



การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินด้วยวิธีที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมเพื่อใช้เป็น ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการย่อยสลายสีย้อมคริสตัลไวโอเล็ต

Green Synthesis of Silver Nanoparticles for Use as Photocatalysts in the Degradation of Crystal Violet Dye

นรวิชญ์ ราชภรณ์พิบูลย์ และ ณัฐวิศิษฐ์ ยะสารวรรณ*

Norawit Raatpiboon and Nuttawisit Yasarawan*

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ประเทศไทย

Department of Chemistry, Faculty of Science, Burapha University, Thailand

Received : 3 June 2024, Received in revised form : 28 June 2024, Accepted : 1 July 2024

Available online : 5 July 2024

บทคัดย่อ

วัตถุประสงค์และที่มา : เมื่อไม่นานมานี้มีการค้นพบว่าอนุภาคนาโนเงิน (AgNPs) สามารถเร่งการย่อยสลายสารมลพิษอินทรีย์ในน้ำเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสง วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้คือการสังเคราะห์ AgNPs ด้วยวิธีที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมเพื่อนำไปใช้เป็นตัวเร่งการย่อยสลายสีย้อมคริสตัลไวโอเล็ต (CV) ในน้ำภายใต้สภาวะที่มีแสง

วิธีดำเนินการวิจัย : AgNPs ถูกสังเคราะห์จากปฏิกิริยารีดักชันของ Ag^+ ในสารละลาย $AgNO_3$ ที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายที่อุณหภูมิ $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยมีสารสกัดจากเปลือกส้มเขียวหวาน (TPE) ทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ชีวภาพ ที่สภาวะความเข้มข้นเริ่มต้นของ $AgNO_3$ ตั้งแต่ $10 - 30\text{ mM}$ และเวลาของปฏิกิริยาตั้งแต่ $30 - 180$ นาที การเกิดขึ้นของ AgNPs ในปฏิกิริยาถูกยืนยันด้วยเทคนิค UV-visible spectrophotometry จากนั้น AgNPs ที่ได้จะถูกนำมาทดสอบความสามารถในการกำจัด CV ออกจากสารละลายเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงขาวจากหลอดไฟ LED ที่มีกำลังไฟฟ้า 4 W และแสงอาทิตย์

ผลการวิจัย : สภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ AgNPs จาก TPE ที่อุณหภูมิ $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ คือที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของ $AgNO_3$ 20 mM และเวลาของปฏิกิริยา 180 นาที จลนศาสตร์ของปฏิกิริยารีดักชันของ Ag^+ เป็นไปตามกฎอันดับสอง AgNPs ที่สังเคราะห์ได้เป็นทรงกลมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยประมาณ 50 nm ($16 - 18\%$ SD) การดูดซับในสภาวะมืดของ CV ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 4.0 mg/L บน AgNPs (0.5 g/L) ที่อุณหภูมิห้อง ($27 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$) เข้าสู่สมดุลภายในเวลา 2 นาที ด้วยค่าร้อยละของการดูดซับที่สมดุลเท่ากับ 16.0% พฤติกรรมทางจลนศาสตร์ของการดูดซับสอดคล้องกับแบบจำลองอันดับสอง เทียบ AgNPs ที่ถูกกระตุ้นเป็นเวลา 60 นาที ด้วยแสงขาวจากหลอดไฟ LED และแสงอาทิตย์มีประสิทธิภาพในการกำจัด CV เท่ากับ 30% และ 100% ตามลำดับ

สรุปผลการวิจัย : AgNPs ที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่เหมาะสมแก่การนำไปใช้กำจัดสีย้อม CV ในน้ำ แสงอาทิตย์ช่วยยกระดับความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของ AgNPs ได้ดีกว่าแสงขาวจากหลอดไฟ LED

คำสำคัญ : อนุภาคนาโนเงิน ; การสังเคราะห์สีเขียว ; ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ; คริสตัลไวโอเล็ต ; การย่อยสลาย



Abstract

Background and Objectives : Recently, silver nanoparticles (AgNPs) have been found effective in catalyzing the degradation of organic pollutants in water under light irradiation. The present work aims to find a green method to synthesize AgNPs as photocatalysts for degrading crystal violet (CV) dye in water under light conditions.

Methodology : AgNPs were synthesized through the reduction of Ag^+ in aqueous solution of AgNO_3 at 60°C using tangerine peel extract (TPE) as a bioreducing agent, at the initial AgNO_3 concentration of 10 - 30 mM and the reaction time of 30 - 180 minutes. UV-visible spectrophotometry was applied to confirm the formation of AgNPs during the course of reaction. AgNPs were subsequently tested for their efficiency in removing CV from the solution under the irradiation of either white light from a 4 W LED lamp or sunlight.

Main Results : The optimal conditions for the synthesis of AgNPs from TPE at 60°C included the initial AgNO_3 concentration of 20 mM and the reaction time of 180 minutes. The kinetics of Ag^+ reduction followed the second-order rate law. AgNPs were spherical particles with the average diameter of about 50 nm (16 - 18% SD). At an initial CV concentration of 4.0 mg/L, the adsorption of CV onto AgNPs (0.5 g/L) in the dark at room temperature ($27 \pm 2^\circ\text{C}$) reached equilibrium in 2 minutes, with a removal efficiency of 16.0%. The pseudo-second-order model described the kinetic behavior of this process well. AgNPs irradiated with the LED white light and sunlight for 60 minutes had the CV removal efficiencies of 30% and 100%, respectively.

Conclusions : AgNPs obtained in this work exhibited promising photocatalytic activity towards the degradation of CV in water. Sunlight was more efficient in promoting the photocatalytic activity of AgNPs than the LED white light.

Keywords : silver nanoparticle ; green synthesis ; photocatalyst ; crystal violet ; degradation

*Corresponding author. E-mail : nuttawisit@go.buu.ac.th

บทนำ

อนุภาคนาโนเงิน (silver nanoparticles, AgNPs) มีบทบาทสำคัญในวงการแพทย์และเภสัชกรรมด้วยคุณสมบัติในการฆ่าเชื้อแบคทีเรีย ช่วยรักษาบาดแผล และยับยั้งเซลล์มะเร็ง (Almatroudi, 2020) วิธีการสังเคราะห์ AgNPs ที่ได้รับความนิยมอย่างแพร่หลายคือการทำให้ Ag^+ ในสารละลายเกิดปฏิกิริยารีดักชันกลายเป็น Ag^0 ด้วยตัวรีดิวซ์ (เช่น NaBH_4 และ trisodium citrate) จากนั้นภายใต้อิทธิพลของสารเพิ่มความเสถียรและควบคุมขนาดของอนุภาค (เช่น polyvinyl alcohol และ polyvinylpyrrolidone) ที่เติมลงไป Ag^0 จะก่อตัวเป็นอนุภาคนาโนคอลลอยด์ (colloidal nanoparticles) ในปัจจุบันมีการนำสารสกัดจากส่วนต่าง ๆ ของพืชมาใช้ทดแทนตัวรีดิวซ์เคมีที่เป็นอันตราย สารสกัดจากพืชอุดมไปด้วย phenolic compounds โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารในกลุ่ม flavonoids ซึ่งเป็นทั้งตัวรีดิวซ์ที่ชีวภาพและลิแกนด์ที่จับกับไอออนของโลหะได้ (Kasprzak *et al.*, 2015; Ahmed *et al.*, 2016;

Hossain *et al.*, 2024) Figure 1 แสดงการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ Ag^+ โดยอิเล็กตรอนจากหมู่ hydroxyl (OH groups) ในโมเลกุลของ flavonoid (ตัวอย่างในภาพคือ quercetin ซึ่งเป็น flavonoid ที่พบในผักและผลไม้หลายชนิด) flavonoid ที่ถูกออกซิไดซ์จะเปลี่ยนโครงสร้างกลายเป็น quinone (Gebre, 2023) มีงานวิจัยระบุว่าพื้นผิวโดยรอบของอนุภาคนาโนที่เกิดขึ้นในสารสกัดจากพืชจะถูกปกคลุมด้วยชั้นของ flavonoids และสารพฤกษเคมี (phytochemicals) อื่น ๆ อาทิ tannins, alkaloids, terpenoids และ saponins ชั้นของสารเหล่านี้ช่วยยับยั้งการจับตัวกันของอนุภาค (agglomeration) ทำให้อนุภาคนาโนมีความเสถียร (Gebre, 2023; Moond *et al.*, 2023) เมื่อไม่นานมานี้มีนักวิจัยค้นพบว่าการเติม AgNPs ลงในสารละลายสีย้อมอินทรีย์หลายชนิดภายใต้สภาวะที่มีแสงสามารถเร่งให้โมเลกุลของสีย้อมเกิดการย่อยสลายได้โดยไม่ต้องใช้สารเคมีที่เป็นอันตราย เช่น กรด เบส หรือสารฟอกสี (Shaikh *et al.*, 2020 ; Jaast & Grewal, 2021) ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (photocatalytic activity) เกิดจากการที่อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ (valence band electron, e^-_{VB}) ของอนุภาคถูกกระตุ้นด้วยโฟตอนจากแสงทำให้ e^-_{VB} หลุดออกจากแถบวาเลนซ์ข้ามช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (band gap, E_g) ขึ้นไปยังแถบการนำ (conduction band) ผลลัพธ์ดังกล่าวทำให้เกิดอิเล็กตรอนในแถบการนำ (conduction band electron, e^-_{CB}) และหลุมอิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ (electron hole, h^+_{VB}) H_2O และ O_2 ในสารละลายจะทำปฏิกิริยากับ h^+_{VB} และ e^-_{CB} บนอนุภาคกลายเป็นอนุมูลอิสระ (free radicals) ที่มีความว่องไว อาทิ $\cdot OH$, $\cdot O_2^-$ และ $HO_2\cdot$ อนุมูลอิสระเหล่านี้จะทำหน้าที่ย่อยสลายโมเลกุลของสีย้อมให้กลายเป็นโมเลกุลขนาดเล็กที่ไม่เป็นพิษ อาทิ CO_2 , H_2O , NO_3^- และ NH_4^+ (Shaikh *et al.*, 2020) AgNPs ที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้จะถูกนำมาทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลายสารมลพิษอินทรีย์ (organic pollutant) ในน้ำโดยใช้แสงเป็นตัวกระตุ้น ตัวแทนของสารมลพิษอินทรีย์ที่ใช้ในการทดสอบคือ สีย้อมคริสตัลไวโอเล็ต (crystal violet, CV) (Figure 2c) ซึ่งถูกใช้อย่างแพร่หลายทั้งในอุตสาหกรรมและห้องปฏิบัติการ อย่างไรก็ตาม มีรายงานว่า CV มีความเป็นพิษสูงและเป็นสารก่อมะเร็ง (Mirza & Ahmad, 2020)

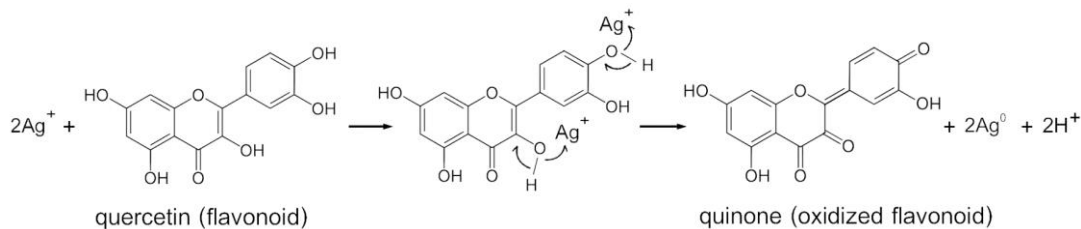


Figure 1 Plausible mechanism for the reduction of Ag^+ into Ag^0 by quercetin

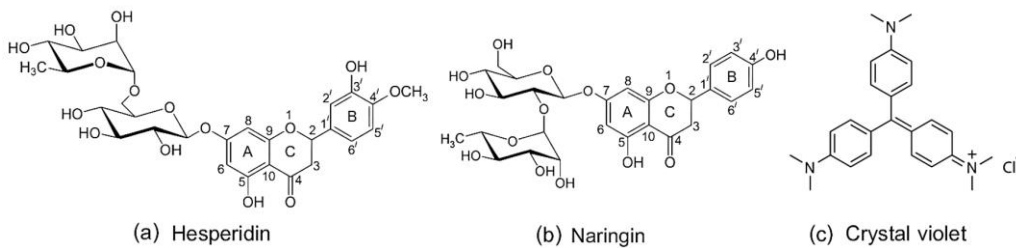


Figure 2 Chemical structures of (a) hesperidin, (b) naringin and (c) crystal violet

งานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์ AgNPs โดยใช้สารสกัดจากเปลือกส้มเขียวหวานพันธุ์สายน้ำผึ้ง (*Citrus reticulata* Blanco cv. Sainamphueng) เป็นตัวรีดิวซ์ Ag^+ ในสารละลาย $AgNO_3$ และศึกษาผลกระทบของสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ ได้แก่ ความเข้มข้นเริ่มต้นของ $AgNO_3$ และเวลาของการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง $AgNO_3$ กับสารสกัดที่มีต่ออนุภาคที่เกิดขึ้น ส้มเขียวหวานพันธุ์สายน้ำผึ้งเป็นสายพันธุ์ส้มที่หาได้ง่ายตามท้องตลาดเนื่องจากเป็นที่นิยมของผู้บริโภคในประเทศไทย การนำเปลือกส้มมาใช้เป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์เป็นแนวทางที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมทั้งในแง่ของความปลอดภัยและการนำขยะมาใช้ให้เกิดประโยชน์ที่คุ้มค่า เปลือกส้มเขียวหวานเป็นแหล่งของ flavonoids ที่สำคัญหลายชนิด โดยเฉพาะอย่างยิ่ง hesperidin (Figure 2a) และ naringin (Figure 2b) (Chinapongtitiwat *et al.*, 2013; Hu *et al.*, 2017) Sahu และคณะเคยใช้ hesperidin และ naringin เกรดการค้าที่มีความบริสุทธิ์สูงในการรีดิวซ์ Ag^+ ได้เป็นผลสำเร็จมาแล้ว (Sahu *et al.*, 2016) AgNPs ที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้จะถูกนำมาทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลายสารมลพิษอินทรีย์ (organic pollutant) ในน้ำโดยใช้แสงเป็นตัวกระตุ้น ตัวแทนของสารมลพิษอินทรีย์ที่ใช้ในการทดสอบคือสีย้อมคริสตัลไวโอเล็ต (crystal violet, CV) (Figure 2c) ซึ่งถูกใช้อย่างแพร่หลายทั้งในอุตสาหกรรมและห้องปฏิบัติการ อย่างไรก็ตามมีรายงานว่า CV มีความเป็นพิษสูงและเป็นสารก่อมะเร็ง (Mirza & Ahmad, 2020)

วิธีดำเนินการวิจัย

1. สารเคมีและวัสดุ

สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นเกรดวิเคราะห์ (analytical reagent grade) ได้แก่ silver nitrate [$AgNO_3$, MW. 169.87 g/mol, Fisher Chemical], crystal violet [$C_{25}H_{30}N_3Cl$, MW. 407.99 g/mol, Ajax Finechem] และเปลือกส้มเขียวหวานพันธุ์สายน้ำผึ้งจากร้านจำหน่ายเครื่องดื่มในจังหวัดชลบุรี

2. เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

Scanning Electron Microscope (SEM) ซึ่งติดตั้ง Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Detector สำหรับการวิเคราะห์ธาตุ [LEO 1450VP EDX-SEM], Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectrometer [Perkin Elmer System-2000] และ UV-Visible Spectrophotometer [Agilent Cary 3500]

3. การเตรียมสารสกัดจากเปลือกส้มเขียวหวาน (*Tangerine Peel Extract, TPE*)

ขั้นตอนการเตรียม TPE โดยสรุปถูกแสดงไว้ใน Figure 3 รายละเอียดของการเตรียม TPE เป็นดังนี้ นำเปลือกส้มเขียวหวานสดหนักประมาณ 200 g มาล้างทำความสะอาดด้วยน้ำประปาตามด้วยน้ำกลั่น จากนั้นนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ $60^\circ C$ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง นำเปลือกส้มที่แห้งมาบดด้วยเครื่องบดสมุนไพร (DXM-300 DXFILL Machine) แล้วนำไปร่อนผ่านตะแกรงร่อน (Stainless sieve No.20, 0.85 mm openings) เพื่อคัดเฉพาะผงเปลือกส้มที่มีความละเอียด ผสมผงเปลือกส้มที่ร่อนได้ 50 g กับน้ำปราศจากไอออน 600 mL แล้วนำไปคนบน magnetic stirrer ที่ $60^\circ C$ เป็นเวลา 45 นาที ตั้งทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นกรองของผสมด้วยกระดาษกรอง Whatman No.1 เพื่อแยกเอา TPE (ของเหลว) ออกมา เก็บ TPE ที่ไม่ได้ใช้งานไว้ในตู้เย็นที่อุณหภูมิ $4^\circ C$

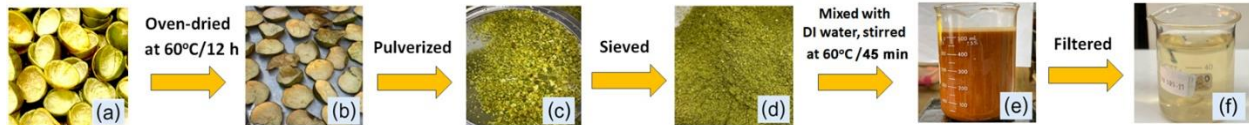


Figure 3 Diagram showing the process of preparing TPE: (a) fresh tangerine peels after washing, (b) oven-dried tangerine peels, (c) pulverized tangerine peels, (d) tangerine peel powder (e) tangerine peel powder in deionized water at 60°C, and (f) TPE after filtration

4. การสังเคราะห์ AgNPs จากปฏิกิริยาระหว่าง AgNO_3 กับ TPE

จากการตรวจสอบในเบื้องต้นด้วยเทคนิค UV-vis spectrophotometry และการสังเกตสีของสารละลาย ไม่พบสัญญาณของการเกิด AgNPs ในของผสมของ AgNO_3 กับ TPE ที่อุณหภูมิห้อง ($27 \pm 2^\circ\text{C}$) เมื่อเวลาผ่านไป 24 ชั่วโมง อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 60°C ตรวจพบสัญญาณของการเกิด AgNPs ภายใน 30 นาที ดังนั้นอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ครั้งนี้ จะถูกควบคุมไว้ที่ 60°C โดยทำการทดลองเพื่อศึกษาผลกระทบของความเข้มข้นเริ่มต้นของ AgNO_3 และระยะเวลาของปฏิกิริยา ดังนี้

4.1 การศึกษาผลกระทบของความเข้มข้นเริ่มต้นของ AgNO_3

เตรียมสารละลาย $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ ที่มีความเข้มข้นต่างกัน ได้แก่ 11 mM, 16.5 mM, 22 mM, 27.5 mM และ 33 mM บรรจุสารละลาย AgNO_3 10 mL และ TPE 1 mL ลงในขวดโวลูเมตริกขนาด 18 mL และ 4.5 mL ตามลำดับ นำขวดทั้งสองใบไปแช่ในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 60°C เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเท TPE ลงไปผสมกับสารละลาย AgNO_3 แล้วจับเวลาทันที เขย่าขวดให้ของผสมเข้ากันประมาณ 30 วินาที แล้วแช่ของผสมในอ่างควบคุมอุณหภูมิต่อไปจนกระทั่งครบ 90 นาที จากนั้นให้ยกขวดของผสมออกมาแช่ในอ่างน้ำแข็งทันที นำของผสมไปวัด UV-vis spectrum เพื่อติดตามการเกิดขึ้นของ surface plasmon resonance (SPR) band ของ AgNPs (Ag^0) ในช่วงความยาวคลื่น 390 – 450 nm (Omran *et al.*, 2017)

4.2 การศึกษาผลกระทบของเวลาของปฏิกิริยา

บรรจุ 22 mM $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ 50 mL และ TPE 5 mL ลงในขวดรูปกรวยขนาด 125 mL และขวดโวลูเมตริกขนาด 8 mL ตามลำดับ นำขวดทั้งสองใบไปแช่ในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 60°C เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเท TPE ลงไปผสมกับสารละลาย AgNO_3 แล้วจับเวลาทันที โดยเขย่าขวดให้ของผสมเข้ากันประมาณ 30 วินาที ก่อนแช่ของผสมในอ่างควบคุมอุณหภูมิไปจนกระทั่งครบระยะเวลาที่ต้องการศึกษา ได้แก่ 30, 60, 90, 120, 150 และ 180 นาที จากนั้นให้ยกขวดของผสมออกมาแช่ในอ่างน้ำแข็งทันที นำของผสมไปวัด UV-Vis spectrum เพื่อติดตามการเกิดขึ้นของ SPR band ของ AgNPs เช่นเดียวกับในการทดลองข้อ 4.1

5. การศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับสีย้อม CV บนตัวดูดซับ AgNPs ในสภาวะมืด

5.1 การแยก AgNPs ออกจากของผสม AgNO₃-TPE

คัดเลือกตัวอย่างของผสม AgNO₃-TPE จากการทดลองข้อ 4.2 ซึ่งมีค่า absorbance ที่ตำแหน่ง SPR band ของ AgNPs สูงที่สุดมาหนึ่งตัวอย่าง นำตัวอย่างดังกล่าวไปเซนทริฟิวจ์ (Healforce Neofuge 15) ที่ความเร็วรอบ 5000 rpm เป็นเวลา 5 นาที ดูดของเหลวชั้นบนออกแล้วนำตะกอน AgNPs ไปล้างด้วยน้ำและอะซิโตนเพื่อกำจัด TPE ส่วนเกิน นำตะกอน AgNPs ไปอบที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 7 ชั่วโมง จะได้ AgNPs สำหรับการทดลองข้อ 5.2, ข้อ 6 และการวัด FTIR spectrum

5.2 การติดตามจลนศาสตร์ของการดูดซับ CV บน AgNPs ในสภาวะมืด

ผสม AgNPs 10 mg กับสารละลาย CV(aq) เข้มข้น 4.0 mg/L 20 mL ในบีกเกอร์ขนาด 25 mL ซึ่งวางอยู่ในกล่องฉายแสง (Figure 4) โดยไม่ต้องเปิดสวิตช์หลอดไฟเพื่อให้ภายในกล่องมืด คนของผสมด้วย magnetic stirrer ในสภาวะมืดไปจนครบระยะเวลาของการดูดซับที่ต้องการ จากนั้นนำของผสมไปเซนทริฟิวจ์ที่ความเร็วรอบ 5000 rpm เป็นเวลา 5 นาที ดูดสารละลาย CV ที่อยู่เหนือตะกอนไปวัด absorbance ที่ความยาวคลื่น 590 nm (λ_{max} ของ CV ในน้ำ) เพื่อนำไปคำนวณความเข้มข้นของ CV ด้วยสมการของกราฟมาตรฐาน

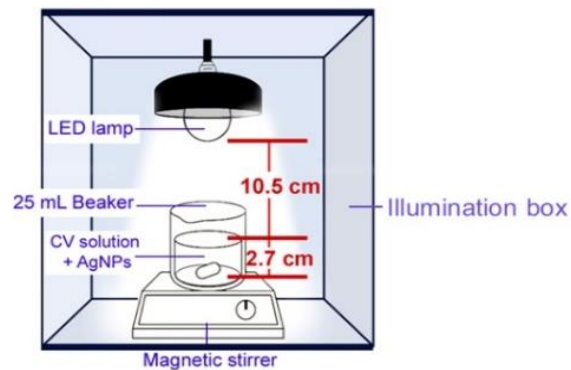


Figure 4 A sketch showing the experimental setup for the photocatalytic degradation of CV in water. The illumination box was equipped with a white light LED lamp (Philips 4W LED, 6500K 100-240VG16.5 MX). When the lamp was turned on, the average light intensity measured at the surface of the solution was 3780 lumen/m². To do the adsorption experiment in which the dark condition was needed, the lamp must be turned off

ปริมาณ CV ที่ถูกดูดซับบน AgNPs ที่เวลา t (q_t) คำนวณได้จาก

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

เมื่อ C_0 และ C_t คือความเข้มข้นเริ่มต้นของ CV และความเข้มข้นของ CV เมื่อผสมสารละลายกับ AgNPs เป็นเวลา t ตามลำดับ V คือปริมาตรของสารละลาย และ m คือมวลของ AgNPs

ร้อยละของการดูดซับ (%Ads) ซึ่งบอกประสิทธิภาพของการดูดซับ CV ออกจากสารละลายที่เวลา t คำนวณได้จาก

$$\%Ads = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

6. การศึกษาจลนศาสตร์ของการย่อยสลายสีของ CV ที่มี AgNPs เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาวะที่มีแสง

ทำการทดลองเช่นเดียวกับในข้อ 5.2 คือผสม AgNPs 10 mg กับสารละลาย CV(aq) เข้มข้น 4.0 mg/L 20 mL ภายในกล่องฉายแสงที่มีด เพียงแต่ให้คนของผสมด้วย magnetic stirrer เป็นเวลา 30 นาที (เพื่อให้แน่ใจว่าการดูดซับเข้าสู่สมดุลอย่างสมบูรณ์) จากนั้นจึงเปิดสวิตช์หลอดไฟเพื่อฉายแสงให้แก่ของผสม เมื่อครบเวลาของการฉายแสงที่ต้องการให้ปิดสวิตช์หลอดไฟแล้วยกของผสมออกมาแช่ในอ่างน้ำแข็งทันที นำของผสมไปเซนทริฟิวจ์ที่ความเร็วรอบ 5000 rpm เป็นเวลา 5 นาที ดูดสารละลาย CV ที่อยู่นเหนือตะกอนไปวัด absorbance ที่ความยาวคลื่น 590 nm เพื่อนำไปคำนวณความเข้มข้นของ CV เช่นเดียวกับในข้อ 5.2

ผลการวิจัย

1. UV-Vis Spectra ของ TPE และ AgNPs และผลกระทบของความเข้มข้นเริ่มต้นของ $AgNO_3$

Figure 5a แสดง UV-vis spectra ของ TPE ที่นำมาวิเคราะห์หลังการสกัดทันทีและหลังจากเก็บไว้ในตู้เย็นที่อุณหภูมิ 4 °C เป็นเวลา 2 สัปดาห์ การปรากฏสัญญาณที่ตำแหน่งเดิมด้วยความเข้มข้นของสัญญาณเท่าเดิมแสดงให้เห็นว่า TPE ยังคงสภาพเดิมหลังการเก็บ UV-vis spectra ของ TPE ประกอบด้วย absorption bands จำนวน 2 bands ซ้อนทับกันที่ 325 nm (band I) และ 282 nm (band II) ลักษณะและตำแหน่งของ bands ทั้งสองใกล้เคียงกับที่พบใน spectra ของ naringin และ hesperidin (band I ~330 nm และ band II ~280 nm) ซึ่งมีหมู่ hydroxyl บน ring B เพียงหมู่เดียว (Fan *et al.*, 2012) สำหรับ flavonoids ที่มีหมู่ hydroxyl บน ring B สองหมู่ เช่น quercetin และ rutin band I จะปรากฏในช่วงคลื่นที่ยาวกว่า (350 - 400 nm) (Catauro *et al.*, 2015; Narantuya & Ahn, 2022)

Figure 5b แสดงการเกิด SPR band ของ AgNPs (Ag^0) ใน UV-vis spectra ของของผสม $AgNO_3$ -TPE ที่อุณหภูมิ 60 °C ระยะเวลาของปฏิกิริยาเท่ากับ 90 นาที และความเข้มข้นเริ่มต้นของ $AgNO_3$ ตั้งแต่ 10 - 30 mM (spectrum ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของ $AgNO_3$ = 0 ซึ่งไม่ปรากฏ band ในช่วง 360 - 600 nm เป็นของ TPE ที่ไม่เติม $AgNO_3$ และอยู่ในอ่างควบคุมอุณหภูมิ

ที่ 60 °C เป็นเวลา 90 นาที) ตำแหน่ง SPR band ของ AgNPs ในงานวิจัยนี้ (444 nm) ใกล้เคียงกับ AgNPs ที่เตรียมจาก hesperidin บริสุทธิ์ (447 nm) และ naringin บริสุทธิ์ (438 nm) ในงานวิจัยก่อนหน้า (Sahu *et al.*, 2016) Figure 5c แสดงให้เห็นว่า absorbance ของ AgNPs ในของผสมมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นเริ่มต้นของ AgNO₃ ในช่วง 10 – 20 mM จนกระทั่งเมื่อความเข้มข้นของ AgNO₃ สูงกว่า 20 mM absorbance จะเปลี่ยนแปลงน้อยมาก เนื่องจาก absorbance เป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณของ AgNPs ที่เกิดขึ้น ดังนั้นความเข้มข้นเริ่มต้นของ AgNO₃ ที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ AgNPs คือ 20 mM

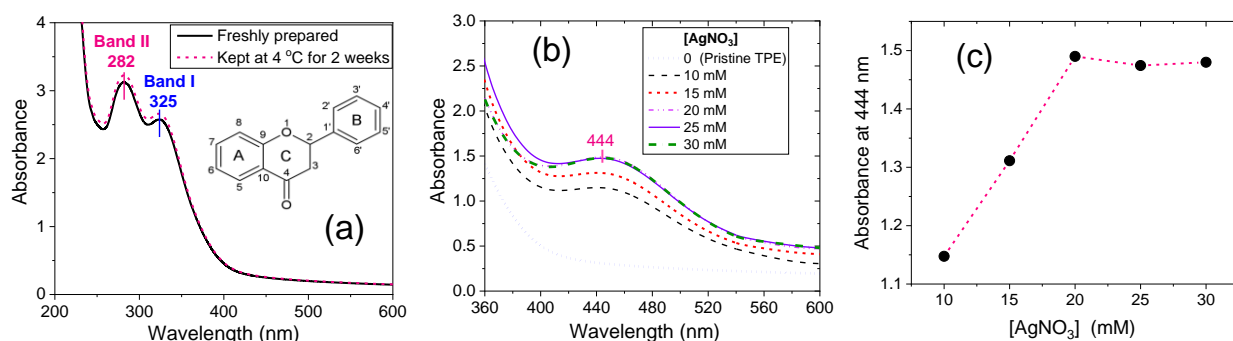


Figure 5 (a) UV-vis spectra of freshly prepared TPE and TPE after having been kept at 4 °C for 2 weeks. Inset shows the backbone of flavonoids. (b) Formation of the SPR bands of AgNPs in UV-vis spectra of AgNO₃-TPE mixtures at the reaction time of 90 minutes, with various initial concentrations of AgNO₃. (c) Absorbance at the position of SPR band (444 nm) plotted against the initial concentration of AgNO₃

2. ผลกระทบของเวลาของปฏิกิริยารีดักชันของ Ag⁺ และจลนศาสตร์ของปฏิกิริยา

Figure 6a แสดงภาพถ่ายตัวอย่างของผสม AgNO₃-TPE ที่เวลาต่าง ๆ ของปฏิกิริยา โดยตัวอย่างที่เวลา 0 นาทีคือ TPE ที่ไม่เติม AgNO₃ จะเห็นว่าของผสมมีสีน้ำตาลที่เข้มขึ้นตามเวลาของปฏิกิริยา การเปลี่ยนแปลงสีของผสมสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นตามเวลาของค่า absorbance ที่ 444 nm ใน UV-vis spectra (Figure 6b) ผลลัพธ์ที่ได้บ่งชี้ว่า AgNPs (Ag⁰) มีปริมาณเพิ่มขึ้นตามเวลาของปฏิกิริยา

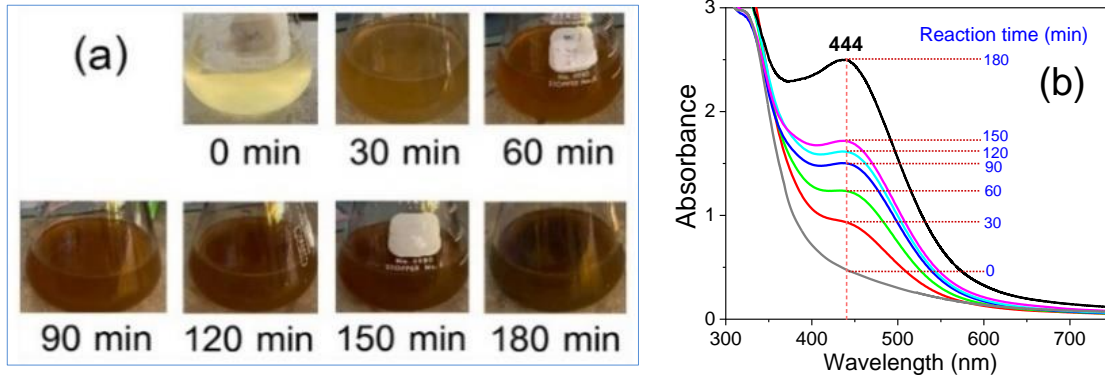


Figure 6 (a) Visual observation of AgNO₃-TPE mixtures obtained at different reaction times (temperature = 60 °C and initial AgNO₃ concentration = 20 mM). (b) Time evolution of the SPR band of AgNPs at 444 nm in the UV-vis spectra of AgNO₃-TPE mixtures

Figure 7 แสดงภาพถ่าย SEM และกราฟการกระจายขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของ AgNPs ที่เกิดขึ้นที่เวลาต่าง ๆ ของปฏิกิริยา ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางถูกวัดจาก AgNPs จำนวน 100 อนุภาคในภาพถ่าย SEM โดยใช้โปรแกรม ImageJ (Schneider *et al.*, 2012) จะเห็นว่า AgNPs ที่เกิดขึ้นในช่วง 60 - 180 นาทีเป็นทรงกลมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยประมาณ 50 nm อย่างไรก็ตามขนาดของ AgNPs มีการกระจายค่อนข้างกว้าง (polydisperse) ด้วยค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางตั้งแต่ 8 - 9 nm (16 - 18% ของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย) การกระจายของขนาดที่กว้างเป็นลักษณะที่พบได้ทั่วไปในอนุภาคที่เกิดขึ้นในจากสารสกัดจากพืช ผลการวิเคราะห์ธาตุด้วย EDX detector ในเครื่อง SEM พบการเพิ่มขึ้นเล็กน้อยของสัดส่วนปริมาณของธาตุ Ag ในอนุภาคตามเวลาของปฏิกิริยา โดยอนุภาคที่เกิดขึ้นที่เวลาของปฏิกิริยา 180 นาที มีปริมาณ Ag สูงสุดที่ 7.7% โดยน้ำหนัก ธาตุที่มีปริมาณสูงสุดในอนุภาคตลอดช่วงเวลาของปฏิกิริยา คือธาตุ C (ราว 60% โดยน้ำหนัก) ซึ่งมาจากสารอินทรีย์ที่อยู่เคลือบอยู่บนอนุภาค

Figure 8 แสดงผลการวิเคราะห์ความสัมพันธ์เชิงจลนศาสตร์ระหว่าง absorbance (A) ของ Ag⁰ (AgNPs) กับเวลาของปฏิกิริยา (t) ด้วยการพลอตกราฟเส้นตรงตามแบบจำลองจลนศาสตร์ต่าง ๆ ที่แสดงไว้ใน Table 1 จากค่า R² และความเป็นเส้นตรงของกราฟใน Figure 8 สรุปได้ว่าจลนศาสตร์ของปฏิกิริยารีดักชันของ Ag⁺ โดย TPE สอดคล้องกับแบบจำลองจลนศาสตร์อันดับสองมากที่สุด (R² = 0.9962) โดยมีค่าคงที่อัตราในเทอมของ absorbance (k_A) = 0.0054 min⁻¹

3. IR Spectra ของ TPE และ AgNPs

Figure 9 แสดง FTIR spectra ของ TPE และ AgNPs ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่าง AgNO₃ กับ TPE ที่เวลา 180 นาที พีคหลักที่พบใน spectrum ของ TPE ได้แก่ พีค O-H stretching (3348 cm⁻¹), พีค C=O stretching (1643 cm⁻¹) ซึ่งซ้อนทับกับพีค aromatic C=C stretching (1593 cm⁻¹), พีค phenolic O-H bending (1372 cm⁻¹) และพีค C-O stretching ซึ่งซ้อนทับกับพีค in-plane C-H bending ใน aromatic ring (900 - 1200 cm⁻¹) พีคเหล่านี้พบได้ใน spectra ของสารประเภท phenolic compounds

(Catauro *et al.*, 2015; Hossain *et al.*, 2024) ใน spectrum ของ AgNPs จะเห็นว่าพีคที่เกี่ยวข้องกับการสั่นของหมู่ hydroxyl ได้แก่ พีค O-H stretching และพีค phenolic O-H bending มีความเข้มลดลงอย่างชัดเจน และมีพีค C=O stretching เกิดขึ้นใหม่ที่ 1741 cm^{-1} ผลลัพธ์ที่ได้นี้แสดงถึงการลดลงของหมู่ hydroxyl และการเพิ่มขึ้นของหมู่ carbonyl (C=O groups) เป็นหลักฐานที่สนับสนุนว่า flavonoids (polyphenols) ใน TPE ถูกออกซิไดซ์โดย Ag^+ กลายเป็น quinones (ketones) อย่างไรก็ตามความร้อนที่ใช้ในการอบแห้ง AgNPs อาจทำให้หมู่ hydroxyl เปลี่ยนไปเป็นหมู่ carbonyl ได้เช่นกัน นอกจากนี้การเปลี่ยนจาก phenols ไปเป็น quinones ทำให้จำนวน aromatic C=C bonds ลดลง จึงอาจเป็นสาเหตุที่ทำให้พีค aromatic C=C stretching ที่ 1593 cm^{-1} มีความเข้มลดลง

4. การดูดซับสีย้อม CV บน AgNPs ในสภาวะมืด

จาก Figure 10a จะเห็นว่าทั้งปริมาณดูดซับ (q_t) และร้อยละของการดูดซับ (%Ads) สีย้อม CV บน AgNPs ที่ 27°C ในสภาวะมืดมีค่าเพิ่มขึ้นตามเวลาในช่วง 2 นาทีแรก จากนั้นจะเริ่มคงที่เมื่อเวลาผ่านไปนานกว่า 2 นาที จึงสรุปได้ว่าการดูดซับใช้เวลาในการเข้าสู่สภาวะสมดุลประมาณ 2 นาที ปริมาณดูดซับที่สมดุล (q_e) และร้อยละของการดูดซับที่สมดุล (%Ads_e) มีค่าเท่ากับ 1.183 mg/g และ 16.0% ตามลำดับ

กราฟจลนศาสตร์ที่แสดงใน Figure 10b บ่งชี้ว่าจลนศาสตร์ของการดูดซับ CV บน AgNPs ที่ 27°C ในสภาวะมืดสอดคล้องกับแบบจำลองจลนศาสตร์การดูดซับอันดับสองเทียม (pseudo-second-order adsorption kinetic model) ดังสมการ

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (3)$$

งานวิจัยก่อนหน้าพบว่าจลนศาสตร์ของการดูดซับสีย้อมหลายชนิด เช่น methylene blue, malachite green และ brilliant green บน AgNPs และวัสดุคอมโพสิตของ AgNPs เป็นไปตามสมการที่ 3 (Sana *et al.*, 2022 ; Marimuthu *et al.*, 2020) จากสมการเส้นตรงใน Figure 10b เราสามารถคำนวณ q_e และ k_2 (ค่าคงที่อัตราของการดูดซับ) ได้ดังนี้ $q_e = 1/\text{slope} = 1.202\text{ mg/g}$ (คลาดเคลื่อนจาก q_e จากการทดลองเพียง 1.6%) และ $k_2 = \text{slope}^2 / \text{y-intercept} = 20.06\text{ g}/(\text{mg min})$ ในขณะที่การดูดซับ CV บน AgNPs ที่เตรียมจากสารสกัดจากใบเปปเปอร์มินต์ (*Mentha piperita*) ในงานวิจัยก่อนหน้ามีค่า k_2 สูงสุดเพียง $0.0081\text{ g}/(\text{mg min})$ และการดูดซับใช้เวลาในการเข้าสู่สมมูลนานกว่า 20 นาที (Moghadas *et al.*, 2020) อย่างไรก็ตามพึงระลึกไว้เสมอว่าค่าคงที่อัตราของการดูดซับสามารถแปรเปลี่ยนไปตามสภาวะที่ใช้ทดลอง เช่น อุณหภูมิ ปริมาณตัวดูดซับ และความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อม

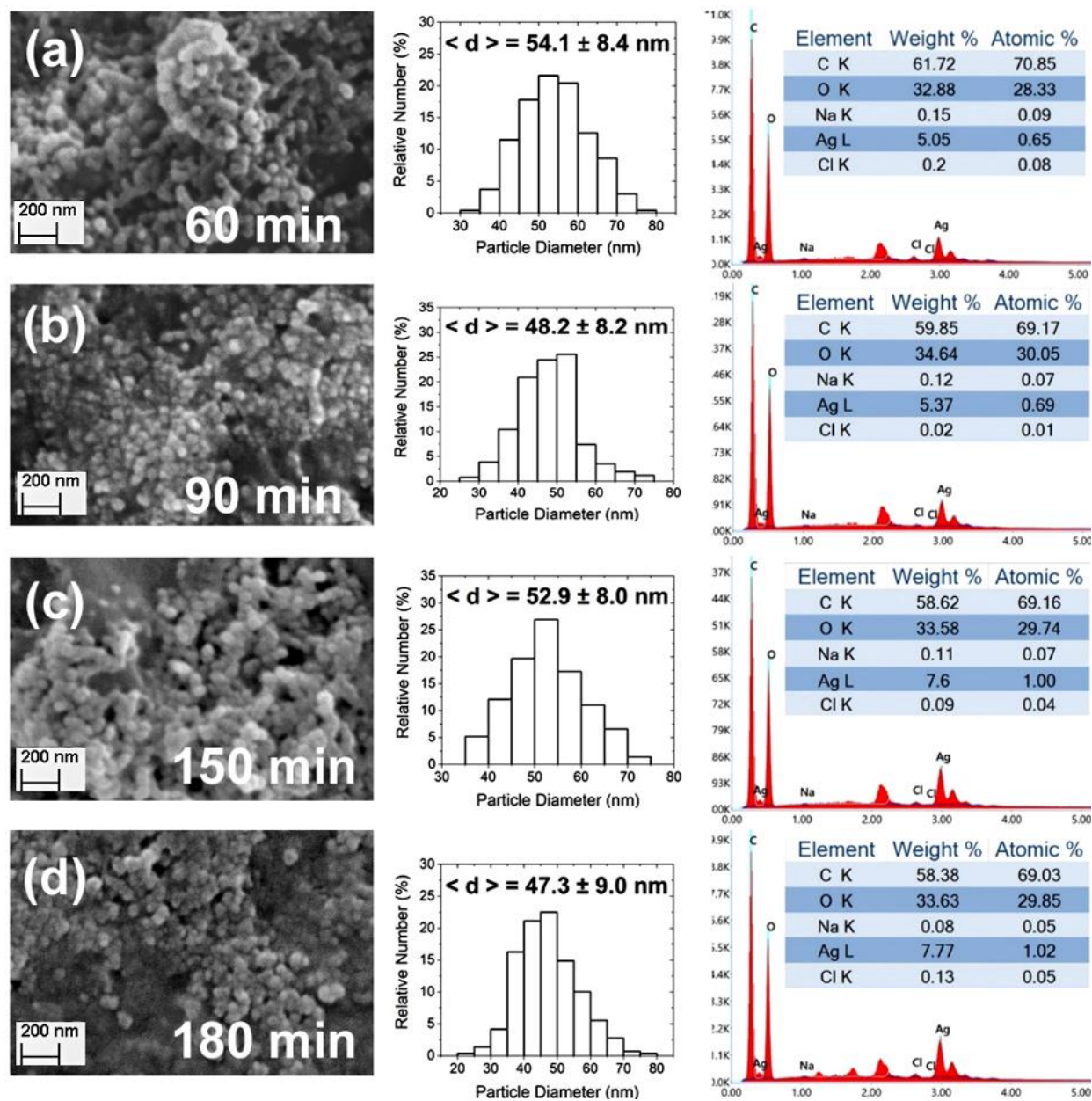


Figure 7 SEM images (the first column), diameter distributions (the second column) and EDX spectra with elemental compositions (the third column) of AgNPs yielded at the reaction time of (a) 60, (b) 90, (c) 150 and (d) 180 minutes

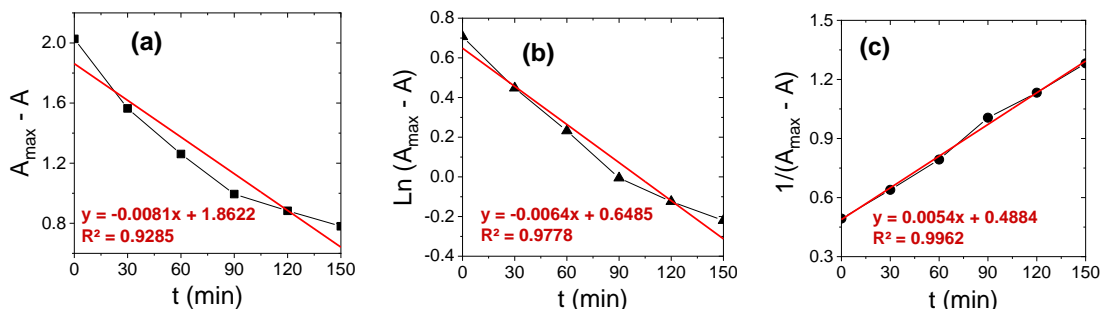


Figure 8 Various kinetic plots for the time-dependent absorbance of AgNPs based on the (a) zero-order, (b) first-order and (c) second-order kinetic models

Table 1 Various kinetic models for the reduction of Ag⁺ by TPE at 60 °C and the results of curve fitting

Kinetic model	Linear equation	X-axis	Y-axis	R ²	k _A (min ⁻¹)
Zero-order	$A_{\max} - A = (A_{\max} - A_0) - k_A t$	t	$A_{\max} - A$	0.9285	0.0081
First-order	$\ln(A_{\max} - A) = \ln(A_{\max} - A_0) - k_A t$	t	$\ln(A_{\max} - A)$	0.9778	0.0064
Second-order	$1/(A_{\max} - A) = [1/(A_{\max} - A_0)] + k_A t$	t	$1/(A_{\max} - A)$	0.9962	0.0054

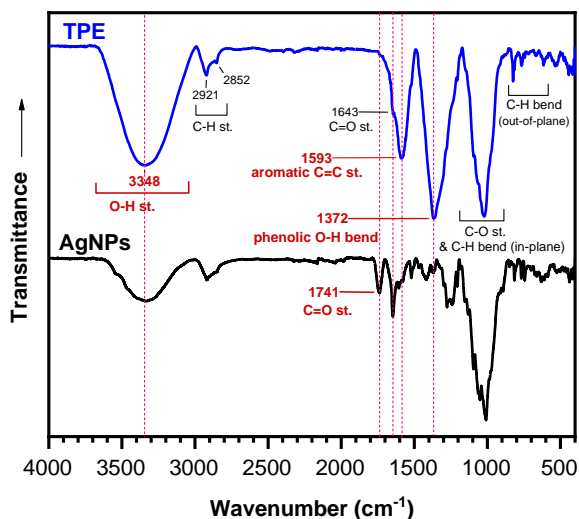


Figure 9 FTIR spectra of TPE dried with nitrogen gas at room temperature and AgNPs yielded the reaction time of 180 minutes

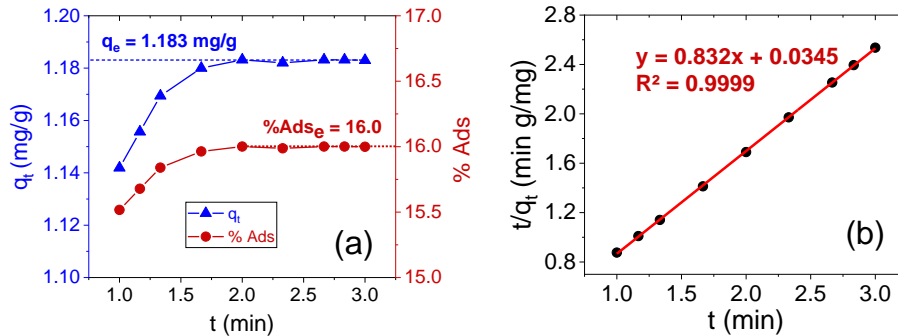


Figure 10 (a) Adsorption amount (q_t) and adsorption percentage (%Ads) of CV on AgNPs in the dark condition at 27 °C plotted against contact time (initial CV concentration = 4.0 mg/L and AgNPs dosage = 0.5 g/L)

(b) Pseudo-second-order kinetic plot for the adsorption of CV on AgNPs

5. จลนศาสตร์ของการย่อยสลายสีย้อม CV ในสภาวะที่มีแสงและมี AgNPs เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Figure 11a แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ CV ([CV]) ในสารละลายที่เติม AgNPs กับระยะเวลาที่สารละลายได้รับแสงขาวจากหลอดไฟ LED (ความเข้มข้นเริ่มต้นของ CV = 4.0 mg L⁻¹ และปริมาณของ AgNPs = 0.1 g L⁻¹) การลดลงของ [CV] ในช่วง 30 นาทีแรกในสภาวะมืด (-30 ถึง 0 นาที) เกิดจากการดูดซับของ CV บน AgNPs เมื่อการดูดซับเข้าสู่สมดุล [CV] จะมีค่าคงที่ที่ 3.36 mg/L การฉายแสงให้แก่สารละลายด้วยเวลาที่สั้นกว่า 4 นาที ไม่ทำให้ [CV] ลดลงอย่างมีนัย อาจเป็นเพราะปริมาณของอนุภาคนิวเคลียสที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของ AgNPs ยังไม่มากพอที่จะย่อยสลายโมเลกุลของ CV อย่างไรก็ตามการฉายแสงเป็นเวลาตั้งแต่ 4.2 – 5.3 นาที ทำให้ CV เกิดการสลายตัวอย่างมีนัย โดยการลดลงของ [CV] ในช่วงนี้สอดคล้องสมการจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาอันดับศูนย์ $[CV]_t = [CV]_{4.2 \text{ min}} - k_0 t$ เมื่อ k_0 คือค่าคงที่อัตรา การพิตซ์ข้อมูลในช่วงเวลา 4.2 – 5.3 นาทีด้วยสมการข้างต้น (Figure 11b) ให้ $R^2 = 0.9999$ และ $k_0 = 0.0377$ mg/(L min) ตามทฤษฎีทางจลนศาสตร์ปฏิกิริยาอันดับศูนย์สามารถเกิดขึ้นได้ในสภาวะที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการอิ่มตัวด้วยซับสเตรท (ในที่นี้คือโมเลกุลของ CV) ต่อมาในช่วงเวลา 6 – 15 นาทีของการฉายแสง (transition region) พบว่า [CV] มีค่าคงที่ อาจเป็นเพราะการย่อยสลาย CV ได้ดำเนินมาจนถึงจุดที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณ CV เหลืออยู่ไม่มากพอ ตัวเร่งปฏิกิริยาจำเป็นต้องใช้เวลาในการดูดซับ CV ไปจนกว่าจะมีปริมาณที่สูงพอต่อการดำเนินไปของปฏิกิริยา การย่อยสลาย CV เกิดขึ้นอีกครั้งเมื่อเข้าสู่ช่วง 15 – 60 นาทีของการฉายแสง โดยการลดลงของ [CV] ในช่วงนี้สอดคล้องกับสมการจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาอันดับสอง $1/[CV]_t = 1/[CV]_{15 \text{ min}} + k_2 t$ เมื่อ k_2 คือค่าคงที่อัตรา การพิตซ์ข้อมูลในช่วง 15 – 60 นาทีด้วยสมการข้างต้น (Figure 11c) ให้ $R^2 = 0.9989$ และ $k_2 = 0.001$ L/(mg min) การย่อยสลาย CV ไม่ใช่ปฏิกิริยาอันดับศูนย์อีกต่อไปเนื่องจากปฏิกิริยาไม่ได้เกิดขึ้นในสภาวะที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการอิ่มตัว การดูดซับจนถึงจุดอิ่มตัวในสภาวะที่มีแสงนั้นมีความเป็นไปได้น้อยมากเนื่องจากปริมาณซับสเตรทที่ถูกดูดซับจะถูกหักล้างโดยการย่อยสลายอยู่ตลอดเวลา อัตราเฉลี่ยของการย่อยสลาย CV ในช่วง 4.2 – 5.3 นาที ของการฉายแสง

(ปฏิกิริยาอันดับศูนย์) มีค่าเท่ากับ 0.038 mg/(L min) คิดเป็น 4 เท่าของอัตราเฉลี่ยของการย่อยสลาย CV ในช่วง 15 – 60 นาทีของการฉายแสง (ปฏิกิริยาอันดับสอง)

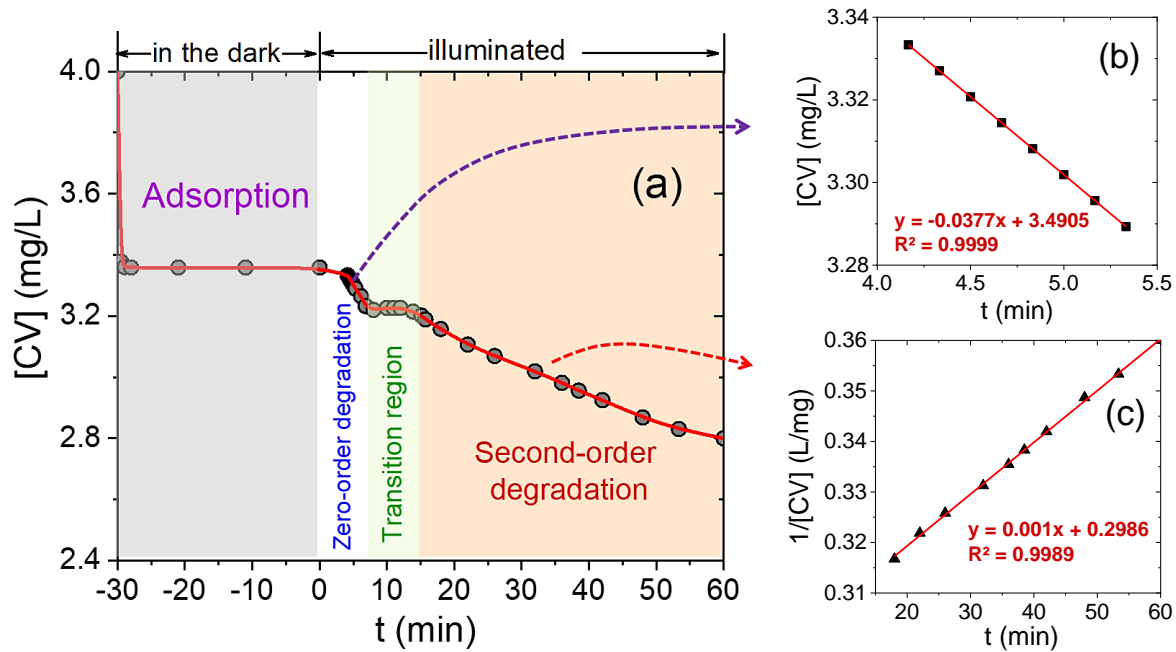


Figure 11 (a) Effect of illumination time (0 – 60 min) on the CV concentration in the solution with AgNPs added (initial CV concentration = 4 mg/L and AgNPs dosage = 0.5 g/L). Data in the initial 30-min period (i.e., -30 - 0 min) were taken from the samples prior to the illumination. (b) Zero-order kinetic plot for the data in the zero-order degradation region. (c) Second-order kinetic plot for the data in the second-order degradation region

วิจารณ์ผลการวิจัย

1. กลไกทางจลนศาสตร์ที่เป็นไปได้ของปฏิกิริยารีดักชันของ Ag^+ โดย TPE

จากสมการของแบบจำลองจลนศาสตร์อันดับสองที่แสดงใน Table 1 จะได้กฎอัตราดิฟเฟอเรนเชียลของปฏิกิริยาดังสมการ

$$\frac{dA}{dt} = k_A(A_{max} - A)^2 \quad (4)$$

เมื่อ A คือค่า absorbance ของ Ag^0 (ผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยา), A_{max} คือค่า absorbance สูงสุดของ Ag^0 (ในทางปฏิบัติเราใช้ค่า A ที่เวลา 180 นาทีของปฏิกิริยา) และ k_A คือค่าคงที่อัตราในเทอมของ A จาก Beer's law สมการที่ 4 สมมูลกับกฎอัตราในเทอมของความเข้มข้นต่อไปนี้

$$\frac{d[Ag^0]}{dt} = k_c([Ag^0]_{max} - [Ag^0])^2 \quad (5)$$

เมื่อ k_c คือค่าคงที่อัตราในเทอมของความเข้มข้น จากสมการของการอนุรักษ์มวลสาร $[Ag^+]_0 = [Ag^+] + [Ag^0]$ เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นเป็นเวลานานจนกระทั่ง $[Ag^+] \approx 0$ และ $[Ag^0] \approx [Ag^0]_{max}$ จะได้ว่า $[Ag^0]_{max} \approx [Ag^+]_0$ ดังนั้นสมการที่ 5 จะเปลี่ยนรูปเป็น

$$\frac{d[Ag^0]}{dt} = k_c([Ag^+]_0 - [Ag^0])^2 = k_c[Ag^+]^2 \quad (6)$$

ปฏิกิริยารีดักชันของ Ag^+ โดย TPE อาจเกิดผ่านกลไกจลนศาสตร์ที่มี 2 ขั้นตอนเนื่องกันดังนี้



ปฏิกิริยาขั้นที่ 1 คือการเกิดสารมัธยันตร์เชิงซ้อนของ Ag^+ กับโมเลกุลของ flavonoid (flav) ใน TPE ด้วยอัตราส่วนโมลของ flav : $Ag^+ = 1 : 2$ สารมัธยันตร์เชิงซ้อนดังกล่าวมีโอกาสเกิดขึ้นได้เนื่องจาก flavonoids หลายชนิด (รวมทั้ง hesperidin และ naringin ที่พบมากในเปลือกส้มเขียวหวาน) เป็น ligand ที่มี metal-binding site (อะตอม O ของหมู่ hydroxyl และ carbonyl) หลายตำแหน่ง การเกิดสารมัธยันตร์เชิงซ้อนของ Ag^+ กับโมเลกุลของตัวรีดิวซ์เคยถูกนำเสนอในงานวิจัยโดย Tatarchuk และคณะ (Tatarchuk *et al.*, 2013) ปฏิกิริยาขั้นที่ 2 เป็นปฏิกิริยารีดักชันของ Ag^+ ภายในโมเลกุลของสารเชิงซ้อนกลายเป็น Ag^0 ในขณะที่ flav ซึ่งเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจะแตกตัวให้ H^+ และกลายเป็น quinone จากข้อมูลการทดลองพบว่า pH เริ่มต้นของ TPE มีค่าเท่ากับ 4.25 แต่หลังจากที่ TPE ทำปฏิกิริยากับ Ag^+ เป็นเวลา 90 นาที และ 180 นาที พบว่า pH มีค่าลดลงเป็น 4.18 และ 4.05 ตามลำดับ การลดลงของ pH จึงอาจเป็นผลมาจาก H^+ ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาขั้นที่ 2 ถ้ากำหนดให้การเกิดสารเชิงซ้อนในปฏิกิริยาขั้นที่ 1 มีค่าคงที่สมดุลเท่ากับ K_1 และปฏิกิริยาขั้นที่ 2 ซึ่งมีค่าคงที่อัตราเท่ากับ k_2 เป็นขั้นกำหนดอัตรา (rate-determining step) จะได้ว่า

$$\frac{d[Ag^0]}{dt} = 2k_2[Ag_2\text{flav}]^{2+} = 2k_2K_1[\text{flav}][Ag^+]^2 \quad (9)$$

ในสภาวะที่ $[flav]_0 \gg [Ag^+]_0$ จะส่งผลให้ $[flav]$ ในปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงน้อยมาก ดังนั้น $[flav] \approx [flav]_0$ และสมการที่ 9 จะลดรูปกลายเป็นกฎอัตราอันดับสองเทียม (pseudo-second-order rate law)

$$\frac{d[Ag^0]}{dt} = k_{obs}[Ag^+]^2 \quad (10)$$

เมื่อ k_{obs} (the observed rate constant) = $2k_2K_1[flav]_0$ จะเห็นว่ากฎอัตราที่ได้จากกลไกจลนศาสตร์ (สมการที่ 10) สอดคล้องกฎอัตราที่ได้จากการทดลอง (สมการที่ 6)

2. ความสามารถในการกำจัดสีของ CV ของ AgNPs

ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของ CV เท่ากับ 4.0 mg/L การดูดซับบน AgNPs ในสภาวะมืดสามารถกำจัด CV ในน้ำได้ 16% การที่ร้อยละของการดูดซับ CV ค่อนข้างต่ำอาจเกิดจากการกีดกันของชั้นสารอินทรีย์ที่เคลือบอยู่บนผิวของอนุภาคหรือเกิดจากการเติมอนุภาคในปริมาณที่ค่อนข้างน้อย (0.5 g/L) อย่างไรก็ตามในกรณีที่ใช้อนุภาคเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นไม่จำเป็นต้องใช้อนุภาคในปริมาณมาก นอกจากนี้การเติมอนุภาคมากเกินไปยังมีผลเสียเนื่องจากทำให้แสงส่องผ่านสารละลายได้ยาก ผลของการดูดซับในสภาวะมืด (ซึ่งใช้เวลาประมาณ 2 นาทีในการเข้าสู่สมดุล) ผนวกกับการย่อยสลายภายใต้แสงจากหลอด LED เป็นเวลา 60 นาทีทำให้ AgNPs กำจัด CV ในน้ำไปได้ทั้งสิ้น 30% ประสิทธิภาพในการกำจัด CV ที่ได้ใกล้เคียงกับอนุภาคนาโน Fe_2O_3 ปริมาณ 0.5 g/L ซึ่งถูกกระตุ้นด้วยแสงอาทิตย์ด้วยระยะเวลาที่เท่ากัน (ร้อยละของการกำจัดเท่ากับ 35%) (Yassin *et al.*, 2023)

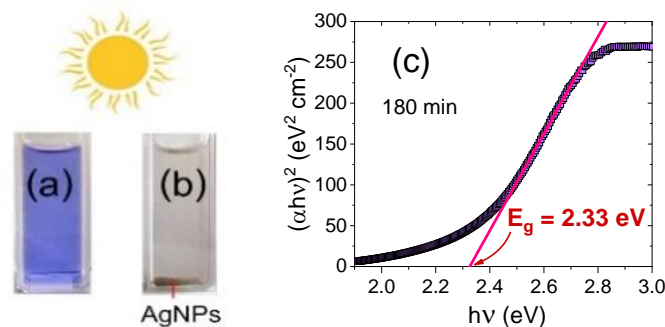


Figure 12 Photographs taken from 4.0 mg/L CV solutions (a) without AgNPs and (b) with 0.5 g/L AgNPs under sunlight irradiation for 60 minutes. The average intensity of sunlight was measured as 40323 lumen/m².

(c) Tauc plot for AgNPs yielded at the reaction time of 180 minutes

เป็นที่ทราบกันดีว่าแหล่งกำเนิดแสงมีผลอย่างยิ่งต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของอนุภาค จากการทดสอบเบื้องต้นโดยนำสารละลาย CV เข้มข้น 4.0 mg/L ไปรับแสงอาทิตย์ในช่วงบ่ายเป็นเวลา 60 นาที (ความเข้มของแสงอาทิตย์ขณะทำการ

ทดลองมีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 40323 lumen/m²) พบว่าในกรณีที่ไม่เติม AgNPs (Figure 12a) ความเข้มข้นของ CV ไม่เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัย แต่ในกรณีที่มี AgNPs ปริมาณ 0.5 g/L อยู่ในสารละลาย (Figure 12b) พบว่า CV ถูกกำจัดออกไปจนหมด ดังนั้นการกระตุ้นด้วยแสงอาทิตย์ทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัด CV ของ AgNPs สูงกว่าการกระตุ้นด้วยแสงจากหลอด LED เป็นอย่างมาก ส่วนหนึ่งอาจเป็นเพราะแสงอาทิตย์มีความเข้มสูงเป็น 10.7 เท่าของแสงจากหลอด LED งานวิจัยก่อนหน้าพบว่าการกระตุ้นด้วยแสงอาทิตย์ทำให้ AgNPs ที่เตรียมจากสารสกัดของต้นอ่อนของราดิช (radish microgreens) สามารถกำจัด CV ในน้ำได้มากกว่า 96% (Ashkar *et al.*, 2023)

ความยาวคลื่นแสงเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของอนุภาคนาโน การตอบสนองต่อแสงที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ ขึ้นอยู่กับขนาดช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (band gap, E_g) ของอนุภาคนาโนชนิดนั้น ๆ เราสามารถนำข้อมูลจาก UV-vis spectra ใน Figure 6b มาสร้าง Tauc plot เพื่อหาขนาดของ E_g ของ AgNPs ได้ดังตัวอย่างที่แสดงใน Figure 12c (เมื่อ α คือ absorption coefficient, h คือ Planck's constant และ ν คือความถี่ของคลื่นแสง) เส้นแนวโน้มของข้อมูลในช่วงที่มีความเป็นเส้นตรงจะตัดแกน x ที่จุด $h\nu = E_g$ จากการวิเคราะห์ด้วย Tauc plot พบว่า E_g ของ AgNPs ที่เกิดขึ้นที่เวลาของปฏิกิริยาตั้งแต่ 30 – 180 นาที มีค่าเฉลี่ยอยู่ที่ 2.34 ± 0.03 eV ซึ่งอยู่ในช่วงปกติสำหรับค่า E_g ของ AgNPs (ราว 2 – 3 eV) (Aziz *et al.*, 2018; Gasaymeh *et al.*, 2010; Ramar *et al.*, 2018) จากขนาดของ E_g ที่ได้คาดว่าแสงที่เหมาะสมสำหรับกระตุ้น AgNPs ในงานวิจัยนี้มีความยาวคลื่นประมาณ 530 nm (แสงสีเขียว) ตามข้อมูลของผู้ผลิตระบุว่าหลอด LED ที่ใช้ในการทดลองปลดปล่อยแสงสีน้ำเงิน (ความยาวคลื่น 450 nm) ออกมามากที่สุด โดยแสงสีเขียวมีความเข้มเพียง 50% ของแสงสีน้ำเงิน ดังนั้นความยาวคลื่นที่ไม่เหมาะสมของแสงจากหลอด LED อาจเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่ทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของ AgNPs ไม่สูงเท่าที่ควร

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้สามารถสังเคราะห์ AgNPs จากปฏิกิริยารีดักชันของ Ag^+ ในสารละลาย $AgNO_3$ ที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย โดยใช้สารสกัดจากเปลือกส้มเขียวหวาน (TPE) เป็นตัวรีดิวซ์ได้เป็นผลสำเร็จ สภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์คือที่อุณหภูมิ 60 °C ความเข้มข้นเริ่มต้นของ $AgNO_3$ 20 mM และเวลาของปฏิกิริยา 180 นาที การให้ความร้อนแก่สารละลายในระดับปานกลางคือที่ 60 °C มีความจำเป็นต่อการสังเคราะห์เนื่องจาก TPE เป็นตัวรีดิวซ์ชีวภาพที่มีความแรงค่อนข้างต่ำ ในขณะที่อุณหภูมิที่สูงเกินไปอาจทำให้ flavonoids ใน TPE เกิดการสลายตัวหรือเกิดปฏิกิริยาที่ไม่พึงประสงค์อื่น ๆ ในแง่ของจลนศาสตร์พบว่าปฏิกิริยารีดักชันของ Ag^+ ด้วย TPE เป็นปฏิกิริยาอันดับสองเทียบกับ Ag^+ AgNPs ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเป็นอนุภาคทรงกลมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยประมาณ 50 nm (16 - 18% SD) และสามารถแขวนลอยอยู่ในน้ำได้อย่างมีเสถียรภาพ นอกจากนี้ AgNPs ยังสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อม CV ในน้ำภายใต้สภาวะที่มีแสงเป็นตัวกระตุ้นได้ ประสิทธิภาพในการกำจัด CV ออกจากสารละลายมีค่าเท่ากับ 30% และ 100% สำหรับ AgNPs ที่ถูกกระตุ้นเป็นเวลา 60 นาที ด้วยแสงขาวจากหลอดไฟ LED และแสงอาทิตย์ ตามลำดับ การกระตุ้นการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงอาทิตย์นอกจากจะช่วยให้การกำจัดสีย้อมมีประสิทธิภาพที่ดีแล้วยังช่วยประหยัดพลังงานไฟฟ้า ปฏิกิริยาการย่อยสลาย CV ภายใต้แสงขาวจากหลอดไฟ LED มีพฤติกรรมทางจลนศาสตร์ที่แปรเปลี่ยนไปตามช่วงเวลาของปฏิกิริยา พฤติกรรมดังกล่าวสะท้อนให้เห็นถึง



ความซับซ้อนของกระบวนการต่าง ๆ ที่มีผลต่อการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา อาทิ การเกิดอนุผลิตภัณฑ์และการดูดซับของโมเลกุลสีย้อมที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารอ้างอิง

- Almatroudi, A. (2020). Silver nanoparticles: synthesis, characterization and biomedical applications. *Open Life Sciences*, 15(1), 819-839.
- Ahmed, S., Ahmad, M., Swami, B. L., & Ikram, S. (2016). A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: A green expertise. *Journal of Advanced Research*, 7(1), 17–28.
- Ashkar, M. A., Babu, A., Joseph, R., Kutti Rani, S., & Vasimalai, N. (2023). Ecofriendly synthesis of silver nanoparticles using Radish microgreens extract and their potential photocatalytic degradation of toxic crystal violet and pyronin Y dyes and antibacterial studies. *Inorganic Chemistry Communications*, 156, 111225.
- Aziz, A., Khalid, M., Akhtar, M. S., Nadeem, M., Gilani, Z. A., Asghar, H. M. N. U. H. K., Rehman, J., Ullah, Z., & Saleem, M. (2018). Structural, morphological and optical investigations of silver nanoparticles synthesized by sol-gel autocombustion method. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 13(3), 679-683.
- Catauro, M., Papale, F., Bollino, F., Piccolella, S., Marciano, S., Nocera, P. ,& Pacifico, S. (2015). Silica/quercetin sol-gel hybrids as antioxidant dental implant materials. *Science and Technology of Advanced Materials*, 16(3), 035001(1-11).
- Chinapongtitiwat, V., Jongaroontaprangsee, S., Chiewchan, N., & Devahastin, S. (2013). Important flavonoids and limonin in selected Thai citrus residues. *Journal of Functional Foods*, 5(3), 1151-1158.
- Fan, R., Huang, X., Wang, Y., Chen, X., Ren, P., Ji, H., Xie, Y., Zhang, Y., Huang, W., Qiu, X., Liu, Z., Zhou, H., Fan, L., & Gao, L. (2012). Ethnopharmacokinetic- and activity-guided isolation of a new antidepressive Compound from *Fructus Aurantii* found in the traditional Chinese medicine Chaihu-Shugan-San: a new approach and its application. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2012, 1-8.



- Gasaymeh, S. S., Radiman, S., Heng, L., Saion, E., & Saeed Gasaymeh, G. (2010). Synthesis and characterization of silver/polyvinylpyrrolidone (Ag/PVP) nanoparticles using gamma irradiation techniques. *American Journal of Applied Sciences*, 7(7), 892-901.
- Gebre, S. H. (2023). Bio-inspired synthesis of metal and metal oxide nanoparticles: the key role of phytochemicals. *Journal of Cluster Science*, 34, 665-704.
- Hossain, M. M., Hamza, A., Polash, S. A., Tushar, M. H., Takikawa, M., Piash, A. B., Dekiwadia, C., Saha, T., Takeoka, S., & Sarker, S. R. (2024). Green synthesis of silver nanoparticles using *Phyllanthus emblica* extract: investigation of antibacterial activity and biocompatibility in vivo. *RSC Pharmaceutics*, 1, 245-258.
- Hu, Y., Zhang, W., Ke, Z., Li, Y., & Zhou, Z. (2017). In vitro release and antioxidant activity of Satsuma mandarin (*Citrus reticulata* Blanco cv. unshiu) peel flavonoids encapsulated by pectin nanoparticles. *International Journal of Food Science & Technology*, 52(11), 2362-2373.
- Jaast, S. , & Grewal, A. (2021). Green synthesis of silver nanoparticles, characterization and evaluation of their photocatalytic dye degradation activity, *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4, 100195(1-6).
- Kasprzak, M. M., Erxleben, A., & Ochocki, J. (2015). Properties and applications of flavonoid metal complexes, *RSC Advances*, 5(57), 45853-45877.
- Marimuthu, S., Antonisamy, A. J., Malayandi, S., Rajendran, K., Tsai, P. C., Pugazhendhi, A., & Ponnusamy, V. K. (2020). Silver nanoparticles in dye effluent treatment: A review on synthesis, treatment methods, mechanisms, photocatalytic degradation, toxic effects and mitigation of toxicity. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 205, 111823(1-13).
- Mirza, A. , & Ahmad, R. (2020). An efficient sequestration of toxic crystal violet dye from aqueous solution by Alginate/Pectin nanocomposite: A novel and ecofriendly adsorbent. *Groundwater for Sustainable Development*, 11, 100373(1-7).



- Moghadas, M. R. S., Motamedi, E., Nasiri, J., Naghavi, M. R., & Sabokdast, M. (2020). Proficient dye removal from water using biogenic silver nanoparticles prepared through solid-state synthetic route. *Heliyon*, 6(8), e04730(1-13).
- Moond, M., Singh, S., Sangwan, S., Devi, P., Beniwal, A., Rani, J., Kumari, A., & Rani, S. (2023). Biosynthesis of silver nanoparticles utilizing leaf extract of *Trigonella foenum-graecum* L. for catalytic dyes degradation and colorimetric sensing of Fe^{3+}/Hg^{2+} . *Molecules*, 28(3), 951(1-20).
- Narantuya, L. , & Ahn, C. (2022). UV protection effect of cotton dyed with Flos Sophorae (Sophora Japonica L.) extracted with acid hydrolysis. *Fashion and Textiles*, 9, 28(1-20).
- Omran, B. A., Nassar, H. N., Fatthallah, N. A., Hamdy, A., El-Shatoury, E. H., & El-Gendy, N. S. (2017). Waste upcycling of citrus sinensis peels as a green route for the synthesis of silver nanoparticles. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 40(2), 227-236.
- Ramar, K., Gnanamoorthy, G., Mukundan, D., Vasanthakumari, R., Narayanan, V., & Jafar Ahamed, A. (2018). Environmental and antimicrobial properties of silver nanoparticles synthesized using *Azadirachta indica* Juss leaves extract. *SN Applied Sciences*, 1(128), 1-11.
- Sahu, N., Soni, D., Chandrashekhar, B., Satpute, D. B., Saravanadevi, S., Sarangi, B. K., & Pandey, R. A. (2016). Synthesis of silver nanoparticles using flavonoids: hesperidin, naringin and diosmin, and their antibacterial effects and cytotoxicity. *International Nano Letters*, 6(3), 173–181.
- Sana, S. S., Haldhar, R., Parameswaranpillai, J., Chavali, M. , & Seong-Cheol Kim. (2022). Silver nanoparticles-based composite for dye removal: A comprehensive review. *Cleaner Materials*, 6, 100161(1-14).
- Schneider, C. A., Rasband, W. S., & Eliceiri, K. W. (2012). NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods*, 9(7), 671–675.
- Shaikh, W. A., Chakraborty, S. ,& Islam R. U. (2020). Photocatalytic degradation of rhodamine B under UV irradiation using Shorea robusta leaf extract-mediated bio-synthesized silver nanoparticles, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17, 2059-2072.



Tatarchuk, V. V., Sergievskaya, A. P., Korda, T. M., Druzhinina, I. A., & Zaikovsky, V. I. (2013). Kinetic factors in the synthesis of silver nanoparticles by reduction of Ag^+ with hydrazine in reverse micelles of triton N-42.

Chemistry of Materials, 25(18), 3570–3579.

Yassin, M.T., Al-Otibi, F.O. ,& Al-Askar, A.A. (2023). Photocatalytic removal of crystal violet dye utilizing greenly

synthesized iron oxide nanoparticles. *Separations*, 10, 513(1-20).