



รายงานฉบับสมบูรณ์

โครงการวิจัยการดัดแปลงวัสดุดูดซับโลหะหนักจากสารผสมแกรไฟต์และซีเมนต์เหลือใช้
จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ

โดย ดร. ดวงกมล พิฬสุตร และคณะ

13 ตุลาคม 2559

(งานวิจัยนี้ยังไม่เสร็จสมบูรณ์โปรดอย่านำไปใช้ในการอ้างอิง)

สัญญาเลขที่ RDG580102

รายงานฉบับสมบูรณ์

โครงการวิจัยการดัดแปลงวัสดุดูดซับโลหะหนักจากสารผสมแกรไฟต์และซีเมนต์เหลือใช้
จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ

คณะผู้วิจัย

1. ดร. ดวงกมล พิสุทธิ์
2. ดร. ภูมิรินทร์ คำเดชศักดิ์
3. ดร. ศีลารุธ ดำรงศิริ

สังกัด

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ชุดโครงการ เทคโนโลยีอุตสาหกรรมเพื่อวิสาหกิจชุมชนขนาดกลางและขนาดย่อม

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.)

และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย วช.-สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

แบบสรุปผู้บริหาร

ชื่อเรื่อง การวิจัยการดัดแปลงวัสดุดูดซับโลหะหนักจากสารผสมแกรไฟต์และซีเมนต์เหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ

Composition of residual graphite and cement from jewelry industry to absorbent for heavy metals removal

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ ดร. ดวงกมล พิสุทธิ์ตร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

นักวิจัย ดร. ภูมิรินทร์ คำเดชศักดิ์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

นักวิจัย ดร. ศีลาวัธ ดำรงศิริ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1. บทนำ

ปัญหาโลหะหนักปนเปื้อนในน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมยังคงเป็นความท้าทายสำหรับการหาวิธีการที่เหมาะสมในการบำบัดซึ่งในปัจจุบัน กระบวนการบำบัดด้วยวิธีทางกายภาพร่วมกับสารเคมี (Physico-chemical) ตามด้วยการใช้วิธีการทางชีวภาพโดยใช้จุลินทรีย์ (Biological) (Wang, et al., 2005) นั้นมักทำให้ระบบเกิดปัญหาเมื่อลักษณะของน้ำเสียมีการเปลี่ยนแปลงแม้เพียงเล็กน้อย สามารถส่งผลให้ระบบบำบัดล้มซึ่งต้องใช้เวลาในการแก้ไข นอกจากนี้อุตสาหกรรมหลายประเภทไม่สามารถหากระบวนการบำบัดที่เหมาะสมได้ เช่น อุตสาหกรรมสิ่งทอ ซึ่งเป็นอุตสาหกรรมที่ก่อให้เกิดน้ำเสียปริมาณมาก และมีการปนเปื้อนสารเคมีและโลหะหนักสูงจากการใช้สีย้อม จึงไม่เหมาะสำหรับการใช้ระบบบำบัดทั่วไป เนื่องจากโลหะหนักอันเป็นมลพิษสำคัญนั้นไม่เพียงมีความเป็นพิษต่อมนุษย์ แต่ยังเป็นพิษต่อจุลินทรีย์ในระบบบำบัดชีวภาพอีกด้วย (Wang, et al., 2005) ดังนั้น การพัฒนาระบบบำบัดเพื่อใช้ลดปริมาณโลหะหนักในน้ำทิ้งลักษณะนี้ จึงได้รับการศึกษาอย่างต่อเนื่องในหลายประเทศเพื่อให้เกิดเทคโนโลยีใหม่สามารถนำไปใช้ได้จริง ซึ่งหนึ่งในกระบวนการที่มีความเป็นไปได้และมีการศึกษาว่าเป็นวิธีการที่มีประสิทธิภาพคือใช้วิธีการดูดซับ (Liquid-phase adsorption)

ปัจจุบันนี้การนำวัสดุที่มีราคาถูกมาดัดแปลงเป็นตัวดูดซับ (Absorbent) ที่ได้รับความสนใจได้แก่การใช้วัสดุเหลือใช้จากการเกษตรเนื่องจากมีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ และได้ถูกศึกษาเปรียบเทียบกับประสิทธิภาพกับวัสดุดูดซับหลายชนิด (Al-Qodah, et al., 2000; Annadurai, et al., 2002; Gupta, et al., 2000; Ho, et al., 1998; Janos, et al., 2003; Mohan, et al., 2002; Babel et al., 2003; Wang et al., 2005) นอกจากนี้ วัสดุดูดซับประเภทคาร์บอนอื่นๆ เช่น แกรไฟต์ ถูกการศึกษาพบว่า การแยกชั้น (Exfoliated graphite) คาร์บอนด้วยเทคนิคโซนิเคชัน (Sonication technique) สามารถเพิ่มความเป็นรูพรุนให้แก่แกรไฟต์ได้ ทำให้มีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น มีคุณสมบัติเหมาะสมต่อการนำมาใช้เป็นตัวดูดซับสารปนเปื้อนที่มีโมเลกุลใหญ่เช่น สีย้อม (Li, et al., 2006) เช่นเดียวกันนี้ ยิปซัมและซีเมนต์ถูกศึกษาความสามารถในการตรึง (Immobilization) โลหะหนัก เมื่อนำมาใช้เป็นส่วนผสม (Additives) ซึ่งสามารถยึดจับกับไอออนซึ่งมีวาเลนซ์เป็น 1 (Monovalent ion) หรือ ไอออนซึ่งมีวาเลนซ์เป็น 2 (Bi-valent ions) ได้ (Giergiczny, et al., 2008) โดยในการศึกษานี้ซีเมนต์ที่ได้กล่าวถึงนั้นคือพลาสติกที่ถูกล้างทิ้งจากกระบวนการหล่อเครื่องประดับ

มีคุณสมบัติเช่นเดียวกับพลาสติกทนความร้อนที่ถูกใช้ในกระบวนการหล่อโลหะซึ่งมี calcium sulfate ประเภท gypsum และ hemihydrate เป็นองค์ประกอบ

เพื่อนำจุดเด่นของวัสดุทั้งสองมาทำให้เกิดประโยชน์ งานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์ที่จะทำการศึกษาวัดคุณสมบัติทั้งสองชนิด และทำการเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับโลหะหนักเมื่อสัดส่วนของพลาสติกเปลี่ยนแปลง โดยใช้แกรไฟต์ที่เหลือใช้จากการทำเบ้าหลอมโลหะและพลาสติกจากการหล่อขึ้นรูปของเครื่องประดับมาใช้เป็นวัตถุดิบซึ่งทำให้เกิดการใช้วัสดุอย่างคุ้มค่า และมีต้นทุนต่ำเหมาะแก่การขยายผลต่อเพื่อใช้ในหน่วยบำบัดในระดับอุตสาหกรรม ซึ่งวัตถุดิบทั้งหมดที่ใช้ (แกรไฟต์และพลาสติก) ได้รับการสนับสนุนจากบริษัท โอเลียม จำกัด

2. วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อหาวิธีการดัดแปลงแกรไฟต์และพลาสติก เพื่อใช้เป็นวัสดุผสมในการดูดซับโลหะหนักจากน้ำเสียสังเคราะห์
2. เพื่อหาสัดส่วนที่เหมาะสมระหว่างแกรไฟต์และพลาสติกที่มีประสิทธิภาพการดูดซับโลหะหนักสูงสุด
3. เพื่อศึกษาคุณลักษณะของตัวดูดซับผสมทั้งก่อนและหลังการดูดซับโลหะหนัก
4. เพื่อความเป็นไปได้ในการใช้ตัวดูดซับผสมในการดูดซับโลหะหนักชนิดอื่น

3. วิธีดำเนินงานวิจัย

1. หาวิธีการดัดแปลงวัสดุดูดซับจากวัตถุดิบตั้งต้นได้แก่แกรไฟต์เหลือใช้จากเครื่องประดับ เพื่อให้ได้วัสดุดูดซับแกรไฟต์ออกไซด์
2. ทดสอบอิทธิพลของปริมาณวัสดุดูดซับที่มีต่อประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ของแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติก
3. ทดสอบวัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกในอัตราส่วน แกรไฟต์ออกไซด์:พลาสติก 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 และ 1:3
4. เปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ในน้ำเสียสังเคราะห์ที่ เพื่อทำการเลือกวัสดุผสมที่ให้ประสิทธิภาพสูงสุดในการกำจัดโครเมียมเฮกซะวาเลนต์
5. วิเคราะห์คุณลักษณะของวัสดุดูดซับทั้งก่อนและหลังการดูดซับเทคนิค X-ray diffractometry (XRD) การหาพื้นที่ผิวของตัวดูดซับโดยวิธี Brunauer-Emmett-Teller (BET) การศึกษาลักษณะพื้นผิวของตัวดูดซับด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM) และการศึกษาลักษณะสัณฐานด้วยเทคนิค Transmission Electron Microscopy (TEM)
6. ให้แนวทางการเลือกวัสดุผสมที่ให้ประสิทธิภาพการดูดซับโลหะสูงสุดมาศึกษาการดูดซับโลหะจากน้ำเสียอุตสาหกรรม และคาดการณ์ความเป็นไปได้ในการนำไปใช้ในกระบวนการบำบัดที่มีขนาดใหญ่ขึ้น

4. ผลการวิจัย

เดือนที่	กิจกรรม	ผลที่ได้รับ
1-4	1. ทบทวนวรรณกรรมคุณลักษณะของแกรไฟต์และพลาสติก 2. ทบทวนวรรณกรรมการเตรียมวัสดุผสมระหว่างแกรไฟต์และพลาสติก และ อุนหภูมิ 3. ศึกษาขั้นตอนการได้มาของวัสดุจากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ 4. วิเคราะห์คุณลักษณะของวัสดุผสมด้วยเทคนิคต่างๆ 5. จัดทำรายงานความก้าวหน้า ครั้งที่ 1	1. คุณลักษณะของ แกรไฟต์ และ พลาสติก 2. วิธีเตรียมวัสดุผสมระหว่างแกรไฟต์และพลาสติก และอุณหภูมิ 3. คุณสมบัติของวัสดุเหลือใช้/ของเสียจากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ 4. คุณลักษณะของวัสดุผสม 5. รายงานความก้าวหน้า ครั้งที่ 1
5-8	6. ดัดแปลงวัสดุผสมแกรไฟต์และพลาสติกในอัตราส่วนต่างๆ 7. ทดสอบการดูดซับโลหะหนักจากน้ำเสียสังเคราะห์เพื่อดูความเหมาะสม 8. จัดทำรายงานความก้าวหน้า ครั้งที่ 2	6. อัตราส่วนแกรไฟต์และพลาสติก 7. ผลการดูดซับโลหะหนักจากน้ำเสียสังเคราะห์ 8. รายงานความก้าวหน้า ครั้งที่ 2
9-12	9. เปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียสังเคราะห์ 10. วิเคราะห์คุณลักษณะของวัสดุผสมที่มีสัดส่วนต่างกันทั้งก่อนและหลังการดูดซับ	9. ผลเปรียบเทียบการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียสังเคราะห์ 10. คุณลักษณะของวัสดุผสมที่มีสัดส่วนต่างกันทั้งก่อนและหลังการดูดซับ
	11. เลือกวัสดุผสมที่ให้ประสิทธิภาพการดูดซับโลหะสูงสุดมาศึกษา 12. จัดทำบทความวิชาการเพื่อเผยแพร่ในวารสารวิชาการนานาชาติ 13. จัดทำรายงานฉบับสมบูรณ์	11. วัสดุผสมที่ให้ประสิทธิภาพการดูดซับโลหะสูงสุด 12. ร่างบทความวิชาการเพื่อเผยแพร่ในวารสารวิชาการนานาชาติ 13. รายงานฉบับสมบูรณ์

5. รายละเอียดผลการวิจัย

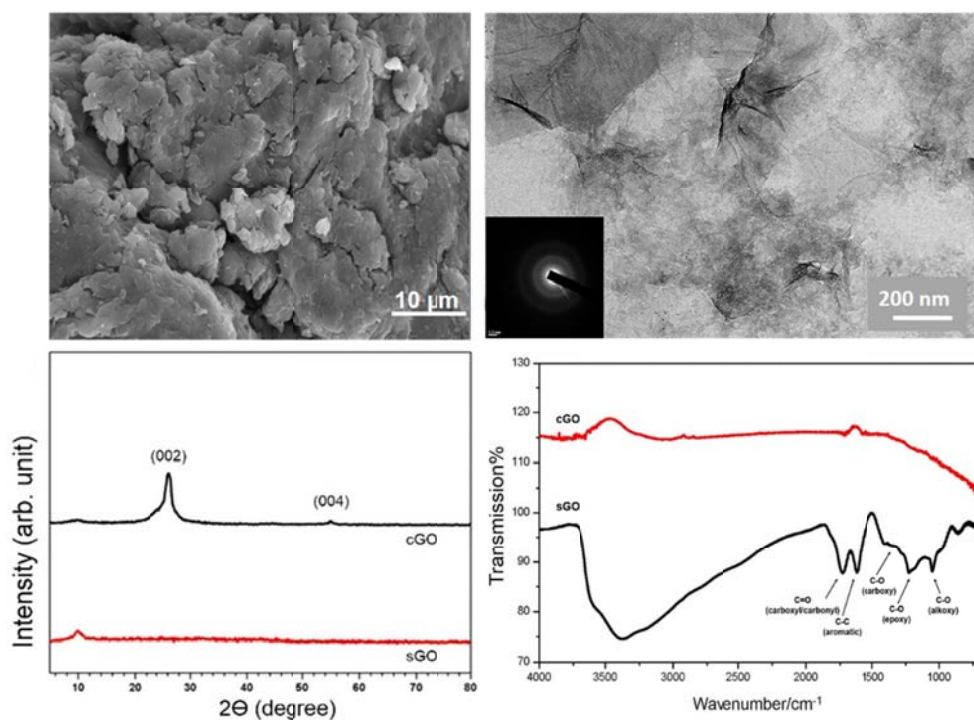
5.1 การสังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์

ปริมาณแกรไฟต์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีการของ Tours มีปริมาณแกรไฟต์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้เฉลี่ยอยู่ในช่วง 2.80-5.84 กรัม เมื่อทดสอบปริมาณการผลิต GO เปรียบต่อครั้งด้วยสถิติ t-test แบบ 1 กลุ่มตัวอย่าง ที่ระดับนัยสำคัญ 0.05 พบว่า ตัวอย่าง GO ที่ผลิตได้ต่อครั้งมีปริมาณ 4.5 กรัม ถือได้ว่าประสิทธิภาพในการผลิตมากกว่า 100 % เมื่อเทียบกับน้ำหนักของผงแกรไฟต์ตั้งต้น ซึ่งสอดคล้องกับรายงาน

การศึกษาของ Marcano *et al.* (2010) ซึ่งเป็นปริมาณมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการสังเคราะห์ GO ด้วยวิธีการของ Hummers และ Hummers modified method

5.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะแกรไฟต์ออกไซด์

คุณลักษณะทางพื้นผิวของวัสดุเมื่อวิเคราะห์ด้วย SEM แกรไฟต์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์แกรไฟต์ที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ มีอนุภาคที่ยึดติดกันแน่น เมื่อวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่านสามารถพบชั้นแกรไฟต์ออกไซด์ที่มีรอย aggregation อยู่บนแผ่นและมีความหนาของชั้นแกรไฟต์ออกไซด์แบบ multi-layer โดยยืนยันได้จาก diffraction pattern ในภาพเล็กที่แสดง ring pattern ของแกรไฟต์ออกไซด์อันเนื่องมาจากการซ้อนกันของชั้นแกรไฟต์หลายชั้น



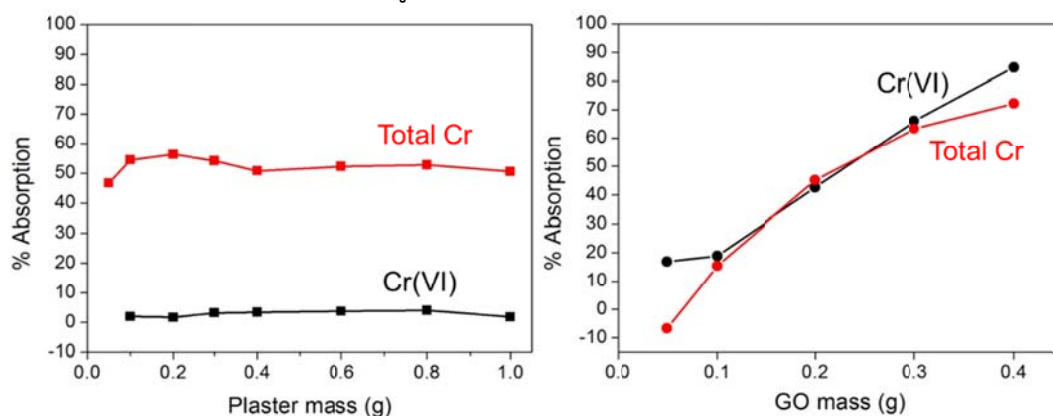
รูปที่ 1 ภาพแสดง 1) ภาพถ่ายพื้นผิวจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของแกรไฟต์ออกไซด์ 2) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านชั้นแกรไฟต์ออกไซด์ 3) การวิเคราะห์องค์ประกอบวัสดุด้วยเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของแกรไฟต์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์แกรไฟต์ที่มีจำหน่ายเพื่อการค้าเปรียบเทียบกับแกรไฟต์ออกไซด์ที่ได้จากวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ และ 4) สเปกตรัมของ Fourier-transform infrared ของแกรไฟต์ออกไซด์เปรียบเทียบระหว่างแกรไฟต์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากแกรไฟต์ที่มีจำหน่ายทั่วไป และแกรไฟต์ที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ

การวิเคราะห์องค์ประกอบของสารด้วย XRD พบ peak ที่ $2\theta=10^\circ$ จากแกรไฟต์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์แกรไฟต์เหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ ในขณะที่แกรไฟต์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์

แกรไฟต์ที่มีจำหน่ายทั่วไปพบ peak หลักที่ชัดเจนได้แก่ peak ที่ $2\theta=27.8^\circ$ ทั้งนี้ การพบ peak ที่ $2\theta=10^\circ$ ได้ชัดเจนนั้น อาจเป็นเพราะไม่ได้รับอิทธิพลจาก peak ที่ $2\theta=27.8^\circ$ โดย peak ที่ตำแหน่ง $2\theta=10^\circ$ บ่งบอกถึงการเพิ่มระยะห่างของชั้นแกรไฟต์ที่เพิ่มขึ้น

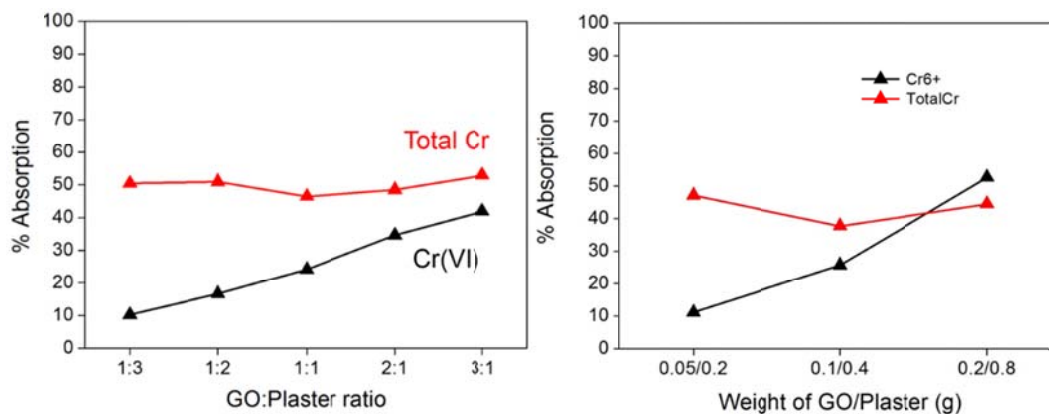
5.3 การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับของวัสดุดูดซับแต่ละชนิด

จากการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับของวัสดุ พลาสติกมีความสามารถในการลดปริมาณโครเมียมไตรวาเลนต์ได้ดีเมื่อใช้ปริมาณพลาสติก 0.2 กรัม แต่ไม่สามารถดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ได้เลย ส่วนแกรไฟต์ออกไซด์มีประสิทธิภาพในการดูดซับ Cr(VI) โดยประสิทธิภาพการดูดซับจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณตัวดูดซับ โดยประสิทธิภาพการดูดซับ Cr(VI) สูงที่สุดคือ 84.80% เมื่อใช้แกรไฟต์ออกไซด์ปริมาณ 0.4 กรัม ทั้งนี้แกรไฟต์ออกไซด์ก็มีประสิทธิภาพในการดูดซับ Cr(III) ได้เช่นกัน แต่มีประสิทธิภาพน้อยกว่าพลาสติก



รูปที่ 2 กราฟแสดงประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์และโครเมียมทั้งหมด (ซ้าย) และโครเมียมเฮกซะวาเลนต์และโครเมียมไตรวาเลนต์ (ขวา) ของพลาสติก

เมื่อทำการผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติก (GO:P) เข้าด้วยกันที่สัดส่วนต่างๆ ได้แก่ 1:3 1:2 1:1 2:1 3:1 และ สัดส่วนตามน้ำหนัก ได้แก่ 0.05/0.2 0.1/0.4 และ 0.2/0.8 กรัม พบว่า สัดส่วน 3:1 มีประสิทธิภาพการดูดซับ Cr(VI) ได้เท่ากับ 41.94% ในขณะที่ GO:P ที่ผสมกันด้วยน้ำหนัก 0.2/0.8 กรัม ให้ประสิทธิภาพการดูดซับเท่ากับ 52.62%



รูปที่ 3 กราฟแสดง 1) ประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมของแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกปริมาณต่ำ (0.2 กรัม) ในอัตราส่วนที่ต่างกัน และ 2) ประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมของแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกในปริมาณมากเกินพอเมื่อผสมวัสดุทั้งสองชนิดด้วยน้ำหนักที่แตกต่างกัน

เมื่อใช้วัสดุผสม GO:P น้ำหนัก 0.2/0.8 กรัม ทดสอบความสามารถในการดูดซับแคดเมียม วัสดุดูดซับดังกล่าวมีประสิทธิภาพในการดูดซับ Cd ได้ 8.39% และมีความสามารถในการดูดซับ Cd 0.46 mg/g ทั้งนี้ การศึกษาเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการใช้วัสดุดูดซับดังกล่าวในการกำจัดโลหะหนักชนิดอื่นๆ จำเป็นต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมต่อไป

ตารางที่ 1 รายละเอียดต้นทุนที่เป็นวัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์

วัสดุ	สารเคมี	ปริมาณที่ใช้	คิดเป็นเงิน (บาท)
แกรไฟต์ออกไซด์	Graphite	3 กรัม	0.00
	Sulfuric acid	360 มิลลิลิตร	5.40
	Phosphoric acid	40 มิลลิลิตร	0.60
	Potassium permanganate	18 กรัม	2.60
	Hydrogen Peroxide	3 มิลลิลิตร	3.90
	ค่าน้ำกลั่น	600 มิลลิลิตร	1.80
	ค่าไฟฟ้า	80 หน่วย	300.00
	ราคาต้นทุนต่อการสังเคราะห์ 4.5 กรัม		314.32
	ต้นทุนต่อการสังเคราะห์ 1 กรัม		69.85

จากการศึกษาในครั้งนี้ ได้ทำการประเมินต้นทุนที่ใช้ในการผลิตวัสดุดูดซับแกรไฟต์ออกไซด์ด้วยวิธีการของ Tours ซึ่งวัสดุดังกล่าวเป็นวัสดุที่คาดว่าจะสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในเทคโนโลยีได้หลากหลาย ซึ่งต้นทุนการผลิตที่สามารถทำได้ในห้องปฏิบัติการทั่วไปมีต้นทุนการผลิตเท่ากับ 69.58 บาทต่อกรัม ซึ่งเมื่อกำหนดเป็นต้นทุนของวัสดุดูดซับผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติก 0.2/0.8 กรัม พบว่ามีต้นทุนการผลิตประมาณ 3.5 บาทต่อกรัม

ทั้งนี้ การใช้วัตถุดิบจากวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับเช่นแกรไฟต์ สามารถลดต้นทุนการผลิตวัสดุดูดซับได้ถึง 23,000 บาทต่อกิโลกรัมการผลิตแกรไฟต์ออกไซด์ ซึ่งนับว่าเป็นการลดต้นทุนได้สูงมาก นอกจากนี้การใช้พลาสติกเป็นวัสดุผสมยังมีส่วนช่วยในการแยกตัวดูดซับออกจากน้ำเสียสังเคราะห์ได้เป็นอย่างดีโดยพลาสติกที่นำมาใช้นั้นไม่มีต้นทุนในการปรับปรุงคุณภาพของวัสดุแต่อย่างใด ซึ่งการศึกษาความเป็นไปได้ในการนำวัสดุดูดซับดังกล่าวมาใช้ในเชิงพาณิชย์นั้น จำเป็นต้องทำการศึกษาเพิ่มเติมทั้งการเพิ่มปริมาณการผลิตวัสดุดูดซับ การทดลองใช้วัสดุดูดซับเพื่อกำจัดโครเมียมเฮกซะวาเลนต์จากน้ำเสียจากอุตสาหกรรม และการออกแบบระบบจำลองเพื่อรองรับการบำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรม เป็นต้น

บทคัดย่อ

ชื่อเรื่อง (ภาษาไทย) การวิจัยการดัดแปลงวัสดุดูดซับโลหะหนักจากสารผสมแกรไฟต์และซีเมนต์เหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ

(ภาษาอังกฤษ) Composition of residual graphite and cement from jewelry industry to absorbent for heavy metals removal

โดย (ชื่อนักวิจัย)ดวงกมล พิสุทธิ์.....

(หน่วยงานที่สังกัด) ...สถาบันวิจัยสภาวะแวดล้อม จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.....

งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์ในการศึกษาการดัดแปลงวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ ได้แก่ แกรไฟต์และพลาสติก ที่ได้จากกระบวนการทำบ้าหลอม และกระบวนการหล่อ ตามลำดับ โดยใช้วิธีการทางเคมี ที่เรียกว่า Tours method ในการดัดแปรแกรไฟต์ให้เป็นแกรไฟต์ออกไซด์ ทำให้ได้วัสดุที่มีคุณสมบัติเหมาะสมแก่การเป็นตัวดูดซับโลหะหนัก ได้แก่ ปริมาณพื้นผิวที่เพิ่มมากขึ้น การมีหมู่ออกซิเจนฟังก์ชันที่ทำให้มีความสามารถละลายน้ำได้ เมื่อทำการศึกษาความสามารถในการดูดซับโลหะหนักของวัสดุ พบว่า หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวแกรไฟต์ออกไซด์มีความสามารถในการยึดจับไอออนของโครเมียมเฮกซะวาเลนที่ได้ดี ในสภาวะกรด ($\text{pH} = 2-4$) ในขณะที่พลาสติกมีความสามารถในการดูดซับโครเมียมไตรวาเลนที่ได้ดีในสภาวะกรดอ่อน ($\text{pH} = 4-5$) แต่ไม่สามารถดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนที่ได้ดี ทั้งนี้แม้ว่าสารผสมแกรไฟต์ออกไซด์และโครเมียมจะแสดงความสามารถในการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนที่ต่ำกว่าแกรไฟต์ออกไซด์ แต่พบว่าสารผสมดังกล่าวสามารถแยกตัวออกจากน้ำเสียได้ง่ายกว่าการใช้แกรไฟต์ออกไซด์เป็นตัวดูดซับเพียงอย่างเดียว ซึ่งนับเป็นคุณสมบัติเด่นอย่างหนึ่งที่พบในการวิจัยนี้

In this study, in this study, we modified Tours Method for graphite oxide (GO) production. To observe an alteration of the materials, the raw graphite powder and the produced GO were characterized its surface structure, elemental compounds and attached functional groups. Moreover, absorption behaviors of the materials were investigated. GO showed a good potential as Cr (IV) adsorbent, while Plaster revealed Cr (III) removal efficiency. In order to compose GO and Plaster as composite material, GO: Plaster at 0.2/0.8 g (w/w) ratio presented 52.92% Cr (VI) adsorption. Hence, we examined a potential of utilizing this composite material as adsorbent for Cd removal. The resulted implied a possibility of using the material for heavy metals adsorption, once, the optimization condition is applied.

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
บทที่ 1 บทนำ	1
หลักการและเหตุผล	1
วัตถุประสงค์	2
ขอบเขตงานวิจัย	2
ผลที่คาดว่าจะได้รับ	3
วิธีการดำเนินโครงการ	3
ระยะเวลา และแผนการดำเนินงานตลอดโครงการวิจัย	4
บทที่ 2 ทบทวนวรรณกรรม	5
แกรไฟต์และพลาสติกหล่อใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ	5
แกรไฟต์	7
การดัดแปลงแกรไฟต์ให้เป็นแกรไฟต์ออกไซด์	9
ประเภทของวิธีการการลอกชั้นแกรไฟต์	10
วิธีการการลอกชั้นแกรไฟต์	11
การลอกชั้นแกรไฟต์ด้วยกระบวนการทางเคมี	12
การลอกชั้นแกรไฟต์ด้วยคลื่นไมโครเวฟ	15
ปูนพลาสติก	21
วัสดุผสมสำหรับการดูดซับโลหะหนัก	22
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	26
ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่าง	26
การสังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์	27
การเตรียมวัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์-พลาสติก	27
การทดสอบคุณลักษณะของวัสดุ	27
การเตรียมน้ำเสียสังเคราะห์โพแทสเซียมไดโครเมต	28
การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับโครเมียม	28
บทที่ 4 ผลการศึกษาและวิจารณ์	30
ลักษณะของวัสดุ	30
การสังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์	39
การศึกษาอิทธิพลของปริมาณตัวดูดซับ	47
บทที่ 5 อภิปรายผล สรุปและข้อเสนอแนะ	67

สารบัญ (ต่อ)

เรื่อง

หน้า

เอกสารอ้างอิง

69

ภาคผนวก

75

สารบัญรูปภาพ

รูปที่		หน้า
1	รูปแสดงขั้นตอนการผลิตแบร์ไฟต์ด้วยวิธีการกลึง และเศษแกรไฟต์เหลือใช้จากกระบวนการกลึง (เส้นประ)	5
2	รูปแสดงขั้นตอนการผลิตชิ้นงานเครื่องประดับด้วยการหล่อ และ พลาสติกเหลือใช้จากกระบวนการหล่อ (เส้นประ)	6
3	รูปแสดงการเปรียบเทียบโครงสร้างโมเลกุลระหว่าง (ก) เพชร และ (ข) แกรไฟต์	7
4	ผลึกแกรไฟต์ที่มีหน่วยเซลล์พื้นฐานแบบหกเหลี่ยม (Hexagonal) โดยมีระยะห่าง $a = 2.46 \text{ \AA}$ และ $c = 6.71 \text{ \AA}$ และระยะห่างระหว่างพันธะในระนาบเดียวกันมีความยาว $1.42 \text{ \AA}$	8
5	โครงสร้างของแกรไฟต์ออกไซด์ และช่วงของระยะห่างของโครงสร้างโมเลกุลแนวระนาบ และระยะห่างระหว่างพันธะ C — C	9
6	กราฟแสดงการขยายตัวแบบย้อนกลับของแกรไฟต์จากวัตถุดิบแกรไฟต์ต่างชนิดกัน เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ทำให้เกิดการหลุดลอกของชั้นแกรไฟต์และการยุบตัวเป็นรอบ และเข้าสู่การหลุดลอกของชั้นแกรไฟต์ครั้งที่ 2 ซึ่ง ก) แกรไฟต์ผลึกเดี่ยว (Single-crystal graphite) และ ข) Highly oriented pyrolytic graphite (HOPG)	11
7	แผนภาพแสดงขั้นตอนการผลิตแกรไฟต์ออกไซด์ ด้วยวิธีการของ Hummers	13
8	แผนภาพแสดงขั้นตอนการผลิตแกรไฟต์ออกไซด์ ด้วยวิธีการของ Staudenmaier	14
9	แผนภาพแสดงขั้นตอนการผลิตแกรไฟต์ออกไซด์ ด้วยวิธีการของ Tours	15
10	แผนภาพแสดงขั้นตอนการผลิตแกรไฟต์ออกไซด์ ด้วยการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ	16
11	ลักษณะทางกายภาพของแกรไฟต์ ก) แกรไฟต์ที่มีจำหน่ายทั่วไป และ ข) แกรไฟต์เหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ	30
12	ลักษณะทางกายภาพของพลาสติก ก) พลาสติกที่มีจำหน่ายเพื่อการค้า และ ข) พลาสติกเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ	31
13	แกรไฟต์ที่กำลังขยาย 500 เท่า ก) แกรไฟต์ที่มีจำหน่ายเพื่อการค้า ข) แกรไฟต์ที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ	31
14	แกรไฟต์ประเภทต่าง ๆ ที่กำลังขยาย 500 เท่า ก) แกรไฟต์ที่มีจำหน่ายเพื่อการค้า ข) แกรไฟต์ที่มีจำหน่ายเพื่อการค้าหลังจากผ่านการบด ค) แกรไฟต์ที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ และ ง) แกรไฟต์ที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับหลังจากผ่านการบด	32
15	ผงพลาสติกที่กำลังขยาย 500 เท่าเมื่อ ก) พลาสติกที่มีจำหน่ายเพื่อการค้า และ ข) พลาสติกที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ	32

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
16	พลาสติกประเภทต่าง ๆ ที่กำลังขยาย 200 เท่า ก) พลาสติกที่มีจำหน่ายเพื่อการค้า ข) พลาสติกที่มีจำหน่ายเพื่อการค้าหลังจากผ่านการบด ค) พลาสติกที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ และ ง) พลาสติกที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับหลังจากผ่านการบด	33
17	XRD pattern ของแกรไฟต์ที่มีจำหน่ายเพื่อการค้า (commercial graphite)	35
18	XRD pattern ของแกรไฟต์ ที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ	35
19	XRD pattern ของพลาสติกที่มีจำหน่ายเพื่อการค้า (commercial plaster) โดย C=calcium sulfate (hemihydrate หรือ basanite และ anhydrite), Q=quartz, และ G=gypsum	36
20	XRD pattern ของพลาสติกที่มีจำหน่ายเพื่อการค้า (sampled plaster) ที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ โดย C=calcium sulfate (hemihydrate หรือ basanite และ anhydrite), Q=quartz, และ G=gypsum	37
21	XRD pattern ของแกรไฟต์ที่มีจำหน่ายเพื่อการค้า (standard graphite) แกรไฟต์ตัวอย่าง (sampled graphite) ที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ	38
22	XRD pattern ของพลาสติกที่มีจำหน่ายเพื่อการค้า (standard plaster) พลาสติกตัวอย่าง (sampled plaster) ที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ	39
23	ขั้นตอนการสังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์	40
24	ปริมาณแกรไฟต์ออกไซด์ที่ผลิตได้จากแกรไฟต์เหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ	41
25	ภาพถ่าย SEM ของ (ก) แกรไฟต์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์แกรไฟต์ที่มีจำหน่ายเพื่อการค้าเป็นวัตถุดิบ และ (ข) แกรไฟต์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์แกรไฟต์ที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับเป็นวัตถุดิบ	43
26	ภาพถ่าย TEM แสดงชั้นแกรไฟต์ออกไซด์และ diffraction pattern (ภาพมุมซ้าย) ที่ได้จากการสังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์ ก) แกรไฟต์ที่มีจำหน่ายทั่วไป และ ข) แกรไฟต์จากวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ	43
27	กราฟแสดง XRD pattern เปรียบเทียบระหว่างแกรไฟต์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์แกรไฟต์ที่มีจำหน่ายทั่วไป (cGO) และการสังเคราะห์แกรไฟต์จากวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ (sGO)	44
28	สเปกตรัมของ Fourier-transform infrared ของแกรไฟต์ออกไซด์เปรียบเทียบระหว่างแกรไฟต์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากแกรไฟต์ที่มีจำหน่ายทั่วไป และแกรไฟต์ที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ	45

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
29	กราฟแสดงประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์และโครเมียมทั้งหมด (ซ้าย) และโครเมียมเฮกซะวาเลนต์และโครเมียมไตรวาเลนต์ (ขวา) ของพลาสติก	48
30	กราฟแสดงความสามารถการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์และโครเมียมไตรวาเลนต์ของพลาสติกต่อมวลตัวดูดซับ เมื่อปริมาณตัวดูดซับต่างกัน	49
31	กราฟแสดงประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมของแกรไฟต์ออกไซด์ (ขวา) เปรียบประสิทธิภาพการดูดซับระหว่าง Cr(VI) และ Total Cr และ (ซ้าย) เปรียบประสิทธิภาพการดูดซับระหว่าง Cr(VI) และ Cr(III)	51
32	กราฟแสดงความสามารถการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ (Cr(VI)) และโครเมียมไตรวาเลนต์ (Cr(III)) ของแกรไฟต์ออกไซด์เมื่อใช้ปริมาณแกรไฟต์ออกไซด์ต่างกัน	52
33	แผนภาพแสดง speciation ของโครเมียมเฮกซะวาเลนต์	53
34	กราฟแสดงประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมของแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติก ปริมาณต่ำ (0.2 กรัม) ในอัตราส่วนที่ต่างกัน	54
35	กราฟแสดงประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมของแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติก ในปริมาณมากเกินพอเมื่อผสมวัสดุทั้งสองชนิดด้วยน้ำหนัที่แตกต่างกัน	55
36	กราฟแสดงความสามารถการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ (Cr(VI)) และโครเมียมไตรวาเลนต์ (Cr(III)) ของวัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์ และพลาสติกเมื่ออัตราส่วนแกรไฟต์ออกไซด์:พลาสติกต่างกัน (ซ้าย) และน้ำหนักรวมของวัสดุผสมต่างกัน	57
37	กราฟแสดงอิทธิพลของเวลาต่อประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์	58
38	กราฟแสดงการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ของวัสดุดูดซับแต่ละชนิด	59
39	ภาพถ่าย SEM เปรียบเทียบลักษณะพื้นผิวของแกรไฟต์ออกไซด์ ก่อนนำไปใช้ในการดูดซับ (ซ้าย) และ หลังนำไปใช้ในการดูดซับ (ขวา)	60
40	การวิเคราะห์เชิงคุณภาพแบบ area analysis ด้วย SEM โดย; (ซ้าย) ลักษณะพื้นผิวของแกรไฟต์ออกไซด์ที่กำลังขยาย 5000 เท่า (ขวา) การ mapping ข้อมูลเชิงคุณภาพของธาตุโครเมียม และ (ล่าง) สเปกตรัมแสดงการพบธาตุโครเมียม และ ข้อมูลเชิงปริมาณเปอร์เซ็นต์ธาตุโครเมียมที่พบ	61
41	ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (TEM) เปรียบเทียบลักษณะชั้นแกรไฟน์ออกไซด์ จากตัวอย่างแกรไฟต์ออกไซด์ (ซ้าย) ก่อนใช้เป็นวัสดุดูดซับโครเมียม และ (ขวา) หลังใช้เป็นวัสดุดูดซับโครเมียม	62
42	เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันสเปกตรัมของวัสดุดูดซับโดยแยกออกเป็น (ซ้าย) พลาสติก ทั้งก่อนและหลังจากใช้เป็นวัสดุดูดซับแล้ว และ (ขวา) แกรไฟต์ออกไซด์ทั้งก่อนและหลังจากใช้เป็นวัสดุดูดซับแล้ว	63

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
43	กราฟแสดงประสิทธิภาพการดูดซับแคดเมียมของวัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์และ พลาสติกอร์	64

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	องค์ประกอบทางเคมีของพลาสติกในแต่ละขั้นตอนของกระบวนการหล่อโลหะ	7
2	ตารางเปรียบเทียบข้อได้เปรียบ-ข้อจำกัดของวิธีการผลิตแกรไฟต์ออกไซด์ด้วยวิธีการทางเคมีและการใช้ไมโครเวฟ	17
3	ตารางสรุปการศึกษาวัดคุณสมบัติของคาร์บอนและพลาสติก/อีพ็อกซี สำหรับใช้เป็นวัสดุดูดซับโลหะหนัก	23
4	ปริมาณแกรไฟต์ออกไซด์ที่ผลิตได้ต่อครั้ง จากแกรไฟต์ (เหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ) ตั้งต้น 3 กรัม	41
5	แสดงผลการทดสอบปริมาณ GO ที่ผลิตได้เฉลี่ยต่อครั้ง	42
6	ตารางแสดงค่าที่ได้จากการวิเคราะห์คุณสมบัติของพื้นผิวของวัสดุด้วยเครื่อง BET	46
7	ตารางแสดงความเข้มข้นที่จุดสมดุล ประสิทธิภาพการดูดซับ และความสามารถในการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ (Cr(VI)) และโครเมียมไตรวาเลนต์ (Cr(III)) ของพลาสติกในปริมาณน้ำหนักร่างต่าง ๆ	47
8	ตารางแสดงประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของโครเมียมต่าง ๆ กัน	49
9	ตารางแสดงความเข้มข้นที่จุดสมดุล ประสิทธิภาพการดูดซับ และความสามารถในการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ (Cr(VI)) และโครเมียมไตรวาเลนต์ (Cr(III)) ของแกรไฟต์ออกไซด์ในปริมาณน้ำหนักร่างต่าง ๆ	50
10	ตารางแสดงความเข้มข้นที่จุดสมดุล ประสิทธิภาพการดูดซับ และความสามารถในการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ (Cr(VI)) และโครเมียมไตรวาเลนต์ (Cr(III)) ของวัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกในอัตราส่วนต่าง ๆ	54
11	ตารางแสดงประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ (Cr(VI)) ของแกรไฟต์ออกไซด์ พลาสติก และวัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์พลาสติก	56
12	รายละเอียดต้นทุนที่เป็นวัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์	65
13	ตารางแสดงต้นทุนการผลิตวัสดุดูดซับผสมแกรไฟต์ออกไซด์ และพลาสติกเปรียบเทียบกับประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์	66

บทที่ 1

บทนำ

1.1 หลักการและเหตุผล

น้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมยังคงเป็นความท้าทายสำหรับการหาวิธีการที่เหมาะสมในการจัดการ ซึ่งในปัจจุบันพบว่ากระบวนการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมที่ใช้การบำบัดโดยทั่วไปคือใช้วิธีทางกายภาพร่วมกับสารเคมี (Physico-chemical) ตามด้วยการใช้วิธีการทางชีวภาพโดยใช้จุลินทรีย์ (Biological) (Wang, et al., 2005) นั้นมักทำให้ระบบเกิดปัญหา เมื่อลักษณะของน้ำเสียมีการเปลี่ยนแปลงจากความผิดปกติของกระบวนการผลิตเพียงเล็กน้อย สามารถส่งผลให้ระบบบำบัดล้มซึ่งต้องใช้เวลาในการแก้ไข โดยเฉพาะอย่างยิ่งระบบบำบัดชีวภาพ นอกจากนี้อุตสาหกรรมหลายประเภทไม่สามารถหาระบบบำบัดที่เหมาะสมกับลักษณะของน้ำเสียที่ออกจากกระบวนการผลิต เช่น อุตสาหกรรมสิ่งทอ ซึ่งเป็นอุตสาหกรรมที่ก่อให้เกิดน้ำเสียปริมาณมาก และมีการปนเปื้อนสูงจากสารเคมี โลหะหนักที่เกิดจากการใช้สีย้อม การบำบัดน้ำเสียลักษณะนี้จึงไม่เหมาะสำหรับการใช้ระบบบำบัดแบบทั่วไป เนื่องจากโลหะหนักซึ่งถือเป็นมลพิษสำคัญนั้นมีความเป็นพิษไม่เพียงต่อมนุษย์ แต่ยังเป็นพิษต่อจุลินทรีย์ในระบบบำบัดชีวภาพอีกด้วย (Wang, et al., 2005) ดังนั้น การพัฒนาระบบบำบัดเพื่อใช้ลดปริมาณโลหะหนักที่ปนเปื้อนอยู่ในน้ำทั้งลักษณะนี้ จึงได้รับการศึกษาอย่างต่อเนื่องในหลายประเทศ เพื่อให้เกิดเทคโนโลยีใหม่สามารถนำไปใช้ได้จริง ซึ่งกระบวนการที่มีความเป็นไปได้และได้มีการศึกษาว่ามีประสิทธิภาพคือใช้วิธีการดูดซับ (Liquid-phase adsorption) ซึ่งไม่เพียงแต่สามารถกำจัดโลหะหนักได้เท่านั้น แต่ยังสามารถลดปริมาณสีที่ปนเปื้อนและสารอินทรีย์ในน้ำเสียได้อีกด้วย

ปัจจุบันนี้การศึกษาโดยนำวัสดุที่มีราคาถูกมาดัดแปลงเป็นตัวดูดซับ (Absorbent) ได้รับความสนใจโดยเฉพาะอย่างยิ่งสารดูดซับที่เกิดจากวัสดุเหลือใช้จากการเกษตรที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ ได้ถูกนำมาศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับหลายชนิด (Al-Qodah, et al., 2000; Annadurai, et al., 2002; Gupta, et al., 2000; Ho, et al., 1998; Janos, et al., 2003; Mohan, et al., 2002; Babel, et al., 2003; Wang et al., 2005) แกรไฟต์ จากการศึกษาของ Li, et al. (2006) พบว่า การดัดแปลงแกรไฟต์ด้วยวิธีการแยกชั้น (Exfoliated graphite) คาร์บอนด้วยเทคนิคโซนิเคชัน (Sonication technique) สามารถเพิ่มความเป็นรูพรุนให้แก่แกรไฟต์ จึงทำให้มีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นมีคุณสมบัติเหมาะสมต่อการนำมาใช้เป็นตัวดูดซับสารปนเปื้อนที่มีโมเลกุลใหญ่เช่น สีย้อม มีประสิทธิภาพในการกำจัด (Removal efficiency) สูงสุด 94.05% เมื่อมีค่าพีเอชต่ำ ในการศึกษาลักษณะเดียวกัน ยิปซัมและซีเมนต์ได้ถูกนำมาใช้ในการศึกษาความสามารถการตรึง (Immobilization) โลหะหนัก Pb, Cu, Cr, Zn, Cd และ Mn เมื่อใช้เป็นส่วนผสม (Additives) ซึ่งในกรณีของซีเมนต์นั้นมีส่วนประกอบของแคลเซียมซิลิเกตหรืออะลูมิเนต (Calcium silicate, Calcium aluminate) สามารถยึดจับกับไอออนซึ่งมีวาเลนซ์เป็น 1 (Monovalent ion) หรือ ไอออนซึ่งมีวาเลนซ์เป็น 2 (Bi-valent ions) ได้ จึงทำให้เกิดการตรึงระหว่างไอออนของโลหะหนักกับอนุภาคของซีเมนต์ได้ (Giergiczny, et al., 2008) ซึ่งในการศึกษานี้ซีเมนต์ที่ได้กล่าวถึงนั้นคือพลาสติกที่ถูกรังจากกระบวนการหล่อเครื่องประดับ จากการวิเคราะห์องค์ประกอบใน

เบืองตันพลาสติกที่เป็นวัสดุเหลือใช้มีคุณสมบัติทนความร้อนมี calcium sulfate ประเภท gypsum และ hemihydrate เป็นองค์ประกอบ

เพื่อเป็นการนำจุดเด่นของวัสดุทั้งสองชนิดนี้มาใช้ให้เกิดประโยชน์ งานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์ที่จะทำการผสมวัสดุทั้งสองเข้าด้วยกัน แล้วทำการศึกษาความสามารถในการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์เมื่อสัดส่วนของพลาสติกและแกรไฟต์ออกไซด์เปลี่ยนแปลง งานวิจัยนี้เลือกใช้แกรไฟต์ที่เหลือใช้จากการทำแบตเตอรี่โลหะและพลาสติกซึ่งเป็นยิปซัมประเภทหนึ่งที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากการหล่อขึ้นรูปของอุตสาหกรรมเครื่องประดับมาใช้เป็นวัตถุดิบซึ่งจะทำให้เกิดการใช้วัสดุอย่างคุ้มค่า และลดต้นทุนการผลิตเหมาะแก่การขยายผลเพื่อใช้ในหน่วยบำบัดในระดับอุตสาหกรรม ซึ่งวัตถุดิบทั้งหมดที่ใช้ (แกรไฟต์และพลาสติก) ได้รับการสนับสนุนจากบริษัท โอลด์มูน จำกัด

1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อหาวิธีการดัดแปลงแกรไฟต์และพลาสติก เพื่อใช้เป็นวัสดุผสมในการดูดซับโลหะหนักจากน้ำเสียสังเคราะห์
2. เพื่อหาสัดส่วนที่เหมาะสมระหว่างแกรไฟต์และพลาสติกที่มีประสิทธิภาพการดูดซับโลหะหนักสูงที่สุด
3. เพื่อศึกษาคุณลักษณะของตัวดูดซับผสมทั้งก่อนและหลังการดูดซับโลหะหนัก
4. เพื่อความเป็นไปได้ในการใช้ตัวดูดซับผสมในการดูดซับโลหะหนักชนิดอื่น

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1. ศึกษาขั้นตอนและวิธีการดัดแปลงแกรไฟต์เหลือใช้จากการทำแบตเตอรี่ด้วยวิธีการวิธีการออกซิเดชันเพื่อเพิ่มระยะห่างของชั้นคาร์บอน ให้เป็นแกรไฟต์ออกไซด์
2. ศึกษาคุณลักษณะของวัสดุเหลือใช้ แกรไฟต์ แกรไฟต์ออกไซด์ และพลาสติก เช่น ภาพถ่ายพื้นผิว ภาพถ่ายขนาดอนุภาค ขนาดพื้นที่ผิวของวัสดุ และความพรุน
3. ศึกษาความสามารถในการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ของ แกรไฟต์ แกรไฟต์ออกไซด์ และพลาสติก และวัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกในอัตราส่วนต่าง ๆ
4. ศึกษาการความเป็นไปได้ในการใช้วัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกในการดูดซับโลหะหนักแคดเมียมจากน้ำเสียสังเคราะห์
5. ศึกษาคุณลักษณะของวัสดุดูดซับหลังจากผ่านการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ เช่น ภาพถ่ายพื้นผิว ภาพถ่ายขนาดอนุภาค องค์ประกอบของวัสดุด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer: XRD)

1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

1. สร้างองค์ความรู้อันเป็นพื้นฐานของการสร้างเทคโนโลยีการปรับปรุงของเสียให้สามารถใช้ประโยชน์ในการบำบัดมลสารที่ปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อม
2. ลดมลพิษทางน้ำอันอาจเกิดจากของเสียจากภาคอุตสาหกรรม
3. ลดค่าใช้จ่ายในการกำจัดของเสียจากภาคอุตสาหกรรมและเพิ่มมูลค่าให้กับวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ
4. สร้างความตระหนักในการนำวัสดุที่เหลือใช้มาเตรียมเป็นวัสดุดูดซับมลสาร เป็นการประหยัดต้นทุนในการหาวัตถุดิบและลดปริมาณของเสียจากภาคอุตสาหกรรม
5. พัฒนาศักยภาพของนักวิจัยรุ่นใหม่ต่อการทำงานวิจัยด้านการพัฒนาวัสดุขั้นสูง สามารถถ่ายทอดเทคโนโลยีให้หน่วยงาน องค์กรหรือบริษัทเอกชนที่สนใจเพื่อนำไปขยายสเกลประยุกต์ใช้งาน และต่อยอดทางธุรกิจ

1.5 วิธีการดำเนินโครงการ

1. หาวิธีการดัดแปลงวัสดุดูดซับจากวัตถุดิบตั้งต้นได้แก่แกรไฟต์เหลือใช้จากเครื่องประดับเพื่อให้ได้วัสดุดูดซับแกรไฟต์ออกไซด์
2. ทดสอบอิทธิพลของปริมาณวัสดุดูดซับที่มีต่อประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ของแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติก
3. ทดสอบวัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกในอัตราส่วน แกรไฟต์ออกไซด์:พลาสติก 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 และ 1:3
4. เปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ในน้ำเสียสังเคราะห์ เพื่อทำการเลือกวัสดุผสมที่ให้ประสิทธิภาพสูงสุดในการกำจัดโครเมียมเฮกซะวาเลนต์
5. วิเคราะห์คุณลักษณะของวัสดุผสมที่ทั้งก่อนและหลังการดูดซับ เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับของวัสดุผสมดังกล่าวด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer: XRD) การหาพื้นที่ผิวของตัวดูดซับโดยวิธี Brunauer-Emmett-Teller (BET) การศึกษาลักษณะพื้นผิวของตัวดูดซับด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Scanning electron microscopy: SEM) และการศึกษาลักษณะสัณฐานด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy: TEM)
6. ให้แนวทางการเลือกวัสดุผสมที่ให้ประสิทธิภาพการดูดซับโลหะสูงสุดมาศึกษาการดูดซับโลหะจากน้ำเสียอุตสาหกรรม และคาดการณ์ความเป็นไปได้ในการนำไปใช้ในกระบวนการบำบัดที่มีขนาดใหญ่ขึ้น

1.6 ระยะเวลา และแผนการดำเนินงานตลอดโครงการวิจัย

เดือนที่	กิจกรรม	ผลที่ได้รับ
1-4	1. ทบทวนวรรณกรรมคุณลักษณะของแกรไฟต์และพลาสติก 2. ทบทวนวรรณกรรมการเตรียมวัสดุผสมระหว่างแกรไฟต์และพลาสติก 3. ศึกษาขั้นตอนการได้มาของวัสดุจากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ 4. วิเคราะห์คุณลักษณะของวัสดุผสมด้วยเทคนิคต่าง ๆ 5. จัดทำรายงานความก้าวหน้า ครั้งที่ 1	1. คุณลักษณะของแกรไฟต์และพลาสติก 2. วิธีเตรียมวัสดุผสมระหว่างแกรไฟต์และพลาสติก 3. คุณสมบัติของวัสดุเหลือใช้/ของเสียจากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ 4. คุณลักษณะของวัสดุผสม 5. รายงานความก้าวหน้า ครั้งที่ 1
5-8	6. ดัดแปลงวัสดุผสมแกรไฟต์และพลาสติกในอัตราส่วนต่าง ๆ 7. ทดสอบการดูดซับโลหะหนักจากน้ำเสียสังเคราะห์เพื่อดูความเหมาะสม 8. จัดทำรายงานความก้าวหน้า ครั้งที่ 2	6. อัตราส่วนแกรไฟต์และพลาสติก 7. ผลการดูดซับโลหะหนักจากน้ำเสียสังเคราะห์ 8. รายงานความก้าวหน้า ครั้งที่ 2
9-12	9. เปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียสังเคราะห์ 10. วิเคราะห์คุณลักษณะของวัสดุผสมที่มีสัดส่วนต่างกันทั้งก่อนและหลังการดูดซับ 11. เลือกวัสดุผสมที่ให้ประสิทธิภาพการดูดซับโลหะสูงสุดมาศึกษา 12. จัดทำบทความวิชาการเพื่อเผยแพร่ในวารสารวิชาการนานาชาติ 13. จัดทำรายงานฉบับสมบูรณ์	9. ผลเปรียบเทียบการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียสังเคราะห์ 10. คุณลักษณะของวัสดุผสมที่มีสัดส่วนต่างกันทั้งก่อนและหลังการดูดซับ 11. วัสดุผสมที่ให้ประสิทธิภาพการดูดซับโลหะสูงสุด 12. ร่างบทความวิชาการเพื่อเผยแพร่ในวารสารวิชาการนานาชาติ 13. รายงานฉบับสมบูรณ์

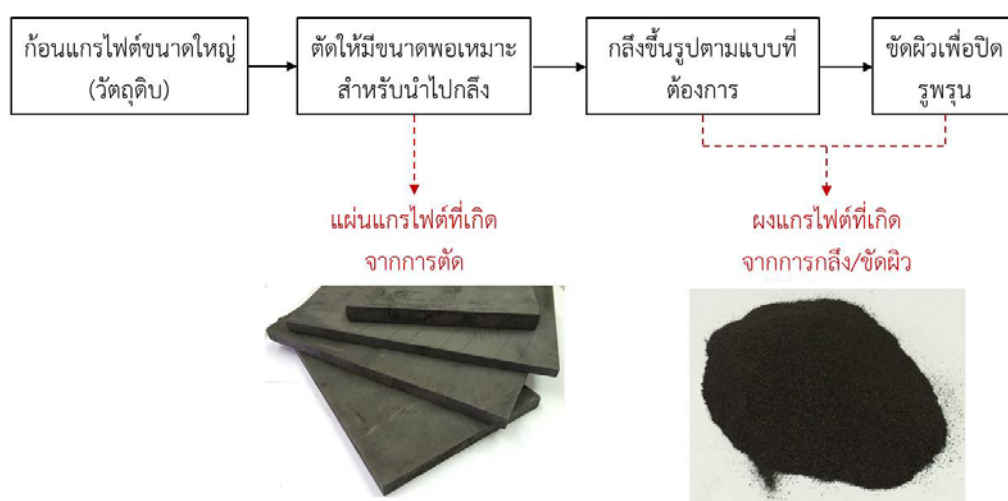
บทที่ 2

ทบทวนวรรณกรรม

2.1 แกรไฟต์และพลาสติกหล่อใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ

โรงงานของบริษัท โอเลต์มัล จำกัด ตั้งอยู่ที่อำเภอสามพราน จังหวัดนครปฐม เป็นบริษัทที่ทำการผลิตเครื่องจักรสำหรับใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องประดับเป็นหลัก แต่ในขณะเดียวกันก็ยังคงให้บริการหล่องานโลหะและเครื่องประดับด้วยเครื่องจักรที่ได้ผลิตขึ้นเอง เพื่อเป็นการทดสอบประสิทธิภาพของเครื่องจักรรุ่นต่าง ๆ ที่ผลิตขึ้นในโรงงานด้วย นอกจากนี้ บริษัทยังรับทำการผลิตเบ้าหลอมโลหะ (Graphite mold) จากแกรไฟต์ลักษณะต่าง ๆ ตามความต้องการของลูกค้าด้วย

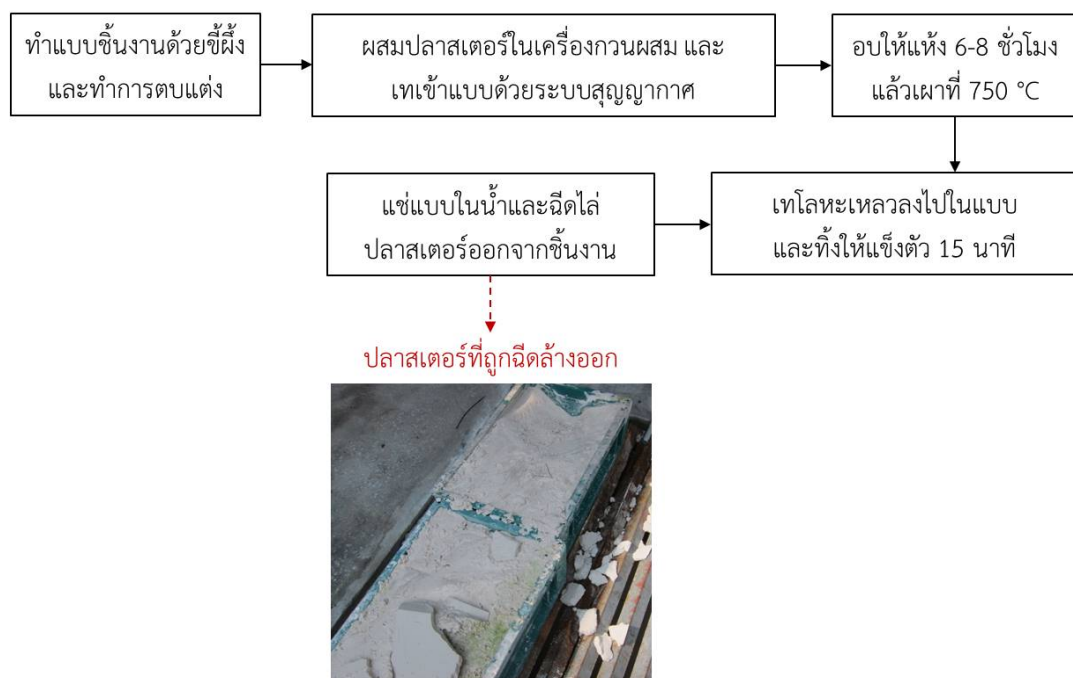
แกรไฟต์หล่อใช้ซึ่งเป็นวัสดุที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้เป็นส่วนเหลือทิ้งจากกระบวนการผลิตเบ้าแกรไฟต์สำหรับหลอมโลหะด้วยการกลึง ซึ่งกระบวนการผลิตเบ้าแกรไฟต์นั้นเริ่มต้นจากการนำเอาวัสดุแกรไฟต์ก้อนที่มีขนาดใหญ่มาตัดให้มีขนาดที่เล็กลงก่อนที่จะนำไปทำการกลึงขึ้นรูปให้ได้รูปร่างและขนาดตามต้องการ และเนื่องจากเบ้าแกรไฟต์ที่ได้จากการกลึงนั้นอาจจะยังมีรูพรุนอยู่จึงต้องนำไปขัดพื้นผิวเพื่อปิดรูพรุนดังกล่าว จากกระบวนการนี้จะมีส่วนของแกรไฟต์ที่ต้องกำจัดทิ้งเป็นเศษวัสดุสามารถแบ่งตามรูปร่างของเศษวัสดุได้ 2 ประเภทคือ แผ่นแกรไฟต์ที่เหลือจากการตัดแบ่งก้อนแกรไฟต์ใหญ่ให้เล็กลงก่อนที่จะนำไปกลึงเป็นเบ้า และเศษผงจากขั้นตอนการกลึงแกรไฟต์ก้อนให้มีรูปร่างตามต้องการรวมไปถึงเศษผงแกรไฟต์ที่เกิดจากการขัดผิวเบ้าแกรไฟต์ให้เรียบ โดยแกรไฟต์หล่อใช้ทั้งสองชนิดจะต้องถูกส่งกำจัดผ่านการเก็บขนของเทศบาลนครปฐมเดือนละประมาณ 800 กิโลกรัม ซึ่งขั้นตอนการผลิตเบ้าแกรไฟต์และกระบวนการเกิดเศษวัสดุแกรไฟต์ แสดงไว้ดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 รูปแสดงขั้นตอนการผลิตเบ้าแกรไฟต์ด้วยวิธีการกลึง และ เศษแกรไฟต์หล่อใช้จากกระบวนการกลึง (เส้นประ)

พลาสติกที่ใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องประดับโดยปกติจะถูกนำมาใช้ในขั้นตอนของการหล่อแบบ โดยพลาสติกชนิดที่ใช้ในการผลิตงานหล่ออัญมณีนั้นจะเป็นชนิดที่ใช้เฉพาะงานหล่อ

ซึ่งมีความแตกต่างจากพลาสติกที่ใช้สำหรับงานปั้น ซึ่งพลาสติกชนิดนี้มีจำหน่ายอยู่ทั่วไป โดยขั้นตอนการได้มาซึ่งพลาสติกเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับเกิดจากกระบวนการหล่อแบบ Lost wax ซึ่งเป็นกระบวนการที่เหมาะสมกับงานประดิษฐ์ที่มีความละเอียด และมีผลดลายมาก ซึ่งขั้นตอนของกระบวนการหล่อประเภทนี้เริ่มจากการหล่อขี้ผึ้ง หรือ wax ให้มีลักษณะเหมือนกับชิ้นงานที่ต้องการก่อน โดยการหล่อในแบบที่เป็นเหล็กหรือลูนีเนียม ในขั้นตอนการหล่อ แบบเทียน จะถูกบรรจุอยู่กึ่งกลางกระบอกโลหะก่อนที่จะทำการเทพลาสติกที่ถูกผสมกับผงวัสดุทนไฟและน้ำจนมีลักษณะเป็นของเหลวข้น ๆ คล้ายครีมลงไป แล้วทำการอบแห้ง 6-8 ชั่วโมงเพื่อให้พลาสติกแข็งตัว จากนั้นนำไปเผาในลักษณะกลับหัวเพื่อไล่ขี้ผึ้งออกจนหมดที่อุณหภูมิ 750 °C จากนั้นทำการป้อนน้ำโลหะลงไปแบบสุญญากาศ ทิ้งไว้ประมาณ 15 นาที โลหะจะแข็งตัวทำการจุ่มกระบอกพลาสติกลงในน้ำแล้วฉีดน้ำไล่พลาสติกออกจากชิ้นงานจนหมด (สุทิน คูหาเรืองรอง และคณะ, 2549) พลาสติกที่ถูกล้างออกจากชิ้นงานนี้มีปริมาณมากกว่า 2 ตันต่อเดือน รายละเอียดกระบวนการเกิดพลาสติกเหลือทิ้งแสดงไว้ในรูปที่ 2



รูปที่ 2 รูปแสดงขั้นตอนการผลิตชิ้นงานเครื่องประดับด้วยการหล่อ และ พลาสติกเหลือใช้จากกระบวนการหล่อ (เส้นประ)

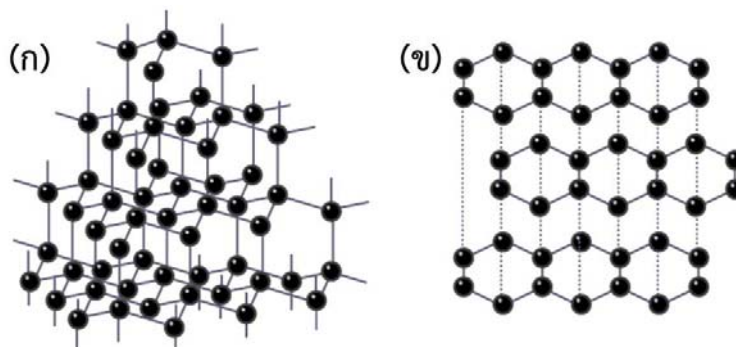
จากการศึกษาของ ญัฐพล ศรีสิทธิโกกุล และคณะ (2556) ได้ศึกษาลักษณะของพลาสติกจากกระบวนการหล่อในแต่ละขั้นตอนโดยทำการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของพลาสติกชนิดหลัก ๆ ได้แก่ ซิลิคอนไดออกไซด์ (SiO_2) ซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO_3) และ แคลเซียมออกไซด์ (CaO) ซึ่งองค์ประกอบแต่ละชนิดแสดงไว้ใน ตารางที่ 1

ตารางที่ 1 องค์ประกอบทางเคมีของพลาสติกในแต่ละขั้นตอนของกระบวนการหล่อโลหะ

ปูนพลาสติกจากกระบวนการหล่อ	องค์ประกอบทางเคมี		
	SiO ₂	SO ₃	CaO
ปูนพลาสติกใหม่	83.98	10.84	5.18
ปูนพลาสติกผสมน้ำเตรียมหล่อ	67.88	20.43	11.69
ปูนพลาสติกหล่อที่ 550 °C	72.35	18.49	9.16
ปูนพลาสติกที่ถูกล้างออกจากแบบ	67.50	21.58	10.92
ปูนพลาสติกที่ถูกรวบรวมเพื่อรอกำจัด	74.53	17.22	8.25

2.2 แกรไฟต์ (Chung, et al., 2002)

คาร์บอนเป็นธาตุที่มีคุณสมบัติเป็นพหุสัณฐาน คือสามารถมีได้หลายรูป มีโครงสร้างผลึกคาร์บอนทั่วไปจะพบได้ใน 3 รูปใหญ่ ๆ คือ เพชร แกรไฟต์ และฟูลเลอรีน ฟูลเลอรีนเป็นคาร์บอนที่มีโมเลกุลขนาดนาโนเมตรซึ่งมีความแตกต่างอย่างชัดเจนจากแกรไฟต์และเพชร ส่วนแกรไฟต์และเพชรนั้นเป็นคาร์บอนที่มีความแตกต่างกันทางคุณสมบัติอย่างเด่นชัด อันเนื่องมาจากโครงสร้างยึดเหนี่ยว 4 อิเล็กตรอนใน sp³-orbital พบในเพชร (รูปที่ 3 (ก)) ในขณะที่แกรไฟต์พบโครงสร้างยึดเหนี่ยว 3 อิเล็กตรอนใน sp²-orbital และ 1 อิเล็กตรอนใน p-orbital (รูปที่ 3 (ข)) ทำให้เพชรมีโครงสร้างแบบสามมิติ เป็นแร่ที่มีความแข็งที่สุด ในขณะที่แกรไฟต์มีโครงสร้างแบบ 2 มิติ ทำให้กลายเป็นสารที่มีความอ่อน ทำให้ทั้งเพชรและแกรไฟต์มีความแตกต่างกันอย่างสิ้นเชิง



รูปที่ 3 รูปแสดงการเปรียบเทียบโครงสร้างโมเลกุลระหว่าง (ก) เพชร และ (ข) แกรไฟต์
ที่มา: BBC Bitesize

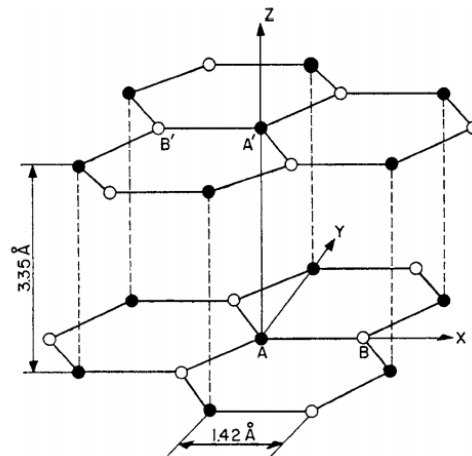
แกรไฟต์ประกอบด้วยชั้นคาร์บอนหลายชั้นที่ซ้อนกันโดยในระนาบเดียวกันคาร์บอนแต่ละตัวเชื่อมต่อกันด้วยพันธะโควาเลนต์และพันธะโลหะ และในแกนตั้ง แต่ละชั้นเรียงลำดับแบบ AB ซ้อนกันเป็นชั้น ๆ (แต่ลำดับ AB ดังกล่าวแตกต่างกับลำดับ AB ในโครงสร้างแบบผลึก HCP หรือ Hexagonal close packed) โดยแต่ละชั้นเชื่อมกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ ซึ่งเป็นแรงระหว่างโมเลกุลที่มีความแข็งแรงต่ำ ซึ่งเกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนใน π -orbital ซึ่งแต่ละชั้นที่ซ้อนกันเป็นแกรไฟต์เรียกว่า แกรฟีน (Graphene)

แกรไฟต์สามารถนำไฟฟ้าได้ดีในแนวระนาบ อันเนื่องมาจากการที่มีพันธะโลหะเป็นองค์ประกอบ แต่ในขณะเดียวกันในแนวตั้ง แกรไฟต์มีความสามารถในการนำไฟฟ้าและความร้อนได้ต่ำ อันมีสาเหตุมาจากการยึดเกาะกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ที่มีความแข็งแรงน้อย ลักษณะเช่นนี้ทำให้แกรไฟต์มีคุณสมบัติทางกายภาพที่แตกต่างตามแนวแกน หรือเรียกว่า Anisotropic และเนื่องจากแกรไฟต์มีความเป็น Anisotropic ที่แต่ละชั้นของแกรไฟต์ในแนวตั้งยึดกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ที่มีความแข็งแรงต่ำ จึงทำให้แกรไฟต์สามารถหลุดออกเป็นชั้น ๆ ได้ ซึ่งคุณสมบัตินี้ทำให้แกรไฟต์กลายเป็นวัสดุที่ถูกนำมาใช้ประโยชน์หลายด้าน เช่น เป็นสารหล่อลื่น หรือการใช้ทำไส้ดินสอ

แกรไฟต์สามารถทำปฏิกิริยาเคมี โดยโมเลกุลของตัวทำปฏิกิริยาสามารถแทรกตัวเข้าไปอยู่ระหว่างชั้นของแกรไฟต์ได้ เกิดเป็นสารประกอบร่วมกับแกรไฟต์ ปฏิกิริยาดังกล่าวเรียกว่า Intercalation ส่วนแกรไฟต์ที่เกิดเป็นสารประกอบร่วมกับโมเลกุลของตัวทำปฏิกิริยาแล้ว เรียกว่า Graphite intercalation compound (GIC) ซึ่งประจุสามารถเคลื่อนที่ผ่านชั้นของโมเลกุลที่แทรกอยู่ระหว่างชั้นแกรไฟต์ได้ ทำให้แกรไฟต์มีคุณสมบัติของการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นกว่าสารตั้งต้นแกรไฟต์เดิม นอกจากนี้ GIC สามารถถูกลอกออกเป็นชั้น ๆ ได้ด้วยการให้ความร้อน

คาร์บอนอีกรูปหนึ่งคือ ออสถุฐาน (Amorphous) หรือโครงสร้างที่ไม่เป็นผลึก ซึ่งหมายถึงคาร์บอนที่มีพันธะและรูปร่างคล้ายแกรไฟต์เว้นแต่ไม่ได้เชื่อมต่อกันเป็นสายยาว และไม่มีลำดับการเรียงชั้นแบบ AB และแต่ละชั้นไม่ได้อยู่ในแนวราบและไม่เรียบเสมอกัน ออสถุฐานคาร์บอนเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ความเป็นผลึก (Crystallinity) จะเพิ่มขึ้นด้วย ตัวอย่างของออสถุฐานคาร์บอนคือคาร์บอนที่เป็นไฟเบอร์ ซึ่งความเป็นผลึกของไฟเบอร์มีหลายระดับ ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้

แกรไฟต์มีโครงสร้างเป็นชั้น ๆ โดยอะตอมของคาร์บอนมีการเรียงตัวแบบผลึก Hexagonal โดยมีหน่วยเซลล์ที่เรียงตัวแบบหกเหลี่ยม (Hexagonal unit cell) โดยแต่ละหน่วยเซลล์มีระยะห่างของอะตอมในแนว $c = 6.71 \text{ \AA}$ และ $a = 2.46 \text{ \AA}$ ในหนึ่งหน่วยเซลล์มีคาร์บอน 4 อะตอม ที่ถูกเรียกว่า A, A', B, และ B' โดย A และ B จะอยู่ในระนาบเดียวกัน ในขณะที่ A' และ B' จะอยู่ในชั้นถัดไปโดยมีระยะห่างในแนวแกน $c = 3.35 \text{ \AA}$ (รูปที่ 4)



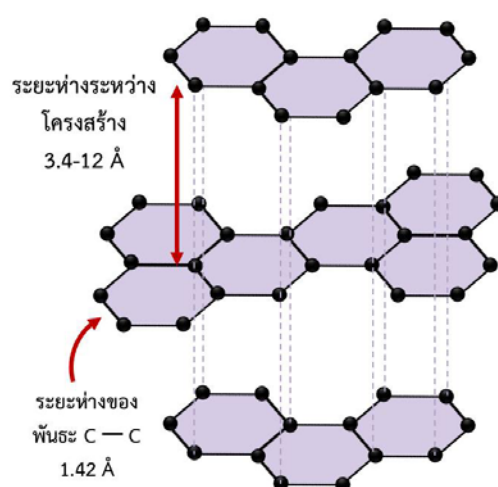
รูปที่ 4 ผลึกแกรไฟต์ที่มีหน่วยเซลล์พื้นฐานแบบหกเหลี่ยม (Hexagonal) โดยมีระยะห่าง $a = 2.46 \text{ \AA}$ และ $c = 6.71 \text{ \AA}$ และระยะห่างระหว่างพันธะในระนาบเดียวกันมีความยาว $1.42 \text{ \AA}$

ที่มา: D.D.L. Chung, J Mater Sci (2002).

2.3 การดัดแปลงแกรไฟต์ให้เป็นแกรไฟต์ออกไซด์ (Modification method to exfoliate graphite oxide)

แกรไฟต์ออกไซด์ หรือ ชั้นแกรไฟต์ หรือในภาษาอังกฤษเรียกว่า Exfoliated graphite เป็นวัสดุอนินทรีย์ซึ่งเป็นวัตถุดิบในการเกิดแผ่นแกรไฟต์ (Graphite sheet) การทำให้แกรไฟต์หลุดลอกเป็นชั้น หรือ Exfoliation คือขั้นตอนที่ใช้ในการขยายชั้นของแกรไฟต์ในระนาบแนวตั้งให้เพิ่มขึ้นเป็นหลายร้อยเท่า ทำให้เกิดเป็นวัสดุที่มีความฟู ความหนาแน่นต่ำ และสามารถทนความร้อนได้ (Chung, 1987) แกรไฟต์ออกไซด์เป็นที่รู้จัก และถูกนำมาใช้ประโยชน์ตั้งแต่ศตวรรษที่ 19 และได้ถูกนำมาศึกษาเพื่อการใช้ประโยชน์ในด้านต่าง ๆ อย่างต่อเนื่องจนถึงปัจจุบัน

แกรไฟต์ออกไซด์จัดอยู่ในประเภทสารประกอบ Nonstoichiometric ที่มีสัดส่วนของ C : O : H ต่ำสุดคือ 6 : 2.33 : 1.2 และสัดส่วนมากที่สุดคือ 6 : 3.7 : 2.83 (Scholz and Bochm, 1969) ซึ่งสัดส่วนดังกล่าวจะไม่ตายตัวขึ้นอยู่กับวิธีการสภาวะขณะที่ทำการออกซิไดซ์ จึงทำให้แกรไฟต์ออกไซด์ที่ได้มีปริมาณออกซิเจนในโครงสร้างแตกต่างกัน ซึ่งการเตรียมแกรไฟต์ออกไซด์แต่ละวิธีก็จะให้ผลที่แตกต่างกันไปอีก อันเนื่องมาจากขนาดของอนุภาคแกรไฟต์ตั้งต้น ระยะเวลาที่ปล่อยให้สารเกิดปฏิกิริยาต่อกัน และรายละเอียดอื่น ๆ ในระหว่างขั้นตอนของการเตรียม (Buchsteiner, et al., 2006) โดยสรุปแล้วแกรไฟต์ออกไซด์คือ วัสดุที่มีโครงสร้างเป็นชั้น ๆ ประกอบด้วยชั้นของแกรไฟน์ที่ถูกออกซิไดซ์ (Bannov, et al., 2014) ทำให้แกรไฟต์ออกไซด์มีคุณสมบัติเด่น คือ มีความชอบน้ำ สามารถละลายน้ำได้สมบูรณ์ อันเนื่องมาจากการเกิดหมู่ฟังก์ชันจำนวนมาก (Functional groups) กับน้ำ เกิดเป็นประจุลบบนพื้นผิวของแกรไฟต์ออกไซด์แต่ละชั้น ทำให้เกิดการผลักกันระหว่างชั้นของแกรไฟต์เกิดเป็นระยะห่างระหว่างโครงสร้างโมเลกุลของชั้นแกรไฟต์ในแนวระนาบ ซึ่งเรียกระยะห่างนี้ว่า Interplanar spacing โดยสามารถวัดระยะห่างนี้ได้ในหน่วยอังสตรอม ($^{\circ}\text{A}$) สำหรับแกรไฟต์ออกไซด์แล้วระยะห่างของโครงสร้างโมเลกุลในแนวราบนี้จะอยู่ในช่วง 3.4 ถึง 12 $^{\circ}\text{A}$ (รูปที่ 5) จึงทำให้ได้สารละลายแกรไฟต์ออกไซด์ในน้ำในรูปของคอลลอยด์ที่มีความเป็นอิเล็กโทรไลต์ต่ำมีสภาวะเป็นเบสเล็กน้อย (Buchsteiner, et al., 2006; Wang, et al., 2008)



รูปที่ 5 โครงสร้างของแกรไฟต์ออกไซด์ และช่วงของระยะห่างของโครงสร้างโมเลกุลแนวระนาบ และระยะห่างระหว่างพันธะ C — C

หมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นทำให้เกิดระยะห่างระหว่างโครงสร้างโมเลกุลที่เป็นชั้น ๆ ของแกรไฟต์ ออกไซด์ อันเนื่องมาจากการผลักกันของประจุลบที่ติดอยู่บนผิวของแผ่นแกรไฟต์ (Electrostatic) โดยเป็นขั้นตอนสำคัญของการได้มาซึ่งแกรไฟต์ออกไซด์ และนับเป็นคุณสมบัติสำคัญอย่างหนึ่งของวัสดุ ชนิดนี้คือการเป็น “สารตั้งต้น” หรือ “Precursor” ของการผลิตแกรไฟต์ออกไซด์นั่นเอง เพราะเมื่อ ทำให้แกรไฟต์ออกไซด์กระจายตัวในน้ำพร้อมกับการใช้คลื่นความถี่สูง (Sonication) ด้วยระยะเวลา ที่นานพอจะทำให้ได้แกรไฟต์ออกไซด์หลุดลอกออกมา (Bannov, et al., 2014) นอกจากนี้แกรไฟต์ ออกไซด์ยังมีคุณสมบัติเด่น ๆ อีกหลายประการ เช่น สามารถรับแรงดัดได้ (Compressibility) มีความยืดหยุ่น (Resilience) ทนความร้อน (Thermal stability) และ ทนทานต่อการกัดกร่อน (Corrosion resistance) (Kang, et al., 2002) แกรไฟต์ออกไซด์ยังถูกนำมาใช้ประโยชน์ ในหลากหลายรูปแบบ ไม่ว่าจะเป็น นำมาใช้ทำปะเก็น เบ้าหลอมโลหะ (Ishiguro, et al., 1981) ฉนวนกันความร้อน วัสดุคอมโพสิตกันไฟ วัสดุคอมโพสิตเรซิน และขั้วไฟฟ้า (Sykam, et al., 2014) เป็นต้น

2.4 ประเภทของวิธีการการลอกชั้นแกรไฟต์ (Types of exfoliation)

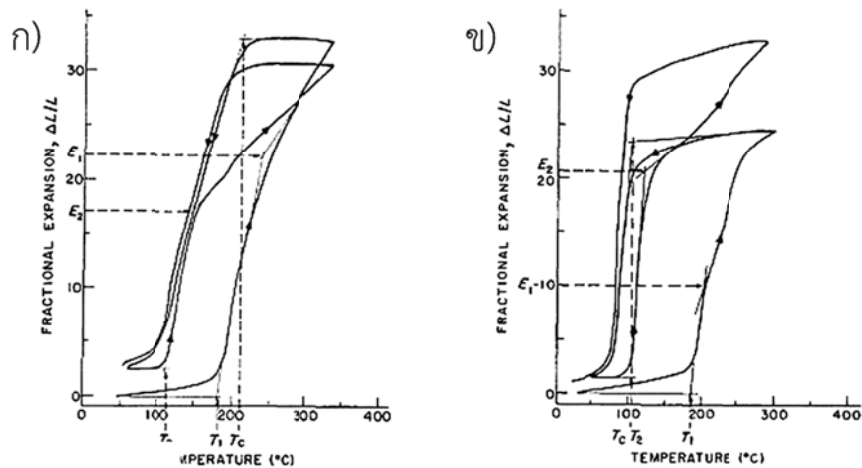
เนื่องจากการที่แกรไฟต์เกิดระยะห่างระหว่างชั้นที่เพิ่มขึ้น จนเกิดเป็นแกรไฟต์ออกไซด์ ซึ่งขั้นตอนนี้เป็นเพียงการเปลี่ยนแปลงเฟส (Transition phase) ของคาร์บอนเท่านั้น ดังนั้นการลอก ชั้นแกรไฟต์จึงสามารถแบ่งได้ออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่ การลอกชั้นแบบผันกลับได้ (Reversible exfoliation) และการลอกชั้นแบบผันกลับไม่ได้ (Irreversible phase) โดยความแตกต่างของการ ลอกชั้นแกรไฟต์แต่ละแบบสามารถสรุปได้ ดังนี้

2.4.1 การลอกชั้นแบบย้อนกลับ (Reversible exfoliation)

Martin and Brocklehurst (1964) เป็นคนแรกที่ได้ทำการศึกษาการลอกชั้นแบบย้อนกลับ ไว้ในปี ค.ศ. 1964 โดยได้ทำการศึกษาแกรไฟต์ที่ถูกแทรกด้วยโมเลกุลของโบรมีนโดยได้ทำการศึกษา การลอกชั้นของแกรไฟต์ด้วยวิธีการ Pyrolysis โดยระหว่างที่ได้ทำการศึกษาพบว่า การลอกชั้นของ แกรไฟต์เกิดขึ้นแบบเป็นวงจร ซึ่งสามารถยืนยันได้จากการวิเคราะห์การขยายตัวของตัวอย่างแกรไฟต์ เมื่ออุณหภูมิมีการเปลี่ยนแปลง ซึ่งการขยายตัวที่เกิดขึ้นนี้เกิดจากการหลุดลอกของชั้นแกรไฟต์ออก จากวัตถุดิบตั้งต้นนั่นเอง จากการศึกษาพบว่าลักษณะการขยายตัวของแกรไฟต์และการยุบตัว เกิดขึ้น ที่อุณหภูมิใกล้เคียงกันในแต่ละรอบ สามารถทำการสรุปได้คือ

- 1) การหลุดลอกของแกรไฟต์ครั้งแรก เกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 170°C
- 2) การหลุดลอกครั้งต่อ ๆ ไป จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 120 °C
- 3) การยุบตัวของชั้นที่หลุดลอก เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 110 °C
- 4) การหลุดลอกของชั้นแกรไฟต์ในรอบที่ 2 และรอบต่อ ๆ ไป เกิดขึ้นแบบย้อนกลับหรือสวนทางกับการหลุดลอกครั้งแรก
- 5) การขยายตัวของแกรไฟต์สูงถึง 380% ที่อุณหภูมิ 500 °C

ซึ่งภายหลังจากการศึกษาดังกล่าวได้มีการยืนยันลักษณะของการหลุดลอกของแกรไฟต์ด้วย งานวิจัยอีกมากมายซึ่งสามารถยืนยันได้ว่าการหลุดลอกของชั้นแกรไฟต์เกิดขึ้นได้เป็นรอบ ๆ และ เกิดขึ้นสวนทางกับรอบแรก โดยสามารถแสดงให้เห็นได้ชัดเจนขึ้นโดยการศึกษาของ Idem (1983) (รูปที่ 6)



รูปที่ 6 กราฟแสดงการขยายตัวแบบย้อนกลับของแกรไฟต์จากวัตถุดิบแกรไฟต์ต่างชนิดกัน เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ทำให้เกิดการหลุดลอกของชั้นแกรไฟต์และการยุบตัวเป็นรอบ และเข้าสู่การหลุดลอกของชั้นแกรไฟต์ครั้งที่ 2 ซึ่ง ก) แกรไฟต์ผลึกเดี่ยว (Single-crystal graphite) และ ข) Highly oriented pyrolytic graphite (HOPG)

2.4.2 การลอกชั้นแบบไม่ย้อนกลับ (Irreversible exfoliation)

การลอกชั้นแกรไฟต์แบบไม่ย้อนกลับจะเกิดขึ้นได้เมื่อใช้อุณหภูมิสูงเกินจากอุณหภูมิที่ใช้ในการลอกชั้นแกรไฟต์แบบย้อนกลับ โดยผู้ที่ได้ทำการศึกษาเป็นคนแรกคือ Aylsworth ในปี ค.ศ. 1916 และได้ถูกศึกษาเพิ่มเติมโดย Ubbelohde (1964) ซึ่งทำการศึกษาช่วงอุณหภูมิของการเกิดการลอกชั้นแบบผันกลับได้ (Irreversible exfoliation) ในช่วง 10 – 350 °C โดยใช้วัตถุดิบแกรไฟต์ประเภท HOPG ซึ่งพบว่าช่วงที่มีการเปลี่ยนแปลงจาก Reversible phase ไปเป็น Irreversible phase นั้นค่อย ๆ เกิดขึ้น เมื่ออุณหภูมิที่ให้อุ่นขึ้นจนผ่านช่วงของการเกิด Reversible exfoliation ด้วยระยะเวลาที่นานขึ้นจะทำให้เกิดการขยายตัวของแกรไฟต์จนหมดและไม่มีการวนรอบเมื่อให้ความร้อนอีกครั้งหนึ่ง ซึ่ง Irreversible exfoliation นั้นทำให้ชั้นแกรไฟต์ขยายตัวมากกว่าแบบ Reversible exfoliation เนื่องจากการใช้อุณหภูมิที่สูงขึ้น ส่วนมากนิยมใช้อุณหภูมิราว 300 °C

2.5 วิธีการการลอกชั้นแกรไฟต์ (Exfoliation methods)

จากที่ได้กล่าวมา การทำให้ชั้นแกรไฟต์เกิดการหลุดลอกนั้นส่วนใหญ่แล้วสามารถทำได้โดยการให้ความร้อน ดังนั้น จึงใช้การแบ่งวิธีการของการลอกชั้นแกรไฟต์ตามลักษณะของการให้ความร้อน ได้แก่ การให้ความร้อนจากภายนอก และการให้ความร้อนจากภายใน

2.5.1 การให้ความร้อนจากภายนอก (External heating)

กระบวนการดั้งเดิมที่ใช้ในการให้ความร้อนคือเปลวไฟ โดยการให้ความร้อนแก่แกรไฟต์ที่ถูกแทรกด้วยโมเลกุลของกรดก่อน แล้วจึงทำการให้ความร้อน ซึ่งความร้อนสามารถแบ่งออกเป็น 2 ระดับ คือ ความร้อนสูง อุณหภูมิจะอยู่ในช่วง ≥ 1200 °C และอุณหภูมิต่ำจะอยู่ในช่วง 700 – 800 °C ในปัจจุบันวิธีการการให้ความร้อนมีหลายแบบไม่ว่าจะเป็น การใช้รังสีอินฟราเรด (Infrared) ไมโครเวฟ และให้ความร้อนด้วยเลเซอร์ เป็นต้น ทั้งนี้หลักการของการลอกชั้นแกรไฟต์จะไม่เกิดขึ้นหากอนุภาคของแกรไฟต์มีขนาดเล็กเกินไป โดยขนาดของอนุภาคที่เล็กที่สุดควรอยู่ที่ 75 μm

นอกจากนี้แกรไฟต์วัตถุดิบจะต้องถูก Intercalation ด้วยเทคนิคใด ๆ ก็ได้ก่อน จึงจะสามารถทำการลอกชั้นของแกรไฟต์ได้ แต่วิธีการ Intercalation ที่นิยมมากที่สุดคือการทำปฏิกิริยากับกรด โดยเฉพาะกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) และ กรดไนตริก (HNO_3)

2.5.2 การให้ความร้อนจากภายใน (Internal heating)

การให้ความร้อนจากภายในเพื่อให้เกิดการหลุดลอกของชั้นแกรไฟต์นั้น สามารถทำได้โดยการผ่านกระแสไฟฟ้าในแนวตั้ง (C-axis) ให้แก่แกรไฟต์ที่ถูกแทรกโมเลกุลของกรดแล้ว ใช้สารละลายมากเกินไป (Excessive electrolytic intercalation) ลอกชั้นของแกรไฟต์โดยใช้โมเลกุลของสารละลายแทรกตามชั้นของแกรไฟต์ โดยใช้ปริมาณที่มากเกินไป เช่น 400 เท่าของปริมาณสารที่ใช้ในการ Intercalation ซึ่งวิธีการนี้ผลที่ได้จะต่างจากการใช้ความร้อนในการลอกชั้นของแกรไฟต์

เนื่องจากวิธีการในการได้มาซึ่งแกรไฟต์ออกไซด์มีด้วยกันหลายวิธี ซึ่งแต่ละวิธีใช้เครื่องมือสารเคมี และระยะเวลาที่แตกต่างกัน และได้ปริมาณแกรไฟต์ออกไซด์ที่แตกต่างกันอีกด้วย ซึ่งจากการศึกษาในเบื้องต้น วิธีการลอกชั้นของแกรไฟต์ออกไซด์ที่มีผู้นิยมศึกษากันมาก และมีความไม่ซับซ้อนได้ทำการรวบรวมวิธีการ ขั้นตอน และคุณลักษณะของแกรไฟต์ออกไซด์ที่ได้ ดังจะสามารถจำแนกตามวิธีต่าง ๆ ในข้อ 2.6

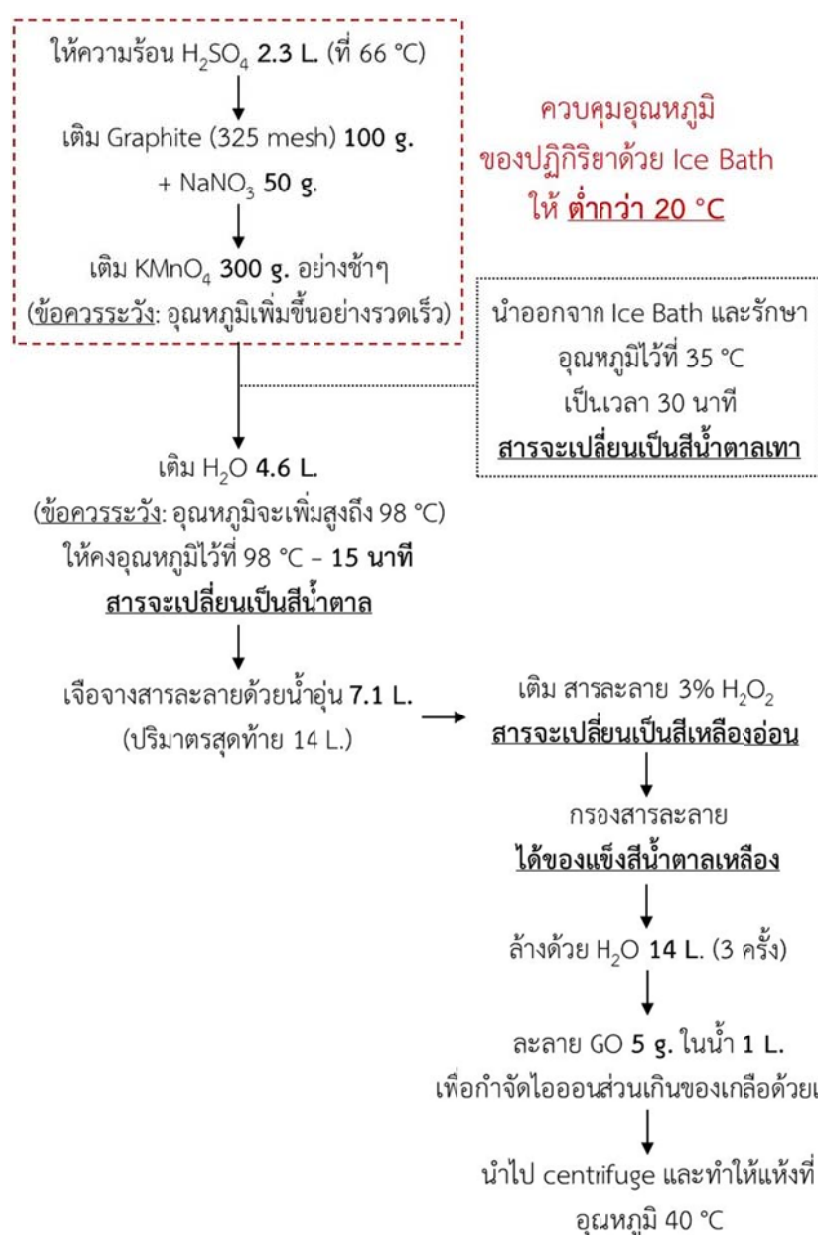
2.6 การลอกชั้นแกรไฟต์ด้วยกระบวนการทางเคมี

การลอกชั้นแกรไฟต์ด้วยวิธีนี้ใช้วิธีการออกซิไดซ์แกรไฟต์ด้วยหลักการของวิธีการซึ่งเป็นที่รู้จักกันโดยทั่วไปได้ Hummers, Brodie และ Staudenmeier ซึ่งหลักการโดยทั่วไป คือ การแทรกโมเลกุลของกรดเข้าไประหว่างชั้นของแกรไฟต์ ทำให้เกิดช่องว่างระหว่างโครงสร้างแต่ละชั้น ด้วยเหตุนี้โครงสร้างแกรไฟต์ออกไซด์จึงสูญเสียการคอนจูเกตของอิเล็กตรอน หลังจากผ่านการออกซิไดซ์ทำให้แกรไฟต์ออกไซด์ไม่มีความนำไฟฟ้า ในขณะเดียวกันชั้นของแกรไฟต์ที่ถูกแยกออกจากกันหลังจากการออกซิไดซ์เกิดหมู่ออกซิเจนฟังก์ชัน (Epoxide, Hydroxyl, Carbonyl และ Carboxyl) เกาะอยู่ในแนวระนาบของแต่ละชั้น ซึ่งเป็นผลให้แกรไฟต์ออกไซด์มีความชอบน้ำ ทำให้โมเลกุลของน้ำสามารถแทรกตัวอยู่ระหว่างชั้นของแกรไฟต์ได้ แต่ในขณะเดียวกันการที่มีหมู่ออกซิเจนฟังก์ชันจำนวนมากเกาะอยู่บนชั้นแกรไฟต์จำนวนมาก ทำให้แกรไฟต์ออกไซด์ไม่เสถียรต่อความร้อน ซึ่งในการศึกษานี้จะได้ทำการรวบรวมขั้นตอนการผลิตแกรไฟต์ออกไซด์จากหลายวิธีการ ดังนี้

2.6.1 วิธีของ Hummers (Hummers, et al., 1985)

วิธีการของ Hummers เริ่มต้นจากการใช้วัตถุดิบแกรไฟต์ 100 กรัม ทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริก 2.3 ลิตร ที่ให้ความร้อนประมาณ 66°C และโซเดียมไนเตรท 50 กรัม ซึ่งขั้นตอนนี้เป็นปฏิกิริยาที่ให้ความร้อน ดังนั้นจึงจำเป็นต้องควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยาโดยใช้ Ice bath ในระหว่างที่ทำการทดลอง จากนั้นโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตจะถูกใช้เป็นตัวออกซิไดซ์แกรไฟต์ให้ ซึ่งในระหว่างที่เติมจะทำให้เกิดปฏิกิริยารุนแรงอันประกอบด้วยความร้อนและไอควัน จึงต้องควบคุมการเกิดปฏิกิริยารุนแรงด้วยการค่อย ๆ ให้สารเกิดปฏิกิริยากันอย่างช้า ๆ ภายใต้การควบคุมความร้อนด้วย Ice bath ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นควรอยู่ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 20°C หลังจากการเติมตัวออกซิไดซ์จะต้องทิ้งให้สารเกิดปฏิกิริยากันด้วยอุณหภูมิที่สูงขึ้นที่ 35°C เป็นเวลา 30 นาที ซึ่งระหว่างที่สารเกิดปฏิกิริยากันนี้ จะเกิดการเปลี่ยนแปลงสีของสารผสมอย่างชัดเจนเมื่อเวลาผ่านไป 20 นาที เกิดเป็นสารผสมสีน้ำตาลเทา และเมื่อถึงนาทีที่ 30 ไอควันจากปฏิกิริยาจะลดลงจนไม่สามารถมองเห็นได้ในขั้นตอนนี้ต้องให้สารผสมทำปฏิกิริยากับน้ำโดยการเติมน้ำกลั่น 4.6 ลิตรอย่างช้า ๆ ซึ่งปฏิกิริยาที่

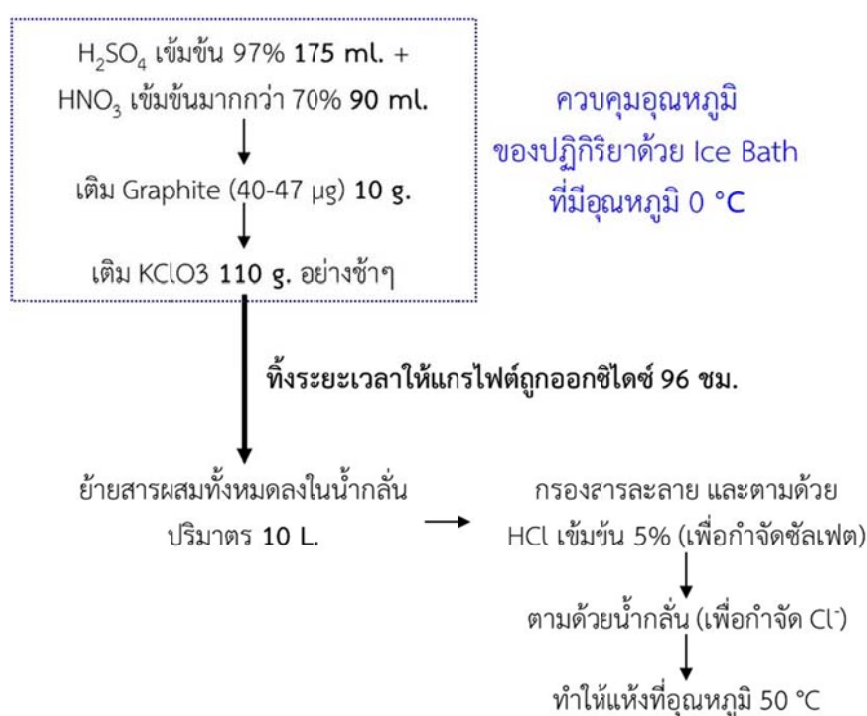
เกิดขึ้นนี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน อุณหภูมิของสารละลายสามารถเพิ่มสูงถึง 98 °C และให้คงปฏิกิริยาที่อุณหภูมินี้ต่อไปอีก 15 นาที ซึ่งหลังจากเติมน้ำจะพบว่าสารละลายเกิดการเปลี่ยนสีเป็นสีน้ำตาล จากนั้นเจือจางสารละลายด้วยน้ำกลั่นอุ่นๆ จนกระทั่งสารละลายทั้งหมดมีปริมาตร 14 ลิตร แล้วทำการกำจัดเปอร์แมงกาเนต (MnO_4^-) และแมงกานีสออกไซด์ (MnO_2) ด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ความเข้มข้น 3% (สมการที่(1)) (Bannov, et al., 2014) ในขั้นตอนนี้สารละลายจะมีสีเหลืองอ่อน ควรทำการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จนกระทั่งไม่เห็นสีม่วงของ MnO_4^- และ MnO_2 หลังจากนั้นกรองสารละลายในขณะที่ยังมีอุณหภูมิอุ่นเพื่อป้องกันการตกตะกอนของเกลือและโลหะซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียง



รูปที่ 7 แผนภาพแสดงขั้นตอนการผลิตแกรไฟต์ออกไซด์ ด้วยวิธีการของ Hummers

2.6.2 วิธีของ Staudenmaier (Hontoria-Lucas, et al., 1995)

วิธีการนี้ปรับปรุงมาจากวิธีการของ Hummers โดยเปลี่ยนออกซิไดซิงเอเจนท์ (Oxidizing agent) จาก KMnO_4 เป็นโพแทสเซียมคลอเรท (KClO_3) โดยมีวิธีการดังนี้ เริ่มต้นจากการเตรียมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 97% (175 มล.) ร่วมกับกรดไนตริก ความเข้มข้นมากกว่า 70% (90 มล.) โดยควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยาด้วย Ice bath ตั้งไว้ที่ 0 °C เติมแกรไฟต์ (99.9% ขนาดอนุภาค 40-47 μm) ลงในสารละลายกรดผสม 10 กรัม ตามด้วยออกซิไดซิงเอเจนท์ KClO_3 110 กรัม ทิ้งให้ปฏิกิริยาดำเนินไป 96 ชม. เทสารผสมลงในน้ำกลั่นปริมาณ 10 ลิตร แล้วทำการกรองที่ สารที่ได้บนกระดาษกรองคือแกรไฟต์ออกไซด์ หลังจากทำการกรองสารทั้งหมดแล้ว กรอง HCl ความเข้มข้น 5% ผ่านสารที่กรองได้เพื่อทำการกำจัดซัลเฟต และกรองผ่านด้วยน้ำกลั่นอีกครั้ง เพื่อกำจัดไอออนของ Cl^- แล้วทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 50 °C ขั้นตอนโดยสรุปของวิธี Staudenmaier แสดงในรูปที่ 8

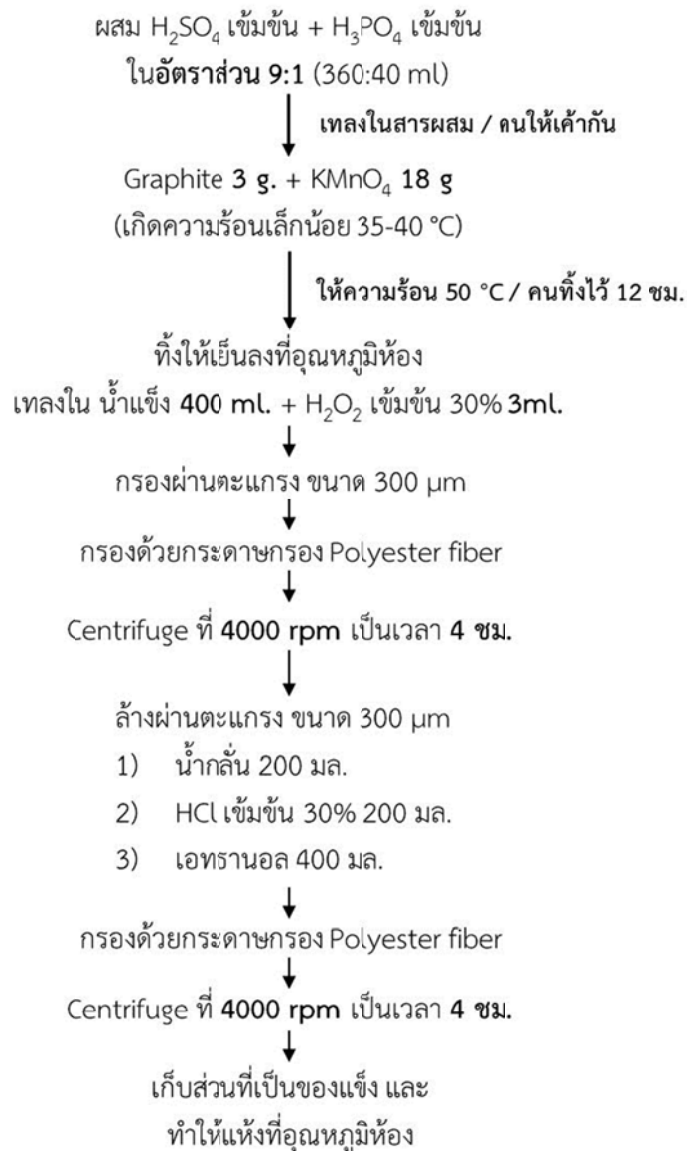


รูปที่ 8 แผนภาพแสดงขั้นตอนการผลิตแกรไฟต์ออกไซด์ ด้วยวิธีการของ Staudenmaier

2.6.3 วิธีของ Tour (Marcano, et al., 2010)

วิธีการของ Tour แตกต่างจากวิธีการของ Hummers และ Staudenmaier เล็กน้อยในขั้นตอนของการออกซิเดชัน โดยเริ่มจากการผสมกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) และกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) ในอัตราส่วน 9:1 (360:40 มล.) ขณะเดียวกันผสมแกรไฟต์ 3 กรัม กับ KMnO_4 18 กรัม เข้าด้วยกัน แล้วเทกรดที่ผสมไว้ลงในสารผสมแกรไฟต์และ KMnO_4 เกิดความร้อนเล็กน้อย (35 - 40 °C) จากนั้นให้ความร้อนแก่สารผสมให้มีอุณหภูมิคงที่ที่ 50 °C ผสมสารให้เข้ากันด้วย Magnetic bar และทิ้งไว้ 12 ชั่วโมง จากนั้น ทำให้เย็นที่อุณหภูมิก่อนที่จะเติมน้ำแข็ง (ประมาณ 400 มล.) พร้อมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) เข้มข้น 3% ปริมาตร 3 มล. จากนั้นกรองด้วยตะแกรงที่มีขนาดของช่องตะแกรง 300 μm แล้วกรองด้วยกระดาษกรอง Polyester แล้วนำไป Centrifuge ที่ 4000 rpm เป็นเวลา 4 ชม. ล้างไอออนโลหะและเกลือส่วนเกินผ่านตะแกรงที่มีช่องตะแกรงขนาด 300 μm โดย

ใช้น้ำกลั่น 200 มล. กรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 30% 200 มล. เอทานอล 400 มล. จากนั้นกรองผ่านกระดาษกรอง Polyester และ Centrifuge ที่ 4000 rpm เป็นเวลา 4 ชม. แล้วทำการเก็บตัวอย่างส่วนที่เป็นของแข็งซึ่งเป็นแกรไฟต์ออกไซด์ โดยทำให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง ขึ้นตอนโดยสรุปของวิธี Staudenmaier แสดงในรูปที่ 9



รูปที่ 9 แผนภาพแสดงขั้นตอนการผลิตแกรไฟต์ออกไซด์ ด้วยวิธีการของ Tours

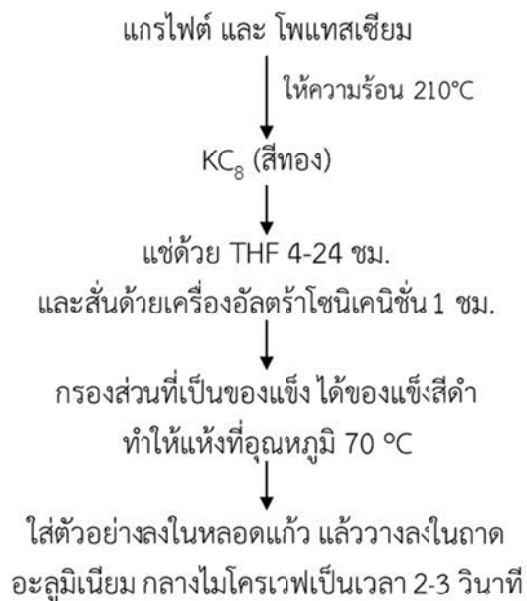
2.7 การลอกชั้นแกรไฟต์ด้วยคลื่นไมโครเวฟ

วิธีการลอกชั้นแกรไฟต์มีหลักการที่ใช้โดยทั่วไปคือการแทรกโมเลกุลของกรดหรือสารอินทรีย์ระหว่างชั้นของแกรไฟต์แล้วให้ความร้อนอย่างรวดเร็ว ไม่ว่าจะเป็นการให้ความร้อนจากปฏิกิริยาที่เกิดกับโมเลกุลของสารหรือการให้ความร้อนแก่แกรไฟต์โดยตรงเท่านั้น แต่ยักรวมถึงการให้ความร้อนจากแหล่งกำเนิดความร้อนอื่น ๆ ไม่ว่าจะเป็นการใช้เปลวไฟ เลเซอร์หรือพลาสมา เป็นต้น การใช้คลื่นไมโครเวฟ ก็เป็นลักษณะของการให้ความร้อนแก่แกรไฟต์อย่างหนึ่ง ซึ่งจากการศึกษา

ที่ผ่านมาพบว่า การให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟสามารถผลิตแกรไฟต์ออกไซด์ที่มีความเป็นรูพรุนมากกว่าวิธีอื่น ๆ (Tryba, et al., 2005) จึงทำให้วิธีการลอกชั้นของแกรไฟต์ด้วยคลื่นไมโครเวฟเป็นอีกวิธีการหนึ่งที่มีความน่าสนใจและน่าศึกษา

2.7.1 การศึกษาของ Eduardo H.L. Falcao และคณะ (Falcao, et al., 2007)

ขั้นตอนของการลอกชั้นแกรไฟต์โดยการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ เริ่มจากการให้ความร้อนผงแกรไฟต์และโพแทสเซียมที่อุณหภูมิ 210 °C จนได้ KC_8 ที่มีสีทอง ถ่ายสารที่ได้ลงในขวดรูปชมพู่ แล้วเติมสารละลาย THF ลงไป แช่ KC_8 ใน THF เป็นเวลา 4 - 24 ชั่วโมงแล้วทำการสั่นด้วยอัลตราโซนิเคชันเป็นเวลา 1 ชั่วโมงเพื่อให้ THF ทำหน้าที่เป็นโมเลกุลที่เข้าไปแทรกระหว่างชั้นของแกรไฟต์ โดยอัตราส่วนของแกรไฟต์ต่อโพแทสเซียมและ THF คือ 1:4 (โดยปริมาตรของโพแทสเซียมโดยประมาณคือ 0.5-7 มล.ต่อ THF 1 มิลลิโมล) ในที่นี้ THF ถูกใช้เพื่อทำให้โพแทสเซียมไอออนมีความเสถียร สามารถแทรกอยู่ระหว่างชั้นของแกรไฟต์ได้ หลังจากผ่านขั้นตอนการสั่นด้วยอัลตราโซนิเคชันแล้ว ทำการกรองด้วยกระดาษกรอง จะได้ของแข็งสีดำบนกระดาษกรอง ซึ่งสามารถนำไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 70 °C แล้วใส่ลงในหลอดแก้วก่อนที่จะนำไปให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ โดยวางไว้บนแท่นอะลูมิเนียม เพื่อให้ได้รับรังสีอย่างเข้มข้นเป็นเวลา 2-3 วินาที จะสังเกตเห็นการขยายตัวของแกรไฟต์ในหลอดได้อย่างชัดเจน



** สัดส่วน แกรไฟต์:โพแทสเซียมและTHF (1:4)
สัดส่วน THF:โพแทสเซียม (0.5-7 มล. : 1 มิลลิโมล)

รูปที่ 10 แผนภาพแสดงขั้นตอนการผลิตแกรไฟต์ออกไซด์ ด้วยการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ

วิธีการลอกชั้นแกรไฟต์โดยใช้กรดหรือสารอนินทรีย์อื่น ๆ เป็นโมเลกุลแทรกระหว่างชั้นแกรไฟต์ก่อน แล้วจึงทำการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟเพื่อให้ชั้นแกรไฟต์ขยายตัวเพิ่มขึ้น ยังพบได้ในการศึกษาของ B. Tryba และคณะซึ่งเปลี่ยนการให้แกรไฟต์ทำปฏิกิริยาโดยตรงกับกรดเข้มข้นเป็นการใช้กระแสไฟฟ้าช่วยให้โมเลกุลของกรดสามารถแทรกตัวเข้าไประหว่างชั้นแกรไฟต์ได้ดียิ่งขึ้นก่อนที่จะให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟโดยเปรียบเทียบการให้ความร้อนด้วยกำลังไฟที่ต่างกัน (ตั้งแต่ 500 - 1000 วัตต์) ด้วยเวลาที่เท่ากันคือ 40 นาที (Tryba, et al., 2005) ซึ่งต่อมาการวิธีการลอกชั้นแกรไฟต์ได้ถูกดัดแปลงให้มีความง่ายขึ้นเช่นในการศึกษาของ Wei, et al. (2008) ได้พัฒนาวิธีการลอกชั้นแกรไฟต์โดยใช้กระบวนการแทรกโมเลกุลของกรดร่วมกับการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟโดยตรง ซึ่งสามารถลดเวลาที่ใช้ในการรอปฏิกิริยาระหว่างกรดกับแกรไฟต์ลงได้มาก ทั้งยังได้ผลที่ดีและมีความง่ายไม่ซับซ้อน

จากการศึกษาและทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับวิธีการที่ใช้ในการผลิตแกรไฟต์ออกไซด์เพื่อทำการเลือกวิธีการที่มีความเหมาะสมกับบริบทของห้องปฏิบัติการและวัสดุอุปกรณ์ที่มีอยู่ รวมถึงการได้มาซึ่งปริมาณแกรไฟต์ออกไซด์ที่มากพอเพื่อนำมาใช้ในการทดลอง และยังคงคำนึงถึงความปลอดภัยในวิธีการและขั้นตอนที่เลือกด้วย ดังนั้น จึงได้ทำการเปรียบเทียบวิธีการต่าง ๆ ที่ได้ศึกษาและรวบรวมมา ดังตารางที่แสดงด้านล่าง

ตารางที่ 2 ตารางเปรียบเทียบข้อได้เปรียบ-ข้อจำกัดของวิธีการผลิตแกรไฟต์ออกไซด์ด้วยวิธีการทางเคมีและการใช้ไมโครเวฟ

การศึกษา	ข้อได้เปรียบ	ข้อจำกัด
Staudenmaier (1899) (วิธีการทางเคมี)	1. เป็นวิธีการดั้งเดิมที่ไม่มีความยุ่งยาก ไม่ต้องอาศัยอุปกรณ์และเทคโนโลยีขั้นสูง 2. สามารถใช้อุปกรณ์พื้นฐานในการป้องกันและเพื่อความปลอดภัยในการลดสัมผัสอันตรายจากสารเคมีและปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นได้ 3. แกรไฟต์ออกไซด์ที่ผลิตได้มีความชอบน้ำ สามารถละลายน้ำได้ และมีความสามารถในการเป็นตัวดูดซับ	1. ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในแต่ละขั้นตอนของกระบวนการนี้เป็นปฏิกิริยาให้ความร้อน และเป็นปฏิกิริยารุนแรง จึงจำเป็นต้องมีการป้องกันและทำด้วยความระมัดระวังสูง 2. สามารถผลิตแกรไฟต์ออกไซด์ได้ในปริมาณน้อย เมื่อสังเกตจากวัตถุดิบตั้งต้นคือผงแกรไฟต์ 10 กรัม 3. ออกซิไดซ์เอเจนต์ที่ใช้มีความเป็นอันตรายและมีพิษ 4. ต้องใช้กรดและออกซิไดซ์เอเจนต์ปริมาณมากต่อการผลิตแกรไฟต์ออกไซด์หนึ่งครั้ง 5. ใช้เวลานานในการผลิต นานกว่า 96 ชม.

ตารางที่ 2 (ต่อ)

การศึกษา	ข้อได้เปรียบ	ข้อจำกัด
Hummers and Offeman (1957) (วิธีการทางเคมี)	1. เป็นวิธีการดั้งเดิมที่ไม่มีควมยุ่งยาก ไม่ต้องอาศัยอุปกรณ์และเทคโนโลยีขั้นสูง สามารถนำไปพัฒนาได้อย่างกว้างขวาง 2. สามารถใช้อุปกรณ์พื้นฐานในการป้องกันและเพื่อความปลอดภัยในการลดสัมผัสอันตรายจากสารเคมีและปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นได้ 3. สามารถผลิตแกรไฟต์ออกไซด์ได้ในปริมาณมากเมื่อเปรียบเทียบกับวัตถุดิบตั้งต้นคือผงแกรไฟต์ 100 กรัม 4. แกรไฟต์ออกไซด์ที่ผลิตได้มีความชอบน้ำ สามารถละลายน้ำได้ และมีความสามารถในการเป็นตัวดูดซับ	1. ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในแต่ละขั้นตอนของกระบวนการนี้เป็นปฏิกิริยาให้ความร้อน และเป็นปฏิกิริยารุนแรง จึงจำเป็นต้องมีการป้องกันและทำด้วยความระมัดระวังสูง 2. ใช้กรดและออกซิโดซึ่งเอเจนท์ปริมาณมากต่อการผลิตแกรไฟต์ออกไซด์หนึ่งครั้ง 3. ใช้เวลานานในการผลิต นานกว่า 12 ชม.
Marcano, et al. (2010) (วิธีการทางเคมี)	1. ไม่เกิดปฏิกิริยารุนแรง 2. ไม่มีความยุ่งยาก ไม่ต้องอาศัยอุปกรณ์และเทคโนโลยีขั้นสูง สามารถนำไปพัฒนาได้อย่างกว้างขวาง 2. ให้ปริมาณแกรไฟต์ออกไซด์มากกว่า 5 กรัม จากแกรไฟต์ตั้งต้น 3 กรัม 5. ไม่ต้องใช้เวลานานในการผลิต โดยใช้เวลาประมาณ 1-2 ชม.	1. ยังคงใช้กรดและออกซิโดซึ่งเอเจนท์ในปริมาณมาก 2. ใช้เวลาในการผลิตนานกว่า 96 ชม.
Falcao, et al. (2007) (ใช้ไมโครเวฟ)	1. ได้แกรไฟต์ออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงถึง 50 ม²/กรัม 2. ไม่เกิดปฏิกิริยารุนแรง 3. ไม่ต้องใช้เวลาในการกำจัดไอออนที่ตกค้างของกรด 4. ขั้นตอนในการผลิตไม่ยุ่งยาก ซับซ้อน	1. ยังคงต้องใช้อุณหภูมิสูงในการทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างแกรไฟต์และโพแทสเซียม 2. ต้องอาศัยอุปกรณ์ที่ทนทานต่ออุณหภูมิสูงได้ 3. ใช้เวลานาน (อย่างน้อย 24 ชม.) เมื่อเทียบกับวิธีการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟอื่น ๆ

ตารางที่ 2 (ต่อ)

การศึกษา	ข้อได้เปรียบ	ข้อจำกัด
Kwon, et al. (2003) (ใช้ไมโครเวฟ)	1. ใช้ก๊าซซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO_3) แทนการใช้ออกซิโดซึ่งเอเจนต์ที่ทำให้เกิดปฏิกิริยารุนแรง แต่สามารถให้ผลในการแทรกตัวของโมเลกุลระหว่างชั้นของแกรไฟต์ได้ 2. สามารถทำการผลิตแกรไฟต์ออกไซด์ได้ในปริมาณมาก ดังจะเห็นจากการผลิตที่เริ่มจากการตั้งต้นของผงแกรไฟต์ที่ 100 กรัม 3. ให้ปริมาณแกรไฟต์ออกไซด์ที่มีความหนาแน่นรวม (bulk density) ประมาณ $5.1 \times 10^{-3} - 9.5 \times 10^{-3}$ กรัม/ซม³ 4. สามารถผลิตแกรไฟต์ออกไซด์ที่มีความชอบน้ำ สามารถละลายน้ำได้ และมีความสามารถในการเป็นตัวดูดซับน้ำมันดิบได้ถึง 88 กรัม/1กรัม แกรไฟต์ออกไซด์ 5. ไม่ต้องใช้เวลานาน โดยใช้เวลาประมาณ 1-2 ชม.	1. การทำปฏิกิริยาของ SO_3 กับแกรไฟต์ยังคงต้องอาศัยการให้ความร้อนสูงเพื่อให้ SO_3 มีความเกิดความร้อน 2. ต้องอาศัยวัสดุอุปกรณ์ที่มีความพร้อมมากพอ เนื่องจาก SO_3 เป็นออกซิโดซึ่งเอเจนต์จึงมีความเป็นอันตรายหากได้รับสัมผัสโดยตรง 3. การให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟใช้ความร้อนสูงถึง 950°C ซึ่งจำเป็นต้องใช้อุปกรณ์ที่มีความทนต่อความร้อนสูงได้โดยไม่ก่อให้เกิดการรั่วไหลหรืออันตราย

ตารางที่ 2 (ต่อ)

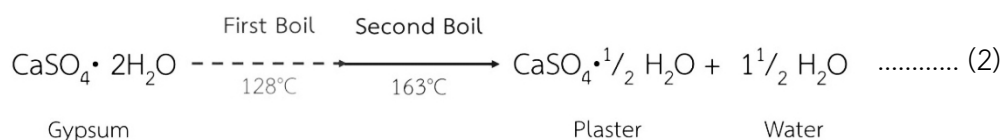
การศึกษา	ข้อได้เปรียบ	ข้อจำกัด
Tryba, et al. (2005) (ใช้ไมโครเวฟ)	1. ให้ความเป็นรูพรุนมากกว่าเมื่อวิเคราะห์ด้วย BET แกรไฟต์ออกไซด์ที่ได้ให้พื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ระหว่าง 33-87 ม²/กรัม 2. ให้ปริมาณแกรไฟต์ออกไซด์ที่มีความหนาแน่นรวม (bulk density) ประมาณ 2200 - 5400 กรัม/ซม³ 3. การลอกชั้นด้วยไมโครเวฟแบบไม่สมบูรณ์ (partial exfoliation) ในระหว่างการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟทำให้ได้แกรไฟต์ออกไซด์ที่มีความหนาแน่นต่ำ ซึ่งเป็นผลดีต่อการนำไปใช้ เป็นตัวดูดซับ (Inagaki, et al., 2004) 4. ไม่ต้องใช้เวลานานในการออกซิไดซ์แกรไฟต์เมื่อเทียบกับวิธีออกซิไดซ์ด้วยเคมี	1. ต้องใช้ 2 ขั้นตอน ในการลอกชั้นแกรไฟต์ คือการแทรกโมเลกุลของสารอินทรีย์และการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ 2. ขั้นตอนการได้มาซึ่งแกรไฟต์ออกไซด์จะมี ประสิทธิภาพมากที่สุด ในขั้นตอนแรกเมื่อแกรไฟต์เกิดปฏิกิริยากับกรด ส่วนการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟเป็นการทำให้แกรไฟต์ออกไซด์ที่ได้มีการขยายตัวเพิ่มขึ้นเท่านั้น
Wei, et al. (2008) (ใช้ไมโครเวฟ)	1. ไม่ต้องใช้เวลานานในการออกซิไดซ์แกรไฟต์เมื่อเทียบกับวิธีออกซิไดซ์ด้วยเคมี 2. สามารถผลิตแกรไฟต์ออกไซด์ที่มี Macropore และ Mesopore เป็นประโยชน์ต่อการใช้เป็นวัสดุดูดซับ 3. มีความสามารถในการเป็นตัวดูดซับน้ำมันเครื่องได้ถึง 32 กรัม/1 กรัม แกรไฟต์ออกไซด์ 4. ไม่ต้องใช้เวลานานโดยใช้เวลาประมาณ 4 นาที	1. ได้แกรไฟต์ออกไซด์ที่มีความหนาแน่นรวม (Bulk density) ประมาณ 5.9-9.8 กรัม/ซม³ ซึ่งน้อยกว่าแบบอื่นๆ 2. ยังคงต้องอาศัยการออกซิไดซ์ด้วยออกซิไดซึ่งเอเจนท์ ซึ่งทำให้เกิดปฏิกิริยารุนแรงในระหว่างที่ให้ความร้อน

2.8 ปูนปลาสเตอร์

2.8.1 ประวัติของปูนปลาสเตอร์

ปูนปลาสเตอร์ หรือ Plaster หรือ Paster of Paris เป็นวัสดุที่ได้ถูกมนุษย์นำมาใช้ประโยชน์เป็นระยะเวลายาวนาน โดยได้มีหลักฐานเก่าแก่ที่สุดที่ได้ทำการค้นพบเกี่ยวกับปูนปลาสเตอร์ในดินแดนอนาโตเลียที่ปัจจุบันคือดินแดนของประเทศตุรกีและประเทศซีเรียซึ่งมีอายุประมาณ 9,000 ปีมาแล้วเช่นเดียวกับการที่ชาวอียิปต์โบราณได้มีการนำปูนปลาสเตอร์มาใช้เป็นวัสดุในการก่อสร้างปิระมิด จากนั้นในคริสต์ศตวรรษที่ 18 กรุงปารีสได้รับการขนานนามว่าเป็นเมืองหลวงของปูนปลาสเตอร์ทั้งนี้เนื่องจากในสมัยนั้นกษัตริย์ที่ปกครองกรุงปารีสได้มีการออกกฎหมายให้ชาวบ้านมีการฉาบบ้านด้วยปูนปลาสเตอร์ทั้งนี้เพื่อป้องกันบ้านเรือนของชาวบ้านที่เป็นบ้านไม้จากการเกิดอัคคีภัย ด้วยเหตุนี้จึงทำให้เกิดโรงงานผลิตปูนปลาสเตอร์ขนาดใหญ่ขึ้นที่ชานเมืองของกรุงปารีสเพื่อเป็นการรองรับความต้องการใช้ปูนปลาสเตอร์ในการฉาบบ้านดังกล่าวข้างต้น ซึ่งเป็นที่มาของการเรียกขานปูนปลาสเตอร์ในภาษาอังกฤษที่ว่า Plaster of Paris จนถึงปัจจุบัน (สุรศักดิ์ ไวทยวงศ์สกุล, 2558)

ปัจจุบันการผลิตปูนปลาสเตอร์ในทางการค้านั้นจะเกิดจากกระบวนการที่นำผงแรยิปซัมไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 160 °C เพื่อที่จะทำให้น้ำที่อยู่ในแรยิปซัมระเหยตัวออกจากตัวแรยิปซัมโดยใช้ภาชนะที่เป็นเหล็ก (Steel Pans) ทั้งนี้ในกระบวนการที่ทำให้ไอน้ำระเหยออกจากตัวแรยิปซัมจะสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ช่วงด้วยกัน ซึ่งได้แก่ช่วงแรกที่อุณหภูมิ 128 °C หรือในภาษาอังกฤษเรียกว่า First Boil และช่วงที่ 2 ที่อุณหภูมิ 163 °C หรือในภาษาอังกฤษเรียกว่า Second Boil และเมื่อกระบวนการดังกล่าวดำเนินไปถึงจุดที่ไม่มีน้ำเหลืออยู่เลย (Dead-Burned) ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์ที่เรียกว่า Anhydrous Calcium Sulphate (CaSO_4) ทั้งนี้ปูนปลาสเตอร์ที่ได้จากการผลิตดังกล่าวจะอยู่ในรูป แคลเซียมซัลเฟตเฮมิไฮเดรต ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) ดังสมการที่ (2) (ภัทรวรรณ เฉยเจริญ, 2558)



2.8.2 โครงสร้างทางเคมีของปูนปลาสเตอร์

ปูนปลาสเตอร์มีคุณสมบัติเป็นปูนปลาสเตอร์สามารถแบ่งตามโครงสร้างทางเคมีได้ 2 ชนิดคือ Beta (β) plaster และ Alpha (α) plaster โดยทั่วไปแล้วแม่พิมพ์ที่ผลิตจากปูนปลาสเตอร์นั้นมักจะผลิตจากปูนปลาสเตอร์ชนิด β เพราะจะมีคุณสมบัติที่มีความแข็งแรงน้อยกว่าปูนปลาสเตอร์ชนิด α ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่เป็นที่ต้องการของแม่พิมพ์ซึ่งเป็นแม่พิมพ์ที่มีความต้องการในการดูดซึมน้ำสูง (ภัทรวรรณ เฉยเจริญ, 2558)

ปูนปลาสเตอร์ถือเป็นวัสดุที่นำมาใช้ประโยชน์ในงานหลากหลายประเภทด้วยกันไม่ว่าจะเป็นงานด้านศิลปหัตถกรรม ได้แก่ รูปปั้น ตุ๊กตาและสิ่งของที่ใช้ในการตกแต่งสถานที่ เป็นต้น ด้านผลิตภัณฑ์เซรามิกซึ่งส่วนใหญ่นิยมนำไปทำแม่พิมพ์ต่าง ๆ งานด้านทันตกรรม ใช้ในการทำแบบพิมพ์ฟัน ด้านการแพทย์ที่เห็นโดยทั่วไปคือใช้ในการทำเฝือกให้กับคนไข้ที่แขนขาหัก รวมทั้งยังมีการ

ใช้ในการเรียนการสอนไม่ว่าจะเป็นวัสดุประกอบการศึกษาต่าง ๆ (นวลอนงค์ ศรีพงษ์ และมณฑนา พงษ์ไทยพัฒน์, 2558)

2.9 วัสดุผสมสำหรับการดูดซับโลหะหนัก

การศึกษาวัสดุผสมระหว่างแกรไฟต์และพลาสติกมีการศึกษามานานกว่าทศวรรษ เริ่มต้นจากการเริ่มนำเอาวัสดุสองชนิดมาผสมกันเพื่อเพิ่มความสามารถของวัสดุอีกชนิดหนึ่ง แต่การศึกษาวัสดุผสมทั้งสองชนิดนี้ส่วนใหญ่มุ่งเน้นที่การนำไปใช้ในเชิงวิศวกรรม เช่น การใช้แกรไฟต์และนาโนคาร์บอนผสมในพลาสติกเพื่อเพิ่มความแข็งแรงให้แก่พลาสติก (Ohama, 1989) การใช้นาโนคาร์บอนประเภทแกรไฟต์ออกไซด์เพิ่มการยึดเกาะของพลาสติกในระดับนาโน (Goncalves, et al., 2012) การศึกษาการใช้แกรไฟต์เป็นวัสดุผสมในพลาสติกเพื่อปรับโครงสร้างและพื้นผิวให้มีความสามารถในการยึดเกาะและเพิ่มการนำไฟฟ้า (Alkhateb, et al., 2013) เป็นต้น ซึ่งจากรายงานผลศึกษาที่ผ่านมาพบว่า ความสามารถในการยึดเกาะของพลาสติกเพิ่มขึ้นอันเนื่องมาจากการเติมคาร์บอนลงไป โดยคุณสมบัติของคาร์บอน นาโนคาร์บอนและแกรไฟต์ มีความสามารถในการเหนี่ยวนำประจุ สามารถนำไฟฟ้าและความร้อนได้มีความเสถียรไม่เกิดปฏิกิริยาเคมีได้โดยง่าย และสามารถเติมหมู่ออกซิเจนฟังก์ชันได้ (Singh, et al., 2011) แต่แกรไฟต์และคาร์บอนอื่น ๆ มีความเบาและไม่มีขั้ว ทำให้การใช้ประโยชน์มีจำกัด ซึ่งการนำพลาสติกมาเป็นวัสดุผสมนั้น พลาสติกจะช่วยทำให้คาร์บอนสามารถกระจายตัวได้อย่างทั่วถึงและเป็นเนื้อเดียวกัน (Ohama, 1989)

การนำวัสดุแกรไฟต์-พลาสติกมาใช้เป็นวัสดุผสมเพื่อการดูดซับโลหะหนักนั้นมียังมีการศึกษาที่ค่อนข้างจำกัดแต่จากการศึกษาความสามารถของวัสดุแต่ละชนิดพบว่ามีความเป็นไปได้สูงในการนำไปใช้เป็นวัสดุดูดซับโลหะหนัก ในที่นี้ได้ทำการรวบรวมการศึกษาที่เกี่ยวข้องกับการใช้วัสดุผสมที่มีลักษณะใกล้เคียงกันกับคาร์บอนและพลาสติก เช่น ยิปซัม และพลาสติก มาใช้ในการประกอบการศึกษานี้ด้วย ดังได้สรุปไว้ในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ตารางสรุปการศึกษาวัสดุผสมคาร์บอนและพลาสติก/ยิปซัม สำหรับใช้เป็นวัสดุดูดซับโลหะหนัก

งานวิจัย	วัสดุ	โลหะที่ทำการดูดซับ	วิธีการทดสอบ	สรุปผล
Avetta, et al. (2015)	แกรไฟต์ออกไซด์และแกรไฟต์ออกไซด์ที่ผ่านความร้อน	สีย้อม Orange II, Azo , Rhodamine และ Xanthene	ทำการวิเคราะห์โดย PEGDA-UV films	จากการศึกษาพบว่าแกรไฟต์ออกไซด์ที่ผ่านความร้อนเป็นวัสดุดูดซับที่ดีและแกรไฟต์ออกไซด์สามารถเป็น Photosensitizer ที่มีประสิทธิภาพ
Aziz, et al. (2005)	ถ่านจากกะลามะพร้าวผสมหินปูน	นิกเกิล, แคดเมียม, ตะกั่ว, สังกะสี และซี	เครื่อง Atomic Absorption Spectrophotometer ในการวิเคราะห์	จากการวิเคราะห์โดยเครื่อง AAS วัสดุผสมดังกล่าวมีความสามารถในการดูดซับโลหะหนักและสีย้อมมีนัยสำคัญ
Deng, et al. (2013)	วัสดุผสมระหว่างอนุภาคนาโนแกรฟีนออกไซด์และแม่เหล็ก	แคดเมียม (II), ไอออนของสีย้อมเมทิลีนบลู และ Orange G	วิเคราะห์ลักษณะของวัสดุดูดซับด้วย TEM SEM XRD และXPS และการทดสอบหาค่าไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์	จากการศึกษาพบว่าวัสดุผสมระหว่างอนุภาคนาโนแกรฟีนออกไซด์และแม่เหล็ก มีความสามารถในการดูดซับแคดเมียม (II), ไอออนของสีย้อมเมทิลีนบลู และ Orange G ทั้งนี้ความสามารถในการดูดซับสารดังกล่าวของวัสดุผสมจะลดลงเมื่อค่าความเป็นด่างเพิ่มขึ้น
Ok, et al. (2007)	ปูนซีเมนต์พอร์ตแลนด์ซีโอไลต์	ตะกั่ว, ทองแดง แคดเมียม และสังกะสี	การทดสอบหาค่าไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์	จากการศึกษาเปรียบเทียบระหว่างการดูดซับโลหะหนักของของถ่านกัมมันต์และปูนซีเมนต์พอร์ตแลนด์ซีโอไลต์พบว่าปูนซีเมนต์พอร์ตแลนด์ซีโอไลต์มีความสามารถในการดูดซับโลหะหนักสูงกว่าถ่านกัมมันต์

ตารางที่ 3 (ต่อ)

งานวิจัย	วัสดุ	โลหะที่ทำการดูดซับ	วิธีการทดสอบ	สรุปผล
Olanipekun, et al. (2015)	วัสดุผสมระหว่างแกรไฟต์ออกไซด์และพอลิเมอร์	ไอออนของตะกั่ว (II)	ศึกษาลักษณะของวัสดุดูดซับโดยเครื่อง FTIR, Raman, SEM, TGA และ XRD และวิเคราะห์การดูดซับไอออนของตะกั่วโดย AAS	จากการศึกษาพบว่าวัสดุผสมระหว่างแกรไฟต์ออกไซด์กับ Poly 1,5 (diaminonaphthalene)
Rauf, et al. (2009)	ยิปซัม	สีเมทิลินบลู	การทดสอบหาค่าไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์ แบบจำลองไอโซเทอรัการดูดซับของฟรอยดลิค และแบบจำลองการดูดซับของ Tempkin	จากการศึกษาพบว่ายิปซัมสามารถดูดซับเมทิลินบลูสูงสุด 36 มิลลิกรัมต่อกรัม จากสารละลาย
Petit, Seredych, and Bandosz, (2009)	วัสดุผสมระหว่างแกรไฟต์ออกไซด์และอะลูมิเนียมเซอร์-โครเนียมพอลิแคทไอออน	แอมโมเนีย	Breakthrough dynamic test	จากการศึกษาพบว่าวัสดุผสมระหว่างวัสดุผสมระหว่างแกรไฟต์ออกไซด์และอะลูมิเนียมเซอร์-โครเนียมพอลิแคทไอออนมีความสามารถในการดูดซับแอมโมเนียเกิดจากการกระจายตัวสูงขึ้นของชั้นแกรฟีนเป็นไปตามนิยามของ Brønsted acidic centers
Olanipekun, et al. (2015)	วัสดุผสมระหว่างแกรไฟต์ออกไซด์และพอลิเมอร์	ไอออนของตะกั่ว (II)	ศึกษาลักษณะของวัสดุดูดซับโดยเครื่อง FTIR, Raman, SEM, TGA และ XRD และวิเคราะห์การดูดซับไอออนของตะกั่วโดย AAS	จากการศึกษาพบว่าวัสดุผสมระหว่างแกรไฟต์ออกไซด์กับ Poly 1,5 (diaminonaphthalene) มีความสามารถในการดูดซับไอออนของตะกั่วสูงสุด

ตารางที่ 3 (ต่อ)

งานวิจัย	วัสดุ	โลหะที่ทำการดูดซับ	วิธีการทดสอบ	สรุปผล
Sheet, Kabbani, and Holail (2014)	แกรไฟต์ออกไซด์, อนุภาคนาโนของซิลิกา, วัสดุผสมระหว่างซิลิกาและแกรไฟต์ออกไซด์	โลหะหนัก: นิเกิล, สังกะสี, ตะกั่ว, แคดเมียม, โครเมียม	การทดสอบหาค่าไอโซเทอมการดูดซับของ แล ง เมีย ร และแบบจำลองไอโซเทอร์มการดูดซับของ ฟรอยดลิค	จากการทดสอบหาค่าไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์พบว่าแกรไฟต์ออกไซด์มีประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนของนิเกิลจากสารละลาย ขณะที่แบบจำลองไอโซเทอร์มการดูดซับของฟรอยดลิคแสดงให้เห็นการดูดซับไอออนของแคดเมียม,
Zhao, et al. (2011)	แกรฟีนออกไซด์	แคดเมียม (II) และโคบอล (II)	วิเคราะห์ลักษณะของวัสดุดูดซับด้วย TEM AFM XPS XRD FT-IR และ TGA ทำการดูดซับด้วยการทดลองแบบทีละเท (Batch Experiment)	จากการศึกษาพบว่าความสามารถในการดูดซับแคดเมียม (II) และโคบอลของแกรฟีนออกไซด์มีความสัมพันธ์กับพีเอชและอุณหภูมิ ทั้งนี้แกรฟีนออกไซด์เป็นวัสดุที่เหมาะสมในการจัดการมลพิษจากโลหะหนักหากในอนาคตมีการสังเคราะห์วัสดุดังกล่าวในระดับอุตสาหกรรมจะช่วยลดต้นทุนในการผลิตได้

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่าง

3.1.1 ขั้นตอนการเตรียมแกรไฟต์

ทำการเก็บผงแกรไฟต์จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับมาจากระบวนการหลังจากการกลึงเบี้ย หลอมโลหะ โดยแกรไฟต์จะมีลักษณะแข็ง เป็นผง อยู่ในเครื่องจักรที่มีถังรองรับผงจากการกลึงไม่มี เศษวัสดุอื่นปะปน ในการเก็บตัวอย่างแกรไฟต์จะถูกบรรจุลงในถุง polyethylene แล้วนำกลับมาที่ ห้องปฏิบัติการของสถาบันวิจัยสภาวะแวดล้อม ก่อนนำไปทำการ pre-treatment ด้วยการบดด้วย crucible mortar และร่อนด้วยตะแกรงที่มีขนาดของตะแกรง (SAM รุ่น SM20916) ขนาด 40 mesh (420 μm) เพื่อแยกผงแกรไฟต์ที่มีขนาดใหญ่ออกก่อน แล้วทำการเก็บไว้ในถุงซิปล็อคเพื่อป้องกันความชื้น จากนั้นนำตัวอย่างที่ผ่านการร่อนผ่านตะแกรงแล้วไปวิเคราะห์คุณสมบัติของวัสดุและใช้ในการสังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์ต่อไป

ทั้งนี้ในการวิเคราะห์คุณสมบัติของวัสดุจะต้องมีการเปรียบเทียบวัสดุตัวอย่างที่ใช้ในการทดลอง กับวัสดุอ้างอิง ในที่นี้แกรไฟต์ที่นำมาใช้เป็นวัสดุอ้างอิง (reference material) ได้แก่ Graphite powder, <20 μm , synthetic ของ Sigma-Aldrich

3.1.2 ขั้นตอนการเตรียมพลาสติก

พลาสติกที่ได้จากการเก็บตัวอย่างจากโรงงานอัญมณีจะถูกรวบรวมจากรางดักพลาสติก เพื่อให้ตกตะกอนซึ่งอยู่บริเวณภายนอกตัวอาคารของโรงงาน โดยพลาสติกที่เก็บรวบรวมมาถูกบรรจุลงในถุง polyethylene เพื่อนำกลับมายังห้องปฏิบัติการเพื่อทำการตากด้วยวิธีการ air dry จนแห้ง จากนั้นนำพลาสติกที่ยังคงมีความชื้นอยู่ทำการอบที่อุณหภูมิ 80 $^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมงก่อนที่จะนำออกมาผึ่งให้คลายความร้อนที่อุณหภูมิห้องแล้วทำการบดด้วย crucible mortar และร่อนด้วยตะแกรง (SAM รุ่น SM20916) ขนาด 40 mesh เพื่อแยกวัสดุเจือปน หิน และทรายออก จากนั้นนำส่วนที่ร่อนผ่านตะแกรงเก็บไว้ในถุงซิปล็อคก่อนที่จะนำไปใช้และทำการวิเคราะห์ด้วย SEM, XRD, moisture content และ BET ต่อไป

ทั้งนี้ พลาสติกที่นำมาใช้เป็นวัสดุอ้างอิง (reference material) ได้แก่พลาสติกประเภท ที่นำมาใช้ในงานหล่ออัญมณีและเครื่องประดับซึ่งมีจำหน่ายทั่วไป ยี่ห้อ Change Jewelry Powder Premium Brass (100 powder: 38 - 40 water ratio)

3.2 การสังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์ (Graphite oxide synthesis)

วิธีการสังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์ดัดแปลงจากวิธีการของ Tour โดยเริ่มจากการเตรียม H_2SO_4 / H_3PO_4 ในอัตราส่วน 9:1 (360:40 มิลลิลิตร) ชั่งผงแกรไฟต์ 3 กรัม และชั่งผง KMnO_4 18 กรัมผสมลงในผงแกรไฟต์ ค่อยๆ ให้ความร้อนกับสารผสมจนกระทั่งอุณหภูมิคงที่ที่ 50 - 60 °C ทำการกวนด้วยเครื่อง overhead mixer ที่ 300 rpm เป็นเวลาประมาณ 9 ชั่วโมง นำสารผสมที่ได้ใส่ลงในน้ำแข็งประมาณ 400 มิลลิลิตร และเติม 30 % H_2O_2 จำนวน 3 ml จากนั้นทำการร่อนด้วยตะแกรง ขนาด 300 ไมโครเมตร ก่อนที่จะทำการกรองด้วยกระดาษกรอง Whatman NO. 2 ด้วยปั๊มสุญญากาศ จากนั้นทำการล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นปริมาตร 200 ml 30 % HCl ปริมาตร 200 ml และล้างต่อด้วยเอทานอล 200 ml ตามลำดับโดยทำซ้ำ 2 รอบ แยกแกรไฟต์ออกไซด์ที่กรองได้ออกจากกระดาษกรอง นำไปตากไว้ในภาตแก้วโดยใช้อุณหภูมิ 50 °C นาน 24 ชั่วโมง จากนั้นทำการชุบแกรไฟต์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากภาตแก้วและนำไปชั่งน้ำหนัก แล้วทำการเก็บแกรไฟต์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ใส่ขวดเพื่อไม่ให้ถูกความชื้น

3.3 การเตรียมวัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์-พลาสติก

แกรไฟต์ออกไซด์ที่ได้จากการดัดแปลงแกรไฟต์เหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับด้วยวิธีการของ Tours และพลาสติกที่ผ่านการลดความชื้น และคัดเลือกขนาดด้วยการร่อนด้วยตะแกรงถูกนำมา varied เป็นอัตราส่วนต่าง ๆ กัน โดยให้แกรไฟต์ออกไซด์:พลาสติก (GO:Plaster) มีสัดส่วนเป็น 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, และ 1:3 ด้วยน้ำหนักแห้ง ก่อนที่จะนำไปทำการทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับ แล้ววิเคราะห์คุณลักษณะที่เปลี่ยนแปลงไปด้วยเทคนิคต่าง ๆ

3.4 การทดสอบคุณลักษณะของวัสดุ

การทดสอบคุณลักษณะของวัสดุเพื่อศึกษาทางสัณฐานวิทยาของวัสดุใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Scanning electron microscopy: SEM) และทำการเปรียบเทียบการกระจายตัวของโลหะหนักบนพื้นผิวของวัสดุด้วย Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) การวิเคราะห์ที่มีความจำเพาะกับคุณลักษณะของแกรไฟต์ออกไซด์ใช้วิธีการส่องตัวอย่างที่มีความบางด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน Transmission Electron Microscope (TEM) ในขณะเดียวกัน การทดสอบองค์ประกอบของผลึกในวัสดุทำได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy: TEM) หมู่ฟังก์ชันของแกรไฟต์ออกไซด์สามารถทำการวิเคราะห์ได้ด้วยเครื่อง Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR) นอกจากนี้การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุและความเป็นรูพรุนสามารถทำได้ด้วยวิธีการ Brunauer, Emmett and Teller (BET)

3.5 การเตรียมน้ำเสียสังเคราะห์โพแทสเซียมไดโครเมต ($K_2Cr_2O_7$)

การเตรียมน้ำเสียสังเคราะห์โพแทสเซียมไดโครเมตสามารถทำได้โดยการเตรียมสารละลาย stock solution โพแทสเซียมไดโครเมต ($K_2Cr_2O_7$) 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยการละลาย ($K_2Cr_2O_7$) 2.8287 กรัม แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นเป็น 1 ลิตร จากนั้นในทุก ๆ การทดลองแบบกะ (Batch experiment) สารละลาย $K_2Cr_2O_7$ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร จะทำการเตรียมจากสารละลาย stock solution นี้

3.6 การศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการดูดซับโครเมียม

3.6.1 การศึกษาปริมาณตัวดูดซับที่เหมาะสม

การศึกษาปริมาณตัวดูดซับที่เหมาะสมในการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ด้วยการทดลองแบบกะ (Batch experiment) สามารถทำได้โดยเจือจางน้ำเสียสังเคราะห์โพแทสเซียมไดโครเมตจาก stock solution ที่มีความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร ให้มีความเข้มข้นสุดท้าย 100 มิลลิกรัมต่อลิตร แล้วเติมสารละลายลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 125 มิลลิลิตร ที่มีปริมาณตัวดูดซับแกรไฟต์ออกไซด์ (0.05 0.1 0.2 0.3 และ 0.4) และ พลาสติก (0.05 0.1 0.2 0.3 0.4 0.6 และ 0.8) และวัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติก (1:3 1:2 1:1 2:1 3:1 0.05/0.2 0.1/0.4 และ 0.2/0.8) เป็นปริมาตร 50 มิลลิลิตร (ตัวดูดซับแต่ละปริมาณจะทำการทดลองปริมาณละ 3 ซ้ำ) แล้วนำไปเขย่าด้วยเครื่อง Orbital mixer incubator (Ratek, OM15) ในอัตราความเร็วรอบ 220 รอบต่อนาที ณ อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง (คาดว่าปฏิกิริยาการดูดซับเข้าสู่สภาวะสมดุล) จากนั้นทำการแยกสารละลายและตัวดูดซับออกจากกันด้วยการปั่นเหวี่ยง (centrifuge) ที่ความเร็ว 3000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที แล้วกรองสารละลายส่วนบนผ่าน nylon syringe filter 0.45 ไมโครเมตร ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 2.5 มิลลิเมตร จากนั้นนำสารละลายส่วนที่ผ่านการกรองแล้วไปทำการสร้างสีเพื่อวัดความเข้มข้นของโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ที่เหลือน้ำด้วยเครื่อง UV-vis spectrometer (Shimadzu, UV 1201) ที่ความยาวคลื่น 540 นาโนเมตร

3.6.2 การศึกษาอิทธิพลของเวลาที่มีผลต่อการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์

การศึกษาอิทธิพลของเวลาที่มีผลต่อการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์สามารถทำได้ด้วยการทดลองแบบกะเช่นกัน โดยเจือจางน้ำเสียสังเคราะห์โพแทสเซียมไดโครเมตจาก stock solution ที่มีความเข้มข้น 1000 ppm ให้มีความเข้มข้นสุดท้าย 100 ppm ปริมาตร 50 มิลลิลิตร เติมน้ำลงในตัวดูดซับที่เป็นวัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติก ปริมาณ 0.2/0.8 กรัม (ปริมาณตัวดูดซับเลือกจากผลการศึกษาปริมาณตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพการดูดซับได้ดี) ในขวดรูปชมพู่ขนาด 125 มิลลิลิตร นำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าด้วยเครื่อง Orbital mixer incubator (Ratek, OM15) ในอัตราความเร็วรอบ 220 รอบต่อนาที ณ อุณหภูมิห้องเป็นเวลา ทำการเขย่าที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 20 นาที 40 นาที

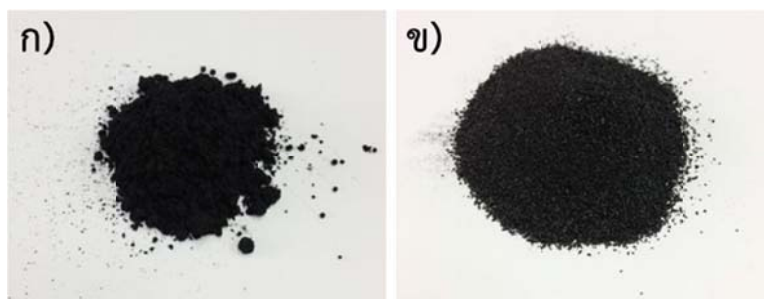
1 ชั่วโมง 2 ชั่วโมง 3 ชั่วโมง 4 ชั่วโมง 5 ชั่วโมง 8 ชั่วโมง 10 ชั่วโมง 12 ชั่วโมง 16 ชั่วโมง 20 ชั่วโมง 24 ชั่วโมง 36 ชั่วโมง 48 ชั่วโมง และ 72 ชั่วโมง จากนั้นแยกสารละลายและตัวดูดซับออกจากกันด้วยการปั่นเหวี่ยง (centrifuge) ที่ความเร็ว 3000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที แล้วกรองสารละลายส่วนบนผ่าน nylon syringe filter 0.45 ไมโครเมตร ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 2.5 มิลลิเมตร และนำสารละลายส่วนที่ผ่านการกรองแล้วไปทำการวัดความเข้มข้นโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ที่เหลืด้วย UV-vis spectrometer ที่ความยาวคลื่น 540 นาโนเมตร

บทที่ 4

ผลการศึกษาและวิจารณ์

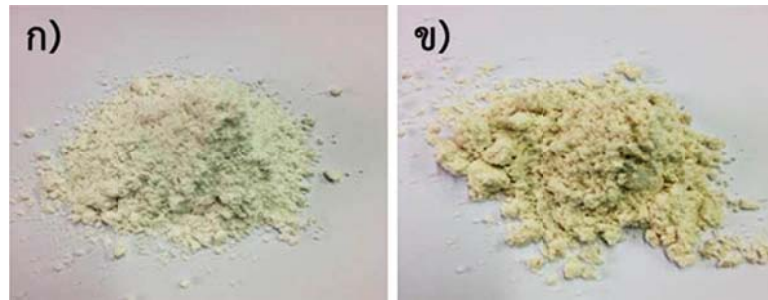
4.1 ลักษณะของวัสดุ

ลักษณะทางกายภาพของแกรไฟต์เมื่อสังเกตด้วยตาเปล่า สามารถสังเกตเห็นความแตกต่างหลายประการ ไม่ว่าจะเป็นสี ลักษณะของผง การเกาะตัวกันของอนุภาค และความชื้น แกรไฟต์ที่มีจำหน่ายเพื่อการค้ามีลักษณะเป็นผงละเอียดสีดำ มีความฟู และไม่จับตัวเป็นก้อน ในขณะที่แกรไฟต์ที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับมีลักษณะของผงที่เกาะกันเป็นก้อนเล็ก ๆ มีสีดำเทา ซึ่งสามารถสังเกตเห็นความแตกต่างของสีและลักษณะของผงแกรไฟต์ได้ชัดเจน ดังรูปที่ 11



รูปที่ 11 ลักษณะทางกายภาพของแกรไฟต์ ก) แกรไฟต์ที่มีจำหน่ายทั่วไป และ ข) แกรไฟต์เหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ

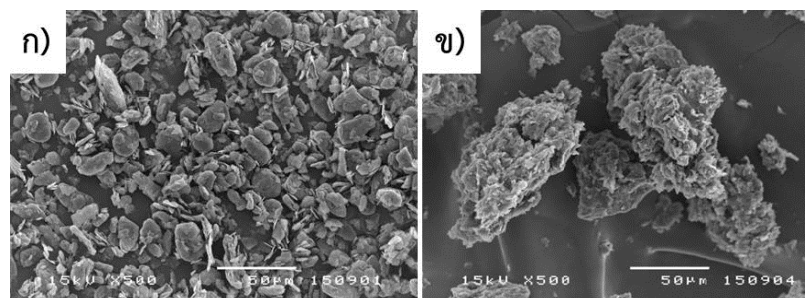
พลาสติกสองชนิดได้ถูกนำมาเปรียบเทียบลักษณะทางกายภาพที่สามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่า (รูปที่ 12) พลาสติกที่มีจำหน่ายเพื่อการค้ามีสีขาวบริสุทธิ์ มีลักษณะผงละเอียด แต่จะจับตัวกันแน่นเมื่อกดหรือรีด ในขณะที่พลาสติกที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับมีการเกาะตัวเป็นก้อน สามารถสังเกตได้อย่างชัดเจน และมีสีขาวปนเหลือง รวมทั้งสามารถสังเกตเห็นสิ่งปนเปื้อนได้ เมื่อใช้แรงกดหรือรีดพบก้อนของพลาสติกที่เกาะกันจนแน่นและแข็ง ซึ่งเป็นลักษณะทางกายภาพที่แตกต่างกันอย่างชัดเจน



รูปที่ 12 ลักษณะทางกายภาพของปลาสเตอร์ ก) ปลาสเตอร์ที่มีจำหน่ายเพื่อการค้า และ ข) ปลาสเตอร์เหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ

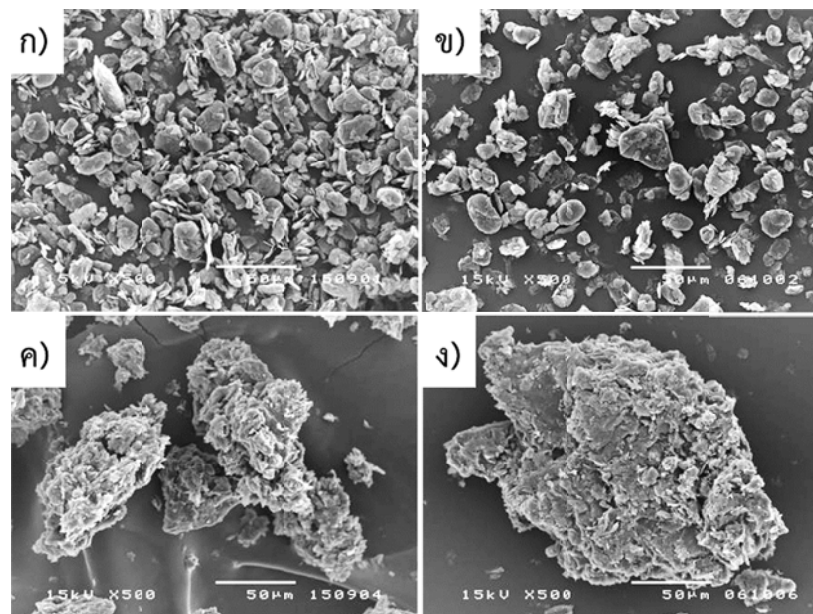
4.1.1 การวิเคราะห์คุณลักษณะของวัสดุตั้งต้นด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM)

การวิเคราะห์คุณลักษณะของแกรไฟต์ผงเมื่ออยู่บนพื้นผิวเรียบเพื่อทำการศึกษารูปร่าง และ ลักษณะพื้นผิวของแกรไฟต์ สามารถทำได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Scanning electron microscopy: SEM) ในรูปที่ 12 แสดงการเปรียบเทียบลักษณะพื้นผิวของแกรไฟต์ที่มีจำหน่ายเพื่อการค้า (รูปที่ 12 ก)) และแกรไฟต์ที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ (รูปที่ 12 ข)) ที่กำลังขยายเดียวกัน ($\times 500$) แกรไฟต์ที่มีจำหน่ายเพื่อการค้ามีอนุภาคขนาดเล็ก รูปร่างแผ่น มีขนาดเล็กกว่า และกระจายตัวสม่ำเสมอทั่วพื้นผิวเรียบเมื่อเทียบกับแกรไฟต์ที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ ที่อนุภาคของแกรไฟต์มีการจับตัวกันเป็นก้อน มีรูปร่างไม่สม่ำเสมอแต่เป็นอนุภาคที่มีพื้นผิวขรุขระ จากการสังเกตลักษณะของแกรไฟต์ที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับที่มีการจับตัวเป็นกลุ่มก้อน จึงสังเกตว่าอาจจะต้องทำการบดก่อนที่จะนำมาใช้ ทั้งนี้จึงได้ทำการศึกษาลักษณะพื้นผิวหลังจากที่ได้ทำการบดแกรไฟต์ทั้ง 2 ชนิดเพื่อสังเกตลักษณะของพื้นผิวที่เปลี่ยนไปหลังจากบด ดังได้แสดงไว้ในรูปที่ 13

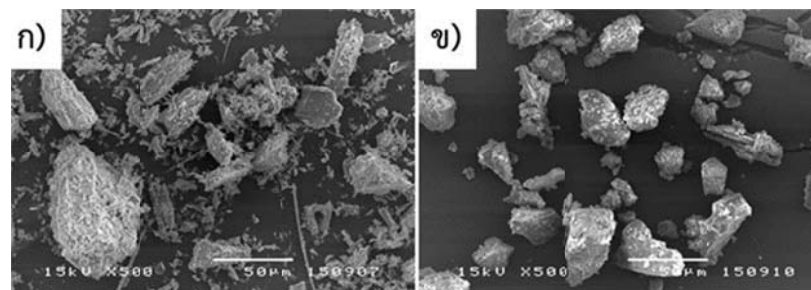


รูปที่ 13 แกรไฟต์ที่กำลังขยาย 500 เท่า ก) แกรไฟต์ที่มีจำหน่ายเพื่อการค้า ข) แกรไฟต์ที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ

เช่นเดียวกันกับแกรไฟต์ ปูนปลาสเตอร์ได้ถูกนำมาทำการวิเคราะห์คุณลักษณะรูปร่างที่อยู่ในรูปแบบผงเมื่ออยู่บนพื้นผิวเรียบ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ดังแสดงในรูปที่ 14 พื้นผิวของปลาสเตอร์ที่แสดงในรูปที่ 14 ก) คือปลาสเตอร์ที่มีจำหน่ายเพื่อการค้าสามารถสังเกตรูปร่างที่มีลักษณะเป็นลิ่มและเกร็ด ในขณะที่ลักษณะพื้นผิวของปลาสเตอร์เหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ (รูปที่ 14 ข)) จะสังเกตว่าไม่มีรูปร่างที่แน่นอน มีขนาดใหญ่กว่าอันเนื่องมาจากการจับตัวกันของอนุภาค จนเป็นก้อนเมื่อเปรียบเทียบกับภายใต้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยายเดียวกัน ($\times 500$)

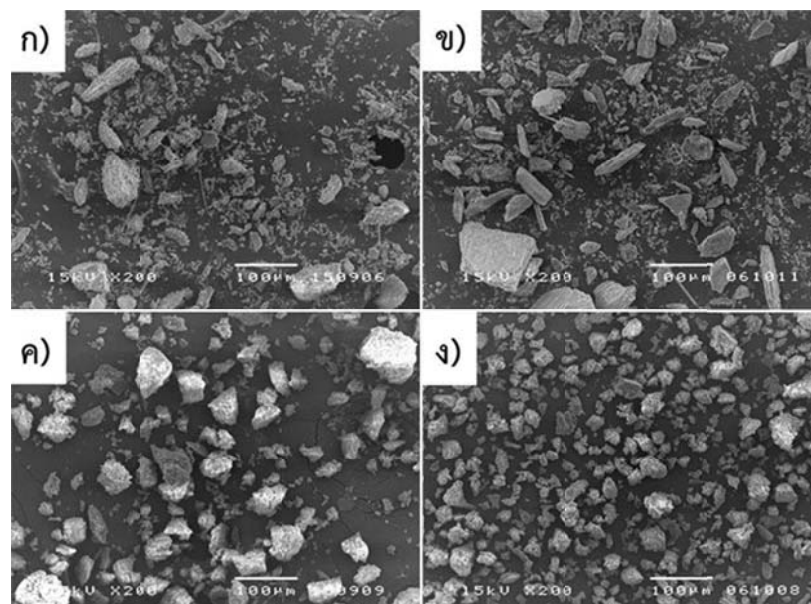


รูปที่ 14 แกรไฟต์ประเภทต่าง ๆ ที่กำลังขยาย 500 เท่า ก) แกรไฟต์ที่มีจำหน่ายเพื่อการค้า ข) แกรไฟต์ที่มีจำหน่ายเพื่อการค้าหลังจากผ่านการบด ค) แกรไฟต์ที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ และ ง) แกรไฟต์ที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับหลังจากผ่านการบด



รูปที่ 15 ผงปลาสเตอร์ที่กำลังขยาย 500 เท่าเมื่อ ก) ปลาสเตอร์ที่มีจำหน่ายเพื่อการค้า และ ข) ปลาสเตอร์ที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ

เนื่องจากพลาสติกมีการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อน เมื่อผ่านการใช้จากกระบวนการในอุตสาหกรรม จึงเป็นที่น่าสังเกตว่าขนาดและรูปร่างของพลาสติกจะมีการเปลี่ยนแปลงอย่างไรเมื่อผ่านการบด ดังนั้น จึงได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบลักษณะของพลาสติกที่เปลี่ยนไปเมื่อผ่านการบดของพลาสติกทั้ง 2 ประเภทคือ พลาสติกที่ได้จากการจำหน่ายเพื่อการค้า (รูปที่ 16 ก) พลาสติกที่ได้จากการจำหน่ายเพื่อการค้าหลังผ่านการบด (รูปที่ 16 ข) พลาสติกที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ (รูปที่ 16 ค) และพลาสติกที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับหลังผ่านการบด (รูปที่ 16 ง) ทั้งนี้ ลักษณะพื้นผิวของแกรไฟต์หลังผ่านการบด แกรไฟต์ทั้ง 2 ชนิดจึงถูกทำการศึกษาเพื่อสังเกตลักษณะของพื้นผิวที่เปลี่ยนไป ดังได้แสดงไว้ในรูปที่ 16



รูปที่ 16 พลาสติกประเภทต่าง ๆ ที่กำลังขยาย 200 เท่า ก) พลาสติกที่มีจำหน่ายเพื่อการค้า ข) พลาสติกที่มีจำหน่ายเพื่อการค้าหลังจากผ่านการบด ค) พลาสติกที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ และ ง) พลาสติกที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับหลังจากผ่านการบด

จากการวิเคราะห์คุณลักษณะของแกรไฟต์ภายใต้ SEM พบว่าลักษณะของอนุภาคแกรไฟต์ที่ได้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับมีลักษณะคล้ายกับอนุภาคแกรไฟต์ที่ใช้เป็นวัสดุอ้างอิงในการศึกษานี้ ซึ่งเป็นแกรไฟต์แบบ flake ซึ่งเป็นชนิดที่พบได้ทั่วไป (Jeong, et al., 2009) แต่ว่าขนาดอนุภาคของแกรไฟต์ที่ได้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับมีขนาดอนุภาคใหญ่และเกาะตัวกันแน่นกว่าแกรไฟต์ที่เป็นวัสดุอ้างอิง จึงทำให้ต้องมีการปรับปรุงวัสดุในเบื้องต้นด้วยการบดและร่อนผ่านตะแกรงก่อนที่จะนำมา

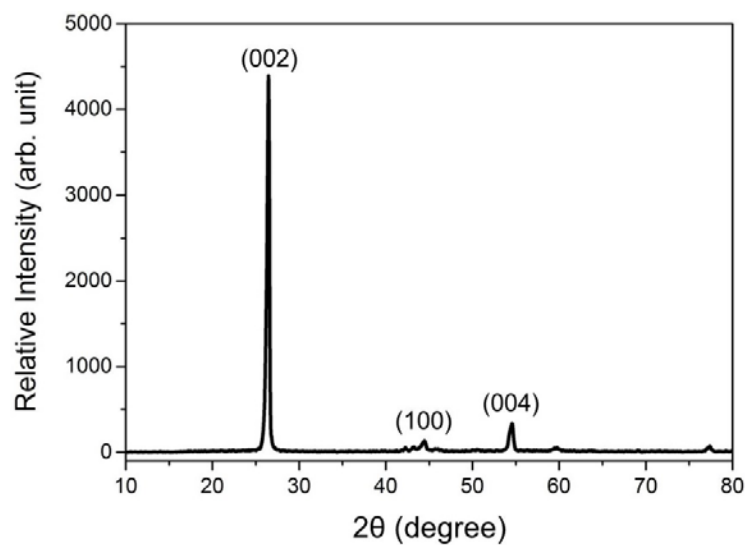
สังเคราะห์เป็นแกรไฟต์ออกไซด์ได้ เนื่องจากขนาดของอนุภาคที่ไม่สม่ำเสมออาจจะมีผลต่อความทั่วถึงของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่างแกรไฟต์กับกรด

พลาสติกในการศึกษานี้เป็นผงพลาสติกที่ใช้ในงานหล่อโลหะโดยเฉพาะ ซึ่งพบว่าเป็นชนิดที่มีค่าความชื้นต่ำกว่าพลาสติกที่ใช้ในงานปั้นทั่วไป 30% - 40% ลักษณะของพลาสติกภายใต้ SEM มีทั้งลักษณะที่เป็นแท่งและเกล็ดปะปนกัน แสดงให้เห็นว่าลักษณะของพลาสติกชนิดนี้มีความไม่สม่ำเสมอของรูปร่างในระดับ Microscale และเมื่อเทียบกับพลาสติกที่ผ่านการใช้งานมาแล้วยิ่งแสดงให้เห็นความแตกต่างที่ชัดเจนนั้นคือการกระจายตัวของอนุภาคจะลดลงและส่วนใหญ่จะเกาะเป็นก้อนขนาดใหญ่ ซึ่งทำให้ต้องมีการนำวิธีการปรับปรุงวัสดุเข้ามาช่วยในการลดขนาดอนุภาคและทำให้เกิดการกระจายตัวของอนุภาคได้สม่ำเสมอขึ้น ส่วนการร่อนผ่านตะแกรงจะช่วยคัดเลือกอนุภาคให้มีความใกล้เคียงกัน ทั้งยังเป็นการกำจัดวัสดุปนเปื้อน เช่น หิน กรวด ทราย ออกจากตัวอย่างด้วย

4.1.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของวัสดุด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer: XRD)

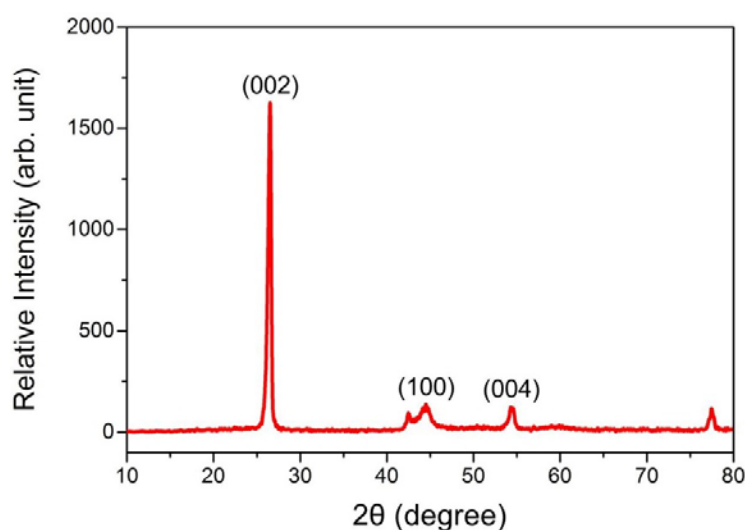
การตรวจสอบคุณสมบัติความเป็นผลึกของวัสดุที่นำมาใช้ในการศึกษา มีความสำคัญใน 2 ประเด็นคือ 1) เพื่อทดสอบคุณสมบัติความเป็นผลึกของวัสดุตั้งต้นว่ามีความเป็นผลึกมากน้อยเพียงใด และ 2) เพื่อทดสอบหาองค์ประกอบของผลึกและความเป็นวัสดุที่มีการปนเปื้อนโลหะหนักหรือสิ่งเจือปนที่มีคุณสมบัติความเป็นผลึกอยู่หรือไม่ ซึ่งในการทดสอบคุณสมบัตินี้ได้เลือกใช้เทคนิค XRD ในการทดสอบ โดยวัสดุที่นำมาทดสอบ ได้แก่ แกรไฟต์และพลาสติกที่ได้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับนั้นจะต้องทำการเปรียบเทียบคุณสมบัติของวัสดุกับวัสดุอ้างอิงที่มีความบริสุทธิ์

จากรูปที่ 17 แสดง XRD pattern ของวัสดุอ้างอิงแกรไฟต์หรือแกรไฟต์ที่มีจำหน่ายเพื่อการค้า (commercial graphite, Com.Graphite) ซึ่ง XRD pattern ที่ได้แสดงข้อมูลขององค์ประกอบหลักคือ คาร์บอน (carbon) โดยองค์ประกอบสำคัญที่พบได้แก่ คาร์บอน (002) ($2\theta = 26^\circ$) โดยมี intensity ของ peak สูงที่สุดและ peak มีลักษณะสูงและแหลมที่ฐานของ peak แคบ แสดงให้เห็นว่ามีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก ในขณะที่องค์ประกอบอื่นที่มีรองลงมาได้แก่ คาร์บอน (004) ที่ $2\theta = 42^\circ$ และ (100) ที่ $2\theta = 54^\circ$ ซึ่ง peak ที่ได้มี intensity ต่ำและลักษณะของ peak ที่ฐานมีความกว้างแสดงว่าองค์ประกอบทั้งสองอยู่น้อย



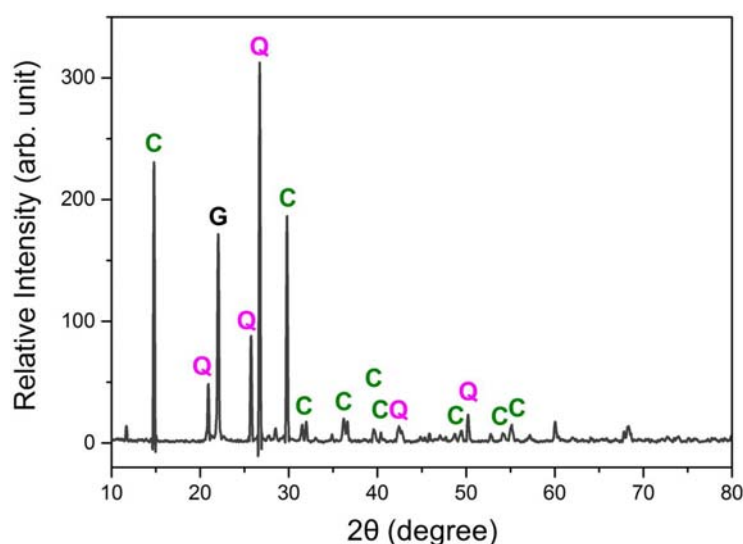
รูปที่ 17 XRD pattern ของแกรไฟต์ที่มีจำหน่ายเพื่อการค้า (commercial graphite)

ในรูปที่ 18 แกรไฟต์เหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ (Sampled graphite, Samp. Graphite) ที่ผ่านการร่อนด้วยตะแกรงขนาด 40 mesh แล้วถูกนำมาทดสอบคุณสมบัติความเป็นผลึกด้วยเทคนิค XRD ซึ่งลักษณะ peak pattern ของแกรไฟต์เหลือใช้ดังกล่าวแสดงองค์ประกอบของ peak เช่นเดียวกันกับแกรไฟต์ที่ใช้เป็นวัสดุอ้างอิง โดย peak ที่แสดงเป็น peak ของคาร์บอน มี intensity สูงที่สุดได้แก่ คาร์บอน (002) ที่ $2\theta = 26^\circ$ ในขณะที่คาร์บอน (001) และ (004) peak intensity มีความสูงที่เท่ากัน



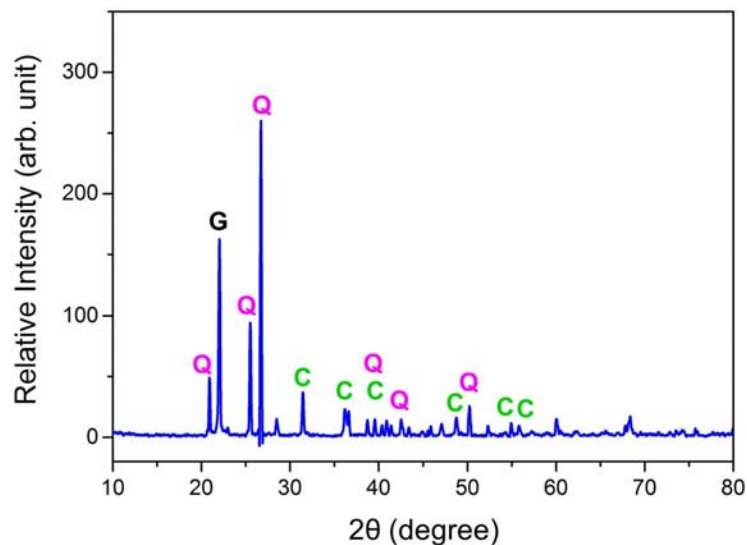
รูปที่ 18 XRD pattern ของแกรไฟต์ ที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ

เช่นเดียวกันกับแกรไฟต์ เพื่อเป็นการศึกษาและวิเคราะห์องค์ประกอบของพลาสติกในพลาสติกที่เป็นวัสดุอ้างอิง (พลาสติกที่มีจำหน่ายเพื่อการค้า) และตัวอย่างพลาสติกเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับด้วย XRD จึงได้ถูกนำมาเป็นเครื่องมือในการตรวจวิเคราะห์ ในรูปที่ 19 พลาสติกที่มีจำหน่ายเพื่อการค้าชนิดเดียวกันกับที่ใช้ในงานหล่อเครื่องประดับ ซึ่งเป็นพลาสติกประเภทที่สามารถทนความร้อนได้ถูกนำมาใช้เป็น ผลการวิเคราะห์พบว่า XRD pattern ของพลาสติกที่เป็นวัสดุอ้างอิงมีองค์ประกอบผลึกที่สำคัญคือ quartz (Q) ซึ่งสังเกตได้จาก strong sharp peak ของ quartz ที่ปรากฏอยู่ในหลายตำแหน่งที่ 2θ ระหว่าง 20° และ 30° รองลงมาคือ calcium sulfate (ประเภท basanite หรือ anhydrite) (C) ซึ่งสามารถพบ sharp peak ของ calcium sulfate ที่สำคัญในตำแหน่ง 2θ ที่ 15° และ 30° รวมถึงองค์ประกอบผลึกของ calcium sulfate ที่พบใน intensity ต่ำ ๆ ในตำแหน่ง 2θ 30° ถึง 50° ส่วนองค์ประกอบประเภท gypsum (G) พบตำแหน่งเดียว ที่ $2\theta = 22^\circ$



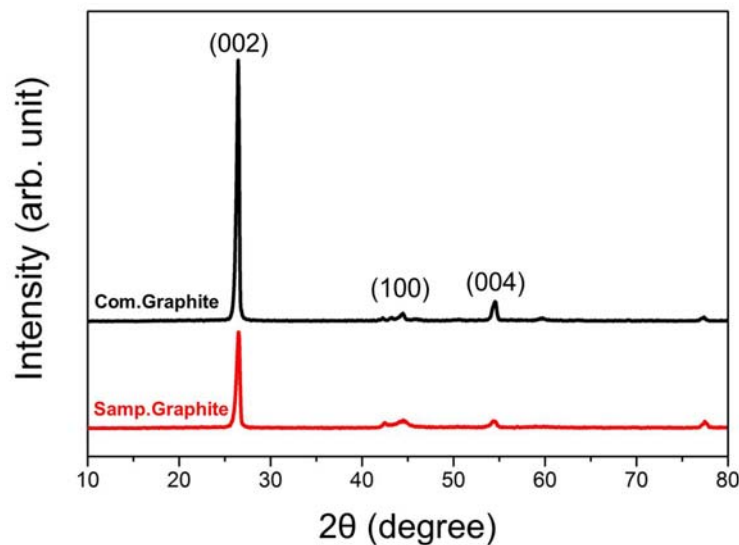
รูปที่ 19 XRD pattern ของพลาสติกที่มีจำหน่ายเพื่อการค้า (commercial plaster) โดย C=calcium sulfate (hemihydrate หรือ basanite และ anhydrite), Q=quartz, และ G=gypsum

XRD pattern ของพลาสติกเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ (รูปที่ 20) แสดงองค์ประกอบของ peak ที่อยู่ในตำแหน่งของ quartz (Q) มากที่สุด (2θ ระหว่าง 20° และ 30°) โดยลักษณะของ peak มี intensity สูงและ peak มียอดปลายที่แหลมตั้งตรง รองลงมาเป็น peak ที่ปรากฏในตำแหน่ง calcium sulfate (C) ซึ่งมี intensity ต่ำปรากฏอยู่ระหว่าง 2θ ที่ 30° และ 60° นอกจากนี้ยังพบ peak ที่ $2\theta = 22^\circ$ ซึ่ง peak มีลักษณะยอดแหลมและมี intensity สูง



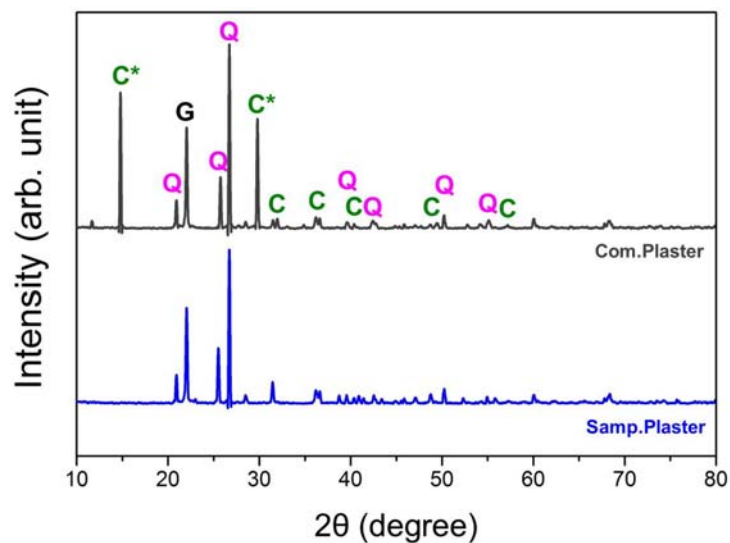
รูปที่ 20 XRD pattern ของปลาสเตอร์ที่มีจำหน่ายเพื่อการค้า (sampled plaster) ที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ โดย C=calcium sulfate (hemihydrate หรือ basanite และ anhydrite), Q=quartz, และ G=gypsum

จากการวิเคราะห์คุณสมบัติความเป็นผลึกของวัสดุทั้ง 2 ชนิดเมื่อนำกราฟของ XRD pattern ของวัสดุทั้งสองมา plot เพื่อเทียบตำแหน่งของ peak และ intensity (รูปที่ 21) ที่วิเคราะห์ได้ ซึ่งพบว่า ลักษณะตำแหน่งของ peak ที่เกิดขึ้นนั้นอยู่ในตำแหน่งเดียวกันอย่างชัดเจน ($2\theta = 26^\circ$, 42° และ 54°) ซึ่งแสดงองค์ประกอบของคาร์บอนฟอर्मต่าง ๆ ซึ่งเป็นลักษณะ peak pattern ของแกรไฟต์ (N.J. Welham, et al., 1998 และ H.-J. Shin, et al., 2009) แต่เมื่อทำการพิจารณา intensity ของ peak ของวัสดุทั้ง 2 ชนิดแล้ว สามารถเห็นได้อย่างชัดเจนว่า แกรไฟต์บริสุทธิ์ peak intensity ของคาร์บอนสูงเป็น 2 เท่าของ peak intensity ที่ได้จากแกรไฟต์ตัวอย่าง สังเกตได้จาก peak ของคาร์บอน (002) ทั้งยังมีลักษณะของคาร์บอน peak ที่มีความคมที่น้อยกว่า ซึ่งความสูงของ intensity นี้มีอาจมีความเกี่ยวข้องกับ particle size ของแกรไฟต์ทั้ง 2 ชนิดที่มีความแตกต่างกัน โดยแกรไฟต์ที่มีจำหน่ายเพื่อการค้า peak intensity ที่สูงกว่าเนื่องจากมี particle ขนาดเล็กกว่าสามารถกระจายตัวได้ทั่วพื้นผิวสามารถสะท้อนรังสีออกจากวัสดุได้อย่างสม่ำเสมอมากกว่า



รูปที่ 21 XRD pattern ของแกรไฟต์ที่มีจำหน่ายเพื่อการค้า (standard graphite) แกรไฟต์ตัวอย่าง (sampled graphite) ที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ

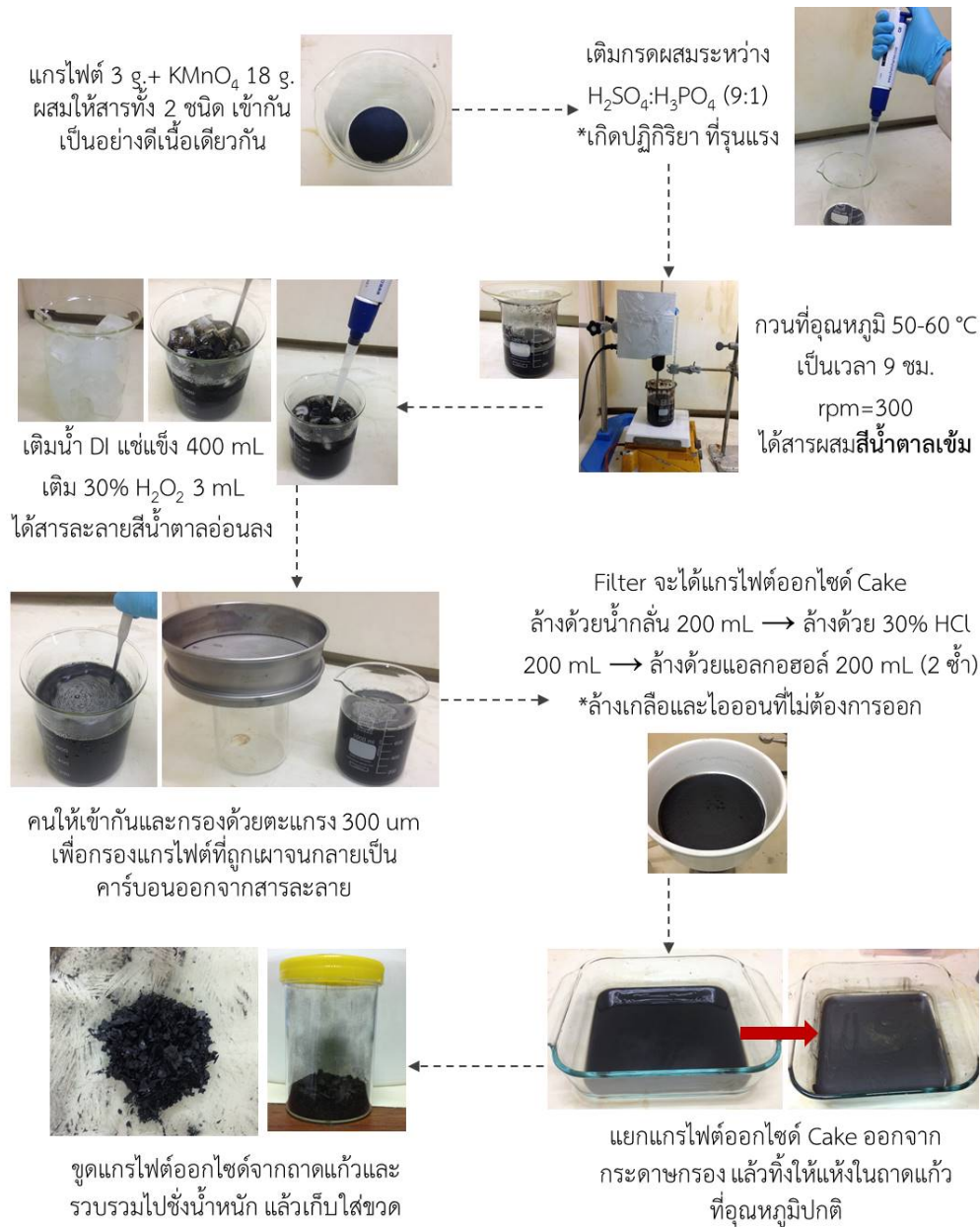
เพื่อเปรียบเทียบคุณลักษณะด้านองค์ประกอบของพลาสติกที่เปลี่ยนไปจึงได้นำกราฟ XRD ระหว่างพลาสติกที่ใช้เป็นวัสดุอ้างอิง (Com.Plaster) และตัวอย่างพลาสติกเหลือใช้ที่ได้จาก อุตสาหกรรมเครื่องประดับ (Samp.Plaster) มาสร้างกราฟเพื่อเปรียบเทียบกันซึ่งลักษณะ peak position ของพลาสติกทั้งสองชนิดมีความสอดคล้องกันยกเว้น peak C* ซึ่งไม่พบ peak นี้ปรากฏใน ตัวอย่างพลาสติกเหลือใช้ที่ได้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ ซึ่ง peak C* นี้มีอยู่ด้วยกัน 2 แห่งได้แก่ที่ $2\theta = 14.28^\circ$ และ 29.8° ซึ่ง peak ทั้งสองตำแหน่งแสดงองค์ประกอบของ basanite $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (hemihydrate) ซึ่งเป็นโมเลกุลที่ประกอบด้วยความชื้น สามารถสูญเสียความชื้นและเปลี่ยนรูปให้เป็น form ที่มีความเสถียรมากกว่าหรืออยู่ใน form ที่เป็น dehydrate (Lanzon, et al., 2012; Bonavetti et al., 2001) ซึ่งพลาสติกตัวอย่างที่ผ่านการใช้งานจากกระบวนการหล่อในอุตสาหกรรมเครื่องประดับ เช่นนี้ จะต้องผ่านความร้อนที่อุณหภูมิสูงถึง 700°C ซึ่งน่าจะเป็นเหตุผลสำคัญที่ทำให้องค์ประกอบของ พลาสติกเกิดการเปลี่ยน form จากการที่สูญเสียความชื้นจากความร้อน (Bonavetti, et al., 2001) นอกจากการเปลี่ยน form ของ basanite $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (hemihydrate) อันเนื่องจากการสูญเสีย โมเลกุลของน้ำไปแล้ว ยังพบว่าความแตกต่างอีกประการหนึ่งระหว่างพลาสติกที่ใช้เป็นวัสดุอ้างอิง และ พลาสติกตัวอย่างคือองค์ประกอบของ quartz ที่ลดลง (peak intensity ที่ตำแหน่ง $2\theta = 26.7^\circ$) หลังจากผ่านการใช้งานในกระบวนการหล่อโลหะ ส่วน peak องค์ประกอบอื่น ๆ นอกจากนี้ก็พบว่ามีความสอดคล้องกับพลาสติกที่ใช้อ้างอิง แสดงให้เห็นว่าพลาสติกที่ผ่านกระบวนการหล่อแล้วนั้นไม่ได้ รับการปนเปื้อนจากโลหะในปริมาณที่สามารถ detect ได้ด้วย XRD



รูปที่ 22 XRD pattern ของปลาสเตอร์ที่มีจำหน่ายเพื่อการค้า (standard plaster) ปลาสเตอร์ตัวอย่าง (sampled plaster) ที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ

4.2 การสังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์

การสังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์เป็นขั้นตอนที่สำคัญในการเปลี่ยนแกรไฟต์ที่ไม่มีความสามารถ binding กับสารที่มีขั้วโดยทั่วไปได้เนื่องจากข้อจำกัดของแกรไฟต์ที่ไม่มี free ion อยู่ในโมเลกุล ดังนั้น การเติมประจุให้แก่แกรไฟต์จึงเป็นวิธีการหนึ่งในการพัฒนาแกรไฟต์ให้มีศักยภาพเพิ่มขึ้น เพื่อให้สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้อย่างกว้างขวางต่อไป ซึ่งวิธีการ oxidation แกรไฟต์ด้วยกระบวนการเคมีนับเป็นวิธีที่ถูกเลือกใช้มากที่สุด โดยในการศึกษานี้ได้นำเอาวิธีการของ Tour (Marcano, et al., 2010) มาประยุกต์ให้เข้ากับสภาพแวดล้อมในห้องปฏิบัติการและเครื่องมือและอุปกรณ์ที่มีอยู่ ซึ่งขั้นตอนการสังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์มีรายละเอียดดังรูปที่ 23



รูปที่ 23 ขั้นตอนการสังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์

ปริมาณแกรไฟต์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากแกรไฟต์ตั้งต้น 3 กรัม ด้วยวิธีการสังเคราะห์ของ Tours ได้ถูกบันทึกโดยคณะผู้วิจัย ดังแสดงในตารางที่ 4 ความสม่ำเสมอของปริมาณแกรไฟต์ออกไซด์ที่ผลิตได้จากแกรไฟต์เหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับแสดงไว้ดังรูปที่ 24

ตารางที่ 4 ปริมาณแกรไฟต์ออกไซด์ที่ผลิตได้ต่อครั้ง จากแกรไฟต์ (เหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ) ตั้งต้น 3 กรัม

ครั้งที่ผลิต	ปริมาณ (กรัม)
1	3.07
2	2.94
3	4.28
4	4.75
5	4.00
6	3.85
7	5.84
8	2.80
9	5.41



รูปที่ 24 ปริมาณแกรไฟต์ออกไซด์ที่ผลิตได้จากแกรไฟต์เหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ

ปริมาณแกรไฟต์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีการของ Tours ทั้งหมด 9 ครั้ง ปริมาณแกรไฟต์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณอยู่ในช่วง 2.80-5.84 กรัม โดยปริมาณแกรไฟต์ออกไซด์จะมีน้ำหนักเพิ่มขึ้นหลังจากสังเคราะห์ โดยขั้นตอนที่มีความสำคัญมากที่สุดได้แก่ ขั้นตอนของการออกซิไดซ์แกรไฟต์ด้วยกรดแก่ ซึ่งมีโอกาสเกิดปฏิกิริยาคายความร้อนได้ ซึ่งมีผลให้แกรไฟต์บางส่วนเกิดการไหม้ อันเป็นผลให้ปริมาณแกรไฟต์ออกไซด์ที่ผลิตได้ลดลง โดยเมื่อทำการทดสอบปริมาณ GO เกลี่ยที่ผลิตได้ต่อครั้ง เมื่อทำการทดสอบด้วยค่าทางสถิติ t-test แบบ 1 กลุ่มตัวอย่าง ที่ระดับนัยสำคัญ 0.05 พบว่าตัวอย่าง GO ที่ผลิตได้ต่อครั้งมีปริมาณ 4.5 กรัม (ตารางที่ 5)

ตารางที่ 5 แสดงผลการทดสอบปริมาณ GO ที่ผลิตได้เฉลี่ยต่อครั้ง

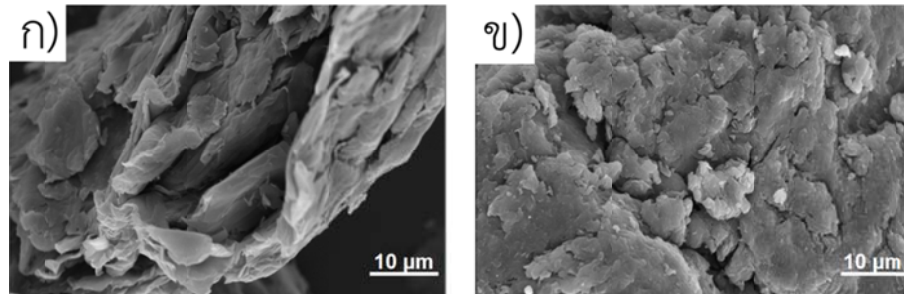
ปริมาณ GO	Mean	S.D.	n	t-value	t-prob
	4.104	1.082	9	-1.227	0.436

จากผลการทดลองโดยใช้ผงแกรไฟต์เหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับในการสังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์ด้วยวิธีการของ Tour นั้นพบว่าตัวอย่าง GO ที่ผลิตได้ต่อครั้งมีปริมาณ 4.5 กรัม ซึ่งถือได้ว่าแกรไฟต์เหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับมีประสิทธิภาพในการผลิต GO ได้มากกว่า 100 % เมื่อเทียบกับน้ำหนักของผงแกรไฟต์ตั้งต้น ซึ่งสอดคล้องกับรายงานการศึกษาของ Marcano, et al. (2010) ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้นั้นมีน้ำหนักรวม 5.8 กรัม โดยในรายงานการศึกษาดังกล่าวมีการเปรียบเทียบกับวิธีการสังเคราะห์ GO ด้วย วิธีการของ Hummers และ Hummers modified method ซึ่งพบว่าจาก GO ที่ผลิตได้นั้นมีน้ำหนักรวมอยู่ที่ 1.2 กรัม และ 4.2 กรัม ตามลำดับ และการศึกษาของ Huang et al. (2011) ที่ใช้วิธีการของ Tour ในการผลิต GO เช่นเดียวกัน พบว่าสามารถผลิต GO ได้ 100 % จากสารตั้งต้น เช่นเดียวกัน ดังนั้น จึงอาจกล่าวได้ว่าวิธีการของ Tours ที่นำมาใช้ในการศึกษานี้มีความเป็นไปได้ในการใช้ผลิตแกรไฟต์ออกไซด์ในปริมาณมากขึ้น แม้จะมีข้อจำกัดในเรื่องของเครื่องมือและเทคโนโลยีทางห้องปฏิบัติการก็ตาม

4.2.1 การวิเคราะห์คุณลักษณะแกรไฟต์ออกไซด์ด้วย SEM

หลังจากทำการสังเคราะห์แกรไฟต์ซึ่งได้จากวัตถุดิบ 2 ชนิด คือแกรไฟต์ที่มีจำหน่ายเพื่อการค้า และแกรไฟต์ที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับด้วยกระบวนการออกซิเดชันแล้ว แกรไฟต์ออกไซด์ที่ได้จะถูกนำไปวิเคราะห์คุณลักษณะทางพื้นผิวของวัสดุด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Scanning electron microscopy: SEM) และสำรวจลักษณะและขนาดของอนุภาคของแกรไฟต์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีการของ Tours ซึ่งผลการศึกษาดังแสดงในรูปที่ 25 แกรไฟต์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์แกรไฟต์ที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ พบว่ามีอนุภาคที่ยึดติดกันแน่นเป็นก้อนอยู่ แต่ก็มี ความต่างจากพื้นผิวของแกรไฟต์เดิม (รูปที่ 25 (ก)) ในขณะที่แกรไฟต์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์แกรไฟต์ที่มีจำหน่ายทั่วไป พบว่าพื้นผิวมีลักษณะลอกเป็นเกล็ดสามารถสังเกตเห็นได้ชัดเจน (รูปที่ 25 (ข)) จากผลการวิเคราะห์คุณลักษณะของพื้นผิวแกรไฟต์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการของ Tours เปรียบเทียบกันระหว่าง 2 วัตถุดิบนี้ทำให้สามารถบอกได้ว่า การออกซิเดชันแกรไฟต์ด้วยวิธีการของ Tours นี้สามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงพื้นผิวของแกรไฟต์ออกไซด์ เช่นเดียวกับการใช้วิธีการของ Hummers (Abdelkader, et al., 2014; Dreyer, et al., 2010; McAllister, et al., 2007) ในการสังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์ได้เช่นเดียวกัน ทั้งนี้ความแตกต่างที่พบระหว่างแกรไฟต์ออกไซด์ที่ได้จากผงแกรไฟต์ที่คุณภาพต่างกันนั้น อาจเนื่องมาจากลักษณะและขนาดของ

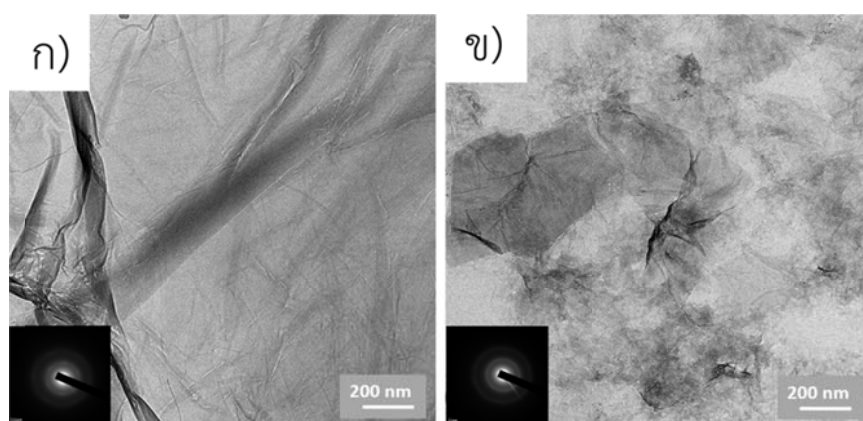
อนุภาคของแกรไฟต์ตั้งต้นที่มีความแตกต่างกัน โดยเฉพาะอย่างยิ่งขนาดอนุภาคของแกรไฟต์ที่ได้จากวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับนั้นมีขนาดใหญ่กว่าแกรไฟต์ที่มีจำหน่ายทั่วไปมากนั่นเอง



รูปที่ 25 ภาพถ่าย SEM ของ (ก) แกรไฟต์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์แกรไฟต์ที่มีจำหน่ายเพื่อการค้าเป็นวัตถุดิบ และ (ข) แกรไฟต์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์แกรไฟต์ที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับเป็นวัตถุดิบ

4.2.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะแกรไฟต์ออกไซด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy: TEM)

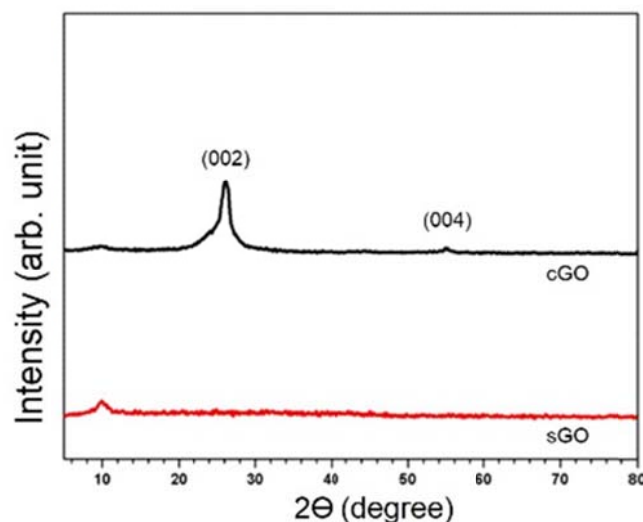
เพื่อสำรวจความเป็นไปได้ในการใช้วิธีการของ Tours ในการสังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์ซึ่งเป็นอนุพันธ์ที่ได้จากการละลายแกรไฟต์ออกไซด์ในสารละลายมีซัลแล้วทำการ disperse ด้วยการ ultrasonication เพื่อเป็นการยืนยันว่าการวิธีการของ Tours นี้สามารถทำให้เกิดอนุพันธ์ของสารดังกล่าว จึงได้ทำการทำการ disperse แกรไฟต์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวัตถุดิบ 2 ชนิดในน้ำกลั่น แล้ว ultrasonicate ก่อนจะทำการเตรียมตัวอย่างด้วย holey TEM grid ซึ่งภาพที่ได้จากการวิเคราะห์แสดงไว้ในรูปที่ 26



รูปที่ 26 ภาพถ่าย TEM แสดงชั้นแกรไฟต์ออกไซด์และ diffraction pattern (ภาพมุมซ้าย) ที่ได้จากการสังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์ (ก) แกรไฟต์ที่มีจำหน่ายทั่วไป และ (ข) แกรไฟต์จากวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ

จากรูปที่ 26 แสดงภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่านแสดงชั้นแกรฟีนออกไซด์ที่ได้จากการออกซิไดซ์แกรไฟต์ที่มีจำหน่ายทั่วไป (รูปที่ 26 (ก)) ซึ่งแสดงลักษณะของชั้นแกรฟีนออกไซด์ที่พบการ aggregation เล็กน้อย โดยลักษณะชั้นของแกรฟีนออกไซด์เป็นลักษณะแผ่นกว้างแต่มีรอยพับและประกอบด้วยแผ่นแกรฟีนซ้อนกันหลายชั้น ในขณะที่แกรฟีนออกไซด์ที่ผลิตได้จากแกรไฟต์เหลือใช้จากอุตสาหกรรมอัญมณีเป็นชั้นแกรไฟต์ที่พบ aggregation อยู่บนแผ่นชัดเจนและมีความหนาของชั้นแกรฟีนออกไซด์ที่ชัดเจนกว่า diffraction pattern ในภาพเล็กแสดงให้เห็น ring pattern ของแกรฟีนออกไซด์ อันเนื่องมาจากการซ้อนกันของชั้นแกรฟีนหลายชั้นจนเห็นลักษณะของ diffraction pattern เป็นวงแหวนดังแสดงในรูปที่ 26 (ภาพมุมซ้าย) (Kim, et al., 2013)

4.2.3 การวิเคราะห์คุณลักษณะแกรไฟต์ออกไซด์ด้วย XRD



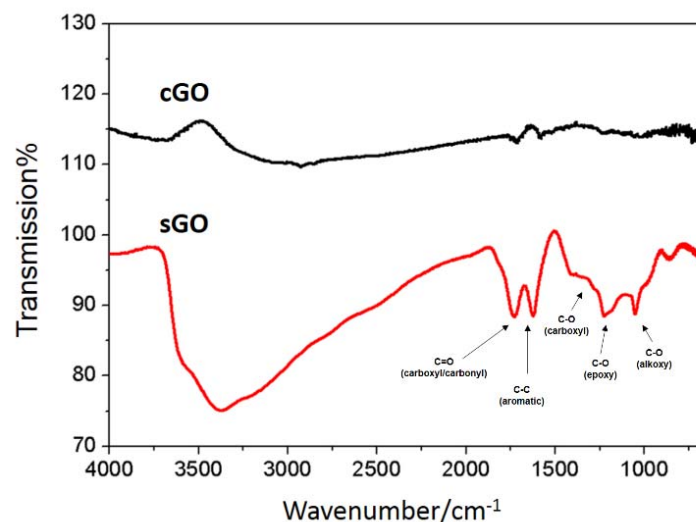
รูปที่ 27 กราฟแสดง XRD pattern เปรียบเทียบระหว่างแกรไฟต์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์แกรไฟต์ที่มีจำหน่ายทั่วไป (cGO) และการสังเคราะห์แกรไฟต์จากวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ (sGO)

รูปที่ 27 ทำการเปรียบเทียบองค์ประกอบของแกรไฟต์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการของ Tours จากแกรไฟต์วัตถุดิบ 2 ชนิด จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของสารด้วย XRD พบว่าที่ $2\theta=10^\circ$ แกรไฟต์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์แกรไฟต์เหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับสามารถสังเกตเห็น peak ที่ตำแหน่งนี้ได้ชัดเจน ในขณะที่แกรไฟต์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์แกรไฟต์ที่มีจำหน่ายทั่วไปพบ peak หลักที่ชัดเจนได้แก่ peak ที่ $2\theta=27.8^\circ$ ซึ่งเป็น peak ทั่วไปที่พบในสารที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ ทั้งนี้การพบ peak ที่ $2\theta=10^\circ$ ได้ชัดเจนในแกรไฟต์ที่ได้จากการ

สังเคราะห์แกรไฟต์เหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับนั้น อาจเป็นเพราะไม่ได้รับอิทธิพลของ peak ที่ $2\theta=27.8^\circ$ มากอันอาจมีสาเหตุจากความเป็น amorphous ที่มีมากกว่า ในขณะที่ peak ในตำแหน่ง $2\theta=10^\circ$ ก็ไม่สูงมากนักซึ่งบ่งบอกถึงการเพิ่มระยะห่างของชั้นแกรไฟต์ที่เพิ่มขึ้น (Ramesh, et al., 2004) แต่ยังมีระยะห่างน้อยไม่เทียบเท่าความห่างของชั้นแกรไฟต์เมื่อเป็นกราฟีนออกไซด์

4.2.3 การวิเคราะห์คุณลักษณะแกรไฟต์ออกไซด์ด้วยฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer: FT-IR)

เพื่อศึกษาหมู่ฟังก์ชันที่อยู่บนชั้นแกรไฟต์ออกไซด์ที่ได้จากการออกซิไดซ์แกรไฟต์ด้วยวิธีการของ Tours มักนิยมใช้การวิเคราะห์ด้วย FT-IR ดังแสดงในรูปที่ 28 แสดงให้เห็นว่าแกรไฟต์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากผงแกรไฟต์ที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมอัญมณีพบการสั่นของโมเลกุลของหมู่ O-H ฟังก์ชันนอลที่ 3100 cm^{-1} นอกจากนี้ยังพบการดูดกลืนแสงของพันธะเดี่ยวของสารประกอบคาร์บอนิลที่ 1100 cm^{-1} epoxy ที่ 1225 cm^{-1} คาร์บอกซิล ที่ 1728 cm^{-1} และ aromatic ring ที่ 1624 cm^{-1} ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่พบได้โดยทั่วไปบนชั้นแกรไฟีนออกไซด์ (Dreyer, et al., 2010)



รูปที่ 28 สเปกตรัมของ Fourier-transform infrared ของแกรไฟต์ออกไซด์เปรียบเทียบระหว่างแกรไฟต์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากแกรไฟต์ที่มีจำหน่ายทั่วไป และ แกรไฟต์ที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ

4.2.4 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวดูดซับด้วยการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์คุณสมบัติพื้นที่ผิว (Surface Area Analyzer: Brunauer-Emmet-Teller (BET))

ความเป็นรูพรุนและพื้นที่ผิวเป็นพารามิเตอร์ที่มีความเชื่อมโยงกันและยังมีความเกี่ยวข้องกันประสิทธิภาพการดูดซับของวัสดุโดยตรง ทั้งยังเป็นข้อมูลที่มีความสำคัญที่จะช่วยประเมินและอธิบายความสามารถในการดูดซับของวัสดุได้ เพื่อเป็นข้อมูลในการพิจารณาประสิทธิภาพการดูดซับของวัสดุจากการศึกษานี้ ผู้วิจัยได้ทำการดัดแปรวัสดุดูดซับจากแกรไฟต์ให้เป็นแกรไฟต์ออกไซด์ และนำมาใช้เป็นวัสดุผสมกับพลาสติก เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้วัสดุทั้งสองชนิดเป็นตัวดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ในน้ำเสียสังเคราะห์ และเพื่อเป็นข้อมูลในการศึกษาตัวดูดซับแต่ละชนิด จึงได้ทำการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และ ขนาดของรูพรุนของวัสดุชนิดต่าง ๆ โดยค่าที่วิเคราะห์ได้แสดงไว้ในตารางที่ 6

ตารางที่ 6 ตารางแสดงค่าที่ได้จากการวิเคราะห์คุณสมบัติของพื้นที่ผิวของวัสดุด้วยเครื่อง BET

Sample	Specific surface area (m^2/g)	Total pore vol. (cm^3/g)	Ave pore diameter (nm)
Plaster	7.00	0.0165	9.428
SG	5.00	0.0114	9.127
SGO	28.98	0.1003	13.85
GO:P (3:1)	10.40	0.0492	18.91
GO:P (0.2/0.8)	9.23	0.0283	12.27

จากตารางเป็นการเปรียบเทียบคุณสมบัติพื้นที่ผิวของวัสดุที่ใช้ในการศึกษานี้ได้แก่ พลาสติกแกรไฟต์ (วัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ) แกรไฟต์ออกไซด์ วัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกในสัดส่วน 3:1 และ 0.2/0.8 กรัม จากผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุแต่ละชนิด แกรไฟต์ออกไซด์มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงที่สุดเท่ากับ $28.98 \text{ m}^2/\text{g}$ รองลงมาได้แก่ วัสดุดูดซับผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติก อัตราส่วน 3:1 มีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ $10.40 \text{ m}^2/\text{g}$ ในขณะที่แกรไฟต์ที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับ มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยที่สุดเท่ากับ $5.00 \text{ m}^2/\text{g}$ เมื่อเปรียบเทียบปริมาตรรูพรุนของวัสดุแต่ละชนิด ผลการวิเคราะห์พบว่า แกรไฟต์ออกไซด์มีปริมาตรรูพรุนสูงที่สุดเท่ากับ $0.1003 \text{ cm}^3/\text{g}$ วัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกในสัดส่วน 3:1 และ 0.2/0.8 กรัม มีปริมาตรรูพรุนรองลงมาคือเท่ากับ $0.0492 \text{ cm}^3/\text{g}$ และ $0.0283 \text{ cm}^3/\text{g}$ ตามลำดับ ในขณะที่ผลการวิเคราะห์ขนาดรูพรุนเฉลี่ยของวัสดุแต่ละชนิดสามารถแบ่งขนาดรูพรุนออกได้เป็น 2 กลุ่ม คือกลุ่มที่มีขนาดต่ำกว่า 10 nm และกลุ่มที่มีขนาดของรูพรุนใหญ่กว่า 10 nm โดยกลุ่มที่รูพรุนมีขนาดเล็กได้แก่ พลาสติกและแกรไฟต์ โดยมีขนาดของรูพรุนเท่ากับ 9.428 และ 9.127 nm ในขณะที่กลุ่มที่รูพรุนมีขนาดใหญ่กว่า 10 nm ได้แก่ วัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกในสัดส่วน 3:1 แกรไฟต์ออกไซด์

และวัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกในสัดส่วน 0.2/0.8 กรัม โดยมีขนาดรูพรุนเท่ากับ 18.91 13.85 และ 12.27 nm ตามลำดับ

จากผลการศึกษาพบว่า การดัดแปลงแกรไฟต์ให้เป็นแกรไฟต์ออกไซด์สามารถเพิ่มพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุได้มากกว่า 5 เท่า แต่ทั้งนี้เนื่องจากในการศึกษานี้ต้องการศึกษาวัสดุที่เป็นแกรไฟต์ออกไซด์ ซึ่งพบว่ามีการศึกษาวัสดุนี้นี้จำกัด จึงทำให้ต้องเปรียบเทียบพื้นที่ผิวจำเพาะที่ได้กับวัสดุที่เป็นอนุพันธ์ของแกรไฟต์ออกไซด์ เช่นแกรไฟต์ออกไซด์ ซึ่งพบว่า พื้นที่ผิวจำเพาะของแกรไฟต์ออกไซด์นั้นมากกว่าแกรไฟต์ออกไซด์ถึง 10 เท่า (Tonghao, et al., 2012) ในขณะที่การเพิ่มพลาสติกเป็นวัสดุผสมนั้นสามารถลดพื้นที่ผิวจำเพาะของแกรไฟต์ออกไซด์ลงได้แต่ก็พบว่าวัสดุดูดซับผสมสามารถให้ประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ได้

4.3 การศึกษาอิทธิพลของปริมาณตัวดูดซับ

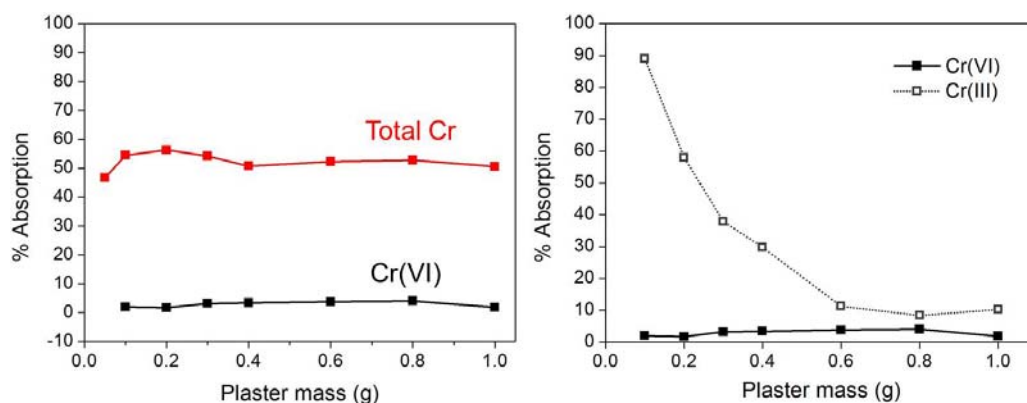
4.3.1 พลาสติก

การทดลองแบบกะ (batch experiment) เพื่อทดสอบความสามารถในการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ในสารละลายโพแทสเซียมไดโครเมต ($K_2Cr_2O_7$) ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นของ Cr (VI) 100 mg/l โดยใช้สารละลาย $K_2Cr_2O_7$ ปริมาตร 50 ml ต่อน้ำหนักพลาสติก 0.05 0.1 0.2 0.3 และ 0.4 กรัม ตามลำดับ สารละลาย $K_2Cr_2O_7$ มีค่า pH เริ่มต้นเท่ากับ 4.69 ± 0.01 ทำการเขย่าสารละลายและตัวดูดซับที่อุณหภูมิห้อง ($25-28^\circ C$) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำผลการทดลองไปวิเคราะห์หาประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียม ทั้งนี้ การวิเคราะห์ Cr (VI) ในสารละลายสามารถทำได้โดยใช้ UV-vis spectroscopy และเพื่อให้สามารถอธิบายพฤติกรรมของการดูดซับโครเมียมของพลาสติกได้จึงได้ทำการวิเคราะห์ปริมาณโครเมียมทั้งหมด (Total Chromium, TCr) โดยใช้ Atomic absorption spectroscopy (AAS) ร่วมวิเคราะห์ด้วย ซึ่งประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมของพลาสติกได้ผลดังแสดงในตารางที่ 7 และรูปที่ 32

ตารางที่ 7 ตารางแสดงความเข้มข้นที่จุดสมดุล ประสิทธิภาพการดูดซับ และความสามารถในการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ (Cr (VI)) และโครเมียมไตรวาเลนต์ (Cr (III)) ของพลาสติกในปริมาณน้ำหนักต่าง ๆ

Dose	Cr (VI)			Cr (III)		
	C_e (ppm)	%R	q_e (mg/g)	C_e (ppm)	%R	q_e (mg/g)
0.05	100.83	-	-1.1232	-	-	-
0.1	97.74	1.97	0.98	7.81	88.99	31.41
0.2	98.84	1.68	0.42	29.84	57.94	10.26
0.3	99.88	3.18	0.53	44.09	37.86	4.46
0.4	98.96	3.38	0.42	49.83	29.77	2.63
0.6	101.22	3.75	0.18	62.96	11.26	0.66
0.8	99.24	4.01	0.26	65.02	8.36	0.37
1.0	101.49	1.83	0.09	63.69	10.23	0.36

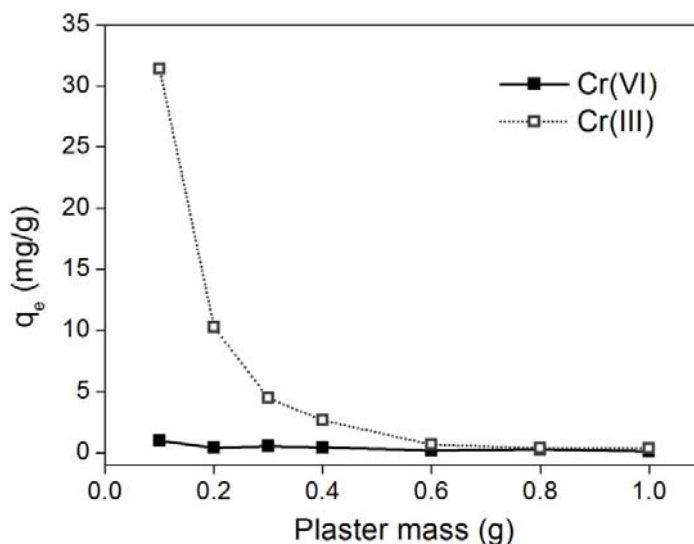
จากกราฟในรูปที่ 32 แสดงให้เห็นว่าพลาสติกอร์มีความสามารถในการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ Cr (VI) ได้ต่ำแม้ว่าจะมีการเพิ่มปริมาณตัวดูดซับให้สูงขึ้น แต่ความสามารถในการดูดซับ Cr (VI) นั้นอยู่ในช่วง 1.96%-4.01% เท่านั้น ในทางกลับกันพลาสติกอร์กลับมีความสามารถในการลดปริมาณโครเมียมรวม (TCr) ได้ดีโดยมีประสิทธิภาพการดูดซับอยู่ในช่วง 46.67-56.32% ทั้งนี้ การตรวจวัดโครเมียมทั้งหมดด้วย AAS นั้นเป็นการตรวจวัดโครเมียมในรูป ไตรวาเลนต์ (Cr^{3+}) และ เฮกซะวาเลนต์ (Cr^{6+}) รวมกัน ดังนั้น จากผลการทดลองที่แสดงการลดลงของโครเมียมทั้งหมดนั้นคาดว่าเป็นผลมาจากการลดลงของโครเมียมไตรวาเลนต์เป็นหลัก ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าพลาสติกอร์นั้น มีประสิทธิภาพในการกำจัดโครเมียมไตรวาเลนต์ Cr (III) ได้ดีกว่าการกำจัดโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ โดยปริมาณการดูดซับ Cr (III) ดีที่สุดเมื่อใช้พลาสติกอร์ 0.2 กรัม อย่างไรก็ตามโครเมียมไตรวาเลนต์นั้นสามารถลดลงได้ตามธรรมชาติเมื่อค่า pH>5 (Kratochvil, Pimentel, and Volesky, 1998) อันเนื่องมาจากการตกตะกอน จึงทำให้ในระหว่างการศึกษานี้ได้ทำการตรวจวัดค่า pH ทั้งก่อนและหลังการทดลอง รวมทั้งได้ทำการทดลองชุดควบคุม (control) ร่วมด้วย ซึ่งทำให้พบว่า ค่า pH ของชุดควบคุมนั้นอยู่ระหว่าง 4.6-4.8 ในขณะที่กลุ่มทดลองเมื่อทำการเติมตัวดูดซับแล้วทำให้ค่า pH เพิ่มขึ้นเป็น 4.8-5.4 และค่า pH หลังการทดลองอยู่ในช่วง 5.1-5.7 ดังนั้น ในการวิเคราะห์โครเมียมไตรวาเลนต์นี้จึงได้ทำการปรับค่า pH ของสารละลายให้อยู่ในสภาวะกรดก่อน ซึ่งพบว่าโครเมียมไตรวาเลนต์มีปริมาณลดลง โดยประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมไตรวาเลนต์ของพลาสติกอร์จะลดลงเมื่อปริมาณพลาสติกอร์เพิ่มขึ้น โดยประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมไตรวาเลนต์สูงที่สุดเมื่อใช้พลาสติกอร์ 0.1 กรัม มีประสิทธิภาพของการดูดซับเท่ากับ 88.99% (รูปที่ 29 ขวา) ทั้งนี้ผลของประสิทธิภาพการดูดซับของพลาสติกอร์ในการดูดซับโครเมียมไตรวาเลนต์มีความสอดคล้องกับค่าความสามารถในการดูดซับ (absorption capacity) ดังแสดงไว้ในรูปที่ 29



รูปที่ 29 กราฟแสดงประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์และโครเมียมทั้งหมด (ซ้าย) และโครเมียมเฮกซะวาเลนต์และโครเมียมไตรวาเลนต์ (ขวา) ของพลาสติกอร์

ในรูปที่ 30 เมื่อทำการคำนวณความสามารถในการดูดซับโครเมียมไตรวาเลนต์และโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ของพลาสติกอร์ต่อมวลของตัวดูดซับ ณ จุดสมดุลในหน่วย มิลลิกรัมต่อกรัมเปรียบเทียบกับพบว่า พลาสติกอร์มีความสามารถในการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์อยู่ในช่วง 0.09-0.97 mg/g

ในขณะที่ความสามารถในการดูดซับโครเมียมไตรวาเลนต์อยู่ในช่วง 4.63-79.24 mg/g โดยมีค่าสูงสุดเมื่อใช้ปริมาณตัวดูดซับเท่ากับ 0.05 กรัม และความสามารถในการดูดซับโครเมียมไตรวาเลนต์ของพลาสติกลดลงเรื่อยๆ เมื่อเพิ่มปริมาณตัวดูดซับมากขึ้นซึ่งจากผลการทดลองดังกล่าวสามารถบ่งชี้ได้ว่าการเพิ่มปริมาณพลาสติกมีผลต่อการลดลงของโครเมียมไตรวาเลนต์ จากงานวิจัยของ Wu et al. (2008) ซึ่งใช้ซีโอไลต์และถ่านใบในการดูดซับโครเมียมจากน้ำเสียสังเคราะห์ได้กล่าวว่า ค่า pH มีผลโดยตรงต่อการลดลงของโครเมียมไตรวาเลนต์ เนื่องจากในสถานะที่ pH สูงนั้นโครเมียมสปีชีส์จะเกิดการเปลี่ยนแปลงโดยการไฮโดรไลส์จาก Cr^{3+} (pH 1-4) $\rightarrow$ $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ (pH 4-5.5) $\rightarrow$ $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ (pH 5.5-7) ซึ่งเมื่อค่า pH ของสารละลายเพิ่มขึ้นถึง pH เท่ากับ 7 ประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์จะเพิ่มขึ้นสูงที่สุดเท่ากับ 100% ทั้งนี้ผลการศึกษาดังกล่าวช่วยอธิบายความสามารถในการดูดซับโครเมียมไตรวาเลนต์ของการศึกษานี้ได้ว่า การเพิ่มขึ้นของ pH มีความสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของปริมาณพลาสติก โดยค่า pH เมื่อเริ่มต้นการทดลองมีค่าเฉลี่ยอยู่ที่ 5 แต่เมื่อปฏิบัติการดูดซับดำเนินไปเป็นเวลา 24 ชั่วโมง วัดค่า pH ได้เท่ากับ 6.03 ซึ่งอาจมีผลมาจาก $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$



รูปที่ 30 กราฟแสดงความสามารถการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์และโครเมียมไตรวาเลนต์ของพลาสติกต่อมวลตัวดูดซับ เมื่อปริมาณตัวดูดซับต่างกัน

จากการทดลองข้างต้นที่ผ่านมายังไม่สามารถบ่งบอกได้ชัดเจนว่าพลาสติกมีความสามารถในการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ได้ จึงได้ทำการศึกษาเพิ่มเติมเพื่อหาปัจจัยที่อาจมีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ของพลาสติกได้ จึงเลือกที่จะศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นต่างกันโดยเลือกใช้ปริมาณพลาสติกที่ให้ประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมได้ดีได้แก่ พลาสติกที่น้ำหนัก 0.2 กรัม (จากผลการดูดซับโครเมียมทั้งหมด) และน้ำหนัก 0.8 กรัม (จากผลการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์) โดยทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับของพลาสติก

เมื่อเปลี่ยนความเข้มข้นเริ่มต้นของโครเมียมเฮกซะวาเลนต์เป็น 20 40 60 80 และ 100 ppm แล้วทำการวิเคราะห์ความเข้มข้นของสารละลายเมื่อเข้าสู่สมดุล ผลการทดลองดังกล่าว แสดงไว้ในตารางที่ 8

ตารางที่ 8 ตารางแสดงประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของโครเมียมต่าง ๆ กัน

ปริมาณพลาสติก (g)	% Removal Cr(VI)				
	20ppm	40 ppm	60 ppm	80 ppm	100 ppm
0.2	0.91	0.13	0.96-	0.12	3.66-
0.8	2.11	6.84	1.75	2.43	0.99

จากตารางที่ 8 เมื่อเปลี่ยนความเข้มข้นเริ่มต้นของโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ให้มีความเข้มข้นที่ต่างกัน และใช้พลาสติกที่ปริมาณ 0.2 และ 0.8 กรัมเป็นตัวดูดซับเพื่อดูความแตกต่างของประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ของพลาสติกเมื่อเข้าสู่สมดุลโดยใช้ปริมาณตัวดูดซับต่างกัน พบว่าพลาสติกที่ 0.8 กรัม ให้ประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ได้ชัดเจนกว่าเนื่องจากพบการลดลงของความเข้มข้นโครเมียมเมื่อเข้าสู่สมดุลโดยให้ประสิทธิภาพการดูดซับได้ดีเมื่อโครเมียมเฮกซะวาเลนต์มีความเข้มข้นของต่ำ (20 - 40 ppm) ในขณะที่เมื่อใช้ปริมาณพลาสติกเป็นตัวดูดซับน้อย (0.2 กรัม) พลาสติกไม่แสดงประสิทธิภาพในการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ที่ชัดเจน

4.3.2 แกรไฟต์ออกไซด์ (GO)

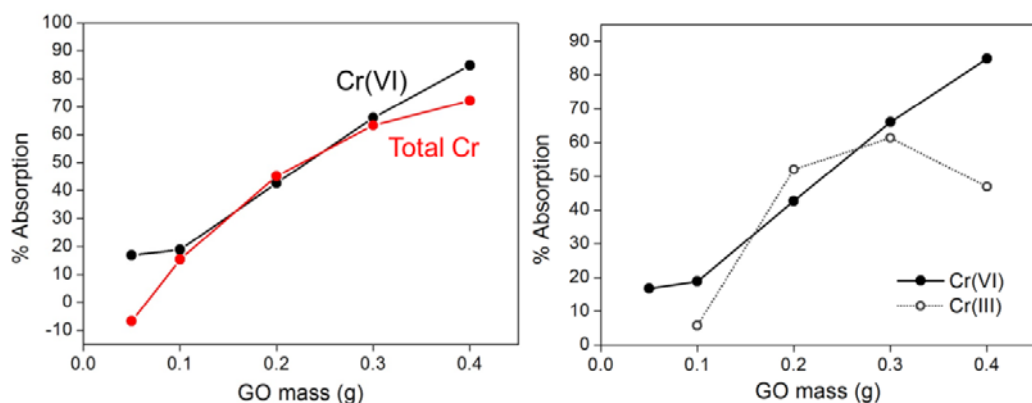
การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมของแกรไฟต์ออกไซด์ที่ผลิตได้จากวิธีการของ Tours โดยใช้แกรไฟต์ตั้งต้นจากวัสดุเหลือใช้ที่ได้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับมาทำการดูดซับโครเมียมจากสารละลายโพแทสเซียมไดโครเมตที่มีความเข้มข้นของโครเมียมเฮกซะวาเลนต์เริ่มต้น 100 ppm ค่า pH เริ่มต้นอยู่ในช่วง 2.20 - 3.40 เมื่อปฏิกิริยาการดูดซับดำเนินไปจนกระทั่งเข้าสู่สมดุล ทำการวัดค่า pH ได้ 2.10 - 3.07 แล้ววัดความเข้มข้นโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ด้วย UV-Vis และโครเมียมไตรวาเลนต์ด้วย AAS แล้วทำการคำนวณประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมทั้ง 2 ชนิดเปรียบเทียบกัน ดังแสดงในตารางที่ 9

ตารางที่ 9 ตารางแสดงความเข้มข้นที่จุดสมดุล ประสิทธิภาพการดูดซับ และความสามารถในการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ (Cr(VI)) และโครเมียมไตรวาเลนต์ (Cr(III)) ของแกรไฟต์ออกไซด์ในปริมาณน้ำหนักร่างต่าง ๆ

Dose	Cr(VI)			Cr(III)		
	C _e (ppm)	%R	q _e (mg/g)	C _e (ppm)	%R	q _e (mg/g)
0.05	88.83	16.81	14.701	63.43		
0.1	84.11	18.88	9.735	38.21	5.77	51.966
0.2	59.45	42.66	11.042	18.70	52.06	30.948
0.3	35.23	66.02	11.397	17.12	61.40	20.907

จากกราฟ (รูปที่ 31 (ซ้าย)) แสดงประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมของแกรไฟต์ออกไซด์เมื่อปริมาณตัวดูดซับแตกต่างกัน ได้แก่ 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 และ 0.4 ตามลำดับ พบว่า แกรไฟต์ออกไซด์มีประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์อยู่ในช่วง 16.80 - 64.80% โดยประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมจะสูงขึ้นเมื่อปริมาณตัวดูดซับเพิ่มขึ้น และสามารถดูดซับโครเมียมทั้งสองชนิดได้ในช่วง 15.38 - 72.19% เนื่องจากประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์และโครเมียมทั้งหมดมีค่าที่ค่อนข้างใกล้เคียงกัน จึงได้ทำการคำนวณเพื่อดูประสิทธิภาพการดูดซับเฉพาะโครเมียมไตรวาเลนต์เพียงชนิดเดียว พบว่า แกรไฟต์ออกไซด์แสดงมีประสิทธิภาพในการดูดซับโครเมียมไตรวาเลนต์ได้เช่นกัน โดยมีประสิทธิภาพการดูดซับอยู่ในช่วง 5.77 - 61.40%

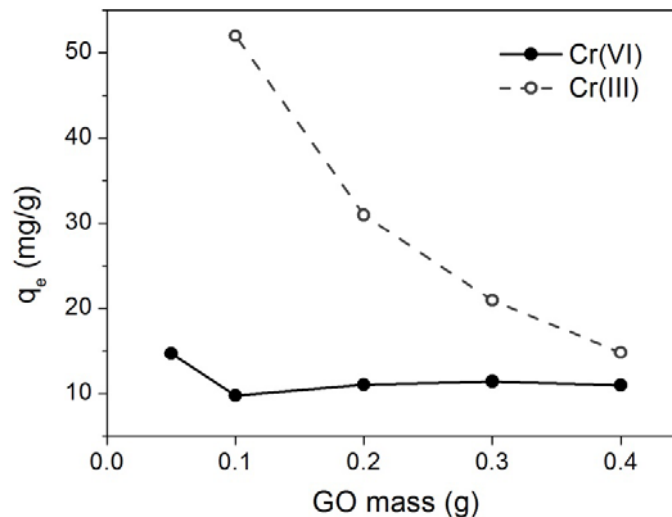
เมื่อทำการสร้างกราฟเปรียบเทียบประสิทธิภาพของการกำจัดโครเมียมเฮกซะวาเลนต์เทียบกับโครเมียมไตรวาเลนต์ (รูปที่ 31 (ขวา)) พบว่า ในขณะที่โครเมียมเฮกซะวาเลนต์ถูกดูดซับด้วยแกรไฟต์ออกไซด์เพิ่มมากขึ้นตามปริมาณตัวดูดซับที่เพิ่มขึ้น แต่แกรไฟต์ออกไซด์มีประสิทธิภาพในการดูดซับโครเมียมไตรวาเลนต์ได้ถึงระดับหนึ่งซึ่งปริมาณแกรไฟต์ออกไซด์ที่ให้ผลดีที่สุดในการดูดซับโครเมียมไตรวาเลนต์ได้แก่ปริมาณเท่ากับ 0.3 กรัม เมื่อเพิ่มปริมาณตัวดูดซับมากขึ้นพบว่าประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมไตรวาเลนต์



รูปที่ 31 กราฟแสดงประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมของแกรไฟต์ออกไซด์ (ขวา) เปรียบประสิทธิภาพการดูดซับระหว่าง Cr(VI) และ Total Cr และ (ซ้าย) เปรียบประสิทธิภาพการดูดซับระหว่าง Cr(VI) และ Cr(III)

เพื่อพิจารณาความสามารถในการดูดซับ (absorption capacity) โครเมียมของแกรไฟต์ออกไซด์ จึงได้ทำการคำนวณค่า q_e เพื่อหาความสามารถในการดูดซับโครเมียมสูงที่สุด (q_{max}) ในการดูดซับโครเมียมทั้ง 2 ชนิด (รูปที่ 32) ซึ่งพบว่า แกรไฟต์ออกไซด์ที่มีปริมาณน้อยที่สุด (0.05 กรัม) มีความสามารถในการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์สูงสุดเท่ากับ 14.7 mg/g แต่ความสามารถในการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ของแกรไฟต์ออกไซด์เมื่อใช้ตัวดูดซับ 0.2 0.3 และ 0.4 กรัม ให้ค่า

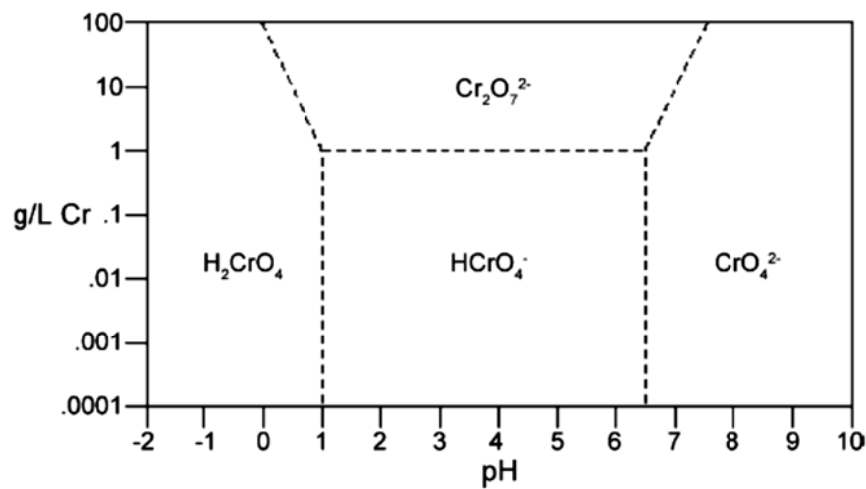
ความสามารถในการดูดซับไม่แตกต่างกันมากนัก (10.98-11.39 mg/g) เช่นเดียวกันกับโครเมียมไตรวาเลนต์ที่พบว่าแกรไฟต์ออกไซด์มีความสามารถในการดูดซับได้สูงกว่าโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ โดยมีความสามารถในการดูดซับได้สูงที่สุดเท่ากับ 51.96 mg/g ดังนั้น จึงเป็นที่น่าสนใจว่าปริมาณแกรไฟต์ออกไซด์ที่น่าจะมีความเหมาะสมในการเป็นตัวดูดซับทั้งโครเมียมเฮกซะวาเลนต์และไตรวาเลนต์ได้ดีได้แก่ 0.05 0.1 และ 0.2 กรัม



รูปที่ 32 กราฟแสดงความสามารถการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ (Cr(VI)) และโครเมียมไตรวาเลนต์ (Cr(III)) ของแกรไฟต์ออกไซด์เมื่อใช้ปริมาณแกรไฟต์ออกไซด์ต่างกัน

จากผลการศึกษาดังกล่าวพบว่า สภาวะการทดลองที่ใช้ในการศึกษานี้มีความสอดคล้องกับการศึกษาที่ผ่านมาที่ทำการศึกษากำจัดโครเมียมเฮกซะวาเลนต์จากน้ำเสียซึ่งในสภาวะที่ค่า pH อยู่ในช่วง 2-3 ไอออนของโครเมียมที่พบในสารละลายจะอยู่ในรูป H_2CrO_4 และ $HCrO_4^-$ เมื่อปริมาณโครเมียมในสารละลายน้อยกว่า 1g/L (รูปที่ 33) จากการศึกษาทบทวนเพื่อศึกษาการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ด้วยวัสดุขนาดนาโนที่มีความเป็นรูพรุน พบว่า การกำจัดโครเมียมที่ได้ผลดีควรปรับให้ค่า pH เท่ากับ 2.5 (Mohana, Charles and Pittman, 2006) แต่ในการศึกษารั้งนี้ แกรไฟต์ออกไซด์ที่ใช้ในการทดลองยังคงมีความเป็นกรดอยู่เมื่อนำมาใช้เป็นวัสดุดูดซับจึงทำให้ค่า pH มีค่าเฉลี่ยประมาณ 2.3 ซึ่งนับเป็นผลพลอยได้จากการใช้วัสดุชนิดนี้ในการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ทำให้ไม่ต้องทำการปรับค่า pH ให้มีค่าต่ำลง เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการกำจัดโครเมียมเฮกซะวาเลนต์กับแกรฟีนในการศึกษาก่อนหน้า พบว่า แกรไฟต์ออกไซด์ในการศึกษารั้งนี้มีประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ได้สูงกว่า โดยเมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับเมื่อใช้ตัวดูดซับปริมาณเท่ากันคือ 0.4 กรัม การศึกษาของ (Wu, et al., 2013) พบว่า ประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ของแกรฟีนเท่ากับ 73.5% ในขณะที่ประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ของแกรไฟต์ออกไซด์มีค่าเท่ากับ 84.8% ซึ่งความแตกต่างของประสิทธิภาพการดูดซับนี้สามารถอธิบายได้จากจำนวน active site

(Qada, et al., 2006) และความสามารถในการละลายในสารละลายของแกรไฟต์ออกไซด์มีมากกว่าแกรไฟน์ออกไซด์



รูปที่ 33 แผนภาพแสดง speciation ของโครเมียมเฮกซะวาเลนต์
ที่มา: Dionex Corporation (1998)

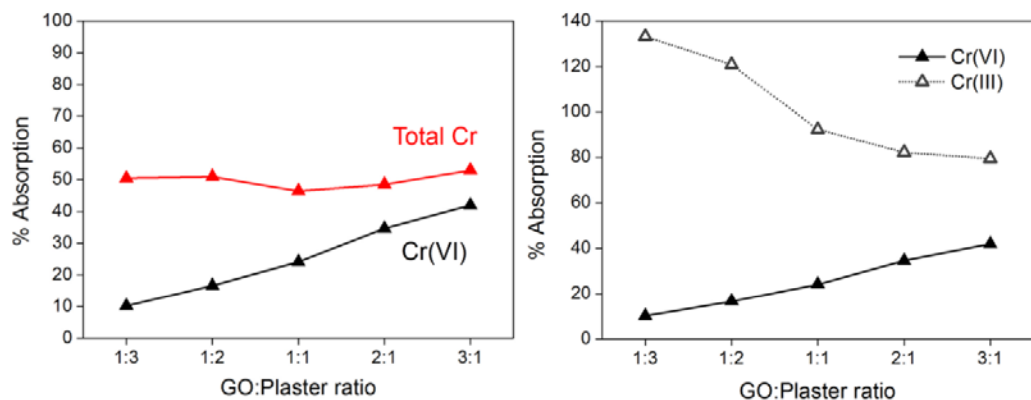
4.3.3 วัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติก (GO:P)

เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้วัสดุผสมระหว่างแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกเป็นตัวดูดซับไอออนของโลหะโครเมียมเฮกซะวาเลนต์และโครเมียมไตรวาเลนต์ จึงได้ทำการผสมตัวดูดซับทั้งสองชนิดเข้าด้วยกัน (GO:P) ด้วยอัตราส่วนต่างๆ ได้แก่ 1:3 1:2 1:1 2:1 และ 3:1 โดยให้ปริมาณวัสดุผสมน้อยที่สุดเท่ากับ 0.2 กรัม และเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์โดยให้ปริมาณวัสดุดูดซับมากเกินไปจึงได้ใช้วัสดุดูดซับผสมโดยกำหนดปริมาณแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกจากผลการทดลองที่ให้ประสิทธิภาพดีที่สุดในการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ ได้แก่ 0.05/0.2 0.1/0.4 และ 0.2/0.8 (ซึ่งใกล้เคียงกับอัตราส่วน 1:4) ระหว่างการทดลองได้ทำการบันทึกค่า pH ทั้งก่อนและหลังปฏิกิริยาดูดซับ พบว่า ค่า pH เริ่มต้นหลังเติมวัสดุดูดซับลงในสารละลายโครเมียมทำให้ค่า pH ของสารละลายลดลงอยู่ในช่วง 2.01-2.61 และหลังจากปฏิกิริยาดูดซับวัดค่า pH ได้อยู่ในช่วง 2.27-2.72 ซึ่งยังอยู่ในช่วง pH ที่มีค่าเป็นกรด โดยผลที่ได้จากการศึกษาการดูดซับดังกล่าวแสดงไว้ในตารางที่ 10

ตารางที่ 10 ตารางแสดงความเข้มข้นที่จุดสมดุล ประสิทธิภาพการดูดซับ และความสามารถในการดูดซับ โครเมียมเฮกซะวาเลนต์ (Cr(VI)) และโครเมียมไตรวาเลนต์ (Cr(III)) ของวัสดุผสมแกรไฟต์ ออกไซด์และพลาสติกในอัตราส่วนต่างๆ

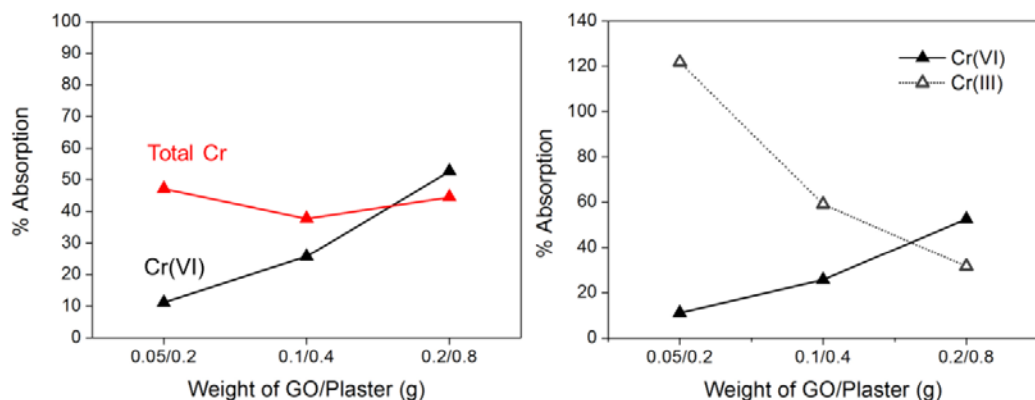
Ratio	Cr(VI)			Cr(III)		
	C _e (ppm)	%R	q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	%R	q _e (mg/g)
1:3	88.718	10.25	2.53	-15.442	133.24	15.44
1:2	82.384	16.66	4.11	-9.7368	120.96	14.03
1:1	74.971	24.16	5.94	3.5997	92.251	10.64
2:1	64.609	34.64	8.55	8.2572	82.224	9.534
3:1	57.388	41.94	10.33	9.5533	79.434	9.178
Weight of GO/P						
0.05/0.2	88.718	11.15	2.19	-10.12	121.79	11.45
0.1/0.4	82.384	25.74	2.54	18.982	59.136	2.934
0.2/0.8	74.971	52.62	2.59	31.754	31.641	0.631

ในรูปที่ 36 (ซ้าย) แสดงประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมของวัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกในอัตราส่วนต่าง ๆ กัน วัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกมีประสิทธิภาพในการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์สูงขึ้นเมื่อปริมาณแกรไฟต์ออกไซด์เพิ่มขึ้น โดยอัตราส่วนที่ให้ประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุดคือ 3:1 (GO:P) 41.94% ในขณะที่ผลการวิเคราะห์โครเมียมทั้งหมดมีค่าใกล้เคียงกันอยู่ในช่วง 46.45 - 52.59%



รูปที่ 34 กราฟแสดงประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมของแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกปริมาณต่ำ (0.2 กรัม) ในอัตราส่วนที่ต่างกัน

เพื่อให้การเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมมีความชัดเจนมากขึ้น จึงได้ทำการสร้างกราฟเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของวัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกในการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์และไตรวาเลนต์ (รูปที่ 34 ขวา) จากกราฟจะเห็นได้ชัดเจนว่าประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมไตรวาเลนต์ของวัสดุดูดซับผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกสามารถดูดซับโครเมียมไตรวาเลนต์ได้ดี โดยประสิทธิภาพการดูดซับจะสอดคล้องกับปริมาณที่เพิ่มขึ้นของพลาสติก ซึ่งจะแปรผกผันกับปริมาณแกรไฟต์ออกไซด์ที่เพิ่มขึ้น โดยปฏิกิริยาดูดซับดังกล่าวเกิดขึ้นในสภาวะกรด คือไม่มีการตกตะกอนของโครเมียมไตรวาเลนต์ในสภาวะนี้ จึงเป็นการยืนยันว่า พลาสติกมีความสามารถในการดูดซับโครเมียมไตรวาเลนต์ได้ ในขณะที่แกรไฟต์ออกไซด์จะมีผลต่อการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์



รูปที่ 35 กราฟแสดงประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมของแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกในปริมาณมากเกินพอเมื่อผสมวัสดุทั้งสองชนิดด้วยน้ำหนัที่แตกต่างกัน

ในการทดลองเพื่อหาสัดส่วนของแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกที่ให้ประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมได้ดีที่สุด จึงได้นำเอาวัสดุดูดซับทั้งสองชนิดผสมกันในปริมาณต่อน้ำหนักกรัม โดยเลือกปริมาณน้ำหนักของตัวดูดซับแต่ละชนิดที่ให้ประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมได้ดีมาผสมกัน โดยให้อัตราส่วนระหว่างแกรไฟต์ออกไซด์ต่อพลาสติกเท่ากับ 1:4 ทำให้ได้ตัวดูดซับผสมที่มีน้ำหนักแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกเท่ากับ 0.05/0.2 กรัม 0.1/0.4 กรัม และ 0.2/0.8 กรัม โดยน้ำหนัก ซึ่งเมื่อคำนวณอัตราส่วนของสารผสมมีค่าเท่ากับ 1:4 หลังทดสอบการดูดซับของตัวดูดซับดังกล่าวด้วยโพแทสเซียมไดโครเมตความเข้มข้น 100 ppm เป็นเวลา 24 ชม. ผลการทดลองดังแสดงไว้ในรูปที่ 35

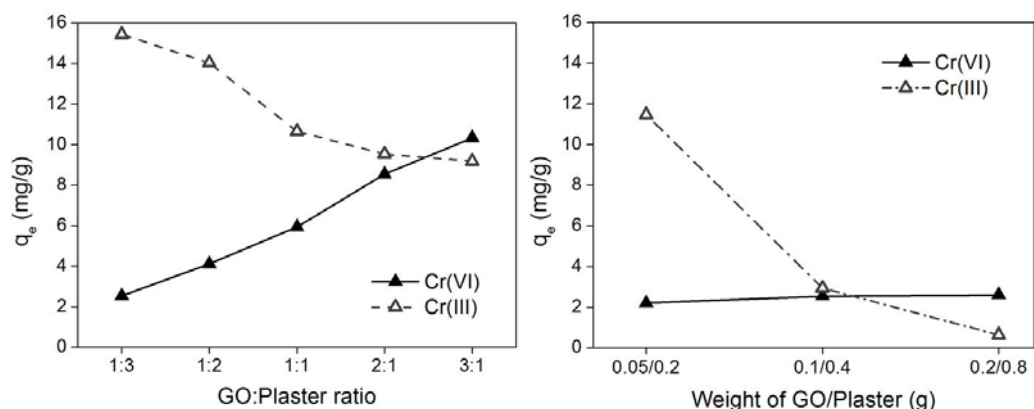
จากรูปที่ 35 (ซ้าย) แสดงประสิทธิภาพของตัวดูดซับผสมทั้ง 3 ในการดูดซับโครเมียมทั้งหมดและโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ จากกราฟประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ของตัวดูดซับทั้ง 3 ชนิดเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณแกรไฟต์ออกไซด์ในตัวดูดซับผสมเพิ่มขึ้นโดยในอัตราส่วนเดียวกัน (1:4) แต่มีปริมาณแกรไฟต์ออกไซด์เป็นส่วนประกอบ 0.05 กรัม พบว่าประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์เท่ากับ 11.15% ในขณะที่ประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์มีค่าสูงที่สุด (52.62%) เมื่อมีปริมาณแกรไฟต์ออกไซด์เท่ากับ 0.2 กรัม ทั้งนี้ เมื่อทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ของแกรไฟต์ออกไซด์เมื่อไม่มีการผสมพลาสติกพบว่า ประสิทธิภาพการ

ดูดซับโครเมียมของแกรไฟต์ออกไซด์ เมื่อเป็นวัสดุผสมมีประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์สูงขึ้นประมาณ 10% เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ของพลาสติก เมื่อใช้พลาสติกในปริมาณ 0.8 กรัม พลาสติกมีความสามารถในการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์เพียง 4% ดังนั้นจึงเป็นไปได้ว่า การผสมวัสดุแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกเข้าด้วยกันที่น้ำหนัก 0.2/0.8 กรัม มีผลต่อการเสริมประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ของวัสดุแต่ละตัวให้เพิ่มขึ้นจากเดิมได้ (ตารางที่ 11)

ตารางที่ 11 ตารางแสดงประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ (Cr(VI)) ของแกรไฟต์ออกไซด์ พลาสติก และวัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์พลาสติก

วัสดุ		C _e (mg/l)	%R	q _e (mg/g)
แกรไฟต์ออกไซด์ (g)	พลาสติก (g)			
0.05		88.83	16.81	14.70
0.1		84.11	18.88	9.73
0.2		59.45	42.66	11.04
	0.2	98.84	1.68	0.42
	0.4	98.96	3.38	0.42
	0.8	99.24	4.01	0.26
0.05	0.2	88.71	11.15	2.19
0.1	0.4	82.38	25.74	2.54
0.2	0.8	74.97	52.62	2.59

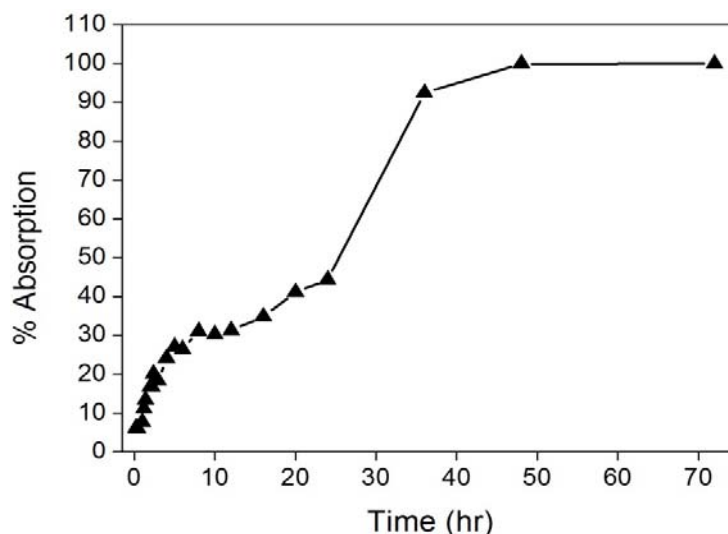
รูปที่ 35 (ขวา) แสดงกราฟที่แยกพิจารณาประสิทธิภาพการดูดซับของตัวดูดซับผสมในการดูดซับโครเมียมไตรวาเลนต์และเฮกซะวาเลนต์ในโพแทสเซียมไดโครเมต ความเข้มข้น 100 ppm จากการทดสอบการดูดซับด้วยวัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกพบว่า วัสดุผสมที่มีปริมาณแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติก 0.05/0.2 กรัม มีประสิทธิภาพในการดูดซับโครเมียมไตรวาเลนต์ได้สูงที่สุด โดยประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมไตรวาเลนต์ลดลงเมื่อปริมาณตัวดูดซับเพิ่มขึ้นและปริมาณแกรไฟต์ออกไซด์เพิ่มขึ้น



รูปที่ 36 กราฟแสดงความสามารถการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ (Cr (VI)) และโครเมียมไตรวาเลนต์ (Cr (III)) ของวัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกเมื่ออัตราส่วนแกรไฟต์ออกไซด์ : พลาสติกต่างกัน (ซ้าย) และ น้ำหนักรวมของวัสดุผสมต่างกัน

4.3.4 การศึกษาอิทธิพลของเวลาต่อประสิทธิภาพการดูดซับวัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติก

จากการทดลองก่อนหน้านี้ (ข้อ 4.3.3) วัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกแสดงประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมได้ดีกว่าวัสดุแกรไฟต์ออกไซด์ หรือพลาสติกเพียงวัสดุเดียว และยังพบว่าการผสมวัสดุทั้ง 2 ชนิดเข้าด้วยกันยังทำให้เกิดการทำงานเสริมกันในการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ซึ่งวัสดุผสมที่ปริมาณ 0.2/0.8 กรัม (แกรไฟต์ออกไซด์/พลาสติก) เป็นวัสดุผสมที่ให้ประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ได้ดีที่สุด ดังนั้น เพื่อให้เข้าใจการทำงานของวัสดุผสมดังกล่าวมากขึ้น จึงได้ทำการศึกษาอิทธิพลของเวลาอันจะมีผลต่อการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ของวัสดุผสมดังกล่าว ในการทดสอบจึงใช้วัสดุผสม 0.2/0.8 กรัม (แกรไฟต์ออกไซด์/พลาสติก) ดูดซับโครเมียมจากน้ำเสียสังเคราะห์โพแทสเซียมไดโครเมต 100 mg/l ปริมาณ 50 ml ทำการเขย่าที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 20 นาที 40 นาที 1 ชั่วโมง 2 ชั่วโมง 3 ชั่วโมง 4 ชั่วโมง 5 ชั่วโมง 8 ชั่วโมง 10 ชั่วโมง 12 ชั่วโมง 16 ชั่วโมง 20 ชั่วโมง 24 ชั่วโมง 36 ชั่วโมง 48 ชั่วโมง และ 72 ชั่วโมง แล้วนำไปวิเคราะห์หาประสิทธิภาพการดูดซับ โดยผลของการดูดซับที่ได้แสดงดังรูปที่ 37

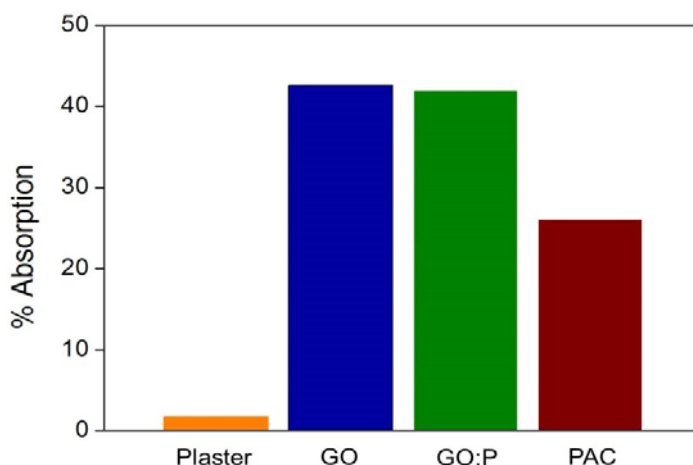


รูปที่ 37 กราฟแสดงอิทธิพลของเวลาต่อประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์

จากกราฟในรูปที่ 37 เป็นการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับเมื่อปฏิกิริยาการดูดซับดำเนินต่อเนื่องเป็นระยะเวลา 72 ชั่วโมงแล้วทำการสร้างกราฟเพื่อดูความประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์เทียบกับเวลา พบว่าประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ของตัวดูดซับผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกเพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็วใน 2 ช่วงเวลา ได้แก่ ช่วง 0 - 10 นาทีแรกของการดูดซับ และ จากชั่วโมงที่ 24 - 36 โดยการดูดซับเข้าสู่ภาวะสมดุลคืออัตราการดูดเท่ากับอัตราการคายในชั่วโมงที่ 48 เมื่อเปรียบเทียบเวลาที่ใช้ในการเข้าสู่ภาวะสมดุลของวัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติก พบว่า การเข้าสู่สมดุลใช้ระยะเวลานานเป็น 2 เท่าของแกรไฟต์ออกไซด์ ในการศึกษาที่ใช้แกรไฟต์ออกไซด์เป็นวัสดุคอมโพสิต เพื่อดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ซึ่งใช้เวลา 24 ชั่วโมง (Li, et al., 2012) และเป็นการใช้เวลาเข้าสู่สมดุลที่นานที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวดูดซับที่มีแกรไฟต์ออกไซด์เป็นองค์ประกอบ (Jabeen, et al., 2011; Guo, et al., 2015) ทั้งนี้ การเข้าสู่ภาวะสมดุลที่ใช้เวลานานของการศึกษานี้อาจมาจาก 2 เหตุผลด้วยกันคือ 1) ลักษณะเฉพาะของแกรไฟต์ออกไซด์ซึ่งเป็นวัสดุที่ยังมีความไม่เสถียรเพราะเต็มไปด้วยหมู่ฟังก์ชันและยังมีองค์ประกอบที่อยู่ระหว่างแกรไฟต์และกราฟีนออกไซด์จึงทำให้มีจำนวน active sites มากและความเป็นรูพรุนและพื้นที่ผิวยังไม่โดดเด่น และ 2) ปริมาณวัสดุดูดซับที่มากเกินไป เนื่องจากในการศึกษานี้วัสดุดูดซับที่ใช้มีปริมาณ 1 กรัม โดยเป็นแกรไฟต์ออกไซด์ 0.2 กรัม และพลาสติก 0.8 กรัม และเนื่องจากการเข้าสู่สมดุลของปฏิกิริยาการดูดซับมีความเกี่ยวข้องกับจำนวน active site ของวัสดุ เมื่อใช้วัสดุดูดซับปริมาณมากเกินไปจึงทำให้การเข้าสู่สมดุลของการดูดซับเป็นไปได้ช้า อย่างไรก็ตาม ผลการศึกษาจากงานวิจัยนี้มีความสอดคล้องกับการศึกษาที่ผ่านมาศึกษาที่ผ่าน ที่ทำการศึกษาวัสดุดูดซับที่มีแกรไฟต์ และแกรไฟต์ออกไซด์เป็นองค์ประกอบ ซึ่งคาดการณ์ว่าจลนศาสตร์การดูดซับของแกรไฟต์ออกไซด์น่าจะมีความใกล้เคียงกับ pseudo-second order (Jabeen, et al., 2011; Guo, et al., 2015; Li, et al., 2012)

4.3.5 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับของวัสดุ

เพื่อให้เห็นความแตกต่างของความสามารถในการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ของวัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกได้ชัดเจนยิ่งขึ้น จึงได้ทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับของวัสดุที่ใช้ในการศึกษา ได้แก่ พลาสติก แกรไฟต์ออกไซด์ และวัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติก ร่วมกับวัสดุอ้างอิงซึ่งเป็นวัสดุดูดซับที่มีจำหน่ายทั่วไป ได้แก่ PAC (Powdered activated carbon) หรือ ถ่านกัมมันต์ชนิดผง โดยทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับของวัสดุดูดซับแต่ละชนิดเมื่อกำหนดให้ปริมาณตัวดูดซับคงที่เท่ากับ 0.2 กรัม และความเข้มข้นเริ่มต้นของโครเมียมเฮกซะวาเลนต์เท่ากับ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร เมื่อการดูดซับเข้าสู่สมดุลทำการวัดความเข้มข้นของโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ ผลการทดลองสามารถแสดงไว้ในกราฟรูปที่ 38



รูปที่ 38 กราฟแสดงการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ของวัสดุดูดซับแต่ละชนิด ได้แก่ พลาสติก แกรไฟต์ออกไซด์ วัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติก และวัสดุอ้างอิงถ่านกัมมันต์ผง เมื่อให้ปริมาณของวัสดุทุกชนิดเท่ากันคือ 0.2 กรัม

จากรูปที่ 38 ประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ของวัสดุแต่ละชนิดแตกต่างกันอย่างชัดเจน แม้ว่าจะใช้ปริมาณวัสดุที่ใกล้เคียงกัน โดยแกรไฟต์ออกไซด์มีความสามารถในการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ได้ดีที่สุดเท่ากับ 42.66% รองลงมาได้แก่วัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติก (0.2/0.8) มีประสิทธิภาพการดูดซับเท่ากับ 41.94% ส่วน PAC มีประสิทธิภาพการดูดซับเป็นอันดับที่สาม (26.12%) และพลาสติกมีประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์น้อยที่สุด (1.68%)

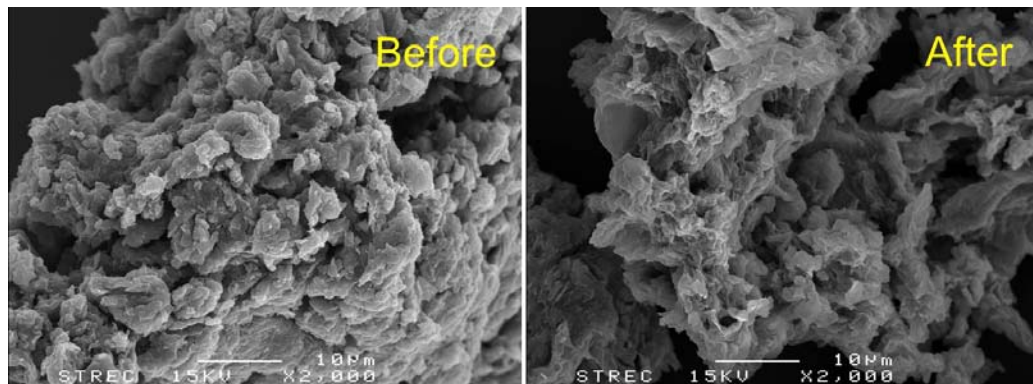
4.3.6 การศึกษาคุณสมบัติของวัสดุที่ผ่านการดูดซับ

จากการทดลองในหัวข้อที่ผ่านมาวัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกเป็นวัสดุดูดซับที่ให้ประสิทธิภาพการดูดซับได้ดีที่สุดโดยเฉพาะอย่างยิ่งวัสดุผสมในสัดส่วน 0.2/0.8 กรัม ซึ่งจากการทดลองที่เกี่ยวข้องข้างต้นทำให้ทราบว่าแกรไฟต์ออกไซด์มีคุณสมบัติในการลดปริมาณโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ใน

น้ำเสียสังเคราะห์ได้ในขณะที่พลาสติกมีผลต่อการลดลงของโครเมียมไตรวาเลนต์ เพื่อเป็นการยืนยันการศึกษาข้างต้นเกี่ยวกับคุณสมบัติการดูดซับโครเมียมของแกรไฟต์ออกไซด์ จึงได้นำแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกที่ผ่านการดูดซับโครเมียมแล้วมาศึกษาคุณลักษณะที่เปลี่ยนไปด้วยวิธีการศึกษาคุณลักษณะของวัสดุต่าง ๆ โดยวิธีการที่นำมาใช้ในการวิเคราะห์คุณลักษณะของวัสดุหลังการดูดซับแล้วประกอบด้วย SEM, TEM, XRD และ FT-IR โดยมีผลของการศึกษาดังกล่าวดังอธิบายไว้ในข้อ 4.3.6.1 - 4.3.6.4

4.3.6.1 การศึกษาคุณลักษณะของวัสดุที่ผ่านการดูดซับด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Scanning electron microscopy: SEM)

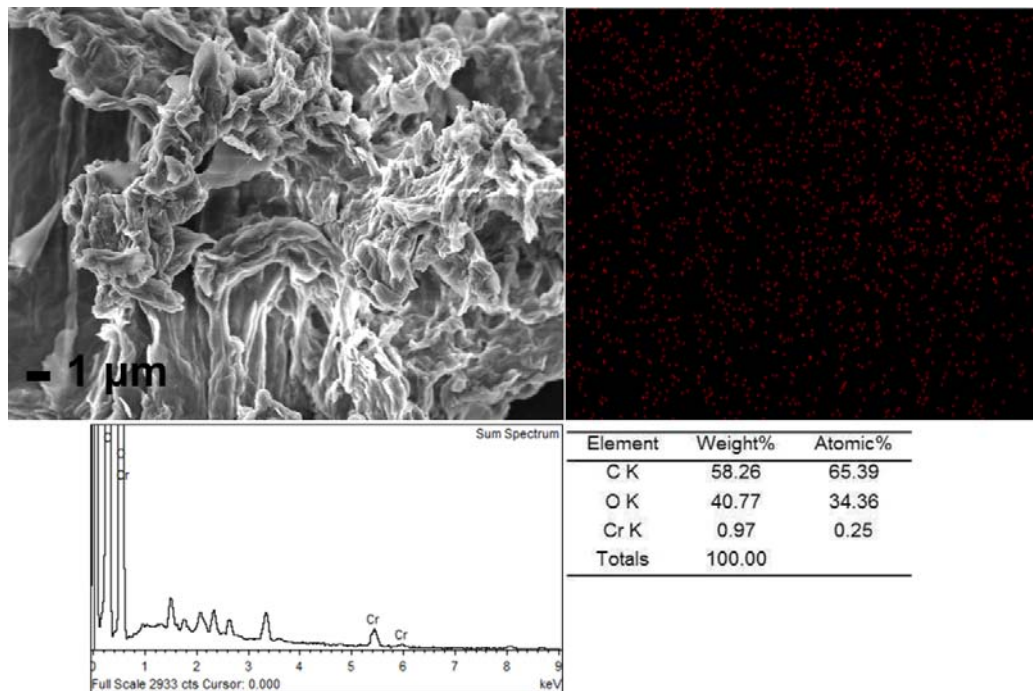
ในหัวข้อที่ผ่านมาการศึกษาคุณลักษณะของพื้นผิววัสดุดูดซับด้วย SEM ช่วยให้สามารถมองเห็นการจับกลุ่มกันของแกรไฟต์ออกไซด์ที่จับกันแน่นมีความเป็นคลื่นของพื้นผิวไม่ชัดเจน (รูปที่ 39 (ซ้าย)) ดังนั้น จากผลการศึกษาในหัวข้อข้างต้น แกรไฟต์ออกไซด์มีผลต่อการกำจัดโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ได้สูงกว่าพลาสติก เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ จึงเป็นที่น่าสนใจว่าแกรไฟต์ออกไซด์หลังการใช้งานในการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์แล้วจะมีคุณลักษณะพื้นผิวที่แตกต่างไปจากเดิมอย่างไร ซึ่งใน รูปที่ 39 (ขวา) พื้นผิวของแกรไฟต์ออกไซด์หลังจากใช้ในการดูดซับพบว่า มีลักษณะของพื้นผิวที่เปลี่ยนแปลงไปสามารถสังเกตเห็นลักษณะคลื่นบนพื้นผิวได้ชัดเจนขึ้นลักษณะของคลื่นบนพื้นผิวมีลักษณะเป็นคลื่นถี่คล้ายดอกไม้ (flower-like corrugation)



รูปที่ 39 ภาพถ่าย SEM เปรียบเทียบลักษณะพื้นผิวของแกรไฟต์ออกไซด์ก่อนนำไปใช้ในการดูดซับ (ซ้าย) และ หลังนำไปใช้ในการดูดซับ (ขวา)

เพื่อทดสอบการดูดซับโครเมียมของแกรไฟต์ออกไซด์ ในการวิเคราะห์ด้วย SEM จึงได้ทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยการทำ speed mapping ธาตุที่เป็นองค์ประกอบในพื้นที่ที่เลือกวิเคราะห์ ในที่นี้ธาตุที่จะทำการ mapping ได้แก่โครเมียม โดยทำการวิเคราะห์โครเมียมที่พบในพื้นที่ที่เลือก จากรูปที่ 39 (ซ้าย) เป็นภาพแสดงพื้นผิวของแกรไฟต์ออกไซด์ที่กำลังขยาย 5000 เท่า จากภาพจะเห็นว่าพื้นผิวของแกรไฟต์ออกไซด์มีความเป็นคลื่นและมีรอยพับมาก เมื่อทำการสำรวจตัวอย่างแกรไฟต์ออกไซด์ดังกล่าวเพื่อดูตำแหน่งที่มีธาตุโครเมียมเป็นองค์ประกอบด้วยวิธี dot mapping พื้นที่

พบว่า ตำแหน่งจุดสีแดงแสดงบริเวณที่พบธาตุโครเมียมเป็นองค์ประกอบพบเป็นบริเวณกว้างทั่วทั้งบริเวณที่เลือกวิเคราะห์ (รูปที่ 40 (ขวา)) โดยตำแหน่งที่พบจุดสีแดงได้ชัดเจนาคว่าเป็นบริเวณขอบของคลื่นบนพื้นผิวแกรไฟต์ออกไซด์ แต่การกระจายของโครเมียมบนแกรไฟต์ออกไซด์เป็นไปอย่างสม่ำเสมอ ทั้งนี้เพื่อเป็นการยืนยันการพบโครเมียมเป็นองค์ประกอบ รูปที่ 40 (ล่าง) สเปกตรัมแสดงการพบธาตุโครเมียมในตัวอย่างแกรไฟต์ออกไซด์ที่ทำการวิเคราะห์ SEM แบบเลือกพื้นที่ ทั้งนี้ได้ทำการวิเคราะห์เชิงปริมาณของธาตุโครเมียมที่พบซึ่งพบว่ามีโครเมียมเป็นองค์ประกอบประมาณ 0.25%

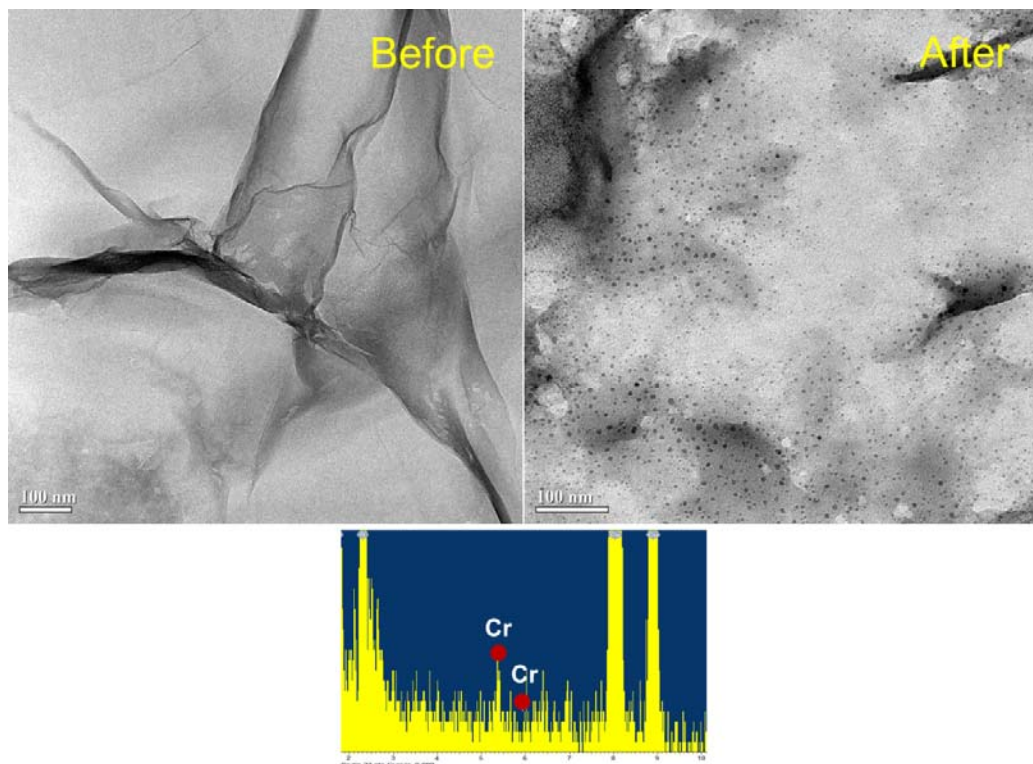


รูปที่ 40 การวิเคราะห์เชิงคุณภาพแบบ area analysis ด้วย SEM โดย; (ซ้าย) ลักษณะพื้นผิวของแกรไฟต์ออกไซด์ที่กำลังขยาย 5000 เท่า (ขวา) การ mapping ข้อมูลเชิงคุณภาพของธาตุโครเมียม และ (ล่าง) สเปกตรัมแสดงการพบธาตุโครเมียมและข้อมูลเชิงปริมาณเปอร์เซ็นต์ธาตุโครเมียมที่พบ

จากรูปที่ 40 สอดคล้องกับรายงานการศึกษาของ Zhang, et al. (2013) ที่ทำการศึกษากำจัดโครเมียมโดยใช้แกรไฟต์ออกไซด์ โดยจากการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ พบว่าโครเมียมเฮกซะวาเลนต์และโครเมียมไตรวาเลนต์กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของแผ่นแกรไฟต์ นอกจากนี้จากรายงานว่าได้กล่าวว่ากลไกการกำจัดโครเมียมของการฟีนออกไซด์ลดโครเมียมเฮกซะวาเลนต์โดยรีดิวซ์ให้อยู่ในรูปโครเมียมไตรวาเลนต์ และผลการศึกษาครั้งนี้พบว่าเปอร์เซ็นต์น้ำหนักของโครเมียมในตัวอย่างมีค่าเท่ากับ 0.97% เมื่อเทียบกับการศึกษาของ Dinda, Gupta and Saha (2013) ที่พบว่าเปอร์เซ็นต์น้ำหนักของโครเมียมในตัวอย่างมีค่าเท่ากับ 38.22%

4.3.6.2 การศึกษาคุณลักษณะของวัสดุที่ผ่านการดูดซับด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy: TEM)

เนื่องจากโครงสร้างที่แท้จริงของแกรไฟต์ออกไซด์คือวัสดุที่สามารถกลายเป็นโครงสร้าง 2 มิติ เนื่องจากมีความเป็นไปได้ที่จะเกิดการหลุดลอกของชั้นแกรไฟต์ออกไซด์เมื่อสัมผัสกับของเหลวที่มีขั้วเช่น น้ำ ดังนั้น จึงอาจกล่าวได้ว่าความสามารถในการดูดซับโครเมียมของแกรไฟต์ออกไซด์อาจเกิดจากการออกซิเจนฟังก์ชันนอลที่อยู่บนชั้นแกรไฟต์ออกไซด์ทำหน้าที่จับไอออนของโครเมียมที่อยู่ในสารละลาย ซึ่งอาจส่งผลให้โครเมียมไอออนบางส่วนคงอยู่บนชั้นแกรไฟต์ออกไซด์ เพื่อเป็นการทดสอบสมมติฐานข้างต้น จึงได้ให้เทคนิควิเคราะห์การถ่ายภาพจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านหรือ TEM ทำการวิเคราะห์หาโลหะโครเมียมที่แทรกอยู่ระหว่างชั้นแกรไฟต์ออกไซด์ โดยการละลายแกรไฟต์ออกไซด์ที่ใช้เป็นวัสดุดูดซับ แล้วหยดลงบน copper grid ที่มีคาร์บอนฟิล์มรองรับแผ่นแกรไฟต์ออกไซด์บาง ๆ แล้วทำการสำรวจภายใต้ TEM ผลการวิเคราะห์แสดงไว้ในรูปที่ 41



รูปที่ 41 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (TEM) เปรียบเทียบลักษณะชั้นแกรไฟต์ออกไซด์จากตัวอย่างแกรไฟต์ออกไซด์ (ซ้าย) ก่อนใช้เป็นวัสดุดูดซับโครเมียม และ (ขวา) หลังใช้เป็นวัสดุดูดซับโครเมียม

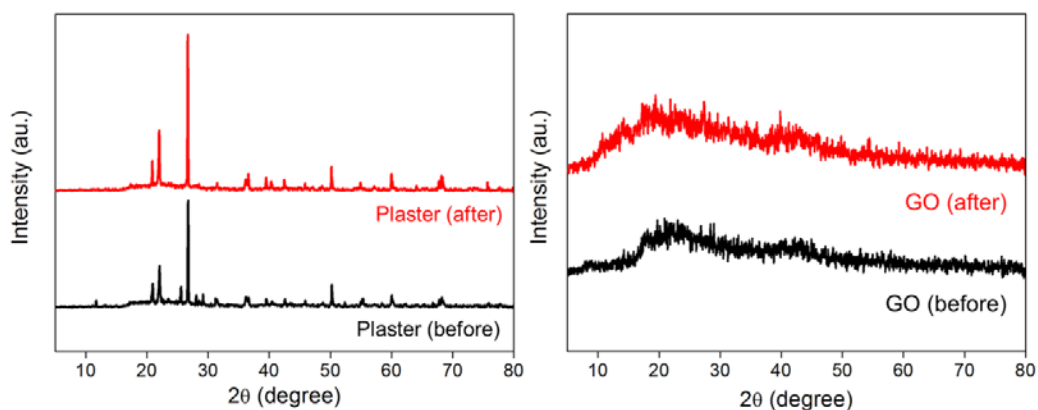
จากรูปที่ 41 (ซ้าย) แสดงภาพชั้นแกรไฟต์ออกไซด์ก่อนใช้เป็นวัสดุดูดซับ โดยชั้นแกรไฟต์ออกไซด์ที่พบมีลักษณะของรอยพับอันเนื่องมาจากการพับซ้อนกันของชั้นแกรไฟต์ออกไซด์ ในขณะที่รูปที่ 41 (ขวา)

ชั้นแกรฟีนออกไซด์ที่ได้จากตัวอย่างแกรไฟต์ออกไซด์ที่นำไปใช้เป็นวัสดุดูดซับโครเมียมในน้ำเสียสังเคราะห์แล้วพบว่า ชั้นแกรฟีนออกไซด์มีลักษณะเป็นจุดกระจายเต็มพื้นที่ เมื่อทำการวิเคราะห์เชิงคุณภาพเพื่อสำรวจธาตุองค์ประกอบโดยการเลือกจุดเพื่อวิเคราะห์ (Point analysis) โดยผลที่ได้แสดงในรูปของสเปกตรัม X-ray ที่พบว่าโครเมียมเป็นองค์ประกอบด้วย รูปที่ 41 (ล่าง)

จากรายงานการศึกษาการกำจัดโครเมียมเฮกซะวาเลนต์โดยใช้แกรฟีนออกไซด์ของ Dinda, Gupta and Saha (2013) โดยการวิเคราะห์ตัวอย่างหลังการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์แล้ว พบว่าเปอร์เซ็นต์น้ำหนักของโครเมียมในตัวอย่างมีค่าเท่ากับ 38.22% ซึ่งสอดคล้องกับรูปของสเปกตรัม X-ray ที่พบว่าโครเมียมเป็นองค์ประกอบด้วย (รูปที่ 41 (ล่าง)) โดยพบ peak ในตำแหน่งของโครเมียมของโครเมียมเกิดขึ้น รวมทั้งหลังจากดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ (รูปที่ 41 (ขวา)) พบว่ามีจุดสีดำกระจายทั่วแผ่นแกรฟีนออกไซด์ซึ่งแตกต่างจากก่อนดูดซับโครเมียมที่ไม่พบจุดสีดำบนแผ่นแกรฟีนออกไซด์

4.3.6.3 การศึกษาคุณสมบัติของวัสดุที่ผ่านการดูดซับด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer: XRD)

หนึ่งในเทคนิคที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์หาส่วนผสมทางเคมีได้แก่วิธีการเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันเพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุที่อยู่ในรูปของโครงสร้างผลึก ในที่นี้วัสดุดูดซับที่ใช้ในการศึกษานี้ได้ถูกทำการศึกษาด้วย XRD ในขั้นตอนของการศึกษาคุณสมบัติของวัสดุดูดซับไปแล้ว ดังนั้น เพื่อสำรวจองค์ประกอบของธาตุที่อยู่ในวัสดุดูดซับหลังใช้งานแล้ว จึงได้นำเทคนิค XRD นี้มาทำการตรวจวิเคราะห์อีกครั้งเพื่อดูความแตกต่างของวัสดุและเพื่อสำรวจในกรณีที่โครเมียมส่วนที่ถูกดูดซับยังคงอยู่ในวัสดุในรูปของโครเมียมออกไซด์ หรือในรูปของโครเมียมที่เป็นโครงสร้างผลึก โดยผลการวิเคราะห์แสดงไว้ในรูปที่ 42



รูปที่ 42 เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันสเปกตรัมของวัสดุดูดซับโดยแยกออกเป็น (ซ้าย) พลาสเตอร์ทั้งก่อนและหลังจากใช้เป็นวัสดุดูดซับแล้ว และ (ขวา) แกรไฟต์ออกไซด์ทั้งก่อนและหลังจากใช้เป็นวัสดุดูดซับแล้ว

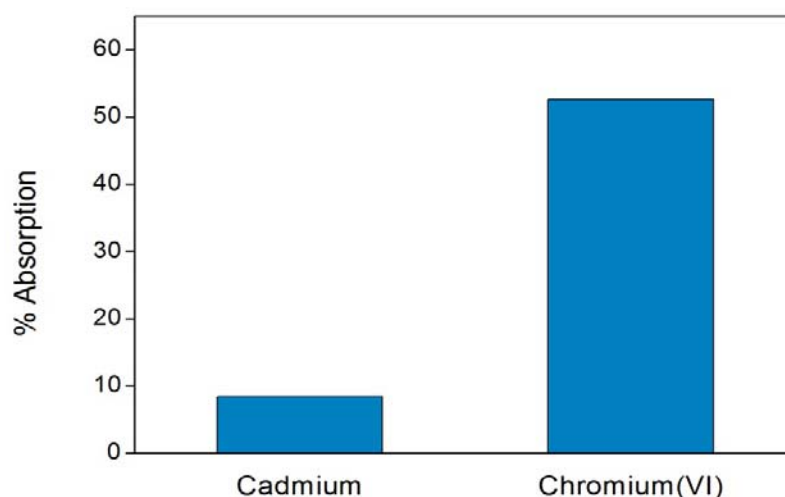
จากกราฟเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันสเปกตรัมในรูปที่ 42 (ซ้าย) เปรียบเทียบสเปกตรัมของพลาสเตอร์ก่อนใช้เป็นวัสดุดูดซับกับพลาสเตอร์หลังใช้เป็นวัสดุดูดซับ จากกราฟพบว่าสเปกตรัมของพลาสเตอร์

หลังจากใช้เป็นวัสดุดูดซับแล้วแสดง peak ที่มีลักษณะคล้ายสเปกตรัมของพลาสติกก่อนใช้เป็นวัสดุดูดซับทั้งจำนวน peak และตำแหน่ง ยกเว้นบาง peak จะพบว่ามี intensity ที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้ไม่นับว่าไม่พบความแตกต่างที่ชัดเจนในการบ่งบอกการพบโครเมียมเป็นธาตุองค์ประกอบในตัวอย่าง

รูปที่ 42 (ขวา) เอกซเรย์ดิฟแฟรคชันสเปกตรัมของแกรไฟต์ออกไซด์ที่ยังไม่ผ่านการใช้งานเปรียบเทียบกับแกรไฟต์ออกไซด์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว จากกราฟสเปกตรัมของแกรไฟต์ออกไซด์ที่ยังไม่ผ่านการใช้งานไม่ได้แสดง peak ที่ชัดเจนในตำแหน่งใด ๆ ยกเว้น peak โค้งและกว้างที่ตำแหน่ง $2\theta = 22.08^\circ$ และ $2\theta = 42.69^\circ$ ทั้งนี้ ความแตกต่างที่สังเกตได้จาดสเปกตรัมดังกล่าวคือลักษณะ peak ที่กว้างขึ้นของ peak ที่ $2\theta = 22.08^\circ$ ในรูปที่ 42 (ขวา) หลังจากทำการดูดซับโครเมียมในน้ำเสียสังเคราะห์การที่ไม่พบ peak เพราะโครเมียมอยู่ในรูปประกอบด้วยเหตุผลด้วยกันคือ 1) โครเมียมอยู่ในรูปของโครเมียมคาร์ไบด์ และ 2) โครเมียมได้รับอิทธิพลจากปริมาณคาร์บอนที่มีมากกว่า (Magnuson, et al., 2012)

4.3.7 การศึกษาความเป็นไปได้ในการดูดซับแคดเมียม (Cd) ด้วยวัสดุผสม

จากการศึกษาวัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกในการทดลองที่ผ่านมา ผลของการศึกษาสามารถยืนยันได้ว่าวัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกมีประสิทธิภาพในการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ได้สูงกว่า 50% สูงกว่าวัสดุดูดซับที่มีจำหน่ายทั่วไปในท้องตลาดอย่าง PAC ด้วยเหตุนี้จึงเป็นที่น่าสนใจว่า วัสดุดูดซับผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกในอัตราส่วนดังกล่าว (0.2/0.8 กรัม หรือ อัตราส่วน 1:4) มีความสามารถในการดูดซับไอออนของโลหะชนิดอื่น ๆ อย่างไร ดังนั้น จึงได้ทำการทดลองเพื่อศึกษาความเป็นไปได้เมื่อนำวัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกมาทำการดูดซับแคดเมียมไอออนจากสารละลายแคดเมียมคลอไรด์มอโนไฮเดรต ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยทำการเขย่าสารละลายและตัวดูดซับเข้าด้วยกันแล้วทำการเก็บตัวอย่างเมื่อเวลาผ่านไป 24 ชั่วโมง ทำการคำนวณประสิทธิภาพการดูดซับที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 43



รูปที่ 43 กราฟแสดงประสิทธิภาพการดูดซับแคดเมียมของวัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติก

ในรูปที่ 43 แสดงประสิทธิภาพการดูดซับแคดเมียมไอออนเปรียบเทียบกับประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ จากผลการศึกษาพบว่า วัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกมีประสิทธิภาพในการดูดซับแคดเมียมไอออนในสารละลายได้ 8.39% ในสภาวะการดูดซับเมื่อค่า pH อยู่ในช่วง 1-2 อย่างไรก็ดีเมื่อเทียบกับประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ วัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกมีประสิทธิภาพในการดูดซับที่สูงกว่า ทั้งนี้แม้วัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกจะให้ประสิทธิภาพการดูดซับแคดเมียมได้เพียงเล็กน้อยแต่ก็แสดงให้เห็นว่าวัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกสามารถดูดซับโลหะหนักชนิดอื่นได้เช่นกัน ทั้งนี้ความสามารถในการดูดซับโลหะหนักหลายชนิดจำเป็นต้องมีการนำไปศึกษาเพิ่มเติมเพื่อให้สามารถระบุความสามารถและความจำเพาะในการกำจัดโลหะหนักได้

4.3.8 ประเมินต้นทุนที่ใช้ในการผลิตวัสดุดูดซับ

การผลิตวัสดุดูดซับจากแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกที่ใช้ในการศึกษานี้เนื่องจากการปรับปรุงวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับให้มีคุณสมบัติที่สามารถดูดซับและกำจัดโลหะหนักโดยเฉพาะโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ซึ่งนับเป็นโลหะหนักที่พบจากกระบวนการผลิตเครื่องประดับหรืออุตสาหกรรมหลอมโลหะได้โดยทั่วไป เพื่อให้สามารถประเมินต้นทุนที่ใช้ในการผลิตต่อครั้งได้ ในการศึกษาครั้งนี้จึงได้ทำการเพิ่มเติมการวิเคราะห์ต้นทุนการผลิตวัสดุดูดซับโดยแยกเป็นรายละเอียดต้นทุนที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์ ดังแสดงในตารางที่ 12

ตารางที่ 12 รายละเอียดต้นทุนที่เป็นวัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์

วัสดุ	สารเคมี	ปริมาณที่ใช้	คิดเป็นเงิน (บาท)
แกรไฟต์ออกไซด์	Graphite	3 กรัม	0.00
	Sulfuric acid	360 มิลลิลิตร	5.40
	Phosphoric acid	40 มิลลิลิตร	0.60
	Potassium permanganate	18 กรัม	2.60
	Hydrogen Peroxide	3 มิลลิลิตร	3.90
	ค่าน้ำกลั่น	600 มิลลิลิตร	1.80
	ค่าไฟฟ้า	80 หน่วย	300.00
	ราคาต้นทุนต่อการสังเคราะห์ 4.5 กรัม		314.32
	ต้นทุนต่อการสังเคราะห์ 1 กรัม		69.85

จากตารางที่ 12 รายการค่าสารเคมีที่ใช้ต่อการสังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์ต่อครั้งเริ่มต้นจากวัตถุดิบตั้งต้นแกรไฟต์ซึ่งมีราคาต่อกรัมเท่ากับ 2.28 บาท (Sigma-Aldrich, 2016) แต่ในการศึกษานี้เป็นวัสดุเหลือใช้ที่ไม่มีค่าใช้จ่าย ทั้งนี้รายการวัตถุดิบที่มีค่าใช้จ่าย 3.8% เป็นค่าสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ 0.57% คิดเป็นค่าน้ำ และ 95.4% เป็นค่าไฟฟ้าที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ ซึ่งเป็น

ค่าใช้จ่ายส่วนที่มากที่สุด ด้วยเหตุนี้ การพัฒนาวิธีการสังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์ให้สามารถทำการสังเคราะห์ในปริมาณมากได้ จึงจำเป็นต้องคำนึงถึงกระบวนการสังเคราะห์ที่ลดปริมาณการใช้ไฟฟ้าให้ได้มากที่สุด อย่างไรก็ตาม เนื่องจากแกรไฟต์ออกไซด์เป็นวัสดุที่ยังไม่มีการผลิตจำหน่ายทั่วไป แต่แกรไฟต์ออกไซด์ซึ่งเป็นวัสดุที่ได้จากการลอกชั้นแกรไฟต์ออกไซด์ด้วย ultrasonication เป็นวัสดุที่มีจำหน่ายแล้ว ซึ่งราคาในท้องตลาดปัจจุบันอยู่ที่ 154 \$ หรือ 5,370 บาทต่อ 2 มิลลิกรัม ซึ่งเป็นราคาถูกที่สุดที่มีจำหน่ายในบริษัทผลิตสารเคมีเช่น Sigma-Aldrich ด้วยเหตุนี้วัสดุชนิดนี้จึงยังเป็นวัสดุที่ยังมีราคาที่สูงแม้จะมีประสิทธิภาพสูงในการนำไปใช้ จึงทำให้การสังเคราะห์วัสดุชนิดนี้ยังมีความจำเป็นอยู่ในปัจจุบัน

เมื่อคำนวณต้นทุนการผลิตวัสดุดูดซับผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกพร้อมเปรียบเทียบกับประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ ราคาต้นทุนการผลิตต่อ 1 กรัมมีราคาแสดงไว้ดังตารางที่ 13

ตารางที่ 13 ตารางแสดงต้นทุนการผลิตวัสดุดูดซับผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกเปรียบเทียบกับประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์

วัสดุผสม	วัตถุดิบ	ปริมาณตัวดูดซับที่ได้(กรัม)	ปริมาณวัตถุดิบที่ใช้ (กรัม)	คิดเป็นเงิน (บาท)	ประสิทธิภาพการดูดซับ Cr(VI)
GO:P (3:1)	GO	0.2	0.15	10.47	41.94%
	Plaster		0.05	0.00	
GO:P (0.2/0.8)	GO	1.0	0.2	13.97	52.62%
	Plaster		0.8	0.00	

จากการตารางที่ 13 วัสดุผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติกในอัตราส่วน 3:1 พบว่ามีต้นทุนการผลิตที่ต่ำกว่า GO:P ที่ 0.2/0.8 กรัมประมาณ 3.5 บาท ในขณะที่ประสิทธิภาพการดูดซับของวัสดุผสมดังกล่าวนี้ต่ำกว่าประสิทธิภาพการดูดซับของ GO:P ที่ 0.2/0.8 กรัม 20.29% ในขณะที่ใช้ตัวดูดซับแกรไฟต์ออกไซด์น้อยกว่า 0.05 กรัม แต่อย่างไรก็ดีระหว่างการทดลองพบข้อได้เปรียบของการใช้วัสดุดูดซับ GO:P ที่ 0.2/0.8 กรัม ที่แตกต่างจากการใช้วัสดุดูดซับที่สัดส่วนอื่น ๆ นั่นคือความสามารถในการแยกวัสดุดูดซับออกจากสารละลาย จากการทดลองพบว่าที่สัดส่วน GO:P ที่ 0.2/0.8 กรัม การแยกวัสดุดูดซับออกจากสารละลายหลังปฏิบัติการดูดซับดำเนินไปแล้วสามารถทำได้ง่ายกว่า ทั้งนี้ อาจเนื่องมาจากปริมาณพลาสติกที่มากขึ้นมีผลต่อการจับตกของแกรไฟต์ออกไซด์ให้กลายเป็นตะกอนไม่แขวนลอยในสารละลายจึงทำให้เป็นจุดเด่นของการใช้สัดส่วนนี้ในการเป็นวัสดุดูดซับ

บทที่ 5

สรุปและข้อเสนอแนะ

การศึกษาเพื่อหาวิธีการดัดแปลงแกรไฟต์และพลาสติกเพื่อใช้เป็นวัสดุดูดซับโลหะหนักจากน้ำเสียสังเคราะห์ โดยเลือกศึกษาโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ ซึ่งเป็นโลหะหนักที่พบมากในน้ำเสียอุตสาหกรรมหลายประเภท ในการศึกษาได้เลือกวิธีการดัดแปลงแกรไฟต์ให้เป็นแกรไฟต์ออกไซด์ด้วยการออกซิไดซ์โดยใช้วิธีการของ Tours จากผลการศึกษา แกรไฟต์ที่เป็นวัสดุเหลือใช้วิธีการของ Tours สามารถใช้สังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์จากแกรไฟต์เหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับได้ โดยปริมาณแกรไฟต์ที่สังเคราะห์แต่ละครั้งเฉลี่ย 4.5 กรัม เมื่อทำการวิเคราะห์คุณลักษณะพื้นผิวของแกรไฟต์ออกไซด์พบว่ายังมีการจับตัวกันเป็นก้อน แต่เมื่อทำการวิเคราะห์ชั้นแกรไฟต์ที่สามารถถูกแยกออกเป็นชั้นบาง ๆ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่ามีการแยกชั้นของแกรไฟต์เป็นแกรไฟต์ออกไซด์ซึ่งยืนยันหลุดลอกของชั้นแกรไฟต์ได้ ในขณะที่ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของวัสดุด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็ก-โทมิตอร์ (XRD) แสดงให้เห็น peak pattern ที่ตำแหน่ง $2\theta=10^\circ$ บ่งบอกว่าระยะห่างของชั้นแกรไฟต์มีระยะห่างเพิ่มขึ้น แต่อย่างน้อยกว่าระยะห่างของชั้นแกรไฟต์ที่พบในแกรไฟต์ออกไซด์ ทั้งนี้หมู่ฟังก์ชันที่พบในแกรไฟต์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ได้แก่ carbonyl epoxy carboxyl และ aromatic ring โดยเป็นหมู่ฟังก์ชันที่พบได้ในแกรไฟต์ออกไซด์ นอกจากนี้การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุนของแกรไฟต์ออกไซด์ยังพบว่า ขนาดพื้นที่ผิวมีค่าเท่ากับ $28.98 \text{ m}^2/\text{g}$ ซึ่งมีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นจากเดิม 5.8 เท่า

การศึกษาการดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ ได้ทำการทดสอบความเป็นไปได้ของการนำเอาวัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเครื่องประดับมาใช้เป็นวัสดุดูดซับ โดยเบื้องต้นได้ทำการศึกษาปริมาณวัสดุดูดซับที่ให้ประสิทธิภาพการดูดซับได้สูงที่สุด จากการทดลองทางห้องปฏิบัติการพบว่า พลาสติกมีความสามารถในการลดปริมาณโครเมียมไตรวาเลนต์ได้ดี โดยประสิทธิภาพการดูดซับ Cr (III) สูงที่สุดเมื่อใช้ปริมาณพลาสติก 0.2 กรัม แต่ไม่สามารถดูดซับโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ได้เลย เมื่อทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับ Cr (VI) ด้วยแกรไฟต์ออกไซด์ พบว่า แกรไฟต์ออกไซด์มีประสิทธิภาพในการดูดซับเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณตัวดูดซับ โดยปริมาณตัวดูดซับที่น้อยกว่า 0.1 ให้ประสิทธิภาพการดูดซับ Cr (VI) ประมาณ 20% และประสิทธิภาพการดูดซับ Cr (VI) สูงที่สุดคือ 84.80% เมื่อใช้แกรไฟต์ออกไซด์ปริมาณ 0.4 กรัม ทั้งนี้แกรไฟต์ออกไซด์ก็มีประสิทธิภาพในการดูดซับ Cr (III) ได้แต่มีประสิทธิภาน้อยกว่าพลาสติก

เมื่อทำการผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติก (GO:P) เข้าด้วยกันที่สัดส่วนต่าง ๆ ได้แก่ 1:3 1:2 1:1 2:1 3:1 และ สัดส่วนตามน้ำหนัก ได้แก่ 0.05/0.2 0.1/0.4 และ 0.2/0.8 กรัม พบว่า สัดส่วน 3:1 มีประสิทธิภาพการดูดซับ Cr (VI) ได้เท่ากับ 41.94% ในขณะที่แกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติก

ที่ผสมกันด้วยน้ำหนัก 0.2/0.8 กรัม ให้ประสิทธิภาพการดูดซับเท่ากับ 52.62% เมื่อให้วัสดุผสมแกรไฟต์ และพลาสติก 0.2/0.8 กรัม ทดสอบความสามารถในการดูดซับแคดเมียม วัสดุดูดซับดังกล่าวมีความสามารถในการดูดซับ Cd ได้ 8.39% และมีความสามารถในการดูดซับ Cd 0.46 mg/g ทั้งนี้ การศึกษาเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการใช้วัสดุดูดซับดังกล่าว ในการกำจัดโลหะหนักชนิดอื่น ๆ จำเป็นต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมต่อไป

จากการศึกษาในครั้งนี้ ได้ทำการประเมินต้นทุนที่ใช้ในการผลิตวัสดุดูดซับแกรไฟต์ออกไซด์ ด้วยวิธีการของ Tours ซึ่งวัสดุดังกล่าวเป็นวัสดุที่คาดว่าจะสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในเทคโนโลยีได้ หลากหลาย ซึ่งต้นทุนการผลิตที่สามารถทำได้ในห้องปฏิบัติการทั่วไปมีต้นทุนการผลิตเท่ากับ 69.58 บาท ต่อกรัม ซึ่งเมื่อคำนวณเป็นต้นทุนของวัสดุดูดซับผสมแกรไฟต์ออกไซด์และพลาสติก 0.2/0.8 กรัม พบว่ามีต้นทุนการผลิตประมาณ 3.5 บาทต่อกรัม

เอกสารอ้างอิง

- ณัฐพล ศรีสิทธิโกศลกุล, กิตติพันธ์ บุญอินทร์, ยศกิต เรืองทวีป และจักรพงษ์ แก้วขาว. 2557. การศึกษาความเป็นไปได้ในการรีไซเคิลขยะปูนปลาสเตอร์จากโรงงานอุตสาหกรรมเครื่องประดับ. ศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางเทคโนโลยีแก้วและวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม
- นวลอนงค์ ศรีพงษ์ และมณฑนา พงษ์ไทยพัฒน์. 2535. แร่ยิปซัมและเทคโนโลยีการผลิตปูนปลาสเตอร์. วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ 41(5): 33 – 34.
- ภัทรวรรณ เฉยเจริญ, 2558. ปูนปลาสเตอร์ (Plaster of Paris) [ออนไลน์]. แหล่งที่มา: <http://www2.mtec.or.th/th/special/cdm/articles4.html> [25 กันยายน 2558]
- สุทิน คูหาเรืองรอง, ประเสริฐ สายัณห์รักษา, วุฒินันท์ ศรีสวัสดิ์ และชนิษฐา พุ่มวันเพ็ญ. 2549. การนำวัสดุเหลือทิ้งของ plaster ที่ใช้หล่ออัญมณี มาศึกษาเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่. วารสารเซรามิกส์ 10(22): 51 - 54.
- สุรศักดิ์ ไททองวงศ์สกุล. 2558. ปูนปลาสเตอร์ [ออนไลน์]. แหล่งที่มา: <http://www.material.chula.ac.th/RADIO47/September/radio9-3.htm> [25 กันยายน 2558]
- Abdelkader, A.M., Valle's, C., Cooper, A.J., Kinloch. I.A. & Dryfe, R.A.W. 2014. Alkali reduction of graphene oxide in Molten Halide Salts: Production of corrugated graphene derivatives for high-performance supercapacitors. *ACS NANO* 8: 11225 – 11233.
- Alkhateb, H., Al-Ostaz, A., Cheng, A. & Li, X. 2013. Materials for Graphene-Cement Nanocomposites. Journal of Nanomechanics and Micromechanics 3: 67 - 77.
- Al-Qodah, Z. 2000. Adsorption of dyes using shale oil ash. Water Research 34: 4295 - 4303.
- Annadurai, G., Juang, R.S., & Lee, D.J. 2002. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, Journal of Hazardous Materials 92: 263 - 274.
- Avetta, P., Sangermano, P. M., Lopez-Manchado, M. & Calza, P. 2015. Use of graphite oxide and/or thermally reduced graphite oxide for the removal of dyes from water. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 312: 88 - 95.
- Aylesworth, J.W., 1916, Expanded graphite, US Patent 1191383
- Aziz, A. H., Adlan, M. N., Hui, C. S., Zahari M. S. M., & Hameed, B. H. 2005. Removal of Ni, Cd, Pb, Zn and colour from aqueous solution using potential low cost adsorbent. Indian. Journal of Engineering and Materials Sciences 12: 248 - 258.

- Babel, S. & Kuniawan, T.A. 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. Journal of Hazardous Materials 97: 219-243.
- Bannov, A.G., Timofeeva, A.A., Shinkarev, V.V., Dyukova, K.D. & Ukhina A.V., Maksimovskii, E.A. & Yusin S.I. 2014. Synthesis and studies of properties of graphite oxide and thermally expanded graphite. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces 50: 183 - 190.
- Buchsteiner, A., Lerf, A., & Pieper, J. 2006. Water Dynamics in Graphite Oxide Investigated with Neutron Scattering. The Journal of Physical Chemistry B 110: 22328 - 22338.
- Bonavetti, V.L, Rahhal, V.F. & Irassar, E.F. 2001. Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements. Cement and Concrete Research 31: 853 - 859.
- Borohydride and its effects on electrical conductance. Advanced Functional Materials 19: 1978 - 1992.
- Chung, D.D.L. 2002. Review graphite. Journal of Materials Science 37: 1475-1489.
- Chung, D.D.L. 1987. Review Exfoliation of graphite. Journal of Materials Science 22: 4190 - 4198.
- Deng, J.-H., Zhang, X.-R., Zeng, G.-M., Gong, J.-L., Niu, Q.-Y. & Liang, J. 2013. Simultaneous removal of Cd(II) and ionic dyes from aqueous solution using magnetic graphene oxide nanocomposite as an adsorbent. Chemical Engineering Journal 226: 189 – 200.
- Dinda, D., Gupta, A. & Saha, S.K. 2013. Removal of toxic Cr(VI) by UV-active functionalized graphene oxide for water purification. Journal of Materials Chemistry A 1: 11221 – 11228.
- Dionex, 1998. Determination of Cr(VI) in water, wastewater and solid waste extracts, Technical Note 26 LPN 34398-011M7/96, Dionex Corporation [Online] http://www1.dionex.com/en-us/webdocs/4428_tn26.pdf
- Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W. & Ruoff, R.S. 2010. The chemistry of graphene oxide. Chemical Society Reviews 39: 228 - 240.
- Falcao, E.H.L., Blair, R.G., Mack, J.J., Viculis, L.M. Kwon, C.-W., Bendikov, M., Kaner, R.B., Bunn, B.S. & Wudl F. 2007. Microwave exfoliation of a graphite intercalation compound. Carbon 45: 1364 - 1369.

- Giergiczny, Z. & Krol, A. 2008. Immobilization of heavy metals (Pb, Cu, Cr, Zn, cd, Mn) in the mineral additions containing concrete composites. Journal of Hazardous Materials 160: 247 - 253.
- Goncalves, G., Cruz, S.M.A., Ramalho, A., Gracio, J. & Marques, P.A.A.P. 2012. Graphene oxide versus functionalized carbon nanotubes as a reinforcing agent in a PMMA/HA bone cement. Nanoscale 4: 2937 - 2945.
- Guo, F.Y., Liu, Y.G., Wang, H. Zeng, G.M., Hu, X.J., Zheng, B.H., Li, T.T., Tan, X.F., Wang, S.F. & Zhang, M.M. 2015. Adsorption behavior of Cr(VI) from aqueous solution onto magnetic graphene oxide functionalized with 1,2-diaminocyclohexanetetraacetic acid. Royal Society of Chemistry Advances 5: 45384 – 45392.
- Gupta, V.K., Mohan, D., Sharma, S. & Sharma, M. 2000. Removal of basic dyes (rhodamine B and methylene blue) from aqueous solutions using bagasse fly ash. Separation Science and Technology 35: 2097 - 2113.
- Ho, Y.S. & McKay, G. 1998. Sorption of dye from aqueous solution by peat. Chemical Engineering Journal 70: 115 - 124.
- Hontoria-Lucas, C., Lopez-Peinado, A.J., Lopez-Gonzalez, J. de D., Rojas-Cervantes, M.L. & Martin-Aranda, R.M. 1995. Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: Physical and chemical characterization. Carbon 33: 1585 - 1592.
- Hummers, W.S. & Offeman R.E. 1958. Preparation of graphitic oxide. Journal of the American Chemical Society 80: 1339.
- Idem, Synth. Met. 8 (1983) 343.
- Inagaki, M., Nishi, Y., Iwashita, N. & Toyoda, M. 2004. Mechanism of heavy oil sorption into porous carbons. Fresenius Environmental Bulletin 13: 183 - 189.
- Ishiguro, J. & Maruya, K., 1981. Process for the preparation of molding flexible graphite granules and a molded graphite product produced therefrom, US Patent 4400433 A
- Jabeen, H. Chandra, V., Jung, S., Lee, J.W., Kim, K.S. & Kim, S.B. 2011. Enhanced Cr(VI) removal using iron nanoparticle decorated graphene. Nanoscale 3: 3583 – 3585.
- Janos, P., Buchtova, H. & M. Ryznarova, M. 2003. Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash, Water Research 37: 4938 - 4944.

- Jeong, H.K., Jin, M.H., So, K.P. Lim, S.C. & Lee, Y.H. 2009. Tailoring the characteristics of graphite oxides by different oxidation times. Journal of Physics D: Applied Physics 42: 65418 – 65423.
- Jeong, H.K., Lee, Y.P., Jin, M.H., Kim, E.S., Bae, J.J. & Lee, Y. H. 2009. Thermal stability of graphite oxide. Chemical Physics Letters 470: 255 - 258
- Kang, F., Zheng, Y.P., Wang, H.N., Nishi, Y. & Inagaki, M. 2002. Effect of preparation conditions on the characteristics of exfoliated graphite. Carbon 40: 1575 - 1581.
- Kim, K.H., Yang, M., Cho, K.M., Jun, Y.S., Lee, S.B. & Jung, H.T. 2013. High quality reduced graphene oxide through repairing with multi-layered graphene ball nanostructures. Scientific Reports 3: 3251.
- Kratochvil, D., Pimentel, P. & Volesky, B. 1998. Removal of Trivalent Chromium by Seaweed Biosorbent. Environmental Science & Technology 32: 2693 - 2698.
- Kwon, O, Choi, S, Park, K. & Kwon, 2003 Y. The preparation of exfoliated graphite by using microwave. Industrial & Engineering Chemistry 9:743 – 747.
- Lanzon, M. & Carcia-Ruiz, P.A. 2012. Effect of citric acid on setting inhibition and mechanical properties of gypsum building plasters. Construction and Building Materials 28: 506 - 511.
- Li, J.T., Li, M., Li, J.-H. & Sun, H.-W. 2007. Decolorization of azo dye direct scarlet 4BS solution using exfoliated graphite under ultrasonic irradiation. Ultrasonics Sonochemistry 14: 241 - 245.
- Li, S., Lu, X., Xue, Y. Lei, J. Zheng, T. & Wang, C. 2012. Fabrication of Polypyrrole/Graphene Oxide Composite Nanosheets and Their Applications for Cr(VI) Removal in Aqueous Solution. PLOS ONE, 7: 1 -7.
- Liua, T., Lia, Y., Dua, Q., Suna, J., Jiaob, Y. Yanga, G., Wanga, Z., Xia, Y., Zhang, W., Wang, K., Zhu, H.& Wu D. 2012. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 90: 197 - 203.
- Magnuson, M., Andersson, M., Lu, J., Hultman, L., & Jansson, U. 2012. Electronic Structure and Chemical Bonding of Amorphous Chromium Carbide Thin Films. Journal of Physics: Condensed Matter 24:225004 - 225010.
- Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W. & Tour J.M. 2010. Improved synthesis of graphene oxide. Acs Nano 4: 4806-4814.

- Martin, W.H. & Brocklehurst J.E. 1964. The thermal expansion behavior of pyrolytic graphite-bromine residue compounds. Carbon 1: 133 - 141.
- McAllister, M.J., Li J.L., Adamson, D.H., Schniepp, H.C., Abdala, A.A., Liu, J., Herrera-Alonso, M, Milius, D.L., Car, R., Prud'homme, R.K. & Aksay, I.A. 2007. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. Chemistry of Materials 19: 4396 -4404.
- Mohana, D., Charles, U. & Pittman, Jr. 2006. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. Journal of Hazardous Materials B137: 762 – 811.
- Mohan, D., Singh, K.P., Singh, G. & Kumar, K. 2002 Removal of dyes from wastewater using fly ash, a low-cost adsorbent. Industrial & Engineering Chemistry Research 41 3688 - 3695.
- Ohama, Y. 1989. Carbon-cement composites. Carbon 27: 729 - 737.
- Ok, Y.S., Yang, J.E., Zhang, Y.S., Kim, S.J. & Chung, D.Y. 2007. Heavy metal adsorption by a formulated zeolite-Portland cement mixture. Journal of Hazardous Materials 147: 91 – 96.
- Olanipekun, O., Oyefusi, A., Neelgund, G. M. & Oki, A. 2015. Synthesis and characterization of reduced graphite oxide-polymer composites and their application in adsorption of lead. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 149: 991 – 996.
- Petit, C., Seredych, M. & Bandosz, T.J. 2009. Revisiting the chemistry of graphite oxides and its effect on ammonia adsorption. Journal of Materials Chemistry 19: 9176 - 9185.
- Qada, E.N.E., Allen, S.J. & Walker, G.M. 2006. Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm. Industrial & Engineering Chemistry Research 45: 6044.
- Ramesh, P., Bhagyalakshmi, S., Sampath, S. 2004. Preparation and physicochemical and electrochemical characterization of exfoliated graphite oxide. Journal of Colloid and Interface Science 274: 95 - 102.
- Rauf, M. A., Shehadeh, I., Ahmed, A. & Al-Zamly A. 2009. Removal of methylene blue from aqueous solution by using gypsum as a low cost adsorbent. World Academy of Science. Engineering and Technology 55: 608 - 613.

- Scholz, W. & Boehm, H.P. 1969. Studies on graphite VI considerations on the structure of graphite. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 369: 327.
- Singh, A.P., Mishra, M., Chandra, M. & Dhawan, S.K. 2011. Graphene oxide/ferrofluid/cement composites for electromagnetic interference shielding application. Nanotechnology 22: 465701 - 465709.
- Sheet, I., Kabbani, A. & Holail, H. 2014. Removal of heavy metals using nanostructured graphite oxide, silica nanoparticles and silica/graphite oxide composite. Energy Procedia 50: 130 – 138.
- Shin, H.J., Kim, K.K., Benayad, A., Yoon, S.M., Park, H.K., Jung, I.S., Jin, M.H., Jeong, H.K., Kim, J.M., Choi, J.Y. & Lee, Y.H. 2009. Efficient reduction of graphite oxide by Sodium
- Sykam, N. & Kar, K.K. 2014. Rapid synthesis of exfoliated graphite by microwave irradiation and oil sorption studies. Materials Letters 117: 150 – 152.
- Tryba, B., Morawski, A.W. & Inagaki, M. 2005. Preparation of exfoliated graphite by microwave irradiation, Carbon 43: 2397 - 2429.
- Ubbelohde A.R., Br. Coal Util. Res. Assoc. Gaz. 51 (1964) 1.
- Wang, S., Boyjoo, Y., Choueib, A. & Zhu, J. 2005. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. Water Research 39: 129 - 138.
- Wang, X. & Müllen, K. 2008. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. Nano Letters 8: 323 - 327.
- Welham, N.J. & Williams, J.S. 1998. Extended milling of graphite and activated carbon, Carbon 36: 1309 - 1315.
- Wei, T., Fan, Z., Luo, G., Zheng, C. & Xie, D. 2008. A rapid and efficient method to prepare exfoliated graphite by microwave irradiation. Carbon 47: 313 - 347.
- Wu, D., Sui, Y, He, S., Wang, X., Li, C. & Kong, H. 2008. Removal of trivalent chromium from aqueous solution by zeolite synthesized from coal fly ash. Journal of Hazardous Materials 155: 415 – 423.
- Wu, Y. Luo, H., Wang, H., Wang, C., Zhang, J. & Zhang, Z. 2013. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by graphene modified with cetyltrimethylammonium bromide. Journal of Colloid and Interface Science 394: 183 – 191.

- Zhang, Y., Ma, H.L, Peng, J., Zhai, M. & Yu, Z.Z. 2013. Cr(VI) removal from aqueous solution using chemically reduced and functionalized graphene oxide. Journal of Materials Science 48: 1883 – 1889.
- Zhao, G., Li, J., Ren, X., Chen, C. & Wang, X. 2011. Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management. Environmental Science and Technology 45: 10454 – 10462.

ภาคผนวก

Preparation of graphite oxide using modified Tours Method by using raw graphite powder from jewelry industry waste

Khittipop Utila^a and Doungkamon Phihusut^{b*}

^aInter-department of Environmental Science, Graduate school, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand.

^bEnvironmental Research Institute, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand.

* Corresponding author. Tel.: +662-218-8214; Email address: doungkamon.p@chula.ac.th

Abstract

In this study, we modified Tours Method for graphite oxide (GO) production. The raw graphite powder was collected from jewelry industry, in order to achieve the most beneficial value of graphite material instead of wasting several tons of graphite into landfill. To observe an alteration of the materials, the raw graphite powder and the produced GO were characterized their surface structures using scanning electron microscope (SEM) as well as transmission electron microscope (TEM) for greater magnification. The crystalline properties were determined by X-ray diffraction (XRD) and the attached functionalities were examined using Fourier transform infrared spectrometer (FTIR). Regarding to the study, the modified Tours Method showed a great potential for large-scale preparation of graphite oxide in order to utilize this material over a broad range application.

Keywords: Tours Method, Graphite, Graphite oxide, Jewelry industry

1. Introduction

Graphite oxide (GO) is a carbon material that previously known as graphitic oxide or graphitic acid that composed of carbon, hydrogen and oxygen in variable ratio [1]. In order to synthesize GO, treating graphite with strong chemical oxidizing agents such as H₂SO₄, H₃PO₄ and HNO₃ are commonly used, known as oxidation method [1-3]. The most three

common graphite oxidation methods that widely known are; Brodie's method, Staudenmaier, and Hummers method. Among the three methods, Hummers method had been widely used regarding to its effectiveness to manufacture graphite to GO, while maintaining relatively high C/O ratio [4].

Regarding to the promising methods to synthesize GO, mass production is a goal to achieve in order to apply GO into several applications, such as, gaskets, seal, packings, fire extinguisher agents, thermal insulators, electrodes, lubricant supports etc. [5]. As well as the other applications, GO for water purification has also caught a great attention regarding to the benefits of GO after underwent oxygenated functional groups through oxidation process such as, the increase of hydrophilicity and oxygen functional groups that can react with water, and non-polar solutions [6-7]. In addition, most of conventional water purification technologies required high surface area carbon materials to decolorize and eliminate heavy metal ions detention in which the benefits of GO can serve the application [6].

In this study, we applied Tours Method for GO synthesis and modified the process to make it becomes suitable in practice. We can assure its simplicity, less toxicity, no explosion, scalable ability, high yield, and less time consuming through the processes, which are the most important factors to be considered for GO production [8]. Due to the reason, this method is feasible in low cost GO by using graphite waste from jewelry industry, in order to attain the worthwhile value of graphite and provide the additional value to the industrial waste.

2. Materials and methods

2.1 Pre-treatment of raw graphite

Graphite waste was collected from jewelry industry, from residual graphite of graphite crucible lathing process. The residual graphite powder was ground using mortar, and consequently sieved through 40 mesh flour sifter (SAM, SM20916) before placing in a dry zip bag.

2.2 GO synthesis

GO was synthesized by the modified Tours method (Marcano et al., 2010). In detail, 3 g. of pre-treated graphite and 18 g. of KMnO_4 were carefully mixed and slowly added 9:1 mixture of concentration $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (360:40 ml) storing in ice bath. Later the mixture was heated to 50 °C and then continuously stirred for 9 h. while the temperature was maintained. Consequently after stirring, the reaction was cooled to room temperature and slowly mixed with iced 400 ml DI water and 3 ml of 30% H_2O_2 , and finally stirred the mixture for homogeneous mixing. In order to remove the residual burnt graphite from dissolved GO, metal testing sieve, Retsch® 300 μm , was use to separate undissolved solid graphite and subsequently filtered using filter paper, Whatman No.2. The suspension GO cake was trapped on the filter paper, and then was later washed with DI water, 30% HCL, and ethanol, respectively. The suspended solid was collected from the filter paper and carefully remove and rinsed with DI water. Since all the suspension was collected in a glass tray, consequently dried overnight in at 50 °C in the oven, and finally the dried suspension was harvested using stainless scrapper and placed in a zip lock bag and kept at room temperature.

2.3 Characterization of graphite oxide

The surface morphology of graphite and fabricated GO were studied under a scanning electron microscope (SEM) operating at 15 kV (JEOL, JSM-6400, Japan). GO was dissolved in DI water, and then exposed to sonication bath. The nanostructure sheet of graphene oxide was observed under a transmission electron microscope (TEM) (JEOL, JEMM-2100/HR, Japan). Likewise, X-ray diffraction (XRD) (Bruker AXS, Germany) was applied for phase identification of GO crystalline with $\text{Cu-K}\alpha$ radiation in the 5 – 80 degree range. Moreover, functional groups of the GO were cultivated by using a Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) (Thermo Scientific Nicolet iS5, United States)

3. Results

We compared physical properties of graphite from jewelry industry (sG) with commercial graphite (cG) as shown in the digital picture (Figure 1 a) and b)). The cG presents in fluttered-fine particles with deep black color, while sG is dark gray powder with coarse particle size. It is clearly observed that the sG has greater particle size comparing with cG. SEM was characterized in order to look at the surface structure of cG and sG, in which revealed that sG presents the particle size in the range of 50 – 100 μm while the cG was 10 – 20 μm (Figure 1 c) and d))

The oxidation process of graphite was carried out for both cG and sG. In order to compare the characteristics of the material, SEM was used to observe surface morphology and particle size of GO that produced by modified Tours method of both raw materials. The morphology of sG affirmed the character of vitality in particles (Figure 1 e)), while cG conceded swollen graphite layers as shown in Figure 1 f). It seems that the oxidation process of Tours method can achieve surface structure change of graphite with swollen graphite layers that is similar to Hummers method when oxidizing cG. However, the result of oxidation sG was differed regarding to the difference of particle size.

In addition, to examine whether the synthesized GO by Tours method can potentially offer thin-layer graphene oxide. We dissolved GO into DI water, using sonicator to disperse the suspension and probed graphene oxide nanosheet under TEM (Figure 1 g) and h)). The synthesized cGO and sGO were investigated and both presented the existing of graphene oxide nanosheet in which observed on the holey TEM grid. In Figure 1 g), the TEM image revealed that graphene oxide sheet that produced from cGO showed large area sheet with less aggregation, while the graphene oxide sheet obtained from sGO showed thickening sheet with obvious aggregation wrinkles (Figure 1 h)). The diffraction patterns were obtained to confirm the existing of graphene oxide sheets (inset figures), in which admitted the presence of complete ring diffraction pattern.

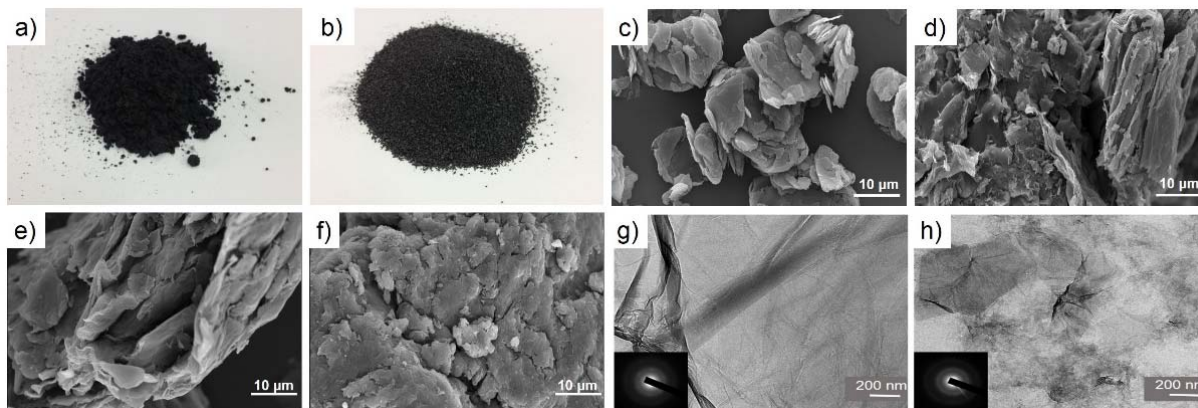


Figure 1 a) and b) The picture of graphite powder; c) and d) SEM image of graphite powder; e) and f) SEM image of GO; g) and h) TEM image of graphene oxide sheet and diffraction pattern (inset figures) obtained from GO

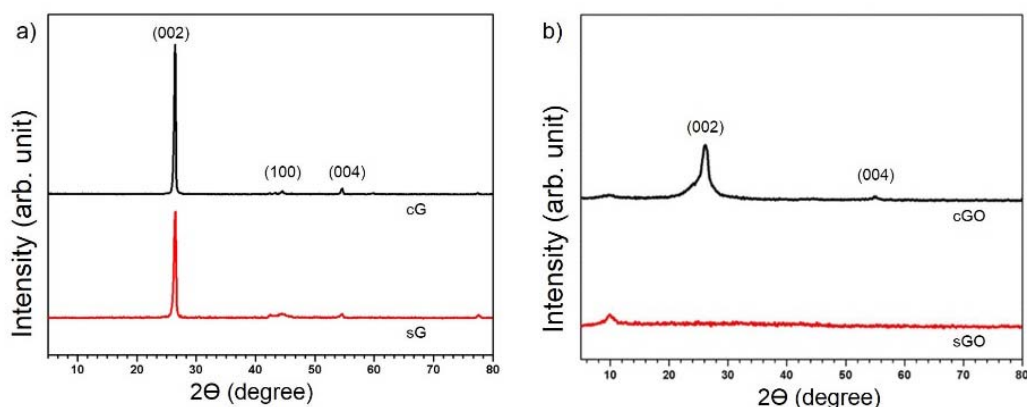


Figure 2 XRD patterns of a) graphite powder b) graphite oxide

In Figure 2 a), XRD patterns were obtained in order to differentiate cG and sG. The lower intensity of carbon peak (002) at $2\theta=27.8^\circ$ of sG was obviously seen, while the other peaks of carbon (100) and (004) showed comparable intensities. On the other hand, we investigated the exfoliation of graphite layers using XRD patterns from raw materials cG and sG (Figure 2 b)). The elevation of small carbon peak at $2\theta=10^\circ$ was visibly found in sGO, while very low intensity of carbon peak was presented at the same position for cGO. In contrast, the XRD pattern of cGO revealed a dominant peak at $2\theta=27.8^\circ$ indicated the peak of carbon (002).

The attached functionalities on GO that produced from both raw materials were examined by FTIR. As seen in Figure 3, the vibration of O-H functional groups (at 3100 cm^{-1}) is revealed in sGO can be dominantly observed from cGO. Likewise, the absorbance spectrum of sGO clearly presents single bonding strength of carbonyl compounds C=O (1100 cm^{-1}), epoxy (1225 cm^{-1}), carboxyl (1728 cm^{-1}) and aromatic ring (1624 cm^{-1}).

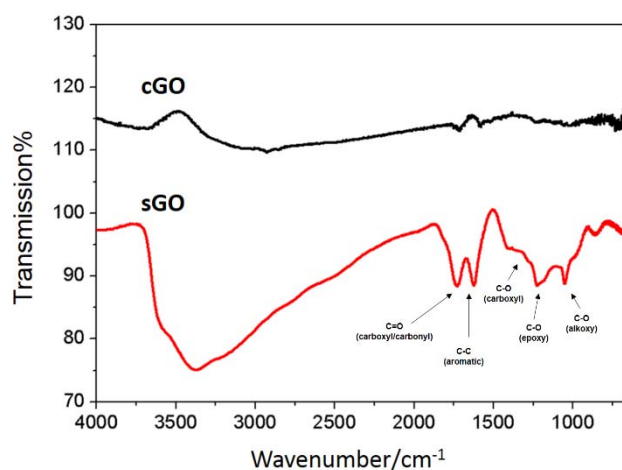


Figure 3 Fourier-transform infrared spectra of GO compare between cGO and sGO

4. Discussion

In the beginning, we compare physical character of sG with cG, the particle size of sG was 2-fold greater than the particle of cG. From SEM images, the different particle size was showed and allowed us to affirm the shape of cG flake, while the sG particle inconstantly presented as compacted structure. The surface structure of cGO showed a corrugated structure as mentioned in various studies [9-11]. On the other hand, the production of sGO was unclear to observe the change on the surface structure under SEM. Hence, we probed TEM in order to assure whether graphene oxide nanosheet was obtained. The results from TEM confirmed the production of sGO (Figure 1 h)). However, the ring diffraction pattern of sGO indicated that the obtained graphene oxide was composed of multiple-layer graphene oxide sheets [12].

We presented the XRD data to differentiate raw material graphite (cG and sG) through their crystallinities. The high intensity of carbon (002) peaked at $2\theta=27.8^\circ$ of cG indicated

highly crystalline structure [13]. Additionally, the XRD patterns of Figure. 2(b) provided the differentiation of sGO regarded to the elevation of carbon peak at $2\theta=10^\circ$ in which implied the spacing of graphite layers was expanded [14] as obviously seen from the XRD pattern of sGO. Meanwhile, we still observed the peak of carbon (002) from cGO. It is possibly determined that graphene oxide sheets that existed in the GO content underwent oxygen functional groups decreased during synthetic process and its slipped back close to the expanded graphite [15].

5. Conclusions

GO has been successfully prepared by modified Tours method using sG and cG as precursors. The method is easily controlled the occurrence of strong reaction and rapid rising temperature which can reduce toxic gases. The GO that produced by Tours method from different initial graphite presented different surface structure which could be probed by SEM and TEM. The XRD patterns of sGO represented the expansion of graphite layer from the existing of carbon peak at $2\theta=10^\circ$. As well as the attached functionalities, FTIR spectrum of sGO evidenced an endurance of various oxygen-containing functionalities. The development of this methods showed a great potential for large-scale preparation of GO with comparable properties to Hummers' method.

6. Acknowledgements

This work was supported by The Thailand Research Fund (TRF) under the Research Program for Development of Small and Medium Enterprises (SMEs).

7. References

- [1] Hummers WS, Offeman RE. (March 20, 1958). Preparation of Graphitic Oxide. Journal of the American Chemical Society 1958; 80(6):1339.
- [2] Brodie BC. On the Atomic Weight of Graphite. Philosophical Transactions of the Royal Society of London 1859; 149:249.

- [3] Staudenmaier L. (1898) Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. Ber Dtsch Chem Ges 1898; 31: 1481-1499.
- [4] Ciszewski M, Mianowski A. Survey of graphite oxidation methods using oxidizing mixtures in inorganic acids. CHEMIK 2013; 67(4): 267-274.
- [5] Chung DDL. Review Exfoliation of graphite. Journal of Materials Science 1987; 22: 4190-4198.
- [6] Gao W, Majumder M, Alemany LB, Narayanan TN, Ibarra MA, Pradhan BK, Ajayan PM. Engineered graphite oxide materials for application in water purification. ACS Applied Materials & Interfaces 2011; 3(6): 1821.
- [7] Talyzin AV, Solozhenko VL, Kurakevych OO, Szabó TS, Dékány I, Kurnosov A, Dmitriev V. Colossal pressure-induced lattice expansion of graphite oxide in the presence of water. Angewandte Chemie International Edition 2008; 47(43): 8268.
- [8] Marcano DC, Kosynkin DV, Berlin JM, Sinitskii AS, Zhengzong S, Alexander A, Lawrence B, Lu W, Tour JM. Improved synthesis of graphene oxide. ACS Nano 2010; 4(8): 4806-4814.
- [9] Abdelkader AM, Valle's C, Cooper AJ, Kinloch IA, Dryfe RAW. Alkali reduction of graphene oxide in Molten Halide Salts: Production of corrugated graphene derivatives for high-performance supercapacitors. ACS NANO 2014; 8(11): 11225-11233.
- [10] Dreyer DR, Park S, Bielawski CW, Ruoff RS. The chemistry of graphene oxide. Chemical Society Reviews 2010; 39: 228-240.
- [11] McAllister MJ, Li J-L, Adamson DH, Schniepp HC, Abdala AA, Liu J, Herrera-Alonso M, Milius DL, Car R, Prud'homme RK, Aksay IA. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. Chemistry of Materials 2007; 19: 4396-4404.
- [12] Kim KH, Yang M, Cho KM, Jun Y-S, Lee SB, Jung HT. High quality reduced graphene oxide through repairing with multi-layered graphene ball nanostructures. Scientific Reports 2013; 3: 3251.

- [13] Crespo E, Luque FJ, Barrenechea JF, Rodas M. Influence of grinding on graphite crystallinity from experimental and natural data: implications for graphite thermometry and sample preparation. *Mineralogical Magazine* 2006; 70(6): 697-707.
- [14] Ramesh P, Bhagyalakshmi S, Sampath S. Preparation and physicochemical and electrochemical characterization of exfoliated graphite oxide. *Journal of Colloid and Interface Science* 2004; 274: 95-102.
- [15] Liu L-I, An MZ, Yang P-X, Zhang J-Q. Few-layer graphene prepared via microwave digestion reduction and its electrochemical performances in lithium ion batteries. *International Journal of Electrochemical Science* 2015; 10: 1582-1594.