



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การเติมท่อนาโนคาร์บอนด้วยโบรอนและไนโตรเจนสำหรับ
ประยุกต์เป็นตัวตรวจจับแก๊สและบำบัดน้ำ

**The Doping of Carbon Nanotubes with Boron and Nitrogen for
Applications in Gas Sensor and Water Treatment**

โดย

นายชัยศักดิ์ อิศโร

และ

เอกพงษ์ สุวัฒนมาลา

คณะวิทยาศาสตร์

โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้
จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน)

ประจำปีงบประมาณ 2558

มหาวิทยาลัยบูรพา

รหัสโครงการ 2558A10802394

สัญญาเลขที่ 29/2558

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การเติมท่อนาโนคาร์บอนด้วยโบรอนและไนโตรเจนสำหรับ
ประยุกต์เป็นตัวตรวจจับแก๊สและบำบัดน้ำ

**The Doping of Carbon Nanotubes with Boron and Nitrogen for
Applications in Gas Sensor and Water Treatment**

โดย

นายชัยศักดิ์ อิศโร

และ

เอกพงษ์ สุวัฒนมาลา

คณะวิทยาศาสตร์

โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้
จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน)

ประจำปีงบประมาณ 2558

มหาวิทยาลัยบูรพา

ธันวาคม / พ.ศ. 2560

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยเรื่องนี้ได้รับทุนสนับสนุนการทำวิจัยจากงบประมาณเงินรายได้จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2558 มหาวิทยาลัยบูรพา ผ่านสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ เลขที่สัญญา 29/2558

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่มีการปรับปรุงพื้นผิวและเติมอนุภาคนาโนของเหล็กเพื่อนำมาทดสอบ เพื่อศึกษาการดูดซับโลหะหนักและจุลินทรีย์ ซึ่งทางผู้วิจัยมีเป้าหมายเพื่อพัฒนางานทางด้านวัสดุศาสตร์เกี่ยวกับสมบัติของท่อนาโนคาร์บอนเจือด้วยอะตอมโบรอนและไนโตรเจนมาใช้ให้เกิดประโยชน์เป็นตัวดูดซับโลหะหนักและจุลินทรีย์ในน้ำ โดยงานวิจัยนี้ไม่สามารถดำเนินเสร็จลุกลงไปได้ ถ้าขาดการสนับสนุนจากบุคคลและหน่วยงานต่างๆ ที่ได้รับคำปรึกษาและขอความอนุเคราะห์ในการขอใช้อุปกรณ์และเครื่องมือในการวิเคราะห์ ทั้งนี้ ทางผู้วิจัยขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ศูนย์กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ที่อำนวยความสะดวกในการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างสัณฐานวิทยาของตัวอย่าง ผศ. ดร. ภาวะเกด เทศศรี ห้องปฏิบัติการตัวเร่งปฏิกิริยานาโน ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ ที่ให้ความอนุเคราะห์สถานที่และคำแนะนำในเรื่องการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ และ วัสดุผสมระหว่างท่อนาโนคาร์บอนและอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ ห้องปฏิบัติการทางจุลชีววิทยา ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการตรวจเชื้อแบคทีเรีย และศูนย์ห้องปฏิบัติการวิจัย คณะวิทยาศาสตร์ ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมืออะตอมมิกแอบซอร์บชัน ในการตรวจวิเคราะห์หาปริมาณโลหะ รวมทั้งนิสิตปริญญาตรี โทและบุคคลอื่นๆ ผู้ที่มีส่วนร่วมสนับสนุนงานวิจัยนี้

สุดท้ายขอขอบคุณ มหาวิทยาลัยบูรพาและสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ที่ให้การสนับสนุนทุนวิจัยให้ทางคณะวิจัยได้มีโอกาสศึกษาและพัฒนางานวิจัยจนสำเร็จลุกลง

ชัยศักดิ์ อิศโร

เอกพงษ์ สุวัฒน์มาลา

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้แสดงการพัฒนาตัวกรองจากท่อนาโนคาร์บอนที่กระจายตัวบนกระดาษกรอง (MWCNT/paper) เพื่อศึกษาความสามารถในการดูดซับโลหะหนักและเชื้ออีโคไล ภายใต้การปรับปรุงท่อนาโนคาร์บอนที่เงื่อนไขต่างๆ ทั้งที่มีการปรับสภาพพื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอนและการเติมอนุภาคนาโนของเหล็กร่วมกับท่อนาโนคาร์บอน เมื่อนำตัวกรองจากวัสดุผสมระหว่างท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนกับอนุภาคนาโนแม่เหล็กของเหล็กออกไซด์ ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-MWCNT}/\text{paper}$) มาทดสอบกับสารละลายของ Cu^{2+} และ Cr^{2+} ที่ความเข้มข้น 1.5 mg/L เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าตัวกรองดังกล่าวมีเปอร์เซ็นต์การกำจัดสารละลาย Cu^{2+} มีค่าสูงกว่าสารละลาย Cr^{2+} เนื่องจากประจุที่พื้นผิวของไอออนของทองแดงมีค่ามากกว่าประจุที่พื้นผิวของไอออนของโครเมียมและเมื่อนำตัวอย่างตัวกรองแต่ละชนิดมาทำการศึกษาการดูดซับสารละลาย Cu^{2+} ผลการเปรียบเทียบค่าประสิทธิภาพของการดูดซับไอออนของ Cu^{2+} พบว่าตัวอย่างตัวกรองของ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-MWCNT}/\text{paper} > \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}/\text{paper} > \text{N-MWCNT-COOH}/\text{paper} > \text{MWCNT-COOH}/\text{paper} > \text{MWCNT}/\text{paper}$ ตามลำดับ นอกจากนี้ เมื่อนำวัสดุผสมระหว่างท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนกับอนุภาคนาโนแม่เหล็กของเหล็กออกไซด์ ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-MWCNT}$) มาใช้เป็นตัวดูดซับเชื้ออีโคไลในการบำบัดน้ำ เพื่อศึกษาการดูดซับเชื้ออีโคไลที่ความเข้มข้นเริ่มต้นต่างๆ 3.02 ± 0.07 , 4.02 ± 0.07 และ 5.02 ± 0.07 log CFU/mL ผลจำนวนของเชื้ออีโคไลที่รอดชีวิตจะลดลงขึ้นอยู่กับเวลาที่สัมผัสกับ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-MWCNT}$ โดยแสดงเปอร์เซ็นต์อัตราการลดลงของเชื้ออีโคไลที่รอดชีวิตเพิ่มขึ้น เมื่อสัมผัสกับ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-MWCNT}$ ที่เวลายาวขึ้นและเมื่อจำนวนเชื้อเริ่มต้นมีปริมาณน้อย

Abstract

In this research, the development of filters from carbon nanotubes distributed on filter paper (MWCNT/paper) was used to study the adsorption capacity of heavy metals and *E.coli* bacteria. Under the modified carbon nanotube conditions using improved the surface and the addition of iron nanoparticles onto the carbon nanotube surface were done. The filter derived from the nitrogen doped-carbon nanotube/ iron oxide magnetic nanoparticle composites ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-MWCNT}/\text{paper}$) was tested with a solution of Cu^{2+} and Cr^{2+} at 1.5 mg/L for 1 hour. The obtained results showed that the percentage removal of Cu^{2+} solution is higher than that of Cr^{2+} , which due to the higher charge on the surface of the copper ions compared with the charge on the surface of the ions of chromium. As a comparison result, the order of efficiency of adsorption of Cu^{2+} in sample filters are $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-MWCNT}/\text{paper} > \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}/\text{paper} > \text{N-MWCNT-COOH}/\text{paper} > \text{MWCNT-COOH}/\text{paper} > \text{MWCNT}/\text{paper}$, respectively. In addition, the nitrogen doped-carbon nanotube / iron oxide magnetic nanoparticle composites ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-MWCNT}$) is used an adsorbent for *E-coli* in the treatment of water using the various *E.coli* initial concentrations of 3.02 ± 0.07 , 4.02 ± 0.07 and 5.02 ± 0.07 log CFU / mL. The reducing of survival of number of *E. coli* depends on the contact time with $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{N-MWCNT}$. The percentage reduction rate of survival of *E. coli* increases when the contact time with $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{N-MWCNT}$ increases and the initial number of *E.coil* is less.

สารบัญ

บทที่	หน้า
1. บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย (เฟสที่สอง)	3
1.4 ทฤษฎี สมมติฐาน (ถ้ามี) และ กรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย	4
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากโครงการ	5
2. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	6
2.1 โครงสร้างและองค์ประกอบของท่อนาโนคาร์บอนเจือด้วยโบรอนและไนโตรเจน	5
2.2 อนุภาคนาโนแม่เหล็ก	9
2.3 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนแม่เหล็ก	10
3. วิธีดำเนินงานวิจัย	11
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์	11
3.2 สารเคมี	11
3.3 การปรับสภาพพื้นผิวท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนด้วยกรด	12
3.4 การปรับสภาพพื้นผิวท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนด้วยเบส	12
3.5 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์บนพื้นผิวท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนที่ปรับสภาพผิวด้วยเบส	13
3.6 การสร้างกระดาศกรองจากท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนและท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็กกระจายตัวอยู่บนพื้นผิว	13
3.7 การสร้างกราฟมาตรฐานของสารละลาย Cu^{2+} และ Cr^{2+}	14
3.8 การศึกษาการดูดซับสารละลาย Cu^{2+} และ Cr^{2+}	14
3.9 การศึกษาการกำจัดแบคทีเรียในน้ำ	14

4. ผลการทดลองและอภิปราย	17
4.1 ผลการศึกษาเบื้องต้นเกี่ยวกับการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์บนพื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอน	17
4.2 ผลการศึกษาลักษณะของท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรดและท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์กระจายตัวอยู่บนพื้นผิว	18
4.3 ผลการศึกษากการดูดซับสารละลาย Cu^{2+} และ Cr^{2+}	20
4.4 ผลการศึกษากการกำจัดแบคทีเรียในน้ำ	25
5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	29
5.1 สรุปผลการทดลอง	29
5.2 ข้อเสนอแนะ	30
ผลผลิต	31
รายงานการเงิน	32
บรรณานุกรม	33
ภาคผนวก	36
ประวัตินักวิจัยและคณะ	38

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
3.1	15
4.1	25
4.2	28

สารบัญภาพประกอบ

ภาพที่	หน้า
2.1 แสดงลักษณะของท่อท่อ BC ₄ N	6
2.2 โครงสร้างแบบคล้ายปล้องไผ่ (bamboo-like structure) ของ BCN-NTs	8
2.3 โครงสร้างลักษณะคล้ายตะบองเพชรของท่อ B-C-N	9
2.4 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนแม่เหล็กโดยวิธีตกตะกอนร่วม	10
3.1 สารละลายผสมของ Fe ₃ O ₄ /N-MWCNT โซเดียมคลอไรด์และเชื้ออีโคไล ก่อนและหลังการแยก Fe ₃ O ₄ /N-MWCNT ออกจากสารละลายผสม	16
4.1 ภาพถ่ายจาก SEM ของการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์บนพื้นผิวของท่อคาร์บอนที่เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ Fe ₃ O ₄ ต่าง ๆ	18
4.2 ภาพถ่ายจาก TEM ของ N-MWCNT-COOHs และ Fe ₃ O ₄ /N-MWCNT และ การกระจายตัวแบบเกาส์ของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคนาโนของเหล็กที่กระจายตัวบนพื้นผิวของท่อคาร์บอนเจือไนโตรเจน	19
4.3 สเปกตรัม FTIR ของ N-MWCNT-COOH และ Fe ₃ O ₄ /N-MWCNT	20
4.4 กราฟมาตรฐานของสารละลาย Cu ²⁺ และ Cr ²⁺	21
4.5 เปอร์เซ็นต์การกำจัด เนื่องจากการดูดซับสารละลายของ Cu ²⁺ และ Cr ²⁺ ที่ความเข้มข้น 1.5 mg/L เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ของกระดาษกรอง N-MWCNT-COOH/paper และกระดาษกรอง Fe ₃ O ₄ /N-MWCNT/paper	22
4.6 เปอร์เซ็นต์การกำจัด เนื่องจากการดูดซับสารละลายของ Cu ²⁺ ที่ความเข้มข้น 1.5 mg/L เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ของกระดาษกรอง MWCNT/paper, MWCNT-COOH/paper, Fe ₃ O ₄ /MWCNT/paper, N-MWCNT-COOH/paper และ Fe ₃ O ₄ /N-MWCNT/paper	24
4.7 โคลโลนิของเชื้ออีโคไลเริ่มต้นที่ความเข้มข้นต่าง ๆ และจำนวนเชื้อที่รอดชีวิตหลังจากสัมผัสกับ Fe ₃ O ₄ /N-MWCNT เป็นเวลา 2 และ 60 นาที	27

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันปัญหามลพิษเกิดขึ้นได้หลากหลายรูปแบบทั้งมลพิษทางเสียง มลพิษทางอากาศ และมลพิษทางน้ำ ซึ่งเป็นอันตรายต่อมนุษย์และสิ่งมีชีวิตชนิดอื่น ๆ โดยเฉพาะมลพิษทางน้ำนั้นส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตที่อาศัยอยู่ในน้ำทั้งในน้ำเค็มและน้ำจืดและส่งผลทำให้เกิดภาวะโลกร้อน ทั้งนี้มลพิษทางน้ำเกิดขึ้นจากหลายสาเหตุ เช่น ครัวเรือน น้ำเสีย สิ่งปฏิกูล โลหะหนัก สารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ และสารเคมีที่ถูกทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม รวมถึงสิ่งมีชีวิตจำพวกจุลินทรีย์และแบคทีเรียที่ก่อให้เกิดมลพิษทางน้ำและรบกวนสิ่งมีชีวิตชนิดอื่น เป็นต้น ทำให้เกิดปัญหาต่างๆ ตามมา เช่น ปัญหาการขาดแคลนน้ำบริสุทธิ์ ทำให้ปัจจุบันหลายหน่วยงานทั้งภาครัฐและเอกชนมีความสนใจในการบำบัดน้ำที่เกิดขึ้น ไม่ว่าจะเป็นกระบวนการเปลี่ยนน้ำเสียให้เป็นน้ำบริสุทธิ์หรือการกำจัดเชื้อโรคที่ปนเปื้อนในน้ำ ซึ่งมีหลายเทคนิควิธีที่ถูกลำดับมาพัฒนาเพื่อประยุกต์ใช้ในการกรองน้ำ เช่น ไมโครฟิลเตรชัน (Microfiltration), อัลตราฟิลเตรชัน (Ultrafiltration), นาโนฟิลเตรชัน (Nanofiltration) และออสโมซิสผันกลับ (Reverse osmosis) โดยนาโนฟิลเตรชันมักถูกเลือกนำมาใช้ในการกรองน้ำเนื่องจากมีความละเอียดสูงและใช้เวลาในการดำเนินการน้อย วัสดุนาโนชนิดต่าง ๆ ที่ถูกนำมาใช้ ได้แก่ โพลีเอทิลีน เทฟล่อน ทองคำ ผงเหล็ก ถ่านกัมมันต์ และท่อนาโนคาร์บอน เป็นต้น เนื่องจากวัสดุนาโนดังกล่าวมาข้างต้นนั้นมีสมบัติในการดูดซับความเป็นพิษในน้ำได้ดี

ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotubes; CNTs) ถูกค้นพบในปี 1991 โดยนักวิทยาศาสตร์ชาวญี่ปุ่น ชื่อศาสตราจารย์ซุมิโอะอิจิม่า (Prof. Sumioliijima) (Ijima, 1991) โดยท่อนาโนคาร์บอนเป็นวัสดุนาโนอีกหนึ่งชนิดที่ถูกลำดับไปใช้ประโยชน์ในงานด้านสิ่งแวดล้อมและทางอิเล็กทรอนิกส์มากมาย ด้วยสมบัติของท่อนาโนคาร์บอนที่สามารถนำความร้อนและนำไฟฟ้าได้ดี มีความยืดหยุ่น มีความแข็งแรงสูง และมีสมบัติที่เชื่อมโยงในการนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุในการดูดซับสารพิษในน้ำ เนื่องจากท่อนาโนคาร์บอนนั้นมีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร ทำให้มีพื้นที่ผิวที่สูงซึ่งมีส่วนช่วยในการดูดซับสารพิษได้ดี อีกทั้งท่อนาโนคาร์บอนมีสมบัติในการต่อต้านการเกิด Bio-fouling เช่น สิ่งมีชีวิตจำพวกจุลินทรีย์หรือพืชชนิดต่าง ๆ ที่มายึดเกาะบนพื้นผิวที่เปียก ซึ่งเป็นสาเหตุหลักที่ทำให้เกิดปัญหาการทำงานได้ไม่เต็มประสิทธิภาพและเกิดการเสื่อมสภาพของตัววัสดุ จึงมีการนำท่อนาโนคาร์บอนมาใช้เป็นวัสดุต้นแบบเพื่อใช้เป็นส่วนประกอบร่วมกับวัสดุชนิดอื่น

เช่น พอลิเมอร์หรือเรียกว่าเยื่อแผ่น (Membranes) เช่น polysulfone membrane(Choi, Jeal, & Kim, 2006)และ polyethersulfone membrane(Celik, Park, & Choi, 2011)และหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิก (carboxylic groups) มักถูกนำมาเจือในท่อนาโนคาร์บอนเพื่อป้องกันการยึดเกาะของ Bio-fouling และมีการค้นพบการสร้างหมู่ฟังก์ชันให้กับท่อนาโนคาร์บอนด้วยอนุภาคนาโนที่มีสมบัติในการต่อต้านเชื้อแบคทีเรีย เช่น อนุภาคเงิน (Ag) (Seo et al., 2014)หรือไทเทเนียมออกไซด์ (TiO₂) (Yu, Yu, Ho, Jiang, & Zhang, 2002)ซึ่งช่วยต่อต้านเชื้อแบคทีเรียจำพวก *E. coli*(*Escherichia coli*) และ *Pseudomonas* ได้ (Chou, Yu, & Yang, 2005)อนุภาคของเงินมักถูกนำมาเจือในท่อนาโนคาร์บอน เนื่องจากมีสมบัติที่ช่วยในการกระจายตัวของยาต้านจุลชีพ (Gunawan et al., 2011) ทำให้มี ประสิทธิภาพในการต้านเชื้อแบคทีเรียได้ดีมากขึ้น ต่อมาได้มีการศึกษาวิจัยการนำท่อนาโน คาร์บอนที่เจือด้วยอะตอมของธาตุไนโตรเจน (N-CNTs) มาบำบัดน้ำเสียโดยได้มีการนำท่อนาโน คาร์บอนเจือไนโตรเจนมาผสมกับ polyethersulfone membrane ซึ่งส่งผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง ของโครงสร้างทั้งทางเคมีและทางกายภาพ และเพิ่มปฏิกิริยาพื้นผิวหรือเพิ่มพื้นที่ผิวในการยึดเกาะ ให้สูงขึ้นทำให้สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับกับสารพิษในน้ำได้ดี(Phao, Nxumalo, Mamba, & Mhlanga, 2013)และได้มีการสร้างหมู่ฟังก์ชันระหว่างไนโตรเจนและอนุภาค TiO₂ ซึ่งมี ผลช่วยในการสลายตัวของสีย้อมเอโซและฟีนอล(Liu, Chen, Li, & Burda, 2005)ต่อมาจึงได้มีการ ปรับปรุงประสิทธิภาพของท่อนาโนคาร์บอนให้ดียิ่งขึ้นด้วยการสร้างหมู่ฟังก์ชันของธาตุจำพวก เหล็กออกไซด์ชนิดต่าง ๆ เข้าไปในท่อนาโนคาร์บอน เช่น ฮีมาไทต์ (Fe₂O₃) และแมกนีไทต์ (Fe₃O₄) ซึ่งอนุภาคของเหล็กเหมาะสมอย่างยิ่งกับการกำจัดโลหะหนักและพวกโลหะออกไซด์ เช่น แคดเมียม โครเมียม ตะกั่ว ปรอท และสารหนู เป็นต้น จากผลการศึกษาวิจัยพบว่า Fe₂O₃และ Fe₃O₄ มีความสามารถกำจัดพวกสารหนูได้อย่างมีประสิทธิภาพ (Lai, & Chen, 2001 ; Onyango, Kojima, Matsuda, & Ochieng, 2003)นอกจากนี้พบว่าใน Fe₃O₄ ยังมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง(Yavuz et al., 2006)และเมื่อนำอนุภาค Fe₂O₃มาผสมกับวัสดุจำพวกพอลิเมอร์ทำให้มีความสามารถในการกำจัด ไอออนของโลหะหนัก เช่น ทองแดง นิกเกิล และ โคบอลต์ได้ดี (Takafuji, Ide, Ihara, & Xu, 2004) โดยการเจือหมู่ฟังก์ชันจำพวกผงเหล็กลงไปในท่อนาโนคาร์บอนทำให้เกิดการดูดซับทั้งทาง กายภาพและทางเคมีเกิดขึ้น เนื่องจากการเจืออนุภาคเหล็กออกไซด์ทำให้ช่วยเพิ่มพื้นที่แอคทีฟไซต์ (Active Site) ในท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งส่งผลต่อการช่วยดูดซับกับสารพิษในน้ำได้ดีกว่าท่อนาโน คาร์บอนที่ปราศจากการเจือ และเมื่อนำวัสดุทั้งสองมารวมกันอยู่ในรูปแบบของวัสดุผสม อาจมี ประสิทธิภาพในการดักจับสิ่งปนเปื้อนอื่นๆ ในแหล่งน้ำที่ดีขึ้น

โครงการวิจัยนี้จึงมีความสนใจศึกษาการเตรียมท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้นที่ถูก เจือด้วยอะตอมของโบรอนและไนโตรเจนและสร้างหมู่ฟังก์ชันระหว่างผนังท่อนับกับอนุภาคแมกนี

ไทต์หรือเหล็กออกไซด์(Fe_3O_4) โดยวิธีการทางเคมีเพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการดูดซับสิ่งปนเปื้อนในน้ำ ได้แก่ โลหะหนัก และ จุลินทรีย์ ตรวจสอบโครงสร้างและความบกพร่องของวัสดุผสมระหว่างท่อนาโนคาร์บอนที่เจือด้วยอะตอมโบรอนและไนโตรเจนและอนุภาคแมกนีไทต์ และศึกษาองค์ประกอบธาตุภายในของวัสดุผสมดังกล่าวจากนั้นนำวัสดุผสมดังกล่าวทำหน้าที่เป็นตัวดูดซับ (Adsorbent / Substrate) เพื่อศึกษาเชิงเปรียบเทียบของประสิทธิภาพในการกำจัดสิ่งปนเปื้อนประเภทโลหะหนักระหว่าง ทองแดง และ โครเมียม ตลอดจน จุลินทรีย์ประเภทเชื้อแบคทีเรียจำพวก *E. coli*(*Escherichia coli*) โดยวิเคราะห์จากน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีสิ่งเจือปนต่าง ๆ ดังกล่าวก่อนและหลังการบำบัดด้วยตัวดูดซับและเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัดสิ่งเจือปนเมื่อใช้ท่อนาโนคาร์บอนที่ปราศจากการเจือและการผสมกับอนุภาคแมกนีไทต์เป็นตัวดูดซับนอกจากนี้วัสดุผสมระหว่างท่อนาโนคาร์บอนที่เจือและอนุภาคแมกนีไทต์จัดเป็นตัวดูดซับที่มีสมบัติแม่เหล็ก สามารถแยกตัวดูดซับออกมาได้อย่างง่ายจากสารละลายต่างๆ ได้อย่างรวดเร็ว ง่ายดาย และประหยัดเวลา

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

- ศึกษาปริมาณและผลในการยึดเกาะของอะตอมโบรอนและไนโตรเจนกับท่อนาโนคาร์บอน และสภาพความบกพร่องของท่อนาโนคาร์บอนที่เกิดขึ้น เนื่องจากการเติมอะตอมโบรอนและไนโตรเจน
- ศึกษาสมบัติการเกิดเป็นสารกึ่งตัวนำของท่อนาโนคาร์บอนที่ได้จากการเติมอะตอมโบรอนและไนโตรเจน
- ศึกษาหมู่ฟังก์ชันที่สามารถจับกันระหว่างอนุภาคแมกนีไทต์กับท่อนาโนคาร์บอนชนิดเติมสารเจืออะตอมโบรอนและไนโตรเจน
- ศึกษาการบำบัดน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีสิ่งเจือปนประเภท โลหะหนักและจุลินทรีย์จำพวกแบคทีเรียด้วยวัสดุผสมระหว่างอนุภาคแมกนีไทต์และท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้นชนิดเจือด้วยอะตอมโบรอนและไนโตรเจน

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย (เฟสที่สอง)

- ศึกษาการสังเคราะห์วัสดุผสมระหว่างอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์กับท่อนาโนคาร์บอนชนิดเติมสารเจือ โดยเปลี่ยนแปลงอัตราส่วน โดยน้ำหนักของท่อนาโนคาร์บอนต่ออนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์

- วิเคราะห์โครงสร้าง และ สันฐานวิทยาของวัสดุผสมระหว่างอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ กับท่อนาโนคาร์บอนชนิดเติมสารเจือ โดยเทคนิคอินฟราเรด สเปกโทรสโกปี และกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอน

-ศึกษาการบำบัดน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีสิ่งเจือปนประเภทโลหะหนัก ได้แก่ ทองแดง และ โครเมียม และสิ่งเจือปนประเภทจุลินทรีย์จำพวกแบคทีเรียชนิด *E. coli* โดยกระบวนการดูดซับซึ่ง ใช้วัสดุผสมระหว่างท่อนาโนคาร์บอนชนิดเติมสารเจือและอนุภาคแม่เหล็กแมกนีไทต์เป็นตัวดูดซับ

1.4 ทฤษฎี สมมุติฐาน (ถ้ามี) และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย

ท่อนาโนคาร์บอนมีสมบัติเป็นได้ทั้งโลหะและสารกึ่งตัวนำ ขึ้นอยู่กับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและการห่อตัวของแผ่นกราฟีน เมื่อพิจารณาสมบัติการเป็นโลหะหรือสารกึ่งตัวนำของ ท่อนาโนคาร์บอน (CNTs) ในโครงสร้าง 2 มิติของแผ่นกราฟีน ท่อนาโนคาร์บอนจะมีสมบัติ เป็นโลหะ และนอกเหนือจากเงื่อนไขดังกล่าว ท่อนาโนคาร์บอนจะมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ จากลักษณะการห่อตัวของท่อนาโนคาร์บอนจะเกิดการห่อตัวขึ้นได้ 3 รูปแบบ คือ Armchair, Zigzag และ Chiral และภายใต้เงื่อนไขของความเป็นโลหะหรือสารกึ่งตัวนำของท่อนาโน คาร์บอนนี้ ท่อนาโนคาร์บอนที่แสดงสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำจะมีแถบพลังงานต้องห้ามที่มีค่า ลดลงเมื่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนามีขนาดเพิ่มขึ้น จากการพิจารณาภายใต้เงื่อนไขดังกล่าว สัดส่วนของความเป็นโลหะและสารกึ่งตัวนำของท่อนาโนคาร์บอนจะเกิดขึ้นประมาณ 1 ใน 3 และ 2 ใน 3 ตามลำดับ และมักพบว่าท่อนาโนคาร์บอนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่มี แนวโน้มของการมีสมบัติเป็นโลหะได้ในปริมาณที่สูงที่อุณหภูมิห้อง ในปัจจุบันสามารถ สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนได้ทั้งชนิดผนังชั้นเดียว (Single walled carbon nanotubes) และ แบบผนังหลายชั้น (Multi-walled carbon nanotubes)

สำหรับการเติมอะตอมหรือโมเลกุลชนิดอื่นลงในท่อนาโนคาร์บอน สามารถมี รูปแบบของการยึดเกาะของอะตอมหรือโมเลกุลกับท่อนาโนคาร์บอนได้หลายรูปแบบ เช่น การ แทรกตัวอยู่ภายในท่อ (Endohedral doping) การยึดเกาะกับผนังภายนอกท่อ(Exohedral doping) การแทรกตัวอยู่ระหว่างชั้นของผนังท่อ (Intercalation) หรือภายในผนังท่อ (Substitution) จาก การศึกษาแบบจำลอง โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมอะตอมหรือโมเลกุลที่ผ่านมา พบว่า โบรอนและไนโตรเจนสามารถแทรกตัวและจับกับอะตอมของคาร์บอนในผนังท่อนาโน คาร์บอนได้หลายรูปแบบ โดยท่อนาโนคาร์บอนชนิดเติมสารเจือมีสมบัติทั้งทางเคมีและทาง กายภาพที่เปลี่ยนแปลงไป ดังนั้นทางคณะผู้วิจัยมีความสนใจ ในการที่จะสังเคราะห์ท่อนาโน คาร์บอน โดยการเติมอะตอมของโบรอนและไนโตรเจนลงไปพร้อมกัน เพื่อให้ท่อนาโนคาร์บอนมี

สมบัติการเป็นสารกึ่งตัวนำที่เพิ่มขึ้น รวมทั้ง กำหนดความเป็นสารกึ่งตัวนำของท่อนาโนคาร์บอน ทั้งที่อยู่ในรูปของสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type) หรือชนิดเอ็น (n-type) ได้ ซึ่งสมบัติดังกล่าวจะ ขึ้นกับจำนวนอะตอมของโบรอนและไนโตรเจนที่เติมในโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอน และการ นำท่อนาโนคาร์บอนชนิดเติมดังกล่าว มาศึกษาการดูดซับแก๊สที่เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม เช่น แอมโมเนีย และ ไนโตรเจนไดออกไซด์ เป็นต้น นอกจากนี้ ผลของการแทรกตัวของอะตอมโบรอน และไนโตรเจนในโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนอาจมีผลทำให้เกิดความบกพร่องของโครงสร้าง เพิ่มขึ้น ซึ่งผลดังกล่าว อาจมีอิทธิพลต่อการดูดซับแก๊สทั้งในเชิงกายภาพและเชิงเคมีระหว่างตัวผนัง ท่อกับโมเลกุลของแก๊ส รวมทั้งทำการศึกษาผลของท่อนาโนคาร์บอนชนิดเติมโบรอนและ ไนโตรเจนผสมกับอนุภาคของเหล็กออกไซด์ด้วยการสร้างหมู่ฟังก์ชันระหว่างผนังท่อกับอนุภาค แมกนีไทต์ (Fe_3O_4) เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการดูดซับสิ่งปนเปื้อนในน้ำ

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากโครงการ

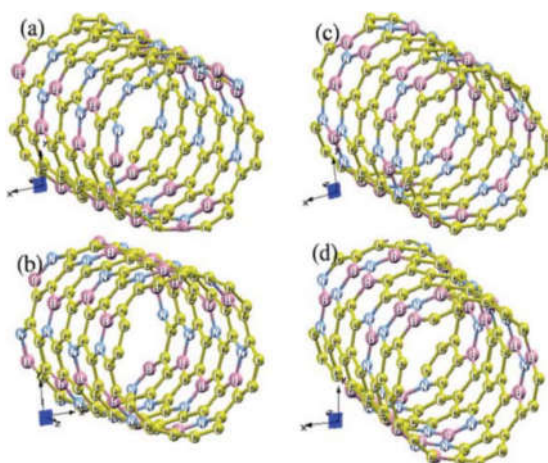
จากผลการวิจัย คาดว่าจะมีส่วนช่วยส่งเสริมให้มีการพัฒนาความรู้ของนักศึกษาและผลิต บัณฑิต ทั้งในระดับปริญญาตรีและปริญญาโทที่สนใจงานทางด้านวัสดุนาโนเทคโนโลยี และ พัฒนาองค์ความรู้ของผู้สนใจในการที่จะนำท่อนาโนคาร์บอนชนิดเติมไปใช้ประโยชน์ด้านต่างๆ ใน เองอุตสาหกรรมมากยิ่งขึ้น ทั้งในด้านเซ็นเซอร์และการบำบัดน้ำเสีย สำหรับวัสดุผสมระหว่าง อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์กับท่อนาโนคาร์บอนชนิดเติมสารเจือที่สังเคราะห์ขึ้น จัดเป็นตัวดูดซับ ที่มีสมบัติแม่เหล็กและตอบสนองต่อสนามแม่เหล็กภายนอก จึงน่าจะสามารถแยกตัวดูดซับนี้ ออกจากสารละลายได้อย่างรวดเร็ว ง่ายคาย และประหยัดเวลาในกระบวนการบำบัดน้ำเสียใน อนาคต นอกจากนี้ผู้วิจัยคาดว่าจะสามารถเผยแพร่ผลงานวิจัยดังกล่าวในการประชุมวิชาการ ระดับประเทศ ดีพิมพ์ผลงานในวารสารระดับชาติหรือระดับนานาชาติ ร่วมทั้งสร้างความร่วมมือ กับหน่วยงานอื่นๆ ทั้งในภาครัฐและภาคอุตสาหกรรม เพื่อพัฒนานำท่อนาโนคาร์บอนชนิดเติมไป ใช้ประโยชน์ทางด้านอื่นๆ ต่อไป

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 โครงสร้างและองค์ประกอบของท่อนาโนคาร์บอนเจือด้วยโบรอนและไนโตรเจน

แบบจำลองโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมอะตอมหรือโมเลกุลที่ผ่านมาพบว่า โบรอนและไนโตรเจนสามารถแทรกตัวและจับกับอะตอมของคาร์บอนในผนังท่อนาโนคาร์บอนได้หลายรูปแบบ สำหรับในกรณีของท่อ BC_4N สามารถเกิดได้ 4 รูปแบบ ดังแสดงในภาพที่ 2.1 นอกจากนี้ยังพบว่า ท่อนาโนคาร์บอนชนิดเติมสารเจือมีสมบัติทั้งทางเคมีและทางกายภาพที่เปลี่ยนแปลงไป



ภาพที่ 2.1 (6,6) ของท่อ BC_4N (a) อะตอมของ B และ N แทรกตัวในโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนแบบไม่เป็นระเบียบ (b) B และ N แทรกตัวอย่างเป็นระเบียบในแต่ละวงของท่อนาโนคาร์บอน (c) BN_3 และ NB_3 จับกับอะตอมของคาร์บอนอย่างเป็นระเบียบ (d) BN_3 และ NB_3 เชื่อมต่อกับพันธะ B-N และจับกับอะตอมของคาร์บอนอย่างเป็นระเบียบ (Raidongia et al., 2008)

แต่เนื่องจาก ผลของการเติมอะตอมของโบรอนหรือไนโตรเจนเพียงอย่างเดียวในท่อนาโนคาร์บอนนั้นทำให้ท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ยังคงมีสภาพได้ทั้งโลหะและสารกึ่งตัวนำเกิดขึ้น ขณะที่การสังเคราะห์ด้วยการเติมอะตอมทั้งโบรอนและไนโตรเจนพร้อมกัน ท่อนาโนคาร์บอนจะมีสภาพการเกิดเป็นท่อแบบสารกึ่งตัวนำในปริมาณที่สูง นอกจากนี้อะตอมของโบรอนยังช่วยทำหน้าที่ในกระบวนการเกิดท่อนาโนคาร์บอนได้ดีขึ้น และมีสมบัติด้านทานการ

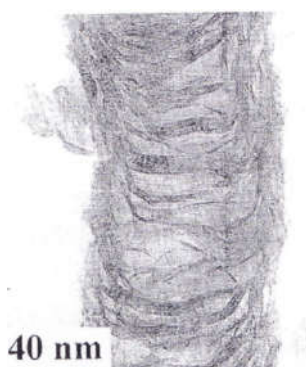
เกิดออกซิเดชันที่สูงขึ้น ขณะที่อะตอมไนโตรเจนมีสมบัติที่ตรงกับข้ามกับอะตอมโบรอน ดังนั้น อะตอมทั้งสองจึงมีส่วนสำคัญในการควบคุมสมบัติของท่อนาโนคาร์บอน โดยการเติมอะตอมโบรอนและไนโตรเจนมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของแถบพลังงานต้องห้ามของท่อนาโนคาร์บอนขึ้น ซึ่งมีผลต่อความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในชั้นวาเลนซ์และชั้นตัวนำ และสถานะของอิเล็กตรอนในชั้นเฟอร์มิขึ้นกับปริมาณความเข้มข้นอะตอมของสารที่เจือในท่อ CNTs

การรวมตัวของกลุ่มธาตุเบาเป็นสารประกอบของ โบรอน คาร์บอน และ ไนโตรเจน ได้รับความสนใจ เนื่องจากสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย และมีสมบัติที่เฉพาะ จากเหตุผลที่ทราบว่ากราฟไฟต์มีลักษณะเป็นกึ่งโลหะและโครงสร้างของโบรอนไนเตรดแบบเฮกซะโกนอลมีลักษณะเป็นสารกึ่งตัวนำที่แถบพลังงานเกิน 5 อิเล็กตรอนโวลต์ ความสนใจของการนำธาตุเบาทั้งสามมารวมกันในรูปสารประกอบ BCN เพื่อปรับเปลี่ยนแถบพลังงานที่ขึ้นกับการปรับเปลี่ยนสัดส่วนในส่วนของกราฟไฟต์กับ BN นอกจากนี้ยังมีการพัฒนาเพื่อนำท่อโบรอนคาร์บอนไนไตรด์ (BCN-NTs) ไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ เช่น วัสดุที่มีความแข็งแรงสูง ต่อมามีการศึกษาโครงสร้างในกลุ่มของท่อนาโนของสารประกอบของ B-C-N มากขึ้น ทำให้พบสมบัติที่แตกต่างจากกรณีของสารประกอบที่อยู่ในรูปของฟิล์มและแบบแผ่น โดยท่อนาโนของ BCN จะมีแถบพลังงานอยู่ระหว่างท่อนาโนของ BN และ CNTs

วัสดุ BCN ที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบชั้นของกราฟไฟต์ ถูกค้นพบครั้งแรกในปี 1986 โดยกลุ่มวิจัยของ Bartlett ภายใต้กระบวนการสังเคราะห์แบบไพโรไลซิส (pyrolysis) ด้วยสารตั้งต้นของ C_2H_2 , NH_3 และ BCl_3 องค์ประกอบของวัสดุที่ผลิตได้ที่อุณหภูมิ 400 °C และ 700 °C อยู่ในรูปของสารประกอบ $B_{0.485}C_{0.02}N_{0.485}$ และ $B_{0.30}C_{0.35}N_{0.35}$ ตามลำดับ ในปี 1996 กลุ่ม Watanabe และคณะ ได้ศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ในชั้นของสารประกอบ BC_2N โดยเครื่อง Scanning tunneling microscopy (STM) และคำนวณหาสมบัติความเป็นสารกึ่งตัวนำ พบว่ามีแถบพลังงานอยู่ที่ 2.0 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งสอดคล้องกับผลการคำนวณเชิงทฤษฎีที่ผ่านมา ที่แสดงว่าโครงสร้างของสารประกอบ BCN มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ มีโครงสร้างได้ทั้งในรูป BCN-NTs, BCN-SWCNTs และ BCN-MWCNTs

สำหรับโครงสร้างและองค์ประกอบของ BCN-NTs นั้น สามารถพบได้ 3 แบบ ในรูปแบบท่อนาโน คือ Hollow tubular, Bamboo like และ Cactus like จากผลงานวิจัยที่ผ่านมา ลักษณะโครงสร้างของท่อจะสัมพันธ์กับวิธีการสังเคราะห์ กรณีมีองค์ประกอบของไนโตรเจนในปริมาณที่ต่ำมักเกิดในรูปแบบ Hollow tubular ขณะที่การสังเคราะห์ด้วยวิธี CVD ของ BCN-NTs มักจะเกิดท่อในรูปแบบโครงสร้างของ Bamboo like และ Cactus like ซึ่งลักษณะโครงสร้างแบบ Bamboo like ของ BCN-NTs มีลักษณะที่คล้ายคลึงกับท่อนาโนคาร์บอนชนิดเจือไนโตรเจน (CN-NTs) แต่ลักษณะของ

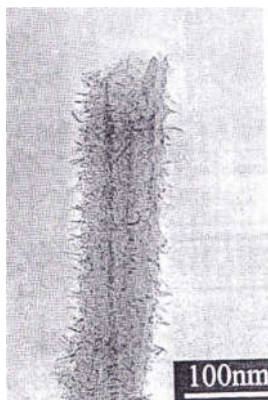
ปล้องจะมีความไม่สม่ำเสมอ เมื่อเทียบกับท่อ CN-NTs และมีความไม่เป็นระเบียบสูง ปัจจัยที่มีผลมากขึ้นกับปริมาณองค์ประกอบของอะตอม B และ N ในโครงสร้างของท่อ



ภาพที่ 2.2 โครงสร้างแบบคล้ายปล้องไฟ (Bamboo-like structure) ของ BCN-NTs (Yap, 2009)

จากภาพที่ 2.2 แสดงผลของอะตอม B และ N ต่อโครงสร้างของ BCN-NTs ที่มีความแตกต่างจาก CNTs บริสุทธิ์ โดยโครงสร้างในชั้นกราฟไฟต์เกิดในแนวขวางมีช่องว่างบริเวณตรงกลางของท่อ BCN-NTs เกิดขึ้นเห็นได้ชัด เนื่องจากผลของการไม่รวมกันของอะตอม B และ N ในชั้นของกราฟไฟต์ ทำให้เกิดการบิดตัวในชั้นของกราฟไฟต์ เพื่อลดพลังงานของระบบ มีผลทำให้ลักษณะของปล้องในแนวขวางของท่อมีจำนวนและลักษณะที่แตกต่างกันขึ้นกับปริมาณองค์ประกอบอะตอมของ B และ N ภายในท่อ จำนวนปล้องตามแนวขวางเพิ่มขึ้นตามจำนวนอะตอมของ B และ N ที่เพิ่มขึ้นภายในท่อ CNTs

การเกิดท่อในรูป Cactus like มักเกิดบริเวณผิว ที่มีลักษณะเกิดจากการสปินของชั้นกราฟไฟต์ที่ยื่นออกมาจากผิวของท่อ ทำให้มีลักษณะคล้ายต้นกระบองเพชร ดังแสดงในรูปที่ 2.5 ชั้นของกราฟไฟต์บริเวณที่ใกล้กับบริเวณที่เกิดสปิน เกิดลักษณะที่ไม่ขนานกับผนังของท่อ เนื่องจากผลข้างเคียงของการไม่รวมกันของอะตอม B และ N ในท่อแต่อย่างไรก็ตาม รายละเอียดของกลไกของความเข้มข้นของอะตอมที่เจือต่อโครงสร้างของท่อ BCN-NTs ยังไม่มีแบบจำลองใดอธิบายหรือเสนอได้อย่างชัดเจน แต่ที่สามารถพิจารณาได้ถึงการแจกแจงของอะตอมภายในท่อ BCN-NTs นั้น มาจากกลไกของการสังเคราะห์ รวมทั้งตัวแปรในการสังเคราะห์ ทั้ง อุณหภูมิ อัตราการแพร่ของอะตอม เป็นต้น



ภาพที่ 2.3 โครงสร้างลักษณะคล้ายตะบองเพชรของท่อ B-C-N(Yap, 2009)

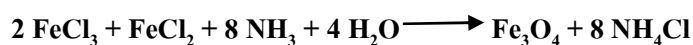
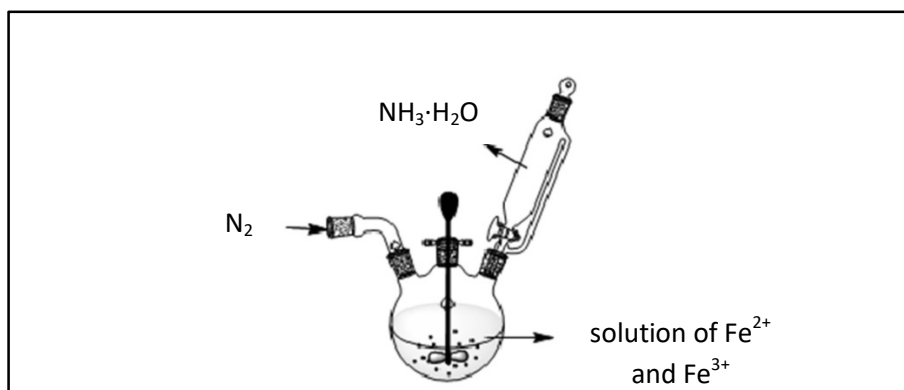
2.2 อนุภาคนาโนแม่เหล็ก (Magnetic nanoparticles)

วัสดุนาโน (Nanomaterials) คือ วัสดุที่มีขนาดอยู่ในช่วง 1-100 นาโนเมตร และมีลักษณะเฉพาะที่สำคัญ คือ มีอัตราส่วนระหว่างพื้นผิวและปริมาตรสูง (Surface-to-volume ratio) ทำให้วัสดุนาโนมีคุณสมบัติที่แตกต่างไปจากวัสดุชนิดเดียวกันที่มีขนาดใหญ่ นอกจากนี้วัสดุนาโนที่มีสมบัติทางแม่เหล็กที่เรียกว่าอนุภาคนาโนแม่เหล็ก (Magnetic nanoparticles) เช่น อนุภาคนาโนแมกนีไทต์ (Fe_3O_4) เป็นสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง Fe^{2+} และ Fe^{3+} ในอัตราส่วนโดยโมลเป็น 1:2 โดยแมกนีไทต์มีคุณสมบัติเป็นสารเฟอร์โรแมกเนติก (Ferromagnetic) สามารถเตรียมได้หลายวิธียกตัวอย่างเช่น การแตกสลายสารเหล็กอินทรีย์ด้วยความร้อน (Thermal decomposition) และการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) ระหว่างเกลือของ Fe^{3+} และ Fe^{2+} ในสารละลายเบส ซึ่งวิธีหลังเป็นวิธีที่ทำได้อย่างง่ายและสามารถผลิตได้ในปริมาณมากโดยทั่วไปจะเตรียมจาก FeCl_3 และ $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ และตกตะกอนร่วมในแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) อนุภาคระดับนาโนของเหล็กออกไซด์เป็นอนุภาคที่แสดงสมบัติทางแม่เหล็กสามารถตอบสนองต่อสนามแม่เหล็กภายนอกได้อย่างรวดเร็ว ในปัจจุบันได้รับความสนใจในการนำมาประยุกต์ใช้ในงานด้านต่างๆ มากมาย เช่น การควบคุมปลดปล่อยยา (Control drug release) อุปกรณ์สำหรับตรวจวัด (Sensor) และใช้ในเทคนิคการแยก (Separation) เนื่องจากมีการตอบสนองต่อสนามแม่เหล็กจากภายนอกได้อย่างรวดเร็วจึงสามารถดูดแยกออกจากตัวกลางที่เป็นของเหลวหรือของแข็งได้อย่างง่ายดาย

2.3 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนแม่เหล็ก

วิธีการที่ถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแม่เหล็กนั้นมีหลายวิธีแต่วิธีที่ได้รับความนิยม และมีกระบวนการที่ไม่ซับซ้อนคือ วิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)

การตกตะกอนร่วมทางเคมีเป็นเทคนิคที่ทำให้โมเลกุลหรือไอออนที่ละลายอยู่ในสารละลายแยกตัวออกจากสารละลาย โดยอาศัยการเติมสารเคมีที่เหมาะสมที่เรียกว่า Precipitant ในปริมาณที่เหมาะสมหรือมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือลดความดัน เพื่อลดขีดความสามารถในการละลายของระบบลง ทำให้ระบบมีการเกิดตะกอนขึ้น ในการตกตะกอนประกอบด้วยกลไกที่สำคัญคือ การเกิดนิวเคลียส (Nucleation) และการเติบโต (Growth) การเกิดนิวเคลียสเป็นขั้นตอนการเกิดนิวเคลียสของอนุภาคที่เล็กที่สุดของตะกอนซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติจากสารละลายที่อยู่ในสภาวะอิ่มตัวยิ่งยวด โดยเกิดจากจำนวนไอออนที่เล็กที่สุดรวมตัวกันเกิดเป็นอนุภาคที่เล็กที่สุดที่มีลักษณะเป็นของแข็ง การเติบโตจับกันของไอออนต่างๆที่เป็นองค์ประกอบของตะกอนที่ผิวของอนุภาค ทำให้อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นจากนิวเคลียสมาเป็นคอลลอยด์ และเกิดรวมตัวกันเป็นอนุภาคที่ใหญ่กว่าและแยกตัวออกมาจากสารละลายได้ และในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแม่เหล็กด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมสามารถสังเคราะห์ได้จาก การตกตะกอนร่วมระหว่างเฟอร์รัสไอออน (Fe^{2+}) และ เฟอร์ริกไอออน (Fe^{3+}) ในสภาวะที่เป็นเบส โดยเริ่มจากการผสมสารละลายของโลหะเกลือ เช่น เฟอร์รัสคลอไรด์ (FeCl_2) และเฟอร์ริกคลอไรด์ (FeCl_3) กับสารที่ช่วยให้ตกตะกอน (Precipitation agent) เช่น NH_4OH หรือ NaOH ภายใต้สภาวะที่ปราศจากออกซิเจน และมีการปั่นกววนอย่างสม่ำเสมอ จะได้ตะกอนสีดำของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ (Fe_3O_4) จากนั้นแยกตะกอนออกจากสารละลายโดยดูดแยกด้วยแม่เหล็ก (Akbarzadeh et al, 2012)



ภาพที่ 2.4 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนแม่เหล็กโดยวิธีตกตะกอนร่วม (Akbarzadeh et al, 2012)

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

- 3.1.1 อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิแบบเขย่า(Thermostatic water bath oscillator, Memmert, Germany)
- 3.1.2 เครื่อง Transmission electron microscopy (TEM) รุ่น TECNAL 20
- 3.1.3 เครื่องFourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy บริษัท PERKINEIMER รุ่น System 2000
- 3.1.4 เครื่องUltrasonic cleaner รุ่น VGT-1730QT
- 3.1.5 เครื่องชั่ง(ทศนิยม 4 ตำแหน่ง) บริษัท Mettler Toledo, Switzerland
- 3.1.6 ตู้อบ บริษัท Memmertรุ่น UN 30
- 3.1.7 เครื่องหมุนเหวี่ยงความเร็วสูง บริษัท Heal force รุ่น Neofuge 15
- 3.1.8 เครื่องกวนสารละลายและให้ความร้อนIKA รุ่น C-MAG HS 7
- 3.1.9 ชุดกรองสุญญากาศ (vacuum filter set)
- 3.1.10 จานเพาะเชื้อ หรือ Plate แก้ว (Petri dish)
- 3.1.11 ขวดแก้วสำหรับบรรจุอาหารเลี้ยงเชื้อ ขนาด 200 mL
- 3.1.12 หลอดทดลอง (Test tube) ขนาด 15 mL
- 3.1.13 แท่งแก้วคน (stirring rod)
- 3.1.14 Pipette

3.2 สารเคมี

- 3.2.1 ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นเจือไนโตรเจน (Multiple-walled nitrogen doped carbon nanotube, N-MWCNT) (ห้องปฏิบัติการฟิสิกส์วัสดุ, ภาควิชาฟิสิกส์, มหาวิทยาลัยบูรพา)
- 3.2.2 กรดไนตริก(65% Nitric acid, HNO₃) บริษัท QReC New Zealand
- 3.2.3 โซเดียมไฮดรอกไซด์Sodium hydroxide(NaOH, MW. 40.00 g/mol, Laboratory Reagent Grade, LobaChemie)

- 3.2.4 เฟอร์ริกคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต Iron(III) Chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MW. 270.30 g/mol, AR Grade, Loba Chemie)
- 3.2.5 เฟอร์ริกคลอไรด์เตตระไฮเดรต Iron(II) Chloride tetrahydrate ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, MW. 198.81 g/mol, AR Grade, PANREAC QUIMICA S.A)
- 3.2.6 แก๊สไนโตรเจน Nitrogen(g) (N_2 , 99.99%, Bangkok Industrial Gas CO, LTD)
- 3.2.7 เชื้อเอสเชอริเชีย โคลิ (*Escherichia coli*) หรืออี โคลิ (*E. coli*) (ห้องปฏิบัติการจุลชีววิทยา, ภาควิชาจุลชีววิทยา, มหาวิทยาลัยบูรพา)

3.3 การปรับสภาพพื้นผิวท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน (N-MWCNT) ด้วยกรด (Pre-treatment)

- 3.3.1 ชั่ง N-MWCNT หนัก 0.1000 g ลงในขวดสามคอ จากนั้นเติม HNO_3 65% ปริมาตร 70 mL โชนิกเตตเป็นเวลา 10 นาที
- 3.3.2 นำสารละลายรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส ใน oil bath เป็นเวลา 9 ชั่วโมง
- 3.3.3 ปล่อยสารละลายเย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง ล้างตะกอนสีดำให้เป็นกลางด้วยการกรองสุญญากาศ
- 3.3.4 นำตะกอนสีดำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จะได้ท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนที่หมู่ฟังก์ชันของออกซิเจน (N-MWCNT-COOH)

3.4 การปรับสภาพพื้นที่ผิวบนท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนด้วยเบส (Pre-treatment)

- 3.4.1 ชั่ง N-MWCNT-COOH หนัก 0.1000 g ลงในขวดสามคอ จากนั้นเติมสารละลายไดเมทิลฟอรั่มไรม์ (DMF) ปริมาตร 30 mL นำสารละลายผสมโชนิกเตตเป็นเวลา 10 นาที
- 3.4.2 ชั่งโซเดียมไนไตรต์ (NaNO_2) 0.29 g ผสมสารละลายเอซิลีนไดเอมีน 0.57 mL และเติม conc. H_2SO_4 0.36 mL
- 3.4.3 ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- 3.4.4 ล้างตะกอนด้วยสารละลายไดเมทิลฟอรั่มไรม์ (DMF) และอบให้แห้ง ได้ N-MWCNT-NH₂

3.5 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (Fe_3O_4) บนพื้นผิวท่อนาโนคาร์บอน เจือไนโตรเจนที่ปรับสภาพผิวด้วยเบส

3.5.1 การเตรียมสารละลายเหล็กไอออน

ชั่งสารเฟอร์ริกคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) หนัก 1.3515 g และสาร
เฟอร์รัสคลอไรด์เตตระไฮเดรต ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) หนัก 0.9940 g ในน้ำกลั่น
ปราศจากไอออน 25 mL

3.5.2 ชั่ง N-MWCNT- NH_2 หนัก 0.1000 g ลงในสารละลายเหล็กไอออน 1 mL ด้วย อัตราส่วน 1:10

3.5.3 เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 0.9 M คนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้ บรรยากาศไนโตรเจน

3.5.4 ทำการล้างด้วยสารละลายเอทานอลจะได้ท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนที่มี อนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์กระจายตัวอยู่บนพื้นผิว ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-MWCNT}$)

3.6 การสร้างกระดาษกรองจากท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน (N-MWCNT- COOH/paper) และกระดาษกรองจากท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนที่มีอนุภาค นาโนของเหล็กกระจายตัวอยู่บนพื้นผิว ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-MWCNT}/\text{paper}$)

3.6.1 ชั่งกระดาษ 0.5 g ละลายในน้ำกลั่น 20 ml ด้วยการโซนิเคตเป็นเวลา 15 นาที

3.6.2 ชั่งท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน 0.01 g ละลายในน้ำกลั่น 10 ml ด้วยการ โซนิเคชันเป็นเวลา 10 นาที

3.6.3 ผสมสารละลายของกระดาษและสารละลายของท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน ด้วยการกวนเป็นเวลา 1.30 ชั่วโมง

3.6.4 จากนั้นนำสารละลายผสมขึ้นรูปด้วยการกรอง โดยใช้เครื่องกรองสุญญากาศ

3.6.5 สูดทำย่นำกระดาษกรองที่ขึ้นรูปแล้วไปอบที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 30 นาที

3.6.6 การเตรียมกระดาษกรองจากท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนที่มีอนุภาคนาโนของ เหล็กกระจายตัวอยู่บนพื้นผิวสามารถทำตามขั้นตอนข้อที่ 3.6.1-3.6.5 โดยทำการ เปลี่ยนแปลงตัวแปรในข้อที่ 3.6.2 จากท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนเป็นท่อนา โนคาร์บอนเจือไนโตรเจนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็กกระจายตัวอยู่บนพื้นผิว

3.7 การสร้างกราฟมาตรฐานของสารละลาย Cu^{2+} และ Cr^{2+}

- 3.7.1 เตรียมสารละลายมาตรฐานของ Cu^{2+} และ Cr^{2+} ที่ความเข้มข้นอยู่ในช่วง 0.1-1.6 mg/L
- 3.7.2 นำสารละลายที่เตรียมในขั้นตอนที่ 3.6.1 ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องวัดการดูดกลืนแสงของอะตอม (Atomic Absorption Spectrophotometer)
- 3.7.3 สร้างกราฟมาตรฐาน โดยแกน x คือ ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานของ Cu^{2+} และ Cr^{2+} แกน y คือ ค่าการดูดกลืนแสง

3.8 การศึกษาการดูดซับสารละลาย Cu^{2+} และ Cr^{2+}

- 3.8.1 เตรียมสารละลาย Cu^{2+} ที่ความเข้มข้น 1.5 mg/L ปริมาตร 25 ml
- 3.8.2 นำกระดาษกรอง N-MWCNT-COOH/paper และ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-MWCNT/paper}$ แच्छลงในสารละลาย Cu^{2+} ทำการเขย่าที่อุณหภูมิ 25 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยใช้อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิแบบเขย่า (Thermostatic water bath oscillator)
- 3.8.3 วิเคราะห์เปอร์เซ็นต์การกำจัดโลหะหนัก (Removal %) ของกระดาษกรองแต่ละประเภท โดยใช้เครื่องวัดการดูดกลืนแสงของอะตอม (Atomic Absorption Spectrophotometer) ซึ่งสามารถคำนวณได้ดังสมการที่ (1)

$$\text{Removal \%} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

เมื่อ C_0 คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย Cu^{2+} โดย C_t คือ ความเข้มข้นของสารละลาย Cu^{2+} ที่เวลาใด ๆ

- 3.8.4 สำหรับการศึกษการดูดซับ Cr^{2+} สามารถทำตามขั้นตอนข้อที่ 3.8.1-3.8.3 โดยทำการเปลี่ยนแปลงตัวแปรในข้อที่ 3.8.1 จากสารละลาย Cu^{2+} เป็นสารละลาย Cr^{2+}

3.9 การศึกษาการกำจัดแบคทีเรียในน้ำ

ศึกษาการกำจัดเชื้อเอสเชอริเชียโคไล (*Escherichia coli*) หรืออี โคไล (*E. coli*) ในน้ำโดยใช้ท่อนานาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็กกระจายตัวอยู่บนพื้นผิว ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-MWCNT}$) ตามขั้นตอนดังต่อไปนี้

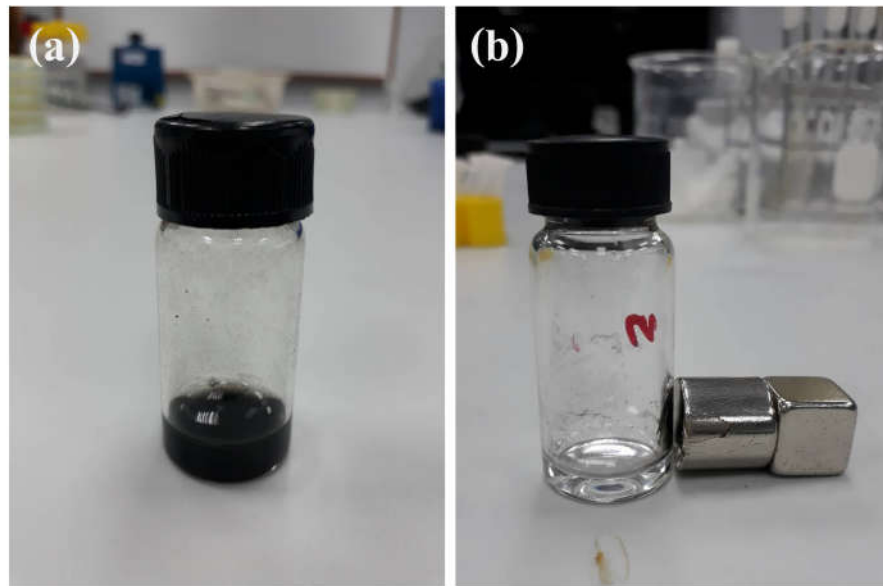
3.9.1 การทดลองแบ่งออกเป็น 3 ชุด ซึ่งมีความเข้มข้นของเชื้ออีโคไล แตกต่างกันคือ 3.02 ± 0.07 , 4.02 ± 0.07 และ 5.02 ± 0.07 log CFU/mL

3.9.2 ในแต่ละชุดการทดลองประกอบด้วยของผสมระหว่างสารละลายของท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็กกระจายตัวอยู่บนพื้นผิวที่มีความเข้มข้น 4 mg/mL ปริมาตร 500 μ L สารละลายของโซเดียมคลอไรด์ 0.85 % ที่ปริมาตร 490 μ L และสารละลายเชื้ออีโคไลที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นแตกต่างกัน ปริมาตร 10 μ L ผสมสารละลายทั้งหมดในขวดแก้วเล็ก (vial) ขนาด 10 mL และทำการบ่มสารละลายผสมโดยใช้เครื่องผสมสารละลาย (Vortex mixer) ที่อัตราเร็ว 900 rpm เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งสามารถสรุปเงื่อนไขของสารละลายผสมในแต่ละชุดการทดลองดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขของสารละลายผสมในแต่ละชุดการทดลอง

ความเข้มข้นของ <i>E. coli</i> (log CFU/mL)	ปริมาตรของ Fe_3O_4/N -MWCNT (μ L)	ปริมาตรของ 0.85% NaCl (μ L)	ปริมาตรของ <i>E. coli</i> (μ L)	ปริมาตรรวม สุดท้าย (μ L)
3.02 ± 0.07	500	490	10	1000
4.02 ± 0.07	500	490	10	1000
5.02 ± 0.07	500	490	10	1000

3.8.2 เมื่อครบเวลาการบ่มทำการแยกท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็กกระจายตัวอยู่บนพื้นผิวออกจากสารละลายผสมโดยใช้แม่เหล็กเหนี่ยวนำ โดยนำแม่เหล็กเหนี่ยวนำวางด้านข้างขวดแก้วเล็กเป็นเวลา 5 นาที ดังภาพที่ 3.1



ภาพที่ 3.1 สารละลายผสมของ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-MWCNT}$ โซเดียมคลอไรด์และเชื้ออีโคไลที่ความเข้มข้น $5.02 \pm 0.07 \log \text{CFU/ml}$ (a) ก่อน และ (b) หลัง การแยก $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-MWCNT}$ ออกจากสารละลายผสม

3.8.3 หลังจากทำการแยกท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็ก ออกไซด์กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวออกจากสารละลายผสมโดยใช้แม่เหล็กเหนี่ยวนำเสร็จ สมบูรณ์ทำการดูดสารละลายผสมใส่ที่หลอดในขวดแก้วเล็กปริมาตร $100 \mu\text{L}$ หยดลงบน งานอาหารที่มีอาหารเลี้ยงเชื้อซึ่งแข็งตัวแล้ว (Solidified agar medium) เชื้ออีโคไลจะถูก แผ่กระจายทั่วพื้นผิวน้ำอาหารเลี้ยงเชื้อด้วยแท่งแก้วที่ผ่านการฆ่าเชื้อ (Spreader) จากนั้นทำการบ่มที่อุณหภูมิ 37°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อตรวจสอบเฉพาะเชื้ออีโคไลที่ มีชีวิตอยู่

3.8.4 เมื่อครบ 24 ชั่วโมง ทำการนับจำนวนโคโลนี

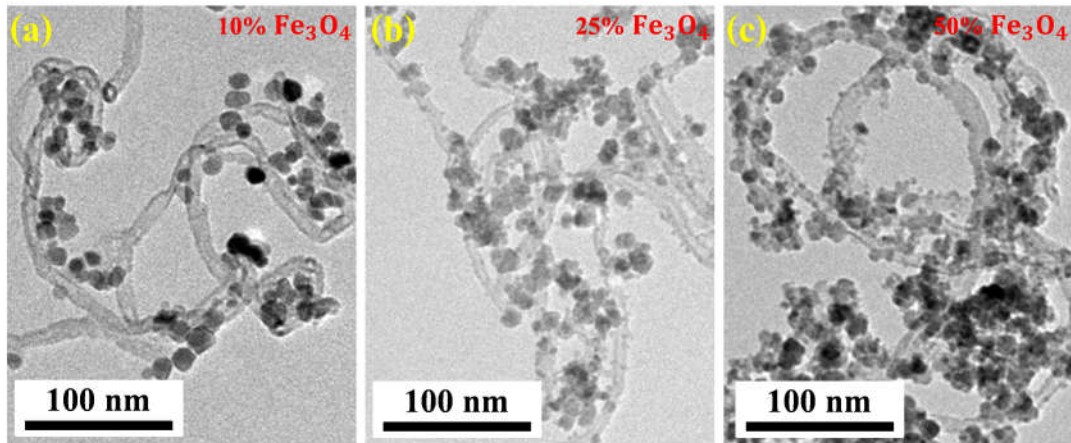
บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปราย

4.1 ผลการศึกษาเบื้องต้นเกี่ยวกับการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์บนพื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอน($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}$)

จากงานวิจัยก่อนหน้านี้ของ Suwattanamala, Bandis, Tedsree, and Issro (2017) ที่ทำการศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่มีองค์ประกอบของอนุภาคนาโนแม่เหล็ก ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CNTs}$) ในสภาวะกรด เพื่อนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาศึกษาเกี่ยวกับการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู พบว่าปริมาณอนุภาคนาโนแม่เหล็กกระจายตัวบนพื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอนมากเกินไป จึงทำให้อนุภาคเหล็กจับเป็นก้อนกันเอง และยังมีอนุภาคนาโนแม่เหล็กที่ไม่เกาะพื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอนปริมาณมาก ทำให้ไม่เหมาะสมที่จะนำไปใช้ประยุกต์ใช้ในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู เนื่องจากอนุภาคนาโนแม่เหล็กที่อยู่เป็นอิสระจะไปรบกวนกระบวนการการดูดซับได้ ซึ่งทำให้ค่าการดูดซับที่ได้ไม่ได้มาจากท่อนาโนคาร์บอนที่มีอนุภาคนาโนแม่เหล็กเป็นองค์ประกอบโดยตรง ในงานวิจัยนี้ จึงทำการศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์กระจายตัวอยู่บนพื้นผิว ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-MWCNT}$) เพื่อนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปศึกษาการดูดซับไอออนของโลหะหนักในน้ำ โดยทำการสังเคราะห์ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-MWCNT}$ ในสภาวะเบส เพื่อปรับปรุงการกระจายตัวของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์บนพื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนให้ดีขึ้น เพื่อเพิ่มความสามารถในการดูดซับไอออนโลหะเพิ่มขึ้นแต่เนื่องจากท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน (N-MWCNT) มีต้นทุนในการผลิตสูงและปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ค่อนข้างน้อย คณะผู้วิจัยจึงทำการศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์บนพื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอน เพื่อพยายามหาเงื่อนไขที่เหมาะสมโดยทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์บนพื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอนในสภาวะเบส 3 ชุดการทดลอง โดยการเปลี่ยนแปลงเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ Fe_3O_4 ดังนี้คือ 10%, 25% และ 50% ตามลำดับ ผลการทดลองสามารถสรุปได้ดังภาพที่ 4.1 (a-c) พบว่า เมื่อเพิ่มเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ Fe_3O_4 ในกระบวนการสังเคราะห์ อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์กระจายตัวบนพื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอนเพิ่มขึ้นอนุภาคเหล็กจับเป็นก้อนมากขึ้นและยังมีอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ที่ไม่เกาะพื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอนมีปริมาณมากขึ้นอีกด้วย โดยพบว่าเงื่อนไขที่ใช้ 10% โดยน้ำหนักของ Fe_3O_4 ในกระบวนการสังเคราะห์ดังแสดงในภาพที่ 4.1 (a) มีปริมาณอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ที่เกาะพื้นผิว

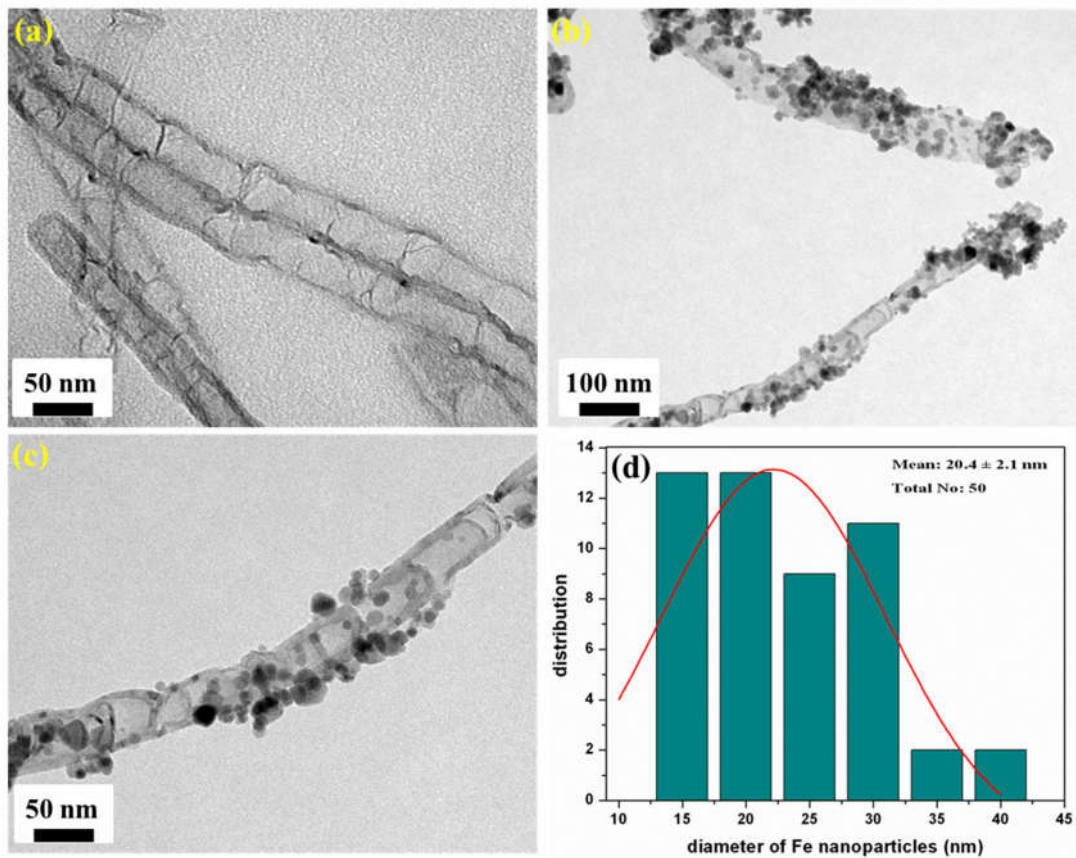
ท่อนาโนคาร์บอนไม่มากและมีการกระจายตัวค่อนข้างดี จึงเป็นเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดที่จะนำไปสังเคราะห์เป็นตัวดูดซับเพื่อศึกษากระบวนการดูดไอออนของ โลหะหนักต่อไป



ภาพที่ 4.1 ภาพถ่ายจาก SEM ของการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์บนพื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอนที่เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ Fe_3O_4 (a) 10%, (b) 25% และ (c) 50%

4.2 ผลการศึกษาลักษณะของท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรด (N-MWCNT-COOH) และท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์กระจายตัวอยู่บนพื้นผิว ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-MWCNT}$)

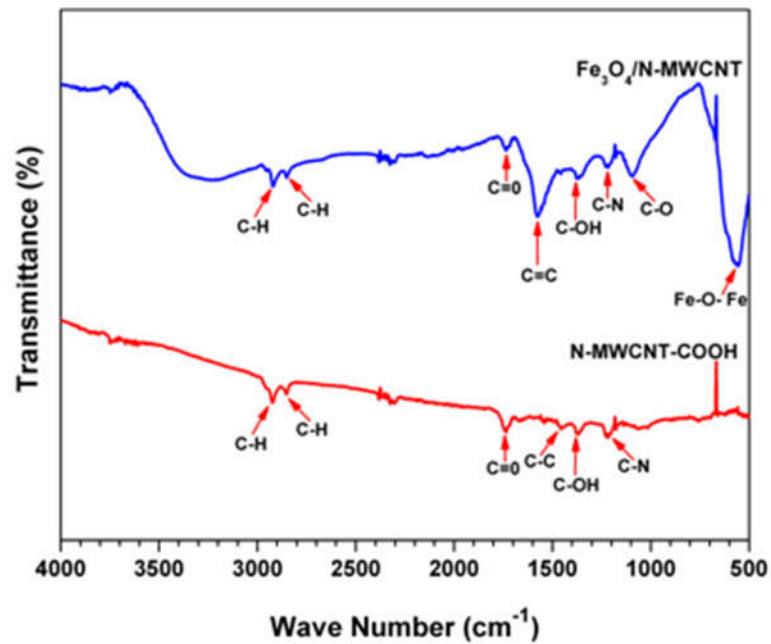
จากการวิเคราะห์ลักษณะและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรด (N-MWCNT-COOH) ด้วยภาพถ่ายจาก TEM ดังแสดงในภาพที่ 4.2 (a) พบว่าท่อนาโนคาร์บอนมีลักษณะโครงสร้างภายในแบบปล้องไฟ (Bamboo-like structure) สาเหตุเนื่องจากอะตอมของไนโตรเจนไปแทรกตัวภายในบริเวณท่อทำให้เกิดความบกพร่องของผนังแกรไฟต์จำนวนมากและยังพบว่าท่อนาโนคาร์บอนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของท่อ $39.88 \pm 4.17 \text{ nm}$ ภาพที่ 4.2 (b) และ (c) แสดงภาพถ่ายจาก TEM ที่กำลังขยายต่ำและสูงของท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์กระจายตัวอยู่บนพื้นผิว ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-MWCNT}$) จากภาพพบว่าอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์กระจายตัวบนพื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนค่อนข้างเกาะเป็นกลุ่มก้อน และจากภาพที่ 3(d) แสดงการกระจายตัวแบบเกาส์ของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคนาโนของเหล็กที่กระจายตัวบนท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน พบว่าโดยส่วนใหญ่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคกระจายตัวอยู่ในช่วงตั้งแต่ 15nm ถึง 30nm มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคเฉลี่ยประมาณ $20.4 \pm 2.1 \text{ nm}$



ภาพที่ 4.2 ภาพถ่ายจาก TEM ของ (a) N-MWCNT-COOH (b) และ (c) Fe₃O₄/N-MWCNT ที่กำลังขยายต่ำและสูงตามลำดับ (d) การกระจายตัวแบบเกาส์ของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคนาโนของเหล็กที่กระจายตัวบนพื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรด (N-MWCNT-COOH) และท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็กกระจายตัวอยู่บนพื้นผิว (Fe₃O₄/N-MWCNT) ด้วย FTIR สเปกตรัมดังแสดงในภาพที่ 4.3 พบว่าใน N-MWCNT-COOH เกิดหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ได้แก่ C-H ที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 2917 และ 2859 cm⁻¹ นอกจากนี้ยังพบการเกิดหมู่ฟังก์ชันของ C=O (carbonyl group), C-C, C-OH และ C-N ที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 1740, 1458, 1374 และ 1219 cm⁻¹ ตามลำดับ ในขณะที่ Fe₃O₄/N-MWCNT พบสัญญาณการเกิดหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ขึ้นเช่นเดียวกับการเกิดหมู่ฟังก์ชันใน N-MWCNT-COOH แต่พบสัญญาณการเกิดหมู่ฟังก์ชันเพิ่มขึ้นจากเดิมหลังจากมีอนุภาคนาโนของเหล็กกระจายตัวบนพื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน ได้แก่ หมู่ฟังก์ชันของ C=C (aromatic

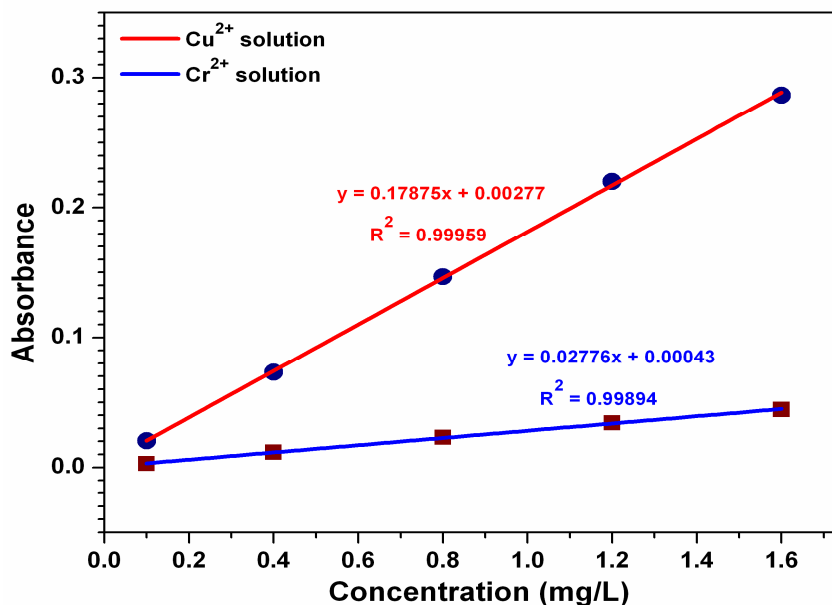
group) ที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 1570 cm^{-1} และยังพบหมู่ฟังก์ชันของ Fe-O-Fe ที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 567 cm^{-1} ซึ่งสามารถยืนยันได้ว่ามีองค์ประกอบของอนุภาคนาโนของ Fe_3O_4 กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน



ภาพที่ 4.3 สเปกตรัม FTIR ของ N-MWCNT-COOH และ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-MWCNT}$

4.3 ผลการศึกษาการดูดซับสารละลาย Cu^{2+} และ Cr^{2+}

การสร้างกราฟมาตรฐานของสารละลาย Cu^{2+} และ Cr^{2+} สำหรับการวิเคราะห์หาความเข้มข้นที่เหลือของสารละลาย Cu^{2+} และ Cr^{2+} โดยเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มข้นของสารละลายทั้งสองชนิดในช่วงความเข้มข้น 0.1-1.6 mg/L กับค่าการดูดกลืนแสงดังแสดงในภาพที่ 4.4

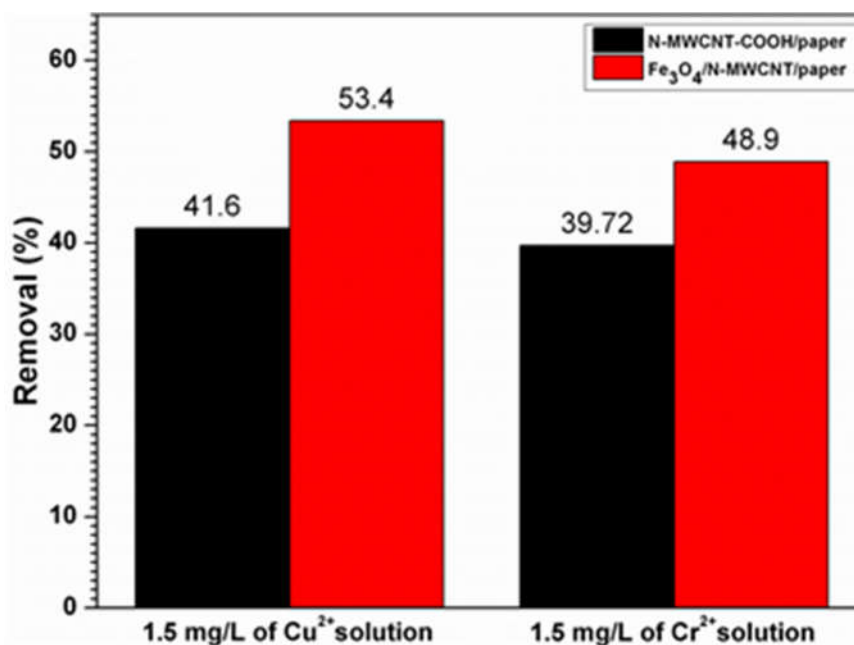


ภาพที่ 4.4 กราฟมาตรฐานของสารละลาย Cu^{2+} และ Cr^{2+}

จากการศึกษาการดูดซับสารละลาย Cu^{2+} และ Cr^{2+} ที่ความเข้มข้น 1.5 mg/L ของกระดาษกรองจากท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน (N-MWCNT-COOH/paper) และกระดาษกรองจากท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็กกระจายตัวอยู่บนพื้นผิว ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-MWCNT/paper}$) โดยการนำกระดาษกรองทั้งสองชนิดแช่ลงในสารละลาย Cu^{2+} และ Cr^{2+} ทำการเขย่าที่อุณหภูมิ 25 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยใช้อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิแบบเขย่า (Thermostatic water bath oscillator) ข้อมูลที่ใช้ในการคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การดูดซับแสดงดังตารางในภาคผนวก ก-1 ผลการศึกษาดังแสดงในภาพที่ 4.5 พบว่า กระดาษกรอง N-MWCNT-COOH/paper และกระดาษกรอง $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-MWCNT/paper}$ มีค่าเปอร์เซ็นต์การดูดซับสารละลาย Cu^{2+} ประมาณ 41.6% และ 53.40 % ตามลำดับ และมีค่าเปอร์เซ็นต์การดูดซับสารละลาย Cr^{2+} ประมาณ 39.72% และ 48.9% ตามลำดับ จะเห็นว่ากระดาษกรองทั้งสองชนิดมีความสามารถในการดูดซับไอออนของทองแดงมากกว่าไอออนของโครเมียม เนื่องจากประจุที่พื้นผิว (charge surface) ของไอออนของทองแดงมากกว่าประจุที่พื้นผิวของไอออนของโครเมียม โดยความหนาแน่นของประจุ (the charge density) อธิบายได้ดังสมการที่ 2

$$d_c = \frac{3Q}{4\pi r^3} \quad (2)$$

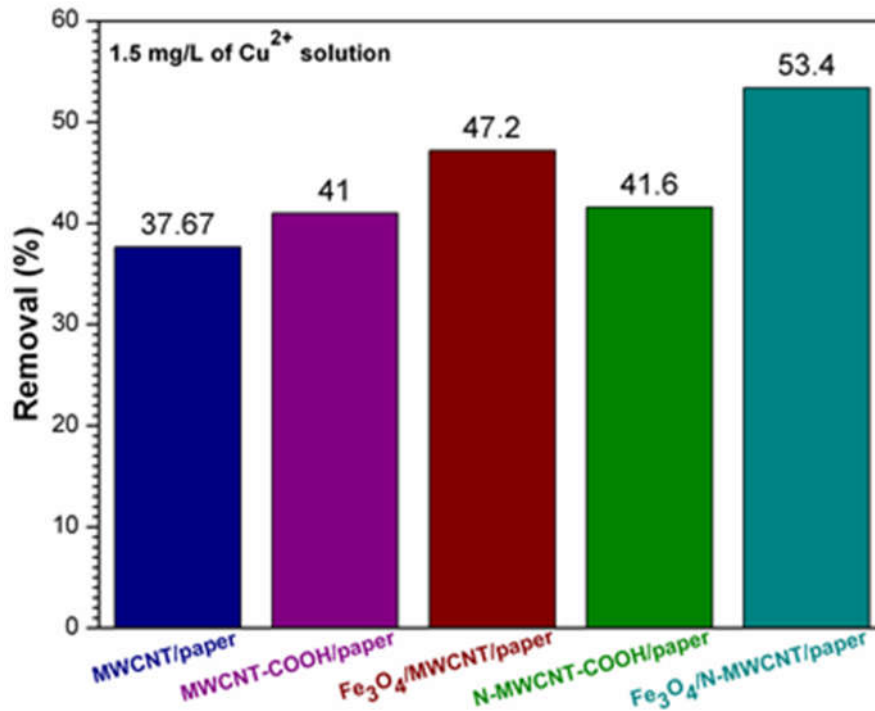
เมื่อ d_c คือ ความหนาแน่นประจุของแคตไอออน (cation) Q คือ ประจุของแคตไอออนในหน่วย
 คูโลมป์(C) และ r คือ รัศมีของแคตไอออน โดยรัศมีของไอออนของ Cu^{2+} และ Cr^{2+} มีค่าประมาณ
 135 pm และ 140 pm ตามลำดับ เนื่องจากแคตไอออนทั้งสองชนิดมีประจุ +2 เท่ากัน ดังนั้นความ
 หนาแน่นประจุกำหนดได้จากขนาดของแคตไอออนและเนื่องจากสภาพการมีขั้ว (dipolar nature)
 ของน้ำ ก่อให้โมเลกุลของน้ำหันด้านขั้วลบมาจับกับขั้วบวกของแคตไอออน ส่งผลทำให้เกิดชั้นของ
 ประจุลบล้อมรอบแคตไอออนเมื่อมีโมเลกุลของน้ำล้อมรอบ ดังนั้นความหนาแน่นประจุของ Cu^{2+}
 มากกว่า Cr^{2+} ส่งผลทำให้มีการดูดซับสารละลาย Cu^{2+} มากกว่าสารละลาย Cr^{2+} ทั้งในกระดาษกรอง
 N-MWCNT-COOH/paper และกระดาษกรอง $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-MWCNT/paper}$ (Moradi, Zare&Yari,
 2011)นอกจากนี้ยังพบว่า กระดาษกรอง $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-MWCNT/paper}$ มีความสามารถในการดูดซับ
 ไอออนของโลหะได้ดีกว่ากระดาษกรองN-MWCNT-COOH/paperเป็นผลมาจากสัณฐานภาค
 นาโนของเหล็กบนพื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน ทำให้จำนวนตำแหน่งในการดูด
 ซับไอออนของโลหะเพิ่มขึ้น เนื่องจากพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น ส่งผลให้กระดาษกรองของท่อนาโน
 คาร์บอนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็กบนพื้นผิวเป็นองค์ประกอบมีความสามารถในการดูดซับไอออน
 ของโลหะได้เพิ่มขึ้น เปอร์เซ็นต์การดูดซับจึงเพิ่มขึ้น (Bakather et al., 2017)



ภาพที่ 4.5 เปอร์เซ็นต์การกำจัด เนื่องจากการดูดซับสารละลายของ Cu^{2+} และ Cr^{2+} ที่ความเข้มข้น
 1.5 mg/L เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ของกระดาษกรองN-MWCNT-COOH/paper และกระดาษกรอง
 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-MWCNT/paper}$

จากการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับสารละลาย Cu^{2+} ที่ความเข้มข้น 1.5 mg/L เป็นเวลา 1 ชั่วโมงของกระดาษกรองแต่ละชนิด ได้แก่ กระดาษกรองจากท่อนาโนคาร์บอน (MWCNT/paper) กระดาษกรองจากท่อนาโนคาร์บอนที่ผ่านการปรับพื้นผิวด้วยกรด (MWCNT-COOH/paper) กระดาษกรองจากท่อนาโนคาร์บอนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็กกระจายตัวอยู่บนพื้นผิว ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}/\text{paper}$) กระดาษกรองจากท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรด (N-MWCNT-COOH/paper) และกระดาษกรองจากท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็กกระจายตัวอยู่บนพื้นผิว ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-MWCNT}/\text{paper}$) ดังแสดงในภาพที่ 7 พบว่า เปอร์เซ็นต์การดูดซับของกระดาษแต่ละชนิดมีค่าประมาณ 37.67%, 41.00%, 47.20%, 41.60% และ 53.40% ตามลำดับ จะเห็นว่ากระดาษกรอง MWCNT-COOH/paper มีเปอร์เซ็นต์การดูดซับมากกว่า กระดาษกรอง MWCNT/paper เนื่องจากท่อนาโนคาร์บอนที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรด จะมีหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจนเกิดขึ้น (-COOH) บนพื้นผิว ส่งผลทำให้เกิดประจุลบบนพื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอน โดยอะตอมของออกซิเจนในหมู่ฟังก์ชันจะให้ อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวแก่ไอออนของโลหะ ทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนแคตไอออนขึ้น หรืออีกนัยหนึ่งคือ MWCNT-COOH มีศักย์ซีต้า (zeta potential) ที่มีค่าลบมากกว่าศักย์ซีต้าใน MWCNT เป็นผลให้ประจุที่พื้นผิวของ MWCNT-COOH มีประจุเป็นลบมากกว่า ดังนั้นการที่พื้นผิวของ MWCNT-COOH มีประจุลบมากกว่าจึงชอบที่จะดูดซับไอออนของโลหะมากกว่า เป็นผลให้กระดาษกรอง MWCNT-COOH/paper มีเปอร์เซ็นต์การดูดซับมากกว่ากระดาษกรอง MWCNT/paper (Moradi, Zare & Yari, 2011) ยังพบอีกว่า กระดาษกรอง N-MWCNT-COOH/paper มีเปอร์เซ็นต์การดูดซับไอออนของ Cu^{2+} มากกว่าในกระดาษกรอง MWCNT-COOH/paper เนื่องจากเมื่อมีการเจืออะตอมของไนโตรเจนในโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอน ทำให้ความหนาแน่นของประจุลบในท่อนาโนคาร์บอนเพิ่มขึ้น ส่งผลให้การดูดซับแคตไอออนของโลหะเพิ่มขึ้นด้วย (Li et al., 2012) และยังพบว่ากระดาษกรองที่มีท่อนาโนคาร์บอนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็กกระจายตัวอยู่บนพื้นผิวเป็นองค์ประกอบทั้งในกระดาษกรอง $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}/\text{paper}$ และ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-MWCNT}/\text{paper}$ มีเปอร์เซ็นต์การดูดซับสูงกว่ากระดาษกรองที่มีท่อนาโนคาร์บอนและท่อนาโนคาร์บอนที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรดเป็นองค์ประกอบ เนื่องจากดังที่เคยกล่าวไปแล้วคือการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของเหล็กลงบนพื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอน ทำให้จำนวนตำแหน่งในการดูดซับไอออนของโลหะเพิ่มขึ้น เนื่องจากพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น ส่งผลให้กระดาษกรองของท่อนาโนคาร์บอนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็กบนพื้นผิวเป็นองค์ประกอบมีความสามารถในการดูดซับไอออนของโลหะได้เพิ่มขึ้น เปอร์เซ็นต์การดูดซับจึงเพิ่มขึ้น จึงสามารถสรุปประสิทธิภาพการดูดซับไอออนของ Cu^{2+} ของกระดาษกรองแต่ละชนิดได้ดังนี้คือ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-}$

MWCNT/paper > Fe₃O₄/MWCNT/paper > N-MWCNT-COOH/paper > MWCNT-COOH/paper > MWCNT/paper



ภาพที่ 4.6 เปรี่เซนต์การกำจัด เนื่องจากการดูดซับสารละลายของ Cu²⁺ ที่ความเข้มข้น 1.5 mg/L เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ของกระดาษกรอง MWCNT/paper, MWCNT-COOH/paper, Fe₃O₄/MWCNT/paper, N-MWCNT-COOH/paper และ Fe₃O₄/N-MWCNT/paper

จากการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับโลหะหนักในน้ำของตัวดูดซับที่มีท่อานาโนคาร์บอนเป็นองค์ประกอบระหว่างงานวิจัยก่อนหน้าและงานวิจัยนี้ พบว่า ตัวดูดซับในงานวิจัยนี้มีประสิทธิภาพในการดูดซับสารละลายในน้ำได้ดีกว่า เนื่องจากในงานวิจัยนี้ใช้ท่อานาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์กระจายตัวบนพื้นผิว (Fe₃O₄/N-MWCNT) เป็นองค์ประกอบของตัวดูดซับ ดังเหตุผลที่กล่าวไปแล้วในข้างต้นคือ การเจืออะตอมของไนโตรเจนในโครงสร้างของท่อานาโนคาร์บอน ทำให้ความหนาแน่นของประจุลบในท่อานาโนคาร์บอนเพิ่มขึ้น ส่งผลให้การดูดซับแคตไอออนของโลหะเพิ่มขึ้นด้วย และอีกนัยหนึ่งคือ การสังเคราะห์อนุภาคนาโนของเหล็กลงบนพื้นผิวของท่อานาโนคาร์บอน ทำให้จำนวนตำแหน่งในการดูดซับไอออนของโลหะเพิ่มขึ้น เนื่องจากพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น จึงส่งผลให้ตัวดูดซับในงานวิจัยนี้มีความสามารถดูดซับ

ไอออนของโลหะได้ดีที่ความเข้มข้นของสารละลายของ Cu^{2+} ต่ำถึง 1.5 mg/L ดังแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับสารละลาย Cu^{2+} ของตัวดูดซับที่มีท่อนาโนคาร์บอนเป็นองค์ประกอบของงานวิจัยนี้และงานวิจัยก่อนหน้า

ตัวดูดซับ	ไอออนของโลหะ	เงื่อนไขของการทดลอง	ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย	% Removal	เอกสารอ้างอิง
SWCNTs-COOH	Cu^{2+}	pH=7, 60 min	20 mg/L	~ 24	(Moradi, Zare,&Yari, 2011)
Alginate/CNT/maghemite composite (ACF)	Cu^{2+}	60 min	5 mg/L	~ 44	(Jeon, Yun, Lee, & Kim, 2010)
Oxidized MWCNTs	Cu^{2+}	4 h, pH= 1.8-6	30 mg/L	100	(Li et al., 2003)
Fe_3O_4 -MWNTs	Cu^{2+}	24 h	40 mg/L	~63	(Cun-ku, Xin, Yan, Jing-yao, & Yun-fang, 2009)
Fe_3O_4 /N-MWNT/paper	Cu^{2+}	60 min	1.5 mg/L	53.4	งานวิจัยนี้

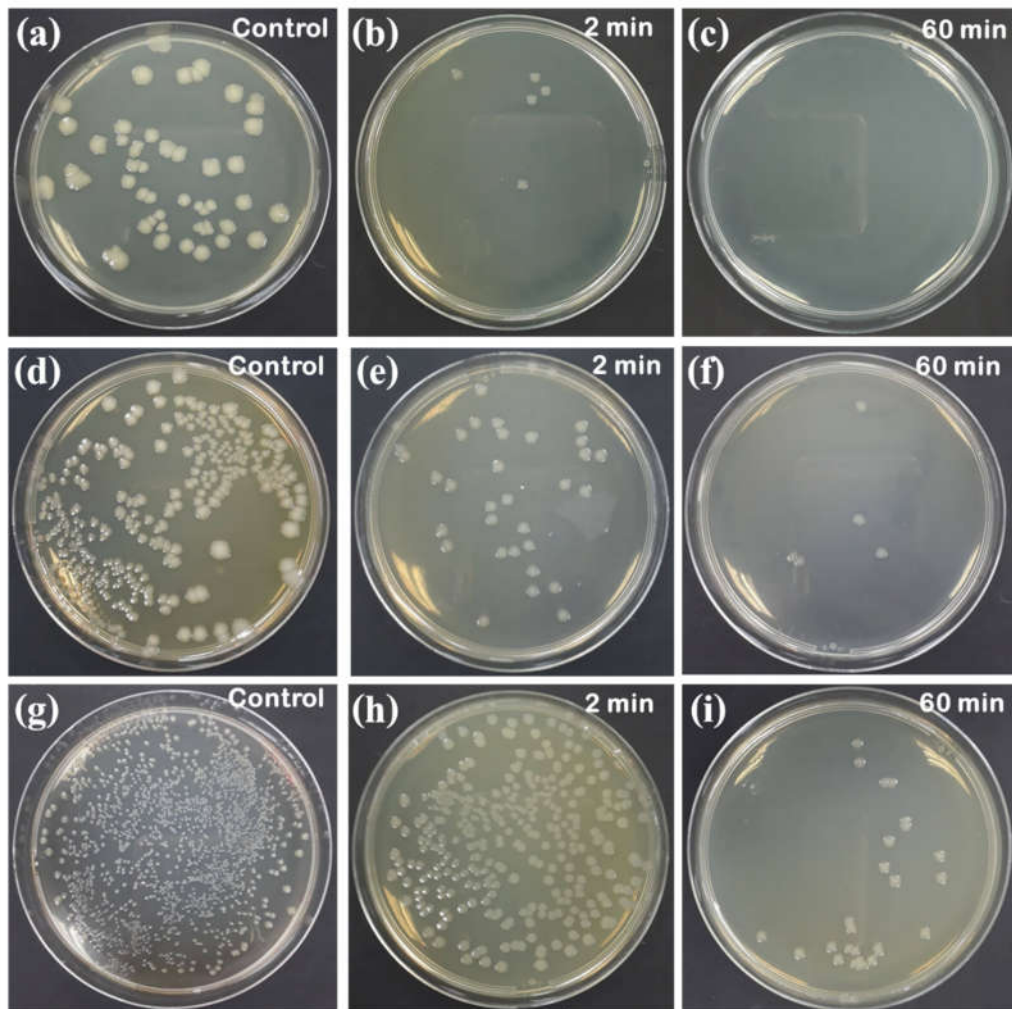
4.4 ผลการศึกษาการกำจัดแบคทีเรียในน้ำ

จากการศึกษาการดูดซับเชื้อเอสเชอริเชียโคไล (*Escherichia coli*) หรืออีโคไล (*E. coli*) ในน้ำโดยใช้ท่อนาโนคาร์บอนเจือในโตรเจนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์กระจายตัวอยู่บนพื้นผิว (Fe_3O_4 /N-MWCNT) เป็นตัวดูดซับโดยการนำเชื้ออีโคไลที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 3.02 ± 0.07 , 4.02 ± 0.07 และ 5.02 ± 0.07 log CFU/mL ปริมาตร 10 μL ผสมกับสารละลาย Fe_3O_4 /N-MWCNT ที่ความเข้มข้น 4 mg/mL ปริมาตร 500 μL ทำการบ่มสารละลายผสมโดยใช้เครื่องผสมสารละลาย (Vortex mixer) ที่อัตราเร็ว 900 rpm เป็นเวลา 2 นาที และ 60 นาที จากนั้นทำการดูดสารละลายผสมไปหยดลงบนจานอาหารที่มีอาหารเลี้ยงเชื้อ เพื่อบันทึกจำนวนโคโลนีของเชื้ออีโคไลที่รอดชีวิต ด้วย

วิธีการ Dilution plate count ซึ่งเป็นเทคนิคที่ทำให้เชื้อในตัวอย่างเจือจางลงด้วยน้ำกลั่นหรือน้ำเกลือ 0.85% ที่ฆ่าเชื้อแล้ว โดยปกติจะทำให้เชื้อเจือจางลงครั้งละ 10 เท่า เพื่อให้มีการเจริญของเชื้อในอาหารเลี้ยงเชื้อระหว่าง 25 – 250 โคโลนี (Colony forming unit, CFU) จากการทดลองพบว่า หลังจากเชื้ออีโคไลสัมผัสกับ $Fe_3O_4/N-MWCNT$ เป็นเวลา 2 และ 60 นาที ลักษณะของเชื้ออีโคไลที่มีการเจริญของเชื้อในอาหารเลี้ยงเชื้อมีโคโลนีของเชื้อสีขาว ขอบเรียบ มันวาวโดยจำนวนของเชื้ออีโคไลที่รอดชีวิตจะลดลงขึ้นอยู่กับเวลาที่เชื้อสัมผัสกับ $Fe_3O_4/N-MWCNT$ ดังภาพที่ 8 โดยจำนวนและเปอร์เซ็นต์อัตราการลดลงของโคโลนีของเชื้ออีโคไลที่รอดชีวิตสามารถสรุปได้ดังตารางที่ 4.2 จากตารางสามารถคำนวณเปอร์เซ็นต์อัตราการลดลงของเชื้อที่รอดชีวิต (Reduction rate %) ได้จากสมการที่ 3 และจากตารางที่ 4.2 ยังพบว่าเปอร์เซ็นต์อัตราการลดลงของเชื้ออีโคไลที่รอดชีวิตเพิ่มขึ้นเมื่อสัมผัสกับ $Fe_3O_4/N-MWCNT$ ที่เวลามากขึ้นและจำนวนเชื้อเริ่มต้นน้อยลง เนื่องมาจากพื้นผิวที่ขรุขระของ $Fe_3O_4/N-MWCNT$ อาจทำให้เกิดการเจาะหรือแทงเยื่อหุ้มเซลล์ของเชื้ออีโคไล ส่งผลทำให้เซลล์ของเชื้อถูกทำลายและตายในที่สุด นอกจากนี้ยังมีความเป็นไปได้อีกว่า อนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์อาจส่งผลทำให้เกิดภาวะเครียดเนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidative stress) ก็คือ การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของลิพิดที่เป็นองค์ประกอบในเยื่อหุ้มเซลล์ของเชื้ออีโคไลได้เป็นสารเปอร์ออกไซด์ ทำให้เยื่อหุ้มเซลล์เสียหาย และไม่สามารถทำหน้าที่ได้เหมือนปกติและตายในที่สุด เหล่านี้ อาจเป็นเหตุผลที่ทำให้จำนวนโคโลนีลดลงหลังจากเชื้ออีโคไลสัมผัสกับ $Fe_3O_4/N-MWCNT$ (Sharma, McDonald, Kim, & Garg, 2015 ;Gollavelli, Chang, & Ling, 2013)

$$\text{Reduction rate \%} = \frac{N_{\text{Control}} - N_{\text{Sample}}}{N_{\text{Control}}} \times 100 \quad (3)$$

เมื่อ N_{Control} และ N_{Sample} คือ จำนวนโคโลนีของเชื้อเริ่มต้นและรอดชีวิตหลังสัมผัสกับ $Fe_3O_4/N-MWCNT$ ที่เวลาต่าง ๆ



ภาพที่ 4.7 โคลนิจของเชื้ออีโคไลเริ่มต้นที่ความเข้มข้นต่าง ๆ และจำนวนเชื้อที่รอดชีวิตหลังจากสัมผัสกับ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-MWCNT}$ เป็นเวลา 2 และ 60 นาที โดย (a-c) $3.02 \pm 0.07 \log \text{CFU/mL}$, (d-f) $4.02 \pm 0.07 \log \text{CFU/mL}$ และ (g-i) $5.02 \pm 0.07 \log \text{CFU/mL}$

ตารางที่ 4.2 แสดงเชื้ออีโคไลเริ่มต้นที่ความเข้มข้นต่าง ๆ และจำนวนเชื้อที่รอดชีวิตหลังจากสัมผัสกับ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-MWCNT}$ เป็นเวลา 2 และ 60 นาที

จำนวนเชื้ออีโคไลเริ่มต้น (log CFU/mL)	จำนวนเชื้ออีโคไลที่รอดชีวิต (log CFU/mL)		เปอร์เซ็นต์อัตราการลดลงของเชื้ออีโคไล(%)	
	ระยะเวลาสัมผัส 2 นาที	ระยะเวลาสัมผัส 60 นาที	ระยะเวลาสัมผัส 2 นาที	ระยะเวลาสัมผัส 60 นาที
3.02 ± 0.07	1.53 ± 0.27	ไม่มีเชื้อเจริญ	49.33	100
4.02 ± 0.07	2.39 ± 0.09	1.48 ± 0.19	40.54	63.18
5.02 ± 0.07	3.12 ± 0.04	2.13 ± 0.26	37.84	57.56

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการดูดซับโลหะหนัก (Cu^{2+} และ Cr^{2+}) และเชื้อแบคทีเรียประเภท อีโคไลในน้ำโดยใช้วัสดุที่มีท่อนาโนคาร์บอนและท่อนาโนคาร์บอนเจือใน โตรเจนเป็นองค์ประกอบของตัวดูดซับ โดยในครั้งแรก ทำการสังเคราะห์กระดาษกรองจากท่อนาโนคาร์บอน (MWCNT/paper) กระดาษกรองจากท่อนาโนคาร์บอนที่ผ่านการปรับพื้นผิวด้วยกรด (MWCNT-COOH/paper) กระดาษกรองจากท่อนาโนคาร์บอนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็กกระจายตัวอยู่บนพื้นผิว ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}/\text{paper}$) กระดาษกรองจากท่อนาโนคาร์บอนเจือใน โตรเจนที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรด (N-MWCNT-COOH/paper) และกระดาษกรองจากท่อนาโนคาร์บอนเจือใน โตรเจนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็กกระจายตัวอยู่บนพื้นผิว ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-MWCNT}/\text{paper}$) และนำกระดาษกรองแต่ละชนิดมาทำการศึกษาการดูดซับสารละลาย Cu^{2+} ซึ่งสามารถสรุปประสิทธิภาพการดูดซับไอออนของ Cu^{2+} ของกระดาษกรองแต่ละชนิดได้ดังนี้คือ

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-MWCNT}/\text{paper} > \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}/\text{paper} > \text{N-MWCNT-COOH}/\text{paper} > \text{MWCNT-COOH}/\text{paper} > \text{MWCNT}/\text{paper}$ และยังมีการศึกษาการดูดซับสารละลาย Cu^{2+} และ Cr^{2+} ที่ความเข้มข้น 1.5 mg/L โดยใช้กระดาษกรอง $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-MWCNT}/\text{paper}$ พบว่า กระดาษกรอง $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-MWCNT}/\text{paper}$ มีประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนของ Cu^{2+} มากกว่า Cr^{2+} เนื่องจากความหนาแน่นประจุของ Cu^{2+} มากกว่า Cr^{2+}

ในส่วนที่สอง ทำการศึกษาการดูดซับเชื้ออีโคไลในน้ำ โดยใช้ท่อนาโนคาร์บอนเจือใน โตรเจนที่มีอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์กระจายตัวอยู่บนพื้นผิว ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-MWCNT}$) เป็นตัวดูดซับโดยการนำเชื้ออีโคไลที่ความเข้มข้นเริ่มต้นแตกต่างกันดังนี้คือ 3.02 ± 0.07 , 4.02 ± 0.07 และ $5.02 \pm 0.07 \log \text{CFU/mL}$ ผสมกับตัวดูดซับ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-MWCNT}$ เป็นเวลา 2 และ 60 นาที หลังจากนั้นทำการนับจำนวนโคโลนีของเชื้ออีโคไลที่รอดชีวิต พบว่าจำนวนของเชื้ออีโคไลที่รอดชีวิตจะลดลงขึ้นอยู่กับเวลาที่สัมผัสกับ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-MWCNT}$ และยังพบว่า เปอร์เซ็นต์อัตราการลดลงของเชื้ออีโคไลที่รอดชีวิตเพิ่มขึ้นเมื่อสัมผัสกับ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-MWCNT}$ ที่เวลามากขึ้นและจำนวนเชื้อเริ่มต้นน้อยลง เนื่องจากจากพื้นผิวที่ขรุขระของ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-MWCNT}$ อาจทำให้เกิดการเจาะหรือแทงเยื่อหุ้มเซลล์ของเชื้ออีโคไล ส่งผลทำให้เซลล์ของเชื้อถูกทำลายและตายในที่สุด

5.2 ข้อเสนอแนะ

เนื่องจากการศึกษาการเจือปนโบรอนและไนโตรเจนภายในท่อานาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น จำเป็นต้องมีการแทรกตัวของอะตอมไนโตรเจนและโบรอนภายในโครงสร้างของท่อานาโนคาร์บอน ซึ่งจากการทดลองพบว่าการแทรกตัวหรือการยึดเกาะอะตอมของโบรอนและไนโตรเจนเกิดขึ้นได้น้อย จำเป็นต้องศึกษาเพื่อเพิ่มปริมาณการยึดเกาะของอะตอมที่เจือและควบคุมองค์ประกอบของอะตอมที่เจือให้เหมาะสม สำหรับการใส่สารตั้งต้นในรูปของแข็งทำให้ค่อนข้างยากต่อการเกิดท่อานาโนคาร์บอน อาจจำเป็นต้องพิจารณาสารตั้งต้นชนิดอื่นในการสังเคราะห์ เช่น ในรูปของเหลวหรือสารละลายทดแทน

เนื่องจากท่อานาโนคาร์บอนที่เจืออะตอมโบรอนและไนโตรเจนที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณค่อนข้างน้อย ทำให้การสังเคราะห์วัสดุผสมระหว่างอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์กับท่อานาโนคาร์บอนที่เจือ ยังได้ปริมาณน้อยลง ดังนั้นการศึกษาคู่ควบโลหะหนักในน้ำเสียสังเคราะห์ และการกำจัดแบคทีเรีย โดยใช้วัสดุผสมดังกล่าวจึงค่อนข้างจำกัดในการทดลอง หากผู้วิจัยสังเคราะห์ท่อานาโนคาร์บอนที่เจือ และ วัสดุผสมดังกล่าว ได้ปริมาณมาก อาจทำการศึกษาเชิงเปรียบเทียบของการดูดซับโลหะหนักได้หลายชนิด และ ศึกษาเชิงเปรียบเทียบ เมื่อใช้ตัวดูดซับที่แตกต่างกัน ได้แก่ท่อานาโนคาร์บอนที่เจือ อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ วัสดุผสมระหว่างท่อานาโนคาร์บอนที่เจือกับอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ ทำให้งานวิจัยมีความละเอียดขึ้นในอนาคต

ผลผลิต

ผลงานตีพิมพ์

- อังก์สุภา เนียมแสง, ชัยศักดิ์ อีสโรและ เอกพงษ์ สุวัฒน์มาลา.(2559). การสังเคราะห์และลักษณะของท่อนาโนคาร์บอน, ท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจน และท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจนจากสารตั้งต้นชนิดของแข็ง. ใน *การประชุมวิชาการวิชาการและเสนอผลงานวิจัยระดับชาติ " ครั้งที่ 2 "* (หน้า 52-61). กรุงเทพฯ ฯ: วิทยาลัยเทคโนโลยีสยาม.
- อังก์สุภา เนียมแสง, เอกพงษ์ สุวัฒน์มาลา และ ชัยศักดิ์ อีสโรและ.(2560). การเตรียมตัวตรวจวัดแก๊ส NO₂ โดยใช้ท่อนาโนคาร์บอนเจือไนโตรเจนและท่อนาโนคาร์บอนเจือโบรอนและไนโตรเจนสังเคราะห์จากสารตั้งต้นชนิดของแข็ง. *วารสารมหาวิทยาลัยนเรศวร วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี*, 26(1), XXX-XXX.
- Bandis, N., Tedsree, K., Issro, C., & Suwattanamala, A. (2017). Synthesis, characterization and adsorption properties of Fe₃O₄/MWCNT magnetic nanocomposites. *Materials Today: Proceedings*, 4(2), 6567-6575.

รายงานสรุปการเงิน

เลขที่โครงการระบบบริหารงานวิจัย(NRMS 13) 2558A10802394 สัญญาเลขที่ 29/2558

โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน)

ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2558 มหาวิทยาลัยบูรพา

ชื่อโครงการการเติมท่อนานาโนคาร์บอนด้วยโบรอนและไนโตรเจนสำหรับประยุกต์เป็นตัวตรวจจับ
แก๊สและบำบัดน้ำ

ชื่อหัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน ผศ.ดร. ชัยศักดิ์ อิศโร

รายงานในช่วงตั้งแต่วันที่ 1 เดือน ตุลาคม พ.ศ. 2557 ถึงวันที่ 20 เดือน ธันวาคม พ.ศ. 2560

ระยะเวลาดำเนินการ 3 ปี 2 เดือน ตั้งแต่วันที่ 1 เดือน ตุลาคม พ.ศ. 2557

รายรับ

จำนวนเงินที่ได้รับ

งวดที่ 1 (50%) 425,700 บาท เมื่อวันที่ 28 เดือน พฤศจิกายน พ.ศ. 2557

งวดที่ 2 (40%) 340,560 บาท เมื่อวันที่ 7 เดือน สิงหาคม พ.ศ. 2558

งวดที่ 3 (10%) 85,140 บาท

รวม

รายจ่าย

รายการ	งบประมาณที่ตั้งไว้	งบประมาณที่ใช้จริง	จำนวนเงินคงเหลือ/เกิน
1. ค่าตอบแทน	180,000 บาท	180,000 บาท	-
2. ค่าจ้าง	80,000 บาท	159,590.88 บาท	-79,590.88 บาท
3. ค่าวัสดุ	241,000 บาท	402,280.05 บาท	-161,280.05 บาท
4. ค่าใช้สอย	445,000 บาท	202,473 บาท	242,527 บาท
5. ค่าครุภัณฑ์	-	-	-
6. ค่าใช้จ่ายอื่น ๆ (ไปรตระบุเป็นข้อย่อย)	-	-	
รวม	94,6000 บาท	944,343.93 บาท	1,656.07 บาท

(.....)

ลงนามหัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน

บรรณานุกรม

- Akbarzadeh, A., Mikaeili, H., Zarghami, N., Mohammad, R., Barkhordari, A., & Davaran, S. (2012). Preparation and in vitro evaluation of doxorubicin-loaded Fe_3O_4 magnetic nanoparticles modified with biocompatible copolymers. *International Journal of Nanomedicine*, 7, 511-526.
- Bakather, O. Y., Fard, A. K., Ihsanullah, Khraisheh, M., Nasser, M. S., & Atieh, M. A. (2017). Enhanced adsorption of selenium ions from aqueous solution using iron oxide impregnated carbon nanotubes. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 1-12.
- Celik, E., Park, H., & Choi, H. (2011). Carbon nanotube blended polyethersulfonemembranes for fouling control in water treatment. *Water Research*, 45, 274-282.
- Choi, J. H., Jegal, J., & Kim, W. N. (2006). Fabrication and characterization of multi-walled carbon nanotubes/polymer blend membranes. *Journal of Membrane Science*, 284, 406-415.
- Chou, W. L., Yu, D. G., & Yang, M. C. (2005). The preparation and characterization of silver-loading cellulose acetate hollow fiber membrane for water treatment. *Polymers for Advanced Technologies*, 16, 600-607.
- Cun-ku, D., Xin, L., Yan, Z., Jing-yao, Q., & Yun-fang, Y. (2009). Fe_3O_4 nanoparticles decorated multi-walled carbon nanotubes and their sorption properties. *CHEM. RES. CHINESE UNIVERSITIES*, 25(6), 936-940.
- Gunawan, P., Guan, C., Song, X. H., Zhang, Q. Y., Leong, S. S. J., Tang, C. Y., Chen, Y., Chan Park, M. B., Chang, M. W., Wang, K. A., & Xu, R. (2011). Hollow fiber membrane decorated with Ag/MWNTs: Toward effective water disinfection and biofouling control. *ACS Nano*, 5, 10033-10040.
- Gollavelli, G., Chang, C. -C., & Ling, Y. -C. (2013). Facile synthesis of smart magnetic graphene for safe drinking water: Heavy metal removal and disinfection control. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 1, 462-472.
- Jeon, S., Yun, J., Lee, Y. -S., & Kim, H. -I. (2010). Removal of Cu(II) ions by Alginate/Carbon Nanotube/Maghemite Composite Magnetic Beads. *Carbon Letters*, 11(2), 117-121.

- Lai, C. H., & Chen, C. Y. (2001). Removal of metal ions and humic acid from water by iron-coated filter media. *Chemosphere*, *44*, 1177–1184.
- Li, Y., -H., Ding, J., Luan, Z., Di, Z., Zhu, Y., Xu, C., Wu, D., & Wei, B. (2003). Competitive adsorption of Pb, Cu and Cd ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, *41*, 2787–2792.
- Li, Y., Zhu, S., Liu, Q., Chen, Z., Gu, J., Zhu, C., Lu, T., Zhang, D., & Ma, J. (2013). N-doped porous carbon with magnetic particles formed in situ for enhanced Cr(VI) removal.
- Liu, Y., Chen, X., Li, J., & Burda, C. (2005). Photocatalytic degradation of azo dyes by nitrogen-doped TiO₂ nanocatalysts. *Chemosphere*, *61*, 11–18.
- Ijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, *354*, 56-58.
- Moradi, O., Zare, K., & Yari, M. (2011). Interaction of some heavy metal ions with single walled carbon nanotube. *Int.J.Nano.Dim* *1(3)*, 203-220.
- Onyango, M. S., Kojima, Y., Matsuda, H., & Ochieng, A. (2003). Adsorption kinetics of arsenic removal from groundwater by iron-modified zeolite. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, *36*, 1516–1522.
- Phao, N., Nxumalo, E. N., Mamba, B. B., & Mhlanga, S. D. (2013). A nitrogen-doped carbon nanotube enhanced polyethersulfone membrane system for water treatment. *Physics and Chemistry of the Earth*, *66*, 148–156.
- Raidongia, K., Jagadeesan, D., Upadhyay-Kahaly, M., Waghmare, U. V., Pati, S. K., Eswaramoorthy, M., & Rao, C. N. R. (2008). Synthesis, structure and properties of homogeneous BC₄N nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*, *18*, 83–90.
- Seo, Y., Hwang, J., Kim, J., Jeong, Y., Hwang, M. P., & Choi, J. (2014). Antibacterial activity and cytotoxicity of multi-walled carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles. *International Journal of Nanomedicine*, *9*, 4621–4629.
- Sharma, V. K., McDonald, T. J., Kim, H., & Garg, V. K. (2015). Magnetic graphene-carbon nanotube iron nanocomposites as adsorbents and antibacterial agents for water purification. *Advances in Colloid and Interface Science*, *225*, 229–240.

- Takafuji, M., Ide, S., Ihara, H., & Xu, Z. (2004). Preparation of poly(1-vinylimidazole)-grafted magnetic nanoparticles and their application for removal of metal ions. *Chemistry of Materials*, *16*, 1977–1983.
- Yap, Y.K. (2009). B-C-N Nanotubes and Related Nanostructures, New York : Springer Dordrecht Heidelberg London New York, 208.
- Yavuz, C. T., J. T. Mayo, J. T., Yu, W. W., Prakash, A., Falkner, J. C., Yean, S., Cong, L., Shipley, H. J., Kan, A., Tomson, M., Natelson, D., & Colvin, V. L. (2006). Low-field magnetic separation of monodisperse Fe_3O_4 nanocrystals. *Science*, *314*, 964–967.
- Yu, J. C., Yu, J., Ho, W., Jiang, Z., & Zhang, L. (2002). Effects of F-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO_2 powders. *Chemistry of Materials*, *14*, 3808–3816.

ภาคผนวก ก
ข้อมูลที่เกี่ยวข้อง

ตารางที่ ก-1 ข้อมูลที่ได้จากการศึกษาการดูดซับสารละลาย Cu^{2+} และ Cr^{2+} ที่ความเข้มข้น 1.5 mg/L เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

Adsorbent	Metal ions	Initial conc. of metal solution (mg/L)	The conc. at time t (mg/L)
MWNT/paper	Cu^{2+}	1.5	0.950
MWNT-COOH/paper	Cu^{2+}	1.5	0.885
Fe_3O_4 /MWNT/paper	Cu^{2+}	1.5	0.792
N-MWNT-COOH/paper	Cu^{2+}	1.5	0.876
Fe_3O_4 /N-MWNT/paper	Cu^{2+}	1.5	0.699
N-MWNT-COOH/paper	Cr^{2+}	1.5	0.904
Fe_3O_4 /N-MWNT/paper	Cr^{2+}	1.5	0.766

ตารางที่ ก-2 จำนวนโคโลนีของเชื้ออีโคไลที่รอดชีวิตในอาหารเลี้ยงเชื้อหลังสัมผัสกับ Fe_3O_4 /N-MWCNT เป็นเวลา 2 และ 60 นาทีโดยทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง

จำนวนเชื้อเริ่มต้น (log CFU/mL)	ระยะเวลาสัมผัส 2 นาที			ระยะเวลาสัมผัส 60 นาที		
	ซ้ำที่ 1	ซ้ำที่ 2	ซ้ำที่ 3	ซ้ำที่ 1	ซ้ำที่ 2	ซ้ำที่ 3
3.02 ± 0.07	7	2	3	0	0	0
4.02 ± 0.07	21	32	23	3	2	5
5.02 ± 0.07	130	153	125	16	23	7