

การดูดซับฟอสเฟตบนซีโอไลต์ โดยระเบียบวิธีการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์

Phosphate Adsorption on Zeolites by Computational Chemistry

ยะโก๊ะ ขาเร็มดาเบะ¹ และอุษา อันทอง^{2*}

Yakoh kharemdabeh¹ and Usa onthong^{2*}

บทคัดย่อ

การดูดซับฟอสเฟตบน H-zeolite โดยระเบียบวิธีการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์ ที่ระดับการคำนวณ HF/6-31G* และ B3LYP/6-31G* ทำการศึกษาอันตรกิริยาระหว่างฟอสเฟตกับโครงสร้าง H-zeolite พบว่าบริเวณอะตอมออกซิเจนซึ่งเป็นบริเวณที่มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสูงของฟอสเฟต เป็นบริเวณที่เกิดอันตรกิริยากับโครงสร้าง H-zeolite ซึ่งจากการคำนวณสนับสนุนว่าในระบบมีการดูดซับฟอสเฟตบนโครงสร้าง H-zeolite ได้

คำสำคัญ : ซีโอไลต์ธรรมชาติ เคมีคอมพิวเตอร์ สารประกอบฟอสเฟต การดูดซับ

Abstracts

The adsorption of phosphate on H-zeolite have been investigated using density functional theory (DFT). The adsorption energy of these various forms on H-zeolite of which the structures are treated as the rigid molecules were determined at the B3LYP/6-31G* approached. The result of adsorption processes indicates that the electron density site around Oxygen atom of phosphate molecule is preferentially bonded to the H-zeolite. Our finding of phosphate ions are in agreement with some reported data.

Keywords : Natural Zeolite, Computational Chemistry, Phosphate, Adsorption

¹ นิสิตบัณฑิตศึกษา ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ สงขลา 90000

² ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ สงขลา 90000

* หน่วยวิจัยเคมีคอมพิวเตอร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ วิทยาเขตพัทลุง

โทรศัพท์/โทรสาร: 0-7444-3966 e-mail: usa@tsu.ac.th

คำนำ

ปัจจุบันประเทศที่กำลังพัฒนาได้มีการเปลี่ยนแปลงในด้านต่างๆ อย่างรวดเร็วและต่อเนื่อง ทั้งทางด้านเศรษฐกิจ ทั้งภาคอุตสาหกรรมและภาคเกษตรกรรม การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว นั้น ส่งผลกระทบต่อความเป็นอยู่ของประชาชน ซึ่งทำให้วิถีการดำรงชีวิตของมนุษย์เปลี่ยนแปลงไปด้วย โดยอาศัยการพัฒนาของเทคโนโลยีซึ่งเป็นสิ่งอำนวยความสะดวกสบายต่างๆ การเปลี่ยนแปลงวิถีชีวิตของมนุษย์ที่มุ่งเน้นแต่ความความก้าวหน้าทางด้านเทคโนโลยี เพื่อให้ทันต่อความต้องการที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ซึ่งการขยายตัวที่รวดเร็วเกินไปโดยปราศจากการควบคุมจะนำปัญหามาสู่มนุษย์ นั่นคือภาวะสิ่งแวดล้อมเป็นพิษ ส่งผลให้เกิดปัญหาทางด้านมลภาวะต่างๆ ทั้งด้านดิน แหล่งน้ำธรรมชาติ และอากาศ [1] ซึ่งมลภาวะส่วนใหญ่ที่เกิดขึ้นนั้นเกิดจากการปล่อยของเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม การทิ้งน้ำเสียจากกิจกรรมต่างๆ ในครัวเรือนลงในแหล่งน้ำธรรมชาติ และสารพิษตกค้างจากการเกษตร เป็นต้น ปัญหาหนึ่งที่น่าสนใจศึกษาคือ ปัญหาของการปนเปื้อนของสารประกอบฟอสเฟตที่มีปริมาณความเข้มข้นสูงเกินกว่าค่ามาตรฐานที่กำหนดไว้ คืออยู่ในช่วง 0.01-0.1 พีพีเอ็มฟอสฟอรัส (มิลลิกรัมฟอสฟอรัสต่อลิตร) [2] ถ้ามีปริมาณมากจะส่งผลต่อระบบสิ่งแวดล้อม ทำให้วัชพืชน้ำเติบโตเร็ว และช่วยในการเจริญเติบโตของสาหร่ายสีเขียวแกมน้ำเงินซึ่งหากบริโภคน้ำที่มีสาหร่ายเหล่านี้จะมีผลเสียต่อสุขภาพ และส่งผลกระทบต่อสุขภาพของสัตว์น้ำและสิ่งมีชีวิตต่างๆ ในแหล่งน้ำธรรมชาติ โดยการไม่ได้ผ่านกระบวนการบำบัดมาก่อน

กระบวนการกำจัดฟอสเฟตในน้ำเสียด้วยวิธีทางเคมี นิยมใช้ในการกำจัดโดยใช้สารเคมีประเภท Lime, Alum และ Ferric chloride ซึ่งมีประสิทธิภาพสูงในการกำจัดฟอสเฟต [3] ส่วนวิธีทางชีวภาพสามารถกำจัดฟอสเฟตได้ 30 % อย่างไรก็ตามน้ำเสียที่ผ่านการบำบัดแล้วยังคงมีปริมาณฟอสเฟตเหลืออยู่ในปริมาณที่สูง เมื่อปล่อยลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติจึงก่อให้เกิดปัญหากับระบบนิเวศ และก่อให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมตามมา [4, 5] การปรับปรุงระบบบำบัดน้ำเสียที่มีอยู่เดิมต้องใช้งบประมาณมาก เพื่อเป็นการลดงบประมาณดังกล่าว จึงมีแนวคิดในการบำบัดน้ำเสียที่มีสารประกอบฟอสเฟตปนเปื้อนโดยใช้ซีโอไซด์ธรรมชาติเป็นตัวดูดซับ ซึ่งเป็นทางเลือกอีกทางหนึ่งที่จะนำมาใช้แก้ปัญหาในส่วนของการบำบัดน้ำเสียได้

ซีโอไซด์คือสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกต (crystalline aluminosilicates) เป็นโครงสร้างที่มีรูพรุนและช่องว่างหรือโพรงที่ต่อเนื่องกันอย่างเป็นระเบียบในสามมิติ ขนาดตั้งแต่ 2×10^{-10} ถึง 10^{-7} เมตร (1 อังสตรอมเท่ากับ 1×10^{-10} เมตร) จึงมีคุณสมบัติในการดูดซับ ตลอดจนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและแลกเปลี่ยนไอออน[6]

การนำเอาศาสตร์ทางเคมีคอมพิวเตอร์มาใช้ศึกษาเพื่อทำนาย ตรวจสอบประสิทธิภาพ และความเป็นไปได้ของการใช้ซีโอไซด์บำบัดน้ำเสียที่เกิดจากสารประกอบฟอสเฟต นับว่าเป็นศาสตร์ที่มีบทบาทกับการวิจัยในยุคปัจจุบันมาก [7] การทำวิจัยในครั้งนี้จะศึกษาการดูดซับของสารประกอบฟอสเฟตบนซีโอไซด์ด้วยระเบียบวิธีการคำนวณเคมีคอมพิวเตอร์เพื่อเป็นข้อมูลในการออกแบบการทดลองในห้องปฏิบัติการเคมี ในการบำบัดน้ำทิ้งที่มีสารประกอบฟอสเฟตปนเปื้อนอยู่ต่อไป

อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

1. คอมพิวเตอร์ ระบบปฏิบัติการ linux
2. โปรแกรมสำเร็จรูปทางเคมี Gaussian (g98)

วิธีการ

1. การเลือกโปรแกรม ระเบียบวิธีการคำนวณและ basis set ที่เหมาะสม
2. การสร้าง input file
ประกอบด้วย 7 input file คือ
 - 1) H-Z
 - 2) PO_4^{3-}
 - 3) HPO_4^{2-}
 - 4) H_2PO_4^-
 - 5) $[\text{H-Z}]/[\text{PO}_4^{3-}]$
 - 6) $[\text{H-Z}]/[\text{PO}_4^{3-}]$
 - 7) $[\text{H-Z}]/[\text{HPO}_4^{2-}]$
3. การคำนวณโครงสร้างและพลังงาน เมื่อป้อน Input file เข้าสู่โปรแกรม Gaussian (g98) แล้ว โปรแกรมจะทำการคำนวณและให้ผลออกมาเป็น out put ซึ่งมีรายละเอียดเป็นโครงสร้างที่เสถียรของระบบ และพลังงาน [8]
4. การวิเคราะห์ข้อมูล และคุณสมบัติต่างๆ

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

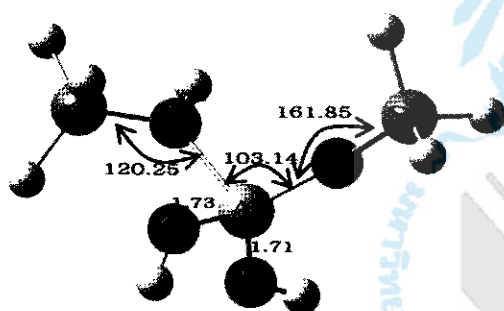
การศึกษาการดูดซับสารประกอบฟอสเฟตบนโครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด H-zeolite โดยเปรียบเทียบผลการศึกษาจาก 2 ระเบียบวิธี คือ HF และ DFT/B3LYP ซึ่งเบสซิสเซต ที่ใช้ในการศึกษา คือ 6-31G*

การดูดซับสารประกอบฟอสเฟตบน H-zeolite

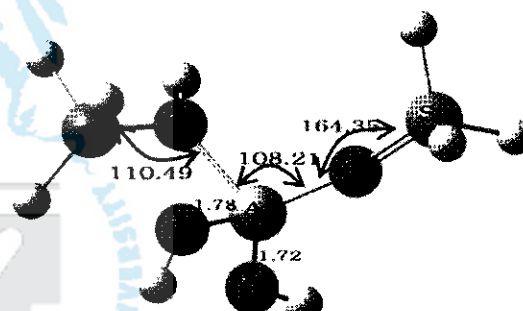
1. โครงสร้างและพลังงานของ H-zeolite [H-Z]

[H-Z] HF/6-31G*

[H-Z] B3LYP/6-31G*



Total energy = -1124.69 a.u.



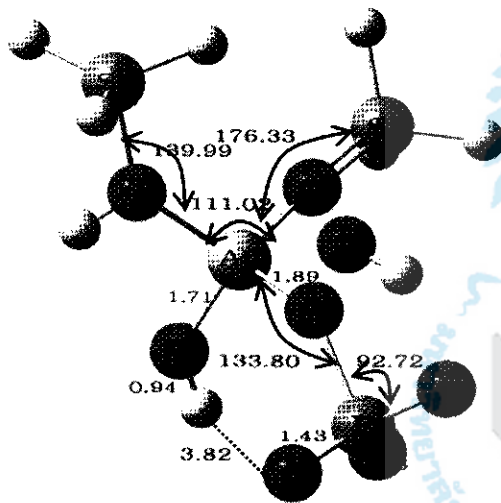
Total energy = -1127.98 a.u.

ภาพที่ 1 แสดงโครงสร้างและพลังงานของ H-zeolite จากระเบียบวิธี HF และ B3LYP

จากการสร้างแบบจำลองโครงสร้าง H-zeolite; 3T cluster (T= tetrahedron) 1 หน่วย สามารถเป็นตัวแทนของซีโอไลต์ได้ เนื่องจากโครงสร้างของซีโอไลต์ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ นั้นประกอบด้วยหลายๆ หน่วยมาต่อกันอย่างเป็นระเบียบ จากการคำนวณโครงสร้าง H-zeolite ด้วยระเบียบวิธี HF และ DFT พลังงานที่ได้ทั้งสองระเบียบวิธี มีพลังงานสูงสุด (Total energy) ที่ใกล้เคียงกัน โดยระเบียบวิธี HF ให้ผลของค่าพลังงานเท่ากับ -1124.69 a.u. และระเบียบวิธี B3LYP มีค่าพลังงานเท่ากับ -1127.98 a.u. ซึ่งค่าพลังงานที่ได้นี้ แสดงให้เห็นว่าระเบียบวิธี

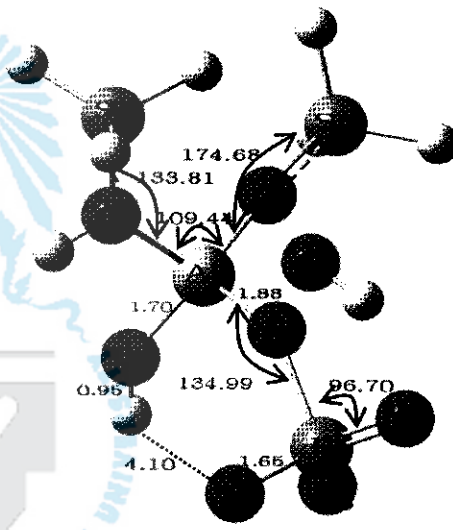
การคำนวณที่ต่างกันจะให้โครงสร้างที่เสถียรแตกต่างกันไป โดยระเบียบวิธีการแบบ B3LYP จะให้โครงสร้างที่เสถียรกว่าระเบียบวิธีการแบบ HF บริเวณที่สำคัญในการเกิดปฏิกิริยาของ H-zeolite คือ บริเวณอะตอมออกซิเจนที่ 3 และอะตอมที่ 4 (O_3 และ O_4) จะเห็นได้ว่าความยาวพันธะอะตอมออกซิเจนที่ 3 กับอะตอมอะลูมิเนียม (O_3 -Al) ของโครงสร้างที่ได้จากการคำนวณแบบ HF มีความยาวพันธะเท่ากับ 1.73 Å และอะตอมออกซิเจนที่ 4 กับอะตอมอะลูมิเนียม (O_4 -Al) มีความยาวพันธะเท่ากับ 1.71 Å ในขณะที่โครงสร้างที่ได้จากการคำนวณแบบ B3LYP ของอะตอมออกซิเจนที่ 3 กับอะตอมอะลูมิเนียม (O_3 -Al) มีความยาวพันธะเท่ากับ 1.78 Å และอะตอมออกซิเจนที่ 4 กับอะตอมอะลูมิเนียมที่ 4 (O_4 -Al) มีความยาวพันธะเท่ากับ 1.72 Å ซึ่งการแปลงความยาวพันธะอะตอมออกซิเจนที่ 3 และอะตอมที่ 4 กับอะตอมอะลูมิเนียม (O_3 -Al และ O_4 -Al) จะใช้พิจารณาการเกิดปฏิกิริยาของ H-zeolite กับสารประกอบฟอสเฟตต่อไป

2. อันตรกิริยาระหว่าง H-zeolite กับ PO_4^{3-}
[H-Z]/[PO_4^{3-}] HF/6-31G*



Total energy = -1764.37 a.u.
Binding energy = -14.62 kcal/mol

[H-Z]/[PO_4^{3-}] B3LYP/6-31G*

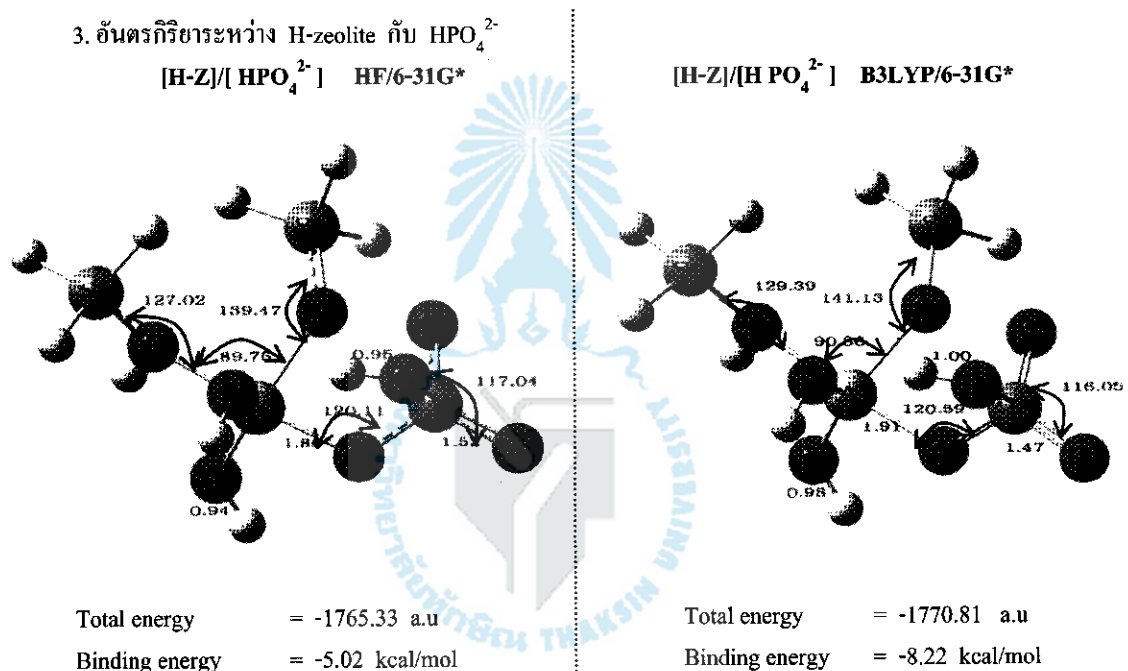


Total energy = -1769.82 a.u.
Binding energy = -22.72 kcal/mol

ภาพที่ 2 แสดงโครงสร้างอันตรกิริยาระหว่าง H-zeolite กับ PO_4^{3-} และพลังงานจากระเบียบวิธี HF และ B3LYP

จากโครงสร้างแสดงอันตรกิริยาระหว่าง H-zeolite กับ PO_4^{3-} และพลังงานที่ได้จากการคำนวณทั้งสองระเบียบวิธี จะเห็นว่า ระเบียบวิธี HF ระบบมีค่าพลังงานเท่ากับ -1764.37 a.u. พลังงานพันธะระหว่าง H-zeolite กับ PO_4^{3-} มีค่า -14.62 kcal/mol ในส่วนของระเบียบวิธี B3LYP ระบบมีค่าพลังงานเท่ากับ -1769.82 a.u. พลังงานพันธะมีค่าเท่ากับ -22.72 kcal/mol

ในระเบียบวิธี HF และ B3LYP บริเวณที่เกิดอันตรกิริยา คือบริเวณอะตอมออกซิเจนที่ 3 (O_3) ของ H-zeolite หลุดออกโดยอะตอมออกซิเจนที่ 7 (O_7) ของ PO_4^{3-} เข้าทำปฏิกิริยากับอะตอม Al ส่งผลให้ความยาวพันธะอะตอมออกซิเจนที่ 7 ($\text{O}_7\text{-Al}$) มีค่าความยาวพันธะเท่ากับ 1.89 Å และ 1.88 Å ตามลำดับ และมุมระหว่างอะตอมอะลูมิเนียมกับอะตอมออกซิเจนที่ 7 และอะตอมฟอสเฟต ($\text{Al-O}_7\text{-P}$) มีค่าเท่ากับ 133.80° และ 134.99° ตามลำดับ เมื่อพิจารณาโครงสร้างจากระเบียบวิธีการคำนวณแบบ HF และ DFT จะพบว่า H ของ H-zeolite เกิดแรงดึงดูดกับอะตอมออกซิเจนที่ 6 (O_6) ของ PO_4^{3-} โดยความยาวพันธะระหว่างออกซิเจนที่ 6 กับอะตอมไฮโดรเจน ($\text{O}_6\text{-H}$) มีค่าความยาวพันธะเท่ากับ 3.82 Å และ 4.10 Å ตามลำดับ



ภาพที่ 3 แสดงโครงสร้างอันตรกิริยาระหว่าง H-zeolite กับ HPO_4^{2-} และพลังงานจากระเบียบวิธี HF และ B3LYP

(O₆-Al) มีค่าความยาวพันธะเท่ากับ 1.85 Å และ 1.87 Å ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาโครงสร้างจากระเบียบวิธีการคำนวณแบบ HF จะพบว่าอะตอมไฮโดรเจน (H) ของ H-zeolite เกิดแรงดึงดูดกับอะตอมออกซิเจนที่ 6 (O₆) ของ H₂PO₄⁻

ตารางที่ 1 แสดงพลังงานรวมที่ได้จากการคำนวณในระบบ H-zeolite

ระบบ	พลังงานรวม (-Eh(a.u.))	
	HF	B3LYP
PO ₄ ³⁻	639.7078	641.8123
HPO ₄ ²⁻	641.4520	642.8174
H ₂ PO ₄ ⁻	641.4718	643.5820
H-Z	1124.6950	1127.9803
[H-Z]/[PO ₄ ³⁻]	1764.3795	1769.8288
[H-Z]/[HPO ₄ ²⁻]	1765.3380	1770.8108
[H-Z]/[H ₂ PO ₄ ⁻]	1766.1590	1771.5804

ตารางที่ 2 แสดงพลังงานพันธะที่ได้จากการคำนวณในระบบ H-zeolite

ระบบ	พลังงานพันธะ, -Δ E (kcal/mol)	
	HF	B3LYP
[H-Z]/[PO ₄ ³⁻]	14.6209	22.7158
[H-Z]/[HPO ₄ ²⁻]	5.0200	8.2203
[H-Z]/[H ₂ PO ₄ ⁻]	4.8940	11.3579

หมายเหตุ การเปลี่ยนหน่วย 1 a.u. = 1 Hartree = 2,625 KJ/mol = 627.51 kcal/mol

สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาการดูดซับฟอสเฟตบนโครงสร้าง H-zeolite ด้วยระเบียบวิธีการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์ พบว่า ผลการคำนวณทั้งสองระดับการคำนวณให้ผลที่สอดคล้องกัน และค่าพลังงานพันธะที่ได้จากการคำนวณแสดงให้เห็นได้ว่า เกิดอันตรกิริยาระหว่างฟอสเฟตกับโครงสร้างของซีโอไลต์ (H-zeolite) ที่บริเวณอะตอมออกซิเจนของฟอสเฟต ซึ่งเป็นบริเวณที่มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสูง นั่นคือซีโอไลต์สามารถดูดซับสารประกอบฟอสเฟตได้จริง และมีความสามารถดูดซับได้แตกต่างกันพิจารณาได้จากค่าพลังงานพันธะที่แตกต่างกันในแต่ละระบบ

คำขอบคุณ

การวิจัยในเรื่องนี้ได้รับการสนับสนุนจากหน่วยวิจัยเคมีคอมพิวเตอร์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ และสำนักคอมพิวเตอร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ

เอกสารอ้างอิง

- [1] Chen, J., H. Kong, D. Wu, Z. Hu, Z. Wang and Y. Wang. (2006). Removal of phosphate from aqueous solution by zeolite synthesized. *Journal of Colloid and Interface Science* 300: 491-497.
- [2] มั่นสิน คัมพูเวศม์ และ มั่นรักษ์ คัมพูเวศม์. (2545) *เคมีวิทยาของน้ำและน้ำเสีย*, กรุงเทพฯ : โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [3] Ugurlu, A. and Salman, B. (1998). Phosphorus removal by fly ash. *Environment International* 24:911-918.
- [4] เว็บไซต์กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม, “องค์การจัดการน้ำเสีย (ออนไลน์)” เข้าถึงได้จาก: [www.wma.or.th/Research/Research 4/Reasearch4.html](http://www.wma.or.th/Research/Research%204/Research4.html).
- [5] Grubb, D., M.S. Guimaraes and R. Valencie. (2000). Phosphate immobilization using an acidic type F fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 76: 217-236.
- [6] จำรัส ลิ้มตระกูล. (2540). *เคมีซีโอไลต์*, วารสารวิทยาศาสตร์. 51(6): 420-122; พฤษภาคม-ธันวาคม 2540.
- [7] Ebner, C., Onthong, U. and Probst, M. (2005). Computational study of hydrated phosphate anions. *Journal of Molecular Liquids*. 118, 15– 25.
- [8] Limtrakul, J. and Onthong, U. (1997). Coadsorption of ammonia and methanol on H-Zeolites and alkaline-exchanged zeolites. *Journal of Molecular Structure* 435:181-192.