วารสารวิชาการพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ปีที่ 30, ฉบับที่ 3 ก.ค.–ก.ย. 2563
The Journal of KMUTNB., Vol. 30, No. 3, Jul.–Sep. 2020

บทความวิจัย

การผลิตตัวดูดซับไอออนปรอทและไอออนซัลไฟด์จากยางรถยนต์ใช้แล้ว

ศิรินภา มายอด และ สุพิชชา รุ่งโรจน์นิมิตชัย*
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

* ผู้นิพนธ์ประสานงาน โทรศัพท์ 0 2564 3001–9 ต่อ 3133 อีเมล: supitcha@engr.tu.ac.th DOI: 10.14416/j.kmutnb.2020.05.002
รับเมื่อ 6 พฤศจิกายน 2562 แก้ไขเมื่อ 16 ธันวาคม 2562 ตอบรับเมื่อ 20 ธันวาคม 2562 เผยแพร่ออนไลน์ 15 พฤษภาคม 2563
© 2020 King Mongkut's University of Technology North Bangkok. All Rights Reserved.

บทคัดย่อ

ยางรถยนต์ใช้แล้วมีแนวโน้มที่จะก่อให้เกิดปัญหามลภาวะเนื่องจากยางรถยนต์ใช้แล้วมีปริมาณเพิ่มสูงขึ้นทุกปี และยังเป็นวัสดุที่ยากต่อการย่อยสลายตามธรรมชาติ งานวิจัยนี้จึงได้นำยางรถยนต์ใช้แล้วมาดัดแปรด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้กรดไนตริกเข้มข้นและโซเดียมไนไตรท์ความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยมวลต่อปริมาตร เพื่อใช้เป็นตัวดูดซับไอออนปรอทและไอออนซัลไฟด์ โดยยางรถยนต์ใช้แล้วถูกดัดแปรที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง มีการเปลี่ยนแปลงปริมาตรกรดไนตริกตั้งแต่ 20 ถึง 40 มิลลิลิตร พบว่า สภาวะที่เหมาะสมคือ การใช้ปริมาตรกรดไนตริกเท่ากับ 35 มิลลิลิตร ซึ่งให้ตัวอย่างที่มีปริมาณคาร์บอกซิลสูงที่สุด (1.26 มิลลิโมลต่อกรัม) เมื่อวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานด้วยภาพถ่าย SEM พบว่า พื้นผิวของยางรถยนต์ใช้แล้วดัดแปรมีรูพรุนมากกว่าวัตถุดิบยางรถยนต์ใช้แล้ว ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจาก BET พบว่า ยางรถยนต์ใช้แล้วดัดแปรมีพื้นที่ผิวมากกว่าวัตถุดิบยางรถยนต์ใช้แล้วถึง 215 เท่า ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุ %C, H, N, S และ O แสดงให้เห็นว่าปริมาณธาตุออกซิเจนเพิ่มขึ้นหลังจากการดัดแปร การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR พบว่า หมู่คาร์บอกซิลหรือหมู่คาร์บอนิลเกิดขึ้นหลังการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน ความสามารถในการดูดซับไอออนปรอท (Hg^{2+}) ของวัตถุดิบยางรถยนต์ใช้แล้ว และยางรถยนต์ใช้แล้วดัดแปรที่คำนวณได้จากแลงเมียร์ไอโซเทอมมีค่าเท่ากับ 7.07 และ 4.33 มิลลิกรัมต่อกรัม และความสามารถในการดูดซับไอออนซัลไฟด์ (S^{2-}) มีค่าเท่ากับ 22.47 และ 123.46 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ

คำสำคัญ: ยางรถยนต์ใช้แล้ว การดัดแปรทางเคมี วัสดุดูดซับ ไอออนปรอท ไอออนซัลไฟด์

การอ้างอิงบทความ: ศิรินภา มายอด และ สุพิชชา รุ่งโรจน์นิมิตชัย, "การผลิตตัวดูดซับไอออนปรอทและไอออนซัลไฟด์จากยางรถยนต์ใช้แล้ว," *วารสารวิชาการพระจอมเกล้าพระนครเหนือ*, ปีที่ 30, ฉบับที่ 3, หน้า 416–431, ก.ค.–ก.ย. 2563.

Research Article

Preparation of Adsorbent for Mercury Ion and Sulfide Ion from Waste Tire Rubber

Sirinapa Mayod and Supitcha Rungrodnimitchai*
Department of Chemical Engineering, Thammasat School of Engineering, Thammasat University, Khlong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani, Thailand

* Corresponding Author, Tel. 0 2564 3001–9 Ext. 3133, E–mail: supitcha@engr.tu.ac.th DOI: 10.14416/j.kmutnb.2020.05.002
Received 6 November 2019; Revised 16 December 2019; Accepted 20 December 2019; Published online: 15 May 2020
© 2020 King Mongkut's University of Technology North Bangkok. All Rights Reserved.

Abstract

Waste tires tends to cause grave environment problems because the number of used tires arise annually while rubber tyres are not eco-friendly as they are non-biodegradable. In this study, waste tire rubber was modified to be an adsorbent by using oxidation reaction in the mixture of the HNO_3/$NaNO_2$ (1.0% w/v.) system. Waste tire rubber was modified at 30°C for 4 hours with different volumes of HNO_3 (20 to 40 mL). The optimum condition was the use of 35 mL HNO_3 that showed the highest carboxyl content (1.26 mmol/g). SEM images demonstrated that the porosity of raw waste tire rubber increased after the modification. BET surface area showed that the surface area of the modified waste tire rubber was 215 times larger than that of raw waste tire rubber. %CHNS/O analysis revealed that %O increased after the oxidation reaction. FT-IR revealed that the carboxyl group or carbonyl group was successfully introduced into the modified waste tire rubber. In case of mercury ion adsorption, the maximum capacities from Langmuir isotherm of raw waste tire rubber and the modified waste tire rubber were 7.07 and 4.33 mg/g, respectively. Moreover, the maximum sulfide ion adsorption capacities of both adsorbents were 22.47 and 123.46 mg/g, respectively.

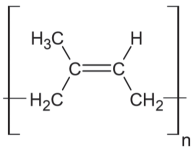
Keywords: Waste Tire Rubber, Chemical Modification, Adsorbent, Mercury Ion, Sulfide Ion

Please cite this article as: S. Mayod and S. Rungrodnimitchai, "Preparation of adsorbent for mercury ion and sulfide ion from waste tire rubber," *The Journal of KMUTNB*, vol. 30, no. 3, pp. 416–431, Jul.–Sep. 2020 (in Thai).

1. บทนำ

การเจริญเติบโตทางเศรษฐกิจและการขยายตัวของภาคอุตสาหกรรมทำให้มีการปล่อยของเสียออกสู่แหล่งน้ำ จึงเป็นสาเหตุให้น้ำมีสิ่งสกปรกและสารเคมีเจือปนอยู่เป็นจำนวนมาก น้ำเสียที่เกิดขึ้นจากกิจกรรมต่างๆ ล้วนส่งผลกระทบต่อสุขภาพอนามัยของมนุษย์และสัตว์น้ำ เนื่องจากน้ำเป็นทรัพยากรธรรมชาติที่เป็นปัจจัยสำคัญในการดำรงชีวิตของมนุษย์และสิ่งมีชีวิต ปัญหาน้ำเสียที่เกิดจากปรอทเป็นปัญหามลพิษทางน้ำซึ่งส่วนใหญ่เกิดจากโรงไฟฟ้าถ่านหินและโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ ที่ใช้ปรอทเป็นวัตถุดิบในกระบวนการผลิต เช่น อุตสาหกรรมการผลิตแก๊สคลอรีนและโซดาไฟ อุตสาหกรรมเหล็ก โรงงานปูนซีเมนต์ เป็นต้น [1] โดยปรอทที่ปนเปื้อนในแหล่งน้ำจะสะสมอยู่ในปลา และสะสมในมนุษย์เนื่องจากมนุษย์เป็นผู้บริโภคสูงสุดในห่วงโซ่อาหาร [2] เมื่อร่างกายได้รับปรอทสะสมเป็นระยะเวลานาน ปรอทจะเข้าไปทำลายระบบประสาทและสมองส่งผลให้พิการ หรืออาจเสียชีวิตได้ โรคที่เกิดจากพิษปรอทเรียกว่า โรคมินามาตะ ลักษณะของโรคนี้คือ มีอาการชาที่ใบหน้า แขน ขา และกล้ามเนื้อส่วนต่างๆ จนกระทั่งไม่สามารถช่วยเหลือตัวเองได้ ในบางรายที่มีอาการรุนแรง จะแสดงออกในลักษณะวิกลจริตอ่อนๆ เมื่อร่างกายแสดงออกของโรคมินามาตะแล้วจะไม่สามารถรักษาให้หายขาดได้ [3] วิธีการกำจัดไอออนปรอทออกจากแหล่งน้ำเสียที่ใช้โดยทั่วไปมีดังนี้ การตกตะกอนโดยใช้สารเคมี การแลกเปลี่ยนไอออน การออกซิเดชันทางเคมี และกระบวนการดูดซับ [4] นอกจากอุตสาหกรรมต่างๆ ที่เป็นแหล่งกำเนิดปัญหามลพิษทางน้ำแล้ว ชุมชนก็เป็นหนึ่งในแหล่งที่ก่อให้เกิดน้ำเสียได้อีกด้วย โดยส่วนมากน้ำเสียจากชุมชนจะเกิดจากสารประกอบซัลไฟด์ ซึ่งไอออนซัลไฟด์เกิดจากการย่อยสลายทางชีวภาพของซัลเฟต เมื่อน้ำเสียมีสภาพเป็นกรดไอออนซัลไฟด์จะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนแล้วกลายเป็นแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ หรือแก๊สไข่เน่า ทำให้เกิดกลิ่นเหม็น [5] เมื่อมนุษย์สัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่มีความเข้มข้นต่ำจะทำให้เกิดอาการระคายเคืองต่อตาและระบบทางเดินหายใจ และในกรณีที่แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์มีความเข้มข้นสูงจะมีอาการช็อค หมดสติ และอาจทำให้เสียชีวิตได้ [6] วิธีการกำจัดสารประกอบซัลไฟด์จากแหล่งน้ำเสีย ได้แก่ กระบวนการดูดซับ การบำบัดด้วยโอโซน การแลกเปลี่ยนไอออน กระบวนการรีเวอร์สออสโมซิส การบำบัดทางชีวภาพ การออกซิเดชันทางเคมี เป็นต้น [7] วิธีการกำจัดไอออนปรอทและไอออนซัลไฟด์ที่กล่าวมาล้วนมีประสิทธิภาพในการกำจัดไอออน แต่วิธีการเหล่านี้มีข้อจำกัดมากมาย เช่น การตกตะกอนโดยใช้สารเคมีและการออกซิเดชันต้องใช้สารเคมีในปริมาณมากทำให้ต้นทุนสูง [8] กระบวนการรีเวอร์สออสโมซิสมีข้อจำกัดในเรื่องการเสื่อมสภาพของเมมเบรน จึงต้องเปลี่ยนเมมเบรนเป็นระยะๆ [9] ข้อจำกัดของการบำบัดด้วยโอโซนคือ ต้องใช้ภาชนะที่ทนต่อการกัดกร่อนของโอโซน เช่น สแตนเลส ซึ่งทำให้กระบวนการบำบัดมีราคาแพง [10] การบำบัดทางชีวภาพใช้ระยะเวลานานในการกำจัดไอออน และยังก่อให้เกิดกากตะกอนหลังจากการบำบัดอีกด้วย ในขณะที่กระบวนการดูดซับเป็นกระบวนการที่ง่ายต่อการควบคุมและมีต้นทุนต่ำ [11]

งานวิจัยนี้ได้นำยางรถยนต์ใช้แล้วมาดัดแปรเพื่อใช้เป็นตัวดูดซับ เนื่องจากยางรถยนต์ใช้แล้วนั้น มีปริมาณเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง และมีแนวโน้มที่จะก่อให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นการหาวิธีที่จะนำยางรถยนต์ใช้แล้วมาใช้ให้เกิดประโยชน์จึงเป็นสิ่งที่จำเป็นอย่างยิ่ง [12] ในปัจจุบันยางรถยนต์ใช้แล้วถูกนำมาประยุกต์ใช้ในงานด้านต่างๆ เช่น งานด้านวิศวกรรมโยธาโดยใช้เป็นส่วนผสมในการสร้างถนนหรือการทำพื้นสนามเด็กเล่น หรือนำมาทำเป็นของใช้ในชีวิตประจำวัน ได้แก่ ถังขยะ รองเท้า กันชนเรือ เป็นต้น [13]–[15] เมื่อพิจารณาถึงโครงสร้างของยางรถยนต์พบว่ามีองค์ประกอบหลักเป็นยางธรรมชาติหรือพอลิไอโซพรีนดังแสดงในรูปที่ 1 และยางสังเคราะห์ (พอลิบิวตาไดอีน) ซึ่งมีโครงสร้างที่เป็นพันธะคู่อยู่เป็นจำนวนมาก และสามารถทำปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ตำแหน่งพันธะคู่ของยางรถยนต์ด้วยไนตรัสออกไซด์ [16] โอโซน [17] โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต [18] ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ [19] เป็นต้น อย่างไรก็ตามงานวิจัยเหล่านี้เน้นการย่อยสลายของยางให้มีโมเลกุลเล็กลงและการนำไปประยุกต์ใช้เป็นส่วนผสมของคอนกรีตมากกว่าการนำสิ่งที่ได้มาใช้ประโยชน์เป็นตัวดูดซับ

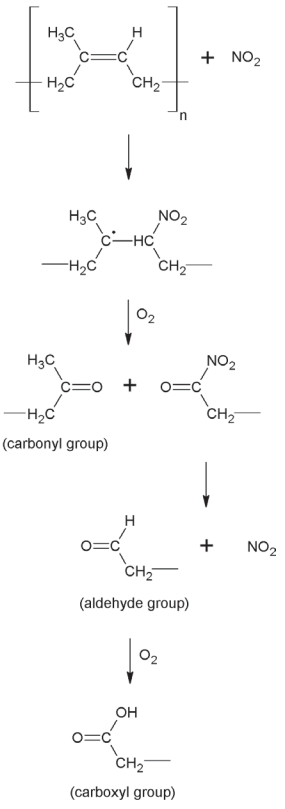


รูปที่ 1 โครงสร้างของยางธรรมชาติ

งานวิจัยนี้ได้ทำการดัดแปรยางรถยนต์ใช้แล้วด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้สารผสมระหว่างกรดไนตริกเข้มข้นและโซเดียมไนไตรท์ความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยมวลต่อปริมาตร ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงไว้ในสมการที่ (1)

$$2NaNO_3 + 2HNO_3 \rightarrow 2NaNO_3 + NO_2 + NO + H_2O \quad (1)$$

แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างกรดไนตริกและโซเดียมไนไตรท์ทำหน้าที่เป็นสารออกซิแดนท์ที่ทำปฏิกิริยาต่อพันธะคู่ของยางรถยนต์ โดยมีสมมุติฐานของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันดังแสดงไว้ในรูปที่ 2 [20] หลังจากการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันคาดว่าจะเกิดหมู่คาร์บอกซิล หมู่คาร์บอนิล และหมู่แอลดีไฮด์ ซึ่งหมู่เหล่านี้ล้วนเป็นหมู่ที่ไวต่อปฏิกิริยาและมีศักยภาพในการนำไปใช้เป็นตัวดูดซับ หลังจากนั้นจึงได้ศึกษาลักษณะทางกายภาพ ปริมาณธาตุ และโครงสร้างทางเคมีของยางรถยนต์ใช้แล้วดัดแปร รวมถึงประสิทธิภาพการดูดซับของไอออนปรอทและไอออนซัลไฟด์



รูปที่ 2 ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่คาดว่าเกิดบนพันธะคู่ของคาร์บอน–คาร์บอนในโครงสร้างของยางธรรมชาติ

2. วิธีการวิจัย

2.1 สารเคมี

กรดไนตริก (65%, RCI Labscan) ไอโอดีน (99.8%, Univar) เมอร์คิวริกคลอไรด์ (99.6%, Loba Chemie) โซเดียมซัลไฟด์ (98%, Carlo Erba) โซเดียมไนไตรท์ (97%, Carlo Erba) แคลเซียมอะซิเตท (99%, Carlo Erba) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (98%, Carlo Erba) กรดไฮโดรคลอริก (37%, Carlo Erba) โซเดียมไธโอซัลเฟต (99.5–101.0%, Carlo Erba) และโพแทสเซียมไอโอไดด์ (99.0–100.5%, Carlo Erba) สารเคมีทุกชนิดเป็นเกรดวิเคราะห์ (Analytical grade)

2.2 การเตรียมตัวอย่าง

ยางรถยนต์ใช้แล้วบดได้รับความอนุเคราะห์จาก บริษัท รีไซเคิลยาง ในจังหวัดสมุทรปราการ องค์ประกอบของยางรถยนต์ ได้แก่ ยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์ร้อยละ 68.4 โดยมวล คาร์บอนแบล็คร้อยละ 28.7 โดยมวล และตัวเติมสารอนินทรีย์ร้อยละ 2.9 โดยมวล ขั้นตอนแรกของการเตรียมตัวอย่างคือ ร่อนยางรถยนต์ใช้แล้วบดด้วยตะแกรง (Filtra Vibración, FTL0200) เพื่อคัดแยกขนาดอนุภาคของยางรถยนต์ใช้แล้วให้อยู่ในช่วง 355–500 ไมโครเมตร จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่นเพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนออก แล้วจึงนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

2.3 การดัดแปรยางรถยนต์ใช้แล้ว

ชั่งตัวอย่าง 5 กรัม ลงขวดแก้วแบบมีจุกปิด เติมกรด

ไนตริกปริมาตร 20, 25, 30, 35 และ 40 มิลลิลิตร แล้วเติมโซเดียมไนไตรท์ให้มีความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยมวลต่อปริมาตรกรดไนตริก จากนั้นปิดจุกให้แน่นแล้วนำไปเขย่าในอ่างน้ำซึ่งมีการควบคุมอุณหภูมิที่ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง นำตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ไปล้างด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่งค่า pH ของน้ำล้างมีค่าคงที่ แล้วอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แต่ละตัวอย่างทำการทดลอง 3 ซ้ำ %yield ที่ได้จากการดัดแปรยางรถยนต์ใช้แล้วสามารถคำนวณได้ดังสมการที่ (2)

$$\%\text{yield} = \frac{\text{น้ำหนักของตัวอย่างหลังทำการดัดแปร}}{\text{น้ำหนักของตัวอย่างก่อนทำการดัดแปร}} \times 100 \quad (2)$$

2.4 การหาปริมาณคาร์บอกซิล

ชั่งตัวอย่าง 0.5 กรัม ใส่ลงในขวดแก้วแบบมีจุกปิด เติมสารละลายแคลเซียมอะซิเตทความเข้มข้นร้อยละ 2 โดยมวล ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ปิดจุกให้แน่นแล้วนำไปเขย่าในอ่างน้ำซึ่งควบคุมอุณหภูมิที่ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง หลังจากนั้นกรองสารละลายด้วยกระดาษกรองเบอร์ 93 (Whatman Filter Paper) แล้วนำสารละลายที่กรองได้ไปไตเตรทด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร [21] แต่ละตัวอย่างทำการทดลอง 3 ซ้ำ ปริมาณคาร์บอกซิลสามารถคำนวณได้ดังสมการที่ (3)

$$\text{ปริมาณคาร์บอกซิล (mmol/g)} = \frac{C \times V}{m} \quad (3)$$

โดยที่ C คือ ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (โมลต่อลิตร) V คือ ปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไตเตรทตัวอย่าง (มิลลิลิตร) และ m คือ น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)

2.5 การวิเคราะห์สัณฐาน

ทำการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวโดยใช้เครื่อง Scanning Electron Microscopy (SEM) รุ่น S-3400N II ของบริษัท Hitachi โดยใช้กำลังขยาย 1000 เท่า

2.6 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว

ทำการวิเคราะห์พื้นที่ผิวโดยใช้เครื่อง BET Analyzer รุ่น 3Flex ของบริษัท Micromeritics โดยใช้เทคนิคการแทนที่พื้นที่ผิวหรือรูพรุนด้วยแก๊สไนโตรเจน (N_2)

2.7 การวิเคราะห์ปริมาณธาตุ CHNS/O

ทำการวิเคราะห์ปริมาณธาตุ C, H, N, S และ O โดยใช้เครื่อง CHNS/O Analyzer รุ่น 628 series ของบริษัท Leco Corporation

2.8 การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR

ทำการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันโดยใช้เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometry (FT-IR) รุ่น Spectrum One ของบริษัท Perkin Elmer โดยใช้เทคนิค Universal Attenuated Total Reflection (UATR) ในช่วงความยาวคลื่น 4000 ถึง 650 cm^{-1}

2.9 การดูดซับไอออนปรอท

ชั่งตัวอย่าง 0.5 กรัม ใส่ลงในขวดพลาสติก แล้วเติมสารละลายเมอร์คิวริกคลอไรด์ที่มีความเข้มข้นไอออนปรอท (Hg^{2+}) เท่ากับ 100, 150, 200 และ 250 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปเขย่าที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นกรองตัวอย่างของแข็งออกจากสารละลาย แล้วปิเปตสารละลายมา 10 มิลลิลิตร เติมสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ปริมาตร 5 มิลลิลิตร เพื่อทำให้ $HgCl_2$ กลายเป็น Cl_4Hg^{2-} ซึ่งเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นระหว่าง $HgCl_2$ กับ HCl หลังจากนั้น นำมาวิเคราะห์การดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 230 นาโนเมตร โดยใช้เครื่อง UV-VIS Spectrophotometer (รุ่น UV-5100 ของบริษัท Metash) [22] แต่ละความเข้มข้นทำการทดลอง 3 ซ้ำ สำหรับการเตรียมสารละลายไอออนปรอทมาตรฐานมีขั้นตอนดังนี้ เตรียมสารละลายเมอร์คิวริกคลอไรด์ที่มีความเข้มข้นไอออนปรอท (Hg^{2+}) เท่ากับ 0, 2, 4, 6, 8 และ 10 มิลลิกรัมต่อลิตร จากนั้นวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานตามขั้นตอนการวิเคราะห์สารละลายตัวอย่าง แล้วนำค่าความ

สัมพันธ์ระหว่างการดูดกลืนแสงยูวีกับความเข้มข้นของสารละลายไอออนปรอทมาตรฐานมาสร้างกราฟเพื่อหาความสัมพันธ์เชิงเส้นเพื่อใช้เป็นเส้นเปรียบเทียบมาตรฐาน (Calibration Curve) โดยความเข้มข้นไอออนปรอทที่จุดสมดุลหาได้จากการเทียบค่าการดูดกลืนแสงยูวีของตัวอย่างกับเส้นเปรียบเทียบมาตรฐาน ประสิทธิภาพการดูดซับ และปริมาณการดูดซับไอออนปรอทสามารถคำนวณได้ดังสมการที่ (4) และ (5) ตามลำดับ

$$\%\text{Adsorption} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (4)$$

$$q_e\,(\text{mg/g}) = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (5)$$

โดยที่ C_0 คือ ความเข้มข้นของสารละลายไอออนปรอทตอนเริ่มต้น (มิลลิกรัมต่อลิตร) C_e คือ ความเข้มข้นของสารละลายไอออนปรอทที่จุดสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร) q_e คือ ปริมาณไอออนปรอทที่ถูกดูดซับต่อปริมาณของตัวดูดซับที่ภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม) V คือ ปริมาตรของสารละลายไอออนปรอทที่ใช้ในการดูดซับ (ลิตร) และ m คือ น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)

2.10 การดูดซับไอออนซัลไฟด์

ชั่งตัวอย่าง 0.5 กรัม ใส่ลงในขวดพลาสติก แล้วเติมสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ที่มีความเข้มข้นไอออนซัลไฟด์ (S^{2-}) เท่ากับ 100, 200, 300 และ 400 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร นำไปเขย่าที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นกรองตัวอย่างของแข็งออกจากสารละลาย แล้วปิเปตสารละลายมา 1 มิลลิลิตร เติมสารละลายไอโอดีนความเข้มข้น 1 นอร์มอล ปริมาตร 10 มิลลิลิตร และเติมสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น ปริมาตร 10 มิลลิลิตร จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปไตเตรทด้วยสารละลายไธโอซัลเฟตความเข้มข้น 0.01 นอร์มอล โดยใช้น้ำแป้งเป็นอินดิเคเตอร์ ทำการไตเตรทจนกระทั่งสารละลายสีเหลืองกลายเป็นไม่มีสี [23] ส่วนการไตเตรทแบลงค์ทำได้โดยเปลี่ยนสารละลายตัวอย่าง 1 มิลลิลิตร เป็นน้ำกลั่น 1 มิลลิลิตร แทน จากนั้นวิเคราะห์ตามขั้นตอนการไตเตรทสารตัวอย่าง ความเข้มข้นของไอออนซัลไฟด์ที่จุดสมดุลคำนวณได้ดังสมการที่ (6)

$$S^{2-}\,(\text{mg/L}) = \frac{0.1603 \times 1000 \times (V_0 - V_1)}{mL} \quad (6)$$

โดยที่ V_0 คือ ปริมาตรของสารละลายโซเดียมไธโอซัลเฟตที่ใช้ไตเตรทแบลงค์ (มิลลิลิตร) V_1 คือ ปริมาตรของสารละลายโซเดียมไธโอซัลเฟตที่ใช้ไตเตรทตัวอย่าง (มิลลิลิตร) และ mL คือ ปริมาตรของสารละลายตัวอย่าง (มิลลิลิตร)

2.11 ไอโซเทอมของการดูดซับ

ไอโซเทอมของการดูดซับเป็นการหาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นที่สมดุลกับจำนวนของตัวถูกดูดซับที่มีการดูดซับที่อุณหภูมิคงที่ ซึ่งใช้อธิบายลักษณะการดูดซับ โดยไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ (Langmuir Isotherm) มีสมมุติฐานว่าแต่ละโมเลกุลของตัวดูดซับเกิดการดูดซับบนผิวแบบชั้นเดียว (Monolayer) และพื้นผิวของตัวดูดซับมีลักษณะแบบเดียวกัน ซึ่งสมการแลงเมียร์สามารถเขียนได้ดังสมการที่ (7) [24]

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (7)$$

โดยที่ q_e คือ ปริมาณสารที่ถูกดูดซับต่อปริมาณของตัวดูดซับที่ภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม) K_L คือ ค่าคงที่สมดุลของการดูดซับ (ลิตรต่อมิลลิกรัม) C_e คือ ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับที่สมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร) และ q_m คือ ปริมาณสารที่ถูกดูดซับมากที่สุด (มิลลิกรัมต่อกรัม) ที่ถูกดูดซับเพื่อสร้างแผ่นชั้นเดียว (Monolayer) เมื่อนำผลการทดลองมาพล็อตกราฟระหว่าง $1/q_e$ กับ $1/C_e$ จะได้กราฟเส้นตรง โดยสามารถคำนวณ q_m และ K_L ได้จากจุดตัดและความชันของกราฟตามลำดับ

ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดิช (Freundlich Isotherm) เป็นสมการเอมพิริคัลที่อธิบายกระบวนการดูดซับที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวที่ต่างกัน และความสามารถในการดูดซับมีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับ

ต่อความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับในของเหลว ซึ่งสมการฟรุนดิชสามารถเขียนได้ดังสมการที่ (8) [25]

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n}\log(C_e) \quad (8)$$

โดยที่ q_e คือ ปริมาณสารที่ถูกดูดซับต่อปริมาณของตัวดูดซับที่ภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม) K_F คือ ค่าคงที่ของฟรุนดิช ที่ $\frac{1}{n}$ แสดงถึงความสามารถในการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม) (ลิตรต่อกมิลลิกรัม) n คือ ค่าแฟกเตอร์ความแตกต่างพื้นผิวตัวดูดซับ (ไม่มีหน่วย) และ C_e คือ ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับที่สมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร) เมื่อนำผลการทดลองมาพล็อตกราฟระหว่าง log (q_e) กับ log (C_e) จะได้กราฟเส้นตรง โดยสามารถคำนวณ K_F และ n ได้จากจุดตัดและความชันของกราฟ ตามลำดับ

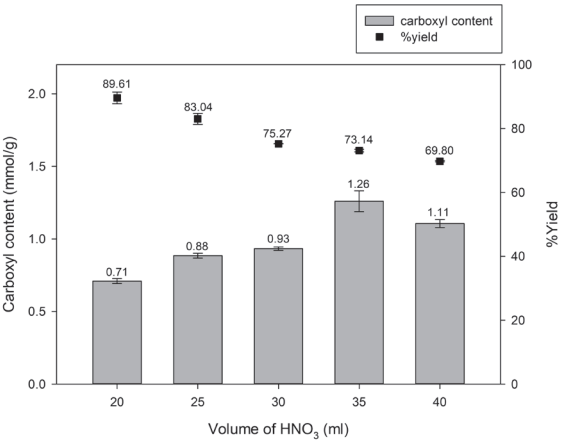
2.12 การประเมินความน่าเชื่อถือของแบบจำลอง

การวิเคราะห์เปรียบเทียบเพื่อหาความแม่นยำในการทำนายการดูดซับไอออนปรอทและไอออนซัลไฟด์โดยใช้พารามิเตอร์ทางสถิติ ได้แก่ ค่าไคสแควร์ (χ^2) และค่ารากที่สองของความคลาดเคลื่อนกำลังสองเฉลี่ย (Root Mean Square Error; RMSE) สามารถคำนวณได้ดังสมการที่ (9) และ (10) ตามลำดับ ค่า χ^2 และ RMSE เป็นพารามิเตอร์ทางสถิติที่บ่งบอกถึงค่าความผิดพลาดในการทำนายการดูดซับจากแบบจำลองต่างๆ ดังนั้นแบบจำลองที่มีค่า χ^2 และ RMSE น้อยจะมีความแม่นยำในการทำนายมากกว่า [26]

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N} \frac{(q_{exp,i} - q_{m,i})^2}{q_{m,i}} \quad (9)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (q_{exp,i} - q_{m,i})^2}{N}} \quad (10)$$

โดย $q_{exp,i}$ และ $q_{m,i}$ คือ ปริมาณไอออนที่ถูกดูดซับต่อปริมาณของตัวดูดซับที่ได้จากการทดลองและการทำนายตามลำดับ (มิลลิกรัมต่อกรัม) N คือ จำนวนการทดลอง



รูปที่ 3 ผลของปริมาตรกรดไนตริกต่อ %yield และปริมาณคาร์บอกซิลของการดัดแปรยางรถยนต์ใช้แล้ว

3. ผลการวิจัย

3.1 ผลของปริมาตรกรดไนตริกต่อการดัดแปรยางรถยนต์ใช้แล้ว

ผลการดัดแปรยางรถยนต์ใช้แล้วด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้ปริมาณของยางรถยนต์ใช้แล้ว 5 กรัม ต่อปริมาตรกรดไนตริกที่แตกต่างกันดังนี้ 20, 25, 30, 35 และ 40 มิลลิลิตร ดังแสดงไว้ในรูปที่ 3 พบว่า %yield ลดลงจาก 89.61 เป็น 69.80% เมื่อเพิ่มปริมาตรของกรดไนตริกจาก 20 เป็น 40 มิลลิลิตร คาดว่าเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างกรดไนตริกกับโซเดียมไนไตรท์ทำให้เกิดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นสารที่มีความสามารถในการออกซิเดชันสูง จึงทำให้โครงสร้างส่วนที่เป็นคาร์บอนแบล็คและสารอนินทรีย์ของยางรถยนต์ เช่น SiO_2, ZnO เกิดการสลายตัวไป [27]

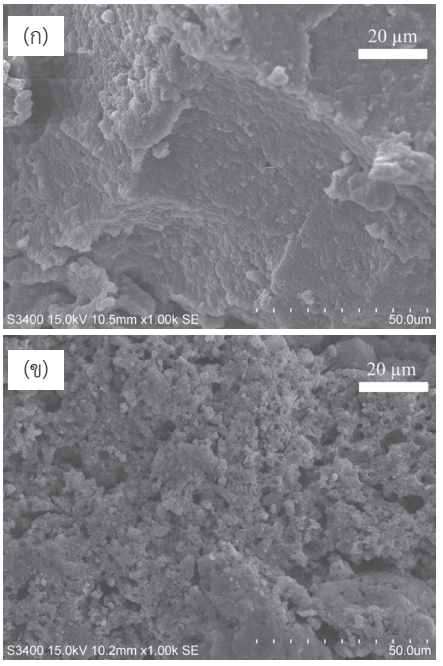
เมื่อพิจารณาปริมาณคาร์บอกซิลพบว่า วัตถุดิบยางรถยนต์ใช้แล้วไม่มีหมู่คาร์บอกซิล แต่เมื่อนำยางรถยนต์ใช้แล้วมาดัดแปรด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันจะทำให้เกิดหมู่คาร์บอกซิลที่พื้นผิว โดยเมื่อใช้ปริมาตรกรดไนตริกเท่ากับ 20, 25, 30, 35 และ 40 มิลลิลิตร มีปริมาณคาร์บอกซิลเท่ากับ 0.71, 0.88, 0.93, 1.26 และ 1.11 มิลลิโมลต่อกรัม ตามลำดับ จะเห็นว่าปริมาณคาร์บอกซิลนั้น มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาตรกรดไนตริกที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันจาก 20 เป็น 35

มิลลิลิตร ในขณะที่ปริมาณคาร์บอกซิลลดลงเมื่อใช้ปริมาตรกรดไนตริกเท่ากับ 40 มิลลิลิตร ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าการใช้กรดไนตริกในช่วงปริมาตร 20 ถึง 30 มิลลิลิตร ทำให้ได้ปริมาณคาร์บอกซิลน้อย เนื่องจากปริมาตรของกรดที่ใช้นั้นไม่เพียงพอต่อการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับยางรถยนต์ใช้แล้ว จึงทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์ ส่วนการใช้ปริมาตรกรดไนตริกที่มากเกินไป (40 มิลลิลิตร) ทำให้ปริมาณคาร์บอกซิลลดลงเนื่องจากการสลายตัวของโครงสร้างยางรถยนต์ เมื่อพิจารณาค่า %yield และปริมาณคาร์บอกซิลพบว่า ปริมาตรของกรดไนตริกที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันคือ 35 มิลลิลิตร เนื่องจากที่สภาวะนี้ให้ปริมาณคาร์บอกซิลมากที่สุด ซึ่งมีค่าเท่ากับ 1.26 มิลลิโมลต่อกรัม และมีค่า %yield ที่ค่อนข้างสูง (73.14%) แม้ว่าจะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพียง 4 ชั่วโมง ในขณะที่รายงานวิจัยก่อนหน้านี้ซึ่งทำการดัดแปรยางรถยนต์ใช้แล้วโดยใช้สารผสมระหว่างกรดฟอสฟอริกต่อกรดไนตริกในสัดส่วน 3 ต่อ 1 และโซเดียมไนไตรท์ (1.4 %w/v) ใช้เวลา 96 ชั่วโมง ให้ปริมาณคาร์บอกซิล และ %yield เท่ากับ 1.58 มิลลิโมลต่อกรัม และ 48.55% ตามลำดับ [21] จะเห็นว่าปริมาณคาร์บอกซิลที่ได้จากการดัดแปรโดยใช้สารผสมทั้ง 2 ระบบนั้น มีค่าแตกต่างกันเล็กน้อย แต่การใช้สารผสมระหว่างกรดไนตริกและโซเดียมไนไตรท์ (1 %w/v) ใช้เวลาน้อยมาก และทำให้ค่า %yield เพิ่มขึ้นเป็น 1.5 เท่า เมื่อเทียบกับสภาวะที่ใช้ระบบสารผสมแบบเดิม

ตัวดูดซับทั้ง 2 ชนิด ได้แก่ วัตถุดิบยางรถยนต์ใช้แล้ว (ใช้สัญลักษณ์ R-WTR) และยางรถยนต์ใช้แล้วดัดแปร (ใช้สัญลักษณ์ M-WTR) ได้ถูกนำไปใช้เป็นตัวดูดซับในการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับของไอออนปรอทและไอออนซัลไฟด์

3.2 ผลการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานด้วยภาพถ่าย SEM

ผลของลักษณะสัณฐานด้วยภาพถ่าย SEM ของ R-WTR และ M-WTR ดังแสดงไว้ในรูปที่ 4 พบว่า R-WTR มีลักษณะพื้นผิวที่เรียบ แต่หลังจากที่ยางรถยนต์ใช้แล้วผ่านการดัดแปรด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันพบว่า พื้นผิวมีความขรุขระและมีรูพรุนมากขึ้น จากผลการวิเคราะห์ SEM สามารถยืนยันได้ว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันสามารถปรับปรุงลักษณะทางกายภาพของยางรถยนต์ใช้แล้วให้มีลักษณะเหมาะสมที่จะนำไปใช้เป็นตัวดูดซับได้



รูปที่ 4 ภาพถ่าย SEM ของ (ก) R-WTR และ (ข) M-WTR ที่กำลังขยาย 1000 เท่า

3.3 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว

ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของ R-WTR และ M-WTR พบว่า R-WTR และ M-WTR มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 0.023 และ 4.919 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ กล่าวคือการดัดแปรยางรถยนต์ใช้แล้วด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันสามารถเพิ่มพื้นที่ผิวได้มากถึง 215 เท่า

3.4 ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุ CHNS/O

ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุ C, H, N, S และ O ในหน่วยร้อยละโดยมวลของ R-WTR และ M-WTR ดังแสดงไว้ในตารางที่ 1 พบว่า %C, %H และ %S ของ M-WTR มีค่าน้อยกว่า R-WTR แต่ %N และ %O ของ M-WTR มีค่ามากกว่า R-WTR เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันเพิ่มปริมาณธาตุออกซิเจน ไนโตรเจน และลดปริมาณธาตุไฮโดรเจน นอกจากนี้

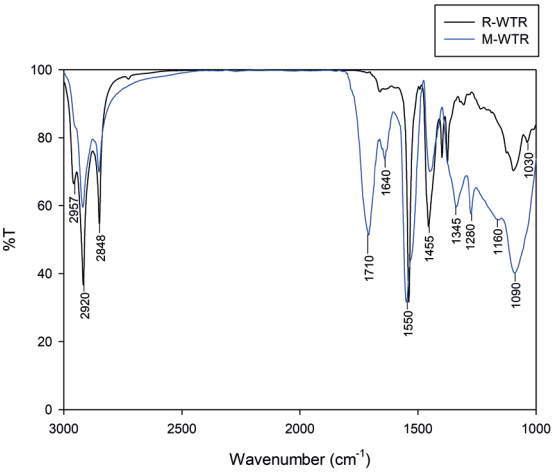
การสลายตัวของพันธะทำให้ธาตุกำมะถันในโครงสร้างหลุดออกไป โดยปริมาณธาตุออกซิเจนเพิ่มขึ้นจาก 3.385 เป็น 20.059% w/w และปริมาณธาตุกำมะถันลดลงจาก 1.63 เป็น 1.05% w/w

ตารางที่ 1 ปริมาณธาตุ C, H, N, S และ O ของ R-WTR และ M-WTR

ตัวอย่าง	%C	%H	%N	%S	%O
R-WTR	81.10	7.33	6.29	1.63	3.39
M-WTR	62.23	3.63	10.07	1.05	20.06

3.5 ผลการวิเคราะห์ FT-IR

ผลของ FT-IR สเปกตรัมของ R-WTR และ M-WTR ในช่วงความยาวคลื่น 3000–1000 cm^{-1} ดังแสดงไว้ในรูปที่ 5 พบว่า R-WTR และ M-WTR มีการดูดกลืนความยาวคลื่นที่เหมือนกันดังนี้ ที่ช่วงความยาวคลื่น 3000–2850 cm^{-1} เป็นการดูดกลืนของหมู่แอลเคน (C–H) ที่ช่วงความยาวคลื่น 1450–1350 cm^{-1} เป็นการดูดกลืนของหมู่ซัลเฟต (S=O) หลังจากการดัดแปรยางรถยนต์ใช้แล้วด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน พบว่า พีคของ R-WTR ที่ช่วงความยาวคลื่น 1060–1030 cm^{-1} หายไป ซึ่งพีคนี้เป็นการดูดกลืนของหมู่ซัลฟอกไซด์ (S=O) ส่วนพีคใหม่ที่เกิดขึ้นมีดังนี้ การดูดกลืนความยาวคลื่นในช่วง 1725–1700 cm^{-1} ซึ่งเป็นการดูดกลืนของหมู่คาร์บอนิลหรือหมู่คาร์บอกซิล (C=O) ที่ช่วงความยาวคลื่น 1695–1630 cm^{-1} เป็นการดูดกลืนของหมู่เอไมด์ I (C=O) และที่ช่วงความยาวคลื่น 1560–1500 cm^{-1} เป็นการดูดกลืนของหมู่เอไมด์ II (N–H) ที่ช่วงความยาวคลื่น 1325±25 และ 1140±20 cm^{-1} เป็นการดูดกลืนของหมู่ซัลโฟน (S=O) และที่ช่วงความยาวคลื่น 1250±50 cm^{-1} ซึ่งเป็นการดูดกลืนของหมู่เอมีนออกไซด์ (N–O) พีคใหม่ที่เกิดขึ้นล้วนมีธาตุออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ โดยหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้เกิดจากการทำปฏิกิริยาของธาตุต่างๆ ที่มีอยู่ในโครงสร้างของยางรถยนต์กับธาตุออกซิเจนจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน นอกจากนี้ยังพบว่า M-WTR มีการดูดกลืนความยาวคลื่นในช่วง 1200–1050 cm^{-1} ซึ่งเป็นการดูดกลืนของหมู่ไธโอคาร์บอนิล



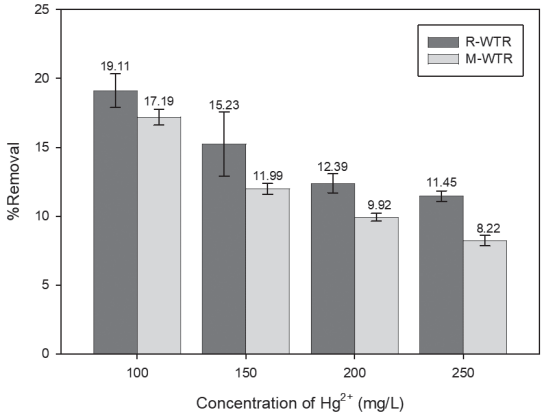
รูปที่ 5 FT-IR สเปกตรัมของ R-WTR และ M-WTR

(C=S) ได้มากกว่า R-WTR โดยหมู่ไธโอคาร์บอนิลที่เพิ่มขึ้นใน M-WTR คาดว่าเกิดจากการแทนที่ของธาตุออกซิเจนด้วยธาตุกำมะถันในโครงสร้างของหมู่คาร์บอกซิลหรือหมู่คาร์บอนิลแล้วกลายเป็นหมู่ไธโอคาร์บอนิล [28] อย่างไรก็ตาม ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 1350–910 cm^{-1} เป็นแถบการดูดกลืนคลื่นที่เป็นเอกลักษณ์เฉพาะตัวของสารแต่ละชนิด ซึ่งมีชื่อเรียกว่า ย่านลายพิมพ์นิ้วมือ (Finger Print Region) ดังนั้นในช่วงความยาวคลื่นนี้จะมีความแพร่หลายในการวิเคราะห์น้อยกว่าเมื่อเทียบกับความยาวคลื่นในช่วง 4000–1350 cm^{-1} ซึ่งเป็นการดูดกลืนพันธะของหมู่ฟังก์ชันต่างๆ [29] ซึ่งหมู่ฟังก์ชันที่คาดว่าจะเกี่ยวข้องกับการดูดซับ ได้แก่ หมู่คาร์บอกซิล และหมู่คาร์บอนิล

3.6 ผลการดูดซับ

3.6.1 ผลการดูดซับไอออนปรอท

ผลการดูดซับไอออนปรอทของ R-WTR และ M-WTR ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส โดยเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายไอออนปรอท (Hg^{2+}) ดังนี้ 100, 150, 200 และ 250 มิลลิกรัมต่อลิตร ดังแสดงไว้ในรูปที่ 6 พบว่า R-WTR มีประสิทธิภาพการดูดซับไอออนปรอทที่ความเข้มข้น 100, 150, 200 และ 250 มิลลิกรัมต่อลิตร มีค่าเท่ากับ 19.11, 15.23, 12.39 และ 11.45% ตามลำดับ ส่วนของ M-WTR

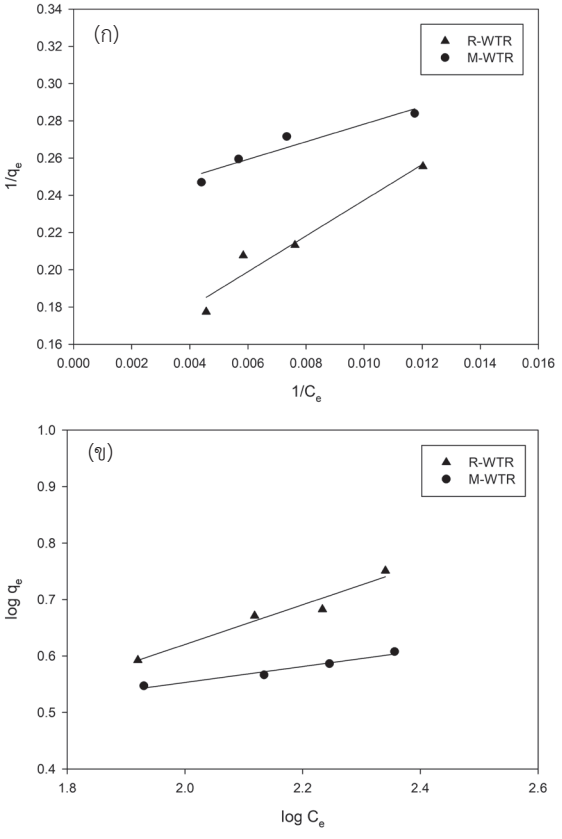


รูปที่ 6 ประสิทธิภาพการดูดซับไอออนปรอทของ R-WTR และ M-WTR ที่ความเข้มข้นไอออนปรอทที่แตกต่างกัน

มีค่าเท่ากับ 17.19, 11.99, 9.92 และ 8.22% ตามลำดับ ประสิทธิภาพการดูดซับไอออนปรอทของ M-WTR ต่ำกว่า R-WTR คาดว่าเกิดจากการดัดแปรยางรถยนต์ใช้แล้วด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันทำให้ปริมาณธาตุกำมะถันบนพื้นผิวตัวดูดซับลดลง (ลดลงจาก 1.629 เป็น 1.053% w/w) เมื่อปริมาณธาตุกำมะถันลดลงจะทำให้ตำแหน่งกัมมันต์ของหมู่กำมะถันลดลงด้วย (Sulfur Functional Groups Active Site) อาจกล่าวได้ว่าการปรับปรุงพื้นผิวของตัวดูดซับด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันเพียงอย่างเดียวไม่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนปรอทได้ ในกรณีนี้พบว่าพื้นที่ผิวและโครงสร้างรูพรุนมีผลต่อการดูดซับไอออนปรอทน้อยกว่าปริมาณธาตุกำมะถันที่มีอยู่ในตัวดูดซับ [30]

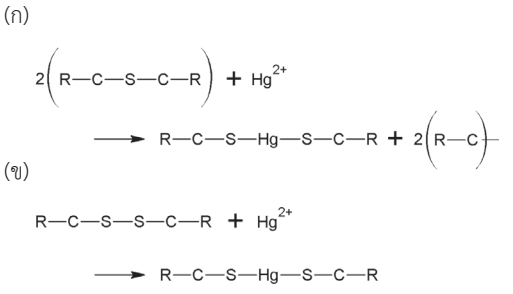
กราฟไอโซเทอมการดูดซับไอออนปรอทของ R-WTR และ M-WTR ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส แสดงไว้ในรูปที่ 7 และค่าคงที่ไอโซเทอมดังแสดงไว้ในตารางที่ 2 ความสามารถในการดูดซับไอออนปรอทสูงสุด (q_m) ที่คำนวณจากสมการแลงเมียร์ไอโซเทอมของ R-WTR และ M-WTR มีค่าเท่ากับ 7.07 และ 4.33 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ

ความถูกต้องของแบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับพิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2), χ^2 และ RMSE โดย R^2 ต้องมีค่ามาก ในขณะที่ χ^2 และ RMSE ต้องมีค่าน้อย เมื่อพิจารณา R-WTR พบว่า R^2 ของฟรุนดิชไอโซเทอมมีค่า

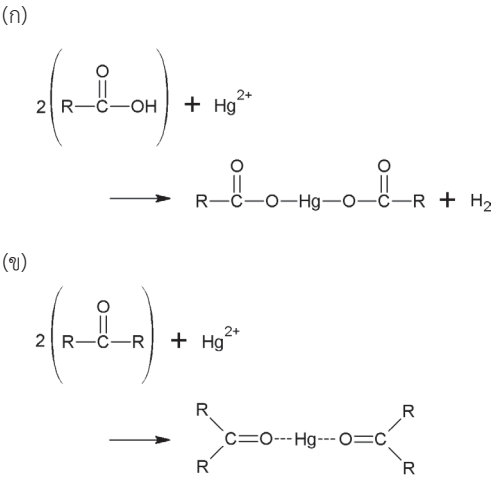


รูปที่ 7 ไอโซเทอมการดูดซับไอออนปรอทของ R-WTR และ M-WTR โดย (ก) แลงเมียร์ไอโซเทอม และ (ข) ฟรุนดิชไอโซเทอม

ใกล้เคียง 1 มากกว่าแลงเมียร์ไอโซเทอม แต่ค่า χ^2 และ RMSE ของแลงเมียร์ไอโซเทอมมีค่าน้อยกว่าฟรุนดิชไอโซเทอม จึงสามารถอธิบายได้ว่าการดูดซับไอออนปรอทของ R-WTR มีความสอดคล้องกับไอโซเทอมทั้ง 2 แบบ แต่แลงเมียร์ไอโซเทอมให้ค่าทำนายแม่นยำกว่าฟรุนดิชไอโซเทอม ดังนั้นการดูดซับไอออนปรอทที่เกิดขึ้นจึงเกี่ยวข้องกับการดูดซับทางกายภาพร่วมกับการดูดซับทางเคมีโดยพันธะเคมีที่เกิดขึ้นคาดว่าเกิดจากไอออนปรอทเข้าไปทำปฏิกิริยาเคมีกับอะตอมกำมะถันที่เชื่อมระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ให้เป็นโมเลกุลเดียวกันแบบการใช้กำมะถัน 1 อะตอม (Monosulfidic Crosslink) และการใช้กำมะถัน 2 อะตอม (Disulfidic Crosslink) ดังแสดงไว้ในรูปที่ 8 [31]



รูปที่ 8 ปฏิกิริยาของไอออนปรอทกับ (ก) การเชื่อมขวางที่มีกำมะถัน 1 อะตอม และ (ข) การเชื่อมขวางที่มีกำมะถัน 2 อะตอม



รูปที่ 9 ปฏิกิริยาของไอออนปรอทกับ (ก) หมู่คาร์บอกซิล และ (ข) หมู่คาร์บอนิล

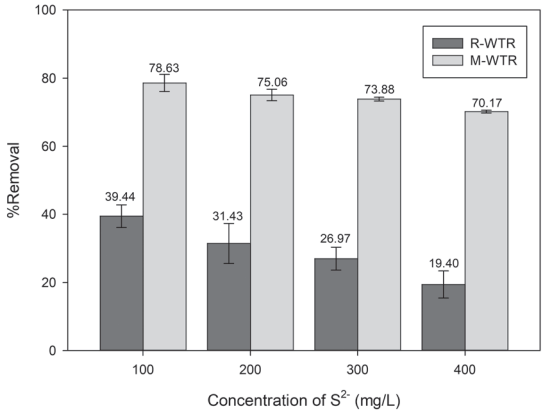
ตารางที่ 2 ค่าคงที่ของไอโซเทอมสำหรับการดูดซับไอออนปรอทของ R-WTR และ M-WTR

ไอโซเทอม	ค่าคงที่	R-WTR	M-WTR
แลงเมียร์	q_m (mg/g)	7.07	4.33
	k_L (L/mg)	0.0147	0.0489
	R^2	0.9475	0.9109
	χ^2	0.3060	0.0426
	RMSE	0.6341	0.2292
ฟรุนดิช	K_F (mg/g) $(L/mg)^{\frac{1}{n}}$	0.8251	1.8707
	1/n	0.3520	0.1406
	R^2	0.9526	0.9669
	χ^2	0.3101	0.0406
	RMSE	0.6415	0.2244

ส่วน R^2 ของ M-WTR จากฟรุนดิชไอโซเทอมมีค่าใกล้เคียง 1 มากกว่าแลงเมียร์ไอโซเทอม แต่ค่า χ^2 และ RMSE ของฟรุนดิชไอโซเทอมและแลงเมียร์ไอโซเทอมมีค่าแตกต่างกันเล็กน้อย แสดงว่าไอโซเทอมทั้ง 2 แบบ ให้ค่าทำนายความสามารถในการดูดซับได้ใกล้เคียงกัน ดังนั้นการดูดซับไอออนปรอทด้วย M-WTR จึงสามารถอธิบายได้ด้วยฟรุนดิชไอโซเทอมและแลงเมียร์ไอโซเทอม สำหรับพันธะเคมีที่คาดว่าเกิดขึ้นคือ พันธะเคมีระหว่างไอออนปรอทกับหมู่คาร์บอกซิลและหมู่คาร์บอนิล [32] ดังแสดงไว้ในรูปที่ 9 โดยรูปที่ 9 (ก) เป็นปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนประจุที่เกิดขึ้นบนหมู่คาร์บอกซิล ส่วน 9 (ข) เป็นการโคออร์ดิเนตของไอออนปรอทกับหมู่คาร์บอนิลที่อยู่ในโครงสร้างของ M-WTR เมื่อพิจารณาค่าความสามารถในการดูดซับไอออนปรอทสูงสุด (q_m) ที่คำนวณจากสมการแลงเมียร์ไอโซเทอม พบว่า R-WTR สามารถดูดซับไอออนปรอทได้มากกว่า M-WTR ถึง 1.63 เท่า และเมื่อพิจารณาปริมาณธาตุกำมะถันในตัวดูดซับ พบว่า R-WTR มีปริมาณธาตุกำมะถันมากกว่า M-WTR ถึง 1.55 เท่า จากความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการดูดซับไอออนปรอทและปริมาณธาตุกำมะถันจะเห็นว่าความสามารถในการดูดซับไอออนปรอทนั้นแปรผันตรงกับปริมาณธาตุกำมะถันของตัวดูดซับ จึงสรุปได้ว่าพันธะเคมีระหว่างหมู่คาร์บอกซิลหรือหมู่คาร์บอนิลกับไอออนปรอทเกิดขึ้นได้เพียงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับพันธะเคมีระหว่างไอออนปรอทและธาตุกำมะถัน

3.6.2 ผลการดูดซับไอออนซัลไฟด์

ผลการดูดซับไอออนซัลไฟด์ของ R-WTR และ M-WTR ที่อุณหภูมิห้อง (30±5 องศาเซลเซียส) โดยเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายไอออนซัลไฟด์ (S^{2-}) ดังนี้ 100, 200, 300 และ 400 มิลลิกรัมต่อลิตร ประสิทธิภาพการดูดซับไอออนซัลไฟด์ดังแสดงไว้ในรูปที่ 10 พบว่า R-WTR มีประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนซัลไฟด์ที่ความเข้มข้น 100,

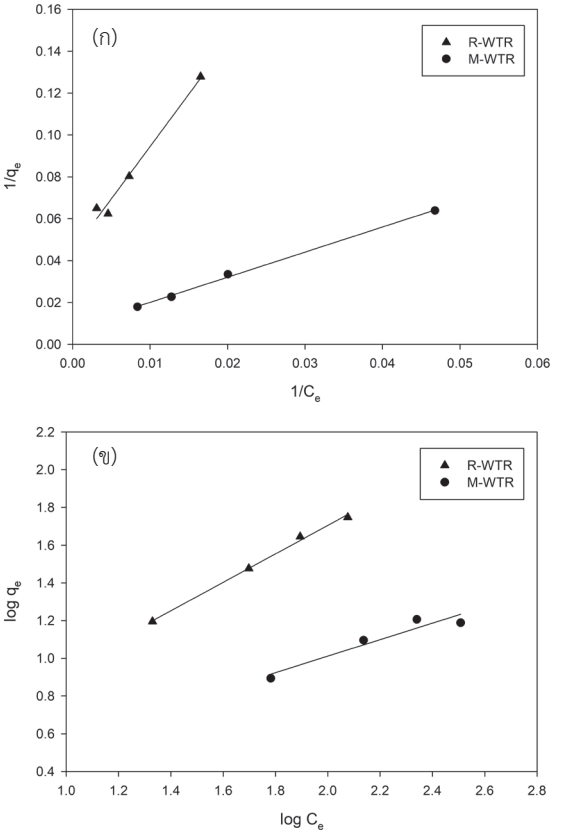


รูปที่ 10 ประสิทธิภาพการดูดซับไอออนซัลไฟด์ของ R-WTR และ M-WTR ที่ความเข้มข้นไอออนซัลไฟด์ที่แตกต่างกัน

200, 300 และ 400 มิลลิกรัมต่อลิตร มีค่าเท่ากับ 39.44, 31.43, 26.97 และ 19.40% ตามลำดับ ส่วนของ M-WTR มีค่าเท่ากับ 78.63, 75.06, 73.88 และ 70.17% ตามลำดับ จากผลการดูดซับคาดว่า R-WTR ซึ่งไม่ผ่านการดัดแปรมีการดูดซับไอออนซัลไฟด์บนพื้นผิวอนุภาคของยางรถยนต์ใช้แล้ว ในขณะที่ M-WTR ซึ่งผ่านการดัดแปรนั้นมีหมู่คาร์บอกซิลหรือหมู่คาร์บอนิลอยู่มากจึงส่งผลให้ประสิทธิภาพการดูดซับไอออนซัลไฟด์ของ M-WTR มีค่ามากกว่า R-WTR

กราฟไอโซเทอมการดูดซับไอออนซัลไฟด์ของ R-WTR และ M-WTR ที่อุณหภูมิห้อง (30±5 องศาเซลเซียส) แสดงไว้ในรูปที่ 11 และค่าคงที่ของไอโซเทอมดังแสดงไว้ในตารางที่ 3 ความสามารถในการดูดซับไอออนซัลไฟด์สูงสุด (q_m) ที่คำนวณได้จากสมการแลงเมียร์ไอโซเทอมของ R-WTR และ M-WTR มีค่าเท่ากับ 22.47 และ 123.46 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ ซึ่งพบว่า M-WTR สามารถดูดซับไอออนซัลไฟด์ได้มากกว่า R-WTR ถึง 5 เท่า เมื่อพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2), χ^2 และ RMSE ของการดูดซับไอออนซัลไฟด์ของ R-WTR พบว่า มีความสอดคล้องกับแลงเมียร์ไอโซเทอม สามารถอธิบายได้ว่าการดูดซับเกิดจากแรงดึงดูดระหว่างพันธะเคมี

ส่วนของ M-WTR มีความสอดคล้องกับแลงเมียร์และฟรุนดิชไอโซเทอม แต่แลงเมียร์ไอโซเทอมสามารถทำนาย

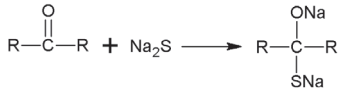


รูปที่ 11 ไอโซเทอมการดูดซับไอออนซัลไฟด์ของ R-WTR และ M-WTR โดย (ก) แลงเมียร์ไอโซเทอม และ (ข) ฟรุนดิชไอโซเทอม

ผลการทดลองได้แม่นยำมากกว่า โดยมีค่า R^2 มากกว่า และมีค่า χ^2 และ RMSE น้อยกว่าฟรุนดิชไอโซเทอม อย่างไรก็ตาม การทำนายผลจากการดูดซับไอออนซัลไฟด์ของ M-WTR ที่ได้จากไอโซเทอมทั้ง 2 แบบ มีความคลาดเคลื่อนจากผลการทดลองพอสมควร (χ^2 และ RMSE มีค่ามาก) อาจจะเป็นผลมาจากไอออนซัลไฟด์ (S^{2-}) เป็นนิวคลีโอไฟล์ที่มีความแรงมาก จึงทำให้พันธะเคมีที่เกิดขึ้นไม่ใช่แค่เพียงพื้นผิวของตัวดูดซับ แต่ไอออนซัลไฟด์สามารถเคลื่อนที่เข้าไปภายในรูพรุนแล้วสร้างพันธะเคมีที่ตำแหน่งอื่นที่มีหมู่คาร์บอกซิลและหมู่คาร์บอนิลได้อีก จึงทำให้ผลการทำนายการดูดซับของไอโซเทอมทั้ง 2 แบบ มีความคลาดเคลื่อน สำหรับพันธะเคมีที่คาดว่าเกิดขึ้นบนตัวดูดซับ M-WTR คือพันธะเคมีระหว่างไอออน

(ก)

(ข)



รูปที่ 12 ปฏิกิริยาของไอออนซัลไฟด์กับ (ก) หมู่คาร์บอกซิล และ (ข) หมู่คาร์บอนิล

ซัลไฟด์ที่เข้าไปทำอันตกิริยากับหมู่คาร์บอกซิลหรือหมู่คาร์บอนิล โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ของหมู่คาร์บอกซิล (Nucleophilic Substitution) และปฏิกิริยาการเติมด้วยนิวคลีโอไฟล์ของหมู่คาร์บอนิล (Nucleophilic Addition) ดังแสดงไว้ในรูปที่ 12 [33]

ตารางที่ 3 ค่าคงที่ของไอโซเทอมสำหรับการดูดซับไอออนซัลไฟด์ของ R-WTR และ M-WTR

ไอโซเทอม	ค่าคงที่	R-WTR	M-WTR
แลงเมียร์	q_m (mg/g)	22.47	123.46
	k_L (L/mg)	0.0089	0.0068
	R^2	0.9817	0.9981
	χ^2	3.2437	58.4935
	RMSE	3.9154	36.9534
ฟรุนดิช	K_F (mg/g) $(L/mg)^{\frac{1}{n}}$	1.3690	1.5722
	1/n	0.4375	0.7542
	R^2	0.9140	0.9961
	χ^2	3.2866	119.1469
	RMSE	3.9538	62.6859

4. อภิปรายผลและสรุป

การดัดแปรยางรถยนต์ใช้แล้วด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันสามารถเพิ่มปริมาณรูพรุน พื้นที่ผิว และหมู่คาร์บอกซิลหรือหมู่คาร์บอนิลในโครงสร้างของยางรถยนต์ใช้แล้วให้มีลักษณะเหมาะสมที่จะนำไปใช้เป็นตัวดูดซับได้ แม้ว่ายางรถยนต์ใช้แล้วดัดแปรจะมีปริมาณรูพรุน พื้นที่ผิว และหมู่คาร์บอกซิลหรือหมู่คาร์บอนิลมากกว่าวัตถุดิบยางรถยนต์ใช้แล้ว แต่ก็ไม่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนปรอทได้ เนื่องจากการดัดแปรด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันทำให้ปริมาณธาตุกำมะถันลดลงจึงทำให้จำนวนตำแหน่งกัมมันต์ของหมู่กำมะถันลดลงด้วย การที่ตำแหน่งกัมมันต์ของหมู่กำมะถันลดลงส่งผลให้การเกิดพันธะเคมีระหว่างไอออนปรอทกับ M-WTR ลดลงด้วย อาจกล่าวได้ว่าปัจจัยสำคัญในการดูดซับไอออนปรอทคือปริมาณธาตุกำมะถัน ในทางตรงกันข้ามปริมาณรูพรุน พื้นที่ผิว และหมู่คาร์บอกซิลหรือหมู่คาร์บอนิลเป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้ประสิทธิภาพของการดูดซับไอออนซัลไฟด์เพิ่มขึ้น เนื่องจากไอออนซัลไฟด์สามารถทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอกซิลและหมู่คาร์บอนิลได้อย่างว่องไว อีกทั้งการที่ตัวดูดซับมีปริมาณรูพรุนและพื้นที่ผิวมากจะช่วยให้ไอออนซัลไฟด์เคลื่อนที่เข้าไปเพื่อสร้างพันธะเคมีตรงตำแหน่งกัมมันต์ (Active Site) ได้เพิ่มมากขึ้น ในอนาคตคณะผู้วิจัยคาดว่าจะสามารถนำวิธีการดัดแปรนี้ไปประยุกต์ใช้ในการดูดซับไอออนชนิดอื่นๆ ได้

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนการศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา (พ.ศ. 2561) และการสนับสนุนเงินทุนวิจัย (พ.ศ. 2562) จากคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

เอกสารอ้างอิง

[1] Z. Knezovic´, M. Trgo, and D. Sutlovic´, “Monitoring mercury environment pollution through bioaccumulation in meconium,” *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 101, pp. 2–8, 2016.

[2] N. J. Langford and R.E. Ferner, “Toxicity of mercury,” *Journal of Human Hypertension*, vol. 13, pp. 651–656, 1999.

[3] N. Srimuang. (2017, August). Minamata disease

is the biggest disaster in Japan. The Institute for the Promotion of Teaching Science and Technology. Bangkok, Thailand. [Online]. Available: https://www.scimath.org/article-chemistry/item/7387-2017-07-20-07-30-13

[4] A. Shafeeq, A. Muhammad, W. Sarfraz, A. Toqeer, S. Rashid, and M.K. Rafiq, "Mercury removal techniques for industrial waste water," *International Journal of Environmental and Ecological Engineering*, vol. 6, no. 12, pp. 1164–1167, 2012.

[5] T. Palmer, P. Lagasse, and M. Ross. (2000, December). Hydrogen sulfide control in wastewater collection systems. Instrumentation Testing Association (ITA). Henderson, United States. [Online]. Available: https://www.wwdmag.com/decentralized-wastewater/hydrogen-sulfide-control-wastewater-collection-systems

[6] Ramathibodi Poison Center. (2013, July). Hydrogen sulfide. Mahidol University. Bangkok, Thailand. [Online]. Available: https://med.mahidol.ac.th/poisoncenter/th/pois-cov/gas/Hydrosul

[7] S. Edwards, R. Alharthi, and A.E. Ghaly, "Removal of Hydrogen Sulphide from Water," *American Journal of Environmental Sciences*, vol. 7, no. 4, pp. 295–305, 2011.

[8] Mining Waste Team, *Chemical Precipitation.* Interstate Technology & Regulatory Council., Washington, DC, 2010, pp. 1–9.

[9] E. Hassinger, T.A. Doerge, and P.B. Baker. (1994, February). Water facts: number 6 reverse osmosis units. The University of Arizona. Arizona, United States. [Online]. Available: https://water-research.net/Waterlibrary/privatewell/reverseosmosis.pdf

[10] J. Brennan. (2017, April). Ozone water treatment disadvantages. Sciencing. California, United States. [Online]. Available: https://sciencing.com/ozone-water-treatment-disadvantages-22555.html

[11] G. Crini and E. Lichtfous, "Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment," *Environmental Chemistry Letters*, vol. 17, pp. 145–155, 2019.

[12] K. Formela, A. Hejna, Ł. Zedler, X. Colom, and J. Cañavate, "Microwave treatment in waste rubber recycling – recent advances and limitations," *eXPRESS Polymer Letters*, vol. 13, no. 6, pp. 565–588, 2019.

[13] C. Sathiskumar and S. Karthikeyanb, "Recycling of waste tires and its energy storage application of by-products-a review," *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 22, pp. 1–6, 2019.

[14] A. Siddika, A.A. Mamun, R. Alyousef, M. Amran, F. Aslani, and H. Alabduljabbar, "Properties and utilizations of waste tire rubber in concrete: A review," *Construction and Building Materials*, vol. 224, pp. 711–731, 2019.

[15] Y. Li, S. Zhang, R. Wang, and F. Dang, "Potential use of waste tire rubber as aggregate in cement concrete-A comprehensive review," *Construction and Building Materials*, vol. 225, pp. 1183–1201, 2019.

[16] K. A. Dubkov, S. V. Semikolenov, D. P. Ivanov, D. E. Babushkin, G. I. Panov, and V.N. Parmon, "Reclamation of waste tyre rubber with nitrous oxide," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 97, pp. 1123–1130, 2012.

[17] F. Cataldo, O. Ursini, and G. Angelini, "Surface oxidation of rubber crumb with ozone," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, pp. 803–810, 2010.

[18] L. He, Y. Ma, Q. Liu, and Y. Mu, "Surface modification of crumb rubber and its influence on the mechanical properties of rubber-cement concrete," *Construction and Building Materials*, vol. 120, pp. 403-407, 2016.

[19] K. Yu, H. Wang, H. Han, R. Li, X. Chen, J. Du, W. Quan, and S. Liu, "Hydrogen peroxide oxidizing modification of crumb tire rubber and its application in modified bitumen," *Journal of Tianjin University Science and Technology*, vol. 47, pp. 949–954, 2014.

[20] F. Bernard, M. Cazaunau, Y. Mu, X. Wang, V. Daële, J. Chen, and A. Mellouki, "Reaction of NO_2 with selected conjugated alkenes," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 117, pp. 14132–14140, 2013.

[21] S. Rungrodnimitchai, S. Mayod, and S. Tanasarn, "The utilization of ground tire rubber as ion exchange materials," *Defect and Diffusion Forum*, vol. 382, pp. 352–356, 2018.

[22] E. Manchon-Vizuete´, A. Mac´ıas-Garc´ıa, A.N. Gisbert, C. Fernandez-Gonz´ alez´, and V. Gomez-Serrano, "Adsorption of mercury by carbonaceous adsorbents prepared from rubber of tyre wastes," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 119, no. 1–3, pp. 231–238, 2005.

[23] M.J. Fishman and L.C. Friedman, "Methods for the determination of inorganic substances in water and fluvial sediments," in *Techniques of Water-Resources Investigations of the United States Geological Survey*, 3rd ed. California, Geological Survey (U.S.), 1989, ch. 1, sec. xii, pp. 545.

[24] I. Langmuir, "The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. solids," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 38, no. 11, pp. 2221–2295, 1916.

[25] H. Freundlich, "Über die adsorption in lösungen," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 57, no. 1, pp. 385–470, 1906.

[26] M.A. Hossain, H.H. Ngo, W.S. Guo, and T. Setiadi, "Adsorption and desorption of copper(II) ions onto garden grass," *Bioresource Technology*, vol. 121, pp. 386–395, 2012.

[27] C. Troca-Torrado, M. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, M. Alfaro-Domínguez, and V. Gómez-Serrano, "Development of adsorbents from used tire rubber their use in the adsorption of organic and inorganic solutes in aqueous solution," *Fuel Processing Technology*, vol. 92, pp. 206–212, 2011.

[28] V. Eychenne and Z. Mouloungui, "Convenient thionation of triglycerides with lawessons reagent," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 78, no. 3, pp. 229–234, 2001.

[29] O. Leelapodjanaporn. (2003, October). Fourier transform infraRed Spectrometer. Department of Science Service. Bangkok, Thailand. [Online]. Available: http://siweb.dss.go.th/dss_doc/dss_doc/show_discription_doc.asp?ID=4

[30] H.C. Hsi, M.J. Rood, M. ASCE, M. Rostam-Abadi, S. Chen, and R. Chang, "Mercury adsorption properties of sulfur-impregnated Adsorbents," *Journal of Environmental Engineering*, vol. 128, no. 11, pp. 1080–1089, 2002.

[31] P. Danwanichakul, D. Dechojarasri, S. Meesumrit,

and S. Swangwareesakul, "Influence of sulfur-crosslinking in vulcanized rubber chips on mercury(II) removal from contaminated water," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 154, pp. 1–8, 2008.

[32] B.M. Trost and I. Fleming, *Comprehensive organic synthesis*, 5th ed. Oxford, UK: Elsevier, 2005, pp. 1015–1044.

[33] M. Harmata, "Nucleophilic substitution reactions at the carboxyl carbon," *Organic Mechanisms*, Berlin, Germany: Springer, 2010, ch. 6, pp. 259-320.