

เรซินแลกเปลี่ยนไอออนที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมจากผักตบชวา

ENVIRONMENTAL-FRIENDLY ION EXCHANGE RESIN

FROM WATER HYACINTH

พรรณีพา พวันนา

Pannipa Pawanna

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อเตรียมเรซินแลกเปลี่ยนไอออนโดยใช้กระบวนการและวัสดุที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เรซินแลกเปลี่ยนไอออนถูกสังเคราะห์จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้กรดแก่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างเซลลูโลสในผักตบชวากับกรดซิตริกในสภาวะที่เหมาะสมที่ให้ค่าความจุแลกเปลี่ยนไอออนของเรซินสูงสุดในเทอมของปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิกอิสระ โดยทำการบำบัดผักตบชวากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.40 โมลต่อลิตร จากนั้นทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส นาน 1 ชั่วโมง แล้วเพิ่มเป็น 140 องศาเซลเซียส นาน 1.5 ชั่วโมง ซึ่งให้ปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิกอิสระเฉลี่ย เท่ากับ 4.49 ± 0.11 มิลลิสมมูลต่อกรัมเรซิน นอกจากนี้ยังได้ทำการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและหมู่ฟังก์ชันของเรซินที่เตรียมขึ้นด้วยเทคนิค SEM และ FTIR ตามลำดับ สำหรับการศึกษาดูดซับโครเมียม (III) ไอออนในสารละลายน้ำด้วยวิธีการแบบแบทช์และแบบคอลัมน์พบว่าเรซินที่สังเคราะห์ได้มีประสิทธิภาพการดูดซับที่ดี โดยมีค่าในช่วง 21.96-23.02 มิลลิกรัมต่อกรัม การทดสอบการฟื้นฟูสภาพสามารถด้วยสารละลายกรดไนตริก 0.25 โมลต่อลิตร พบว่าประสิทธิภาพการดูดซับของทั้งแบบแบทช์และแบบคอลัมน์มีการลดลงอย่างต่อเนื่อง โดยมีค่าน้อยกว่าร้อยละ 45 ในการฟื้นฟูสภาพรอบที่สอง ดังนั้นจึงไม่เหมาะกับการใช้ซ้ำเกินกว่าสองครั้ง อย่างไรก็ตามพบว่าเรซินนี้ให้ประสิทธิภาพการดูดซับที่คงที่ตลอดอายุการเก็บรักษา 18 เดือน เรซินแลกเปลี่ยนไอออนที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครสวรรค์ อำเภอเมือง จังหวัดนครสวรรค์ 60000

Faculty of Science and Technology, Nakhon Sawan Rajabhat University, Muang District, Nakhon Sawan Province 60000

corresponding author e-mail: apannipa.p@gmail.com

Received: 9 August 2023; Revised: 20 October 2023; Accepted: 22 October 2023

DOI: <https://doi.org/10.14456/lsej.2023.33>

สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพและมีความเป็นพิษต่ำ จึงเป็นมิตรกับสัตว์ มนุษย์ และสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ยังมีต้นทุนต่ำ นำกลับมาใช้ซ้ำได้ และมีระยะเวลาจัดเก็บที่นาน ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้สูงที่จะนำไปประยุกต์ใช้งานในหลาย ๆ ด้าน เช่น ด้านสิ่งแวดล้อม (สารดูดซับโลหะในน้ำเสีย) การบำบัดน้ำกระด้าง และงานเคมีวิเคราะห์ (การเพิ่มความเข้มข้นและการแยกสารผสม) เป็นต้น

คำสำคัญ: เรซินแลกเปลี่ยนไอออน เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ผักตบชวา กรดซิตริก

Abstract

The objective of this research was to prepare ion exchange resin using environmentally friendly processes and materials. Ion exchange resin was synthesized by the non-strong acid catalytic esterification of cellulose in water hyacinth and citric acid at optimal operating conditions. The highest total ion exchange capacity, in terms of free carboxylic content, was obtained when the reaction was performed at 60 °C for 1 hour, then increased to 140 °C for 1.5 hours after pre-treatment of water hyacinth with 0.4 mol/L of sodium hydroxide. The average carboxylic content of synthetic resin was 4.49 ± 0.11 meq/g. The morphology and functional groups of synthetic resin were characterized by SEM and FTIR, respectively. Adsorption study of the chromium (III) ion in aqueous solution by batch and column methods showed that the synthetic resin had good adsorption efficiency. The sorption capacities were 21.96–23.02 mg/g. In a three-cycle regeneration test with 0.25 mol/L nitric acid, adsorption efficiencies by batch and column methods decreased progressively by less than 45% in the second cycle. Therefore, it is not suitable for reuse more than two times. However, the synthetic resin offered stable adsorption efficiency throughout the storage period of 18 months. The ion exchange resin prepared in this research is biodegradable and low-toxic, so it is friendly to animals, humans, and the environment. In addition, it has a low cost, reusability, and long storage time, so it has a high probability of application in many fields, such as environment (metal adsorbent in waste water), water hardness treatment and chemical analysis (preconcentration and separation).

Keywords: Ion exchange resin, Environmentally friendly, Water hyacinth, Citric acid

บทนำ

เรซินแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange resin) เป็นพอลิเมอร์ไม่ละลายน้ำที่มีคุณสมบัติในการเป็นสารแลกเปลี่ยนหรือดูดซับได้ทั้งไอออนบวกและไอออนลบขึ้นอยู่กับชนิดของเรซินที่เลือกใช้ เช่น เรซินที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) หมู่คาร์บอกซิล (-COOH) และหมู่ซัลโฟนิก (-SO₃H) ใช้สำหรับแลกเปลี่ยนสารที่มีไอออนบวก ส่วนเรซินที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นหมู่อะมิโนทั้ง 3 ชนิด (-NH₂, -NHR, -NR₂) สามารถดูดซับสารที่มีไอออนลบได้ ดังนั้นจึงถูกนำไปใช้ประโยชน์ในหลาย ๆ ด้าน ไม่ว่าจะเป็นด้านอุตสาหกรรม สิ่งแวดล้อม หรือในงานเคมีวิเคราะห์ ยกตัวอย่างเช่น ใช้เป็นตัวดูดซับไอออนในระบบกรองน้ำสะอาด แก้ไขปัญหาน้ำกระด้าง เป็นสารดูดซับธาตุกัมมันตรังสี โลหะหนัก และสีย้อมในการบำบัดน้ำเสีย และงานโครมาโทกราฟี เป็นต้น (Hayani et al., 2016; Siyi et al., 2020) เรซินทางการค้าส่วนใหญ่เป็นอนุพันธ์ของสารอินทรีย์ที่ได้จากการแยกปิโตรเลียม ซึ่งถึงแม้ว่าจะมีคุณสมบัติที่ดีในการเป็นสารแลกเปลี่ยนไอออน แต่ราคายังค่อนข้างสูง นอกจากนี้เรซินหลายชนิดยังมีปัญหาในการจัดเก็บและการกำจัดหลังการใช้งาน เนื่องจากไม่สามารถย่อยสลายได้ในธรรมชาติ และการเสื่อมสภาพของเรซินยังก่อให้เกิดการรั่วไหลของสารเคมีที่เป็นพิษหากมีการจัดการที่ไม่ถูกวิธี ซึ่งเป็นอันตรายต่อทั้งมนุษย์ สัตว์ และสิ่งแวดล้อม (Hamdi et al., 2016; Norasikin et al., 2018) ดังนั้นการสังเคราะห์เรซินโดยใช้วัสดุพื้นฐานจากธรรมชาติ เช่น เซลลูโลส จึงได้รับความสนใจและมีการพัฒนามาอย่างต่อเนื่อง

การเตรียมเรซินแลกเปลี่ยนไอออนโดยปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ของเซลลูโลสและสารปรับสภาพเป็นวิธีการที่ใช้อย่างแพร่หลาย เนื่องจากสามารถสังเคราะห์เรซินให้มีหมู่แลกเปลี่ยนได้ตามชนิดของสารปรับสภาพ เช่น กรดซัคซินิกและอีดีทีเอ (EDTA) ให้หมู่คาร์บอกซิล (-COOH) สำหรับแลกเปลี่ยนไอออนบวก (Xiaolin et al., 2013; Vihangraj et al., 2018) และไตรเอทานอลามีน-ไฮโดรคลอไรด์ (TAEC) ให้หมู่อะมิโน (-NH₂) สำหรับดูดซับไอออนบวก (Ahmed et al., 2022) เป็นต้น แหล่งเซลลูโลสที่นิยมใช้ส่วนใหญ่มาจากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร เช่น ชานอ้อย ชังข้าวโพด และฟางข้าวเหลือง (Hamdi et al., 2016) สำหรับวัชพืช เช่น ผักตบชวา นับว่าเป็นอีกแหล่งหนึ่งที่มีปริมาณเซลลูโลสค่อนข้างสูง คือ ร้อยละ 45 โดยประมาณ (Ratchapol, 2011) จึงเหมาะสำหรับนำมาเป็นวัสดุพื้นฐานในการสังเคราะห์เรซิน

ในงานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์เรซินแลกเปลี่ยนไอออนโดยใช้กระบวนการและวัสดุที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม คือ เตรียมจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างเซลลูโลสในผักตบชวากับกรดซิตริก ซึ่งเป็นสารปรับสภาพที่ราคาถูกและมีความเป็นพิษต่ำ ไม่ใช้กรดแก่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย นอกจากนี้ยังทำการศึกษาสมบัติพื้นฐาน การฟื้นฟูสภาพเรซิน (regeneration) และอายุการเก็บรักษา เพื่อประเมินประสิทธิภาพในการใช้งานของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนที่สังเคราะห์ขึ้น

วิธีดำเนินการวิจัย

1. การเตรียมผักตบชวา นำผักตบชวาที่ทำความสะอาดแล้วมาหั่นเป็นชิ้นเล็ก ๆ ตากให้แห้ง จากนั้นบดให้ละเอียดแล้วอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จนน้ำหนักคงที่ คัดขนาดผักตบชวาให้อยู่ในช่วง 0.85-2.00 มิลลิเมตร (10-20 เมช) ด้วยตะแกรงร่อน เก็บในโถสุญญากาศ

2. การสังเคราะห์เรซิน โดยทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เรซินที่ให้ปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิกอิสระ (free carboxylic content) สูงสุดใน 2 ปัจจัย ดังนี้

2.1 การศึกษาความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เหมาะสมในการบำบัดผักตบชวา นำผักตบชวามาถนอม (200 รอบต่อนาที) ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH, AR grade, Lab scan) ที่ความเข้มข้น 0.10 ถึง 1.00 โมลต่อลิตร (1 กรัม ต่อ 20 มิลลิลิตร) เป็นเวลา 1 ชั่วโมง กรองสารละลายทิ้ง แล้วล้างผักตบชวากับน้ำกลั่นหลายๆ ครั้งจนโซเดียมไฮดรอกไซด์ถูกล้างออกไปหมด อบให้แห้งที่ 60 องศาเซลเซียส คัดขนาดให้อยู่ในช่วง 0.250 ถึง 0.125 มิลลิเมตร (60 ถึง 120 เมช) นำผักตบชวาที่ได้ไปสังเคราะห์เรซินโดยชั่ง 1.5 กรัม ในบีกเกอร์ เติมสารละลายกรดซิตริก ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, AR/ACS grade, LOBA Chemie) ความเข้มข้น 0.60 โมลต่อลิตร ปริมาตร 15 มิลลิลิตร นำเข้าตู้อบเพื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นเพิ่มเป็น 140 องศาเซลเซียส นาน 3 ชั่วโมง รอให้อุณหภูมิลดลงแล้วเติมน้ำกลั่น 20 มิลลิลิตร เขย่า 2 ชั่วโมง เพื่อล้างกรดซิตริกที่เหลืออยู่ แล้วล้างด้วยน้ำกลั่นหลายๆ ครั้ง อบให้แห้งจนน้ำหนักคงที่ นำเรซินที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์ปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิกอิสระ (Hamdi et al., 2016; Pannipa et al., 2017)

2.2 การศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยแบ่งการศึกษาออกเป็น 2 ช่วงอุณหภูมิซึ่งเกิดต่อเนื่องกัน คือ เริ่มต้นปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ศึกษาที่เวลา 0.5 ถึง 4 ชั่วโมง และเมื่อเพิ่มเป็น 140 องศาเซลเซียส ทำการศึกษาที่เวลา 0.5 ถึง 3 ชั่วโมง ตามวิธีการในข้อ 2.1 จากนั้นวิเคราะห์ปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิกอิสระของเรซิน

3. การหาปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิกอิสระ (free carboxylic content) ของเรซินวิเคราะห์ได้จากวิธีการไทเทรตแบบย้อนกลับ (back titration) โดยชั่งเรซิน 0.20 กรัม ในขวดรูปชมพู่ เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.020 โมลต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ปิดฝาขวด นำไปเขย่า (200 รอบต่อนาที) ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นไทเทรตสารผสมด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl, AR grade, Merck) ความเข้มข้น 0.020 โมลต่อลิตร โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ (ทดลอง 3 ซ้ำ) ปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิกอิสระ ($-COOH$) ในหน่วยมิลลิโมลสมมูลต่อกรัมเรซิน (meq/g_{resin}) คำนวณได้จากสมการ (Xiaolin et al., 2013)

$$\text{ปริมาณหมู่ } -COOH = \frac{(C_{NaOH} V_{NaOH}) - (C_{HCl} V_{HCl})}{\text{น้ำหนักของเรซินที่ใช้ (กรัม)}}$$

โดย C และ V คือ ความเข้มข้น (โมลต่อลิตร) และปริมาตรของสารละลาย (มิลลิลิตร)

4. การศึกษาคุณลักษณะและคุณสมบัติบางประการของเรซินจากผักตบชวา

ลักษณะสัณฐานวิทยา (morphological characteristic) และหมู่ฟังก์ชันของเรซิน (functional group) วิเคราะห์ด้วยเทคนิค Scanning electron microscope (SEM) รุ่น JSM-5910LV ของบริษัท JOEL และ Fourier transform infrared spectrophotometry (FT-IR) รุ่น Tensor 27 ของบริษัท Bruker ตามลำดับ สำหรับค่าการบวมตัว (swelling) ทดสอบโดยนำเรซิน 1.0 กรัม บรรจุลงในกระบอกตวงขนาด 10 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่น 10 มิลลิลิตร ตั้งทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง วัดปริมาตรที่เพิ่มขึ้นของเรซิน แล้วหาค่าการบวมตัวจากสมการ (Hamdi et al., 2016)

$$\text{Swelling} = (\text{ปริมาตรสุดท้ายของเรซิน}) / (\text{ปริมาตรเริ่มต้นของเรซิน})$$

5. การศึกษาการนำเรซินที่ฟื้นฟูสภาพแล้ว (regeneration) กลับมาใช้ใหม่ โดยทดสอบผ่านการดูดซับโครเมียมไอออน (Cr^{3+}) ในสารละลายน้ำ ซึ่งเตรียมจากโครเมียม (III) ไนเตรต ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, AR grade, Himedia) ที่ความเข้มข้นของโครเมียมเท่ากับ 750 มิลลิกรัมต่อลิตร (พีเอช 4.5 ± 0.1) การทดสอบมีด้วยกัน 2 กระบวนการ (Rakesh & Parul, 2009, Xiaolin et al., 2013) ดังนี้

5.1 กระบวนการแบบแบทช์ (batch method) ซึ่งเรซิน 0.50 กรัม ในขวดรูปชมพู่ เติมสารละลายโครเมียม ความเข้มข้น 750 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50.0 มิลลิลิตร นำไปเขย่าความเร็ว 200 รอบต่อนาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แยกสารละลายด้วยกรวยกรองบูชเนอร์ (กระดาศกรองเบอร์ 42) และวัดปริมาณโครเมียมที่เหลืออยู่ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Flam atomic absorption spectrophotometer, FAAS) รุ่น PinAAcle900T ของบริษัท Perkin Elmer (Sadegh et al., 2013) จากนั้นนำเรซินที่แยกไว้มาล้างด้วยสารละลายกรดไนตริก ความเข้มข้น 0.25 โมลต่อลิตร (HNO_3 AR grade, Merck) ปริมาตร 20 มิลลิลิตร นำไปเขย่าเป็นเวลา 1 ชั่วโมง กรองแยกเรซินด้วยกระดาศกรองเบอร์ 1 แล้วล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจนน้ำล้างมีพีเอชเป็นกลาง ปล่อยให้แห้ง จากนั้นนำเรซินที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพครั้งที่ 1 มาทดสอบการดูดซับอีกครั้ง แล้วทำการฟื้นฟูสภาพครั้งที่ 2 และ 3 โดยทำการทดลองเช่นเดิม

5.2 กระบวนการแบบคอลัมน์ (column method) บรรจุเรซิน 1.0 กรัม ลงในคอลัมน์แก้ว (เส้นผ่านศูนย์กลาง 1.25 เซนติเมตร ยาว 10-12.5 เซนติเมตร) ผ่านสารละลายโครเมียม ความเข้มข้น 750 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50.0 มิลลิลิตร ลงในคอลัมน์ด้วยอัตราการไหล 2 มิลลิลิตรต่อนาที เก็บสารละลายที่ไหลออกมาจนกระทั่งสารละลายไหลหมด แล้วนำไปตรวจวัดปริมาณโครเมียมด้วยเครื่อง FAAS (Sadegh et al., 2013) ทำการฟื้นฟูสภาพเรซินในคอลัมน์โดยผ่านสารละลายกรดไนตริก (0.25 โมลต่อลิตร 40 มิลลิลิตร) จากนั้นทดสอบการจับไอออนโครเมียมเช่นเดิม และฟื้นฟูสภาพครั้งที่ 2 และ 3

ค่าความจุของเรซิน (adsorption capacity, q) ในหน่วยมิลลิกรัมต่อกรัมเรซิน ($\text{mg/g}_{\text{resin}}$) และประสิทธิภาพในการดูดซับ (adsorption efficiency) ในหน่วยร้อยละ (%) คำนวณได้จากสมการ (Siyi et al., 2020)

$$\text{Adsorption capacity (q)} = (C_0 - C) \times (V/m)$$

โดย C_0 และ C คือ ความเข้มข้นของสารละลายโครเมียมไอออน (มิลลิกรัมต่อลิตร) เริ่มต้น และหลังการดูดซับ ส่วน V และ m คือ ปริมาตรของสารละลาย (ลิตร) และน้ำหนักของเรซิน (กรัม) ที่ใช้ในการทดลอง

$$\text{Adsorption efficiency} = (q_0 \times 100) / q_r$$

โดย q_0 และ q_r คือ ค่าความจุของเรซิน (มิลลิกรัมต่อกรัมเรซิน) ในการดูดซับ ครั้งแรก และการดูดซับหลังผ่านการฟื้นฟูสภาพ

6. การศึกษาอายุการใช้งานของเรซินที่เตรียมจากผักตบชวา

นำเรซินจากผักตบชวาที่มีอายุการเก็บรักษา 1 ถึง 18 เดือน (ในโถดูดความชื้น) มาทดสอบการดูดซับไอออนโครเมียมด้วยกระบวนการแบบแบทช์ตามวิธีการทดลองในข้อ 5.1

ผลการวิจัย

1. การสังเคราะห์เรซิน

การศึกษาความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการบำบัดผักตบชวา พบว่าปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิกอิสระของเรซินค่อย ๆ เพิ่มขึ้นเมื่อใช้สารละลายที่มีความเข้มข้น 0.10 ถึง 0.40 โมลต่อลิตร โดยมีค่าอยู่ในช่วง 4.14 ถึง 4.48 มิลลิสมมูลย์ต่อกรัมเรซิน หลังจากนั้นปริมาณลดลง โดยมีค่าอยู่ในช่วง 3.54 ถึง 3.98 มิลลิสมมูลย์ต่อกรัมเรซิน เมื่อใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.50 ถึง 1.0 โมลต่อลิตร โดยที่ความเข้มข้น 0.40 โมลต่อลิตร ให้ปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิกอิสระสูงสุดเท่ากับ 4.48 ± 0.01 มิลลิสมมูลย์ต่อกรัมเรซิน

การศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันช่วงแรกที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส พบว่า ปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิกอิสระของเรซินที่สังเคราะห์ได้มีแนวโน้มคงที่เมื่อใช้เวลาตั้งแต่ 1 ถึง 4 ชั่วโมง โดยมีค่าอยู่ระหว่าง 4.16 ถึง 4.22 มิลลิสมมูลย์ต่อกรัมเรซิน ดังแสดงในภาพที่ 1a (Figure 1a) สำหรับการเกิดปฏิกิริยาช่วงที่ 2 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 140 องศาเซลเซียส ผลปรากฏว่า ปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิกอิสระเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาจาก 0.5 ชั่วโมง ถึง 1.5 ชั่วโมง โดยให้ค่าเฉลี่ยสูงสุดเท่ากับ 4.49 ± 0.11 มิลลิสมมูลย์ต่อกรัมเรซิน และค่าลดลงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มเวลาจนถึง 3 ชั่วโมง ดังภาพที่ 1b (Figure 1b)

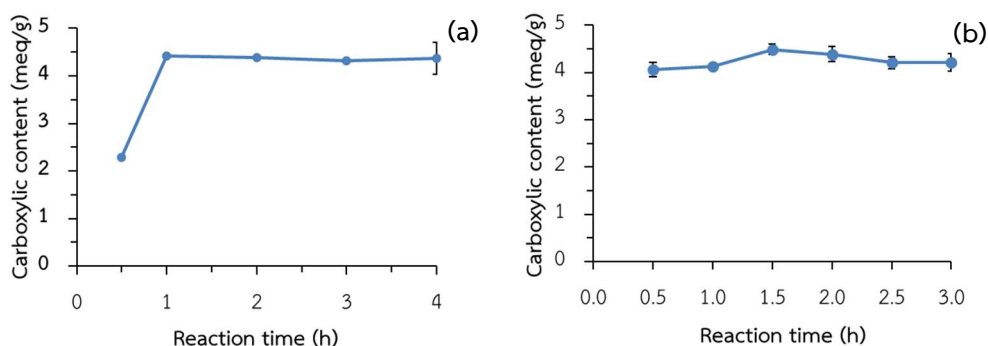


Figure 1 Carboxylic content of different reaction times at (a) 60 °C and (b) 140 °C (n=3)

2. การศึกษาคุณลักษณะและคุณสมบัติบางประการของเรซินจากผักตบชวา

ภาพถ่ายจาก SEM ในภาพที่ 2 (Figure 2) แสดงให้เห็นว่าผักตบชวาที่ผ่านการบำบัด (c) มีพื้นผิวโปร่งกว่าผักตบชวาที่ไม่ผ่านการบำบัด (b) ส่วนเรซินที่สังเคราะห์จากผักตบชวา (d) มีพื้นผิวที่โปร่งและเห็นรูพรุนชัดเจนมากกว่าเดิม สำหรับผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR พบว่าทั้ง 4 ตัวอย่างให้สเปกตรัมที่มีลักษณะคล้ายกัน ดังภาพที่ 2a (Figure 2a) โดยสเปกตรัมของเรซินที่สังเคราะห์ได้ (เส้นสีแดง) ให้พิกในช่วง $1320-1425\text{ cm}^{-1}$ ($\text{CH}_2\text{-OH}$ stretching) และ 1050 cm^{-1} (C-O stretching) ของหมู่ -OH ที่มีความชัดเจนน้อยลงเนื่องจากไปทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน และที่ 1735 cm^{-1} ซึ่งเป็นพิกที่บอกรูคาร์บอกซิลิก (-COOH) มีความเด่นชัดกว่าสเปกตรัมของผักตบชวาที่ผ่านและไม่ผ่านการบำบัด และยืนยันอีกครั้งด้วยพิกที่ตำแหน่งประมาณ 3400 cm^{-1} ซึ่งเป็น O-H ของหมู่คาร์บอกซิลิก เรซินที่สังเคราะห์ได้จากสภาวะที่เหมาะสม (0.4 mol/L NaOH, 60 และ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 และ 1.5 ชั่วโมง ตามลำดับ) และมีการบวมตัว เท่ากับ 1.21 ± 0.03

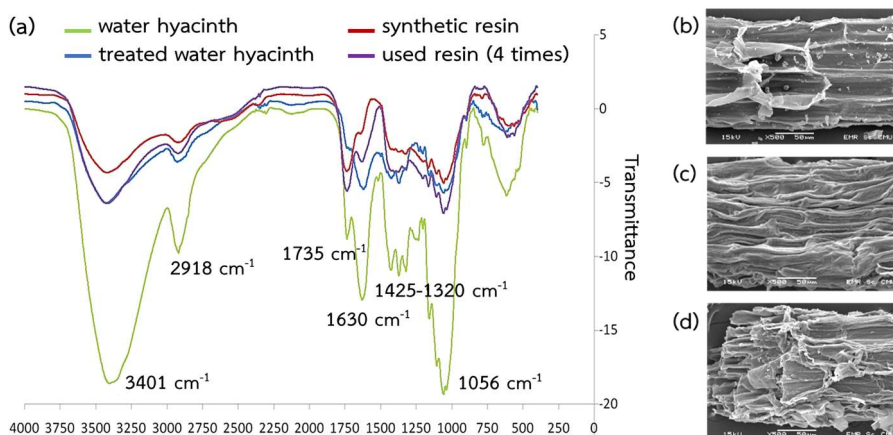


Figure 2 FT-IR spectra of (a) water hyacinth and synthetic resin, SEM images of (b) water hyacinth, (c) treated water hyacinth and (d) synthetic resin

3. การศึกษาการนำเรซินจากผักตบชวาที่ฟื้นฟูสภาพแล้ว (regeneration) กลับมาใช้ใหม่

จากการทดลองนำเรซินที่สังเคราะห์ได้มาดูดซับไอออนโครเมียมในสารละลายน้ำและทำการฟื้นฟูสภาพด้วยสารละลายกรดไนตริก (0.25 โมลต่อลิตร) เพื่อทดสอบการนำเรซินกลับมาใช้ใหม่พบว่าประสิทธิภาพในการดูดซับโครเมียมมีแนวโน้มลดลงตามจำนวนครั้งของการฟื้นฟูสภาพเรซินทั้งกระบวนการแบบแบทช์และแบบคอลัมน์ ดังกราฟในภาพที่ 3 (Figure 3) และเมื่อนำเรซินที่ผ่านการใช้งานแล้วไปตรวจสอบด้วยเทคนิค SEM พบว่าเรซินมีพื้นผิวโปร่งขึ้นและเห็นช่องว่างภายในเส้นใยหรือรูพรุนชัดเจนมากกว่าเรซินที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน ดังภาพที่ 3b และ 3c (Figure 3b and 3c)

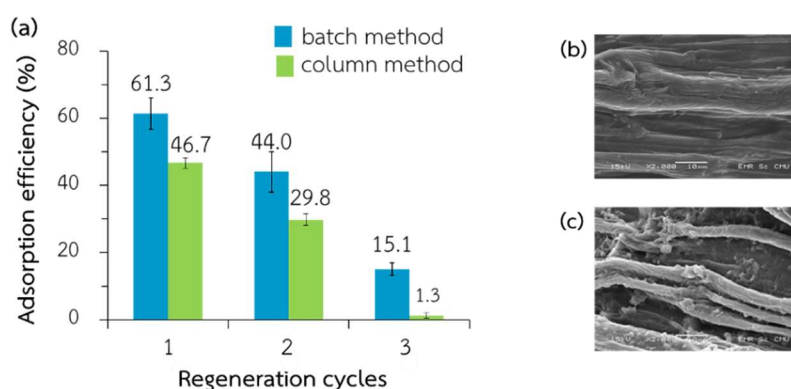


Figure 3 (a) Adsorption efficiency of synthetic resin (n=3) and SEM images of (b) synthetic resin and (c) used synthetic resin for 4 times

4. การศึกษาอายุการใช้งานของเรซินที่เตรียมจากผักตบชวา

เมื่อนำเรซินที่สังเคราะห์ได้มาทดสอบการดูดซับโครเมียม (Cr^{3+}) ในสารละลายน้ำ (แบบแบทช์) ตามระยะเวลาการเก็บรักษาต่าง ๆ พบว่าในระยะเวลาการเก็บรักษา 0 ถึง 18 เดือนความสามารถในการดูดซับของเรซิน มีค่าเฉลี่ยอยู่ในช่วง 21.96 ถึง 23.38 มิลลิกรัมต่อกรัมเรซิน ดังตารางที่ 1 (Table 1) โดยค่าที่ได้ไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($p > 0.05$)

Table 1 Adsorption capacities of resin at different storage times for Cr^{3+} adsorption (n=3)

Storage time (months)	Adsorption capacity (mg/g _{resin})
0	23.38 ± 1.89
1	23.02 ± 1.06
2	23.01 ± 2.13
4	22.45 ± 0.64
8	22.86 ± 1.11
12	22.44 ± 2.33
18	21.96 ± 1.70

อภิปรายผล

งานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์เรซินแลกเปลี่ยนไอออนโดยการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของเซลลูโลส (Cel-OH) ในผักตบชวาและหมู่คาร์บอกซิล (-COOH) ของกรดซิตริก อย่างไรก็ตามในผักตบชวายังมีสารองค์ประกอบชนิดอื่น เช่น เฮมิเซลลูโลส ลิกนิน และสารอินทรีย์ต่าง ๆ ซึ่งสามารถบดบังการเกิดปฏิกิริยาได้ ดังนั้นการบำบัดผักตบชวาก่อนการทำเอสเทอร์ริฟิเคชันจึงสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากองค์ประกอบเหล่านี้ละลายในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ได้ดีกว่าเซลลูโลส การเพิ่มความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ในการบำบัดจาก 0.1 ถึง 0.4 โมลต่อลิตร จึงทำให้ได้เรซินที่มีปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิกอิสระสูงขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับหลายงานวิจัยที่มักใช้สารละลายชนิดนี้ในการบำบัดวัสดุธรรมชาติก่อนนำไปเป็นสารดูดซับหรือเป็นวัสดุพื้นฐานในการสังเคราะห์เรซิน เช่น Ezzat et al. (2011), Hamdi et al. (2016), Yongbo et al. (2021) ที่ใช้บำบัดขานอ้อย ลูกสนและข้าวเปลือก ตามลำดับ แต่เมื่อความเข้มข้นสูงกว่า 0.40 โมลต่อลิตร กลับพบว่าปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิกอิสระลดลง ซึ่งอาจมีสาเหตุจากเซลลูโลสสายสั้นในผักตบชวาเกิดการละลายบางส่วน (ละลายได้ในเบสเจือจาง) ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันลดลงตามไปด้วย

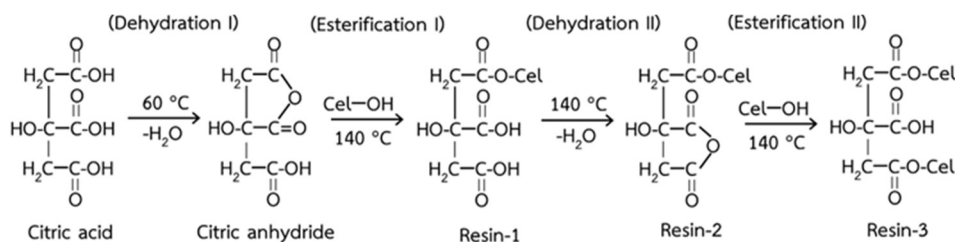


Figure 4 Reaction of citric acid and hydroxyl groups (Cel-OH) in water hyacinth (modified from Bo et al., 2011)

การเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันช่วงแรกที่อุณหภูมิ 60°C องศาเซลเซียส ความร้อนจะทำให้กรดซิตริกสูญเสียน้ำแล้วกลายเป็นซิตริกแอนไฮไดรด์ซึ่งว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามากกว่าเมื่ออยู่ในรูปกรดคาร์บอกซิลิก ดังนั้นจึงไม่ต้องใช้กรดแก่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังปฏิกิริยาในภาพที่ 4 (Figure 4) ซึ่งจากผลการทดลองพบว่า การให้ความร้อนนาน 1 ชั่วโมงเพียงพอต่อการเปลี่ยนแปลงดังกล่าว สำหรับช่วงที่ 2 ที่อุณหภูมิ 140°C องศาเซลเซียส ซิตริกแอนไฮไดรด์จะทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลของเซลลูโลส (Cel-OH) ซึ่งแน่นอนว่าประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยาจะแปรผันตรงกับเวลาที่ใช้ แต่เมื่อใช้เวลามากกว่า 1.5 ชั่วโมง กลับพบว่าปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิกอิสระค่อย ๆ ลดลง ทั้งนี้ James et al. (2006) ได้อธิบายไว้ว่าหากปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นระยะเวลานานอาจเกิดการเชื่อมขวางขึ้นในโครงสร้าง ทำให้เรซินที่ได้มีหมู่คาร์บอกซิลิกอิสระน้อยลง (Resin 2 และ 3) ดังภาพที่ 4

(Figure 4) นอกจากนี้ยังพบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะทางกายภาพของเรซิน เช่น เกิดสีเหลืองคล้ำ และมีกลิ่นใหม่ ซึ่งอาจส่งผลต่อการนำเรซินไปใช้งานในด้านต่าง ๆ

เรซินที่สังเคราะห์ได้จากสถานะที่เหมาะสมมีลักษณะพื้นผิวโปร่งและเห็นรูพรุนชัดเจน เนื่องจากการบำบัดด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ และการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงยังทำให้สารอินทรีย์อื่น ๆ ที่เป็นองค์ประกอบเกิดการสลายตัวมากขึ้น ส่วน FTIR สเปกตรัม สามารถยืนยันการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน เนื่องจากพบพีคของหมู่คาร์บอกซิลิกเด่นชัดกว่าเดิม และพีคของหมู่ไฮดรอกซิลของเซลลูโลส มีความชัดเจนน้อยลงสอดคล้องกับหลาย ๆ งานวิจัยที่ผ่านมา (Ezzat et al., 2011; Hamdi et al., 2016; Vihangraj et al., 2018) เรซินมีค่าการบวมตัวปานกลางและใกล้เคียงกับเรซินที่เตรียมจากเยื่อปืทุการ์และลูกสน (0.78-1.35) ในงานวิจัยของ Hamdi et al. (2016) ซึ่งการบวมตัวนี้มีผลต่อการแทรกผ่านของสารละลายเข้าไปในเรซิน หากเรซินบวมตัวได้น้อย การแทรกผ่านของสารละลายจะเกิดได้ยาก ในทางกลับกันหากมีการบวมตัวมากเกินไป จะทำให้สารละลายผ่านรูพรุนของเรซินได้เร็ว ส่งผลให้เวลาในการสัมผัสกับไอออนในสารละลายน้อยลง ดังนั้นเรซินควรมีการบวมตัวในช่วงที่เหมาะสม ปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิกอิสระหรือค่าความจุทั้งหมดของเรซิน (total capacity) เป็นพารามิเตอร์ที่บ่งชี้ความสามารถสูงสุดในการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange capacity) จากผลการทดลองพบว่าเรซินที่สังเคราะห์ได้มีความจุเท่ากับ 4.49 ± 0.11 มิลลิสมมูลย์ต่อกรัมเรซิน ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยที่ผ่านมาของ Pannipa et al. (2017) คือ 4.42 ± 0.12 มิลลิสมมูลย์ต่อกรัมเรซิน แต่ในงานวิจัยนี้ใช้เวลารวมในการสังเคราะห์ลดลงถึง 4.5 ชั่วโมง โดยลดลงร้อยละ 64.3 เมื่อใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์เท่ากัน ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากขั้นตอนการบำบัดผักตบชวาด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความสมบูรณ์มากขึ้น การเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันจึงถูกบดบังจากสารองค์ประกอบชนิดอื่น ๆ น้อยลง ทำให้ใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาน้อยลงตามไปด้วย อย่างไรก็ตามโดยปกติแล้วความสามารถในการใช้งานจริงจะต่ำกว่าความจุทั้งหมด เนื่องจากมีปัจจัยภายนอกเข้ามาเกี่ยวข้อง เช่น ความเข้มข้นและชนิดของไอออนในตัวอย่างพีเอชของสารละลาย เวลาในการดูดซับ และอัตราการไหล เป็นต้น ดังนั้นการนำไปประยุกต์ใช้ในงานด้านต่าง ๆ จึงควรศึกษาค่าความจุการดูดซับ (adsorption capacity) ของไอออนโลหะหรือกลุ่มไอออนบวกที่เป็นเป้าหมาย

การฟื้นฟูสภาพเรซินด้วยสารละลายกรดไนตริกและการอบแห้งในกระบวนการแบบแบทช์ทำให้ลักษณะพื้นผิวของเรซินมีการเปลี่ยนแปลง ซึ่งอาจเป็นสาเหตุให้ประสิทธิภาพในการดูดซับโครเมียม (Cr^{3+}) ลดลงตามจำนวนครั้งที่นำกลับมาใช้งานใหม่ ถึงแม้ว่าความร้อนที่ใช้ในการอบไม่สูงพอที่จะทำให้เกิดการสลายตัวของพันธะเอสเทอร์ เนื่องจากพบว่าปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิกอิสระของเรซินยังมีค่าคงเดิมหลังฟื้นฟูสภาพและใช้งาน 4 ครั้ง นอกจากนี้ยังพบว่าเรซินมีการจมตัวในสารละลายลดลง จึงทำให้การสัมผัสระหว่างกันน้อยลงตามไปด้วย สำหรับกระบวนการแบบคอลัมน์นั้น เป็นการใช้งานเรซินแบบต่อเนื่อง โดยไม่มีการอบหลังการฟื้นฟูสภาพด้วยสารละลายกรดไนตริก อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนยังคงลดลงในการใช้งานครั้งถัดไป และมีร้อยละการลดลงที่สูงกว่าการใช้งานแบบแบทช์ ทั้งนี้อาจ

เป็นไปได้ว่าน้ำที่ค้างอยู่ในช่องว่างของเรซินเกิดการสร้างพันธะไฮโดรเจนกับหมู่คาร์บอกซิลิกอิสระ ทำให้โปรตอน (H^+) ของหมู่คาร์บอกซิลหลุดออกมาแลกเปลี่ยนไอออนได้ยากขึ้น และการฟื้นฟูสภาพด้วยการบดบดครั้งส่งผลให้เกิดความเสียหายแก่โครงสร้างของเซลล์โลสเช่นเดียวกัน นอกจากนี้ยังพบว่าเรซินที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพแล้วมีช่องว่างหรือรูพรุนภายในมากขึ้น ซึ่งรูพรุนนี้จะทำให้สารละลายไหลผ่านเรซินได้เร็วเกินไป ไอออนในสารละลายมีเวลาในการสัมผัสกับเรซินน้อย ประสิทธิภาพในการดูดซับจึงลดลงจากการทบทวนวรรณกรรมพบว่าเรซินที่มีประสิทธิภาพการฟื้นฟูสภาพสูงกว่าร้อยละ 80 นั้น ส่วนใหญ่เป็นอนุพันธ์ของเซลล์โลสที่โครงสร้างมีการเชื่อมขวางค่อนข้างแน่นซึ่งมาจากการเกิดปฏิกิริยากับสารที่มีวงเบนซีนหรือสารพอลิเมอร์อื่น เช่น อิมิดาโซล พอลิอะคริลาไมด์ และพอลิอะคริลาไมด์ไนไตรล์ หรือใช้วัสดุพื้นฐานเป็นซิลิกาเจล เป็นต้น (Min et al., 2014; Hamdi et al., 2016; Siyi et al., 2020) การพิจารณาไอโซเทอมการดูดซับโครเมียม (adsorption isotherm) โดยใช้เรซินผกตบขาวพบว่าจะสอดคล้องกับสมการแลงเมียร์ (Langmuir isotherm) โดยเมื่อพิจารณาจากโครงสร้างของเรซินที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นคาร์บอกซิลและมีกลไกการดูดซับแบบแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งเป็นคุณสมบัติเช่นเดียวกับงานวิจัยของ Osvaldo et al. (2009), Ezzat et al. (2011), Xiaolin et al. (2013) และ Siyi et al. (2020) ที่พบว่ามีความสอดคล้องกับสมการแลงเมียร์มากกว่าไอโซเทอมการดูดซับประเภทอื่น ๆ ดังนั้นในงานวิจัยนี้มีความเป็นไปได้ที่จะให้แนวโน้มเช่นเดียวกัน

เรซินที่เก็บรักษาไว้ได้นานโดยที่ประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนยังคงเดิมย่อมมีประโยชน์ต่อการนำไปใช้งาน ซึ่งในงานวิจัยนี้พบว่าเรซินยังมีประสิทธิภาพคงเดิมในระยะเวลาการเก็บรักษานาน 18 เดือน จากผลการทดสอบการดูดซับไอออนโครเมียมในสารละลายน้ำ (แบบแบทช์) และพบว่าปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิกอิสระของเรซินไม่มีการเปลี่ยนแปลง สำหรับระยะเวลาที่นานเกินกว่านี้อาจต้องทดสอบอีกครั้งเพื่อความสมบูรณ์ในการใช้งาน

สรุปผลการวิจัย

การสังเคราะห์เรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากผกตบขาวโดยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับกรดซิตริกในสถานะที่เหมาะสม คือ ปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.40 โมลต่อลิตร (1 ชั่วโมง) การทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส นาน 1 ชั่วโมง แล้วเพิ่มอุณหภูมิเป็น 140 องศาเซลเซียส นาน 1.5 ชั่วโมง ทำให้ได้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนชนิดไอออนบวกที่มีหมู่คาร์บอกซิล ($-COOH$) เป็นหมู่แลกเปลี่ยนไอออน โดยเรซินมีหมู่คาร์บอกซิลิกอิสระหรือค่าความจุทั้งหมดของเรซิน เท่ากับ 4.49 ± 0.11 มิลลิสมมูลต่อกรัมเรซิน การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและหมู่ฟังก์ชันของเรซินที่สังเคราะห์ได้บ่งบอกคุณลักษณะที่พร้อมทำหน้าที่เป็นสารแลกเปลี่ยนไอออน โดยเรซินมีความโปร่งพรุน มีการบวมตัวปานกลาง ทำให้สารละลายไหลเข้าออกและมีพิคแสดงการเกิดพันธะเอสเทอร์และหมู่คาร์บอกซิลปรากฏชัดเจนบนสเปกตรัม

การทดสอบการฟื้นฟูสภาพเรซินโดยการดูดซับไอออนโครเมียม (Cr^{3+}) ในสารละลายน้ำด้วยกระบวนการแบบแบทช์และแบบคอลัมน์ พบว่า ประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนมีแนวโน้มลดลงตามจำนวนครั้งของการฟื้นฟูสภาพเรซิน โดยการใช้งานแบบแบทช์มีการลดลงน้อยกว่าแบบคอลัมน์ ค่าการดูดซับต่ำกว่าร้อยละ 50 ในการใช้งานครั้งที่ 3 เรซินที่สังเคราะห์ได้นี้มีประสิทธิภาพคงเดิมในระยะเวลาการเก็บรักษานาน 18 เดือน โดยสามารถดูดซับไอออนโครเมียมได้ในช่วง 21.96 ถึง 23.38 มิลลิกรัมต่อกรัมเรซิน ถึงแม้ว่าประสิทธิภาพของเรซินในงานวิจัยนี้อาจต่ำกว่าเรซินทางการค้าหรือในงานวิจัยแต่จุดเด่นของเรซินชนิดนี้คือมีต้นทุนต่ำ โดยมีต้นทุนค่าสารเคมี 87 บาทต่อเรซิน 100 กรัม โดยประมาณซึ่งอาจลดลงได้อีกในการผลิตปริมาณมาก นอกจากนี้ขั้นตอนการสังเคราะห์ยังไม่ยุ่งยาก ใช้สารเคมีน้อยชนิดและมีความเป็นพิษต่ำ สามารถย่อยสลายได้ในธรรมชาติ ดังนั้นจึงเป็นมิตรกับทั้งผู้ผลิต ผู้ใช้ และสิ่งแวดล้อม ทั้งนี้ผู้ใช้สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของเรซินได้โดยการปรับสภาวะในการดูดซับให้เหมาะสมกับงานนั้น ๆ

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ สาขาวิชาเคมี และศูนย์วิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครสวรรค์ ที่สนับสนุนอุปกรณ์และเครื่องมือในการวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- Ahmed IW, Maaly AK, Hanaa MA, Islam MA. Application of amino-functionalized cellulose-poly(glycidyl methacrylate) graft copolymer (AM-Cell-g-PGMA) adsorbent for dyes removal from wastewater. *Cleaner Engineering and Technology* 2022;6:1-9.
- Bo Z, Tongxiang F, Di Z. Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw. *Journal of Hazardous Materials* 2008;153:300-308.
- Ezzat MS, Salwa AA, Aliaa AF. Removal of calcium ions from aqueous solutions by sugar cane bagasse modified with carboxylic acids using microwave-assisted solvent-free synthesis. *Desalination* 2011;278(1-3):18-25.
- Hamdi SA, Aykut T, Meltem Ç, Nurdan B. Hardness removal from waters by using citric acid modified pine cone. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2016;58:219-225.
- Hayani A, Mountadar s, Tahiri S, Mountadar M. Softening of hard water by ion exchange with strongly acidic cationic resin. Application to the brackish groundwater of the coastal area of El Jadida province (Morocco). *Journal of Materials and Environmental Sciences* 2016;7(10):3875-3884.
- James DM, Roger MR, Soo-Hong M. Effect of citric acid modification of aspen wood on sorption of copper ion. *Journal of Natural Fibers* 2006;3(1):43-58.
- Min L, Ming-yu L, Qing-xuan Z. Preparation and characterization of multi-carboxyl-functionalized silica gel for removal of Cu (II), Cd (II), Ni (II) and Zn (II) from aqueous solution. *Applied Surface Science* 2014;314:1063-1069.

- Norasikin S, Muhammad UR, Jimmy W, Hanapi M. Recovery of Au (III) from an aqueous solution by aminopropyltriethoxysilane-functionalized lignocellulosic based adsorbents. *Reactive and Functional Polymers* 2018;123:106-114.
- Osvaldo KJ, Leandro VAG, Rossimiriam PF, Laurent FG. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with EDTA dianhydride (EDTAD). *Carbohydrate Polymers* 2009;77(3): 643-650.
- Pannipa P, Watcharee B, Phipat L. Synthesis of cation exchange resin from water hyacinth chemically modified with citric acid. *Science and Technology Nakhon Sawan Rajabhat University Journal* 2017;9(10):11-30.
- Rakesh KS, Parul P. Preconcentration and determination of trace metal ions from aqueous samples by newly developed gallic acid modified Amberlite XAD-16 chelating resin. *Journal of Hazardous Materials* 2009;163:295-301.
- Ratchapol P. The optimal condition for hydrolyses preparation from water hyacinth using autoclave for ethanol production. *Varidian E-Journal SU* 2011;4(1):891-901.
- Sadegh K, Nadia N, Mohammad R, Homayon AP. A new functionalized resin and its application in flame atomic absorption spectrophotometric determination of trace amounts of heavy metal ions after solid phase extraction in water samples. *Microchemical Journal* 2013;106:147-153.
- Siyi W, Shunyan N, Wei Z, Shichang Z, Jie Z, Xinpeng W, Yuezhou W. Synthesis of carboxyl group functionalized silica composite resin for strontium removal. *Materials & Design* 2020;185:1-9.
- Vihangraj VK, Animes KG, Pranab KG. Synthesis and characterization of carboxylic cation exchange bio-resin for heavy metal remediation. *Journal of Hazardous Materials* 2018;341:207-217.
- Xiaolin Y, Shengrui T, Maofa G, Lingyan W, Junchao Z, Changyan C, Weiguo S. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by carboxylated cellulose nanocrystals. *Journal of Environmental Sciences* 2013;25(5):933-943.
- Yongbo D, Lei X, Zhimin Q, Huiyu D, Honglan S. Preparation of green biosorbent using rice hull to preconcentrate, remove and recover heavy metal and other metal elements from water. *Chemosphere Volume* 2021;262:127940.