **Pramuan Tangboriboonrat:** Formal analysis, Resources, Writing – original draft. **Preeyaporn Chaiyasat:** Conceptualization, Methodology, Validation, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Amorn Chaiyasat:** Conceptualization, Methodology, Validation, Formal analysis, Investigation, Writing – original draft, Writing – review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgments

The author would like to thank RMUTT Central Lab, Institute of Research and Development, Rajamangala University of Technology Thanyaburi for facility support.

Funding

This work was supported by the National Science and Technology Development Agency in accordance with the scholarship agreement for graduate studies, Thailand Graduate Institute of Science and Technology: TGIST No. SCA-CO-2560-4544-TH (given to C.K.) and partly supported by Reinventing University Project (RMUTT) 2022, Office of the Ministry of Higher Education, Science, Research and Innovation, Thailand Science Research and Innovation, and the Program Management Unit for Human Resources & Institutional Development, Research and Innovation, Thailand; Grant number: B05F640078.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.surfin.2023.102738.

References

- [1] S. Samsami, M. Mohammadzamani, M.-H. Sarrafzadeh, E.R. Rene, M. Firoozbahi, Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: overview and perspectives, *Process Saf. Environ. Prot.* 143 (2020) 138–163.
- [2] D.A. Yaseen, M. Scholz, Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16 (2019) 1193–1226.
- [3] M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 209 (2014) 172–184.
- [4] M.M. Haque, M.A. Haque, M.K. Mosharaf, P.K. Marcus, Novel bacterial biofilm consortia that degrade and detoxify the carcinogenic diazo dye Congo red, *Arch. Microbiol.* 203 (2021) 643–654.
- [5] S.K. Dutta, M.K. Amin, J. Ahmed, M. Elias, M. Mahiuddin, Removal of toxic methyl orange by a cost-free and eco-friendly adsorbent: mechanism, phytotoxicity, thermodynamics, and kinetics, *S. Afr. J. Chem. Eng.* 40 (2022) 195–208.
- [6] R. Kishor, D. Purchase, G.D. Saratna, L.F. Romanholo Ferreira, C.M. Hussain, S. I. Mulla, R.N. Bhargava, Degradation mechanism and toxicity reduction of methyl orange dye by a newly isolated bacterium *Pseudomonas aeruginosa* MZ520730, *J. Water Process Eng.* 43 (2021), 102300.
- [7] S.M. Ghoreishi, R. Haghighi, Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent, *Chem. Eng. J.* 95 (2003) 163–169.
- [8] M. Nazim, A.A.P. Khan, A.M. Asiri, J.H. Kim, Exploring rapid photocatalytic degradation of organic pollutants with porous cuo nanosheets: synthesis, dye removal, and kinetic studies at room temperature, *ACS Omega* 6 (2021) 2601–2612.
- [9] V.R. Posa, V. Annavaram, J.R. Koduru, P. Bobbala, M.V.A.R. Somala, Preparation of graphene-TiO₂ nanocomposite and photocatalytic degradation of Rhodamine-B under solar light irradiation, *J. Exp. Nanosci.* 11 (2016) 722–736.
- [10] N. Srisawang, A. Chaiyasat, P. Ngernchuklin, P. Chaiyasat, Novel reusable pH-responsive photocatalyst polymeric microcapsules for dye treatment, *Int. J. Energy Res.* 45 (2021) 7535–7548.
- [11] C. Klubchom, P. Chaiyasat, A. Chaiyasat, Composite polymer particles containing bismuth vanadate particles for self-cleaning fabrics, *J. Ind. Text.* 51 (2022) 1476S–1498S.
- [12] R. Javadi, U.Y. Qazi, Catalytic oxidation process for the degradation of synthetic dyes: an overview, 16 (2019) 2066.
- [13] G. Sujatha, S. Shanthakumar, F. Chiampo, UV Light-irradiated photocatalytic degradation of coffee processing wastewater using TiO₂ as a catalyst, 7 (2020) 47.
- [14] A. Ajmal, I. Majeed, R.N. Malik, H. Idriss, M.A. Nadeem, Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview, *RSC Adv.* 4 (2014) 37003–37026.
- [15] D. Zhu, Q. Zhou, Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: a review, *Environ. Nanotechnol., Monitor. Manag.* 12 (2019), 100255.
- [16] M. Al Rughaysh, F. Al Marzouqi, K. Qi, S.-y. Liu, S. Karthikayan, Y. Kim, S.M.Z. Al-Kindy, A.T. Kuvarega, R. Selvaraj, Template-free preparation of TiO₂ microspheres for the photocatalytic degradation of organic dyes, *Korean J. Chem. Eng.* 35 (2018) 2283–2289.
- [17] H. Karakut, O.E. Kartal, Investigation of photocatalytic activity of TiO₂ nanotubes synthesized by hydrothermal method, *Chem. Eng. Commun.* (2022) 1–21.
- [18] P. Jeevanandam, R.S. Mulukutla, M. Phillips, S. Chaudhuri, L.E. Erickson, K. J. Klabunde, Near infrared reflectance properties of metal oxide nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 1912–1918.
- [19] T. Liu, R. Liu, Q. Li, J. Yang, Theoretical insight into the role of defects and facets in the selectivity of products in water oxidation over bismuth vanadate (BiVO₄), *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8 (2020) 1980–1988.
- [20] H.E.A. Mohamed, S. Afridi, A.T. Khalil, T. Zohra, M.M. Alam, A. Ikram, Z. K. Shiwari, M. Maaza, Phytosynthesis of BiVO₄ nanorods using *Hyphaene thebaica* for diverse biomedical applications, *AMB Express* 9 (2019) 200.
- [21] M. Ganeshbabu, N. Kannan, P.S. Venkatesh, G. Paulraj, K. Jegannathan, D. MubarakAli, Synthesis and characterization of BiVO₄ nanoparticles for environmental applications, *RSC Adv.* 10 (2020) 18315–18322.
- [22] R. Sharma, S.S. Uma, A. Verma, M. Khanuja, Visible light induced bactericidal and photocatalytic activity of hydrothermally synthesized BiVO₄ nano-octahedra, *J. Photochem. Photobiol. B* 162 (2016) 266–272.
- [23] Y.M. Hunge, A. Uchida, Y. Tominga, Y. Fujii, A.A. Yadav, S.-W. Kang, N. Suzuki, I. Shitanda, T. Kondo, M. Itagaki, M. Yuasa, S. Gosavi, A. Fujishima, C. Terashima, Visible light-assisted photocatalysis using spherical-shaped BiVO₄ photocatalyst, 11 (2021) 460.
- [24] W. Yin, W.-W. Wang, M. Shang, L. Zhou, S. Sun, L. Wang, BiVO₄ Hollow Nanospheres: anchoring Synthesis, Growth Mech. Their Applic. Photocatal. 2009 (2009) 4379–4384.
- [25] Y. Ying, F. Tao, T. Hong, L. Wang, Controlled fabrication of bismuth vanadium oxide hierarchical microtubes with enhanced visible light photocatalytic activity, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 32 (2015) 82–89.
- [26] J. Omsinbong, A. Chaiyasat, C. Busabok, P. Chaiyasat, A novel iron aluminate composite polymer particle for high-efficiency self-coating solar heat reflection, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* (2021) 230.
- [27] J. Satchaiyaphum, P. Phapongrakul, P. Chaiyasat, A. Chaiyasat, High encapsulation efficiency of magnetite nanoparticles in hydrophobic polymer microcapsules using microemulsion conventional radical polymerization, *Orient. J. Chem.* 35 (2019) 516–522.
- [28] P. Sangtun, A. Chaiyasat, Poly(L-Lactic Acid)-based microcapsule containing phase-change material: influence of polymer shell on particle morphology, *Fibers Polym.* 21 (2020) 935–943.
- [29] A. Chaiyasat, S. Namwong, B. Uapipatanakul, W. Sajomsang, P. Chaiyasat, Innovative bifunctional microcapsule for heat storage and antibacterial properties, *Int. J. GEOMATE* 14 (2018) 91–98.
- [30] S. Namwong, M.Z. Islam, S. Noppalit, P. Tangboriboonrat, P. Chaiyasat, A. Chaiyasat, Encapsulation of octadecane in poly(divinylbenzene-co-methyl methacrylate) using phase inversion emulsification for droplet generation, *J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem.* 53 (2016) 11–17.
- [31] P. Chaiyasat, S. Noppalit, M. Okubo, A. Chaiyasat, Innovative synthesis of high performance poly(methyl methacrylate) microcapsules with encapsulated heat storage material by microemulsion iodine transfer polymerization (ms ITP), *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 157 (2016) 996–1003.
- [32] J. Pansuwan, A. Chaiyasat, Innovative and high performance synthesis of microcapsules containing methyl anthranilate by microemulsion iodine transfer polymerization, *Polym. Int.* 66 (2017) 1921–1927.
- [33] P. Chaiyasat, S. Noppalit, M. Okubo, A. Chaiyasat, Do encapsulated heat storage materials really retain their original thermal properties? *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 1053–1059.
- [34] P. Chaiyasat, S. Namwong, M. Okubo, A. Chaiyasat, Synthesis of micrometer-sized poly(methyl methacrylate) particles by microemulsion iodine transfer polymerization (ms ITP), *RSC Adv.* 6 (2016) 95062–95066.
- [35] P. Tangboriboonrat, P. Sunintaboon, A. Chaiyasat, P. Chaiyasat, Polymer colloids, in: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, pp. 1–28.

- [36] S. Park, D.S. Kwag, U.Y. Lee, D.J. Lee, K.T. Oh, Y.S. Youn, E.S. Lee, Highly porous poly(lactide-co-glycolide) microparticles for sustained tiotropium release, 25 (2014) 16–20.
- [37] B. Amoyav, O. Benny, Microfluidic based fabrication and characterization of highly porous polymeric microspheres, 11 (2019) 419.
- [38] F.S. Macintyre, D.C. Sherrington, Control of Porous Morphology in Suspension Polymerized Poly(divinylbenzene) Resins Using Oligomeric Porogens, *Macromolecules* 37 (2004) 7628–7636.
- [39] Y. Cai, W. Yan, X. Peng, M. Liang, L. Yu, H. Zou, Influence of solubility parameter difference between monomer and porogen on structures of poly (acrylonitrile-styrene-divinylbenzene) resins, 136 (2019) 46979.
- [40] J. Tan, C. Li, J. Zhou, C. Yin, B. Zhang, J. Gu, Q. Zhang, Fast and facile fabrication of porous polymer particles via thiol-ene suspension photopolymerization, *RSC Adv.* 4 (2014) 13334–13339.
- [41] W. Zhou, J. Li, W. Wei, Z. Su, G. Ma, Effect of solubilization of surfactant aggregates on pore structure in gigaporous polymeric particles, *Colloids Surf. A* 384 (2011) 549–554.
- [42] A. Chaiyasat, M. Yamada, H. Kobayashi, T. Suzuki, M. Okubo, Incorporation of nonionic emulsifiers inside styrene-methacrylic acid copolymer particles during emulsion copolymerization, *Polymer (Guildf)* 49 (2008) 3042–3047.
- [43] M. Okubo, A. Chaiyasat, M. Yamada, T. Suzuki, H. Kobayashi, Influence of hydrophilic-lipophilic balance of nonionic emulsifiers on emulsion copolymerization of styrene and methacrylic acid, *Colloid. Polym. Sci.* 285 (2007) 1755–1761.
- [44] A. Chaiyasat, H. Kobayashi, M. Okubo, Incorporation of nonionic emulsifier inside methacrylic polymer particles in emulsion polymerization, *Colloid. Polym. Sci.* 285 (2007) 557–562.
- [45] J. Seidl, J. Malinský, K. Dusek, W. Heitz, Makroporöse styrol-divinylbenzol-copolymere und ihre verwendung in der chromatographie und zur darstellung von ionenaustauschern, in: J.H. Winter (Ed.), *Fortschritte Der Hochpolymeren-Forschung*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1967, pp. 113–213.
- [46] S. Okunaka, H. Tokudome, Y. Hitomi, R. Abe, Preparation of fine particles of sheelite-monoclinic phase BiVO₄ via an aqueous chelating method for efficient photocatalytic oxygen evolution under visible-light irradiation, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 3926–3932.
- [47] P.B. Shete, R.M. Patil, B.M. Tiwale, S.H. Pawar, Water dispersible oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles for biomedical applications, *J. Magn. Magn. Mater.* 377 (2015) 406–410.
- [48] P. Velusamy, S. Chio-Hung, A. Shritama, G.V. Kumar, V. Jeyanthi, K. Pandian, Synthesis of oleic acid coated iron oxide nanoparticles and its role in anti-biofilm activity against clinical isolates of bacterial pathogens, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 59 (2016) 450–456.
- [49] K. Linnow, H. Juling, M. Steiger, Investigation of NaCl deliquescence in porous substrates using RH-XRD, *Environ. Geol.* 52 (2007) 317–327.
- [50] T.A. Saleh, Chapter 7 - Structural characterization of hybrid materials, in: T. A. Saleh (Ed.), *Polymer Hybrid Materials and Nanocomposites*, William Andrew Publishing, 2021, pp. 213–240.
- [51] R. Run, J. Gamage McEvoy, Z. Zhang, Synthesis and Optimization of visible light active BiVO₄ photocatalysts for the degradation of RhB, *Int. J. Photoenergy* 2015 (2015) 1–14.
- [52] H. Li, G. Liu, X. Duan, Monoclinic BiVO₄ with regular morphologies: hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic properties, *Mater. Chem. Phys.* 115 (2009) 9–13.
- [53] S. Lotfi, M.E. Ouardi, H.A. Ahsaine, A. Azami, Recent progress on the synthesis, morphology and photocatalytic dye degradation of BiVO₄ photocatalysts: a review, *Catal. Rev.* (2022) 1–45.
- [54] P.M. Pardehi, A.A. Mungray, Photo-polymerization as a new approach to fabricate the active layer of forward osmosis membrane, *Sci. Rep.* 9 (2019) 1937.
- [55] W. Tangsongchaoren, P. Punyamonwong, P. Chaiyasat, High performance biocompatible cellulose-based microcapsules encapsulating gallic acid prepared by inverse microemulsion polymerization, *Polym. Int.* 68 (2019) 714–723.
- [56] F. Pardal, V. Lapinte, J.-J. Robin, Kinetics of copolymerization of 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate and perfluorodecylacrylate, *Eur. Polym. J.* 45 (2009) 1198–1207.
- [57] P. Mondal, S.K. Raut, N.K. Singha, Thermally amendable tailor-made acrylate copolymers via RAFT polymerization and ultrafast alder-ene “click” chemistry, 56 (2018) 2310–2318.
- [58] T.-C. Nguyen, T.-D. Nguyen, D.-T. Vu, D.-P. Dinh, A.-H. Nguyen, T.-N.-L. Ly, P.-H. Dao, T.-L. Nguyen, L.-G. Bach, H. Thai, Modification of titanium dioxide nanoparticles with 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate silane coupling agent, *J. Chem.* 2020 (2020), 1381407.
- [59] Y. Hata, T. Suzuki, H. Minami, M. Okubo, Preparation of hollow poly(divinyl benzene) particles with multiple holes in the shell by microemulsion polymerization with the SaPSeP method, *Colloid. Polym. Sci.* 286 (2008) 1561–1567.
- [60] M. Ito, Y. Furukawa, H. Minami, M. Okubo, Preparation of micrometer-sized, monodisperse, hollow polystyrene/poly(ethylene glycol dimethacrylate) particles with a single hole in the shell, *Colloid. Polym. Sci.* 286 (2008) 1335.
- [61] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S. King, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069.
- [62] H. Wang, Z. Qin, Y. Liu, X. Li, J. Liu, Y. Liu, D. Huang, D. Di, Design and preparation of porous polymer particles with polydopamine coating and selective enrichment for biomolecules, *RSC Adv.* 7 (2017) 45311–45319.
- [63] Y. Yu, X. Zhao, L. Ye, Poly(vinyl alcohol)/graphene oxide nanocomposite hydrogel with catalytic activity: the removal behavior and dual adsorption/catalytic degradation mechanism for dye wastewater, 70 (2021) 331–340.
- [64] N.M. Ranjha, Swelling behaviour of pH-sensitive crosslinked poly(vinyl acetate co-acrylic acid) hydrogels for site specific drug delivery, *Pak. J. Pharm. Sci.* 12 (1999) 33–41.
- [65] J. Zhang, N.A. Peppas, Synthesis and characterization of pH- and temperature-sensitive poly(methacrylic acid)/Poly(N-isopropylacrylamide) interpenetrating polymeric networks, *Macromolecules* 33 (2000) 102–107.
- [66] Y. Qin, W. Zhao, Z. Sun, X. Liu, G. Shi, Z. Liu, D. Ni, Z. Ma, Photocatalytic and adsorption property of ZnS-TiO₂/RGO ternary composites for methylene blue degradation, 37 (2019) 764–776.
- [67] J. Cai, S. Hu, J. Xiang, H. Zhang, D. Men, The effect of graphitized carbon on the adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue over TiO₂/C composites, *RSC Adv.* 10 (2020) 40830–40842.
- [68] Y. Chen, Z. Xiang, D. Wang, J. Kang, H. Qi, Effective photocatalytic degradation and physical adsorption of methylene blue using cellulose/GO/TiO₂ hydrogels, *RSC Adv.* 10 (2020) 23936–23943.
- [69] S. Wang, Y. Zhou, S. Han, N. Wang, W. Yin, X. Yin, B. Gao, X. Wang, J. Wang, Carboxymethyl cellulose stabilized ZnO/biochar nanocomposites: enhanced adsorption and inhibited photocatalytic degradation of methylene blue, *Chemosphere* 197 (2018) 20–25.
- [70] M. Hosseini-Sarvari, F. Jafari, A. Delghani, The study of TiO₂/Cu₂O nanoparticles as an efficient nanophotocatalyst toward surface adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue, *Appl. Nanosci.* 12 (2022) 2195–2205.
- [71] M. Adee, M. Saeed, I. Khan, M. Muneer, N. Akram, Synthesis and characterization of Co-ZnO and evaluation of its photocatalytic activity for photodegradation of methyl orange, *ACS Omega* 6 (2021) 1426–1435.
- [72] A. Aguedach, S. Boudlil, J. Morvan, E.K. Lhadi, Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide, *Appl. Catal. B* 57 (2005) 55–62.
- [73] J. Antony, S.V. Gonzalez, S. Bandhyopadhyay, J. Yang, M. Renning, Silica-modified bimetallic nanoparticles for enhanced adsorption and faster solar photocatalytic degradation of methylene blue, *Catal. Today* (2022).
- [74] M.R. Al-Mumun, S. Kader, M.S. Islam, M.Z.H. Khan, Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: a review, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 103248.
- [75] M. Sharma, A. Yadav, M.K. Mandal, K.K. Dubey, TiO₂ based photocatalysis: a valuable approach for the removal of pharmaceuticals from aquatic environment, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* (2022).
- [76] N. Kizama, C. Ponchio, Photoelectrocatalytic reactor improvement towards oil-in-water emulsion degradation, *J. Environ. Manage.* 279 (2021), 111568.
- [77] C. Ponchio, W. Srevarit, Photoelectrocatalytic improvement of copper oxide thin film fabricated using anodization strategy application in nitrite degradation and promoting oxygen evolution, *Chem. Pap.* 75 (2021) 1123–1132.

การนำเสนอผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการระดับชาติ
ณ ศูนย์นิทรรศการและการประชุมไบเทค บางนา กรุงเทพมหานคร (โปสเตอร์)



ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	ชญานุช ไกรเทพ
วัน เดือน ปีเกิด	8 เมษายน 2537
ที่อยู่	133 หมู่ 3 ตำบลบ้านโพธิ์ อำเภอเมืองตรัง จังหวัดตรัง 92000
การศึกษา	ปริญญาตรี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สาขาวิชาเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
เบอร์โทรศัพท์	096-649-9496 หรือ 094-595-1448
อีเมล	benbow987@gmail.com

