

การดูดซับสารกลุ่มยาต้านการอักเสบชนิดไม่ใช่สเตียรอยด์โดยวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ขึ้นรูป
ด้วยอัลจินตและโพลีไวนิลลิดีนฟลูออไรด์



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2561
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ADSORPTION OF NONSTEROIDAL ANTI-
INFLAMMATORY DRUGS BY METAL ORGANIC FRAMEWORKS IN ALGINATE AND POLYVIN
YLIDENE FLUORIDE BEAD

Miss Phattarapan Mongconpattarasuk



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Environmental Engineering
Department of Environmental Engineering
Faculty of Engineering
Chulalongkorn University
Academic Year 2018
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การดูดซับสารกลุ่มยาต้านการอักเสบชนิดไม่ใช่สเตียรอยด์ โดยวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ขึ้นรูปด้วยอัลจินตและโพลี ไวนิลลิดีนฟลูออไรด์
โดย	น.ส.ภัทรพรรณ มงคลภัทรสุข
สาขาวิชา	วิศวกรรมสิ่งแวดล้อม
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.ปฎิภาณ ปัญญาพลกุล
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ดร.ชลิตา รัตนเทวะเนตร

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

.....	คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์ (ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ เตชวรสินสกุล)
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	ประธานกรรมการ (ศาสตราจารย์ ดร.อรรถัย ขวาลภาฤทธิ์)
.....	อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก (รองศาสตราจารย์ ดร.ปฎิภาณ ปัญญาพลกุล)
.....	อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม (ดร.ชลิตา รัตนเทวะเนตร)
.....	กรรมการ (รองศาสตราจารย์ ดร.เขมรัฐ โอสถาปนังค์)
.....	กรรมการ (รองศาสตราจารย์ ดร.ชนาธิป ฝาริโน)
.....	กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย (อาจารย์ ดร.พนิดา ปรารัตน์)

ภัทรพรรณ มงคลภัทรสุข : การดูดซับสารกลุ่มยาต้านการอักเสบชนิดไม่ใช่สเตียรอยด์โดยวัสดุ
โครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ขึ้นรูปด้วยอัลจินเตและโพลีไวนิลิดีนฟลูออไรด์. (

ADSORPTION OF NONSTEROIDAL ANTI-

INFLAMMATORY DRUGS BY METAL ORGANIC FRAMEWORKS IN ALGINATE AND PO
LYVINYLDENE FLUORIDE BEAD) อ.ที่ปรึกษาหลัก : รศ. ดร.ปฎิภาณ ปัญญาพลกุล, อ.ที่

ปรึกษาร่วม : ดร.ชลิตา รัตนเทวะเนตร

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นเพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการประยุกต์ใช้วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (MOFs) ชนิด MIL-53(Al) และ ZIF-8(Zn) ที่ขึ้นรูปเป็นเม็ดด้วยอัลจินเตและโพลีไวนิลิดีนฟลูออไรด์เพื่อ ดูดซับสารกลุ่มยาต้านการอักเสบชนิดไม่ใช่สเตียรอยด์ ได้แก่ ไอบูโพรเฟน (IBP) คีโตโพรเฟน (KET) และ นาพรอกเซน (NPX) จากผลการทดลองภายใต้ระบบที่ละเอียด พบว่า MIL-53(Al) มีอัตราเร็วในการดูดซับ และความจุการดูดซับสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวสูงกว่าถ่านกัมมันต์ชนิดผง (PAC) ส่วน ZIF-8(Zn) ไม่ ปรากฏการดูดซับขึ้นเนื่องจากมีอนุภาคขนาดใหญ่และมีพื้นที่ผิวภายนอกน้อยทำให้โมเลกุลของสารตกค้าง ทางยาไม่สามารถเข้าถึงรูพรุนภายในได้ และเมื่อทำการขึ้นรูป MIL-53(Al) เป็นเม็ดด้วยอัลจินเต (Alginate/MIL-53(Al): AM) พบว่าอัตราเร็วในการดูดซับลดลง โดยใช้ระยะเวลาเข้าสู่สภาวะสมดุลมาก ขึ้นจาก 90 นาที เป็น 180 นาที และสอดคล้องกับจลนพลศาสตร์การดูดซับลำดับที่ 2 เหมือน นอกจากนั้นยังทำให้ความจุการดูดซับ IBP KET และ NPX ลดลง โดยสัดส่วน MIL-53(Al) ที่ 25% (w/w) (AM25) มีความจุในการดูดซับสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวสูงกว่าอัตราส่วนอื่นๆ และไอโซเทอมการ ดูดซับดังกล่าวสอดคล้องกับแบบจำลองของชิปส์ และ เรดลิช-ปีเตอร์สัน ถึงแม้ว่า MIL-53(Al) จะมี ประสิทธิภาพในการดูดซับ IBP KET และ NPX ลดลงเมื่อขึ้นรูปเป็นเม็ด แต่ยังมีอัตราเร็วและความจุใน การดูดซับสารตกค้างทางยาดังกล่าวสูงกว่าถ่านกัมมันต์แบบเกร็ด ในขณะที่ MIL-53(Al) ที่ขึ้นรูปเป็นเม็ด ด้วยโพลีไวนิลิดีนฟลูออไรด์ (PVDF) ไม่ปรากฏการดูดซับขึ้นในทุกอัตราส่วน อาจเนื่องจาก PVDF มี ความไม่ชอบน้ำสูงส่งผลให้สารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวไม่สามารถเข้าถึงรูพรุนและเกิดการดูดซับได้ ส่วน การศึกษาการดูดซับในระบบคอลัมน์ พบว่าเมื่อเพิ่มความสูงของชั้นตัวกลางดูดซับ ส่งผลให้เวลาที่จุด เบรกทูร์ (Breakthrough time) และเวลาที่ชั้นตัวกลางดูดซับเข้าสู่สภาวะอิ่มตัว (Saturation time) เพิ่ม มากขึ้น ในขณะที่อัตราการใช้ตัวกลางดูดซับ (Usage rate) ลดลงแสดงให้เห็นว่าเกิดการใช้ตัวกลางดูดซับ ได้อย่างคุ้มค่ามากที่สุด โดยกราฟเบรกทูร์ที่ได้จากการทดลองสอดคล้องกับทั้งแบบจำลองของโทมัสและ แบบจำลองของยูน-เนวสัน

สาขาวิชา วิศวกรรมสิ่งแวดล้อม

ลายมือชื่อนิสิต

ปีการศึกษา 2561

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม

5970369321 : MAJOR ENVIRONMENTAL ENGINEERING

KEYWORD: Adsorption, Nonsteroidal anti-inflammatory, Metal organic frameworks,
Alginate, Polyvinylidene fluoride

Phattarapan Mongconpattarasuk : ADSORPTION OF NONSTEROIDAL ANTI-
INFLAMMATORY DRUGS BY METAL ORGANIC FRAMEWORKS IN ALGINATE AND PO
LYVINYLIDENE FLUORIDE BEAD. Advisor: Assoc. Prof. Patiparn Punyapalakul,
Ph.D. Co-advisor: Chalita Ratanatawanate, Ph.D.

This research investigated feasibility of using metal organic frameworks ((MOFs)
:MIL-53 (Al) and ZIF-8 (Zn)). MOFs/polymer composite beads were prepared by using
alginate and polyvinylidene fluoride as the binders. Adsorption behavior of nonsteroidal
anti-inflammatory drugs, including ibuprofen (IBP), ketoprofen (KET) and naproxen (NPX)
on obtained composited beads was investigated. Batch adsorption studies revealed that
MIL-53(Al) has significantly higher adsorption rate and adsorption capacity than that of
powder activated carbon (PAC) In contrast, ZIF-8 (Zn) could not adsorb those three
pharmaceuticals, caused by low internal surface accessibility. The alginate/MIL-53 (Al)
exhibited slower adsorption rate than origin MIL-53 (Al), and required longer contact
time to reach equilibrium (from 90 minutes to 180 minutes). Adsorption kinetics of all
adsorbents followed pseudo 2nd order kinetic model. For alginate bead, MIL-53(Al) ratio
at 25% (w/w) (AM25) showed adsorption capacity higher than other ratios. The
adsorption data were fitted to Sips and Redlich-Peterson isotherm models. It was found
that, alginate/MIL-53(Al) had higher removal efficiency of three pharmaceuticals than
granular activated carbon (GAC). On the other hand, PVDF/MIL-53(Al) could not adsorb
three pharmaceuticals because of its hydrophobicity which reduced the accessibility into
internal bead structures. For column adsorption, increasing of column length can
increase breakthrough time and saturation time, while decrease adsorbent usage rate
which represented better adsorption efficiency. The Thomas and Yoon-Nelson models
can be fitted well with the experimental data.

Field of Study: Environmental Engineering Student's Signature

Academic Year: 2018 Advisor's Signature

Co-advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ต้องขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.ปฎิภาณ ปัญญาพลกุล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และ ดร. ชลิตา รัตนเทวะเนตร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วมที่ได้กรุณาใช้เวลาแนะนำ ให้คำปรึกษา และถ่ายทอดวิชาความรู้ที่เป็นประโยชน์ในการทำวิทยานิพนธ์ตลอดจนสนับสนุนทุนในการทำวิทยานิพนธ์ครั้งนี้

ขอกราบขอบพระคุณประธานการสอบวิทยานิพนธ์ ศาสตราจารย์.ดร. อรทัย ชวาลภาฤทธิ์ และคณะกรรมการการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.เชมรัฐ โอสถาพันธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.ชนาธิป มาริโน และ ดร.พนิดา ปรารัตน์ ที่ได้ให้เกียรติใช้เวลาเพื่อการสอบวิทยานิพนธ์นี้ และได้ให้คำแนะนำอันเป็นประโยชน์ซึ่งช่วยให้วิทยานิพนธ์นี้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอบพระคุณภาคีวิชาชีพวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ และศูนย์ความเป็นเลิศด้านการจัดการสารและของเสียอันตราย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย รวมทั้งห้องปฏิบัติการวัสดุวิศวกรรมนาโน เพื่อสิ่งแวดล้อม ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) ที่อนุเคราะห์สถานที่และเครื่องมือเพื่อใช้ในงานวิจัย

ขอบพระคุณอาจารย์รามนรี เนตรวิเชียร เจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการภาคีวิชาชีพวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และ นักวิจัยทุกท่านที่ห้องปฏิบัติการวัสดุวิศวกรรมนาโนเพื่อสิ่งแวดล้อม ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) ที่ให้ความรู้ ความช่วยเหลือ และคำแนะนำที่เป็นประโยชน์ตลอดการทำงานวิจัยนี้

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา และครอบครัว ที่สนับสนุนส่งเสริมทางการศึกษาให้แก่ผู้ทำวิจัยทำให้การศึกษาสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี และขอขอบคุณพี่ๆเพื่อนๆน้องๆในห้องปฏิบัติการทดลองที่คอยให้คำปรึกษาและความช่วยเหลือตลอดมาจนทำให้การทดลองสำเร็จไปได้

ภัทรพรรณ มงคลภัทรสุข

สารบัญ

	หน้า
.....	ค
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฐ
สารบัญรูป.....	ฒ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	5
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	7
2.1 สารตกค้างทางยา (Pharmaceutical residues) และการแพร่กระจายในสิ่งแวดล้อม.....	7
2.2 ไบโพรเฟน (Ibuprofen: IBP).....	9
2.2.1 ไบโพรเฟนในสิ่งแวดล้อม.....	9
2.2.2 ผลกระทบของไบโพรเฟนต่อระบบนิเวศทางน้ำ.....	10
2.3 คีโตโพรเฟน (Ketoprofen: KET).....	11
2.3.1 คีโตโพรเฟนในสิ่งแวดล้อม.....	12
2.3.2 ผลกระทบของคีโตโพรเฟนต่อระบบนิเวศทางน้ำ.....	13

2.4	นาพรอกเซน (Naproxen: NPX).....	13
2.4.1	นาพรอกเซนในสิ่งแวดล้อม.....	14
2.4.2	ผลกระทบของนาพรอกเซนต่อระบบนิเวศทางน้ำ.....	15
2.5	กระบวนการกำจัดสารตกค้างทางยา.....	17
2.5.1	ระบบบำบัดน้ำเสียทั่วไป (Conventional wastewater treatment system).....	17
2.5.2	กระบวนการโคแอกกูเลชันและฟลอคคูเลชัน (Coagulation-Flocculation).....	19
2.5.3	กระบวนการย่อยสลายด้วยแสง (Photodegradation).....	19
2.5.4	กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง (Advanced Oxidation Processes: AOPs).....	20
2.5.5	กระบวนการเมมเบรน (Membrane process).....	20
2.5.6	กระบวนการดูดซับ (Adsorption Process).....	21
2.6	ทฤษฎีการดูดซับ (Adsorption).....	21
2.6.1	กลไกการดูดซับ.....	21
2.6.2	จลนพลศาสตร์การดูดซับ (Kinetic).....	22
2.6.2.1	จลนพลศาสตร์อันดับที่ 1 เสมือน (Pseudo first order kinetic).....	23
2.6.2.2	จลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือน (Pseudo second order kinetic).....	23
2.6.2.3	จลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือนของริทชี (Ritchie-second order model).....	24
2.6.3	ไอโซเทอมการดูดซับ (Isotherm).....	24
2.6.3.1	ไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์ (Langmuir isotherm).....	25
2.6.3.2	ไอโซเทอมแบบฟรุนดิช (Freundlich isotherm).....	27
2.6.3.3	ไอโซเทอมการดูดซับของซิปส์ (Sips isotherm).....	27
2.6.3.4	ไอโซเทอมการดูดซับของเรดดิชและปีเตอร์สัน (Redlich and Peterson).....	28
2.7	การดูดซับในระบบคอลัมน์.....	28
2.7.1	เส้นเบรคทรูและโซนถ่ายเทมวลสาร.....	28
2.7.2	แบบจำลองของโทมัส (Thomas model).....	29

2.7.3	แบบจำลองของโบฮาร์ทและอดัม (Bohart/Adum equation)	30
2.7.4	แบบจำลองของยูน-เนลสัน (Yoon-Nelson)	30
2.7.5	การออกแบบระบบดูดซับแบบตัวกลางอยู่กับที่ (Fixed bed)	31
2.8	วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Metal organic frameworks: MOFs).....	32
2.8.1	MIL-53(Al).....	36
2.8.2	ZIF-8(Zn).....	39
2.9	อัลจิเนต (Alginate).....	40
2.10	โพลีไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (Polyvinylidene fluoride: PVDF).....	41
2.11	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	42
2.11.1	การดูดซับมลสารในน้ำโดย MIL-53(Al).....	42
2.11.2	การดูดซับมลสารในน้ำโดย ZIF-8(Zn).....	44
2.11.3	การดูดซับสารตกค้างทางยาโดยวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ขึ้นรูปเป็นเม็ด(Bead) ..	47
2.11.4	การดูดซับสารตกค้างทางยาภายใต้ระบบคอลัมน์	47
2.11.5	สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	48
บทที่ 3	วิธีดำเนินงานวิจัย.....	50
3.1	วัสดุอุปกรณ์และสารเคมี.....	50
3.1.1	วัสดุอุปกรณ์.....	50
3.1.2	สารเคมี.....	50
3.2	การสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับ	52
3.2.1	การสังเคราะห์ MIL-53(Al).....	52
3.2.2	การสังเคราะห์ ZIF-8	52
3.2.3	การขึ้นรูปตัวกลางดูดซับเป็นเม็ด	53
3.2.3.1	การขึ้นรูปตัวกลางดูดซับโดยใช้อัลจิเนต (Alginate/MIL-53(Al)).....	53

3.2.3.2 การขึ้นรูปตัวกลางดูดซับโดยใช้โพลีไวนิลลิคีนฟลูออไรด์ (PVDF/MIL-53(AI))	53
3.2.3.3 การเคลือบตัวกลางดูดซับชนิด Alginate/MIL-53(AI) ด้วยไคโตซาน (Chitosan/Alginate/MIL-53(AI))	54
3.2.3.4 การขึ้นรูปตัวกลางดูดซับโดยใช้ไคโตซาน (Chitosan/MIL-53(AI))	54
3.3 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวดูดซับ	54
3.3.1 โครงสร้างผลึก	55
3.3.2 พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรรูพรุน	55
3.3.3 หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว	55
3.3.4 ประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของตัวกลางดูดซับ (pH _{PZC})	55
3.3.5 ขนาดของอนุภาคและลักษณะพื้นผิว	56
3.4 การศึกษากระบวนการดูดซับ	56
3.4.1 วิธีวิเคราะห์หาปริมาณมลสารในน้ำเสียสังเคราะห์	56
3.4.1.1 วิธีวิเคราะห์หาปริมาณมลสารในน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้นสูง	56
3.4.1.2 วิธีวิเคราะห์หาปริมาณมลสารในน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้นต่ำ	56
3.4.2 การศึกษากระบวนการดูดซับแบบที่ละเท	57
3.4.2.1 การวิเคราะห์จลนพลศาสตร์การดูดซับ	57
3.4.2.2 การวิเคราะห์ไอโซเทอมสมดุลการดูดซับ	57
3.4.2.2.1 การวิเคราะห์ไอโซเทอมสมดุลการดูดซับแบบน้ำเสียสังเคราะห์ชนิดมลสารเดี่ยวที่มีความเข้มข้นสูง	57
3.4.2.2.2 การวิเคราะห์ไอโซเทอมสมดุลการดูดซับแบบน้ำเสียสังเคราะห์ชนิดมลสารผสมที่มีความเข้มข้นสูง	58
3.4.2.2.3 การวิเคราะห์ไอโซเทอมสมดุลการดูดซับแบบน้ำเสียสังเคราะห์ชนิดมลสารเดี่ยวที่มีความเข้มข้นต่ำ	58

3.4.2.2.4 การวิเคราะห์ไอโซเทอมสมดุลการดูดซับแบบน้ำเสียจริงชนิด มลสาร เดี่ยวที่ความเข้มข้นสูง.....	59
3.4.3 การศึกษากระบวนการดูดซับแบบคอลัมน์	59
บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล	61
4.1 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ	61
4.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก	61
4.1.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรรูพรุน	64
4.1.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันกับพื้นผิวตัวกลางดูดซับ	69
4.1.4 การวิเคราะห์หาประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของตัวกลางดูดซับ (Point of zero charge, pH _{pzc}).....	72
4.1.5 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของตัวกลางดูดซับ	73
4.1.5.1 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของตัวกลางดูดซับชนิดผง	73
4.1.5.2 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของตัวกลางดูดซับชนิดเม็ด.....	76
4.1.6 การวิเคราะห์ความคงตัวของตัวกลางดูดซับชนิดเม็ดในสารละลายต่างๆ	79
4.2 การศึกษากระบวนการดูดซับภายใต้ระบบที่ละเท	88
4.2.1 การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ.....	88
4.2.1.1 ผลการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับของตัวกลางดูดซับชนิดผง	90
4.2.1.2 ผลกระทบของการขึ้นรูปตัวกลางดูดซับเป็นเม็ดต่อจลนพลศาสตร์การดูดซับ 95	
4.2.2 การศึกษาการแพร่เข้าสู่รูพรุน (Intraparticle diffusion).....	102
4.2.2.1 ผลการศึกษาการแพร่เข้าสู่รูพรุนของตัวกลางดูดซับชนิดผง	102
4.2.2.2 ผลกระทบของการขึ้นรูปตัวกลางดูดซับเป็นเม็ดต่อการแพร่เข้าสู่รูพรุน	108
4.2.3 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับในน้ำเสียสังเคราะห์ชนิดมลสารเดี่ยวที่ความเข้มข้นสูง	113
4.2.3.1 ผลการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับของตัวกลางดูดซับชนิดผง	115
4.2.3.2 ผลกระทบของการขึ้นรูปตัวกลางดูดซับเป็นเม็ดต่อไอโซเทอมการดูดซับ	122

4.2.4 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับในน้ำเสียสังเคราะห์ชนิดมลสารผสมที่ความเข้มข้นสูง	134
4.2.5 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับในน้ำเสียสังเคราะห์ชนิดมลสารเดี่ยวที่ความเข้มข้นต่ำ	136
4.2.6 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับในน้ำเสียจริงชนิดมลสารเดี่ยวที่ความเข้มข้นสูง	137
4.3 การศึกษากระบวนการดูดซับแบบคอลัมน์	139
4.3.1 ผลของความสูงของชั้นตัวกลางดูดซับต่อกราฟเบรกกทูลู	139
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	147
5.1 สรุปผลการวิจัย	147
5.1.1 การศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ	147
5.1.2 การศึกษากระบวนการดูดซับแบบที่ละเท	147
5.1.2.1 การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ	147
5.1.2.2 การศึกษาการแพร่เข้าสู่รูพรุน	148
5.1.2.3 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับในน้ำเสียสังเคราะห์ชนิดมลสารเดี่ยวที่ความเข้มข้นสูง	148
5.1.2.4 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับในน้ำเสียสังเคราะห์ชนิดมลสารผสมที่ความเข้มข้นสูง	149
5.1.2.5 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับในน้ำเสียสังเคราะห์ชนิดมลสารเดี่ยวที่ความเข้มข้นต่ำ	149
5.1.2.6 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับในน้ำเสียจริงชนิดมลสารเดี่ยวที่ความเข้มข้นสูง	149
5.1.3 การศึกษากระบวนการดูดซับแบบคอลัมน์	150
5.1.4 การนำไปประยุกต์ใช้ในระบบปฏิบัติการจริง	150
5.2 ข้อเสนอแนะ	151
ภาคผนวก	153

บรรณานุกรม	196
ประวัติผู้เขียน	214



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญตาราง

ตารางที่ 2-1	แสดงคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของ IBP KET และ NPX	16
ตารางที่ 2-2	ตัวอย่างความเข้มข้นของสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ชนิด ในแหล่งน้ำต่างๆ	17
ตารางที่ 3-1	พารามิเตอร์ที่ใช้วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวกลางดูดซับ.....	55
ตารางที่ 4-1	แสดงตำแหน่งการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ระนาบต่างๆ ของ ZIF-8(Zn).....	64
ตารางที่ 4-2	แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรรูพรุนของ MIL-53(Al), ZIF-8(Zn) และ PAC	69
ตารางที่ 4-3	แสดงประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของตัวกลางดูดซับต่างๆ (pH _{pzc})	73
ตารางที่ 4-4	สรุปลักษณะทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ	87
ตารางที่ 4-5	แสดงค่าคงที่จลนพลศาสตร์การดูดซับ IBP KET และ NPX โดย MIL-53(Al), ZIF-8(Zn) และ PAC	94
ตารางที่ 4-6	แสดงค่าคงที่จลนพลศาสตร์การดูดซับ IBP KET และ NPX โดย AM25, PM25 และ GAC	101
ตารางที่ 4-7	แสดงค่าคงที่กลไกการดูดซับ IBP KET และ NPX โดยแบบจำลองการแพร่ภายใน ..	106
ตารางที่ 4-8	แสดงขนาดโมเลกุลของ IBP NPX และ KET	107
ตารางที่ 4-9	แสดงค่าคงที่กลไกการดูดซับ IBP KET และ NPX โดยแบบจำลองการแพร่ภายในบน Alginate/MIL-53(Al) ในทั้ง 3 อัตราส่วน เปรียบเทียบกับ GAC.....	111
ตารางที่ 4-10	แสดงค่าคงที่ไอโซเทอมการดูดซับ IBP KET และ NPX โดย MIL-53(Al), ZIF-8(Zn) และ PAC	120
ตารางที่ 4-11	แสดงค่าคงที่ไอโซเทอมการดูดซับ IBP KET และ NPX บนตัวกลางดูดซับชนิดเม็ด ประกอบด้วย AM25, PM25 และ GAC	129
ตารางที่ 4-12	แสดงลักษณะทางเคมีระหว่างสารละลายฟอสเฟสบัฟเฟอร์ และน้ำเสียจริง.....	137
ตารางที่ 4-13	แสดงค่าพารามิเตอร์ต่างๆจากกราฟเบรททู	141
ตารางที่ 4-14	แสดงค่า EBCT และ อัตราการใช้ตัวกลางดูดซับ AM25.....	142

ตารางที่ 4-15 แสดงค่าคงที่แบบจำลองการดูดซับของระบบคอลัมน์ที่ความสูงของชั้นตัวกลางดูดซับ
ต่างๆ..... 146

ตารางที่ 5-1 แสดงราคาและประสิทธิภาพของตัวกลางดูดซับชนิดเม็ด.....

Error! Bookmark not defined.



สารบัญรูป

รูปที่ 1-1	ขอบเขตงานวิจัย.....	6
รูปที่ 2-1	หนทาง การแพร่กระจายของสารตกค้างทางยาในสิ่งแวดล้อม.....	8
รูปที่ 2-2	จำนวนชนิดของสารตกค้างทางยาที่พบในแหล่งน้ำต่างๆทั่วโลก รวมทั้งในประเทศไทย.....	8
รูปที่ 2-3	กลไกการดูดซับ.....	22
รูปที่ 2- 4	ก) โครงสร้างของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ประกอบด้วยไอออนโลหะ และโมเลกุลของสารอินทรีย์ ข) ตัวอย่างโครงสร้างของลิแกนด์อินทรีย์ที่ใช้ในการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์.....	33
รูปที่ 2-5	ก) โครงสร้างต่างๆของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ใช้ลิแกนด์อินทรีย์เป็นกรดเทอเลปทาลิท ข) โครงสร้างของ UiO-66, UiO-67 และ UiO-68 ที่เกิดจากการเพิ่มความยาวของสายคาร์บอนในลิแกนด์อินทรีย์ ค) ตัวอย่างการเปลี่ยนแปลงทางรูปร่างของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์เมื่อมีการแทนที่อะตอมในโมเลกุลของตัวเชื่อมอินทรีย์.....	36
รูปที่ 2- 6	ก) การจัดเรียงตัวของโครงสร้าง MIL-53(Al) ข) กรดเทอเลปทาลิก (terephthalic acid) หรือ 1,4-benzenedicarboxylate ลิแกนด์อินทรีย์ของ MIL-53(Al).....	38
รูปที่ 2-7	แสดงโครงสร้าง 3มิติ ของ ก) MIL-53(Al) _{as} ข) MIL-53(Al) _{ht} และ ค) MIL-53(Al) _{lt}	38
รูปที่ 2-8	ก) การจัดเรียงตัวของโครงสร้าง ZIF-8(Zn) ข) โครงสร้างสามมิติของ ZIF-8(Zn) ค) 2-methylimidazolate (MeIm) ลิแกนด์อินทรีย์ของ ZIF-8(Zn).....	39
รูปที่ 2-9	ก) โครงสร้างน้ำตาลที่เป็นองค์ประกอบ ข) ลักษณะการจัดเรียงตัวในรูปแบบต่างๆ.....	40
รูปที่ 2-10	กลไกการเกิดเจลของ calcium alginate (Egg-box model).....	41
รูปที่ 3-1	แสดงแผนภาพการทดลองภายใต้ระบบคอลัมน์.....	60
รูปที่ 4-1	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ MIL-53(Al) (บน) และ ZIF-8(Zn) (ล่าง).....	63
รูปที่ 4-2	แสดงไอโซเทอมการดูดซับตามการจำแนกโดย IUPAC.....	67
รูปที่ 4-3	แสดงการจำแนก Hysteresis loop โดย IUPAC.....	67
รูปที่ 4-4	แสดงไอโซเทอมการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของ MIL-53(Al) (บน) และ ZIF-8(Zn) (ล่าง).....	68
รูปที่ 4-5	แสดงสเปกตรัม IR ของ MIL-53(Al) (บน) และ ZIF-8(Zn) (ล่าง).....	71

รูปที่ 4-6	แสดงค่าศักย์ซีต้า (Zeta potential) ที่พีเอชต่างๆ ของ MIL-53(Al) และ ZIF-8(Zn).....	72
รูปที่ 4-7	เปรียบเทียบลักษณะพื้นผิวของ MIL-53(Al) (ซ้าย) และ ZIF-8(Zn) (ขวา).....	74
รูปที่ 4-8	แสดงลักษณะพื้นผิวของ MIL-53(Al) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	75
รูปที่ 4-9	เปรียบเทียบลักษณะพื้นผิวภายนอกของ Alginate/MIL-53(Al) (ซ้าย).....	77
รูปที่ 4-10	เปรียบเทียบลักษณะพื้นผิวภายใน (Cross section) ของ Alginate/MIL-53(Al) (ซ้าย) และ PVDF/MIL-53(Al) (ขวา) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยายต่างๆ	78
รูปที่ 4-11	แสดงลักษณะของ AM25(ก), AM50(ข) และ AM75(ค) ในน้ำ DI(1), สารละลายโซเดียมฟอสเฟตบัฟเฟอร์ควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 ความแรงประจุเท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร(2),.....	82
รูปที่ 4-12	เปรียบเทียบลักษณะของ AM25(ก), AM50(ข) และ AM75(ค).....	83
รูปที่ 4-13	เปรียบเทียบขนาดของ AM25, AM50 และ AM75 (ซ้ายไปขวาตามลำดับ).....	84
รูปที่ 4-14	เปรียบเทียบลักษณะของ PVDF(ก), PM25(ข) และ PM50(ค).....	85
รูปที่ 4-15	แสดงลักษณะของ Chitosan (บน) และ CM50 (ล่าง) ภายหลังจากกระบวนการดูดซับ.....	86
รูปที่ 4-16	แสดงจลนพลศาสตร์การดูดซับ IBP(ก) KET(ข) และ NPX(ค) บนตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al), ZIF-8(Zn) และ PAC	92
รูปที่ 4-17	เปรียบเทียบแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับ IBP(ก), KET(ข) และ NPX(ค) บนตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) (ซ้าย) และ PAC (ขวา).....	93
รูปที่ 4-18	แสดงจลนพลศาสตร์การดูดซับ IBP(ก) KET(ข) และ NPX(ค) บนตัวกลางดูดซับ AM25, AM50, AM75 (คำนวณเฉพาะน้ำหนักของ MIL-53(Al)) และ Alginate.....	97
รูปที่ 4-19	เปรียบเทียบจลนพลศาสตร์การดูดซับ IBP(ก) KET(ข) และ NPX(ค) บน MIL-53(Al) และ MIL-53(Al) ที่ขึ้นรูปด้วยอัลจิเนตในอัตราส่วนต่างๆ.....	98
รูปที่ 4-20	เปรียบเทียบจลนพลศาสตร์การดูดซับ IBP(ก) KET(ข) และ NPX(ค) บนตัวกลางดูดซับ AM25, PM25 (คำนวณเฉพาะน้ำหนักของ MIL-53(Al)) และ GAC	99
รูปที่ 4-21	เปรียบเทียบแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับ IBP(ก), KET(ข) และ NPX(ค) บนตัวกลางดูดซับ AM25 (ซ้าย) และ GAC (ขวา)	100
รูปที่ 4-22	กลไกการดูดซับ IBP(ก), KET(ข) และ NPX(ค) โดยแบบจำลองการแพร่ภายในอนุภาคของ MIL-53(Al) (ซ้าย) และ PAC (ขวา).....	105

รูปที่ 4-23 กลไกการดูดซับ IBP(ก), KET(ข) และ NPX(ค) โดยแบบจำลองการแพร่ภายในอนุภาคของ Alginate/MIL-53(AL) ในอัตราส่วนต่าง	110
รูปที่ 4-24 กลไกการดูดซับ IBP(ก), KET(ข) และ NPX(ค) โดยแบบจำลองการแพร่ภายในอนุภาคของ AM25 (ซ้าย) และ GAC (ขวา).....	112
รูปที่ 4-25 แสดงตัวกลางดูดซับที่ใช้ในการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ.....	113
รูปที่ 4-26 แสดงไอโซเทอมการดูดซับ IBP(ก) KET(ข) และ NPX(ค) บนตัวกลางดูดซับ MIL-53(AL), ZIF-8(Zn) และ PAC.....	118
รูปที่ 4-27 เปรียบเทียบแบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับ IBP(ก), KET(ข) และ NPX(ค) บนตัวกลางดูดซับ MIL-53(AL) (ซ้าย) และ PAC (ขวา).....	119
รูปที่ 4-28 แสดงแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตย์, อันตรกิริยา $\pi-\pi$ (ก) และ breathing effect(ข) ที่คาดว่าจะทำให้เกิดการดูดซับ IBP, NPX และ KET บน MIL-53(AL)	121
รูปที่ 4-29 เปรียบเทียบไอโซเทอมการดูดซับ IBP(ก) KET(ข) และ NPX(ค) บน AM25, AM50, AM75 (คำนวณเฉพาะน้ำหนักของ MIL-53(AL)) และ Alginate)	124
รูปที่ 4-30 เปรียบเทียบไอโซเทอมการดูดซับ IBP(ก) KET(ข) และ NPX(ค) บน MIL-53(AL) และ Alginate/ MIL-53(AL) (AM25, AM50 และ AM75 คำนวณเฉพาะน้ำหนักของ MIL-53(AL)).....	125
รูปที่ 4-31 แสดงไอโซเทอมการดูดซับ IBP(ก) KET(ข) และ NPX(ค) บนตัวกลางดูดซับ AM25, PM25 (คำนวณเฉพาะน้ำหนักของ MIL-53(AL)) และ GAC)	126
รูปที่ 4-32 แสดงไอโซเทอมการดูดซับ IBP(ก) KET(ข) และ NPX(ค) บน PM25, PM50 (คำนวณเฉพาะน้ำหนักของ MIL-53(AL)) และ PVDF).....	127
รูปที่ 4-33 เปรียบเทียบแบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับ IBP(ก), KET(ข) และ NPX(ค) บนตัวกลางดูดซับ AM25 (ซ้าย) และ GAC (ขวา)	128
รูปที่ 4-34 เปรียบเทียบความจุการดูดซับ IBP(ก), KET(ข) และ NPX(ค) บน Alginate/MIL53(AL) (ซ้าย) และ Chitosan/Alginate/MIL53(AL)(ขวา) (คำนวณน้ำหนักเฉพาะ MIL-53(AL) ยกเว้น Alginate และ CA).....	132
รูปที่ 4-35 แสดงไอโซเทอมการดูดซับ IBP(ก) KET(ข) และ NPX(ค) บน Chitosan และ CM (คำนวณน้ำหนักเฉพาะ MIL-53(AL))	133

รูปที่ 4-36 เปรียบเทียบความจุการดูดซับ IBP, KET และ NPX ในน้ำเสียสังเคราะห์ ชนิดมลสารเดี่ยว (ซ้าย) และมลสารผสม(ขวา) บน MIL-53(AI) (ก), AM25 (ข) และ PAC (ค)..... 135

รูปที่ 4-37 เปรียบเทียบไอโซเทอมการดูดซับ IBP ที่ความเข้มข้นต่ำโดย MIL-53(AI) และ AM25 136

รูปที่ 4-38 เปรียบเทียบไอโซเทอมการดูดซับ IBP โดย AM25 ในน้ำเสียสังเคราะห์ที่ใช้สารละลาย ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ควบคุมพีเอชและความแรงของประจุและในน้ำเสียจริง..... 138

รูปที่ 4-39 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มข้นของ IBP ที่เวลาใดๆ ต่อความเข้มข้นเริ่มต้น ของ IBP (C_t/C_0) กับเวลา โดยใช้ระบบคอลัมน์ที่บรรจุ AM25 ความยาว 6 8 10 และ 15 เซนติเมตร 139

รูปที่ 4-40 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง EBCT กับอัตราการใช้ตัวดูดซับ AM25..... 143

รูปที่ 4-41 เปรียบเทียบแบบจำลองการดูดซับ IBP ในระบบคอลัมน์ที่มีความสูงของตัวกลางดูดซับ AM25 6, 8, 10 และ 15 เซนติเมตร..... 145



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันสารตกค้างทางยาในสิ่งแวดล้อมเป็นประเด็นปัญหาที่มีความสำคัญ ทั้งในเรื่องของการแพร่กระจายของสารตกค้างทางยาในสิ่งแวดล้อมที่เพิ่มมากขึ้นในทุกๆปี โดยเฉพาะยาในกลุ่มต้านการอักเสบชนิดไม่ใช่สเตียรอยด์ (Nonsteroidal anti-inflammatory drugs: NSAID) เช่น ไอบูโพรเฟน(Ibuprofen: IBP) คีโตโพรเฟน(Ketoprofen: KET) และนาพรอกเซน(naproxen: NPX) ซึ่งเป็นยาพื้นฐานที่สามารถซื้อขายได้โดยไม่ต้องมีใบสั่งยาจากการวินิจฉัยของแพทย์ (non-prescription drug) (Camacho-Muñoz et al., 2010) ทำให้มีปริมาณการผลิต และบริโภคสูงในหลายประเทศทั่วโลก แต่สารกลุ่มผลิตภัณฑ์ดังกล่าวไม่สามารถเมตาบอลิซึมได้อย่างสมบูรณ์ในร่างกายมนุษย์และสัตว์ จึงทำให้ถูกขับออกจากร่างกายร่วมกับปัสสาวะและอุจจาระ ส่งผลให้มีการตรวจพบสารตกค้างทางยาในหน่วยนาโนกรัมต่อลิตรถึงไมโครกรัมต่อลิตร ทั้งในน้ำทิ้งจากระบบบำบัด น้ำผิวดิน น้ำใต้ดิน น้ำทะเล และโดยเฉพาะอย่างยิ่งในน้ำดื่ม เช่น มีการตรวจพบสารตกค้างทางยาในน้ำเสีย โดยมีปริมาณสูงถึง 215–1673 ไมโครกรัมต่อลิตร (Ashfaq และคณะ, 2017) และในประเทศไทยมีการตรวจพบสารตกค้างทางยามากถึง 31-100 ชนิดในแหล่งน้ำต่างๆ (Beek และคณะ, 2015) อีกทั้งเมื่อสารตกค้างทางยาเข้าสู่สิ่งแวดล้อมจะส่งผลกระทบต่อระบบนิเวศในน้ำทั้งแบบระยะสั้น และระยะยาว เช่น รบกวนการผลิตฮอร์โมนของต่อมไร้ท่อในปลา และส่งผลกระทบต่อระบบสืบพันธุ์ของปลา โดยพบโปรตีนไวเทลโลเจนิน (vitellogenin: VTG) ในปลาเทวดาเพศผู้ ซึ่งตามปกติแล้วโปรตีนดังกล่าวจะถูกสังเคราะห์ขึ้นเฉพาะในตัวเมีย เป็นต้น (Gröner, Ziková และ Kloas, 2015; Xia, Zheng, และ Zhou, 2017) รวมทั้งยังไม่มีกฎหมายหรือเกณฑ์มาตรฐานใดๆ ในการควบคุมสารตกค้างทางยาในสิ่งแวดล้อมอีกด้วย

นอกจากนี้ระบบบำบัดน้ำเสียทั่วไป (conventional wastewater treatment system) ถูกออกแบบโดยมุ่งเน้นเพื่อกำจัดอนุภาคของแข็ง สารประกอบอินทรีย์คาร์บอน และสารอาหารที่จุลินทรีย์สามารถย่อยสลายได้ง่ายทางชีวภาพ (Oliveira, Aukidy และ Verlicchi, 2018) แต่ไม่ได้ถูก

ออกแบบโดยมุ่งเน้นเพื่อกำจัดสารตกค้างทางยาโดยเฉพาะ โดยพบว่าสามารถกำจัดไอบูโพรเฟน คีโตโพรเฟน และนาพรอกเซนได้เพียง 43-60% (Carballa และคณะ, 2004), 8-53% (Mehinto, 2009; Simazaki และคณะ, 2015) และ 48% (Gros และคณะ, 2010) ตามลำดับ อีกทั้งยังอาจเกิดสารประกอบหรือสารพลอยได้ที่เป็นพิษขึ้น ซึ่งสารดังกล่าวสามารถยับยั้งการทำงานของเอนไซม์ในจุลินทรีย์ในระบบตะกอนเร่งได้ (Yang และคณะ, 2017) และการรวมตัวของสารตกค้างทางยา เช่น ไอบูโพรเฟน คีโตโพรเฟน และนาพรอกเซน จะทำให้เกิดความเป็นพิษต่อกลุ่มจุลินทรีย์ในการย่อยสลายทางชีวภาพอีกด้วย (Aissaoui และคณะ, 2017; Jiang และคณะ, 2017) ดังนั้นจึงควรมีกระบวนการมาช่วยส่งเสริมการกำจัดสารตกค้างทางยาให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น โดยกระบวนการดูดซับ (adsorption) เป็นกระบวนการที่นิยมนำมาใช้ เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการกำจัดสารตกค้างทางยาสูง ใช้ต้นทุนในการเดินระบบต่ำ รวมทั้งเป็นกระบวนการที่ไม่ซับซ้อน จึงไม่ต้องใช้ผู้เชี่ยวชาญในการเดินระบบ และที่สำคัญอย่างยิ่งคือไม่เกิดสารพลอยได้ที่ไม่ต้องการ โดยตัวกลางดูดซับที่นิยมนำมาใช้ คือ ถ่านกัมมันต์ (activated carbon) แต่ถ่านกัมมันต์เป็นตัวกลางดูดซับที่ไม่มีความจำเพาะเจาะจงต่อมลสาร รวมทั้งการฟื้นฟูถ่านกัมมันต์ (regeneration) ทำได้ยากและใช้ค่าใช้จ่ายสูง (Patil และคณะ, 2011) จึงมีความจำเป็นในการศึกษาเพื่อหาตัวดูดซับที่มีสมบัติที่โดดเด่น และมีศักยภาพเพียงพอมากำจัดสารตกค้างทางยา โดยพบว่าวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (metal organic frameworks: MOFs) โดยเฉพาะ MIL-53(Al) และ ZIF-8(Zn) มีสมบัติที่หลากหลาย ทั้งมีพื้นที่ผิวสูง มีความเสถียรต่อความชื้น ปฏิกริยาเคมี และยังทนต่อความร้อนได้สูงถึง 550 องศาเซลเซียส ที่สำคัญยังมีความเสถียรในน้ำอีกด้วย (Qian และคณะ, 2013) แต่ในการนำตัวกลางดูดซับไปประยุกต์ในการใช้งานจริง หากตัวกลางดูดซับอยู่ในรูปแบบผง ย่อมก่อให้เกิดปัญหาในการแยกตัวกลางดูดซับในรูปแบบผงออกจากรู้น้ำที่บำบัดแล้ว ทำให้เกิดการสูญเสียตัวกลางดูดซับ หรืออาจต้องเพิ่มกระบวนการอื่นเพื่อมาช่วยแยกภายหลัง ซึ่งทำให้เสียค่าใช้จ่ายเพิ่มขึ้นอย่างไม่ควรจะเป็น ดังนั้นจึงมีความจำเป็นในการลดการแพร่กระจายของตัวกลางดูดซับ โดยการขึ้นรูปตัวกลางดูดซับเป็นเม็ด

งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นในการศึกษาความเป็นไปได้ในการประยุกต์ใช้วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (MOFs) ชนิด MIL-53(Al) และ ZIF-8(Zn) ที่ขึ้นรูปเป็นเม็ดด้วยอัลจินตและโพลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ เพื่อดูดซับสารตกค้างทางยา 3 ชนิด ได้แก่ ไอบูโพรเฟน (ibuprofen: IBP) คีโตโพรเฟน

(Ketoprofen: KET) และนาพรอกเซน (naproxen) ในน้ำเสียสังเคราะห์ โดยเปรียบเทียบประสิทธิภาพกับถ่านกัมมันต์ชนิดเกร็ดและชนิดผง (GAC และ PAC ตามลำดับ)

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับไอบูโพรเฟน คีโตโพรเฟน และนาพรอกเซน โดย MOFs ได้แก่ MIL-53(Al) และ ZIF-8(Zn) และเปรียบเทียบกับ PAC

1.2.2 เพื่อศึกษาการดูดซับแบบคัดเลือกระหว่างไอบูโพรเฟน คีโตโพรเฟน และนาพรอกเซน โดยตัวกลางดูดซับ

1.2.3 เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับของ MOFs ที่ขึ้นรูปด้วยอัลจิเนต และ PVDF และเปรียบเทียบกับ GAC

1.2.4 เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับของ MOFs ที่ขึ้นรูปด้วยอัลจิเนต และ PVDF แบบคอลัมน์

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

งานวิจัยนี้ทำการแบ่งการศึกษาออกเป็น 5 ส่วน (ตามรูปที่ 1-1) ประกอบด้วย

ส่วนที่ 1 สังเคราะห์ตัวกลางดูดซับ

ทำการสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับชนิด MIL-53 (Al) และ ZIF-8(Zn) และขึ้นรูปตัวกลางดูดซับเป็นเม็ดโดยใช้อัลจิเนต และ PVDF

ส่วนที่ 2 ศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ

ทำการศึกษาโครงสร้างผลึก พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรรูพรุน หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว ความเป็นประจุบนพื้นผิว ขนาดของอนุภาคและลักษณะพื้นผิวของตัวกลางดูดซับชนิดผงและชนิดเม็ด และความคงตัวของตัวกลางดูดซับชนิดเม็ด

ส่วนที่ 3 ศึกษากระบวนการดูดซับแบบทีละเทของตัวกลางดูดซับชนิดผง

1) ศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับของ IBP KET และ NPX

โดยเตรียมสารละลายของ IBP KET และ NPX ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ตัวกลางดูดซับ 10 มิลลิกรัม โดยใช้ฟอสเฟตบัพเฟอร์ควบคุมค่าพีเอชเท่ากับ 7 และความแรงประจุเท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร

2) ศึกษาไอโซเทอมการดูดซับในน้ำเสียสังเคราะห์ชนิดมลสารเดี่ยวที่ความเข้มข้นสูง

โดยเตรียมสารละลายของ IBP KET และ NPX ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 1-10 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ตัวกลางดูดซับ 10 มิลลิกรัม โดยใช้ฟอสเฟตบัพเฟอร์ควบคุมค่าพีเอชเท่ากับ 7 และความแรงประจุเท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร

3) ศึกษาไอโซเทอมการดูดซับแบบน้ำเสียสังเคราะห์ชนิดมลสารผสมที่ความเข้มข้นสูง

คัดเลือกตัวกลางดูดซับที่มีประสิทธิภาพสูงสุดมาศึกษาความสามารถในการดูดซับแบบน้ำเสียสังเคราะห์ชนิดมลสารผสมที่ความเข้มข้นสูง โดยเตรียมความเข้มข้นของแต่ละมลสารอยู่ที่ 1-10 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ตัวกลางดูดซับ 10 มิลลิกรัม โดยใช้ฟอสเฟตบัพเฟอร์ควบคุมค่าพีเอชเท่ากับ 7 และความแรงประจุเท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร

4) ศึกษาไอโซเทอมการดูดซับแบบน้ำเสียสังเคราะห์ชนิดมลสารเดี่ยวที่ความเข้มข้นต่ำ

คัดเลือกตัวกลางดูดซับและสารตกค้างทางยาที่มีประสิทธิภาพสูงสุดมาศึกษาความสามารถในการดูดซับแบบน้ำเสียสังเคราะห์ชนิดมลสารเดี่ยวที่ความเข้มข้นต่ำ ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ตัวกลางดูดซับ 2-12 มิลลิกรัม โดยใช้ฟอสเฟตบัพเฟอร์ควบคุมค่าพีเอชเท่ากับ 7 และความแรงประจุเท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร

ส่วนที่ 4 ศึกษากระบวนการดูดซับแบบที่ละเทของตัวกลางดูดซับชนิดเม็ด

ประกอบด้วยตัวกลางดูดซับที่ขึ้นรูปเม็ดด้วยอัลจิเนต และ ตัวกลางดูดซับที่ขึ้นรูปเม็ดด้วย PVDF

- 1) ศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ IBP KET และ NPX
- 2) ศึกษาไอโซเทอมการดูดซับแบบน้ำเสียสังเคราะห์ชนิดมลสารเดี่ยวที่ความเข้มข้นสูง
- 3) ศึกษาไอโซเทอมการดูดซับแบบน้ำเสียสังเคราะห์ชนิดมลสารผสมที่ความเข้มข้นสูงโดยใช้ตัวกลางดูดซับชนิดเม็ดที่มีประสิทธิภาพสูงสุด
- 4) ศึกษาไอโซเทอมการดูดซับแบบน้ำเสียสังเคราะห์ชนิดมลสารเดี่ยวที่ความเข้มข้นต่ำโดยใช้ตัวกลางดูดซับชนิดเม็ดและสารตกค้างทางยาที่มีประสิทธิภาพสูงสุด

ส่วนที่ 5 ศึกษากระบวนการดูดซับแบบคอลัมน์

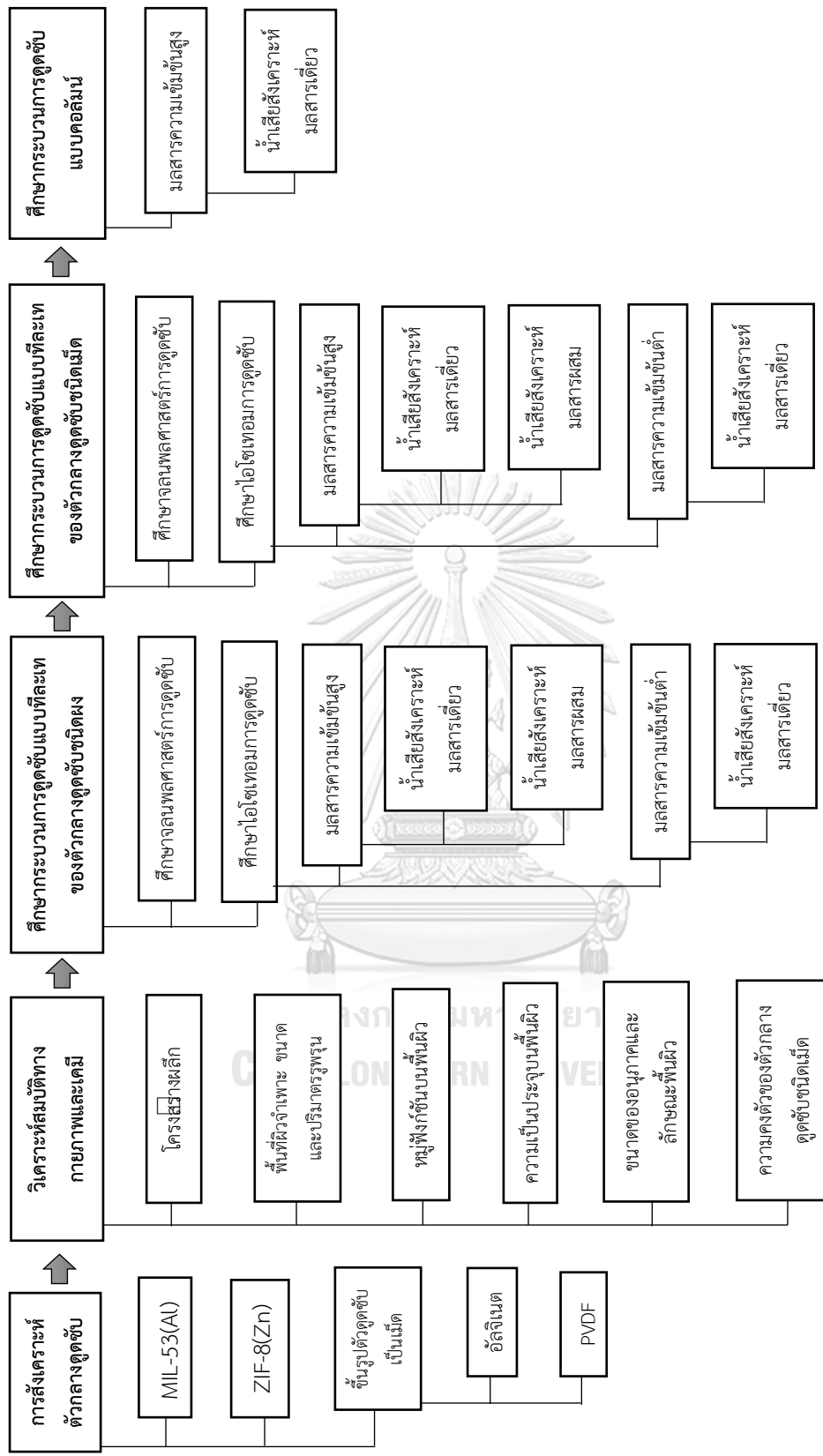
คัดเลือกตัวกลางดูดซับชนิดเม็ดและสารตกค้างทางยาที่มีประสิทธิภาพสูงสุดมาศึกษากระบวนการดูดซับแบบคอลัมน์ โดยเตรียมสารละลายยาความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อลิตรในน้ำเสียจริง โดยควบคุมอัตราการไหลของสารละลายเข้าคอลัมน์ด้วยปั๊มรีดท่อ (peristaltic pump)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ทราบถึงศักยภาพในการดูดซับแบบคัดเลือกของ IBP KET และ NPX บนตัวกลางดูดซับ MIL-53 (Al) และ ZIF-8(Zn) และผลกระทบของการขึ้นรูปเป็นเม็ดโดยใช้โพลีเอทิลีน และ PVDF

1.4.2 สามารถประเมินศักยภาพของระบบปฏิบัติการการดูดซับแบบคอลัมน์และนำไปใช้ในการออกแบบระบบปฏิบัติการจริงได้





รูปที่ 1-1 ขอบเขตงานวิจัย

บทที่ 2

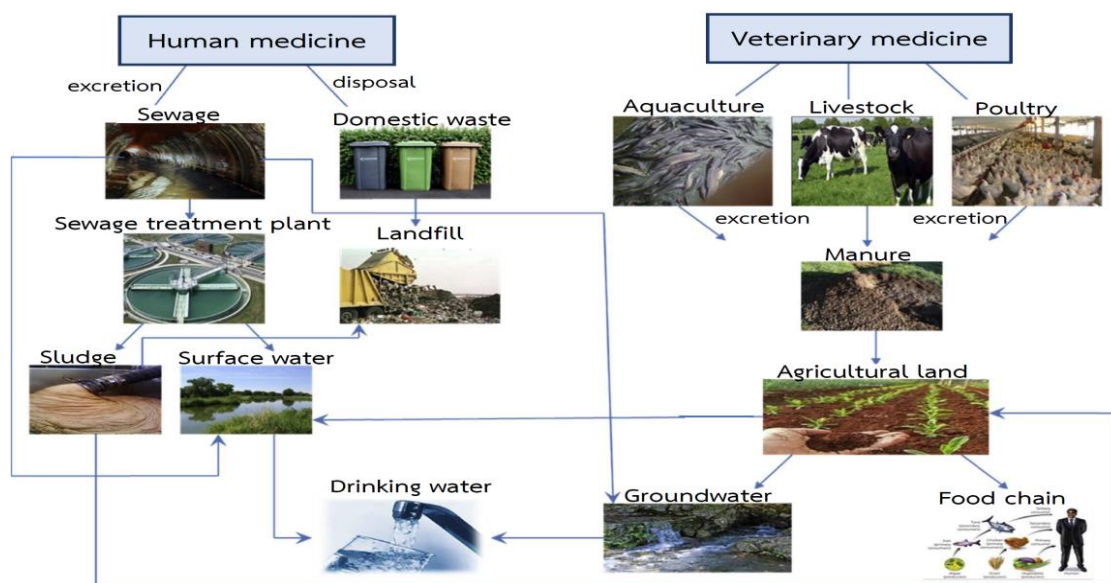
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 สารตกค้างทางยา (Pharmaceutical residues) และการแพร่กระจายในสิ่งแวดล้อม

หากกล่าวถึงสารปนเปื้อนในแหล่งน้ำ จะมุ่งเน้นเพียงสารปนเปื้อนที่มีความเข้มข้นสูง หรือส่งผลกระทบต่อสุขภาพอนามัยมนุษย์ หรือสิ่งแวดล้อมอย่างชัดเจน แต่ในปัจจุบันด้วยความก้าวหน้าทางวิทยาศาสตร์จึงมีการตรวจพบสารปนเปื้อนที่มีความเข้มข้นต่ำในหน่วยนาโนกรัมต่อลิตรถึงไมโครกรัมต่อลิตรในแหล่งน้ำ และยังไม่มีรายงานที่ชัดเจนถึงผลกระทบต่อสุขภาพอนามัยของมนุษย์และสิ่งแวดล้อม ดังนั้นจึงยังไม่ถูกกำหนดไว้ในมาตรฐานคุณภาพน้ำประเภทต่างๆ โดยสารปนเปื้อนเหล่านี้ถูกเรียกว่าสารมลพิษอุบัติใหม่ในสิ่งแวดล้อม (emerging pollutant) ซึ่งสำนักงานปกป้องสิ่งแวดล้อม (Environmental Protection Agency: EPA) ได้ให้คำอธิบายเกี่ยวกับสารมลพิษอุบัติใหม่ในสิ่งแวดล้อมไว้ว่า เป็นสารเคมีหรือสารประกอบที่พบว่า มีโอกาส ศักยภาพ หรือสามารถคุกคามสุขภาพอนามัยของมนุษย์ หรือสิ่งแวดล้อม หรือเพราะยังไม่ได้กำหนดไว้ในมาตรฐานความปลอดภัยต่อสุขภาพอนามัย โดยสารดังกล่าวเพิ่งถูกตรวจพบแหล่งกำเนิดหรือหนทางที่มนุษย์อาจสัมผัส หรือได้รับสารนั้นๆ ได้ (พรสวรรค์ ศรีสวัสดิ์, 2556)

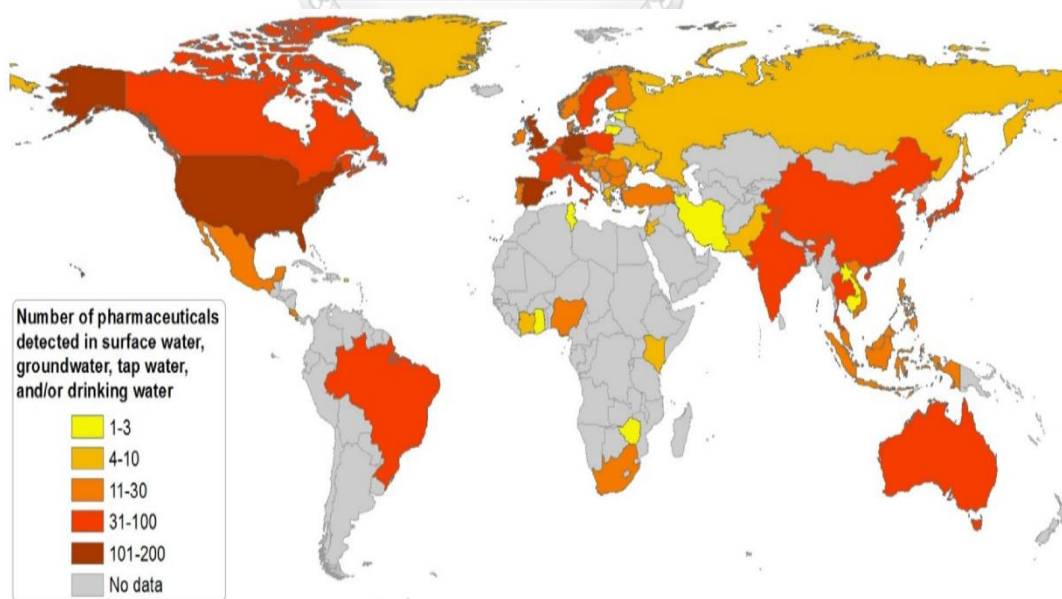
โดยสารกลุ่มผลิตภัณฑ์ยา (pharmaceuticals) จัดเป็นสารมลพิษอุบัติใหม่ในสิ่งแวดล้อมกลุ่มหนึ่ง เนื่องจากสารกลุ่มผลิตภัณฑ์ยาเป็นสิ่งที่จำเป็นอย่างยิ่งในการดำรงชีวิต มีการใช้ทั้งในทางการแพทย์และปศุสัตว์ โดยมุ่งเน้นเพื่อดูแลสุขภาพอนามัยของมนุษย์และสัตว์ ทำให้มีความต้องการสารกลุ่มผลิตภัณฑ์ยาเพิ่มมากขึ้นในทุกๆวัน โดยสารกลุ่มผลิตภัณฑ์ยามีหนทางเข้าสู่สิ่งแวดล้อมได้หลายทาง ตามรูปที่ 2-1 โดยภายหลังจากการใช้สารกลุ่มผลิตภัณฑ์ยาในมนุษย์และสัตว์แล้ว สารดังกล่าวจะถูกขับออกมากจากร่างกายมนุษย์และสัตว์ร่วมกับปัสสาวะและอุจจาระ โดยอยู่ในรูปของสารตั้งต้น (parent form) มากถึง 10–90% (Balakrishna และคณะ, 2017) รวมทั้งการทิ้งสารกลุ่มผลิตภัณฑ์ยาอย่างไม่ถูกวิธี ประกอบกับระบบบำบัดน้ำเสียและระบบผลิตน้ำแบบทั่วไปไม่ได้ถูกออกแบบมาเพื่อกำจัดสารตกค้างทางยาโดยเฉพาะ (Simazaki และคณะ, 2015; Yang

และคณะ, 2017) ส่งผลให้มีการตรวจพบสารตกค้างทางยาทั้งในน้ำทิ้งจากระบบบำบัด น้ำผิวดิน น้ำใต้ดิน น้ำทะเล และโดยเฉพาะอย่างยิ่งในน้ำดื่ม ในหลายประเทศทั่วโลก โดยในประเทศไทยมีการตรวจพบสารตกค้างทางยาในช่วง 31-100 ชนิดในแหล่งน้ำต่างๆ (Beek และคณะ, 2015) ดังรูปที่ 2-2



รูปที่ 2-1 หนทางกรแพร่กระจายของสารตกค้างทางยาในสิ่งแวดล้อม

(ที่มา: Ebele และคณะ, 2017)



รูปที่ 2-2 จำนวนชนิดของสารตกค้างทางยาที่พบในแหล่งน้ำต่างๆทั่วโลกรวมทั้งในประเทศไทย

(ที่มา: Beek และคณะ, 2015)

2.2 ไบรูพรเฟน (Ibuprofen: IBP)

ไบรูพรเฟนเป็นยาในกลุ่มยาแก้การอักเสบชนิดไม่ใช้สเตียรอยด์ มีสรรพคุณเป็นยาแก้ปวดระดับน้อยถึงปานกลาง สามารถใช้บรรเทาอาการปวดศีรษะไมเกรน ปวดประจำเดือน และใช้เป็นยาลดไข้ได้ นอกจากนี้ทางการแพทย์ยังนำไปใช้รักษาอาการปวดจากโรคข้อบางชนิดอีกด้วย โดยมีคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีตามตารางที่ 2-1 โดยยาชนิดนี้มีการผลิตและการบริโภคมากเป็นอันดับต้นๆ โดยในปี 2005 ไบรูพรเฟนถูกจ่ายมากเป็นอันดับที่ 17 ในอเมริกา (Richards และ Cole, 2006) และในปี 2010 มีการใช้ไบรูพรเฟนสูงถึง 250.79 ตัน และ 218.53 ตัน ในเยอรมัน (Laak และคณะ, 2010) และสเปน (Garcia และคณะ, 2013) ตามลำดับ นอกจากนี้ในประเทศไทย ไบรูพรเฟนยังติดอันดับเป็น 1 ใน 50 ของยาที่มีการจ่ายมากที่สุดในประเทศไทยอีกด้วย (Tewari และคณะ, 2013) และที่สำคัญไบรูพรเฟนเมื่อผ่านกระบวนการเมตาบอลิซึมของร่างกาย จะอยู่ในรูปสารประกอบที่มีความเป็นพิษมากกว่าสารตั้งต้น (Nesbitt, 2011; Alajmi, 2014) อีกทั้งราวๆ 70-80% ของยาจะถูกขับออกมา และมีโอกาสเข้าสู่สิ่งแวดล้อม (Subramanya, 2007)

2.2.1 ไบรูพรเฟนในสิ่งแวดล้อม

ในประเทศไทยตรวจพบปริมาณไบรูพรเฟนจากโรงบำบัดน้ำเสีย บริเวณแม่น้ำเจ้าพระยา โดยมีขอบเขตภายในกรุงเทพมหานครมากเป็นอันดับที่ 3 ในน้ำเข้าระบบบำบัดโดยมีความเข้มข้นอยู่ในช่วง 385-1340 นาโนกรัมต่อลิตร (Tewari และคณะ, 2013) รวมทั้งยังพบความเข้มข้น 0.81 ไมโครกรัมต่อลิตรในน้ำเสียชุมชนของจังหวัดฉะเชิงเทราเช่นกัน (ศูนย์วิจัยและฝึกอบรมด้านสิ่งแวดล้อม, กรมส่งเสริมคุณภาพสิ่งแวดล้อม, 2559) และในปากีสถานตรวจพบปริมาณไบรูพรเฟนมากที่สุดใต้น้ำเสียจากโรงงานผลิตยา โดยมีความเข้มข้นสูงถึง 703-1673 ไมโครกรัมต่อลิตร (Ashfaq และคณะ, 2017) เช่นเดียวกับในแอฟริกาใต้ พบปริมาณไบรูพรเฟนสูงสุดทั้งในน้ำเข้าและน้ำทิ้งจากระบบบำบัด โดยมีความเข้มข้นเฉลี่ยอยู่ที่ 117 ไมโครกรัมต่อลิตร (Matongo และคณะ, 2015) นอกจากนี้ยังพบปริมาณไบรูพรเฟนเฉลี่ย 2810 และ 129 นาโนกรัมต่อลิตร ในน้ำทิ้งจากโรงพยาบาลในไอซ์แลนด์ (Huber และคณะ, 2016) และโรงพยาบาลในไต้หวัน (Li และ Lin, 2015) ตามลำดับอีกด้วย

สำหรับในน้ำผิวดินมีการตรวจพบปริมาณไอบูโพรเฟนสูงสุดในแม่น้ำตูเรีย เมืองวาเลนเซีย ทางตะวันออกเฉียงของประเทศสเปน โดยมีความเข้มข้นอยู่ที่ 6593 นาโนกรัมต่อลิตร (Carmona และคณะ, 2014) และยังมีรายงานการตรวจพบปริมาณไอบูโพรเฟน 23.3 นาโนกรัมต่อลิตร ซึ่งสูงเป็นอันดับที่ 2 ในแม่น้ำหวงผู้ ประเทศจีน (Wen และคณะ, 2014) นอกจากนี้ยังมีการตรวจพบสารตกค้างทางยาดังกล่าว ในน้ำดื่ม (tap water) และน้ำแร่ (mineral waters) ในประเทศสเปน โดยมีความเข้มข้นเฉลี่ย 39 และ 12 นาโนกรัมต่อลิตรตามลำดับ (Carmona และคณะ, 2014) อีกทั้งยังพบความเข้มข้นในช่วง 0.025-0.475 มิลลิกรัมต่อลิตร ในน้ำดื่มของประเทศเวลส์อีกด้วย (Boxall และคณะ, 2014) ส่วนในน้ำใต้ดินพบไอบูโพรเฟนความเข้มข้น 250 นาโนกรัมต่อลิตร ที่ความลึกประมาณ 0.5 เมตรบริเวณท่อน้ำเสียทางตะวันออกเฉียงเหนือของลอนดอน แสดงให้เห็นถึงการปนเปื้อนของสารตกค้างทางยาในน้ำเสียลงสู่ น้ำใต้ดิน เช่นเดียวกับในเบลจิม ประเทศเยอรมันมีการพบสารตกค้างทางยาดังกล่าวในหน่วยไมโครกรัมต่อลิตรในน้ำใต้ดินที่ใช้เพื่อผลิตน้ำดื่มเช่นกัน (Sui และคณะ, 2015)

2.2.2 ผลกระทบของไอบูโพรเฟนต่อระบบนิเวศทางน้ำ

ในการประเมินความเสี่ยงต่อระบบนิเวศ (ecological risk assessment) พบว่าในป่ากีสถาน ไอบูโพรเฟนมีค่าความเสี่ยง (RQ) เท่ากับ 1,013, 253 และ 167,300 ต่อปลา สาหร่ายสีเขียว และปลาซิวข้าวญี่ปุ่น ตามลำดับ ซึ่งจัดว่าเป็นความเสี่ยงในระดับสูง (Ashfaq และคณะ, 2017) ซึ่งสอดคล้องกับรายงานที่ว่า ไอบูโพรเฟนถูกจัดเป็นสารตกค้างทางยาที่มีค่าสัดส่วนความเสี่ยงอันตราย (HQ) ต่อสิ่งมีชีวิตในน้ำ อยู่ในระดับกลางถึงสูงในจีน (Wang และคณะ, 2010) และได้หวั่น (Lin, Yu และ Lin, 2008) โดยมีการศึกษาถึงการสะสมของไอบูโพรเฟนในสิ่งมีชีวิต พบว่าเมื่อปลาซิวหัวโต (*Pimephales promelas*) ได้รับสัมผัสกับไอบูโพรเฟนในปริมาณ 250 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็นเวลา 28 วัน จะทำให้เกิดการสะสมในกล้ามเนื้อ เหงือก และตับ ในปริมาณ 104, 167 และ 105 นาโนกรัมต่อกรัม (Nallani และคณะ, 2011) ตามลำดับ (Nallani และคณะ, 2011) ในขณะที่พบความเข้มข้นของไอบูโพรเฟน 398.9 ± 59.8 นาโนกรัมต่อกรัม ในหอยมัลลอย (*Dreissena polymorfa*) หลังจากได้รับสัมผัสในความเข้มข้น 20.6 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็นเวลา 7 วัน (Contardo-Jara และคณะ, 2011) และมีรายงานการตรวจพบสารตกค้างทางยาดังกล่าวในน้ำดีของปลา 2 สายพันธุ์บริเวณแม่น้ำตอนล่างของระบบบำบัดน้ำเสีย (Chang และคณะ, 2017) ซึ่งไอบูโพรเฟนที่

ปนเปื้อนในน้ำมีผลกระทบต่อระบบสืบพันธุ์ในปลา (Bouissou-Schurtz และคณะ, 2014) โดยพบโปรตีนไวเทลโลจีนิในปลาเพศผู้ ซึ่งในสภาวะปกติโปรตีนดังกล่าวจะสังเคราะห์ขึ้นเฉพาะในตับของปลาเพศเมียเท่านั้น และพบว่าปลาม้าลาย (*Danio rerio*) มีการผลิตไข่น้อยลง (Xia, Zheng, และ Zhou, 2017) แสดงให้เห็นว่าสารตกค้างทางยาดังกล่าวรบกวนการทำงานของฮอร์โมนในปลา นอกจากนี้ยังส่งผลต่อความคงตัวของเยื่อหุ้มไลโซโซมในหอยม้าลาย (Parolini และคณะ, 2011) และพบความเปลี่ยนแปลงของการถอดรหัสทางพันธุกรรมในยีนของหอยสองฝา (*Ruditapes philippinarum*) (Milan และคณะ, 2013) เมื่อได้รับสัมผัสไอบูโพรเฟนในความเข้มข้น 2-8 และ 100 ไมโครกรัมต่อลิตรเป็นเวลา 7 วัน ตามลำดับ รวมทั้งยังมีผลต่อเอนไซม์ในกระบวนการต่อต้านอนุมูลอิสระ (antioxidant enzymes) และเพิ่มการออกซิเดชันของไขมัน (lipid peroxidation) ในต่อมสร้างน้ำย่อย (digestive glands) ในหอยกะพงเมดิเตอร์เรเนียน (*Mytilus galloprovincialis*) เมื่อได้รับสัมผัสกับไอบูโพรเฟน 250 นาโนกรัมต่อลิตร (Gonzalez-Rey และ Bebianno, 2012)

นอกจากนี้มีการทดลองความเป็นพิษในสาหร่าย พบว่าการรวมกันของไดโคลฟีแนคและไอบูโพรเฟนยังช่วยส่งเสริมความเป็นพิษอีกด้วย (Puckowski และคณะ, 2016)

2.3 คีโตโพรเฟน (Ketoprofen: KET)

คีโตโพรเฟนเป็นยาที่อยู่ในกลุ่มยาต้านการอักเสบชนิดไม่ใช้สเตียรอยด์ ซึ่งมีฤทธิ์บรรเทาอาการปวดและลดไข้ โดยออกฤทธิ์ยับยั้งสารโพรสตาแกลนดิน (Prostaglandin) ที่เป็นสารตั้งต้นของความรู้สึกเจ็บปวดในร่างกาย สำหรับรูปแบบการจัดจำหน่ายมีทั้งยารับประทาน ยาฉีด และเจลทาผิวหนัง โดยมีคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีตามตารางที่ 2-1 ซึ่งคีโตโพรเฟนจัดเป็นยาที่มีการบริโภคและอุปโภคในหลายประเทศทั่วโลก เช่น ในทวีปยุโรป มีการบริโภคนยาชนิดดังกล่าวสูงถึง 1768 กิโลกรัมต่อปีในประเทศสวีเดน (Lindim และคณะ, 2016) ส่วนในทวีปเอเชียพบว่ามีการใช้มากถึง 49 ตันต่อปีในประเทศจีน (Jakimska และคณะ, 2014) จึงมีการตรวจพบสารตกค้างทางยาดังกล่าวในน้ำทั้งจากระบบบำบัด น้ำผิวดิน น้ำใต้ดิน รวมทั้งในน้ำดื่ม

2.3.1 คีโตโพรเฟนในสิ่งแวดล้อม

จากการบริโภคน้ำและอุปโภคคีโตโพรเฟนในหลายประเทศทั่วโลกจึงทำให้มีการตรวจพบความเข้มข้นของสารตกค้างทางยาดังกล่าวในแหล่งน้ำต่างๆ โดยมีการตรวจพบในน้ำเข้าน้ำทิ้งจากระบบบำบัดน้ำเสียหลายแห่ง เช่น ตรวจพบความเข้มข้น 1000 นาโนกรัมต่อลิตร และ 0.53 ไมโครกรัมต่อลิตรในแม่น้ำ Kaveri, Vellar, Tamiraparani ซึ่งรองรับน้ำทิ้งจากระบบบำบัดน้ำเสียในประเทศอินเดีย (Jakimska และคณะ, 2014) และจากระบบบำบัดน้ำเสียในตอนเหนือของประเทศสวีเดน (Remberger และคณะ, 2009) ตามลำดับ นอกจากนี้ยังตรวจพบสารตกค้างทางยาดังกล่าวในแหล่งน้ำดิบและน้ำทิ้งจากโรงพยาบาล Zhudong ซึ่งมีความเข้มข้นสูงถึง 10 ไมโครกรัมต่อลิตร (Li และ Lin, 2015) รวมทั้งยังพบความเข้มข้นเฉลี่ยเท่ากับ 5 ไมโครกรัมต่อลิตร ซึ่งเป็นความเข้มข้นที่สูงที่สุดในน้ำทิ้งจากโรงพยาบาลในตอนเหนือของประเทศอิตาลีอีกด้วย (Verlicchi และคณะ, 2012)

สำหรับในน้ำผิวดินพบความเข้มข้นของคีโตโพรเฟนทั้งในทวีปเอเชียตะวันออกเฉียงใต้ เช่น พบความเข้มข้น 28.6 นาโนกรัมต่อลิตร ซึ่งตรวจวัดได้มากเป็นอันดับหนึ่งในแม่น้ำหวงผู่ โดยแม่น้ำดังกล่าวใช้เป็นแหล่งน้ำดิบในการผลิตน้ำดื่มสำหรับประชาชนในเชียงใหม่ (Wen และคณะ, 2014) และยังพบในน้ำผิวดินประเทศไต้หวัน และฮานอยประเทศเวียดนามซึ่งมีความเข้มข้น 110–620 และ 40–330 นาโนกรัมต่อลิตรตามลำดับ (Hashim, Nasir และ Ramlee, 2016) นอกจากนี้ยังพบในทวีปยุโรป เช่น พบในแม่น้ำ Vantaa ประเทศฟินแลนด์ซึ่งมีความเข้มข้น 16 นาโนกรัมต่อลิตร (Remberger และคณะ, 2009) และยังพบในแม่น้ำมากถึง 7 สาย ได้แก่ Lule, Angerman, Indal, Ume, Dal , Torne และ Kalix ในประเทศในสวีเดน (Lindim และคณะ, 2016) รวมทั้งพบในน้ำผิวดินในคอสตาริกาทวีปอเมริกาเหนือซึ่งเป็นที่รับน้ำทิ้งจากระบบบำบัดน้ำเสียของโรงพยาบาล โดยมีความเข้มข้นสูงถึง 9.8 ไมโครกรัมต่อลิตร (Luo และคณะ, 2014)

ที่สำคัญคือมีการตรวจพบในน้ำประปา (tap water) และ น้ำดื่มจากก๊อก (drinking fountain water) รวมทั้งน้ำดื่มในเมือง เกาสง ประเทศไต้หวัน (Yang, Yen และ Wang, 2014) นอกจากนี้ยังพบในน้ำทะเลรอบๆพื้นที่ปล่อยน้ำทิ้งของระบบบำบัดน้ำเสียซึ่งมีความเข้มข้น 0.6–805 นาโนกรัมต่อลิตร (Ebele และคณะ, 2017) รวมทั้งยังพบในน้ำใต้ดินที่ใช้ผลิตน้ำดื่มในเมือง

เบอร์ลินประเทศเยอรมันโดยมีความเข้มข้นอยู่ในหน่วยไมโครกรัมต่อลิตรอีกด้วย (Sui และคณะ, 2015)

2.3.2 ผลกระทบของคีโตโพรเฟนต่อระบบนิเวศทางน้ำ

ในแม่น้ำหวงผู้ซึ่งใช้เป็นแหล่งน้ำดิบในการผลิตน้ำดื่มสำหรับประชาชนในเซี่ยงไฮ้ประเทศจีน มีการตรวจพบความเข้มข้นของคีโตโพรเฟนมากเป็นอันดับหนึ่ง (Wen และคณะ, 2014) โดยมีการประเมินความเสี่ยงของสารตกค้างทางยาดังกล่าวต่อระบบนิเวศ (ecological risk assessment) พบว่าคีโตโพรเฟนมีค่าความเสี่ยง (RQ) สูงเป็นอันดับ 2 ในแม่น้ำดังกล่าว และพบว่ามีผลกระทบของคีโตโพรเฟนในปลาอยู่ที่ 0.5 ไมโครกรัมต่อกิโลกรัมโดยน้ำหนักเปียก โดยตรวจพบจากตัวอย่างของปลาจากจุดเก็บตัวอย่าง Hemlunda, Sandholmen และ South Sandholmen ในแม่น้ำประเทศสวีเดน (Remberger และคณะ, 2009)

นอกจากนี้ยังมีการศึกษาซึ่งแสดงให้เห็นว่าความเข้มข้นของคีโตโพรเฟนที่พบในสิ่งแวดล้อมเพียงที่จะทำให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตในน้ำ โดยพบว่าความเข้มข้นของสารตกค้างทางยาดังกล่าวในแม่น้ำในสาธารณรัฐเช็ก ซึ่งเพียงพอที่จะส่งผลกระทบต่อการทำงานของเอนไซม์และเกิดความผิดปกติของตัวอ่อนของปลาแคร์พ (Prášková และคณะ, 2013) รวมทั้งยังพบว่าทำให้เกิดความเป็นพิษเฉียบพลันและเรื้อรังต่อสิ่งมีชีวิตจากการทดลองใน แบคทีเรีย *Vibrio fischeri*, สาหร่ายสีเขียว (*Pseudokirchneriella subcapitata*) และ ไรน้ำ (*Ceriodaphnia dubia*) โดยยับยั้งการเจริญเติบโตของสาหร่ายสีเขียว และเป็นพิษเรื้อรังต่อไรน้ำเมื่อได้รับสัมผัสเป็นเวลา 7 วัน (Mennillo และคณะ, 2017) และพบว่ามีความเป็นพิษต่อปลาที่ความเข้มข้นเดียวกับความเข้มข้นในน้ำที่จากระบบน้ำเสียอีกด้วย (Sharma และ Kaushik, 2017)

2.4 นาพรอกเซน (Naproxen: NPX)

นาพรอกเซน เป็นยาในกลุ่มยาแก้การอักเสบชนิดไม่ใช้สเตียรอยด์ เช่นเดียวกับไดโคลฟีแนค และไอบูโพรเฟน มีกลไกการออกฤทธิ์ในการลดฮอโมนที่เป็นสาเหตุของการอักเสบและอาการเจ็บปวดในร่างกาย โดยมีคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีตามตารางที่ 2-1 โดยปกติแล้วการกำจัดมลสารด้วยกระบวนการต่างๆ เช่น กระบวนการย่อยสลายทางชีวภาพ (biodegradation),

การแยกสลายด้วยน้ำ (hydrolysis) หรือการย่อยสลายด้วยแสง (photolysis) ทำให้เกิดการสลายของมลสารตั้งต้น (parent compound) ได้เป็นสารประกอบ (daughter compounds) หนึ่งหรือหลายตัว ซึ่งทำให้ความเป็นพิษลดน้อยลง แต่กรณีของนาพรอกเซน กลับทำให้เกิดสารประกอบที่มีความเป็นพิษสูงขึ้น (Nesbitt, 2011)

2.4.1 นาพรอกเซนในสิ่งแวดล้อม

ในประเทศไทยมีการตรวจพบปริมาณนาพรอกเซน 41 นาโนกรัมต่อลิตร และ 0.27 ไมโครกรัมต่อลิตรในน้ำทิ้งจากระบบบำบัดน้ำเสียบริเวณแม่น้ำเจ้าพระยา ในเขตกรุงเทพมหานคร (Tewari และคณะ, 2013) และในน้ำเสียชุมชนในจังหวัดฉะเชิงเทราตามลำดับ (ศูนย์วิจัยและฝึกอบรมด้านสิ่งแวดล้อม, กรมส่งเสริมคุณภาพสิ่งแวดล้อม, 2559) และในประเทศปากีสถานตรวจพบปริมาณนาพรอกเซนสูงมากเป็นอันดับที่ 3 โดยมีความเข้มข้นสูงถึง 215–464 ไมโครกรัมต่อลิตรในน้ำเสียจากโรงงานผลิตยา ซึ่งมีความถี่ในการตรวจพบมากถึง 80-100% (Ashfaq และคณะ, 2017) เช่นเดียวกับในเกาหลีใต้มีรายงานการพบปริมาณนาพรอกเซนสูงถึง 206 ไมโครกรัมต่อลิตรในน้ำทิ้งจากระบบบำบัดของโรงงานผลิตยาเช่นกัน (Sim et al., 2011) นอกจากนี้ยังพบปริมาณนาพรอกเซนเฉลี่ย 3.55 และ 2243 นาโนกรัมต่อลิตร ในน้ำทิ้งจากโรงพยาบาลในไอซ์แลนด์ (Huber และคณะ, 2016) และโรงพยาบาลในไต้หวัน (Li และ Lin, 2015) ตามลำดับ

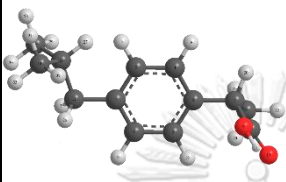
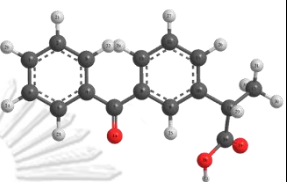
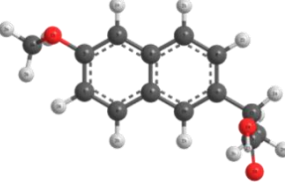
สำหรับในน้ำผิวดิน มีการตรวจพบปริมาณนาพรอกเซนสูงถึง 7189, 12.3 และช่วง 22-107 นาโนกรัมต่อลิตรในประเทศสเปน (Carmona และคณะ, 2014), ประเทศจีน (Wen และคณะ, 2014) และในแม่น้ำดีทรอยต์ประเทศแคนาดา (Boyd และคณะ, 2003) ตามลำดับ รวมทั้งยังมีการตรวจพบในน้ำดื่ม (tap water) และน้ำแร่ (mineral water) โดยมีความเข้มข้นเฉลี่ยอยู่ที่ 11 และ 25 นาโนกรัมต่อลิตรตามลำดับ (Carmona และคณะ, 2014) นอกจากนี้ยังพบสารตกค้างทางยาดังกล่าวที่ความเข้มข้น 5.59, 27.6 และ 86.9 นาโนกรัมต่อลิตร ในน้ำใต้ดินที่บาเซโลนา ประเทศสเปน, ประเทศเซอร์เบีย และบริเวณใกล้เคียงกับที่ฝังกลบขยะชุมชนในกวังโจว ประเทศจีน (Sui และคณะ, 2015) รวมทั้งพบนาพรอกเซนความเข้มข้นในช่วง 1.1–130 นาโนกรัมต่อลิตร ในน้ำทะเลอีกด้วย (Gaw, Thomas, และ Hutchinson, 2016)

2.4.2 ผลกระทบของนาพรอกเซนต่อระบบนิเวศทางน้ำ

สำหรับนาพรอกเซน มีการประเมินความเสี่ยงต่อระบบนิเวศ โดยพบว่าในประเทศปากีสถาน นาพรอกเซนมีค่าความเสี่ยง (RQ) เท่ากับ 177 และ 70 ต่อปลา และ *Ceriodaphniad ubia* ตามลำดับ (Ashfaq และคณะ, 2017) ซึ่งจัดว่าเป็นความเสี่ยงในระดับสูงเช่นเดียวกัน และมีรายงานการศึกษาที่แสดงให้เห็นว่าปริมาณความเข้มข้นของนาพรอกเซนที่พบในสิ่งแวดล้อม เพียงพอที่จะส่งผลกระทบต่อการแสดงออกของ mRNA (Stancová และคณะ, 2015) รวมทั้งมีผลต่อเอมไซม์ที่สัมพันธ์กับระบบทางเดินอาหาร และไตในปลาหมักลาย (Ding และคณะ, 2017) นอกจากนี้ยังพบว่าสารตกค้างทางยาดังกล่าวมีความอันตรายต่อระบบสืบพันธุ์และการเจริญเติบโตในหนูอีกด้วย (Gaffney และคณะ, 2015)



ตารางที่ 2-1 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของ IBP KET และ NPX

	ไอบูโพรเฟน (IBP)	คีโตโพรเฟน (KET)	นาพรอกเซน (NPX)
CAS-number	15687-27-1	22071-15-4	22204-53-1
สูตรเคมี	$C_{13}H_{18}O_2$	$C_{16}H_{14}O_3$	$C_{14}H_{14}O_3$
โครงสร้างทางเคมี			
น้ำหนักโมเลกุล	206.2808	254.2806	230.2592
ความสามารถในการละลาย (ม.ก./ล.) ที่ 25 °C	21	51	15.9
pKa	4.59	4.45	4.15
Log Kow	3.2	3.12	3.18-3.24
ความดันไอ (มม.ปรอท) ที่ 25 °C	4.74×10^{-5}	3.32×10^{-8}	1.89×10^{-6}

(ที่มา: Koumaki, Mamais และ Noutsopoulos, 2017)

ตารางที่ 2-2 ตัวอย่างความเข้มข้นของสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ชนิด ในแหล่งน้ำต่างๆ

แหล่งที่พบ	สารตกค้างทางยา	ความเข้มข้น (ไมโครกรัม/ลิตร)	ที่มา
น้ำเสีย	IBP	703-1673	Ashfaq และคณะ, 2017
	NPX	215-464	
น้ำทิ้งจาก ระบบบำบัด	IBP	117	Ashton และคณะ, 2004
	KET	10	Li และ Lin, 2015
	NPX	2.243	Li และ Lin, 2015
น้ำผิวดิน	IBP	6.593	Wen และคณะ, 2014
	KET	0.11-0.26	Hashim และคณะ, 2016
	NPX	0.0123	Wen และคณะ, 2014
น้ำใต้ดิน	IBP	0.25	López-Serna และคณะ, 2013
	NPX	0.0869	Sui และคณะ, 2015
น้ำดื่ม	IBP	0.039	Carmona และคณะ, 2014
	NPX	0.011	
น้ำทะเล	KET	0.0006-0.805	Ebele และคณะ, 2017
	NPX	0.0011-0.13	Gaw และคณะ, 2016

2.5 กระบวนการกำจัดสารตกค้างทางยา

2.5.1 ระบบบำบัดน้ำเสียทั่วไป (Conventional wastewater treatment system)

ระบบบำบัดน้ำเสียแบบทั่วไป เป็นระบบหลักที่ใช้ในการกำจัดสารตกค้างทางยา เช่น ในน้ำเสียชุมชน น้ำเสียจากโรงพยาบาล และน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมยา เป็นต้น แต่ระบบบำบัดน้ำเสียแบบทั่วไปถูกออกแบบโดยมุ่งเน้นเพื่อกำจัดอนุภาคของแข็ง สารประกอบอินทรีย์คาร์บอน และสารอาหารที่จุลินทรีย์สามารถย่อยสลายได้ง่ายทางชีวภาพ (Oliveira, Aukidy และ

Verlicchi, 2018) แต่ไม่ได้ถูกออกแบบโดยมุ่งเน้นเพื่อกำจัดสารตกค้างทางยาโดยเฉพาะ ซึ่งส่วนใหญ่ระบบบำบัดดังกล่าวประกอบด้วยการบำบัดขั้นต้น (primary treatment) และการบำบัดขั้นที่สอง (secondary treatment) โดยการบำบัดขั้นต้นมีข้อจำกัดในการกำจัดสารตกค้างทางยา เนื่องจากความชอบน้ำ (hydrophilic) ซึ่งเป็นสมบัติพื้นฐานของสารตกค้างทางยาส่วนใหญ่ (Luo และคณะ, 2014) ซึ่งพบว่าในการบำบัดขั้นต้นไม่สามารถกำจัดไอบูโพรเฟนได้ (Carballa และคณะ, 2004) สำหรับการบำบัดขั้นที่สองจะมีกระบวนการในการกำจัดอยู่ 2 กระบวนการ ประกอบด้วยกระบวนการย่อยสลายทางชีวภาพ (biodegradation) ซึ่งเป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่ในระบบบำบัดน้ำเสียแบบทั่วไป และกระบวนการที่สอง คือ การดูดซับ (sorption) ซึ่งประกอบด้วย 2 กลไก โดยกลไกแรกคือการดูดซึม (absorption) เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic interaction) ระหว่างสารประกอบกลุ่มอะลิฟาติกและอะโรมาติกกับเยื่อหุ้มเซลล์ของจุลินทรีย์ในระบบ (lipophilic cell membrane) ส่วนกลไกที่สอง คือ การดูดซับ (adsorption) ซึ่งเกิดจากแรงดึงดูดทางไฟฟ้า (electrostatic interactions) ระหว่างมลสารที่มีหมู่ฟังก์ชันประจุบวก กับจุลินทรีย์และสัณฐานในระบบที่มีประจุลบ (Alajmi, 2014; Luo และคณะ, 2014) ซึ่งพบว่ากระบวนการดังกล่าวสามารถกำจัดไอบูโพรเฟน คีโตโพรเฟน และนาพรอกเซน ได้เพียง 5.6%, 0.02% และ 0.5% เท่านั้น (Koumaki, Mamais และ Noutsopoulos, 2017)

ดังนั้นระบบบำบัดน้ำเสียทั่วไปจึงไม่สามารถกำจัดสารตกค้างทางยาได้อย่างสมบูรณ์ โดยมีประสิทธิภาพ ในการกำจัดไอบูโพรเฟน คีโตโพรเฟน และนาพรอกเซน อยู่ในช่วง 43-60% (Carballa และคณะ, 2004), 8-53% (Mehinto, 2009; Simazaki และคณะ, 2015) และ 48% (Gros และคณะ, 2010) ตามลำดับ นอกจากนี้พบว่าอาจเกิดสารประกอบหรือสารพลอยได้ที่เป็นพิษ ซึ่งสารดังกล่าวสามารถยับยั้งการทำงานของเอนไซม์ในจุลินทรีย์ในระบบตะกอนเร่ง (Yang และคณะ, 2017) และพบว่าไอบูโพรเฟนเมื่อผ่านกระบวนการเมตาบอลิซึมของจุลินทรีย์ จะเกิดสารประกอบที่มีความเป็นพิษมากกว่าสารตั้งต้น (Aziz และคณะ, 2017) อีกทั้งการรวมตัวของสารตกค้างทางยา เช่น ไอบูโพรเฟน คีโตโพรเฟน และนาพรอกเซนจะทำให้เกิดความเป็นพิษต่อกลุ่มจุลินทรีย์ในการย่อยสลายทางชีวภาพอีกด้วย (Aissaoui และคณะ, 2017; Jiang และคณะ, 2017) เช่น พบว่าคีโตโพรเฟนยับยั้งการเจริญเติบโตของกลุ่มแบคทีเรียในการกำจัดไนโตรเจน (genus: *Nitrospira*) (Mehinto, 2009; Chirik, Benali และ Louhab, 2015)

ดังนั้นจึงมีการใช้การบำบัดขั้นสูง (tertiary treatment processes) เช่น กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง, กระบวนการเมมเบรน และกระบวนการดูดซับ มาช่วยส่งเสริมการกำจัดสารตกค้างทางยาให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น

2.5.2 กระบวนการโคแอกกูเลชันและฟลอคคูเลชัน (Coagulation-Flocculation)

กระบวนการโคแอกกูเลชันและฟลอคคูเลชัน เป็นวิธีสำหรับแยกสารแขวนลอยที่มีขนาดเล็กออกจากน้ำเสีย โดยใช้สารเคมีในการตกตะกอน ซึ่งมีการใช้กระบวนการดังกล่าวในการบำบัดสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ชนิด โดยใช้ $\text{FeCl}_3/\text{Al}_2(\text{SO}_4)$ ในอัตราส่วน 25:50 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็นสารสร้างตะกอน (coagulant) ควบคุมพีเอชที่ 7 พบว่ามีประสิทธิภาพในการกำจัดไอบูโพรเฟน คีโตโพรเฟน และนาพรอกเซนอยู่ที่ $12.0 \pm 4.8\%$ (Suárez, Lema และ Omil, 2009) 4% (Luo และคณะ, 2014) และ $31.8 \pm 10.2\%$ ตามลำดับ (Suárez, Lema และ Omil, 2009) นอกจากนี้ยังมีรายการการใช้กระบวนการดังกล่าวในการบำบัดน้ำเสียจากโรงพยาบาล ซึ่งพบว่ามีประสิทธิภาพในการกำจัดไอบูโพรเฟน และนาพรอกเซนสูงสุดเพียง 23% และ 42% ตามลำดับ (Luo และคณะ, 2014) เนื่องจากสารอินทรีย์ละลายน้ำ (dissolved organic matter) ในน้ำเสีย จะทำให้ความสามารถในการกำจัดสารตกค้างทางยาด้วยวิธีนี้ลดลง (Vieno, Tuhkanen และ Kronberg, 2006) และยังทำให้เกิดตะกอนในปริมาณมากอีกด้วย

2.5.3 กระบวนการย่อยสลายด้วยแสง (Photodegradation)

การย่อยสลายด้วยแสงเป็นการแตกของโมเลกุลที่เกิดจากการดูดซับโฟตอนทีมาจากความยาวคลื่นของแสงอาทิตย์ เช่นรังสีอินฟราเรด แสงที่ตามองเห็น และรังสีอัลตราไวโอเล็ต ซึ่งมีการศึกษาโดยการใช้กระบวนการดังกล่าวในการกำจัดสารตกค้างทางยา พบว่าสามารถกำจัดไอบูโพรเฟนได้เพียง 9.1% ส่วนคีโตโพรเฟนและนาพรอกเซน สามารถกำจัดได้ 99.8% และ 92.7% ตามลำดับ (Koumaki, Mamais และคณะ, 2017) แม้จะมีประสิทธิภาพการกำจัดคีโตโพรเฟนและนาพรอกเซนที่ดี แต่พบว่าการกำจัดนาพรอกเซนจะทำให้เกิดสารประกอบที่เป็นพิษมากกว่าสารตั้งต้นต่อสาหร่าย โรติเฟอร์ และครัสเตเชียนขนาดเล็ก (Nesbitt, 2011; Koumaki และคณะ, 2017) เช่นเดียวกับการกำจัดนาพรอกเซนด้วยกระบวนการร่วมระหว่าง ultraviolet photolysis และ

vacuum ultraviolet photolysis พบว่าสามารถกำจัดนาพรอกเซนได้ภายใน 8 นาที แต่เกิดสารพลอยได้ที่เป็นพิษขึ้นเช่นกัน (Arany และคณะ, 2013)

2.5.4 กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง (Advanced Oxidation Processes: AOPs)

เป็นกระบวนการที่อาศัยการสร้างอนุมูลอิสระไฮดรอกซิล (Hydroxyl Radical: OH) ซึ่งมีความไวในการทำปฏิกิริยาสูง และสามารถออกซิไดซ์โมเลกุลของมลสารที่เป็นสารอินทรีย์ได้อย่างรวดเร็ว ดังนั้นกระบวนการออกซิเดชันขั้นสูงจึงถูกนำมาใช้ในการกำจัดสารตกค้างทางยา โดยพบว่ามีประสิทธิภาพในการกำจัดสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ชนิดสูงกว่า 90% แต่กระบวนการดังกล่าวต้องใช้ต้นทุนในการเดินระบบที่สูง และอาจเกิดสารพลอยได้ที่เป็นพิษมากกว่าสารตั้งต้น (Luo และคณะ, 2014) เช่น ในการกำจัดไอบูโพรเฟนโดยใช้กระบวนการร่วมระหว่าง Fe^{2+} /Oxone/ UV ซึ่งใช้ความยาวคลื่น 300 นาโนเมตร ความเข้มข้นเริ่มต้นของ Fe^{2+} และ Oxone เท่ากับ 0.25 มิลลิโมลาร์ที่พีเอช 3.68 พบว่ามีประสิทธิภาพในการกำจัดสูงถึง 97% แต่ระหว่างกระบวนการเกิดสารมัธยันตร์ขึ้น (intermediates) ซึ่งสามารถกระตุ้นให้เกิดความเป็นพิษได้ (Gong และคณะ, 2017) นอกจากนี้เมื่อกำจัดไอบูโพรเฟนโดยกระบวนการร่วมระหว่าง UV/ Fe^{3+} /Oxone พบว่าในระหว่างและหลังกระบวนการจะเกิดสารมัธยันตร์ และสารพลอยได้มากถึง 19 ชนิด เช่น 4'-Isobutylacetophenone ($C_{12}H_{16}O$) และ 1-(4-isobutylphenyl)-1-ethanol ($C_{12}H_{18}O$) (Rao และคณะ, 2016) ซึ่งมีความเป็นพิษต่อไรน้ำจืด (*Daphnia magna*) มากกว่าสารตั้งต้นอีกด้วย (Szot, 2014)

2.5.5 กระบวนการเมมเบรน (Membrane process)

กระบวนการเมมเบรนใช้ในการแยกอนุภาคออกจากวัฏภาคของเหลว โดยอาศัยแรงที่จะทำให้สารละลายไหลผ่านเมมเบรนและเกิดการแยกขึ้น เช่น ผลต่างของความเข้มข้น หรือผลต่างของความดัน โดยมีการใช้กระบวนการดังกล่าวในการกำจัดสารตกค้างทางยา โดยพบว่าไมโครฟิลเตรชัน (Microfiltration: MF) และอัลตราฟิลเตรชัน (Ultrafiltration: UF) มีประสิทธิภาพในการกำจัดสารตกค้างทางยาค่อนข้างต่ำ เนื่องจากขนาดรูของเมมเบรนมีขนาดใหญ่กว่ามลสาร (Luo และคณะ, 2014) โดยสามารถกำจัดไอบูโพรเฟนได้ประมาณ 25% (Luo และคณะ, 2014) สำหรับนาโนฟิลเตรชัน (Nanofiltration: NF) และ ออสโมซิสย้อนกลับ (Reverse osmosis: RO) สามารถกำจัด

สารตกค้างทางยาทั้ง 3 ชนิด ได้มากกว่า 80 % (Rodriguez-Narvaez และคณะ, 2017) แต่อย่างไรก็ดี กระบวนการดังกล่าว ต้องใช้ต้นทุนในการเดินระบบที่สูง และในการนำมาใช้เพื่อการกำจัดสารตกค้างทางยาในน้ำเสีย อาจทำให้เกิดปัญหาการอุดตันเมมเบรนได้

2.5.6 กระบวนการดูดซับ (Adsorption Process)

กระบวนการดูดซับเป็นอีกกระบวนการที่นิยมนำมาใช้ในการกำจัดสารตกค้างทางยา เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการกำจัด ใช้ต้นทุนในการเดินระบบต่ำ รวมทั้งเป็นกระบวนการที่ไม่ซับซ้อน จึงไม่ต้องใช้ผู้เชี่ยวชาญในการเดินระบบ และที่สำคัญอย่างยิ่งคือไม่เกิดสารพลอยได้ที่ไม่ต้องการ โดยมีการศึกษาในการนำตัวกลางดูดซับที่หลากหลายมากำจัดสารตกค้างทางยา โดยเฉพาะถ่านกัมมันต์ชนิดผง (PAC) และถ่านกัมมันต์ชนิดเกร็ด (GAC) ซึ่งพบประสิทธิภาพในการกำจัดไอบูโพรเฟน คีโตโพรเฟน และนาพรอกเซนอยู่ที่ 70%, 88%, และ 90% ตามลำดับ (Rodriguez-Narvaez และคณะ, 2017) แต่ถ่านกัมมันต์เป็นตัวกลางดูดซับที่ไม่มีความจำเพาะเจาะจงต่อมลสาร รวมทั้งการฟื้นฟูถ่านกัมมันต์ (regeneration) ทำได้ยากและใช้ค่าใช้จ่ายสูง (Patil และคณะ, 2011)

ดังนั้นจึงมีความจำเป็นในการศึกษาเพื่อพัฒนาตัวกลางดูดซับให้มีศักยภาพในการกำจัดสารตกค้างทางยาที่มากยิ่งขึ้น

2.6 ทฤษฎีการดูดซับ (Adsorption)

กระบวนการดูดซับ คือ กระบวนการถ่ายโอนมวลสาร ที่นิยมใช้ในการกำจัดมลสารจากวัฏภาคของเหลวไปบนพื้นผิวของแข็ง โดยวัสดุของแข็งที่ใช้ในการดูดซับจะเรียกว่าตัวกลางดูดซับ (adsorbent) และมลสารที่ถูกดูดซับจะเรียกว่าตัวถูกดูดซับ (adsorbate) ซึ่งตัวถูกดูดซับสามารถเคลื่อนย้ายจากพื้นผิวตัวกลางดูดซับกลับสู่วัฏภาคของเหลวได้ เรียกว่าการคายซับ (desorption) (Worch, 2012)

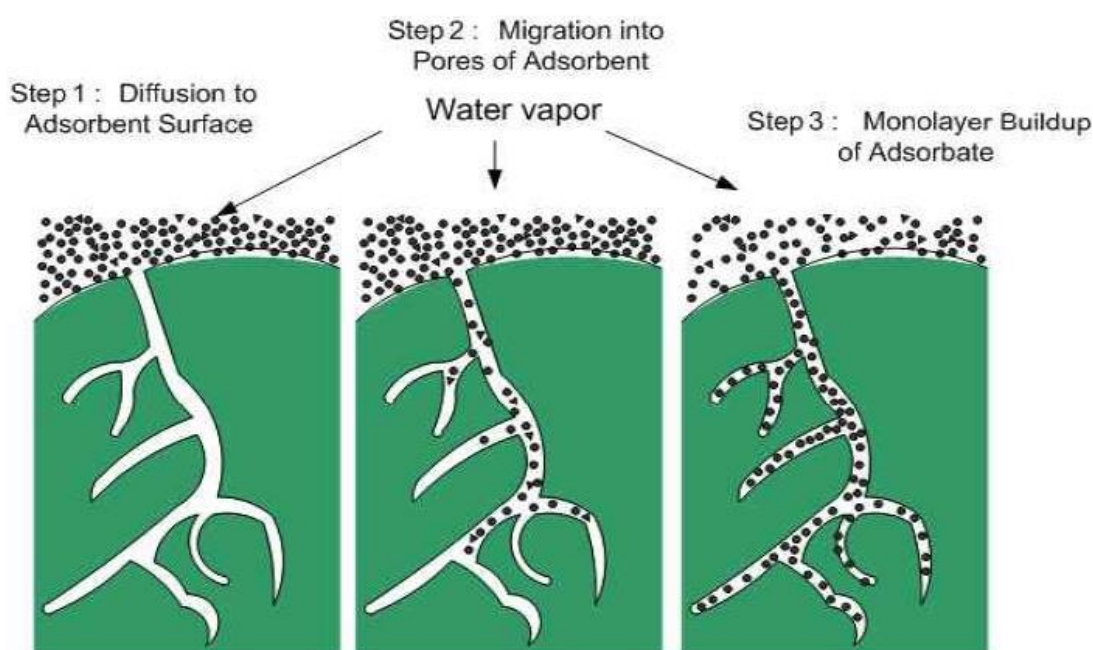
2.6.1 กลไกการดูดซับ

การดูดซับเป็นการเคลื่อนย้ายสาร (mass transfer) จากแก๊สหรือของเหลวมายังของแข็งหรือของเหลว ซึ่งการเกาะติดบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับเกิดขึ้นเป็น 3 ขั้นตอนติดต่อกัน ดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 การแพร่ภายนอก (External diffusion) เป็นระยะที่โมเลกุลของตัวถูกดูดซับในน้ำจะเคลื่อนที่ไปเกาะอยู่รอบนอกของตัวกลางดูดซับ

ขั้นตอนที่ 2 การแพร่ภายใน (Intraparticle diffusion หรือ Pore diffusion) เป็นระยะที่โมเลกุลของตัวถูกดูดซับจะฟุ้งกระจายเข้าไปในรูพรุนของตัวกลางดูดซับ

ขั้นตอนที่ 3 การดูดซับ (Adsorption) เป็นระยะที่เกิดการเกาะติดบนผิวในรูพรุนระหว่างตัวถูกดูดซับและพื้นผิวของตัวกลางดูดซับ (อุไรวรรณ มณีชาติ และคณะ, 2553)



รูปที่ 2-3 กลไกการดูดซับ

(ที่มา: วรณชลิช เสถียรธรรมณี, 2554)

2.6.2 จลนพลศาสตร์การดูดซับ (Kinetic)

อัตราการดูดซับมีความสำคัญมากต่อกระบวนการดูดซับ อัตราการดูดซับที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วจะทำให้ระบบเข้าสู่ภาวะสมดุลได้เร็ว อัตราการดูดซับจะถูกควบคุมโดยขั้นตอนที่มีการต้านทานมากที่สุดในการเคลื่อนย้ายโมเลกุล ซึ่งขั้นตอนที่ช้าที่สุดจะเป็นขั้นตอนกำหนดอัตราการดูดซับ หรือกำหนดจลนพลศาสตร์ สมการจลนพลศาสตร์การดูดซับที่นิยมกันอย่างแพร่หลายคือ จลนพลศาสตร์อันดับที่ 1 เสมือน (Pseudo first order model) และจลนพลศาสตร์อันดับที่ 2

เสมือน (Pseudo second order model) ซึ่งเป็นสมการจลนพลศาสตร์ที่ใช้อธิบายการดูดซับที่ผิวของวัสดุดูดซับ นอกจากนี้ยังมีจลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 ของริทชี (Ritchie-Pseudo second order model) อีกด้วย

2.6.2.1 จลนพลศาสตร์อันดับที่ 1 เสมือน (Pseudo first order kinetic)

โดยมีสมมติฐานว่าขั้นตอนการถ่ายโอนมวลของตัวถูกดูดซับผ่านชั้นของไฮลรอบตัวดูดซับเกิดขึ้นช้าที่สุด และการดูดซับเป็นผลมาจากแรงดึงดูดทางไฟฟ้า (electrostatic interaction) ระหว่างผิวตัวกลางดูดซับกับโมเลกุลตัวถูกดูดซับ มีรูปแบบดังสมการที่ 2.1

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.1)$$

โดยที่ q_t คือ ปริมาณการดูดซับจำเพาะที่เวลาใดๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม)

q_e คือ ปริมาณการดูดซับจำเพาะที่สมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)

k_1 คือ ค่าคงที่ของแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับอันดับที่ 1 เสมือน (นาที⁻¹)

และ t คือ ระยะเวลาของการดูดซับ (นาที)

เมื่อหาปริพันธ์ของสมการ (3.1) โดยใช้เงื่อนไขขอบเขต (boundary conditions) ตั้งแต่ $t=0$ จนถึง $t=t$ และตั้งแต่ $q_t=0$ จนถึง $q_t=t$ จะได้รูปแบบสมการดังสมการที่ 2.2

$$\ln\left(\frac{q_e - q_t}{q_e - 0}\right) = k_1 t \quad (2.2)$$

จัดสมการให้อยู่ในรูปสมการเชิงเส้น จะได้รูปแบบสมการดังสมการที่ 2.3

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (2.3)$$

และเมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(q_e - q_t)$ กับ t จะได้ความชันเท่ากับ $-k_1$ และได้จุดตัดแกน y เท่ากับ $\ln(q_e)$

2.6.2.2 จลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือน (Pseudo second order kinetic)

มีสมมติฐานการดูดซับของตัวถูกดูดซับบนผิวตัวกลางดูดซับเป็นผลมาจากแรงดึงดูดทางไฟฟ้าและเป็นการดูดซับทางเคมีที่มีผลมาจากตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยา (active site)

จากปฏิกิริยาการดูดซับ ซึ่งอธิบายถึงขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมีของตัวถูกดูดซับกับพื้นผิวของตัวกลางดูดซับเกิดขึ้นได้ช้าที่สุด มีรูปแบบของสมการตามสมการที่ 2.4

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.4)$$

โดยที่ k_2 คือ ค่าคงที่ของแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับอันดับที่ 2 เสมือน (กรัมต่อมิลลิกรัม นาที)

เมื่อหาปริพันธ์ของสมการที่ 3.4 โดยใช้เงื่อนไขขอบเขต (boundary conditions) ตั้งแต่ $t=0$ จนถึง $t=t$ และตั้งแต่ $q_t=0$ จนถึง $q_t = t$ จะได้รูปแบบสมการดังสมการที่ 2.5

$$\frac{t}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2.5)$$

จัดสมการให้อยู่ในรูปสมการเชิงเส้นจะได้รูปแบบสมการดังสมการที่ 2.6

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.6)$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $\frac{t}{q_t}$ กับ t จะได้ความชันเท่ากับ $\frac{t}{q_e}$ และได้จุดตัดแกน y เท่ากับ $\frac{1}{k_2 q_e^2}$

2.6.2.3 จลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือนของริทชี (Ritchie-second order model)

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_r q_e t} + \frac{1}{q_e} \quad (2.7)$$

โดยที่ k_r คือ ค่าคงที่ของแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับอันดับที่ 2 ของริทชี (นาที⁻¹)

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $\frac{1}{q_t}$ กับ $\frac{1}{t}$ จะได้ความชันเท่ากับ $\frac{1}{k_r q_e t}$ และได้จุดตัดแกน y เท่ากับ $\frac{1}{q_e}$

2.6.3 ไอโซเทอมการดูดซับ (Isotherm) (วรวิทย์ จันทร์สุวรรณ, 2558)

เมื่อเติมตัวดูดซับปริมาณหนึ่งลงไปในการละลายที่มีโมเลกุลตัวถูกดูดซับเข้มข้น C_0 ในช่วงเริ่มต้นโมเลกุลตัวถูกดูดซับบางส่วนไปเกาะติดกับพื้นผิวตัวกลางดูดซับ เมื่อระยะเวลาผ่านไปจะมี

จำนวนโมเลกุลตัวถูกดูดซับไปเกาะติดกับพื้นผิวตัวกลางดูดซับเพิ่มมากขึ้น ในขณะที่เดียวกันโมเลกุลตัวถูกดูดซับบางส่วนที่เกาะติดกับพื้นผิวจะคายออกมา โดยอัตราการคายจะเกิดน้อยกว่าอัตราการดูดซับ และเมื่อกระบวนการดูดซับเกิดขึ้นต่อไปเรื่อยๆ จนกระทั่งปริมาณการดูดซับและการคายซับเท่ากัน อัตราการดูดซับและคายซับจะเข้าสู่สภาวะคงที่ (equilibrium state) หรือเรียกว่า สมดุลการดูดซับ (adsorption equilibrium) ที่จุดนี้จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับ โดยสามารถคำนวณค่าความจุการดูดซับที่สมดุลได้ (adsorption capacity) ตามสมการที่ 2.8 และสามารถอธิบายสมดุลที่เกิดขึ้นได้ด้วยแบบจำลองสมดุลการดูดซับหรือไอโซเทอมการดูดซับที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณตัวถูกดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักของตัวกลางดูดซับ กับความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับที่เหลืออยู่ในสารละลาย เช่น แบบจำลองการดูดซับของแลงเมียร์ (Langmuir isotherm) แบบจำลองการดูดซับของฟรุนดิช (Freundlich isotherm) เป็นต้น โดยตั้งอยู่บนสมมติฐานของกลไกการดูดซับที่แตกต่างกัน ไอโซเทอมการดูดซับสามารถใช้อธิบายพฤติกรรมของการดูดซับ และคำนวณความสามารถในการดูดซับของตัวกลางดูดซับ โดยพิจารณาจากความสอดคล้องของข้อมูลการทดลอง กับไอโซเทอมการดูดซับต่างๆ ซึ่งจะสามารถอธิบายพฤติกรรมของการดูดซับที่เกิดขึ้นด้วยไอโซเทอมการดูดซับที่มีความสอดคล้องกับผลการทดลองมากที่สุด

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{M} \times V \quad (2.8)$$

โดยที่ q_e คือปริมาณสารที่ถูกดูดซับ (มิลลิกรัม) ต่อปริมาณของตัวกลางดูดซับ (กรัม) ที่สภาวะสมดุล หรือเรียกว่าค่าความจุการดูดซับที่สมดุล

C_0 คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของตัวถูกดูดซับ (มิลลิกรัมต่อลิตร)

C_e คือ ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับที่สมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)

M คือ ปริมาณสารดูดซับ (กรัม)

V คือ ปริมาตรของสารละลาย (ลิตร)

2.6.3.1 ไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์ (Langmuir isotherm)

ไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์เป็นไอโซเทอมการดูดซับแบบง่ายที่นิยมใช้กันมากสำหรับการดูดซับแบบชั้นเดียว และเป็นการดูดซับทางกายภาพ ซึ่งสามารถใช้ได้ดีที่สุดเมื่ออธิบายการ

ดูดซับที่มีความเข้มข้นต่ำๆ นอกจากนี้ยังเป็นสมการพื้นฐานที่นำไปพัฒนาเป็นไอโซเทอมชนิดอื่นๆ โดยมีสมมติฐาน คือ

- 1) ใช้สำหรับการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer adsorption)
- 2) โมเลกุลที่ถูกดูดซับมีจำนวนที่แน่นอนและมีตำแหน่งของการดูดซับที่แน่นอน
- 3) ในแต่ละโมเลกุลของตัวกลางดูดซับจะดูดซับโมเลกุลของสารถูกดูดซับได้เพียงหนึ่งโมเลกุลเท่านั้น โดยในแต่ละตำแหน่งค่าความร้อนของการดูดซับเท่ากันและคงที่ ไม่มีแรงกระทำระหว่างโมเลกุลที่อยู่ในตำแหน่งใกล้เคียงกัน พลังงานของการดูดซับจะเหมือนกันทุกๆ พื้นที่ของตัวดูดซับ
- 4) โมเลกุลที่จะถูกดูดซับไม่สามารถที่จะย้ายข้ามผิวหรือเกิดปฏิกิริยากับโมเลกุลข้างเคียง

จากสมมติฐานต่างๆ จะได้รูปแบบสมการดังสมการที่ 2.9

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.9)$$

โดยที่ q_e คือ ปริมาณสารที่ถูกดูดซับ (มิลลิกรัม) ต่อปริมาณของตัวกลางดูดซับ (กรัม) ที่สภาวะสมดุล หรือเรียกว่าค่าความจุการดูดซับที่สมดุล

q_m คือ ปริมาณสูงสุดของสารถูกดูดซับ (มิลลิกรัม) ต่อปริมาณของตัวกลางดูดซับ (กรัม)

b คือ ค่าคงที่ของสมการแลงเมียร์

C_e คือ ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับที่สมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)

โดยปริมาณสมดุลดูดซับจำเพาะสูงสุด (q_m) สามารถคำนวณได้จากจุดตัดแกนตั้ง (y-intercept) และค่าคงที่ดูดซับของแลงเมียร์ (b) สามารถคำนวณได้จากความชันของความสัมพันธ์เส้นตรงระหว่างส่วนกลับของปริมาณสมดุลดูดซับสารดูดซับจำเพาะ ($1/q_e$) กับส่วนกลับความเข้มข้นของสารถูกดูดซับที่สมดุล ($1/C_e$) ดังสมการที่ 2.10

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.10)$$

2.6.3.2 ไอโซเทอมแบบฟรอนด์ลิช (Freundlich isotherm)

สมการของฟรอนด์ลิชใช้ได้ทั้งกับการดูดซับทางเคมีและการดูดซับทางกายภาพ โดยพัฒนามาจากไอโซเทอมแบบแลงเมียร์ที่เกิดบนผิวหน้าวิวิธพันธุ์ (heterogeneous) ซึ่งมีสมมติฐานของการดูดซับที่ว่าพื้นผิวของตัวกลางดูดซับไม่เป็นเนื้อเดียวกัน มีลักษณะขรุขระ พลังงานในการสร้างพันธะของแต่ละบริเวณเกิดพันธะของตัวกลางดูดซับต่อสารถูกดูดซับไม่เท่ากันและเป็นไปอย่างกระจายตัว และระดับการดูดซับเป็นไปอย่างไม่จำกัด การดูดซับเกิดแบบหลายชั้น (พัชรินทร์ ราโช, 2557) จะได้รูปแบบสมการดังสมการที่ 2.11

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.11)$$

โดยที่ K_F คือ ค่าคงที่ของฟรอนด์ลิช (มิลลิกรัมต่อกรัม)

n คือ ค่าคงที่สัมพันธ์กับพลังงานของการดูดซับ ซึ่งสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารละลาย

โดยค่าคงที่สมดุลดูดซับของเหลวของฟรอนด์ลิช (K_F) คำนวณได้จากจุดตัดแกนตั้ง (y-intercept) และดัชนีชี้กำลัง (n) สามารถคำนวณได้จากเศษหนึ่งส่วนความชัน ($\frac{1}{slope}$) ที่เกิดจากการพลอตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างเส้นตรงของค่าลอการิทึมของปริมาณสมดุลการดูดซับสารถูกดูดซับจำเพาะ ($\log q_e$) กับค่าลอการิทึมของความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับที่สมดุล ($\log C_e$) ดังสมการ 2.12

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (2.12)$$

2.6.3.3 ไอโซเทอมการดูดซับของซิปส์ (Sips isotherm)

เป็นไอโซเทอมที่รวมไอโซเทอมของแลงเมียร์และฟรอนด์ลิชเข้าด้วยกัน และมีชื่อเรียกอีกอย่างว่า แลงเมียร์-ฟรอนด์ลิชไอโซเทอม ซึ่งสามารถใช้ได้ทั้งในการดูดซับแบบชั้นเดียวและหลายชั้น (วีรวัฒน์ หาญอมรรุ่งเรือง, 2557) โดยมีรูปแบบดังสมการที่ 2.13

$$q_e = \frac{q_m K_s C_e^{\frac{1}{n}}}{1 + K_s C_e^{\frac{1}{n}}} \quad (2.13)$$

โดยที่ K_s คือ ค่าคงที่สมดุลการดูดซับของซิปส์

2.6.3.4 ไอโซเทอมการดูดซับของเรดดิชและปีเตอร์สัน (Redlich and Peterson)

เป็นไอโซเทอมการดูดซับที่ประกอบด้วย 3 ตัวแปร โดยมีสมมติฐานว่าการดูดซับแบบหลายชั้นเกิดขึ้นในช่วงแรกเท่านั้น ซึ่งการนำไอโซเทอมชนิดนี้ไปใช้ถูกจำกัดในสภาวะที่ใกล้เคียงกับการทดลองเท่านั้นเนื่องจากความลำบากในการวิเคราะห์ค่าคงที่ โดยรูปแบบของสมการไอโซเทอมการดูดซับของเรดดิชและปีเตอร์สันแสดงดังสมการที่ 2.14

$$q_e = \frac{K_j C_e}{1 + b_j C_e^\beta} \quad (2.14)$$

โดยที่ K_j และ b_j คือ ค่าคงที่การดูดซับของ Redlich และ Peterson และ β คือตัวประกอบความหลากหลายของพื้นผิว

2.7 การดูดซับในระบบคอลัมน์

การเดินระบบคอลัมน์มักจะมีภาระกระจายภาระการดูดซับมลสารได้ดีกว่าระบบการดูดซับแบบที่ละเท ซึ่งตัวกลางดูดซับที่บริเวณตำแหน่งเริ่มต้น (ทางเข้าของน้ำ) มักจะสัมผัสกับน้ำหรือน้ำเสียที่ความเข้มข้นเริ่มต้นเสมอ และมีการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นในแต่ละชั้นตัวกลางดูดซับไม่มากนัก ดังนั้นระบบปฏิบัติการแบบคอลัมน์จึงมีลักษณะคล้ายกับการต่ออนุกรมของชั้นการดูดซับ จึงทำให้ตัวกลางดูดซับในแต่ละชั้นสามารถดูดซับมลสารได้เต็มความสามารถ แล้วความเข้มข้นของน้ำหรือน้ำเสียที่ผ่านการบำบัดแล้วจะมีความเข้มข้นคงที่ ซึ่งต่างกับการเดินระบบที่ละเทที่จะได้ความเข้มข้นไม่คงที่

2.7.1 เส้นเบรคทรูและโซนถ่ายเทมลสาร

เมื่อมลสารในน้ำหรือน้ำเสีย เคลื่อนที่เข้าสู่ชั้นตัวกลางดูดซับจะเกิดบริเวณถ่ายเทมลสารเนื่องจากปรากฏการณ์การดูดซับแบบต่อเนื่องของตัวกลางดูดซับ โดยมลสารในน้ำจะถูกดูดซับอย่างรวดเร็วบริเวณด้านบนของชั้นตัวกลางดูดซับจนกระทั่งชั้นตัวกลางดูดซับนั้นสมดุลไปด้วยการดูดซับภายใต้ความเข้มข้นเริ่มต้นของมลสารในน้ำเสีย ทำให้บริเวณชั้นการดูดซับนั้นไม่สามารถดูดซับมลสาร

ได้อีก แต่ในส่วนของระดับที่ต่ำลงไปซึ่งยังไม่เข้าสู่ภาวะสมดุลด้วยการดูดซับนั้น ยังคงเกิดการดูดซับอยู่อย่างต่อเนื่อง ซึ่งในบริเวณนี้เองที่มวลสารในน้ำเสียจะเคลื่อนที่จากวัฏภาคน้ำเข้าสู่พื้นผิวตัวกลางดูดซับ โดยบริเวณชั้นตัวกลางนี้เรียกว่า โซนถ่ายเทมวลสาร (Mass Transfer Zone) ซึ่งช่วงความลึกของโซนถ่ายเทมวลสารนี้ถูกกำหนดโดยปัจจัยทางการดูดซับและทางศาสตร์หลายประการ เช่น ชนิดของมวลสารที่ทำการดูดซับ ประเภทและลักษณะสมบัติของตัวกลางดูดซับที่ใช้ เป็นต้น เมื่อช่วงความลึกของโซนถ่ายเทมวลสารเกิดขึ้น โซนถ่ายเทมวลสารจะเคลื่อนที่ลงผ่านชั้นตัวกลางดูดซับจนถึงชั้นใต้ของตัวกลางดูดซับ ซึ่งเป็นจุดที่น้ำออกจากกระบวนการดูดซับทำให้ความเข้มข้นของมวลสารในน้ำที่ออกมาเริ่มมีค่าเพิ่มสูงขึ้น โดยความเข้มข้นของมวลสารในน้ำที่ไหลออกจากคอลัมน์จะเริ่มสูงขึ้นจนเกิดปรากฏการณ์ที่เรียกว่าเบรคทูร์ของมวลสาร และเมื่อความเข้มข้นของมวลสารในน้ำที่ผ่านชั้นตัวกลางดูดซับเพิ่มขึ้นสูงจนเท่ากับความเข้มข้นของน้ำที่เข้าสู่ชั้นตัวกลางดูดซับ กราฟที่ได้จากความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของน้ำที่ออกจากชั้นตัวกลางดูดซับและระยะเวลา เรียกว่าเส้นเบรคทูร์ จะมีลักษณะเป็นรูปตัวเอสในภาษาอังกฤษ

2.7.2 แบบจำลองของโทมัส (Thomas model)

แบบจำลองของโทมัส เป็นแบบจำลองที่ใช้สำหรับทำนายกราฟเบรคทูร์ (breakthrough curve) ของการเดินระบบแบบไหลต่อเนื่อง ซึ่งนิยมใช้งานกันอย่างแพร่หลายในการหาค่าความสามารถในการดูดซับในระบบเบดนิ่ง แบบจำลองนี้ตั้งอยู่บนสมมติฐานคือ การไหลเป็นแบบปลั๊ก (plug flow) ไม่มีการผสมในแนวแกน ความเร็วของการไหลผ่านช่องว่างของชั้นตัวกลางดูดซับมีค่าคงที่ อุณหภูมิของระบบมีค่าคงที่ จลนพลศาสตร์การดูดซับเป็นแบบปฏิกิริยาเคมีอันดับสองเสมือน และสมดุลการดูดซับสอดคล้องกับแบบจำลองของแลงเมียร์ (พัชรินทร์ ราโช, 2557) โดยสามารถเขียนสมการเส้นตรงได้ดังสมการ 2.15

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) = \frac{k_T q M}{Q} - k_T C_0 t \quad (2.15)$$

โดยที่ C คือ ค่าความเข้มข้นสารถูกดูดซับในน้ำออกที่เวลาต่าง ๆ (มิลลิกรัมต่อลิตร)

C_0 คือ ค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของสารถูกดูดซับ (มิลลิกรัมต่อลิตร)

K_T คือ ค่าคงที่ของโทมัส (ลิตรต่อมิลลิกรัม นาที)

q คือ ความสามารถในการดูดซับสูงสุด (มิลลิกรัมต่อกรัม)

M คือ ปริมาณสารดูดซับ (กรัม)

t คือ เวลาต่าง ๆ (นาทีก)

Q คือ อัตราการไหลของสารละลาย (ลิตรต่อนาที)

เมื่อสร้างกราฟระหว่าง $\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right)$ กับ t จะได้กราฟความสัมพันธ์แบบเส้นตรง และสามารถหาค่า K_T และ q ได้จากความชัน และจุดตัดแกน y ตามลำดับ ซึ่งสามารถนำไปใช้ในการออกแบบคอลัมน์ดูดซับขนาดใหญ่ต่อไปได้

2.7.3 แบบจำลองของโบฮาร์ทและอดัม (Bohart/Adum equation)

สมการของโบฮาร์ทและอดัมใช้นี้ใช้กฎอัตราเคมีควอไซ โดยมีสมมติฐานว่าไม่มีการแพร่เกิดขึ้นในแนวการไหลและแสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์ของความเข้มข้นเบรคทรูกับความยาวของคอลัมน์โดยมีรูปแบบสมการตามสมการที่ 2.16

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = k_{AB}C_0t - k_{AB}N_0\frac{Z}{F} \quad (2.16)$$

โดยที่ t คือ ระยะเวลาที่ใช้งานคอลัมน์ (นาทีก)

F คือ อัตราเร็วการไหลของสารละลาย (เซนติเมตรต่อนาที)

k_{AB} คือ ค่าคงที่อัตรา (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อมิลลิกรัมต่อนาที)

N_0 คือ ความจุการดูดซับของตัวดูดซับ (มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)

C_0 คือ ความเข้มข้นของสารละลายที่เข้าสู่คอลัมน์ (มิลลิกรัมต่อลิตร)

C_t คือ ความเข้มข้นของสารละลายที่เวลาใดๆ (มิลลิกรัมต่อลิตร)

Z คือ ความสูงของชั้นตัวกลางดูดซับ (เซนติเมตร)

2.7.4 แบบจำลองของยูน-เนลสัน (Yoon-Nelson)

สมการของยูน-เนลสันไม่มีความยุ่งยากในการใช้งาน มีสมมติฐานที่ว่าอัตราเร็วการดูดซับลดต่ำลงในโอกาสของการดูดซับสำหรับโมเลกุลตัวถูกดูดซับ เป็นสัดส่วนโดยตรงกับโอกาสการดูดซับ

ของตัวถูกดูดซับ และโอกาสของตัวถูกดูดซับที่หมดประสิทธิภาพการดูดซับบนตัวดูดซับ (พัฒนาศักดิ์ และคณะ, 2557) โดยมีรูปแบบสมการตามสมการที่ 2.17

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = k_{YN}t - \tau k_{YN} \quad (2.17)$$

โดยที่ k_{YN} คือ ค่าคงที่อัตราเร็วยูน-เนลสัน (/นาทึ)

τ คือ เวลาร้อยละ 50 สำหรับการดูดซับของตัวถูกดูดซับบนเส้นโค้งการดูดซับ (/นาทึ)

2.7.5 การออกแบบระบบดูดซับแบบตัวกลางอยู่กับที่ (Fixed bed)

โดยปกติแนวทางการออกแบบระบบตัวกลางดูดซับแบบตัวกลางอยู่กับที่มีอยู่ด้วยกัน 2 แนวทาง โดยแนวทางแรกคือการเลือกใช้แบบจำลองทางทฤษฎี และคำนวณลักษณะของเส้นเบรคทรูโดยแบบจำลองเหล่านั้น ส่วนแนวทางที่ 2 เป็นการทดลองการดูดซับแบบคอลัมน์ (Pilot-scale column) โดยทำการเปลี่ยนแปลงความลึกของชั้นตัวกลางดูดซับหลายๆค่า โดยควบคุมอัตราการไหลผ่านชั้นตัวกลางดูดซับต่อพื้นที่หน้าตัดคงที่ ความเข้มข้นของมลสารในน้ำเสียที่ต้องการบำบัดที่ ลักษณะทางกายภาพ เช่น ขนาดของอนุภาคของตัวกลางดูดซับคงที่เป็นต้น โดยข้อมูลของเส้นเบรคทรูที่ได้จากการทดลองสามารถนำมาประเมินประสิทธิภาพการใช้งานของตัวกลางดูดซับภายใต้ปริมาณน้ำเสียที่ทำการบำบัดได้

2.7.5.1 การออกแบบคอลัมน์โดยใช้ระยะเวลาในการกักเก็บในคอลัมน์เปล่า (Empty-bed contact time design approach) (วีรวัดน์ หาญอมรรุ่งเรือง, 2557)

วิธี Empty Bed Contact Time (EBCT) อาศัยความสัมพันธ์ของอัตราการใช้ตัวดูดซับต่อปริมาณสารละลายที่ผ่านระบบ ซึ่งได้มาจากการทดลองการดูดซับในระบบคอลัมน์ โดยปรับเปลี่ยนอัตราการไหลกับระยะเวลาในการไหลของสารละลายผ่านคอลัมน์ที่ไม่มีชั้นตัวดูดซับ หรือ EBCT (นาทึ) แล้วจึงเลือกใช้ค่า EBCT ที่เหมาะสมมาใช้ในการออกแบบ โดยค่า EBCT สามารถคำนวณได้จาก สมการที่ 2.18 และอัตราการใช้ตัวดูดซับต่อปริมาณสารละลายที่ผ่านระบบคอลัมน์สามารถคำนวณได้ จากสมการที่ 2.19

$$EBCT = \frac{\text{ปริมาตรของชั้นตัวกลางดูดซับ}}{\text{อัตราการไหลของสารละลาย}} \quad (2.18)$$

$$\text{อัตราการใช้ตัวดูดซับ} = \frac{\text{น้ำหนักของตัวดูดซับในคอลัมน์}}{\text{ปริมาตรของสารละลายที่ผ่านคอลัมน์จนกระทั่งถึงจุดเบรคทูร์}} \quad (2.19)$$

2.7.5.2 การออกแบบคอลัมน์โดยใช้วิธีความลึกชั้นตัวกลางดูดซับ-ระยะเวลาบริการ (Bed depth-service time method: BDST)

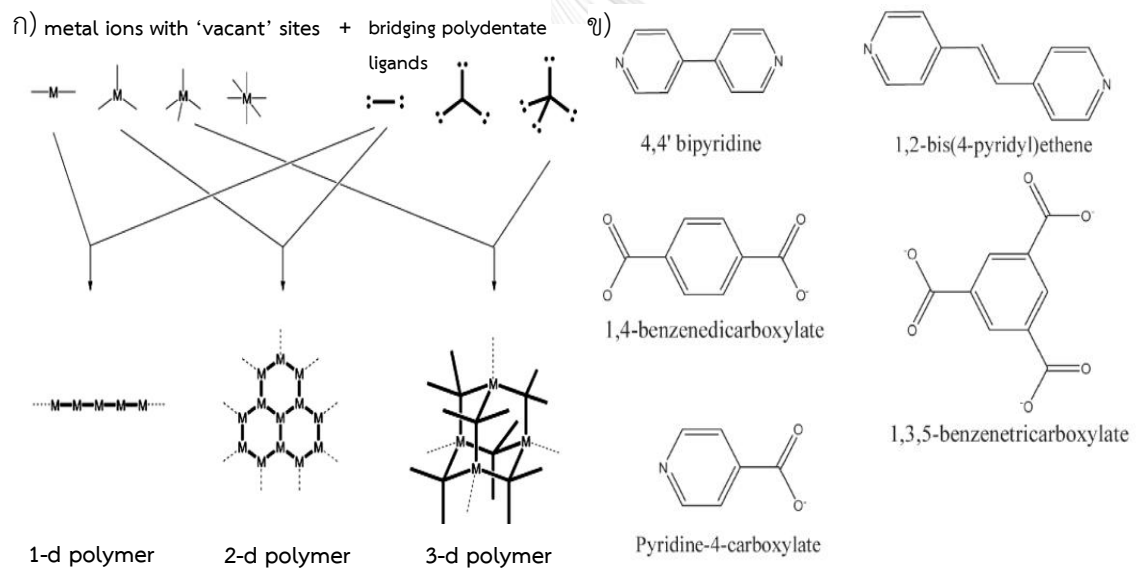
วิธี BDST จำเป็นต้องทำการทดลองอย่างน้อย 3 ความลึกของชั้นตัวกลางดูดซับ โดยมีอัตราการไหลผ่านชั้นคอลัมน์เท่ากันกับในกรณีระบบจริง จากนั้นจึงนำข้อมูลที่ได้มาคำนวณหาความลึกที่จำเป็นต่อการบำบัดน้ำเสียในช่วงระยะเวลาที่ให้บริการ แต่อย่างไรก็ตามสมการเส้นตรงหรือความสัมพันธ์ที่ได้จากสมการ BDST ไม่ควรขยายช่วงการประมาณออกไปเกินกว่าค่าที่ทำการทดลองมากนัก ซึ่งจะอาศัยแบบจำลองของโบฮาร์ทและอดัม (Bohart/Adum equation) มาใช้อธิบาย

2.8 วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Metal organic frameworks: MOFs)

วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Metal organic frameworks: MOFs) มีการค้นพบในปี พ.ศ. 2542 โดยมีแนวคิดในการออกแบบให้ได้วัสดุที่มีโครงสร้างแข็งแรง มีพื้นที่ผิวมาก มีรูพรุนขนาดไมโครพอร์ส (Microporous) และเมโซพอร์ส (Mesoporous) รวมทั้งมีความหนาแน่นต่ำ เพื่อนำมาใช้ในการศึกษาพฤติกรรมดูดซับแก๊ส (ณัฐพันธ์ ศุภกา, 2556)

โครงสร้างวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์จัดเป็นโคออร์ดิเนชันพอลิเมอร์ (coordination polymers) ประกอบด้วยส่วนที่เป็นไอออนของโลหะ (metal clusters หรือ secondary building unit: SBU) และส่วนที่เป็นลิแกนด์สารอินทรีย์ หรือตัวเชื่อมอินทรีย์ (organic ligand) เชื่อมต่อกันด้วยพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์ผ่านอะตอมออกซิเจน หรือไนโตรเจน หรือซัลเฟอร์ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ จนเกิดเป็นโครงสร้างขนาดใหญ่ที่มีรูพรุนเป็นระบบต่อเนื่องไม่สิ้นสุด หรือโครงข่ายอนันต์ (infinite framework) อาจจะเป็นโครงสร้างที่มีหนึ่งมิติ สองมิติ หรือ สามมิติ (1-, 2-, 3-dimensional framework) ตามภาพที่ 3-4(ก) ปกติแล้วพื้นที่ในโครงข่ายโลหะอินทรีย์แบบ 3 มิติจะ

มีโมเลกุลตัวทำละลายบรรจุอยู่ (guest molecule) แต่เมื่อให้ความร้อน โมเลกุลที่บรรจุอยู่จะระเหยออก หากโครงข่ายโลหะอินทรีย์มีโครงข่ายที่แข็งแรงสามารถคงสภาพโครงข่ายได้จะพบโพรงหรือรูพรุนขึ้นในโครงสร้าง (void or cavity) โดยทั่วไปแล้วสามารถสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ได้โดยวิธีไฮโดรเทอร์มัลและโซลโวเทอร์มัล (hydro/solvothermal synthesis) โดยผลผสมสารที่จะสังเคราะห์เข้าด้วยกันและนำเข้าอโตเคลฟ (autoclave) เพื่อให้ความร้อนในสภาวะมีน้ำหรือสารอินทรีย์เป็นตัวทำละลาย ขณะให้ความร้อนที่อุณหภูมิที่เหมาะสม สารจะเกิดการรวมตัวกันเองเป็นโครงข่าย (self assembly) (อภิพงษ์ พุ่มคำ, 2556) ซึ่งโดยทั่วไปนิยมใช้ออนโลหะทรานซิชันและโลหะแลนทาไนด์ในรูปสารประกอบไนเตรท ฟอสเฟตและซัลไฟด์เป็นสารที่นำมาสังเคราะห์ เนื่องจากโลหะเหล่านี้จะก่อตัวเป็นกลุ่มหรือหน่วยสร้างทุติยภูมิได้ง่าย



รูปที่ 2- 4 ก) โครงสร้างของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ประกอบด้วยไอออนโลหะ (M) และโมเลกุลของสารอินทรีย์ (เส้นสีดำ) ข) ตัวอย่างโครงสร้างของลิแกนด์อินทรีย์ที่ใช้ในการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (ที่มา: อภิพงษ์ พุ่มคำ, 2556)

ในส่วนลิแกนด์อินทรีย์ที่นิยมนำมาใช้สามารถแบ่งได้เป็นสามประเภทหลัก คือ

1) ลิแกนด์อินทรีย์ที่มีไนโตรเจนเป็นตัวให้อิเล็กตรอนกับโลหะในการสร้างพันธะ (nitrogen-donor organic ligands) เช่น 4,4'-ไบไพรีดีน (4,4'-bipyridine) และ 1,2-บิส(4-ไพรีดีล)อีเทน(1,2-bis (4-pyridyl) ethane)

2) ลิแกนด์อินทรีย์ที่ให้ออกซิเจนเป็นตัวสร้างพันธะ (oxygen-donor organic ligands) เช่น กรด 1, 4-เบนซีนไดคาร์บอกซิลิก (1,4-benzenedicarboxylic acid) และ กรด 1, 3, 5-เบนซีนไตรคาร์บอกซิลิก (1,3,5-benzenetricarboxylic acid)

3) ลิแกนด์อินทรีย์ที่มีทั้งออกซิเจนและไนโตรเจนเป็นตัวให้อิเล็กตรอนกับโลหะในการสร้างพันธะ เช่น กรดไพรีดีน-4-คาร์บอกซิลิก (pyridine-4-carboxylic acid) เป็นต้น

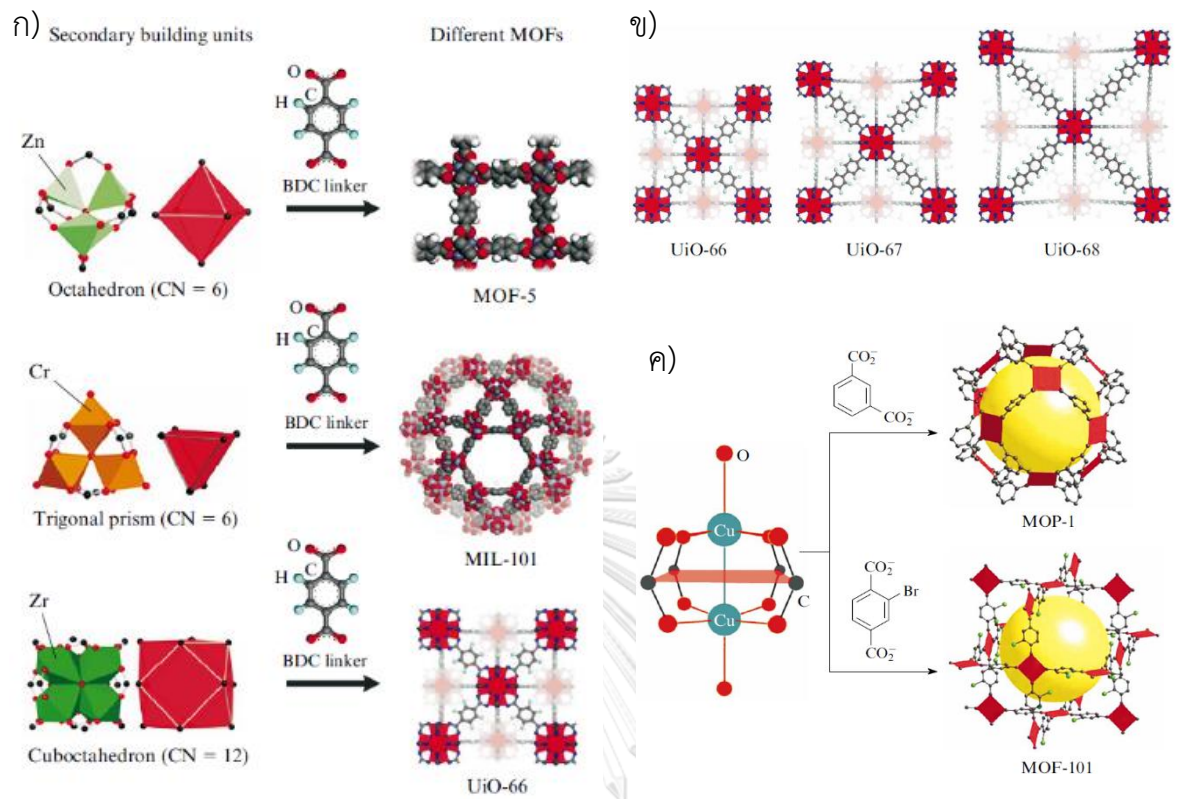
เนื่องจากลิแกนด์ข้างต้นสามารถก่อบंधะได้หลายพันธะ (multidentate) จึงมีโอกาสสร้างโครงข่ายโพลีเมอร์ขึ้นเป็น 3 มิติ ตามรูปที่ 2-4(ข) (อภิพงษ์ พุฒคำ, 2556)

นอกจากนี้การเลือกใช้ไอออนของโลหะ (metal clusters หรือ secondary building units) และ ลิแกนด์อินทรีย์ (organic ligand) ที่ต่างกัน จะทำให้ได้วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่มีโครงสร้างต่างกัน อธิบายได้ใน 2 ลักษณะ คือ

1) การใช้ไอออนของโลหะต่างกัน แต่ลิแกนด์อินทรีย์เหมือนกัน เช่น เลือกใช้ลิแกนด์อินทรีย์เป็นกรดเทอเลปทาลิก (terephthalic acid) และใช้อะตอมกลางเป็น Zn (เลขโคออร์ดิเนชัน=6) จะได้วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่เรียกว่า MOF-5 แต่เมื่อเลือกใช้อะตอมกลางเป็น Cr (เลขโคออร์ดิเนชัน=6) จะได้วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่เรียกว่า MIL-101 และเมื่อเลือกใช้อะตอมกลางเป็น Zr (เลขโคออร์ดิเนชัน=12) จะได้วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่เรียกว่า UiO-66 เป็นต้น ตามรูปที่ 2-5(ก)

2) การใช้ไอออนของโลหะเหมือนกัน แต่ลิแกนด์อินทรีย์ต่างกัน จะก่อบंधะโครงสร้างได้ 2 ลักษณะ คือ ความสมมาตรของโครงสร้างยังเหมือนเดิม แต่เกิดการยึดออกของสายคาร์บอนตามรูปที่ 2-5(ข) เช่น การใช้ลิแกนด์อินทรีย์เป็นเทอเลปทาลิก (terephthalate), ไบฟีนิล-4,4'-ไดคาร์บอกซีเลท (biphenyl-4,4'-dicarboxylate) และเทอฟีนิล-4,4'-ไดคาร์บอกซีเลท (terphenyl-4,4'-dicarboxylate) จะได้วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่เรียกว่า UiO-66, UiO-67 และ UiO-68 ตามลำดับ หรือเกิดการเปลี่ยนแปลงทางรูปร่างของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์เมื่อมีการแทนที่อะตอมในโมเลกุลของตัวเชื่อมอินทรีย์ตามรูปที่ 2-5(ค) (Butova และคณะ, 2016)

จากที่กล่าวมาข้างต้น ทำให้เห็นถึงสมบัติที่พิเศษของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่สามารถ ออกแบบและสังเคราะห์ให้มีโครงสร้างที่เหมาะสมกับการใช้งานได้ ทำให้วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ มีความหลากหลายทางโครงสร้าง และยังเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวและความพรุนสูง สามารถออกแบบให้มี พื้นที่ผิวได้สูงถึง 6000 ตารางเมตรต่อกรัม (Kaur และคณะ, 2017) รวมทั้งมีความแข็งแรงและ เสถียรต่อสารเคมี ความชื้น และ อุณหภูมิ โดยไม่สลายตัวแม้ได้รับความร้อนสูงถึง 400 องศาเซลเซียส วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์บางชนิดจัดเป็นวัสดุที่มีความพรุนที่โครงสร้างของรูพรุน หรือโพรงมีความยืดหยุ่น (flexible structure) สามารถหดหรือขยายตัวตามสภาวะแวดล้อมที่นำมา กระตุ้นได้ (กนกวรรณ แก้วคุณ และคณะ, 2557) นอกจากนี้ยังอาจสังเคราะห์ให้มีหมู่ฟังก์ชัน หรือ ปรับแต่งโครงสร้างของโครงข่ายภายหลังจากการสังเคราะห์ (post-synthesis modification) เพื่อให้เกิดความจำเพาะในการใช้งานมากยิ่งขึ้น ด้วยสมบัติที่โดดเด่นหลายประการนี้ทำให้วัสดุโลหะ โครงข่ายอินทรีย์สามารถนำมาประยุกต์ใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย เช่น การแยกและการทำให้แก๊ส บริสุทธิ์ (gas separation and purification) การดูดซับและกักเก็บแก๊สและของเหลว การขนส่งยา (drug delivery) ตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์วัสดุรูพรุนคาร์บอน เป็นเซนเซอร์ และการดูดซับ มลสารในน้ำเสีย เป็นต้น

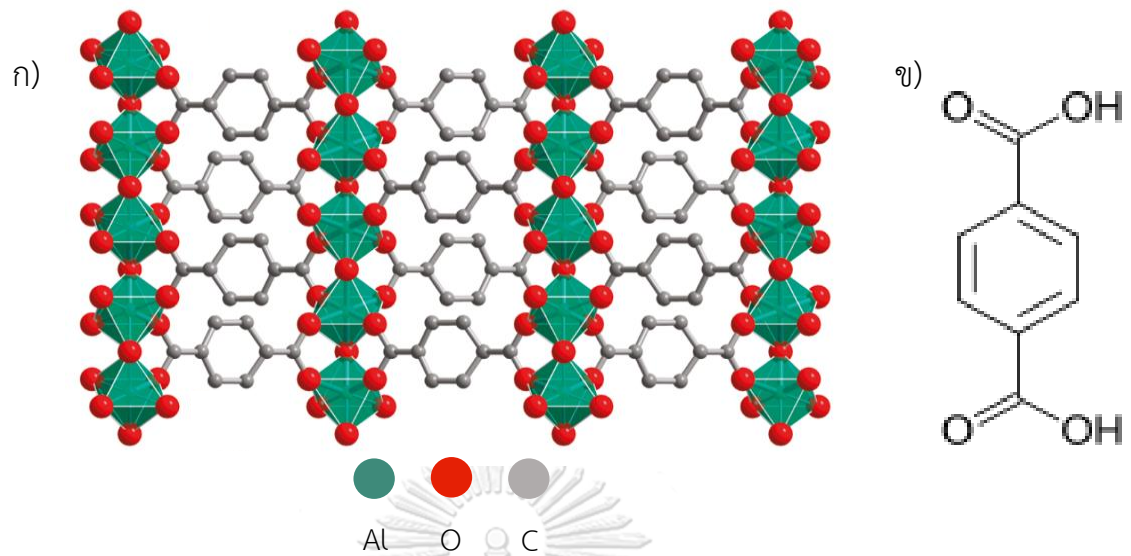


รูปที่ 2-5 ก) โครงสร้างต่างๆของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ใช้กรดเทอเลปทาเลทเป็นลิแกนด์อินทรีย์ ข) โครงสร้างของ UiO-66, UiO-67 และ UiO-68 ที่เกิดจากการเพิ่มความยาวของสายคาร์บอนในลิแกนด์อินทรีย์ ค) ตัวอย่างการเปลี่ยนแปลงทางรูปร่างของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์เมื่อมีการแทนที่อะตอมในโมเลกุลของตัวเชื่อมอินทรีย์ (ที่มา: Butova และคณะ, 2016)

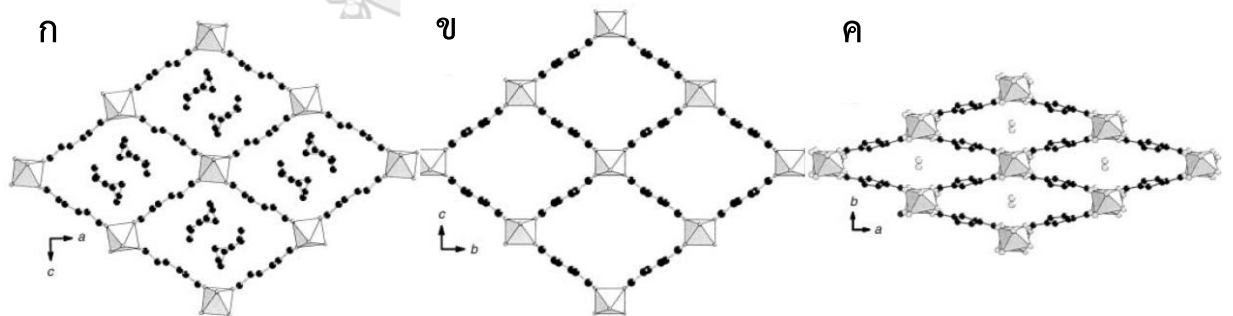
2.8.1 MIL-53(AI)

วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ในกลุ่ม MIL (Materials of Institute Lavoisier) มีการตั้งชื่อตามสถานที่ค้นพบ ซึ่งถูกคิดค้นโดย Férey และคณะ โดยวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์กลุ่ม MIL มีสมบัติที่โดดเด่นคือมีความเสถียร และมีความพรุนสูง ซึ่งมีโครงสร้างที่หลากหลายแตกต่างกันตามประเภทของไอออนโลหะ หรือลิแกนด์อินทรีย์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ (Li และคณะ, 2015) โดย MIL-53 เป็นหนึ่งในวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์กลุ่มดังกล่าว เกิดจากไอออนโลหะประจุ 3บวก (trivalent metal

cations) เช่น Al^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} , In^{3+} หรือ Sc^{3+} เชื่อมต่อกันเป็นโครงข่ายโดยมีตัวเชื่อมอินทรีย์ คือ กรดเทอเลปทาลิก (terephthalic acid) หรือ 1,4-benzenedicarboxylate (H_2BDC) (Li และคณะ, 2015) โดย MIL-53 เป็นที่ยอมรับในเรื่องความเสถียรต่อปฏิกิริยาเคมี และความร้อน รวมทั้งโครงข่ายมีความยืดหยุ่นสูง (flexibility) (Ahnfeldt และคณะ, 2009) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์กลุ่ม MIL-53 จึงนิยมนำ MIL-53 มาศึกษาการดูดซับแก๊ส เช่น แก๊สไฮโดรเจน, แก๊สมีเทน, และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นต้น โดยวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ในกลุ่ม MIL-53 ที่ได้รับความสนใจ คือ MIL-53(AI) ประกอบด้วยโครงสร้างทุติยภูมิทรงแปดหน้าของกลุ่มโลหะอะลูมิเนียม $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ เชื่อมต่อกันด้วยกรดเทอเลปทาลิก (1,4-benzenedicarboxylate: H_2BDC) ตามรูปที่ 2-6 มีพื้นที่ผิวประมาณ 1000 ตารางเมตรต่อกรัม โดยโครงสร้างมีความยืดหยุ่นสูง โดยสามารถแบ่งรูปแบบของโครงข่ายได้เป็น 3 รูปแบบตามชนิดของโมเลกุลที่อยู่ภายในรูพรุนแสดงดังรูปที่ 2-7 รูปแบบแรกคือ MIL-53(AI)_{as} ซึ่งมีโมเลกุลอิสระของ BDC ที่เป็นลิแกนด์อินทรีย์อยู่ในรูพรุน รูปแบบที่สอง คือ MIL-53(AI)_{ht} เป็นการใช้ความร้อนประมาณ 265-420 องศาเซลเซียส เพื่อให้โมเลกุลดังกล่าวระเหยออกจากรูพรุน ดังนั้นรูพรุนของ MIL-53(AI)_{ht} จะใหญ่กว่ารูปแบบอื่นๆ (large-pore form) และรูปแบบสุดท้าย คือ MIL-53(AI)_{lt} ซึ่งมีโมเลกุลของน้ำภายในรูพรุน (1 โมเลกุลต่ออะตอม Al) หรือเป็นผลมาจาก MIL-53(AI)_{ht} สัมผัสกับความชื้นในอากาศภายใต้อุณหภูมิห้อง (narrow-pore forms) ซึ่ง MIL-53(AI)_{ht} และ MIL-53(AI)_{lt} สามารถเกิดการผันกลับได้ (Loiseau และคณะ, 2004) และนอกจากยังมีความเสถียรต่อความชื้น ปฏิกิริยาเคมี และยังทนต่อความร้อนได้สูงถึง 500 องศาเซลเซียส เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์กลุ่มอื่นๆ ซึ่งส่วนใหญ่ทนต่อความร้อนได้ต่ำกว่า 400 องศาเซลเซียส (Patil และคณะ, 2011) และไม่เป็นพิษ (Yan และคณะ, 2015) ที่สำคัญอย่างยิ่ง MIL-53(AI) ยังมีความเสถียรในน้ำ โดยเฉพาะที่สภาวะเป็นกลาง และกรดอีกด้วย (Kubo และคณะ, 2012; Qian และคณะ, 2013) ดังนั้นจึงเริ่มมีการศึกษานำ MIL-53(AI) มาเป็นตัวกลางดูดซับมลสารในน้ำ (Li และคณะ, 2015)



รูปที่ 2- 6 ก) การจัดเรียงตัวของโครงสร้าง MIL-53(Al) ข) กรดเทอเลปทาลิก (terephthalic acid) หรือ 1,4-benzenedicarboxylate ลิแกนด์อินทรีย์ของ MIL-53(Al) (ที่มา: Yan และคณะ, 2015)



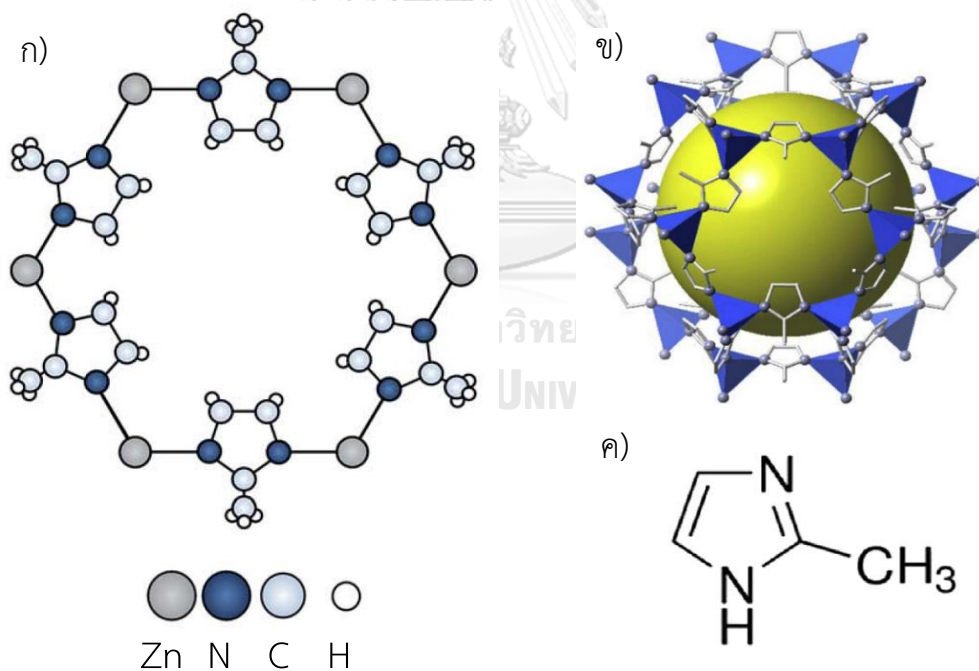
รูปที่ 2-7 แสดงโครงสร้าง 3มิติ ของ ก) MIL-53(Al)_{as} ข) MIL-53(Al)_{ht} และ ค) MIL-53(Al)_t

(วงกลมสีดำแทนอะตอมคาร์บอน และวงกลมสีเทาแทนอะตอมออกซิเจน)

(ที่มา : Loiseau และคณะ, 2004)

2.8.2 ZIF-8(Zn)

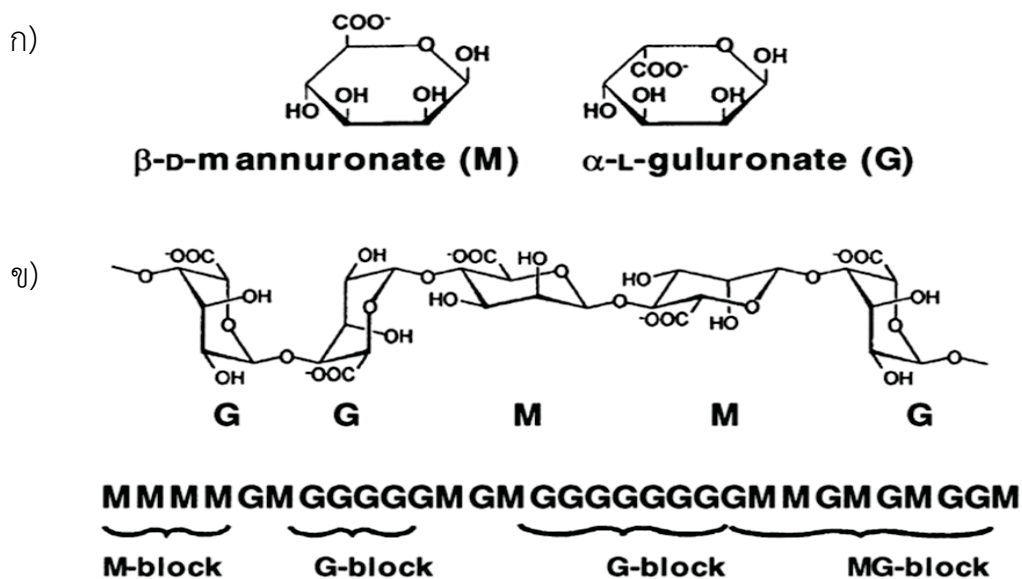
Zeolite Imidazolate Frameworks (ZIFs) เป็นสารประกอบที่มีโครงสร้างและคุณสมบัติคล้ายคลึงกับซีโอไลต์ในแง่ของความเสถียร นอกจากนี้ยังสามารถปรับเปลี่ยนให้เกิดความหลากหลายของโครงสร้างได้ง่าย โดยเมื่อพิจารณาความเสถียรของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์กลุ่มนี้ต่อความร้อนและปฏิกิริยาเคมี พบว่า ZIF-8(Zn) เป็นวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่มีสมบัติดังกล่าว โดยมีพื้นที่ผิวสูง อีกทั้งยังมีความเสถียรต่อปฏิกิริยาเคมี ความชื้น และทนความร้อนได้สูงถึง 550 องศาเซลเซียส (Nabipou, Sadr and Bardajee, 2017) รวมทั้งมีความเสถียรในสารละลาย โดยเฉพาะที่สภาวะเป็นกลางและด่าง และไม่มีความเป็นพิษ (Gomar และ Yeganegi, 2017) ซึ่ง ZIF-8 ประกอบด้วยโครงสร้างทุติยภูมิทรงสี่หน้าของ ZnN_4 เชื่อมต่อกันด้วยลิแกนด์อินทรีย์ไดเมทิลอิมิดาโซล (2-methylimidazolate: MeIM) (Kaur และคณะ, 2017) จัดเรียงตัวตามรูปแบบโครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด Sodalite ตามรูปที่ 2-8



รูปที่ 2-8 ก) การจัดเรียงตัวของโครงสร้าง ZIF-8(Zn) (Nordin และคณะ, 2015) ข) โครงสร้างสามมิติของ ZIF-8(Zn) (Cho และคณะ, 2013) ค) 2-methylimidazolate (MeIM) ลิแกนด์อินทรีย์ของ ZIF-8(Zn) (Kaur และคณะ, 2017)

2.9 อัลจิเนต (Alginate)

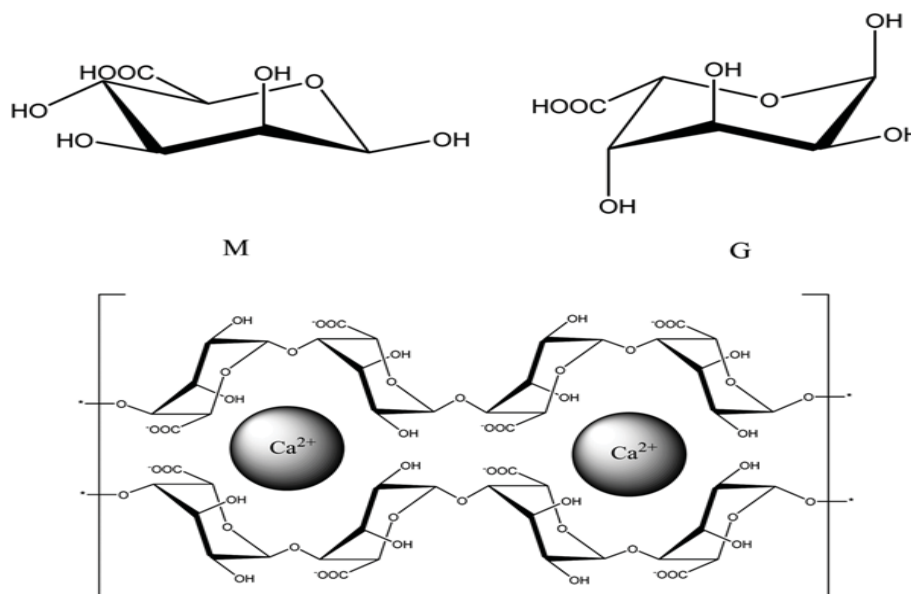
อัลจิเนตหรืออัลจินสามารถผลิตได้จากจากสาหร่ายทะเล เช่น สาหร่ายสีเขียว สาหร่ายสีน้ำตาล สาหร่ายสีแดง และสาหร่ายสีเขียวแกมน้ำเงิน เป็นต้น โดยสาหร่ายผลิตอัลจิเนตเพื่อเป็นองค์ประกอบของโครงสร้าง เช่น ผงซีล อัลจิเนตเป็นพอลิแซ็กคาไรด์อยู่ในกลุ่มของพอลิแซ็กคาไรด์ที่มีโครงสร้างเป็นลักษณะสายตรงไม่มีการแตกแขนง ภายในโมเลกุลประกอบด้วยพันธะ (1-4) ไกลโคซิดิกระหว่างน้ำตาล D-manuronic acid (M) และ L-guluronic acid (G) โครงสร้างโมเลกุลของ M และ G เป็นเอพิเมอร์กันและมีการจัดเรียงตัวที่แตกต่างกันในส่วนของคาร์บอนตำแหน่งที่ 5 ลักษณะการจัดเรียงตัวมีความแตกต่างกันภายในโมเลกุล บริเวณที่มีการจัดเรียงตัวของ M เชื่อมต่อกันด้วยพันธะ β -1,4-glycosidic เป็นสายยาว เรียกว่า M-blocks หรือ PM สำหรับบริเวณที่มีการจัดเรียงตัวของ G เชื่อมด้วยพันธะ α -1,4-glycosidic เป็นสายยาว เรียกว่า G-blocks หรือ PG และบริเวณที่มีการเรียงตัวสลับการระหว่าง M และ G เรียกว่า MG blocks หรือ PMG ตามรูปที่ 2-9



รูปที่ 2-9 ก) โครงสร้างน้ำตาลที่เป็นองค์ประกอบ ข) ลักษณะการจัดเรียงตัวในรูปแบบต่างๆ

(ที่มา : สุวรรณี ทองมาลี, 2557)

นอกจากนี้ยังส่งผลต่อการเกิดเจล เจลที่เกิดจากการรวมตัวของ PG มีคุณสมบัติเป็นเจลแข็งเมื่ออยู่ในสภาวะที่มีความเข้มข้นของโลหะประจุบวก (polyvalent metal cation) เช่น Ca^{2+} ซึ่งโครงสร้างของเจลมีลักษณะคล้ายกล่องไข่ (egg box) โดยมี Ca^{2+} เกาะอยู่กับสายโพลิเมอร์ ในขณะที่ PM มีแนวโน้มที่จะเกิดเจลที่อ่อนนุ่ม (สุวรรณณี ทองมาลี, 2557) ตามรูปที่ 2-10



รูปที่ 2-10 กลไกการเกิดเจลของ calcium alginate (Egg-box model)

(ที่มา : สุวรรณณี ทองมาลี, 2557)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

2.10 โพลีไวนิลิดีนฟลูออไรด์ (Polyvinylidene fluoride: PVDF)

โพลีไวนิลิดีนฟลูออไรด์ คือเทอร์โมพลาสติก เป็นโพลิเมอร์ที่ประกอบด้วยอะตอมของฟลูออรีนเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน (polymerization) ของ vinylidene difluoride โดยโพลีไวนิลิดีนฟลูออไรด์เป็นพลาสติกที่มีสมบัติที่น่าสนใจคือ ทนต่อแรงกระแทกได้ดี ทนต่อความร้อน ทำให้สามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูงถึง 150 องศาเซลเซียส มีความสามารถในการต้านทานตัวทำละลาย และสารเคมีจัดอยู่ในเกณฑ์ดี นอกจากนี้แล้วโพลีไวนิลิดีนฟลูออไรด์ ยังทนทานต่อการใช้งานกลางแจ้งได้เป็นอย่างดีอีกด้วย จึงมีการนำโพลีไวนิลิดีนฟลูออไรด์ไปใช้ประโยชน์ที่หลากหลาย เช่น ฟิล์มห่อของ ปลอกหุ้มสายไฟฟ้า ท่อน้ำ ข้อต่อท่อน้ำ ท่อหดยืดได้ (ศุภย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (ศว.), 2561)

2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.11.1 การดูดซับมลสารในน้ำโดย MIL-53(AI)

Patil และคณะ, 2011 ทำการศึกษาการดูดซับไนโตรเบนซีน (nitrobenzene) ในสารละลาย โดย MIL-53(AI) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยผลจาก PXRD พบว่าปริมาตรเซลล์ (cell volume) ของ MIL-53 (AI) ลดลงจาก 1107.21 \AA^3 เป็น 839.87 \AA^3 หลังจากบรรจุไนโตรเบนซีน 14.5 ม.ก./75 ม.ก. และเมื่อเพิ่มปริมาณไนโตรเบนซีนเป็น 24 ม.ก./75 ม.ก. พบว่าปริมาตรเซลล์เพิ่มขึ้นเป็น 1256.76 \AA^3 ซึ่งสูงกว่า MIL-53 (AI) เริ่มต้น และเมื่อเพิ่มปริมาณไนโตรเบนซีนเป็น 36 ม.ก./75 ม.ก. พบว่าปริมาตรเซลล์ลดลงเป็น 1097.54 \AA^3 ที่เป็นเช่นนี้เป็นเพราะปรากฏการณ์ที่เรียกว่า breathing ของ MIL-53(AI) เนื่องจากโครงข่ายมีความยืดหยุ่น โดยเมื่อเกิดการดูดซับไนโตรเบนซีน 24 ม.ก. จะเกิดอันตรกิริยากับลิแกนด์อินทรีย์ จึงทำให้เซลล์ของ MIL-53(AI) หดตัวเป็นผลให้ปริมาตรเซลล์ลดลง และเมื่อดูดซับไนโตรเบนซีนเพิ่มขึ้น เซลล์จะแผ่ขยายเปิดออกอีกครั้ง ทำให้ปริมาตรเซลล์เพิ่มขึ้น และพบว่า MIL-53(AI) ที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิว (BET Surface Area) 1235 ตร.ม./ก. เมื่อศึกษาผลของพีเอชต่อการดูดซับ พบว่าในช่วงพีเอช 2-6 ความจุการดูดซับไนโตรเบนซีน (adsorption capacity) เป็น 610 ± 10 ม.ก./ก. ที่ 30°C (โดยที่พีเอช 2, 4 และ 6 มีความจุการดูดซับเท่ากับ 551.65 ม.ก./ก., 550.69 ม.ก./ก. และ 545 ม.ก./ก.) จะเห็นได้ว่าพีเอชในช่วงดังกล่าวไม่มีผลต่อการดูดซับ แต่เมื่อเพิ่มพีเอชจาก 8 ถึง 11 พบว่าความจุการดูดซับลดลงอย่างมีนัยสำคัญ โดยที่พีเอช 11 มีความจุการดูดซับเท่ากับ 192.79 ม.ก./ก. ทำให้ทราบว่า MIL-53(AI) เสถียรต่อสภาวะกรด เมื่อศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการดูดซับพบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 50°C ทำให้ความจุการดูดซับลดลง เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิทำให้อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลตัวกลางดูดซับและตัวถูกดูดซับลดลง เพราะการดูดซับเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic) ซึ่งตัวถูกดูดซับมีแนวโน้มจะคายซับจากของแข็งสู่สารละลาย การศึกษาจลนพลศาสตร์เป็นไปตามจลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือน โดยพบว่าอัตราการดูดซับเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว โดยสามารถดูดซับได้มากกว่า 60% ใน 1 นาที และเข้าสู่สมดุลใน 20 นาที การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับเป็นไปตามแบบจำลองของซีปส์ และเมื่อเทียบกับตัวดูดซับชนิดอื่น พบว่า MIL-53(AI) มีความจุการดูดซับสูงสุด (maximum adsorption capacity) สูงกว่าถ่านกัมมันต์ ส่วนการฟื้นฟูสภาพตัวกลางดูดซับ พบว่า 99% ของ

ไนโตรเบนซีนถูกคายออกมาในการฟื้นฟูสภาพครั้งแรก ส่วนครั้งที่ 2 และ 3 เกิดการคายซับ 98.15% และ 98.68% ตามลำดับ

Zhou และคณะ, 2013 ทำการศึกษาพฤติกรรมการดูดซับบิสฟีนอลเอ (Bisphenol A: BPA) ในสารละลาย โดย MIL-53(AI) และโครงสร้างระดับเมโซ (mesostructure) ของ MIL-53(AI) หรือเรียกว่า MIL-53(AI)-F127 โดยสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ผลการศึกษาลักษณะของตัวกลางดูดซับ พบว่าพื้นที่ผิวของ MIL-53(AI) และ MIL-53(AI)-F127 เท่ากับ 931.3 ตร.ม./ก. และ 1008.3 ตร.ม./ก. การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับเป็นไปตามจลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือน โดย MIL-53(AI) และ MIL-53(AI)-F127 เข้าสู่สมดุลเมื่อเวลา 90 นาที และ 30 นาทีตามลำดับ การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับเป็นไปตามแบบจำลองของเรดลิค เพเทอร์สัน (Redlich–Peterson models) โดยพบว่า MIL-53(AI) มีความจุการดูดซับ BPA สูงสุดเท่ากับ 329.2 ± 16.5 ม.ก./ก ซึ่งต่ำกว่า MIL-53(AI)-F127 ที่มีความจุการดูดซับ BPA สูงสุดมากถึง 472.7 ± 23.6 ม.ก./ก. เนื่องจากมีพื้นที่ผิวมากกว่า และเส้นผ่านศูนย์กลางระดับเมโซของ MIL-53(AI)-F127 ใหญ่กว่าขนาดเชิงจลนศาสตร์ของ BPA แต่อย่างไรก็ดี พบว่าเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนของ MIL-53(AI) และผนังรูพรุนระดับเมโซของ MIL-53(AI)-F127 เล็กกว่าขนาดเชิงจลนศาสตร์ของ BPA แต่ BPA สามารถแพร่เข้าสู่รูพรุนและเกิดการดูดซับได้เนื่องจากปรากฏการณ์ breathing ซึ่งเป็นสมบัติที่สำคัญของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์กลุ่ม MIL-53 ซึ่งทำให้โมเลกุลที่ใหญ่กว่ารูพรุน สามารถผ่านเข้าไปในรูพรุนได้ การศึกษาผลของพีเอช และอุณหภูมิต่อการดูดซับ พบว่าพีเอชที่เหมาะสมต่อการดูดซับ คือ 4 และ 6 สำหรับ MIL-53(AI) และ MIL-53(AI)-F127 ตามลำดับ และอุณหภูมิที่เหมาะสมคือ 20°C และเมื่อเปรียบเทียบความจุการดูดซับกับตัวกลางดูดซับอื่นๆ พบว่า MIL-53(AI) และ MIL-53(AI)-F127 มีความจุการดูดซับสูงกว่าถ่านกัมมันต์ทางการค้าถึง 2-3 เท่า และ 3-4 เท่าตามลำดับ แม้ MIL-53(AI) จะมีพื้นที่ผิวน้อยกว่าก็ตาม โดยกลไกการดูดซับประกอบด้วยอันตรกิริยา π - π ระหว่างวงเบนซีนของ BPA กับวงเบนซีนบนผิวตัวกลางดูดซับ และพันธะไฮโดรเจนที่เกิดจากหมู่ไฮดรอกซิลของ BPA กับ Al(OH) บนตัวกลางดูดซับ การศึกษาการฟื้นฟูสภาพตัวดูดซับพบว่าประสิทธิภาพการดูดซับของ MIL-53(AI)-F127 ยังสูงถึง 70–80% และมีการคายซับถึง 84.2% หลังผ่านการฟื้นฟูสภาพไป 3 รอบ

2.11.2 การดูดซับมลสารในน้ำโดย ZIF-8(Zn)

Khan และคณะ, 2015 ทำการศึกษาการดูดซับกรดฟทาลิก (*Phthalic Acid*; H_2 -PA) และ ไดอีทิล ฟทาลิก (diethyl phthalate: DEP) ในสารละลาย โดย ZIF-8 และเปรียบเทียบกับวัสดุ โครงข่ายโลหะอินทรีย์กลุ่มอื่น คือ UiO-66, NH_2 -UiO-66 และถ่านกัมมันต์ทางการค้า พบว่า ZIF-8 มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 1501 ตร.ม./ก. ซึ่งสูงกว่าถ่านกัมมันต์ทางการค้า, UiO-66 และ NH_2 -UiO-66 ซึ่งมีพื้นที่ผิวเท่ากับ 1016 ตร.ม./ก., 710 ตร.ม./ก. และ 651 ตร.ม./ก. ตามลำดับ การศึกษา จลนพลศาสตร์การดูดซับเป็นไปตามจลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือน ซึ่ง ZIF-8 มีอัตราเร็วใน การดูดซับสูงกว่าถ่านกัมมันต์ และเข้าสู่สมดุลใน 24 ชั่วโมง การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับเป็นไป ตามแบบจำลองของแลงเมียร์โดยพบว่า ZIF-8 มีความจุการดูดซับสูงสุดเท่ากับ 654 ม.ก./ก. ซึ่งสูง กว่าถ่านกัมมันต์ทางการค้า, NH_2 -UiO-66 และ UiO-66 ที่มีความจุการดูดซับสูงสุดเท่ากับ 249 ม.ก./ก. 224 ม.ก./ก. และ 187 ม.ก./ก. ตามลำดับ การศึกษาผลของพีเอชต่อการดูดซับ พบว่า ความจุการดูดซับจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มพีเอชจนถึงพีเอช 7 และจะลดลงเมื่อพีเอชสูงกวานี้ เนื่องจาก ZIF-8 จะแสดงความเป็นประจุบวกเมื่อพีเอชต่ำกว่า 10 และจะแสดงความเป็นประจุลบเมื่อพีเอชมา กกว่า 10 และค่า pKa ของโมเลกุล H_2 -PA เท่ากับ 2.9 และ 5.4 ทำให้โมเลกุลของ H_2 -PA อยู่ในรูป H_2 -PA/ H -PA⁻ และ H -PA/ PA^{2-} ที่พีเอชระหว่าง 2.9 -5.4 และพีเอชมากกว่า 5.4 ตามลำดับ ดังนั้นจะเกิดแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตย์ระหว่างตัวดูดซับกับมลสารได้ดีที่พีเอชมากกว่า 4 และจะลดลง เมื่อพีเอชมากกว่า 10 นอกจากนี้ยังเกิดอันตรกิริยากรด-เบส (acid-base interactions) ระหว่าง ส่วนของ N⁻ และ OH ของ MeIM ซึ่งเป็นลิแกนด์อินทรีย์ของ ZIF-8 กับโมเลกุลของ H_2 -PA ซึ่งเป็น กรด แต่พบว่า ZIF-8 มีความจุการดูดซับ DEP ต่ำ เนื่องจาก DEP จะไม่มีความเป็นประจุเมื่ออยู่ใน สารละลาย การศึกษาการฟื้นฟูสภาพตัวดูดซับพบว่าเมื่อผ่านการฟื้นฟูสภาพไป 3 รอบ ความจุการดูดซับ ยังสูงกว่า 250 ม.ก./ก.

Li, Zhang และ Huang, 2017 ทำการศึกษาศักยภาพของ ZIF-8 ที่ถูกทำเป็นวัสดุคาร์บอน (NPC) ในการดูดซับไซโปรฟลอกซาซิน (Ciprofloxacin: CIP) จากสารละลาย โดยทำการสังเคราะห์ ZIF-8 ที่อุณหภูมิห้อง และนำมาผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชัน (carbonization) โดยเผาที่ อุณหภูมิต่างๆ ประกอบด้วย 500°C (NPC-500), 600°C (NPC-600), 700°C (NPC-700), 800°C (NPC-800) และ 900°C (NPC-900) โดยพบว่า ZIF-8 ที่เผาด้วยอุณหภูมิ 700°C (NPC-700)

มีประสิทธิภาพในการดูดซับสูงสุด หากอุณหภูมิสูงกว่านี้ โครงสร้างของ ZIF-8 จะถูกทำลาย เมื่อศึกษาลักษณะของตัวดูดซับพบว่า พื้นที่ผิวของ ZIF-8 และ NPC-700 เป็น 1185 ตร.ม./ก. และ 790 ตร.ม./ก. ตามลำดับ อาจจะเป็นเพราะเกิดการแยกออกของลิแกนด์สารอินทรีย์ในกระบวนการคาร์บอนไนเซชัน แต่ปริมาตรรูพรุนลดลงเพียงเล็กน้อยจาก 0.76 ลบ.ซม./ก. เป็น 0.65 ลบ.ซม./ก. การศึกษาจลนพลศาสตร์เป็นไปตามจลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือน โดยพบว่าเมื่อเวลาผ่านไป 8 ชั่วโมง มีการดูดซับไปถึง 90% และเข้าสู่สมดุลใน 21 ชั่วโมง การศึกษาไอโซเทอมของการดูดซับเป็นไปตามแบบจำลองของฟรุนดิช และมีความจุการดูดซับสูงสุดเท่ากับ 416.7 ม.ก./ก. เมื่อศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นต่อการดูดซับ พบว่าความจุการดูดซับเพิ่มขึ้นจาก 64.04 เป็น 418.53 ม.ก./ก. เมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นจาก 3 ม.ก./ล. เป็น 100 ม.ก./ล. เนื่องจากจะทำให้เกิดความแตกต่างของความเข้มข้นที่สูงขึ้น (concentration gradient) เป็นผลให้แรงผลักดัน (driving force) สูงขึ้น โดยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตย์ (electrostatic interactions) และแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic interactions) เป็นกลไกที่สำคัญในการดูดซับ CIP โดย NPC-700 และพบว่าพีเอชที่เหมาะสมในการดูดซับคือ 6 เนื่องจากที่พีเอชดังกล่าว CIP จะมีทั้งประจุบวกและประจุลบ (zwitterionic species) และ NPC-700 จะแสดงความเป็นลบ ทำให้เกิดแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตย์ และเมื่อศึกษาการฟื้นฟูสภาพตัวดูดซับ พบว่าเมื่อผ่านการฟื้นฟูสภาพไป 7 ครั้ง ประสิทธิภาพในการกำจัด CIP อยู่ประมาณ 80% ซึ่งไม่ลดลงจากเดิมมากนัก

Ahmed และคณะ, 2018 ทำการศึกษาศักยภาพของ ZIF-8 ที่ถูกทำเป็นวัสดุคาร์บอน (Metal-organic framework-derived carbons: MDC) ในการดูดซับ ซัลฟาเมโทซอล (Sulfamethoxazole) จากสารละลาย โดยนำ ZIF-8 มาผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชัน (carbonization) ที่อุณหภูมิต่างๆ ได้แก่ 800°C (MDC-800), 1000°C (MDC-1000) และ 1200°C (MDC-1200) เมื่อศึกษาลักษณะของตัวดูดซับพบว่า ZIF-8 ที่ถูกเผาด้วยอุณหภูมิ 1000°C (MDC-1000) มีพื้นที่ผิวสูงสุดเท่ากับ 1964 ตร.ม./ก. รองลงมาคือ MDC-1000, ZIF-8 และ MDC-800 โดยมีพื้นที่ผิวเท่ากับ 1635 ตร.ม./ก., 1073 ตร.ม./ก. และ 943 ตร.ม./ก. ตามลำดับ จะเห็นได้ว่า MDC-1000 มีพื้นที่ผิวสูงเกือบเป็น 2 เท่าของ ZIF-8 โดยเมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับสามารถเรียงจากมากไปน้อยได้ดังนี้ MDC-1000 > MDC-1200 > MDC-800 เนื่องจากพื้นที่ผิวที่มากกว่า การศึกษาจลนพลศาสตร์พบว่า MDC-1000 มีอัตราเร็วในการดูดซับ SMX ใกล้เคียงกับ

ถ่านกัมมันต์ แต่สูงกว่า ZIF-8 และการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับพบว่าสอดคล้องกับแบบจำลองของ แลงเมียร์ โดย MDC-1000 มีความจุการดูดซับสูงสุดเท่ากับ 435 ม.ก./ก ซึ่งสูงเป็น 20 เท่าของ ZIF-8 ที่มีความจุการดูดซับสูงสุดเพียง 21.9 ม.ก./ก และสูงกว่าถ่านกัมมันต์ถึง 4 เท่า เมื่อศึกษากลไกการดูดซับพบว่าหมู่ฟังก์ชันของ MDCs และโครงสร้างของ SMX รวมทั้งผลกระทบของพีเอช มีผลต่อการดูดซับ โดย MDC-1000 มีหมู่ฟังก์ชันที่เป็นกรด ประกอบด้วย กลุ่มคาร์บอกซิลิก (COOH) แลคโตนิก และฟีนอลิก (OH) ซึ่งกลุ่ม OH และ COOH จะทำให้เกิดพันธะไฮโดรเจนได้ และโครงสร้างของโมเลกุล SMX ประกอบด้วยตัวรับไฮโดรเจน ดังนั้นกลไกหลักในการดูดซับระหว่าง MDC-1000 (ตัวให้ไฮโดรเจน) และ SMX (ตัวรับไฮโดรเจน) คือ พันธะไฮโดรเจน และเมื่อศึกษาการฟื้นฟูสภาพตัวดูดซับ พบว่าเมื่อผ่านการฟื้นฟูสภาพไป 4 รอบแล้ว ความจุการดูดซับลดลงไม่มากนัก โดยไม่ต่ำกว่า 200 ม.ก./ก.

Bhadra และคณะ, 2017 ทำการศึกษาความเป็นไปได้ในการนำ ZIF-8 ที่ถูกทำเป็นวัสดุคาร์บอน (PCDMs) มาดูดซับไอบูโพรเฟน (Ibuprofen: IBP) และไดโคลฟีแนค (Diclofenac: DCF) โดยการสังเคราะห์ ZIF-8 และนำมาผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชัน (carbonization) ที่อุณหภูมิต่างๆ ได้แก่ 800 °C (PCDM-800), 1000 °C (PCDM-1000) และ 1200 °C (PCDM-1200) พบว่ามีพื้นที่ผิวเรียงจากน้อยไปมากดังนี้ PCDM-800 (885 ตร.ม./ก.) < ZIF-8 (1073 ตร.ม./ก.) < PCDM-1200 (1590 ตร.ม./ก.) < PCDM-1000 (1855 ตร.ม./ก.) การศึกษาจลนพลศาสตร์เป็นไปตามจลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือน ซึ่ง PCDM-1000 มีอัตราเร็วในการดูดซับสูงสุด โดยจะเข้าสู่สมดุลใน 6 ชั่วโมง ส่วนไอโซเทอมการดูดซับสัมพันธ์กับแบบจำลองของแลงเมียร์ ซึ่ง PCDM-1000 มีความจุในการดูดซับสูงสุดเท่ากับ 320 ม.ก./ก. ซึ่งสูงกว่า ZIF-8 และถ่านกัมมันต์ทางการค้าที่มีความจุในการดูดซับ 29 ม.ก./ก. และ 105 ม.ก./ก. ตามลำดับ ซึ่งกลไกในการดูดซับเกิดจากพันธะไฮโดรเจนระหว่าง PCDM ซึ่งเป็นผู้ให้พันธะไฮโดรเจนจากหมู่ฟีนอลิก และไอบูโพรเฟนและไดโคลฟีแนคซึ่งเป็นผู้รับพันธะไฮโดรเจน และเมื่อศึกษาการดูดซับแบบคัดเลือก พบว่าที่มวลสารผสมประสิทธิภาพการดูดซับ DCF และ IBP ลดลง 37% และ 57% ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าเมื่อเป็นมวลสารผสม การดูดซับ IBP ลดลงมากกว่า DCF เนื่องจาก IBP มีตัวรับพันธะไฮโดรเจนน้อยกว่า DCF และเมื่อศึกษาการฟื้นฟูสภาพตัวดูดซับพบว่าเมื่อผ่านการฟื้นฟูสภาพไป 4 รอบแล้ว ความจุการดูดซับลดลงเพียงเล็กน้อย

2.11.3 การดูดซับสารตกค้างทางยาโดยวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ขึ้นรูปเป็นเม็ด (Bead)

Zhuo และคณะ, 2017 ทำการศึกษาพฤติกรรมการดูดซับแบบคัดเลือกระหว่างยา 3 ตัว ได้แก่ กรดเบนโซอิก (benzoic acid: BEN), ไอบูโพรเฟน (Ibuprofen: IBP) และคีโตโพรเฟน (Ketoprofen: KET) โดย MIL-101(Cr) ที่ขึ้นรูปเป็นเม็ดโดยโซเดียมอัลจิเนต (MIL-101(Cr)/SA) และ ไคโตซาน MIL-101(Cr)/CS พบว่าพื้นที่ผิวของ MIL-101(Cr)/SA และ MIL-101(Cr)/CS เพิ่มขึ้นจาก SA และ CS ปกติ จาก 1.5 ตร.ม./ก. เป็น 720 ตร.ม./ก. และ 48 ตร.ม./ก. เป็น 800 ตร.ม./ก. ตามลำดับ การศึกษาจลนพลศาสตร์เป็นไปตามจลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือน โดยพบว่าการดูดซับบนตัวดูดซับที่ขึ้นรูปเม็ด เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว โดยมีการดูดซับถึง 70–80% ภายใน 60 นาที และเริ่มเข้าสู่สมดุลหลังจาก 180 นาที ซึ่ง MIL-101(Cr)/CS มีอัตราเร็วการดูดซับสูงสุด การศึกษาผลของพีเอชต่อการดูดซับที่พีเอชในช่วง 2-8 พบว่า MIL-101(Cr)/CS มีความจุการดูดซับสารตกค้างทางยาสูงกว่า MIL-101(Cr)/SA เนื่องจาก CS จะมีประจุบวกเมื่อพีเอชต่ำกว่า 7.5 และ MIL-101(Cr) จะมีประจุเป็นบวกในช่วงพีเอช 2–8 ดังนั้นจะเกิดแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตยกับสารตกค้างทางยาที่มีประจุลบได้ ส่วน SA มีความเป็นประจุลบในช่วงพีเอชดังกล่าว ทำให้เกิดการดูดซับได้น้อย การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับเป็นไปตามแบบจำลองของเรดลิก-ปีเทอร์สัน ซึ่งพบว่า MIL-101(Cr)/SA และ MIL-101(Cr)/CS สามารถดูดซับ KET ได้มากที่สุด โดยมีความจุในการดูดซับเท่ากับ 130.6 ม.ก./ก. และ 156.5 ม.ก./ก.ตามลำดับ เนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลของ KET มีวงเบซินมากกว่า 1 วง จึงทำให้เกิดอันตรกิริยา $\pi-\pi$ กับตัวกลางดูดซับได้มาก ดังนั้น MIL-101(Cr) ที่ขึ้นรูปเป็นเม็ดสามารถดูดซับสารตกค้างทางยาดังกล่าวได้โดยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตย และอันตรกิริยา $\pi-\pi$ และเมื่อศึกษาการฟื้นฟูสภาพตัวดูดซับ พบว่าเมื่อผ่านการฟื้นฟูสภาพไป 7 รอบแล้วประสิทธิภาพการดูดซับลดลงเพียง 5%

2.11.4 การดูดซับสารตกค้างทางยาภายใต้ระบบคอลัมน์

Sotelo และคณะ, 2012 ทำการศึกษาการดูดซับคาเฟอีน (Caffeine) และ ไดโคลฟีแนค (Diclofenac) โดยถ่านกัมมันต์ชนิดเกร็ดภายใต้ระบบคอลัมน์ในสภาวะต่างๆ รวมทั้งผลกระทบของ ความสูงของชั้นตัวกลางดูดซับ 6-10 เซนติเมตร ผลการศึกษาพบว่าในการดูดซับคาเฟอีน ซึ่งทำ

การควบคุมอัตราการไหลของสารละลายเข้าระบบอยู่ที่ 3.0 มิลลิลิตรต่อนาที และความเข้มข้นเริ่มต้นของคาเฟอีนที่ 15.0 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่าเวลาที่จุดเบรกทู (breakthrough time) และเวลาที่สภาวะอิ่มตัวของชั้นตัวกลางดูดซับ (saturation times) เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความสูงของชั้นตัวกลางดูดซับ ส่วนการดูดซับไดโคเฟนิแนค โดยทำการควบคุมอัตราการไหลของสารละลายเข้าระบบอยู่ที่ 3.0 มิลลิลิตรต่อนาที และความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บามาเซพินที่ 10.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ผลการศึกษาพบว่า เวลาที่จุดเบรกทู (breakthrough time) และเวลาที่สภาวะอิ่มตัวของชั้นตัวกลางดูดซับ (saturation times) เพิ่มขึ้นตามความสูงของชั้นตัวกลางดูดซับที่มากขึ้นเช่นเดียวกัน

Sotelo และคณะ, 2013 ทำการศึกษาการดูดซับคาร์บามาเซพิน (Carbamazepine) โดยถ่านกัมมันต์ชนิดเกร็ดภายใต้ระบบคอลัมน์ในสภาวะต่างๆ โดยใช้น้ำหนักของชั้นตัวกลางดูดซับ 0.4-0.8 กรัม (bed height) ซึ่งควบคุมอัตราการไหลของสารละลายเข้าระบบอยู่ที่ 2.0 มิลลิลิตรต่อนาที และความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บามาเซพินที่ 1.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ผลการศึกษาพบว่าเวลาที่จุดเบรกทู (breakthrough time) และเวลาที่สภาวะอิ่มตัวของชั้นตัวกลางดูดซับ (saturation times) เพิ่มขึ้นตามน้ำหนักของตัวกลางดูดซับที่ใช้มากขึ้น เนื่องจากการเพิ่มความสูงของชั้นตัวกลางดูดซับให้มากขึ้นจะทำให้มีเวลาในการสัมผัสระหว่างตัวกลางดูดซับและมลสารมากขึ้น และพบว่าค่าจากการทดลองสอดคล้องกับแบบจำลองของโทมัส และยูน-เนลสัน

2.11.5 สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษาการนำ MIL-53(AI) มาดูดซับมลสารในน้ำ พบว่า MIL-53(AI) มีพื้นที่ผิวและความจุในการดูดซับที่สูง รวมทั้งมีปรากฏการณ์ breathing ซึ่งเป็นสมบัติที่สำคัญของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์กลุ่ม MIL-53 ซึ่งทำให้โมเลกุลของมลสารที่ใหญ่กว่ารูพรุนสามารถผ่านเข้าไปในรูพรุน และเกิดการดูดซับได้ แต่จากงานวิจัยที่ผ่านมายังไม่มีการศึกษาการดูดซับสารตกค้างทางยาโดย MIL-53(AI) นอกจากนี้ยังไม่มีการศึกษาการขึ้นรูป MIL-53(AI) เป็นเม็ดเพื่อดูดซับมลสารในน้ำ แต่มีการนำวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ในกลุ่ม MIL คือ MIL-101(Cr) มาขึ้นรูปเป็นเม็ด และดูดซับสารตกค้างทางยาพบว่ามีความจุการดูดซับที่สูง ทำให้มีความเป็นไปได้ที่จะนำ MIL-53(AI) มาขึ้นรูปเป็นเม็ดและดูดซับสารตกค้างทางยาได้ สำหรับ ZIF-8(Zn) มีการศึกษาโดยการนำ ZIF-8(Zn) มาดูดซับมลสาร รวมทั้งสารตกค้างทางยาในน้ำ พบว่า ZIF-8(Zn) มีพื้นที่ผิวที่สูงและ

สามารถดูดซับมลสารในน้ำได้ดี โดยกลไกในการดูดซับสารตกค้างทางยาส่วนใหญ่เกิดจากแรงดึงดูดทางไฟฟ้า และอันตรกิริยา π - π ระหว่างตัวกลางดูดซับกับโมเลกุลของสารตกค้างทางยาที่มีวงเบนซีน ทำให้มีความเป็นไปได้ที่ ZIF-8(Zn) จะเกิดการดูดซับกับ IBP KET และ NPX เช่นกัน แต่งานวิจัยที่ผ่านมายังไม่มีการศึกษาการขึ้นรูป ZIF-8(Zn) เป็นเม็ดเพื่อดูดซับสารตกค้างทางยา เช่นเดียวกับ MIL-53 ผู้วิจัยจึงมีความสนใจในการศึกษากระบวนการดูดซับแบบคัดเลือกของ IBP KET และ NPX โดย MIL-53(Al) และ ZIF-8(Zn) ที่ขึ้นรูปเป็นเม็ดทั้งกระบวนการดูดซับแบบทีละเทและแบบคอลัมน์



บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 วัสดุอุปกรณ์และสารเคมี

3.1.1 วัสดุอุปกรณ์

- 1) เครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงแบบวัฏภาคย้อนกลับ
- 2) คอลัมน์ C18 (4 x 250 มิลลิเมตร, 5 ไมโครเมตร) COSMOSIL 5(18-AR-II)
- 3) เครื่องชั่งละเอียดทศนิยม 4 ตำแหน่ง
- 4) ชุดกรองแบบสุญญากาศ
- 5) เครื่องเขย่า
- 6) ตู้อบ
- 7) Syringe filters ชนิดไนลอน (nylon13 มิลลิเมตร, 0.22 ไมโครเมตร)
- 8) Syring ขนาด 3 มิลลิลิตร
- 8) เครื่องแก้วต่างๆ
- 9) ชุดคอลัมน์ทดลอง
- 10). ปั๊มรีดท่อ (peristaltic Pump)

3.1.2 สารเคมี

- 1) Ibuprofen บริษัท Sigma-Aldrich
- 2) Ketoprofen บริษัท Sigma-Aldrich
- 3) Naproxen บริษัท Sigma-Aldrich
- 4) อะซีโตนไนด์รล์ (HPLC) บริษัท RCI Labscan
- 5) กรดออร์โทฟอสฟอริก 85% (ortho-phosphoric acid 85%)
- 6) เมทานอล (methanol)

- 7) โซเดียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (NaH_2PO_4)
- 8) ไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (Na_2HPO_4)
- 9) อะลูมิเนียมไนเตรทนาโนไฮเดรต $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- 10) กรดเทอเลปทาลิก 98% (terephthalic acid) บริษัท Sigma-Aldrich
- 11) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)
- 12) เอ็น, เอ็น-ไดเมทิลอะเซตามิด (N,N-Dimethylacetamide: DMF)
- 13) ซิงค์อะซิเตรทไดไฮเดรต ($\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- 14) ไดเมทิลอิมิดาโซล (2-methylimidazole: MeIM)
- 15) โซเดียมแอลจีเนต (Sodium alginate)
- 16) แคลเซียมคลอไรด์ (CaCl_2)
- 17) โพลีไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (PVDF)
- 18) โพลี เอธิลีน ไกคอล (polyethylene glycol: PEG)
- 19) โซเดียมไตรฟอสเฟต ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)
- 20) ไคโตซาน (Chitosan)
- 21) กรดอะซิติก (Acetic acid)

3.2 การสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับ

3.2.1 การสังเคราะห์ MIL-53(AI)

วิธีการสังเคราะห์ MIL-53(AI) ดัดแปลงจากวิธีของ Sánchez-Sánchez และคณะ, (2015)

- 1) เตรียมสารละลายของไอออนโลหะ โดยละลายอะลูมิเนียมไนเตรทนาโนไฮเดรต $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 1.33 โมลต่อลิตร ในน้ำ DI จนได้สารละลายใส
- 2) เตรียมสารละลายของลิแกนด์อินทรีย์ โดยละลายกรดเทอเลปทาลิกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ ในอัตราส่วน 0.67:1.38 โมลต่อลิตร ในน้ำ DI จนได้สารละลายใส
- 3) เติมสารละลายของลิแกนด์อินทรีย์ลงในสารละลายของไอออนโลหะอะตอมอย่างช้าๆ พร้อมกับกวนให้เข้ากัน ณ อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 4) ทำการปั่นเหวี่ยง (centrifuge) ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส ด้วยความเร็วรอบ 12000 รอบต่อนาที เพื่อให้เกิดการแยกชั้น และล้างสารละลายชั้นด้านล่างด้วย DI 3 ครั้ง
- 5) รีฟลักซ์สารละลายชั้นด้วยไดเมทิลฟอร์มามาร์ไมด์ (DMF) ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 6) ล้าง DMF ออกด้วยเมทานอลโดยการปั่นเหวี่ยงที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส ด้วยความเร็วรอบ 12000 รอบต่อนาที จนกว่าจะไม่มีกลิ่นของ DMF
- 7) เทเมทานอลออก และอบตัวกลางดูดซับที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสจนแห้ง
- 8) บดตัวกลางดูดซับให้ละเอียด และนำไปเผา (Calcination) ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 วัน

3.2.2 การสังเคราะห์ ZIF-8

วิธีการสังเคราะห์ ZIF-8 ดัดแปลงจากวิธีของ Shahrak และคณะ, (2017)

- 1) เตรียมสารละลายของไอออนโลหะ โดยละลายซิงค์อะซิเตรทไดไฮเดรต ($\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0.1 โมลต่อลิตร ในน้ำ DI ที่อุณหภูมิห้อง
- 2) เตรียมสารละลายของลิแกนด์อินทรีย์ โดยละลายไดเมทิลอิมิดาโซล 2 โมลต่อลิตร ในน้ำ DI ที่อุณหภูมิห้อง

- 3) เติมสารละลายของลิแกนด์อินทรีย์ ลงในสารละลายของไอออนโลหะอย่างช้าๆ พร้อมกับกวนให้เข้ากัน ณ อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- 4) ทำการปั่นเหวี่ยง (centrifuge) ด้วยความเร็วรอบ 10000 รอบต่อนาที และล้างด้วยน้ำกลั่น 3 ครั้ง
- 5) อบตัวดูดซับที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

3.2.3 การขึ้นรูปตัวกลางดูดซับเป็นเม็ด

วิธีการสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับชนิดเม็ดต่างๆ ดัดแปลงจากวิธีของ Zhuo และคณะ, (2017)

3.2.3.1 การขึ้นรูปตัวกลางดูดซับโดยใช้อัลจิเนต (Alginate/MIL-53(AL))

- 1) นำตัวกลางดูดซับ MIL-53(AL) ใส่ในน้ำ DI ตามอัตราส่วนที่ต้องการ (3% โดยน้ำหนักรวม)
- 2) ทำการกวนผสมสารละลายดังกล่าวสลักับโซนิเคทอย่างน้อย 5 รอบๆ ละ 10 นาที เพื่อให้เกิดกระจายตัวของ MIL-53(AL) อย่างทั่วถึง
- 3) ใส่อัลจิเนตลงในสารละลายที่ได้ และทำการกวนผสมสารละลายดังกล่าวสลักับโซนิเคทจนเป็นเนื้อเดียวกัน
- 4) หยดสารละลายชั้นที่ได้ลงในสารละลายแคลเซียมคลอไรด์ที่มีความเข้มข้น 2% โดยน้ำหนักรวม
- 5) แช่ตัวกลางดูดซับที่ได้ในสารละลายแคลเซียมคลอไรด์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเก็บรักษาตัวกลางดูดซับดังกล่าวในน้ำ DI

3.2.3.2 การขึ้นรูปตัวกลางดูดซับโดยใช้โพลีไวนิลลิตินฟลูออไรด์ (PVDF/MIL-53(AL))

- 1) นำตัวกลางดูดซับ MIL-53(AL) ใส่ใน DMF ตามอัตราส่วนที่ต้องการ (15% โดยน้ำหนักรวม)
- 2) ทำการกวนผสมสารละลายดังกล่าวสลักับโซนิเคทอย่างน้อย 5 รอบๆ ละ 10 นาที เพื่อให้เกิดกระจายตัวของ MIL-53(AL) อย่างทั่วถึง
- 3) ผสมโพลี เอธิลีน ไกคอล (PEG) ในสารละลายที่ได้

4) ใส่ PVDF ลงในสารละลายที่ได้ และทำการกวนผสมสารละลายดังกล่าว ที่อุณหภูมิ 60-70 องศาเซลเซียส จนเป็นเนื้อเดียวกัน

4) หยดสารละลายชั้นที่ได้ลงในน้ำ DI จะได้ตัวกลางดูดซับลักษณะเป็นเม็ด

5) วางตัวกลางดูดซับดังกล่าวทิ้งไว้จนแห้ง

3.2.3.3 การเคลือบตัวกลางดูดซับชนิด Alginate/MIL-53(Al) ด้วยไคโตซาน (Chitosan/Alginate/MIL-53(Al))

1) ละลายไคโตซานด้วยกรดอะซิติกที่มีความเข้มข้น 1% (0.8%โดยน้ำหนักรวม)

2) ใส่ตัวกลางดูดซับชนิด Alginate/MIL-53(Al) ลงไปพร้อมกวนผสมเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นล้างตัวกลางดูดซับดังกล่าวด้วยน้ำ DI อย่างน้อย 3 รอบ

3.2.3.4 การขึ้นรูปตัวกลางดูดซับโดยใช้ไคโตซาน (Chitosan/MIL-53(Al))

1) นำตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) ใส่ในกรดอะซิติกที่มีความเข้มข้น 1% ตามอัตราส่วนที่ต้องการ (3% โดยน้ำหนักรวม)

2) ทำการกวนผสมสารละลายดังกล่าวสลับกับโซนิเคทอย่างน้อย 5 รอบๆ ละ 10 นาที เพื่อให้เกิดกระจายตัวของ MIL-53(Al) อย่างทั่วถึง

3) ใส่ไคโตซานลงในสารละลายที่ได้ และทำการกวนผสมสารละลายดังกล่าวสลับกับโซนิเคทจนเป็นเนื้อเดียวกัน

4) หยดสารละลายชั้นที่ได้ลงในสารละลายโซเดียมไตรฟอสเฟต ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) ที่มีความเข้มข้น 2%โดยน้ำหนักรวม

5) แช่ตัวกลางดูดซับที่ได้ไว้ในสารละลายโซเดียมไตรฟอสเฟตเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3.3 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวดูดซับ

ทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิดจากขั้นตอนข้างต้น ตามพารามิเตอร์ต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 3-1

ตารางที่ 3-1 พารามิเตอร์ที่ใช้วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวกลางดูดซับ

พารามิเตอร์	เครื่องมือ/วิธีการวิเคราะห์
โครงสร้างผลึก	X-ray Diffractometer (XRD)
พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรรูพรุน	Nitrogen Adsorption/Desorption Isotherm
หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว	Fourier Transform Infrared (FT-IR)
ประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของตัวกลางดูดซับ (pH_{pzc})	Malvern Zetasizer
ขนาดของอนุภาคและลักษณะพื้นผิว	Scanning Electron Microscope (SEM)

3.3.1 โครงสร้างผลึก

วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวกลางดูดซับโดยใช้เครื่อง X-ray diffractometer (XRD)

3.3.2 พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรรูพรุน

วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุน โดยใช้การวิเคราะห์ไอโซเทอมการดูดซับไนโตรเจน ณ อุณหภูมิ 77 องศาเคลวิน โดยใช้สมการของ Brunner-Eller-Teller (BET) ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ และสมการของ Barrett-Joyner-Halenda (BJH) ในการวิเคราะห์ขนาดและปริมาตรรูพรุน

3.3.3 หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวโดยเครื่อง Fourier transform infrared (FT-IR) วิเคราะห์ด้วยอินฟราเรดสเปกโตรสโคป

3.3.4 ประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของตัวกลางดูดซับ (pH_{pzc})

ศึกษาความเป็นประจุบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับ โดยเครื่องวัดขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร Malvern Zetasizer โดยเตรียมตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ได้ในสารละลายที่ทำการปรับพีเอชเท่ากับ 1-12 ด้วยกรดไฮโดรคลอริก และโซเดียมไฮดรอกไซด์

3.3.5 ขนาดของอนุภาคและลักษณะพื้นผิว

ทำการศึกษาลักษณะพื้นผิวและการกระจายตัวของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่กำลังขยายต่างๆ

3.4 การศึกษากระบวนการดูดซับ

3.4.1 วิธีวิเคราะห์หาปริมาณมลสารในน้ำเสียสังเคราะห์

3.4.1.1 วิธีวิเคราะห์หาปริมาณมลสารในน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้นสูง

ทำการวิเคราะห์หาความเข้มข้นของมลสารได้โดยนำสารละลายมาทำการกรองผ่าน syringe filters ชนิดไนลอน (nylon) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 13 มิลลิเมตร ที่มีรูผ่านขนาด 0.22 ไมโครเมตร และนำไปวิเคราะห์โดยเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงแบบวัฏภาคย้อนกลับ (reverse phase high performance liquid chromatography) โดยใช้สภาวะการแยกแบบ isocratic ด้วยคอลัมน์ C18 (4 x 250 มิลลิเมตร, 5 ไมโครเมตร) โดยใช้วัฏภาคเคลื่อนที่ (mobile phase) คือสารละลายผสมระหว่างอะซิโตนไนโตรล และ 0.01 โมลาร์กรดอโทฟอสฟอริกเข้มข้น 85% ในอัตราส่วนร้อยละ 70:30 โดยปริมาตร ที่อัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาตรของสารที่ฉีดเท่ากับ 40 ไมโครลิตร และตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยตัวตรวจวัดชนิดไดโอดแอร์เรย์ (Diode array detector) ที่ความยาวคลื่น 230 และ 254 นาโนเมตร

3.4.1.2 วิธีวิเคราะห์หาปริมาณมลสารในน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้นต่ำ

การวิเคราะห์หาปริมาณมลสารในน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้นต่ำ ต้องทำการเตรียมตัวอย่างโดยใช้ Solid Phase Extraction (SPE) ซึ่ง SPE ใช้สำหรับการแยก และการเพิ่มความเข้มข้นให้กับสารตัวอย่างก่อนที่จะฉีดเข้าเครื่อง HPLC ในการศึกษานี้จะใช้ HLB cartridge (Oasis) โดยจะต้องเตรียม cartridge ให้พร้อมสำหรับรองรับสารตัวอย่าง โดยใส่เมทานอลปริมาตร 20 มิลลิลิตรที่อัตราการไหล 3 มิลลิลิตรต่อนาที จากนั้นใส่ตัวอย่างลงใน cartridge ด้วยอัตราการไหล 3 มิลลิลิตรต่อนาที แล้วล้าง cartridge โดยใส่น้ำ DI ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ที่อัตราการไหล 3 มิลลิลิตรต่อนาที จากนั้นผ่านแก๊สไนโตรเจนเข้าไปใน cartridge เป็นเวลา 30 นาที และชะตัวอย่างออกมาด้วยเมทานอลปริมาตร 10 มิลลิลิตร ที่อัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที จากนั้นนำตัวอย่างไป

กำจัดน้ำออกอีกครั้งโดยผ่านแก๊สไนโตรเจน และปรับปริมาตรตัวอย่างให้เป็น 0.5 มิลลิลิตรโดยใช้เมทานอลก่อนฉีดตัวอย่างเข้าเครื่อง HPLC

3.4.2 การศึกษากระบวนการดูดซับแบบทีละเท

3.4.2.1 การวิเคราะห์จลนพลศาสตร์การดูดซับ

1) เตรียมสารละลาย IBP KET และ NPX เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร โดยใช้ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ควบคุมค่าพีเอชเท่ากับ 7 และความแรงประจุเท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร

2) ใส่ตัวกลางดูดซับ 0.01 กรัม ลงในขวดสารละลาย

3) นำขวดสารละลายไปเขย่าด้วยความเร็ว 200 รอบต่อนาทีภายใต้ อุณหภูมิห้อง (≈ 25 องศาเซลเซียส)

4) เก็บตัวอย่างสารละลายตามเวลาที่กำหนดจนกระทั่งความเข้มข้นของสารละลายไม่มีการเปลี่ยนแปลง

5) นำสารละลายไปวิเคราะห์หาปริมาณ IBP KET และ NPX ตามวิธีวิเคราะห์หาปริมาณมลสารในน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้นสูง

6) เปลี่ยนตัวกลางดูดซับ (ZIF-8(Zn), MIL-53(Al), PAC, GAC, Alginate Bead, PVDF bead, วัสดุ MOFs ที่มีประสิทธิภาพสูงสุดและขึ้นรูปด้วย Alginate และ PVDF) และทำการทดลองตามข้อ 1-5

3.4.2.2 การวิเคราะห์ไอโซเทอมสมดุลการดูดซับ

3.4.2.2.1 การวิเคราะห์ไอโซเทอมสมดุลการดูดซับ แบบน้ำเสียสังเคราะห์ชนิดมลสารเดียวที่ความเข้มข้นสูง

1) เตรียมสารละลาย IBP KET และ NPX ความเข้มข้น 1-10 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร โดยใช้ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ควบคุมค่าพีเอชเท่ากับ 7 และความแรงประจุเท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร

2) นำตัวกลางดูดซับ 0.01 กรัม ใส่ลงในขวดสารละลาย

3) นำขวดสารละลายไปเขย่าด้วยความเร็ว 200 รอบต่อนาทีภายใต้ อุณหภูมิห้อง (≈ 25 องศาเซลเซียส) ตามเวลาที่สมดุล

4) นำสารละลายไปวิเคราะห์หาปริมาณ IBP KET และ NPX ตามวิธีวิเคราะห์หาปริมาณมลสารในน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้นสูง

5) เปลี่ยนตัวกลางดูดซับ (ZIF-8(Zn), MIL-53(Al), PAC, GAC, Alginate Bead, PVDF bead, วัสดุ MOF ที่มีประสิทธิภาพสูงสุดและขึ้นรูปด้วย Alginate และ PVDF) และทำการทดลองตามข้อ 1-4

3.4.2.2.2 การวิเคราะห์ไอโซเทอมสมดุลการดูดซับแบบน้ำเสียสังเคราะห์ชนิดมลสารผสมที่มีความเข้มข้นสูง

1) คัดเลือกตัวกลางดูดซับทั้งชนิดผงและชนิดเม็ดที่มีประสิทธิภาพสูงสุดมาศึกษาความสามารถในการดูดซับที่สารละลายผสม โดยเตรียมความเข้มข้นของแต่ละมลสารอยู่ที่ 1-10 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร โดยใช้ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ควบคุมค่าพีเอชเท่ากับ 7 และความแรงประจุเท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร

2) นำตัวดูดซับ 0.01 กรัม ใส่ลงในขวดสารละลาย

3) นำขวดสารละลายไปเขย่าด้วยความเร็ว 200 รอบต่อนาทีภายใต้อุณหภูมิต้อง (≈ 25 องศาเซลเซียส) ตามเวลาที่สมดุล

4) นำสารละลายไปวิเคราะห์หาปริมาณสารตกค้างทางยาที่เหลืออยู่ตามวิธีวิเคราะห์หาปริมาณมลสารในน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้นสูง

3.4.2.2.3 การวิเคราะห์ไอโซเทอมสมดุลการดูดซับแบบน้ำเสียสังเคราะห์ชนิดมลสารเดี่ยวที่มีความเข้มข้นต่ำ

1) คัดเลือกตัวกลางดูดซับทั้งชนิดผงและชนิดเม็ด และสารตกค้างทางยาที่มีประสิทธิภาพสูงสุดมาศึกษาความสามารถในการดูดซับที่ความเข้มข้นต่ำ โดยเตรียมความเข้มข้นเริ่มต้น 100 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร และใช้ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ควบคุมค่าพีเอชเท่ากับ 7 และความแรงประจุเท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร

2) นำตัวกลางดูดซับ 0.002-0.012 กรัม ใส่ลงในขวดสารละลาย

3) นำขวดสารละลายไปเขย่าด้วยความเร็ว 200 รอบต่อนาทีภายใต้อุณหภูมิต้อง (≈ 25 องศาเซลเซียส) ตามเวลาที่สมดุล

4) นำสารละลายไปวิเคราะห์หาปริมาณสารตกค้างทางยาที่เหลืออยู่ตามวิธีวิเคราะห์หาปริมาณมลสารในน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้นต่ำ

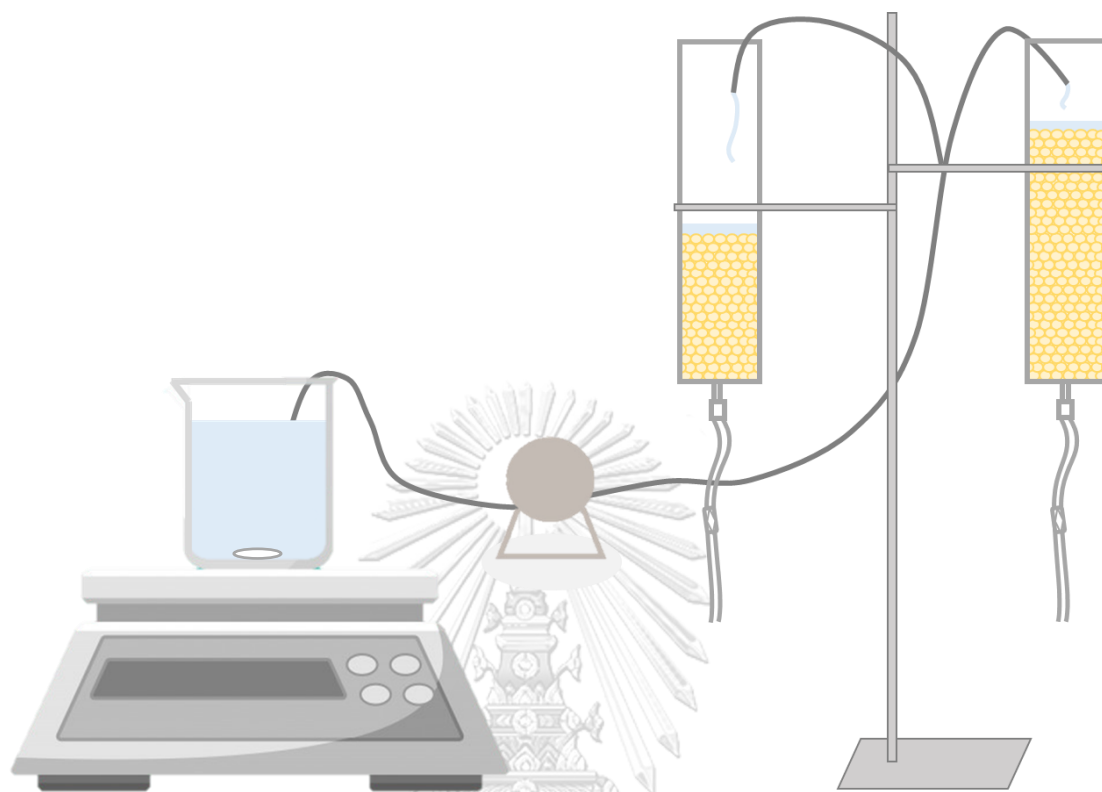
3.4.2.2.4 การวิเคราะห์ไอโซเทอมสมดุลการดูดซับแบบน้ำเสียจริงชนิดมลสารเดี่ยวที่ความเข้มข้นสูง

- 1) คัดเลือกตัวกลางดูดซับชนิดเม็ด และสารตกค้างทางยาที่มีประสิทธิภาพสูงสุดมาศึกษาความสามารถในการดูดซับในน้ำเสียจริง โดยเตรียมสารละลายยาความเข้มข้น 1-10 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร
- 2) นำตัวกลางดูดซับ 0.010 กรัม ใส่ลงในขวดสารละลาย
- 3) นำขวดสารละลายไปเขย่าด้วยความเร็ว 200 รอบต่อนาทีภายใต้อุณหภูมิห้อง (≈ 25 องศาเซลเซียส) ตามเวลาที่สมดุล
- 4) นำสารละลายไปวิเคราะห์หาปริมาณสารตกค้างทางยาที่เหลืออยู่

3.4.3 การศึกษากระบวนการดูดซับแบบคอลัมน์

ทำการศึกษาระบบการดูดซับแบบคอลัมน์โดยมีวิธีการทดลองดังนี้ (รูปที่ 3-1)

- 1) เตรียมสารละลายของยาความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อลิตรในน้ำเสียจริง
- 2) นำตัวกลางดูดซับใส่ลงในคอลัมน์อะคริลิกที่มีความยาว 30 เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางวงใน 2.4 เซนติเมตร
- 3) นำสารละลายเข้าระบบคอลัมน์โดยใช้ปั๊มรีดท่อ (peristaltic pump) และควบคุมอัตราการไหลผ่านคอลัมน์ที่ 0.7 มิลลิลิตรต่อนาทีโดยใช้วาล์วของสายให้น้ำเกลือ
- 4) เก็บตัวอย่างสารละลายที่ผ่านคอลัมน์ตามระยะเวลาต่างๆ แล้วนำไปวิเคราะห์หาความเข้มข้นของยาที่เหลือ
- 5) นำข้อมูลที่ได้มาสร้างกราฟเบรกทรู
- 6) ทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนความหนาของชั้นตัวกลางดูดซับตั้งแต่ 6, 8, 10 และ 15 เซนติเมตรตามลำดับ
- 7) อบตัวกลางดูดซับให้แห้งภายหลังจากทำการทดลอง และชั่งน้ำหนักตัวกลางดูดซับดังกล่าว



รูปที่ 3-1 แสดงแผนภาพการทดลองภายใต้ระบบคอลัมน์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทที่ 4

ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

4.1 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ

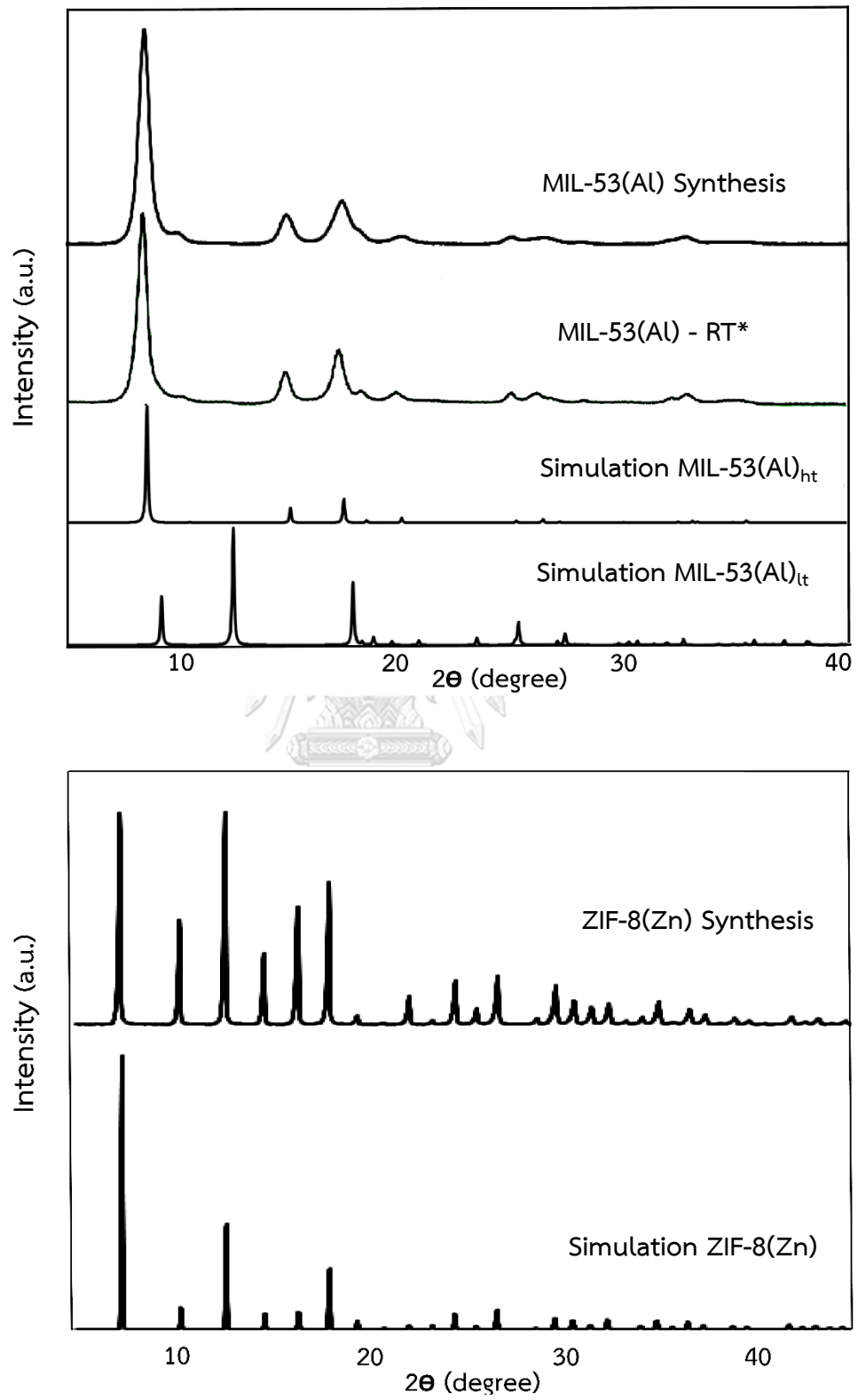
ผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับแสดงดังตาราง 4-4 ประกอบด้วยการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก, การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรรูพรุน, การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันกับพื้นผิว, การวิเคราะห์หาประจุที่ผิวเป็นศูนย์ (Point of zero charge, pH_{pzc}) ของตัวกลางดูดซับชนิดผง, การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของตัวกลางดูดซับชนิดผงและชนิดเม็ด และการวิเคราะห์ความคงตัวของตัวกลางดูดซับชนิดเม็ดในสารละลายต่างๆ

4.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก

จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) และ ZIF-8(Zn) โดยเครื่อง X-ray diffractometer โดยใช้ $CU K\alpha$ radiation ซึ่งวิเคราะห์ความเข้มของรังสีเลี้ยวเบนในช่วงมุม (2θ) 5 ถึง 45 องศา โดยสำหรับ MIL-53(Al) พบว่าตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ได้มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (Diffraction pattern) แสดงดังรูปที่ 4-1(บน) โดยปรากฏพีคที่ 8.70, 10.28, 15.06, 17.46, 20.43, 24.83, 26.51, 32.83 และ 40.81 องศา ซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังกล่าวสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของ MIL-53(Al) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเดียวกัน ภายใต้อุณหภูมิห้อง (Sánchez-Sánchez และคณะ, 2015) และเมื่อพิจารณาถึงความยืดหยุ่นของโครงสร้าง (flexibility) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวของของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์กลุ่ม MIL-53(Al) โดยสามารถแบ่งได้เป็น 3 รูปแบบตามชนิดของโมเลกุลที่อยู่ภายในรูพรุน รูปแบบแรก คือ MIL-53(Al)_{as} ซึ่งมีโมเลกุลอิสระของ BDC ที่เป็นลิแกนด์อินทรีย์อยู่ภายในรูพรุน รูปแบบที่สอง คือ MIL-53(Al)_{ht} เป็นการให้ความร้อนประมาณ 265-420 องศาเซลเซียสเพื่อทำให้โมเลกุลดังกล่าวระเหยออกจากรูพรุน ดังนั้นรูพรุนของ MIL-53(Al)_{ht} จะใหญ่กว่ารูปแบบอื่นๆ (large-pore form) และรูปแบบสุดท้าย คือ MIL-53(Al)_{lt} ซึ่งมีโมเลกุลของน้ำภายในรูพรุน (1 โมเลกุลต่ออะตอม Al) หรือเป็นผลมาจาก MIL-53(Al)_{ht} สัมผัสกับความชื้นในอากาศภายใต้อุณหภูมิห้อง (narrow-pore

forms) ซึ่งโมเลกุลน้ำจะเกิดพันธะไฮโดรเจนกับอะตอมออกซิเจนของกลุ่มคาร์บอกซิเลตเป็นผลให้เกิดการหดตัวของรูพรุน ซึ่ง MIL-53(AI)_{ht} และ MIL-53(AI)_{lt} สามารถเกิดการผันกลับได้ (Loiseau และคณะ, 2004) โดยเมื่อเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ MIL-53(AI) ที่สังเคราะห์ได้กับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ MIL-53(AI) ในแบบต่างๆ พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ MIL-53(AI) ที่สังเคราะห์ได้เป็นไปตามแบบจำลอง (Simulation) ของ MIL-53(AI)_{ht} ดังนั้นจากข้อมูลที่กล่าวมาข้างต้นสามารถยืนยันได้ว่าตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ได้เป็นวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิด MIL-53(AI) นอกจากนี้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังกล่าวจะเห็นได้ว่าพีคของ MIL-53(AI) ที่สังเคราะห์ได้มีความกว้างมากกว่าแบบจำลองแสดงให้เห็นว่า MIL-53(AI) ที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นผลึกสูงและเป็นผลึกที่มีขนาดเล็กมาก

สำหรับ ZIF-8(Zn) ที่สังเคราะห์ได้ปรากฏพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ 7.31, 10.34, 12.69, 14.69, 16.43, 18.01, 24.49 และ 26.66 องศา ในระนาบ 011, 002, 112, 022, 013, 222, 233, และ 134 ตามลำดับแสดงดังรูปที่ 4-1(ล่าง) ซึ่งเป็นไปตามรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตามแบบจำลอง (Simulation) ของ ZIF-8(Zn) ที่ปรากฏพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตามตารางที่ 4-1 ซึ่งแสดงถึงลักษณะโครงสร้างของซีโอไลต์ชนิดโซดาไลต์ (Kaur และคณะ, 2016; Park และคณะ, 2006; Schejn และคณะ, 2014; Shahrak, Ghahramaninezhad and Eydifarash, 2017) ซึ่งเป็นลักษณะโครงสร้างผลึกของ ZIF-8(Zn) รวมทั้งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของ ZIF-8(Zn) ที่สังเคราะห์โดย Nabipour, Sadr and Bardajee, 2017; Nguyen, Le and Phan, 2012; Nordin และคณะ, 2015; Pan และคณะ, 2010 (ตารางที่ 4-1) และลักษณะพีคที่ปรากฏแสดงให้เห็นว่า ZIF-8(Zn) ที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นผลึกสูงและเป็นผลึกขนาดนาโนเมตร นอกจากนี้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังกล่าวสามารถพิจารณาได้ว่า ZIF-8(Zn) มีระบบผลึกแบบลูกบาศก์ (Cubic)



รูปที่ 4-1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ MIL-53(Al) (บน) และ ZIF-8(Zn) (ล่าง)

ตารางที่ 4-1 แสดงตำแหน่งการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ระนาบต่างๆ ของ ZIF-8(Zn)

ตำแหน่งมุมหักเหของพีค (2-Theta)			Indices
ZIF-8(Zn) Synthesis	ZIF-8(Zn) Simulated	ZIF-8(Zn)*	hkl
7.31	7.32	7.31	011
10.34	10.39	10.31	002
12.69	12.71	12.71	112
14.69	14.70	14.71	022
16.43	16.44	16.41	013
18.01	18.00	18.01	222
24.49	24.48	24.61	233
26.66	26.63	26.71	134

(ที่มา: *Nabipour, Sadr and Bardajee, 2017; Nguyen, Le and Phan, 2012; Nordin และคณะ, 2015; Pan และคณะ, 2010)

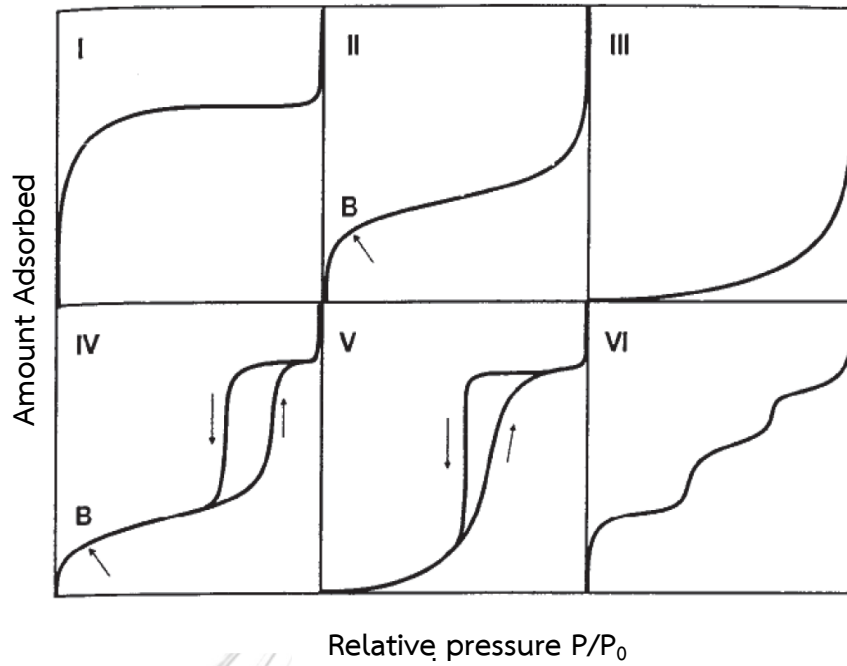
4.1.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรรูพรุน

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรรูพรุนของ MIL-53(Al) และ ZIF-8(Zn) โดยใช้การวิเคราะห์ไอโซเทอมการดูดซับและการคายซับไนโตรเจนที่สภาวะอุณหภูมิ 77 องศาเคลวิน แสดงดังรูปที่ 4-4 (บนและล่างตามลำดับ) พบว่าไอโซเทอมการดูดซับและการคายซับไนโตรเจนของ MIL-53(Al) มีลักษณะเดียวกับไอโซเทอมการดูดซับและการคายซับไนโตรเจนของ MIL-53(Al) ที่สังเคราะห์ภายใต้อุณหภูมิห้องเช่นเดียว (Sánchez-Sánchez และคณะ, 2015) และเมื่อเปรียบเทียบกับไอโซเทอมการดูดซับก๊าซตามระบบ International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) ซึ่งจำแนกออกเป็น 6 แบบตามรูปที่ 4-2 พบว่าไอโซเทอมการดูดซับและการคายซับไนโตรเจนที่ได้เป็นไปตามไอโซเทอมการดูดซับแบบที่ 4 ซึ่งเป็นไอโซเทอมที่พบมากในวัสดุที่มีรูพรุนส่วนใหญ่เป็นรูพรุนขนาดกลาง (ขนาดรูพรุนระหว่าง 2-50 นาโนเมตร) และเป็นไอโซเทอมของการดูดซับที่มีรูพรุนขนาดใหญ่กว่าขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลที่ถูกดูดซับมากจึงเกิด

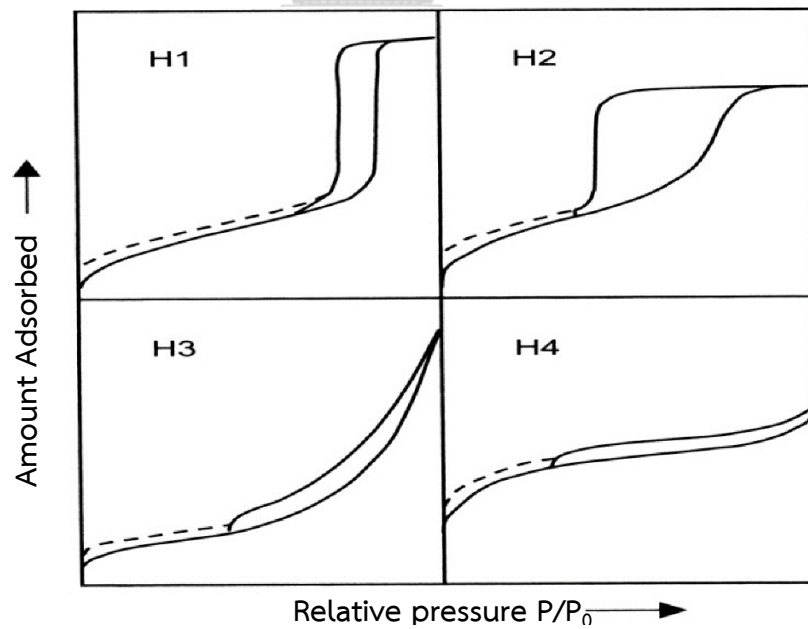
การเรียงตัวของโมเลกุลที่ผิวของตัวกลางดูดซับเป็นสองชั้น (bilayer) ความชันของกราฟเพิ่มขึ้นอีกครั้งเมื่อความดันเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าตัวกลางดูดซับเริ่มเข้าเต็มในรูพรุนอีกครั้ง แต่ไอโซเทิร์มในช่วงลดความดัน (Desorption Branch) จากค่าความดันสัมพัทธ์เข้าใกล้ 1 ลงมา จะไม่ย้อนทับกับเส้นไอโซเทอมในช่วงขาขึ้น ทำให้เกิดบริเวณที่เรียกว่า Hysteresis Loop ซึ่งจะเกิดปรากฏการณ์การควบแน่นภายในรูพรุน (Capillary Condensation) โดยเมื่อค่าความดันสัมพัทธ์เข้าใกล้ 1 (ความดันย่อยของตัวกลางดูดซับมีค่าเข้าใกล้กับค่าความดันไออิ่มตัว) ตัวกลางดูดซับจะอยู่ในสภาวะคล้ายของเหลวที่บรรจุอยู่ในหลอดหรือช่องของรูพรุน ซึ่งจะมีผลของแรงตึงผิวระหว่างของเหลวกับผนังของรูพรุนที่ของเหลวสัมผัสอยู่เข้ามาเกี่ยวข้อง การจะไล่ตัวกลางดูดซับออกจากรูพรุนจึงต้องลดความดันให้มิต่ำน้อยกว่าค่าความดันในช่วงเพิ่มความดันเพื่อเอาชนะแรงตึงผิวดังกล่าว เป็นสาเหตุให้เส้นไอโซเทอมการดูดซับในช่วงเพิ่มความดันและลดความดันไม่ซ้อนทับกัน นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบกับประเภทของการดูดซับฮิสเทอรีซิส (Adsorption hysteresis) ตามการจำแนกของ IUPAC ซึ่งแบ่งออกเป็น 4 ประเภทตามรูปร่างของ Hysteresis loop แสดงดังรูปที่ 4-3 ซึ่งรูปร่างของ Hysteresis loop มีความสัมพันธ์กับสมบัติของตัวกลางดูดซับที่มีรูพรุนขนาดกลาง (mesoporous material) เช่น รูปร่างลักษณะของรูพรุน และการกระจายของขนาดรูพรุน เมื่อพิจารณาตามข้อมูลข้างต้นพบว่าลักษณะ hysteresis loops ที่เกิดขึ้นระหว่างการดูดซับและการคายซับไนโตรเจนของ MIL-53(AI) เป็นประเภท H1 ซึ่งบ่งบอกถึงรูพรุนมีรูปร่างเป็นทรงกลมสม่ำเสมอ และมีการกระจายของขนาดรูพรุนน้อย แต่อย่างไรก็ดีเมื่อเปรียบเทียบพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรรูพรุนของ MIL-53(AI) ที่สังเคราะห์ได้ด้วย MIL-53(AI) ในงานวิจัยอื่นๆ ที่สังเคราะห์ภายใต้อุณหภูมิห้องเช่นเดียวกัน พบว่า MIL-53(AI) ที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 995 ตารางเมตรต่อกรัม (ตารางที่ 4-2) ซึ่งใกล้เคียงกับ MIL-53(AI) ที่สังเคราะห์ภายใต้สภาวะเดียวกันโดยมีพื้นที่ผิวอยู่ที่ 1048 ตารางเมตรต่อกรัม (Sánchez-Sánchez และคณะ, 2015) ส่วนขนาดรูพรุนเฉลี่ยและปริมาตรรูพรุนของ MIL-53(AI) ที่สังเคราะห์ได้มีค่าเท่ากับ 4.37 นาโนเมตร และ 1.087 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ตามลำดับซึ่งใกล้เคียงกับ MIL-53(AI) ที่สังเคราะห์โดย Rahmani and Rahmani, 2018 ซึ่งมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยและปริมาตรรูพรุนเท่ากับ 4.7 นาโนเมตร และ 1.1 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมตามลำดับ แต่อย่างไรก็ดีขนาดรูพรุนเฉลี่ยและปริมาตรรูพรุนในงานวิจัยดังกล่าวได้จากการสังเคราะห์ภายใต้สภาวะอื่น นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่พบว่าไอโซเทอมการดูดซับและการคายซับไนโตรเจนของ MIL-53(AI) เป็นไปตามไอโซเทอมการดูดซับแบบที่ 1 ซึ่งเป็นไอโซเทอมการดูดซับที่เป็น

ลักษณะเฉพาะของตัวกลางดูดซับที่มีรูพรุนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 2 นาโนเมตร (microporous) โดยมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยและปริมาตรรูพรุนน้อยกว่า 1.0 นาโนเมตร และ 0.78 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมตามลำดับ (Ahnfeldt และคณะ, 2009; Zhou และคณะ, 2013; Mounfield, III และ Walton, 2014) ดังนั้นอาจพิจารณาได้ว่าที่ขนาดรูพรุนเฉลี่ยของ MIL-53(AI) ที่สังเคราะห์ได้เป็นรูพรุนขนาดกลาง อาจเกิดจากการกระตุ้นรูพรุนในขั้นตอน calcination ที่ใช้อุณหภูมิไม่พอเหมาะทำให้ยังมีโมเลกุลของลิแกนด์อินทรีย์อิสระภายในรูพรุนหลงเหลืออยู่

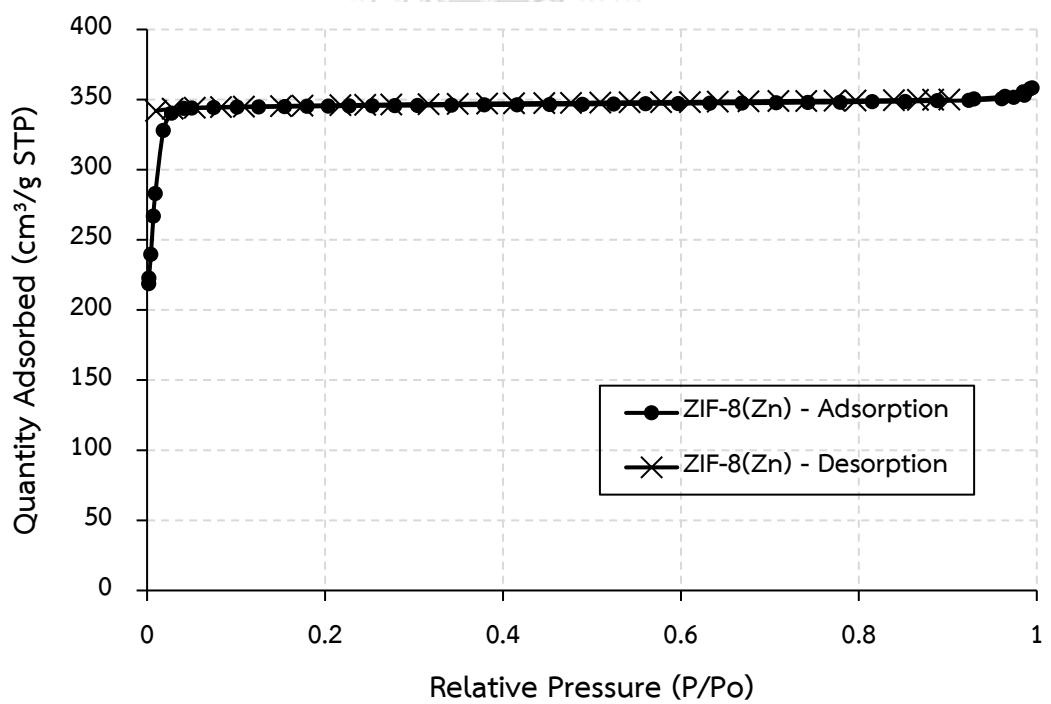
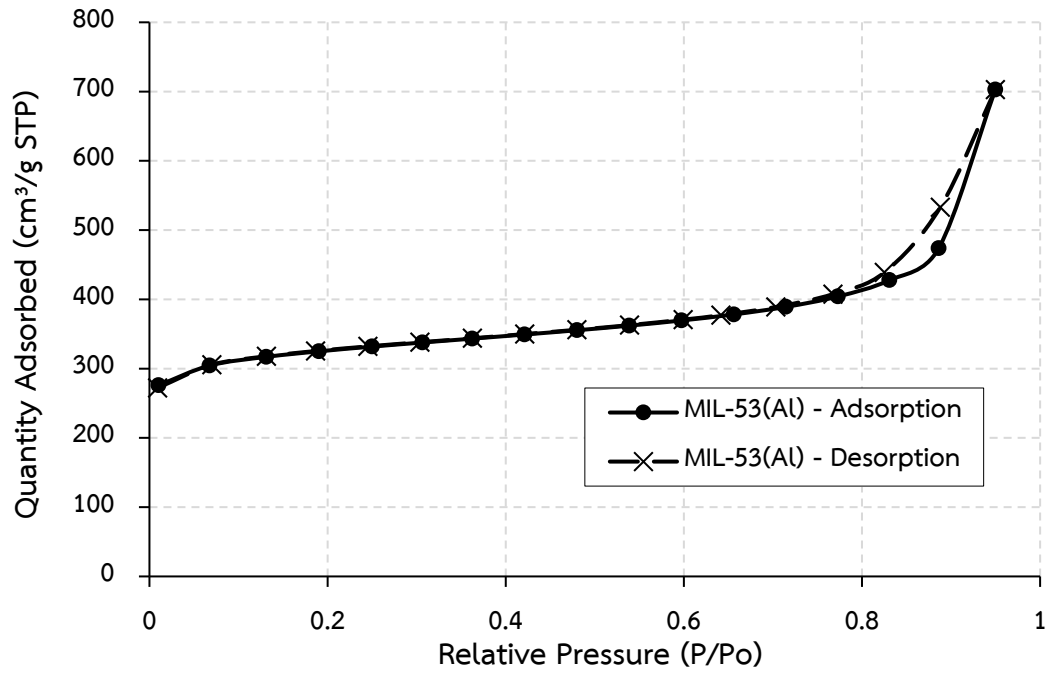
ส่วนไอโซเทอมการดูดซับและการคายซับไนโตรเจนของ ZIF-8(Zn) เป็นไปตามไอโซเทอมการดูดซับแบบที่ 1 ซึ่งเป็นไอโซเทอมการดูดซับที่เป็นลักษณะเฉพาะของตัวกลางดูดซับที่มีรูพรุนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 2 นาโนเมตร (microporous) โดยลักษณะไอโซเทอมแสดงให้เห็นว่าปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่ความดันสัมพัทธ์ (Relative pressure) ต่ำๆ แต่ที่ความดันสัมพัทธ์สูงๆ เข้าใกล้ 1 จะมีการดูดซับเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย นอกจากนี้ยังแสดงถึงตัวกลางดูดซับที่มีรูพรุนขนาดเล็กเป็นจำนวนมากแต่มีพื้นที่ผิวภายนอกน้อย ดังนั้นการดูดซับจะถูกจำกัดเนื่องจากโมเลกุลสารถูกซับไม่สามารถเข้าไปยังรูพรุนขนาดเล็กนั้นได้ สอดคล้องกับ Bhadra และคณะ, 2017; Nabipour, Sadr and Bardajee, 2017; Pan และคณะ, 2010; Shahrak และคณะ, 2017; Tanaka และคณะ, 2012 โดยพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรรูพรุนของ ZIF-8(Zn) แสดงดังตารางที่ 4-2 พบว่า ZIF-8(Zn) ที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรรูพรุนเท่ากับ 1185 ตารางเมตรต่อกรัม, 2.57 นาโนเมตร และ 0.76 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมตามลำดับ ซึ่งใกล้เคียงกับ ZIF-8(Zn) ที่สังเคราะห์ภายใต้สภาวะเดียวกันซึ่งมีพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรรูพรุนเท่ากับ 1182 ตารางเมตรต่อกรัม, 3.16 นาโนเมตร และ 0.553 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมตามลำดับ (Li, Zhang and Huang, 2017) แต่อย่างไรก็ดีขนาดรูพรุน เฉลี่ยดังกล่าวเป็นรูพรุนขนาดกลางซึ่งไม่สอดคล้องคล้อยกับกราฟไอโซเทอมการดูดซับและการคายซับไนโตรเจนที่แสดงถึงวัสดุรูพรุนขนาดเล็ก อาจเกิดจากไอโซเทอมที่ใช้ในการคำนวณขนาดรูพรุนเฉลี่ยดังกล่าวเป็นไอโซเทอมที่เหมาะสมสำหรับการคำนวณเฉพาะรูพรุนขนาดกลาง



รูปที่ 4-2 แสดงไอโซเทอมการดูดซับตามการจำแนกโดย IUPAC



รูปที่ 4-3 แสดงการจำแนก Hysteresis loop โดย IUPAC



รูปที่ 4-4 แสดงไอโซเทอมการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของ MIL-53(Al) (บน) และ ZIF-8(Zn) (ล่าง)

ตารางที่ 4-2 แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรรูพรุนของ MIL-53(Al), ZIF-8(Zn) และ PAC

ตัวกลางดูดซับ	พื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตรต่อกรัม)	ปริมาตรรูพรุน (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม) BJH desorption	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (นาโนเมตร)
MIL-53(Al)	995	1.087	4.37
ZIF-8(Zn)	1182	0.553	3.16
GAC	175 ¹	0.173 ¹	1.98 ¹

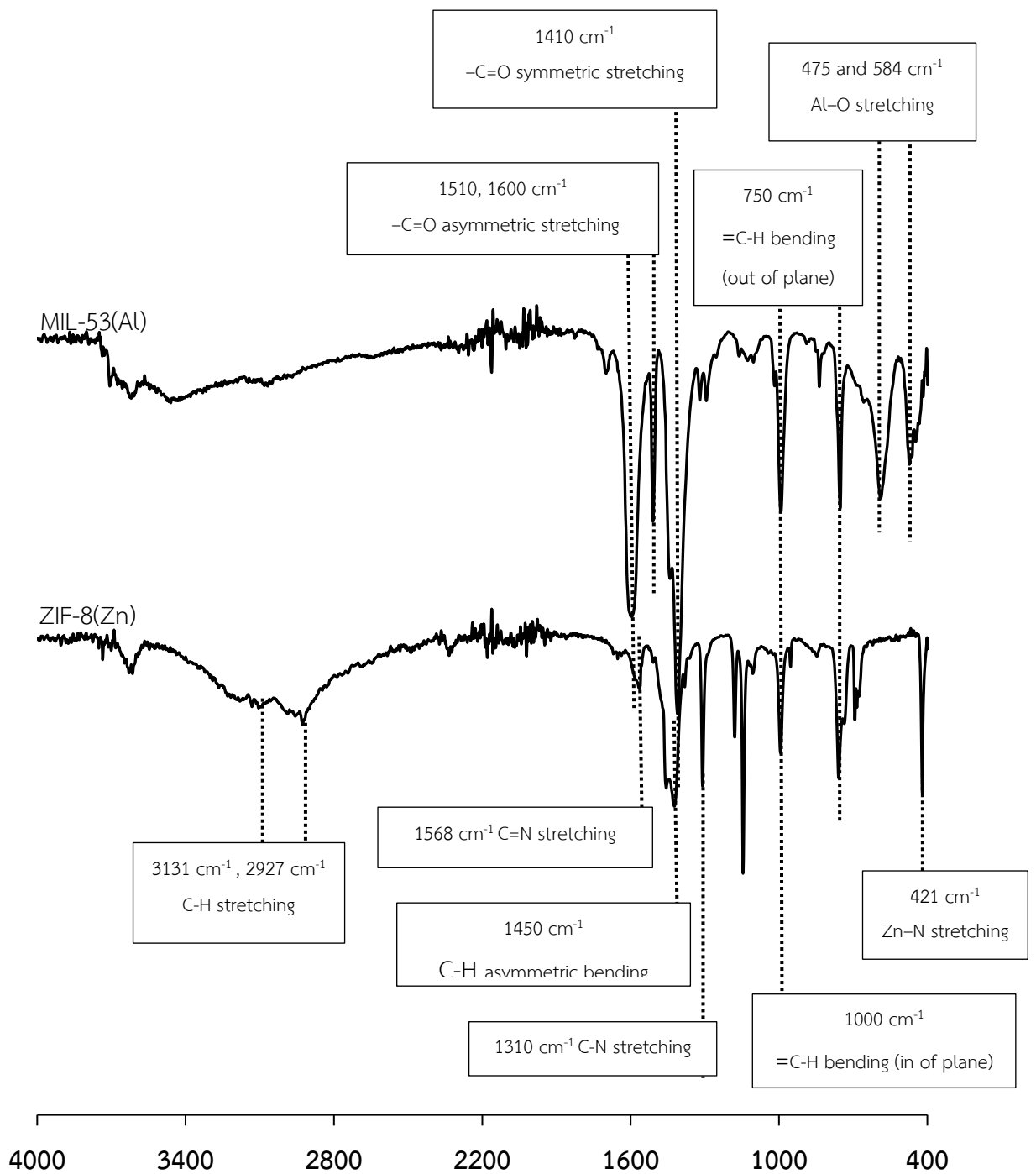
(ที่มา: ¹มัชฌิมา ทองจีน, 2558)

4.1.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันกับพื้นผิวดูดซับ

ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับชนิดผง ประกอบด้วย MIL-53(Al) และ ZIF-8(Zn) สามารถวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) แสดงดังรูปที่ 4-5 โดยแถบสเปกตรัมของ MIL-53(Al) ปรากฏพีกที่ความถี่ 475-584 cm^{-1} (Rahmani and Rahmani, 2018) ซึ่งเกิดจากการสั่นแบบยืดของพันธะ Al-O (Yan และคณะ, 2015) จากการเชื่อมระหว่างโลหะอะตอมกลาง (Al) และลิแกนด์อินทรีย์ของ MIL-53(Al) และปรากฏพีกที่ความถี่ 750 cm^{-1} และ 1000 cm^{-1} ซึ่งเกิดจากการสั่นแบบงอของพันธะ =C-H โดยเป็นการสั่นในระนาบ และตั้งฉากกับระนาบ (out-of-plane bend) ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบพีกที่ความถี่ 1510 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} และ 1410 cm^{-1} เกิดจากการสั่นแบบยืดของพันธะ -C=O ทั้งแบบไม่สมมาตรและแบบสมมาตรตามลำดับซึ่งเป็นส่วนที่จะเกิดพันธะกับอะตอมกลางของ MIL-53(Al) โดยความถี่ต่างๆที่ปรากฏขึ้นข้างต้นนั้นเป็นพันธะในโครงสร้างของกรดเทอเลปทาลิกซึ่งเป็นลิแกนด์อินทรีย์ของ MIL-53(Al) แต่อย่างไรก็ดีแถบสเปกตรัมของ MIL-53(Al) ไม่ปรากฏพีกที่ความถี่ 1700 cm^{-1} ซึ่งจะเกิดจากการสั่นแบบยืดของหมู่ฟังก์ชัน -COOH ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันของลิแกนด์อินทรีย์ แสดงให้เห็นว่าหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวได้สร้างพันธะกับโลหะอะตอมกลาง รวมทั้งไม่มีลิแกนด์อินทรีย์ส่วนเกินหลงเหลือภายในรูพรุนของ MIL-53(Al)

ส่วนแถบสเปกตรัมของ ZIF-8(Zn) ปรากฏพีกซึ่งมีความเข้มปานกลางถึงสูงที่ความถี่ 421 cm^{-1} เกิดจากการสั่นแบบยืดของพันธะ Zn-N ระหว่างอะตอมของ Zn เชื่อมกับอะตอมไนโตรเจนของไดเมทิลอิมิดาโซลซึ่งเป็นลิแกนด์อินทรีย์ของ ZIF-8(Zn) นอกจากนี้ยังปรากฏพีกที่แสดงให้เห็นถึงพันธะต่างๆของไดเมทิลอิมิดาโซล ประกอบด้วยพีกที่ความถี่ 1310 cm^{-1} จากการสั่นแบบยืดของพันธะ C-N และพีกที่ความถี่ 3135 และ 2929 cm^{-1} จากการสั่นแบบยืดของพันธะ C-H ของวงอะโรมาติกและอะลิฟาติกของหมู่เมทิลตามลำดับ (Shahrak, และคณะ, 2017; Zhang และคณะ, 2016) นอกจากนี้แถบสเปกตรัมของ MIL-53(Al) และ ZIF-8(Zn) ยังปรากฏพีกในช่วง 3600–3500 cm^{-1} ซึ่งเกิดจากการสั่นแบบยืดของพันธะภายในโมเลกุลของน้ำ เนื่องจาก MIL-53(Al) และ ZIF-8(Zn) มีรูพรุนสูงสามารถดูดซับความชื้นในอากาศได้

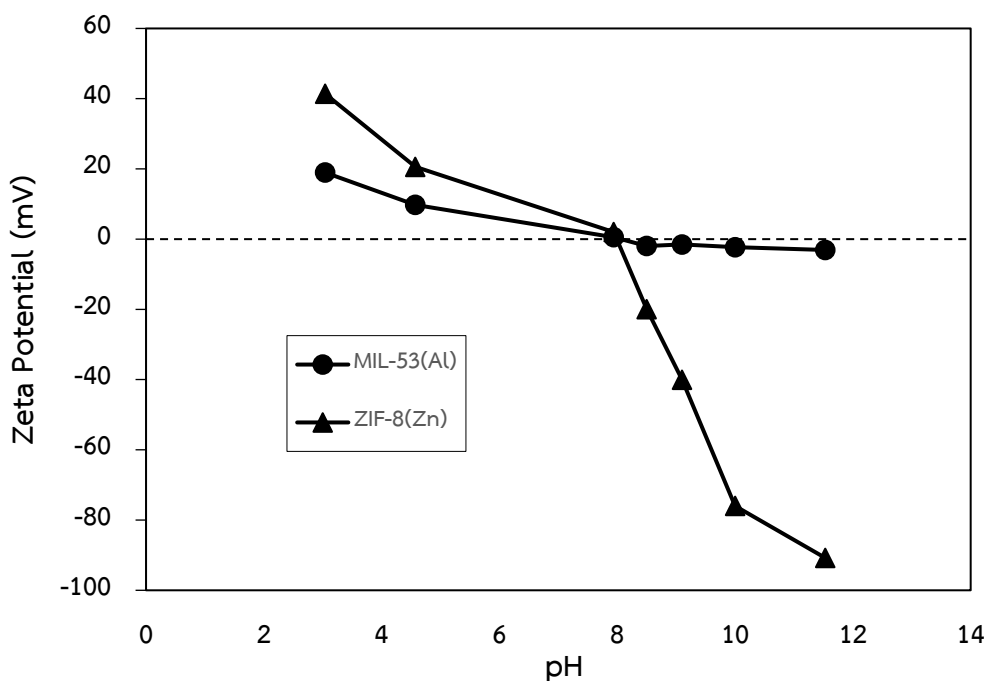




รูปที่ 4-5 แสดงสเปกตรัม IR ของ MIL-53(Al) (บน) และ ZIF-8(Zn) (ล่าง)

4.1.4 การวิเคราะห์หาประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของตัวกลางดูดซับ (Point of zero charge, pH_{pzc})

การวิเคราะห์หาประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของตัวกลางดูดซับ ได้แก่ MIL-53(Al) และ ZIF-8(Zn) ซึ่งหมายถึงค่าความเป็นกรด-เบสที่ทำให้ประจุที่พื้นผิวของตัวกลางดูดซับมีค่าเป็นกลาง หรือประจุรวมที่พื้นผิวมีค่าเป็นศูนย์ โดยวิเคราะห์ได้จากการหาค่าศักย์ซีต้า (Zeta potential) ที่พีเอชต่างๆ ด้วยเครื่องวัดขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร Malvern Zetasizer ซึ่งค่าศักย์ซีต้า คือ ค่าความต่างศักย์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าบริเวณพื้นผิวอนุภาคกับศักย์ไฟฟ้าในชั้นสารละลาย โดยค่าศักย์ซีต้าจะขึ้นกับค่าพีเอชซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าเมื่อความเป็นกรด-เบสของสารละลายมีค่ามากกว่าค่าประจุที่ผิวเป็นศูนย์ พื้นผิวของตัวกลางดูดซับจะแสดงประจุเป็นลบ ในทางตรงกันข้ามเมื่อความเป็นกรด-เบสของสารละลายมีค่าน้อยกว่าประจุที่ผิวเป็นศูนย์ พื้นผิวของตัวกลางดูดซับจะแสดงประจุเป็นบวก พบว่าค่าศักย์ซีต้าที่พีเอชต่างๆของตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ได้แสดงดังรูปที่ 4-6



รูปที่ 4-6 แสดงค่าศักย์ซีต้า (Zeta potential) ที่พีเอชต่างๆ ของ MIL-53(Al) และ ZIF-8(Zn)

โดย MIL-53(Al) มีประจุที่ผิวเป็นศูนย์เท่ากับ 8.05 ส่วน ZIF-8(Zn) มีประจุที่ผิวเป็นศูนย์เท่ากับ 7.97 (ตารางที่ 4-3) ซึ่งค่าดังกล่าวน้อยกว่า ZIF-8(Zn) ที่สังเคราะห์ภายใต้สภาวะเดียวกันซึ่งพบว่าประจุที่ผิวเป็นศูนย์ประมาณ 10 (Khan และคณะ, 2015) ดังนั้นเมื่อควบคุมพีเอชของสารละลายในกระบวนการดูดซับไว้ที่ 7 MIL-53(Al) และ ZIF-8(Zn) จะแสดงประจุเป็นบวก

ตารางที่ 4-3 แสดงประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของตัวกลางดูดซับต่างๆ (pH_{PZC})

ตัวกลางดูดซับ	PZC	ประจุพื้นผิวที่พีเอช 7
MIL-53(Al)	8.05	+
ZIF-8(Zn)	7.97	+
GAC	6.20 ¹	-

(ที่มา: ¹มัชฌิมา ทองจีน, 2558)

4.1.5 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของตัวกลางดูดซับ

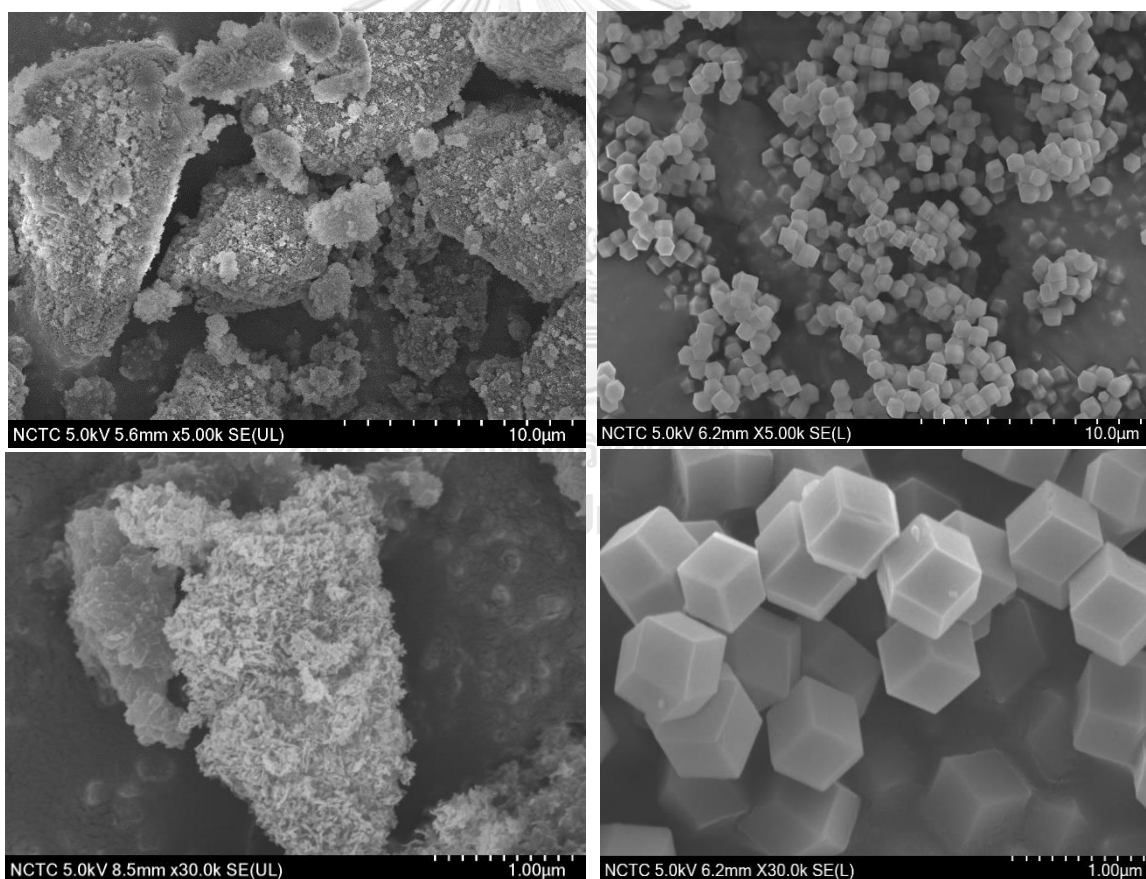
ทำการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของตัวกลางดูดซับชนิดผงและเม็ดโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Ultra-high Resolution Scanning Electron Microscope SU8200 Series) ภายใต้กำลังขยายต่างๆ

4.1.5.1 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของตัวกลางดูดซับชนิดผง

ผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของตัวกลางดูดซับชนิดผง ประกอบด้วย MIL-53(Al) และ ZIF-8(Zn) แสดงดังรูปที่ 4-7 (ซ้ายและขวาตามลำดับ) จากรูปจะเห็นว่า MIL-53(Al) มีขนาดอนุภาคขนาดเล็กมากเมื่อเทียบกับ ZIF-8(Zn) และจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อน เมื่อเพิ่มกำลังขยายให้มากขึ้นดังรูปที่ 4-8 พบว่า MIL-53(Al) มีลักษณะรูปร่างของอนุภาคคล้ายแท่งและพื้นผิวมีลักษณะขรุขระละเอียดและเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ นอกจากนี้ผลการวิเคราะห์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดสามารถประมาณขนาดของอนุภาคได้อย่างคร่าวๆ ซึ่งจะเห็นว่า MIL-53(Al) มีขนาดของอนุภาคระดับนาโนเมตรซึ่งมีความกว้างน้อยกว่า 300 นาโนเมตร นอกจากนี้ลักษณะของ MIL-53(Al) ที่สังเคราะห์ได้สอดคล้องกับลักษณะพื้นผิวของ MIL-53(Al) ที่สังเคราะห์

ภายใต้อุณหภูมิต้องเช่นเดียวกัน (Sánchez-Sánchez และคณะ, 2015) โดยอนุภาค MIL-53(Al) ในงานวิจัยดังกล่าวมีรูปร่างขรุขระยึดเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน และเป็นอนุภาคขนาดนาโนเมตรโดยมีความกว้างประมาณ 40-60 นาโนเมตร และมีความยาวมากกว่า 100 นาโนเมตร

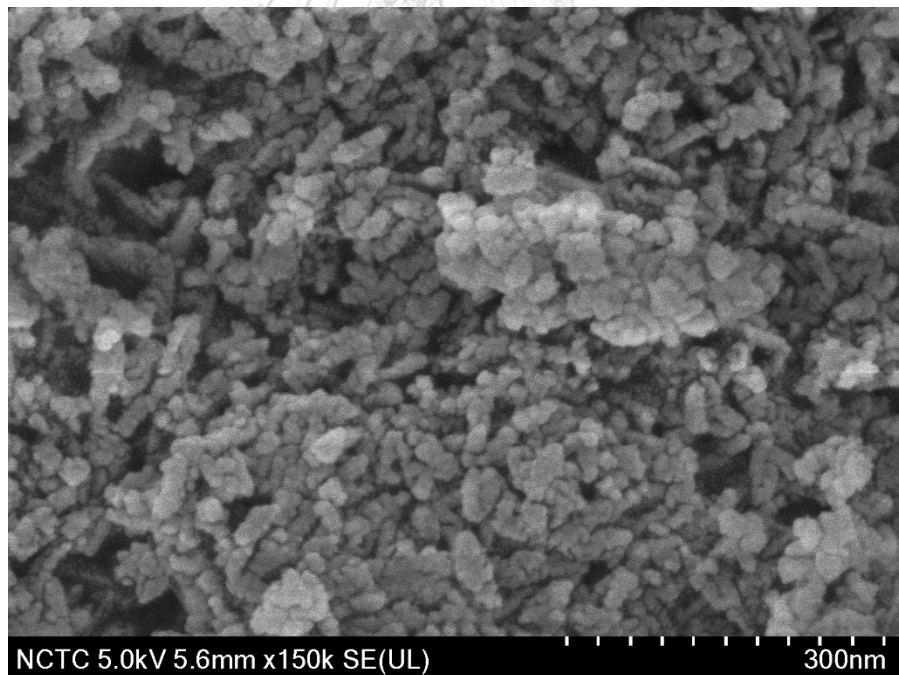
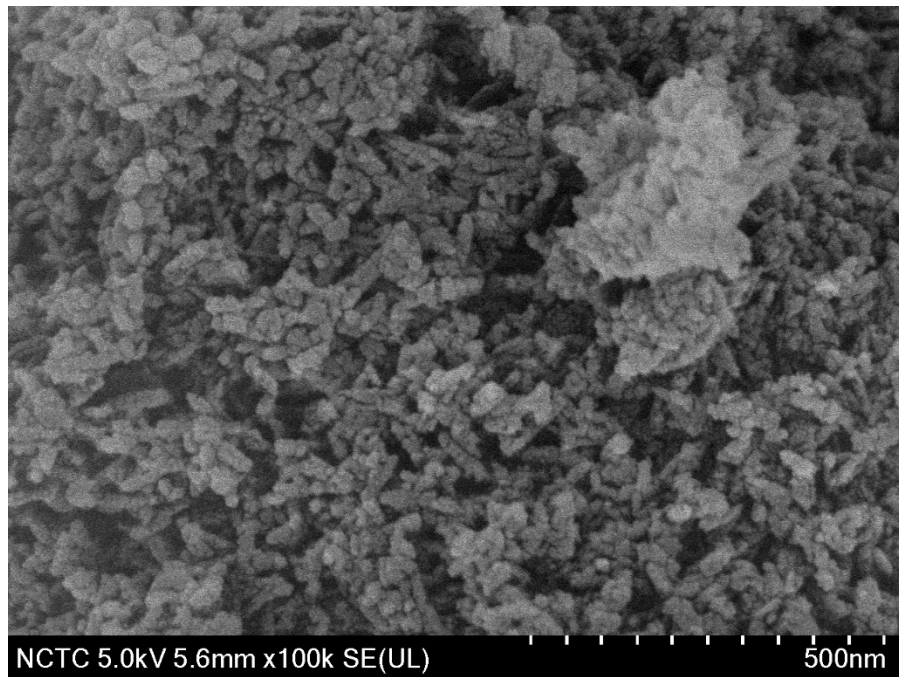
ส่วน ZIF-8(Zn) มีลักษณะรูปร่างของอนุภาคเป็นทรงลูกบาศก์ ซึ่งมีขนาดใหญ่ระดับไมโครเมตรและมีพื้นผิวที่เรียบกว่า MIL-53(Al) อย่างเห็นได้ชัด โดยลักษณะรูปร่างและพื้นผิวของ ZIF-8(Zn) สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของ ZIF-8(Zn) ที่สังเคราะห์โดย Kaur และคณะ, 2016; Nabipour, Sadr and Bardajee, 2017; Nguyen, Le and Phan, 2012; Pan และคณะ, 2010; Schejn และคณะ, 2014 ซึ่งพบว่า ZIF-8(Zn) ในงานวิจัยดังกล่าวมีลักษณะรูปร่างเป็นลูกบาศก์คล้ายทรงหกเหลี่ยม และมีพื้นผิวที่เรียบ



รูปที่ 4-7 เปรียบเทียบลักษณะพื้นผิวของ MIL-53(Al) (ซ้าย) และ ZIF-8(Zn) (ขวา)

โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 5,000 เท่า (บน)

และ 30,000 เท่า (ล่าง) ตามลำดับ

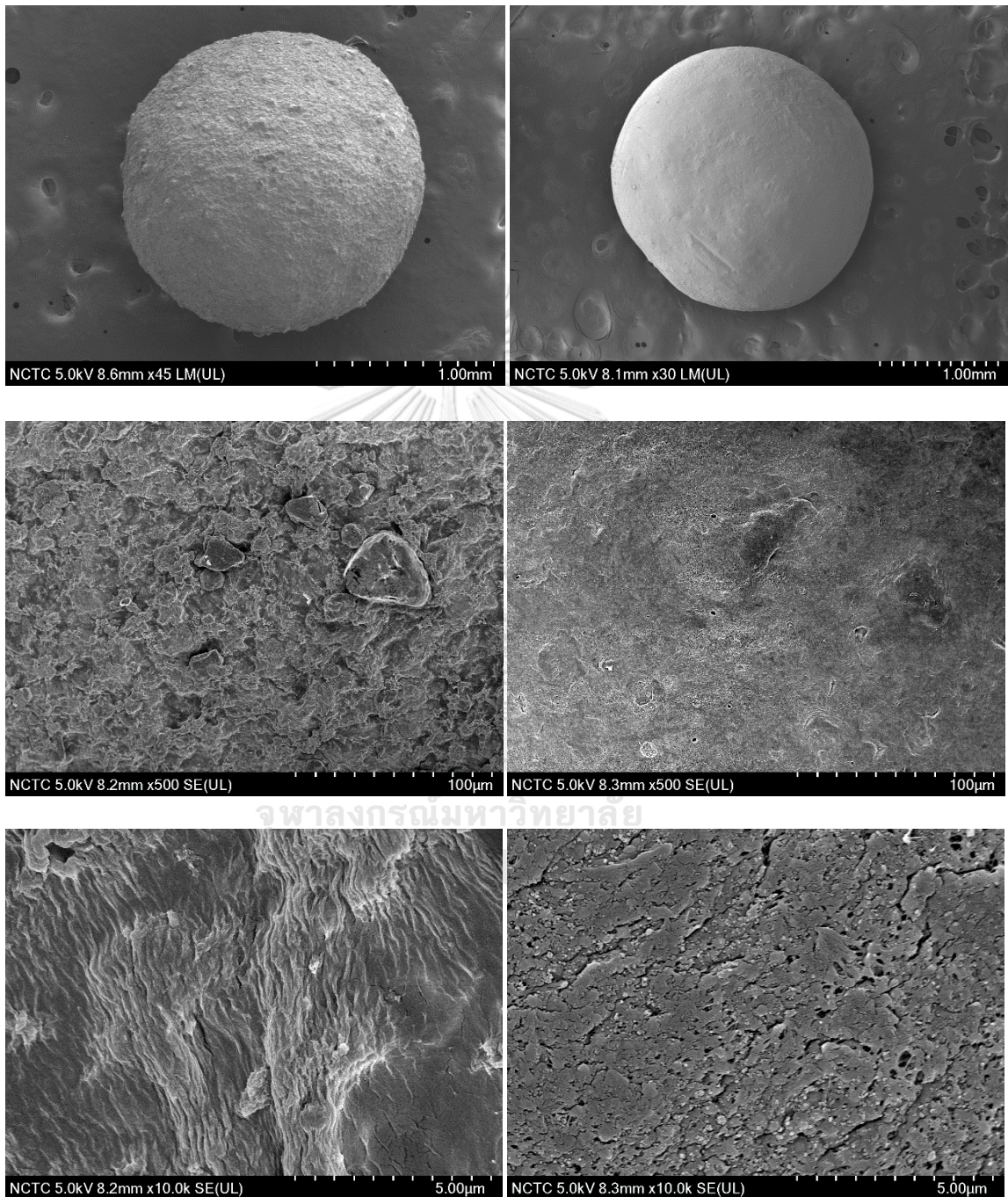


รูปที่ 4-8 แสดงลักษณะพื้นผิวของ MIL-53(Al) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
ที่กำลังขยาย 100,000 เท่า (บน) และ 150,000 เท่า (ล่าง) ตามลำดับ

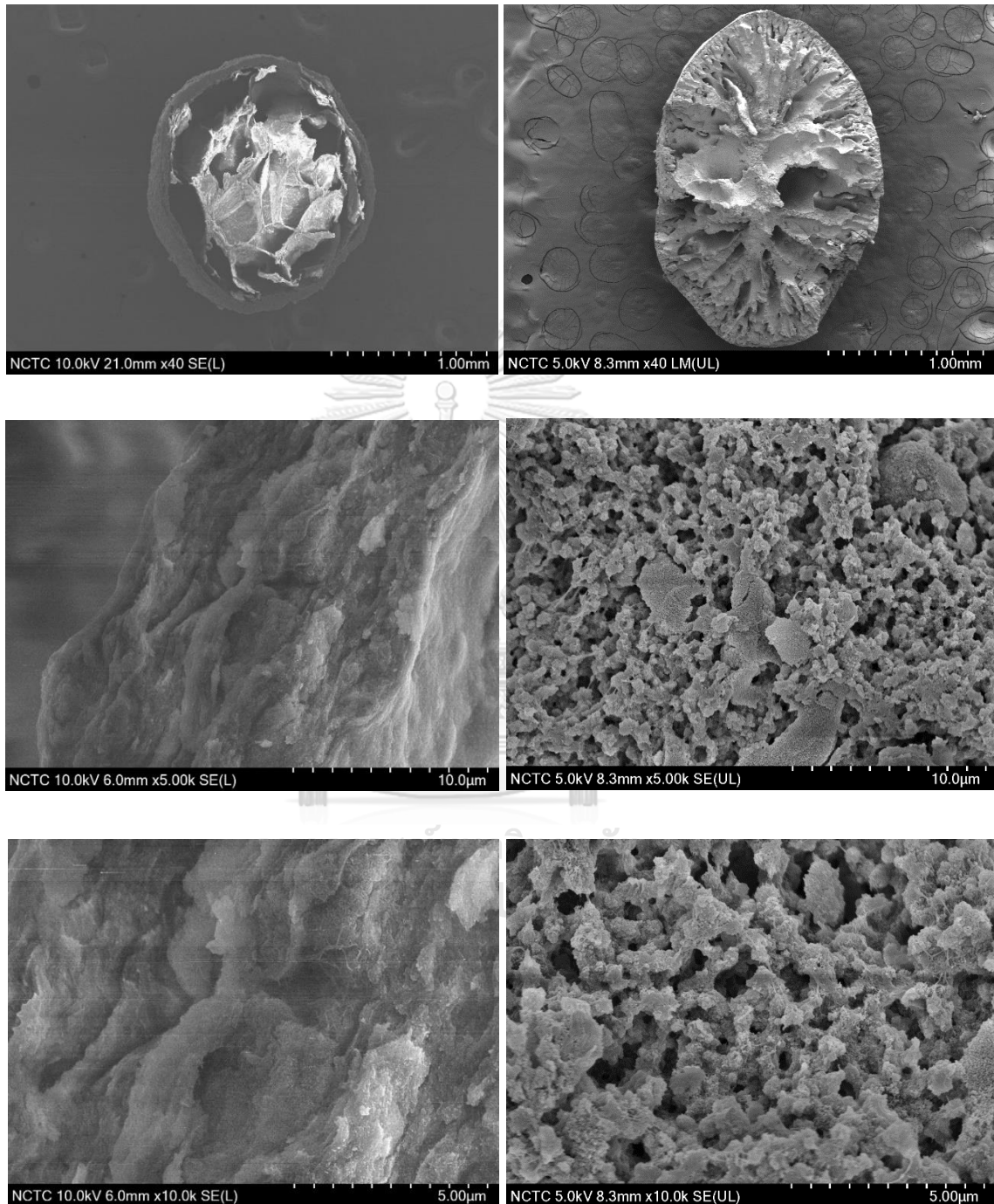
4.1.5.2 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของตัวกลางดูดซับชนิดเม็ด

การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวภายนอกและภายในของตัวกลางดูดซับชนิดเม็ด ประกอบด้วย MIL-53(AI) ที่ขึ้นรูปเป็นเม็ดด้วยอัลจิเนต (Alginate/MIL-53(AI) : AM) และ MIL-53(AI) ที่ขึ้นรูปเป็นเม็ดด้วยโพลีไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (PVDF/MIL-53(AI) : PM) โดยเมื่อเปรียบเทียบลักษณะพื้นผิวภายนอกของ Alginate/MIL-53(AI) และ PVDF/MIL-53(AI) ที่กำลังขยายต่างๆ แสดงดังรูปที่ 4-9 (ซ้ายและขวาตามลำดับ) พบว่า PVDF/MIL-53(AI) มีลักษณะพื้นผิวภายนอกที่เรียบและสม่ำเสมอ และเมื่อเพิ่มกำลังขยายมากขึ้นพบว่ามีการแตกแขนงโดยทั่วพื้นผิว ในขณะที่ Alginate/MIL-53(AI) มีลักษณะพื้นผิวขรุขระ และเมื่อเพิ่มกำลังขยายมากขึ้นจะเห็นได้ว่าลักษณะพื้นผิวของ Alginate/MIL-53(AI) มีลักษณะคล้ายเยื่อที่มีรอยย่นไม่สม่ำเสมอ ซึ่งลักษณะพื้นผิวภายนอกดังกล่าวสอดคล้องกับลักษณะพื้นผิวภายนอกของอัลจิเนตที่ใช้ในการขึ้นรูปตัวกลางดูดซับในงานวิจัยอื่นๆ ซึ่งพบว่ามีลักษณะพื้นผิวภายนอกที่มีรอยย่นสูง (Hassan, Mohsen และ Elhadidy, 2014; Nasrullah และคณะ, 2018; Ren และคณะ, 2016)

ส่วนลักษณะภายใน (Cross section) ของ Alginate/MIL-53(AI) และ PVDF/MIL-53(AI) ที่กำลังขยายต่างๆ แสดงดังรูปที่ 4-10 (ซ้ายและขวาตามลำดับ) จะเห็นได้ว่าถึงแม้ลักษณะภายนอกของ PVDF/MIL-53(AI) จะมีพื้นผิวที่เรียบ แต่พบว่าลักษณะพื้นผิวภายในนั้นมีรูพรุนปรากฏชัดเจนอยู่ทั่วภายในเม็ด รวมทั้งเห็นกลุ่มของ MIL-53(AI) กระจายตัวอยู่โดยทั่ว ในขณะที่ Alginate/MIL-53(AI) มีพื้นผิวภายในคล้ายแผ่นเยื่อที่มีความขรุขระและไม่สม่ำเสมอ รวมทั้งรูพรุนภายในมีรูปร่างขนาดและความลึกแตกต่างกันไป แต่จากรูปดังกล่าวไม่สามารถเห็นกลุ่ม MIL-53(AI) บนพื้นผิวภายในได้ เนื่องจากลักษณะพื้นผิวของอัลจิเนตที่คล้ายแผ่นเยื่อทำให้การสังเกตกลุ่ม MIL-53(AI) เป็นไปได้ยาก แต่อย่างไรก็ดีลักษณะพื้นผิวภายในของ Alginate/MIL-53(AI) มีลักษณะเหมือนกับพื้นผิวภายในของอัลจิเนตที่ขึ้นรูปโดย Ren และคณะ, 2016 ซึ่งพบว่าเมื่อขึ้นรูปตัวกลางดูดซับให้เป็นเม็ดด้วยอัลจิเนต ตัวกลางดูดซับที่ขึ้นรูปได้นั้นจะพบความพรุนต่ำกว่าตัวกลางดูดซับที่เป็นผง



รูปที่ 4-9 เปรียบเทียบลักษณะพื้นผิวภายนอกของ Alginate/MIL-53(Al) (ซ้าย) และ PVDF/MIL-53(Al) (ขวา) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยายต่างๆ



รูปที่ 4-10 เปรียบเทียบลักษณะพื้นผิวภายใน (Cross section) ของ Alginate/MIL-53(Al) (ซ้าย) และ PVDF/MIL-53(Al) (ขวา) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยายต่างๆ

4.1.6 การวิเคราะห์ความคงตัวของตัวกลางดูดซับชนิดเม็ดในสารละลายต่างๆ

ในการศึกษากระบวนการดูดซับภายใต้ระบบที่ละเทของตัวกลางดูดซับชนิดเม็ด ประกอบด้วย ตัวกลางดูดซับที่ขึ้นรูปเป็นเม็ดด้วยอัลจิเนต (Alginate/MIL-53(AL) : AM) โดยใช้ MIL-53(AL) ในอัตราส่วน 25% (AM25), 50%(AM50) และ 75% (AM75) และขึ้นรูปเป็นเม็ดด้วยโพลีไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (PVDF/MIL-53(AL) : PM) โดยใช้ MIL-53(AL) ในอัตราส่วน 0%(PVDF), 25% (PM25) และ 50% (PM50) โดยทำการทดลองในน้ำเสียสังเคราะห์ซึ่งทำการควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 ความแรงประจุเท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตรโดยสารละลายโซเดียมฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ส่วนการศึกษากระบวนการดูดซับภายใต้ระบบคอลัมน์ของตัวกลางดูดซับชนิดเม็ดได้ทำการทดลองในน้ำเสียจากระบบบำบัดน้ำเสียของโรงพยาบาลจุฬาลงกรณ์ จากผลการทดลองในระบบที่ละเทพบว่าตัวกลางดูดซับชนิดเม็ดที่ขึ้นรูปเป็นเม็ดด้วยอัลจิเนตมีการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง กล่าวคือก่อนการดูดซับได้เก็บรักษาตัวกลางดูดซับในน้ำ DI พบว่าตัวกลางดูดซับดังกล่าวมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2-3 มิลลิเมตรและเนื้อของตัวกลางดูดซับค่อนข้างแข็งแสดงดังรูปที่ 4-11(1) โดย AM75 มีขนาดใหญ่กว่า AM50 และ AM25 เล็กน้อยตามลำดับดังรูปที่ 4-13(บน) แต่เมื่อเข้าสู่กระบวนการดูดซับในสารละลายโซเดียมฟอสเฟตบัฟเฟอร์ พบว่าตัวกลางดูดซับมีขนาดเพิ่มขึ้นตามระยะเวลา โดยเมื่อพิจารณา ณ เวลาที่เข้าสู่ภาวะสมดุล (ประมาณ 150 นาที) พบว่าตัวกลางดูดซับดังกล่าวมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้นจาก 2-3 มิลลิเมตร เป็น 4-5 มิลลิเมตรแสดงดังรูปที่ 4-11(2) และรูปที่ 4-12 เช่นเดียวกับการทดสอบในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ดังรูปที่ 4-11(3) และเมื่อเปรียบเทียบขนาดระหว่างอัตราส่วนต่างๆแสดงดังรูปที่ 4-13(ล่าง) พบว่า AM25 มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้นมากที่สุด ส่วน AM75 มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย ซึ่งขนาดที่เพิ่มขึ้นดังกล่าวขึ้นกับอัตราส่วนของอัลจิเนตที่ใช้ในการขึ้นรูป โดย AM25 มีอัตราส่วนเป็นอัลจิเนตถึง 75% ส่วน AM75 มีอัตราส่วนเป็นอัลจิเนตเพียง 25% นอกจากขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่เพิ่มขึ้นแล้วยังพบว่าเนื้อของเม็ดตัวกลางดูดซับภายหลังจากเข้าสู่ภาวะสมดุลยังมีลักษณะค่อนข้างนิ่ม โดย AM75 มีความนิ่มมากที่สุด เนื่องจากตัวกลางดูดซับดังกล่าวมีอัตราส่วนที่ประกอบด้วยผงของ MIL-53(AL) มากและมีเนื้ออัลจิเนตน้อยจึงทำให้ยึดเกาะตัวกันได้น้อย

การเปลี่ยนแปลงรูปร่างของ MIL-53(AL) ที่ขึ้นรูปด้วยอัลจิเนตในทุกอัตราส่วนในสารละลายโซเดียมฟอสเฟตบัฟเฟอร์ สายละลายโพแทสเซียมฟอสเฟตบัฟเฟอร์ และสารละลายโซเดียมคลอไรด์

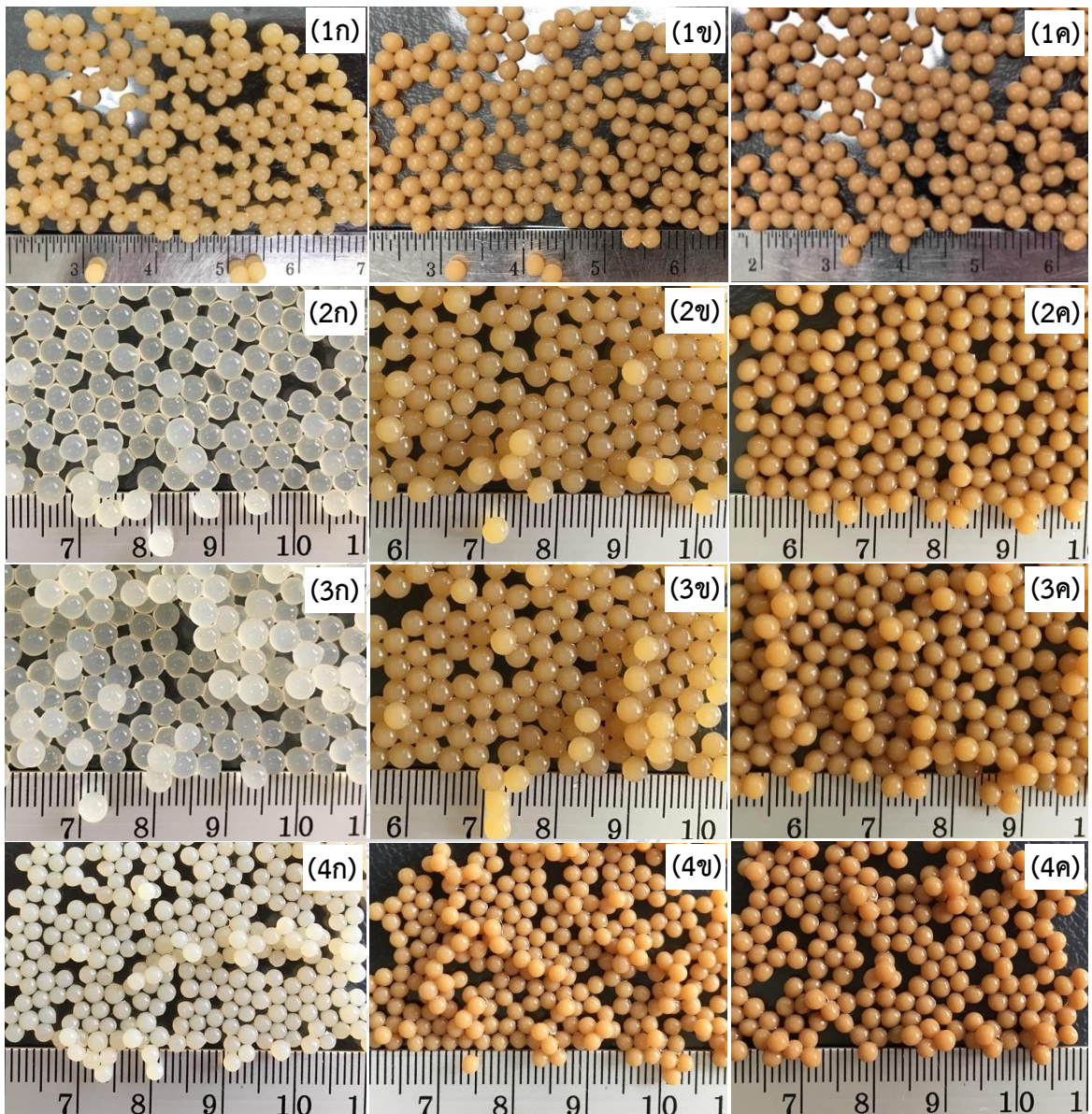
อาจเกิดจากกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่าง Ca^{2+} ซึ่งเป็นไอออนที่ใช้ในการเชื่อมโยงข้าม (Cross-link) ระหว่างโครงสร้างของอัลจินเตตจึงทำให้เกิดการพอร์มตัวเป็นเม็ด กับไอออน Na^+ หรือ K^+ ในสารละลายข้างต้นซึ่งมีความเข้มข้นมากพอที่จะทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้ ส่งผลให้การยึดเหนี่ยวทางโครงสร้างของเม็ดอัลจินเตตเสียเสถียรภาพจนเกิดการเปลี่ยนแปลงทางรูปร่างขึ้น (Bajpai และ Kirar, 2016; Gogoi และ Chowdhury, 2014; Ivánová และคณะ, 2010) ซึ่งความไม่คงตัวของตัวกลางดูดซับชนิดเม็ดที่ขึ้นรูปด้วยอัลจินเตตจะเป็นปัญหาในการศึกษากระบวนการดูดซับภายใต้ระบบคอลัมน์ เนื่องจากต้องบรรจุตัวกลางดูดซับดังกล่าวลงในคอลัมน์ และให้น้ำเสียสังเคราะห์ไหลผ่านเป็นระยะเวลาอันยาวนาน ดังนั้นตัวกลางดูดซับที่จะใช้ศึกษาควรมีความคงตัวสูง อย่างไรก็ตามเมื่อทำการศึกษากระบวนการดูดซับในน้ำเสียจริงจากโรงพยาบาลจุฬาลงกรณ์พบว่าหลังจากเข้าสู่สภาวะสมดุลตัวกลางดูดซับชนิดเม็ดที่ขึ้นรูปด้วยอัลจินเตตไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง โดยมีขนาดและเนื้อค่อนข้างแข็งดังเดิมแสดงดังรูปที่ 4-11(4) ทำให้ทราบว่าตัวกลางดูดซับดังกล่าวมีความคงตัวในน้ำเสียจริง ซึ่งอาจเป็นเพราะในน้ำเสียจริงมีความเข้มข้นของไอออนที่จะทำให้เกิดกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนกับ Ca^{2+} ไม่มากพอ ประกอบกับในน้ำเสียจริงอาจมีไอออนซึ่งมีเวเลนซี 2 (Divalent ions) ในความเข้มข้นที่มากพอจะทำให้เกิดการเชื่อมโยงข้ามภายในโครงสร้างของอัลจินเตตได้อีก ส่งผลให้เม็ดอัลจินเตตไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางรูปร่างในน้ำเสียจริง ดังนั้นจึงใช้น้ำเสียจริงในการศึกษากระบวนการดูดซับภายใต้ระบบคอลัมน์ต่อไป

ส่วนตัวกลางดูดซับชนิดเม็ดที่ขึ้นรูปด้วยโพลีไวนิลลิตินฟลูออไรด์ในทุกอัตราส่วน พบว่ามีความคงตัวสูง เนื่องจากภายหลังการดูดซับไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างในทุกอัตราส่วน (รูปที่ 4-14) เนื่องจากโพลีไวนิลลิตินฟลูออไรด์เป็นโพลีเมอร์ที่มีความคงตัว และมีสมบัติที่ทนต่อสภาวะแวดล้อมต่างๆ ได้ดีเห็นได้จากการนำโพลีไวนิลลิตินฟลูออไรด์ไปใช้ประโยชน์ที่หลากหลาย

นอกจากนี้ยังมีตัวกลางดูดซับที่ทำการศึกษาเพิ่มเติม ประกอบด้วย ตัวกลางดูดซับที่ทำการเคลือบ AM25, AM50 และ AM75 ด้วยไคโตซาน (Chitosan/Alginate/MIL-53(AI) : CAM25, CAM50 และ CAM75 ตามลำดับ) และตัวกลางดูดซับที่ขึ้นรูป MIL-53(AI) ด้วยไคโตซาน (Chitosan/MIL-53(AI) : CM) โดยใช้ MIL-53(AI) ในอัตราส่วน 0%(Chitosan) และ 50%(CM50) โดยพบว่า Chitosan/Alginate/MIL-53(AI) มีการเปลี่ยนแปลงลักษณะรูปร่างในสารละลายต่างๆ เช่นเดียวกับ Alginate/MIL-53(AI) ทุกประการ ซึ่งอาจเกิดจากกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน

เช่นเดียวกับที่เกิดขึ้นกับตัวกลางดูดซับชนิด Alginate/MIL-53(AI) ส่วนตัวกลางดูดซับที่ขึ้นรูป MIL-53(AI) ด้วยไคโตซาน (Chitosan/MIL-53(AI)) พบว่าเม็ดมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1-2 มิลลิเมตร โดยลักษณะของเม็ดค่อนข้างนุ่มแตกได้ง่าย และมีบางส่วนที่ภายในกลวง แต่ภายหลังกระบวนการดูดซับไม่พบการเปลี่ยนแปลงของรูปร่างดังรูปที่ 4-15

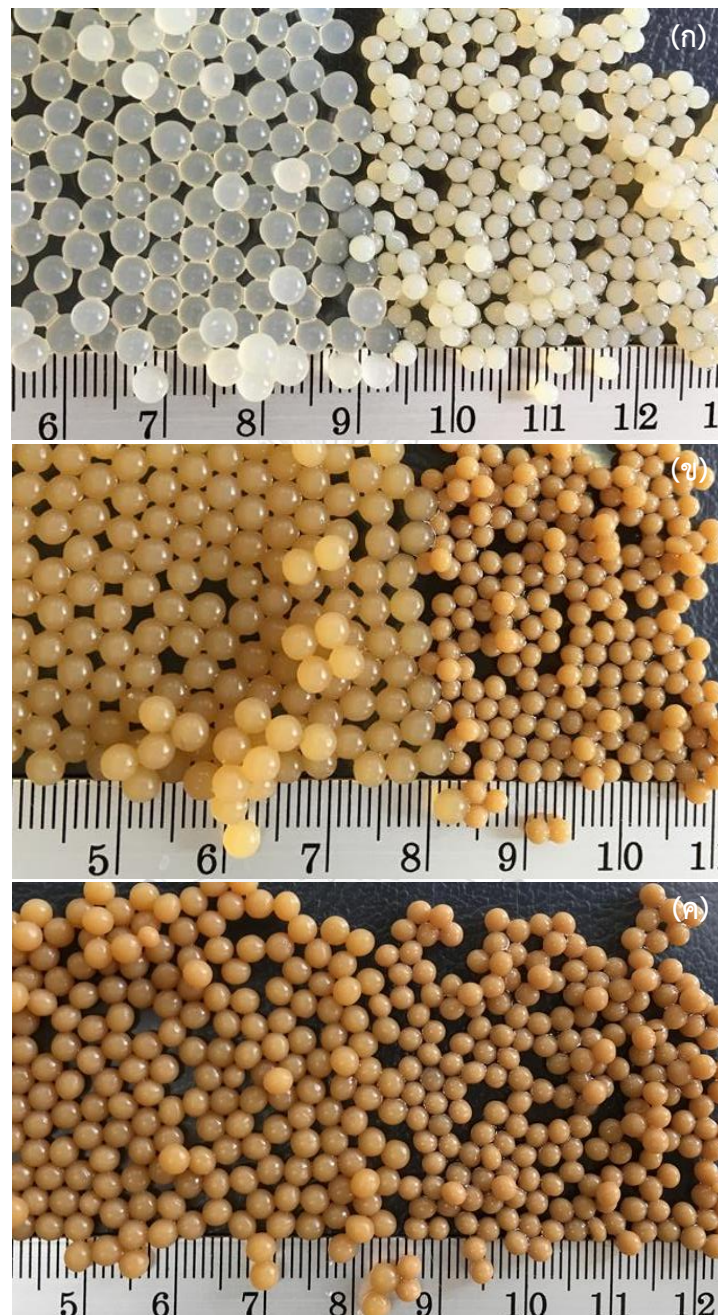




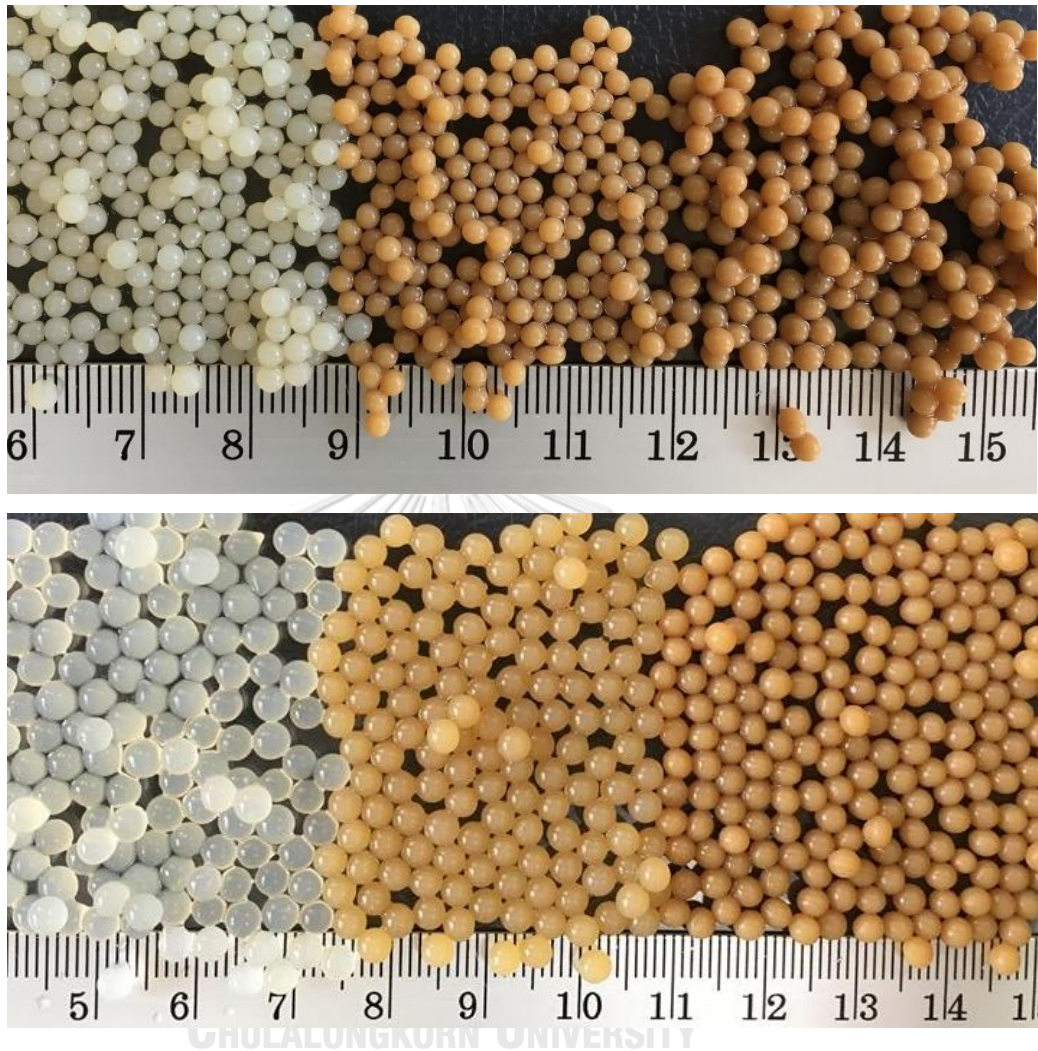
รูปที่ 4-11 แสดงลักษณะของ AM25(ก), AM50(ข) และ AM75(ค) ในน้ำ DI(1), สารละลายโซเดียม

ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 ความแรงประจุเท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร(2),

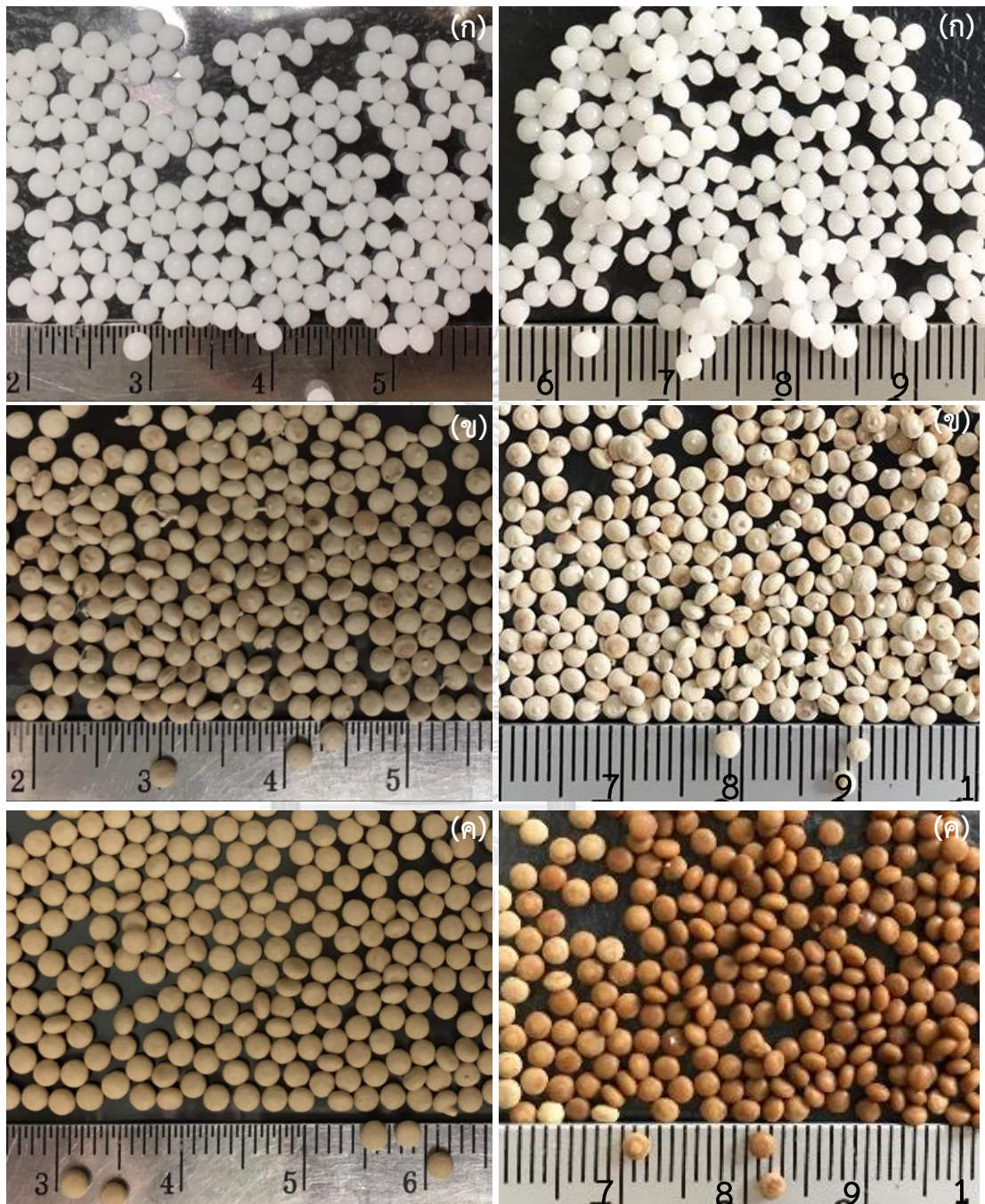
สารละลายโซเดียมคลอไรด์(3) และน้ำเสียโรงพยาบาลจุฬาลงกรณ์(4)



รูปที่ 4-12 เปรียบเทียบลักษณะของ AM25(ก), AM50(ข) และ AM75(ค)
ก่อนใช้ในการดูดซับ(ขวา) และภายหลังการดูดซับ(ซ้าย) ในสารละลายโซเดียมฟอสเฟตบัฟเฟอร์

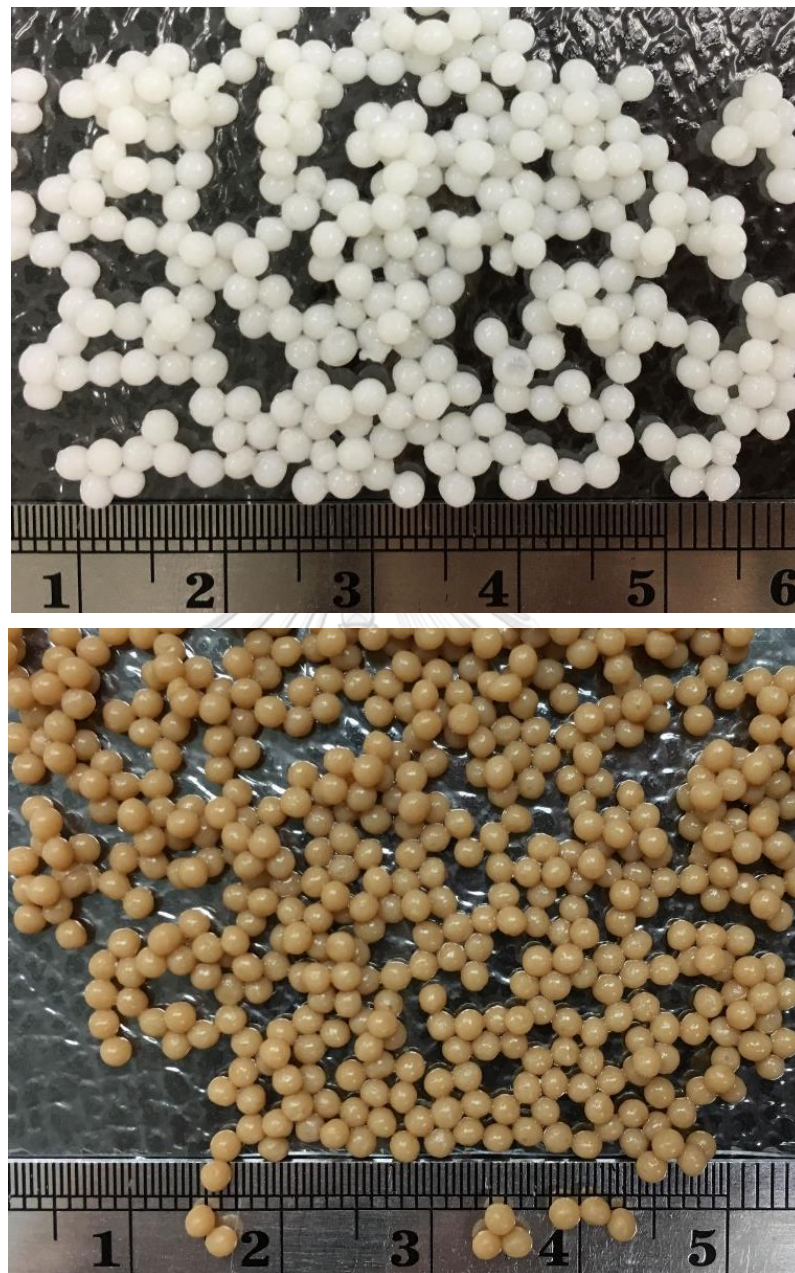


รูปที่ 4-13 เปรียบเทียบขนาดของ AM25, AM50 และ AM75(ซ้ายไปขวาตามลำดับ) ก่อนการดูดซับ(บน) และภายหลังดูดซับ(ล่าง) ในสารละลายโซเดียมฟอสเฟตบัฟเฟอร์



รูปที่ 4-14 เปรียบเทียบลักษณะของ PVDF(ก), PM25(ข) และ PM50(ค)

ก่อนใช้ในการดูดซับ(ซ้าย) และภายหลังการดูดซับ(ขวา) ในสารละลายโซเดียมฟอสเฟตบัฟเฟอร์



รูปที่ 4-15 แสดงลักษณะของ Chitosan (บน) และ CM50 (ล่าง) ภายหลังจากกระบวนการดัดซึบ

ตารางที่ 4-4 สรุปลักษณะทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ

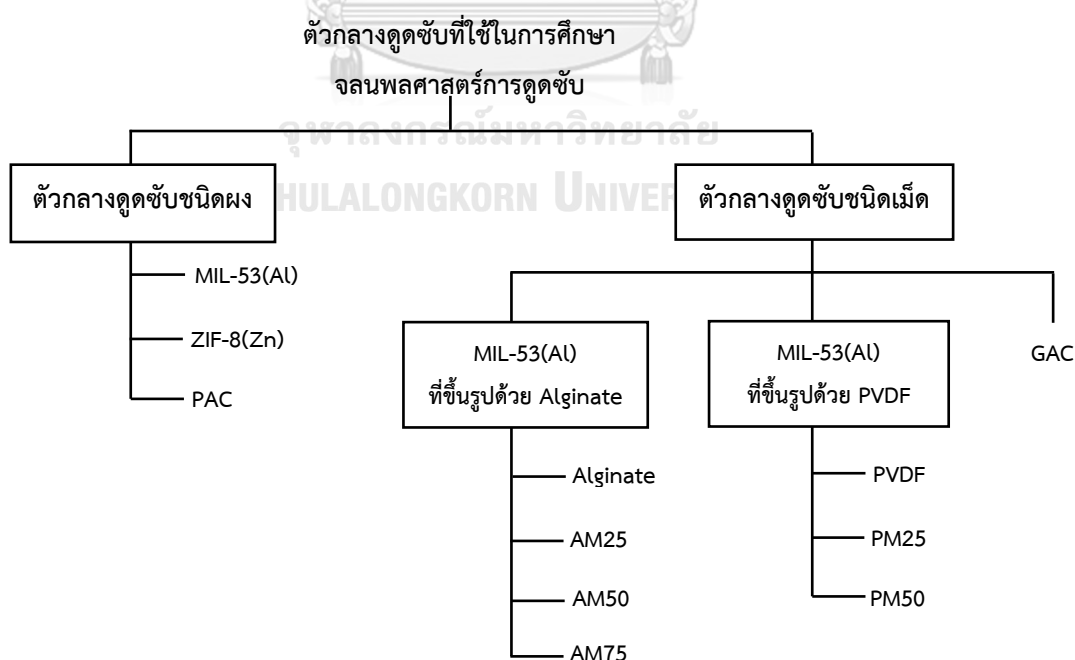
ลักษณะทางกายภาพและเคมี	MIL-53(Al)	ZIF-8(Zn)	GAC
พื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตรต่อกรัม)	995	1182	175
ปริมาตรรูพรุน (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม)	1.087	0.553	0.173
ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (นาโนเมตร)	4.37	3.16	1.98
PH_{PZC}	8.05	7.97	6.20
ประจุบนพื้นผิวที่พีเอช 7	+	+	-

4.2 การศึกษากระบวนการดูดซับภายใต้ระบบที่ละเท

ทำการศึกษาระบวนการดูดซับภายใต้ระบบที่ละเทของตัวกลางดูดซับชนิดผงและชนิดเม็ด โดยแบ่งการศึกษาออกเป็น 3 ส่วน ประกอบด้วย การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ (Adsorption kinetic), การแพร่เข้าสู่รูพรุน (Intraparticle diffusion) และไอโซเทอมการดูดซับ (Adsorption isotherm)

4.2.1 การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ

โดยทำการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ IBP KET และ NPX ที่ความเข้มข้นของมลสาร เริ่มต้น 10 มก./ล. ซึ่งตัวกลางดูดซับที่ใช้ในการศึกษาประกอบด้วยตัวกลางดูดซับชนิดผง ได้แก่ MIL-53(Al), ZIF-8(Zn) โดยเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันชนิดผง (PAC) และตัวกลางดูดซับชนิดเม็ด ได้แก่ MIL-53(Al) ที่ขึ้นรูปเป็นเม็ดด้วยอัลจิเนต (Alginate/MIL-53(Al) : AM) โดยใช้ MIL-53(Al) ในอัตราส่วน 0%(Alginate), 25%(AM25), 50%(AM50) และ 75%(AM75) และที่ขึ้นรูปด้วยโพลีไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (PVDF/MIL-53(Al) : PM) ซึ่งใช้ MIL-53(Al) ในอัตราส่วน 0%(PVDF), 25% (PM25) และ 50% (PM50) โดยเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันชนิดเกร็ด (GAC) (รูปที่ 4-15) โดยควบคุมพีเอชในการดูดซับเท่ากับ 7 ความแรงประจุเท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร และอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิห้อง



รูปที่ 4-15 แสดงตัวกลางดูดซับที่ใช้ในการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ

โดยแบบจำลองที่ใช้ในการอธิบายการดูดซับข้างต้นคือ จลนพลศาสตร์อันดับที่ 1 เสมือน (Pseudo first order kinetic) ดังสมการที่ 4.1 จลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือน (Pseudo second order kinetic) ดังสมการที่ 4.2 และ จลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 ของริทชี (Ritchie-second order model) ดังสมการที่ 4.3

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (4.1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.2)$$

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_r q_e t} + \frac{1}{q_e} \quad (4.3)$$

เมื่อ q_t คือ ปริมาณการดูดซับจำเพาะที่เวลาใดๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม), q_e คือ ปริมาณการดูดซับจำเพาะที่สมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม), k_1 คือ ค่าคงที่ของแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับอันดับที่ 1 เสมือน (นาที่⁻¹), k_2 คือ ค่าคงที่ของแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับอันดับที่ 2 เสมือน (กรัมต่อมิลลิกรัม นาที่), k_r คือ ค่าคงที่ของแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับอันดับที่ 2 ของริทชี (นาที่⁻¹) และ t คือ ระยะเวลาของการดูดซับ (นาที่)

รวมทั้งหาค่าอัตราเร็วในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับ (Initial adsorption rate; h) (มก./ก.-นาที่) และ เวลาครึ่งชีวิตในการดูดซับ (half life time; $t_{\frac{1}{2}}$) (นาที่⁻¹) ของจลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือนได้ ดังสมการที่ 4.4 และ 4.5 ตามลำดับ

$$h = k_2 q_e^2 \quad (4.4)$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k_2 q_e} \quad (4.5)$$

4.2.1.1 ผลการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับของตัวกลางดูดซับชนิดผง

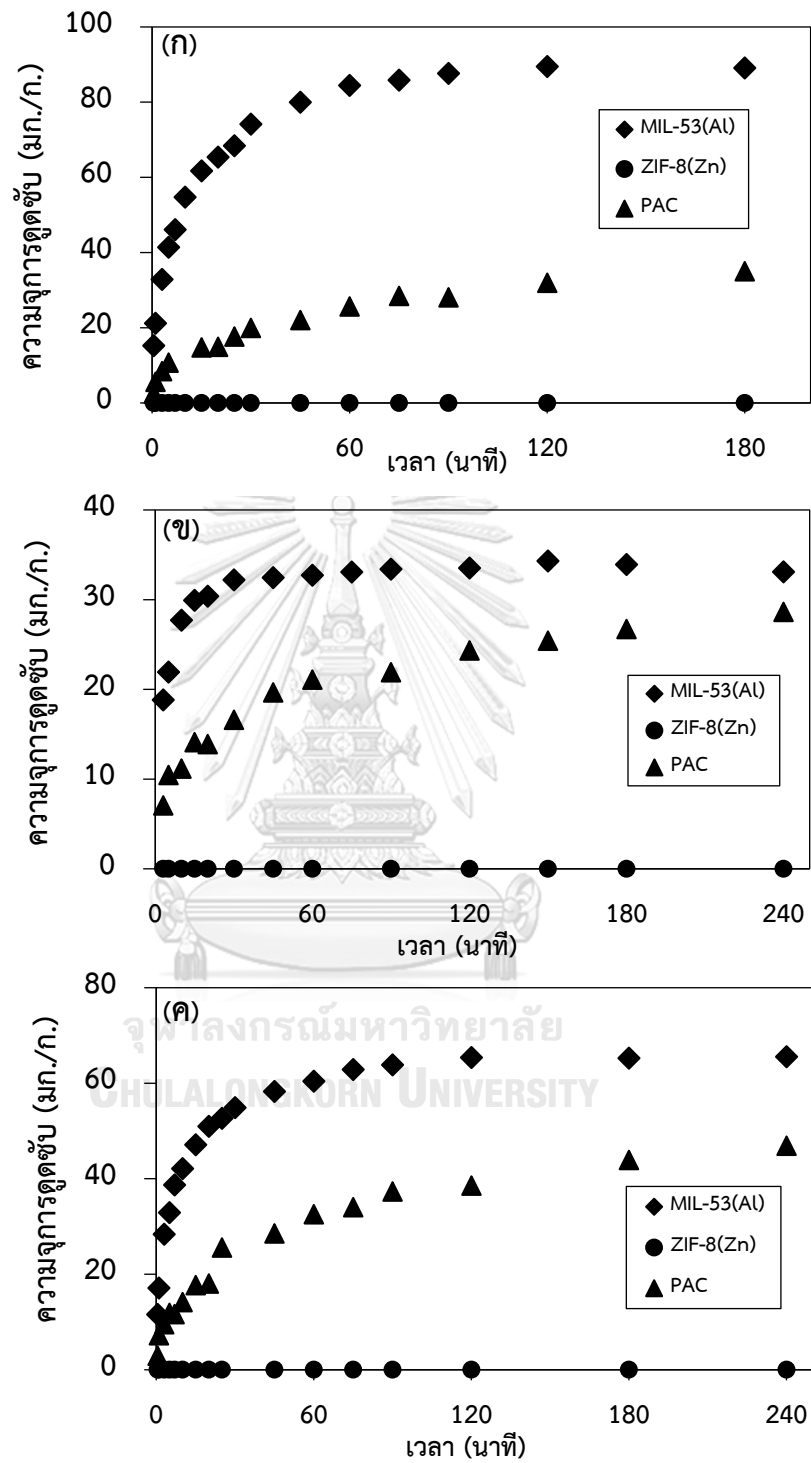
ผลการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ IBP KET และ NPX ของตัวกลางดูดซับชนิดผงแสดงดังรูปที่ 4-16(ก, ข และ ค ตามลำดับ) จะเห็นได้ว่า MIL-53(AI) สามารถดูดซับ IBP KET และ NPX ได้อย่างรวดเร็ว พิจารณาได้จากความเข้มข้นของสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวที่ลดลงอย่างรวดเร็วภายใน 15 นาที และเข้าสู่ภาวะสมดุลภายในระยะเวลา 90 นาที โดยเมื่อเปรียบเทียบแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับกับการดูดซับ IBP KET และ NPX โดยตัวกลางดูดซับต่างๆ แสดงได้ดังรูปที่ 4-17 และมีค่าคงที่จลนพลศาสตร์การดูดซับแสดงดังตารางที่ 4-5 ซึ่งเมื่อพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์การกำหนด (R^2) ที่เข้าใกล้ 1 พบว่าการดูดซับ IBP KET และ NPX โดย MIL-53(AI) สอดคล้องกับสมการจลนพลศาสตร์การดูดซับลำดับที่ 2 เสมือน ส่วนการดูดซับสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวโดย PAC ใช้เวลาเข้าสู่ภาวะสมดุลมากกว่า 4 ชั่วโมง ซึ่งการดูดซับดังกล่าวสอดคล้องกับสมการจลนพลศาสตร์ดูดซับลำดับที่ 2 เสมือนเช่นเดียวกัน

เมื่อพิจารณาตัวแปรต่างๆของสมการจลนพลศาสตร์การดูดซับลำดับที่ 2 เสมือน (ตารางที่ 4-5) พบว่า MIL-53(AI) มีอัตราเร็วในการดูดซับช่วงเริ่มต้น (h) ของสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวสูงกว่า PAC อย่างเห็นได้ชัด อธิบายได้ว่า MIL-53(AI) มีอัตราเร็วในการดูดซับสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวช่วงเริ่มต้นสูงกว่า PAC และหากเปรียบเทียบอัตราเร็วในการดูดซับช่วงเริ่มต้นดังกล่าวระหว่าง IBP KET และ NPX บนตัวกลางดูดซับทั้งสองตัวพบว่าไม่ได้แตกต่างกันอย่างมีนัยยะสำคัญในทางตรงกันข้ามเมื่อพิจารณาระยะเวลาครึ่งชีวิตในการดูดซับ ($t_{0.5}$) จะเห็นได้ว่า PAC มีระยะเวลาครึ่งชีวิตในการดูดซับมากกว่า MIL-53(AI) ดังนั้นเมื่อพิจารณาระยะเวลาเพื่อเข้าสู่สมดุลและตัวแปรต่างๆในส่วนของสมการจลนพลศาสตร์การดูดซับลำดับที่ 2 เสมือนที่กล่าวไปข้างต้น สามารถสรุปได้ว่า MIL-53(AI) มีอัตราเร็วในการดูดซับสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวสูงกว่า PAC

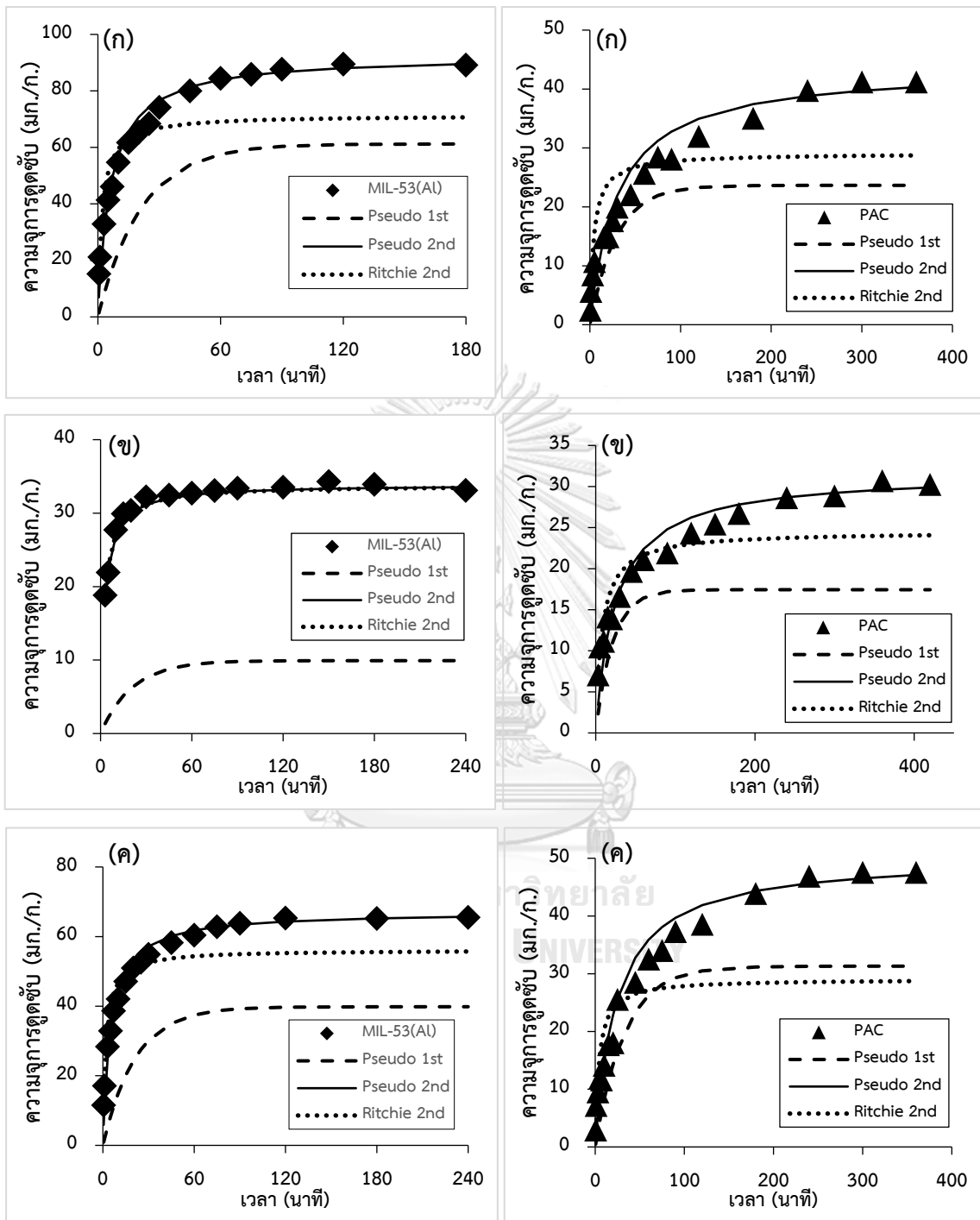
ส่วน ZIF-8(Zn) ไม่ปรากฏการดูดซับขึ้น โดยเมื่อพิจารณาไอโซเทอมการดูดซับและการคายซับไนโตรเจนของ ZIF-8(Zn) (รูปที่ 4-4) ซึ่งลักษณะของเส้นไอโซเทอมดังกล่าวแสดงถึงตัวกลางดูดซับที่มีรูพรุนขนาดเล็กเป็นจำนวนมากแต่มีพื้นที่ผิวภายนอกน้อยเนื่องจากมีขนาดอนุภาคที่ใหญ่ (มากกว่า 7 ไมโครเมตร) รวมทั้งผลจากการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (รูปที่ 4-7) จะเห็นได้ว่า ZIF-8(Zn) มีพื้นผิวภายนอกเรียกว่า MIL-53(AI) อย่างเห็นได้

ชุด ดังนั้นการดูตลับจะถูกจำกัดเนื่องจากโมเลกุลสารตกค้างทางยาไม่สามารถเข้าถึงรูพรุนขนาดเล็ก
นั้นได้





รูปที่ 4-16 แสดงจลนพลศาสตร์การดูดซับ IBP(ก) KET(ข) และ NPX(ค)
บนตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al), ZIF-8(Zn) และ PAC



รูปที่ 4-17 เปรียบเทียบแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับ IBP(ก), KET(ข) และ NPX(ค)

บนตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) (ซ้าย) และ PAC (ขวา)

ตารางที่ 4-5 แสดงค่าคงที่จลนพลศาสตร์การดูดซับ IBP KET และ NPX โดย MIL-53(AU), ZIF-8(Zn) และ PAC

ชนิดสาร	ตัวกลางดูดซับ	$q_{e,exp}$ (มก./ก.)	จลนพลศาสตร์อันดับที่ 1 เสมือน			จลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือน					จลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 ของรีซซี		
			q_e (มก./ก.)	k_1 (/นาที)	R^2	q_e (มก./ก.)	k_2 (ก./มก.*นาที)	h (มก./ก.*นาที)	$t_{0.5}$ (นาที)	R^2	q_e (มก./ก.)	k_r (ลิตร/นาที)	R^2
IBP	MIL-53(AU)	87.66	61.20	0.0480	0.9750	92.59	0.0018	14.99	6.16	0.9841	71.43	0.5	0.8744
	ZIF-8(Zn)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
KET	PAC	28.12	23.65	0.0349	0.8995	42.74	0.0008	1.46	29.93	0.9551	25.51	0.2219	0.7356
	MIL-53(AU)	33.39	9.92	0.0488	0.8966	33.90	0.0112	12.90	2.63	0.9907	33.78	0.4105	0.9909
NPX	ZIF-8(Zn)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PAC	37.31	31.31	0.0305	0.9584	50.00	0.00085	2.09	23.99	0.9707	28.25	0.2426	0.7528

4.2.1.2 ผลกระทบของการขึ้นรูปตัวกลางดูดซับเป็นเม็ดต่อจลนพลศาสตร์การดูดซับ

โดยทำการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ IBP KET และ NPX บน MIL-53(AI) ที่ขึ้นรูปด้วยอัลจินตในอัตราส่วนต่างๆประกอบด้วย AM25, AM50, AM75 รวมทั้งศึกษาเม็ดอัลจินตที่ไม่มีส่วนผสมของ MIL-53(AI) ควบคู่ไปด้วย ผลการศึกษาแสดงดังรูปที่ 4-18 จะเห็นได้ว่าเม็ดอัลจินตที่ไม่มีส่วนผสมของ MIL-53(AI) ไม่ปรากฏการดูดซับขึ้น ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าความเข้มข้นของสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวที่ลดลงตามระยะเวลาเกิดจาก MIL-53(AI) ที่ถูกกักไว้ภายในวัสดุขึ้นรูปเท่านั้น ซึ่งการดูดซับสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวโดย AM25, AM50 และ AM75 ใช้ระยะเวลาในการเข้าสู่สภาวะสมดุลใกล้เคียงกันประมาณ 180 นาที

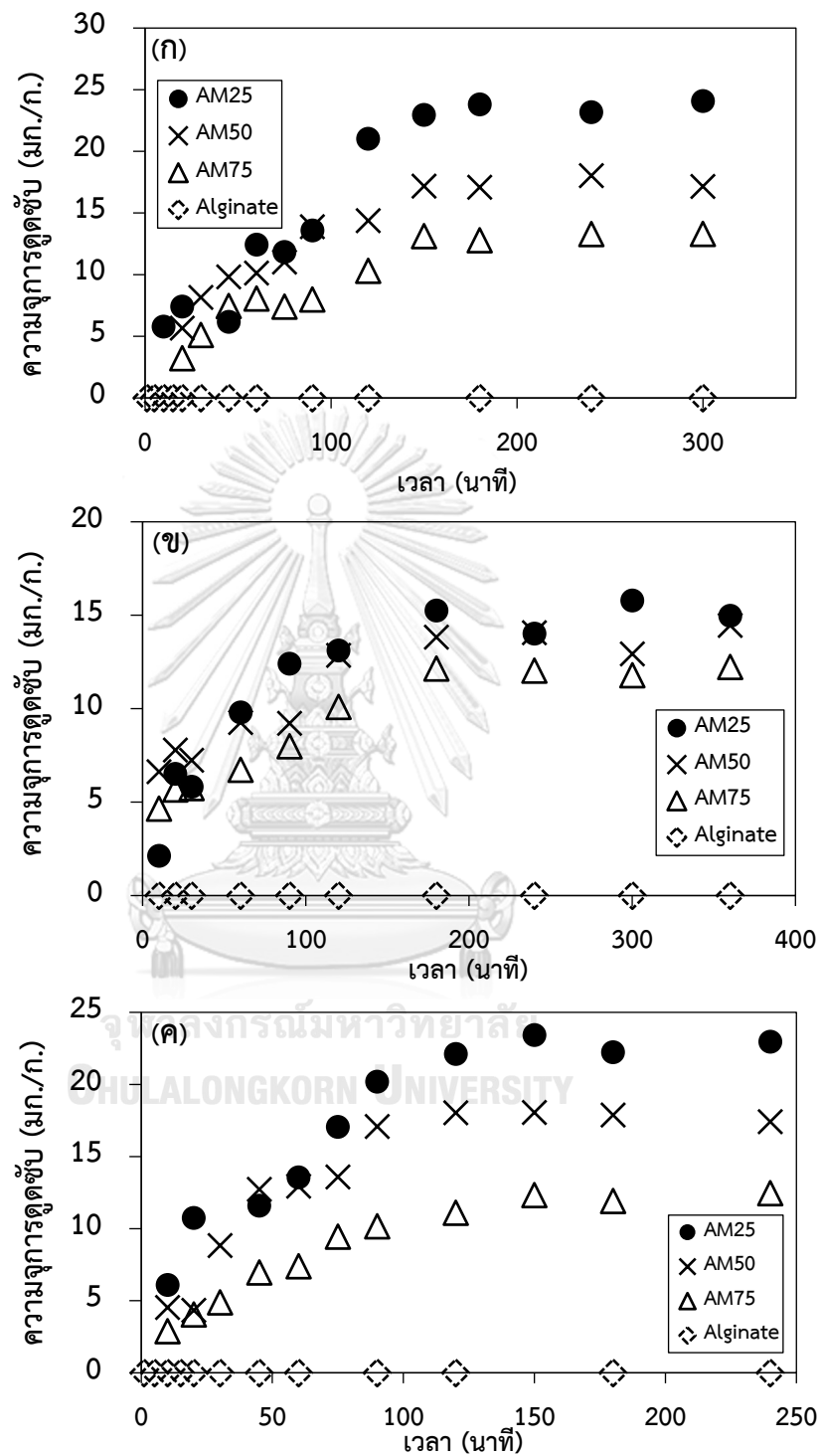
และเมื่อเปรียบเทียบอัตราเร็วในการดูดซับระหว่าง MIL-53(AI) กับ MIL-53(AI) ที่ขึ้นรูปเป็นเม็ดโดยอัลจินตแสดงดังรูปที่ 4-19 จะเห็นได้ว่าเมื่อขึ้นรูป MIL-53(AI) เป็นเม็ดทำให้อัตราเร็วในการดูดซับ IBP KET และ NPX ลดลงอย่างเห็นได้ชัด สามารถพิจารณาได้จากการใช้เวลาในการเข้าสู่สภาวะสมดุลที่นานกว่าและค่าอัตราเร็วการดูดซับช่วงเริ่มต้น (h) ที่ลดลงอย่างมาก (ตารางที่ 4-5 และตารางที่ 4-6 ตามลำดับ) อาจเป็นผลจากพื้นที่ผิวของตัวกลางดูดซับที่ลดลงเนื่องจากการขึ้นรูป รวมทั้ง MIL-53(AI) มีเนื้ออัลจินตห่อหุ้มทำให้ขัดขวางการเข้าถึงอนุภาคของ MIL-53(AI) และเมื่อควบคุมพีเอชของสารละลายอยู่ที่ประมาณ 7 อัลจินตจะแสดงประจุที่ผิวเป็นลบทำให้เกิดแรงผลักทางประจุไฟฟ้ากับสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวซึ่งมีประจุเป็นลบเช่นเดียวกัน ส่งผลให้สารตกค้างทางยาดังกล่าวเคลื่อนที่ไปเกาะรอบตัวกลางดูดซับและแพร่เข้าสู่รูพรุนของ MIL-53(AI) ได้อย่างจำกัด ซึ่งสามารถอธิบายเพิ่มเติมได้จากการศึกษาการแพร่เข้าสู่รูพรุนในส่วนถัดไป

แต่อย่างไรก็ดีเมื่อเปรียบเทียบจลนพลศาสตร์การดูดซับระหว่างตัวกลางดูดซับชนิดเม็ดประกอบด้วย Alginate/MIL-53(AI), PVDF/MIL-53(AI) และ GAC แสดงดังรูปที่ 4-20 พบว่าการดูดซับ IBP KET และ NPX โดย AM25 ใช้เวลาเพื่อเข้าสู่สภาวะสมดุลประมาณ 180 นาที ส่วน GAC ใช้เวลาในการเข้าสู่สภาวะสมดุลมากกว่า 6 ชั่วโมง และเมื่อเปรียบเทียบกับแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับต่างๆกับการดูดซับสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัว พบว่าการดูดซับโดย AM25 และ GAC เป็นไปตามสมการจลนพลศาสตร์การดูดซับลำดับที่ 2 เช่นเดียวกัน (รูปที่ 4-21) ซึ่งเมื่อ

พิจารณาอัตราการดูดซับช่วงเริ่มต้น (h) พบว่า AM25 มีอัตราเร็วช่วงเริ่มต้นในการดูดซับสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัว มากกว่า GAC ซึ่งตรงข้ามกับค่าเวลาครึ่งชีวิตในการดูดซับ ($t_{0.5}$)

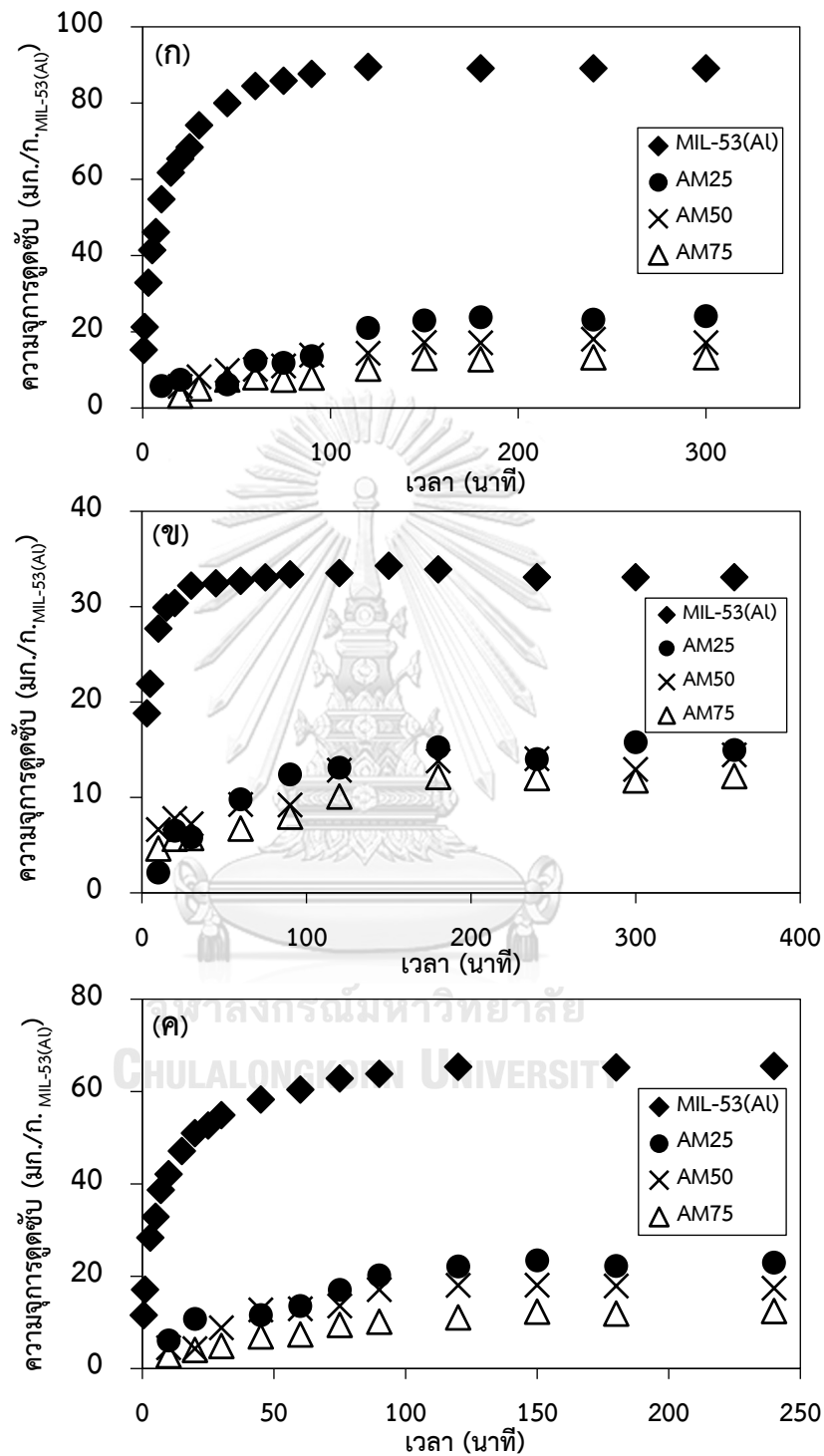
จากข้อมูลข้างต้นแสดงให้เห็นว่าตัวกลางดูดซับชนิดผงมีอัตราเร็วในการดูดซับ IBP KET และ NPX สูงกว่าตัวกลางดูดซับชนิดเม็ด พิจารณาได้จากการใช้ระยะเวลาเข้าสู่สมดุลที่เร็วกว่า และอัตราเร็วการดูดซับช่วงเริ่มต้น (h) ที่สูงกว่า โดย MIL-53(AI) มีอัตราเร็วการดูดซับช่วงเริ่มต้นสูงกว่าตัวกลางดูดซับอื่นๆอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งสามารถเรียงลำดับได้เป็น MIL-53(AI)>PAC>AM25>GAC โดยอัตราการดูดซับช่วงเริ่มต้นดังกล่าวแปรผกผันกับเวลาครึ่งชีวิตในการดูดซับ ($t_{0.5}$) โดย MIL-53(AI) มีเวลาครึ่งชีวิตในการดูดซับ ($t_{0.5}$) น้อยที่สุด ซึ่งสามารถเรียงลำดับได้เป็น GAC>AM25>PAC>MIL-53(AI) แต่อย่างไรก็ดีถึงแม้ว่าการขึ้นรูปตัวกลางดูดซับเป็นเม็ดจะส่งผลให้อัตราเร็วในการดูดซับลดลง แต่ตัวกลางดูดซับดังกล่าวก็ยังมีอัตราเร็วในการดูดซับมากกว่า GAC เกรตการค่า

ส่วน PVDF/MIL-53(AI) ไม่ปรากฏผลการการดูดซับขึ้นในทุกอัตราส่วน อาจเกิดจากสมบัติความไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) ของ PVDF ที่ส่งผลให้สารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวไม่สามารถเข้าถึงรูพรุนภายในของตัวกลางดูดซับได้

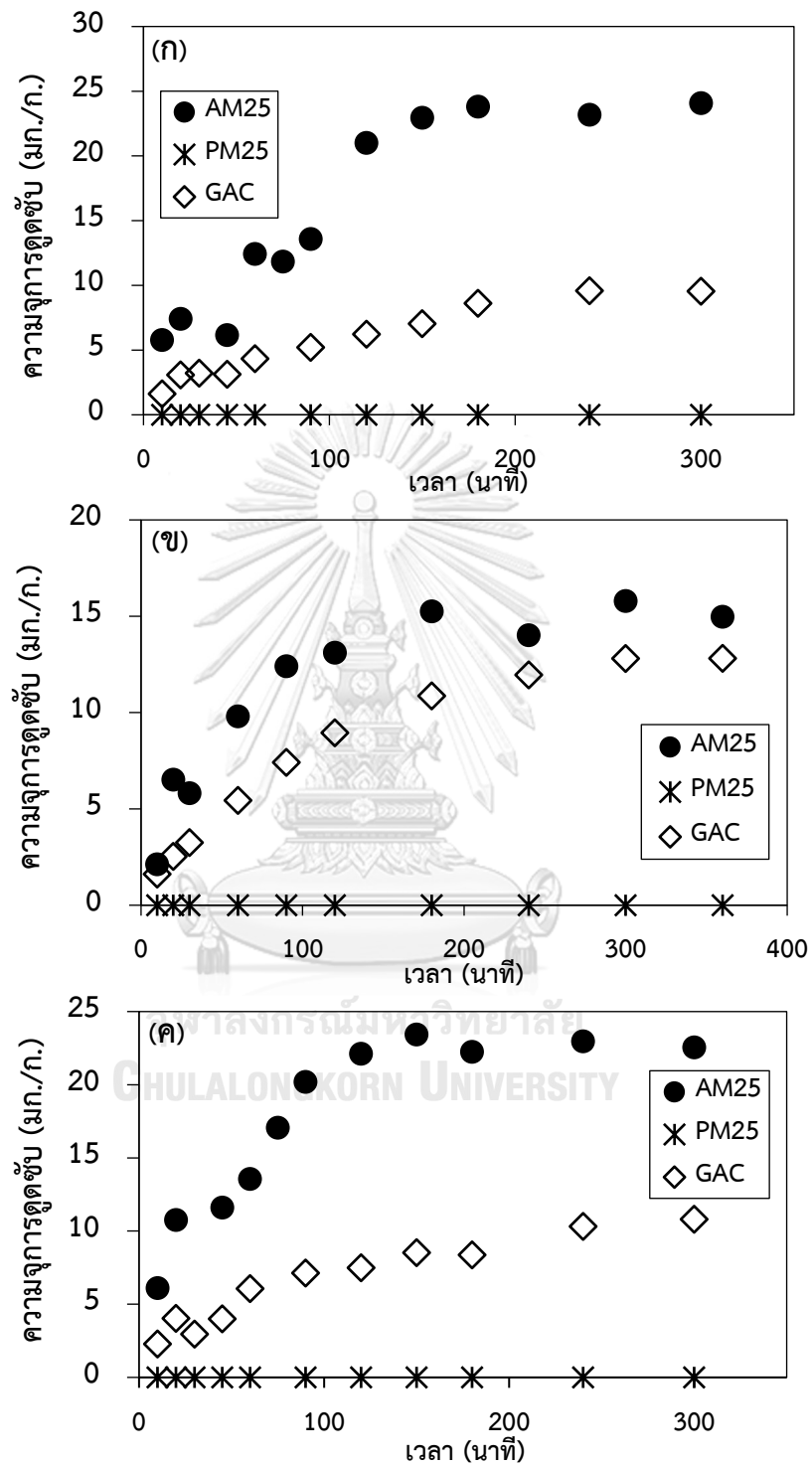


รูปที่ 4-18 แสดงจลนพลศาสตร์การดูดซับ IBP(ก) KET(ข) และ NPX(ค)

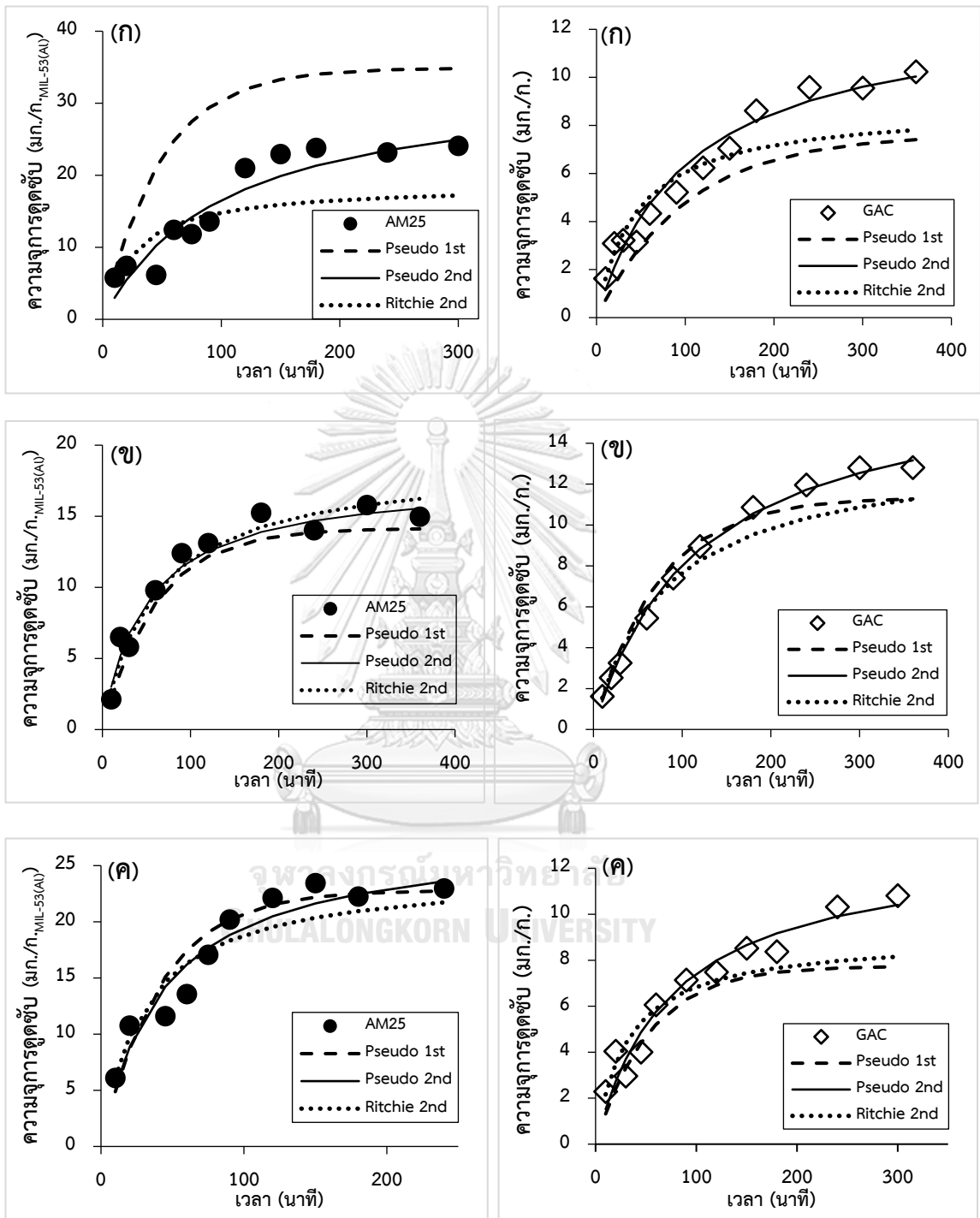
บนตัวกลางดูดซับ AM25, AM50, AM75 (คำนวณเฉพาะน้ำหนักของ MIL-53(AI)) และ Alginate



รูปที่ 4-19 เปรียบเทียบจลนพลศาสตร์การดูดซับ IBP(ก) KET(ข) และ NPX(ค) บน MIL-53(Al) และ MIL-53(Al) ที่ขึ้นรูปด้วยอัลจินต์ในอัตราส่วนต่างๆ



รูปที่ 4-20 เปรียบเทียบจลนพลศาสตร์การดูดซับ IBP(ก) KET(ข) และ NPX(ค) บนตัวกลางดูดซับ AM25, PM25 (คำนวณเฉพาะน้ำหนักของ MIL-53(Al)) และ GAC



รูปที่ 4-21 เปรียบเทียบแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับ IBP(ก), KET(ข) และ NPX(ค)

บนตัวกลางดูดซับ AM25 (ซ้าย) และ GAC (ขวา)

ตารางที่ 4-6 แสดงค่าคงที่จลนพลศาสตร์การดูดซับ IBP KET และ NPX โดย AM25, PM25 และ GAC

มลสาร	ตัวกลางดูดซับ	$q_{e,exp}$ (มก./ก.)	จลนพลศาสตร์อันดับที่ 1 เสมือน			จลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือน					จลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 ของรีซซี		
			q_e (มก./ก.)	k_1 (/นาที)	R^2	q_e (มก./ก.)	k_2 (ก./มก.*นาที)	h (มก./ก.*นาที)	$t_{0.5}$ (นาที)	R^2	q_e (มก./ก.)	k_r (ลิตร/นาที)	R^2
IBP	AM25	23.81	34.89	0.0206	0.7829	33.45	0.0003	0.33	102.15	0.8902	18.69	0.0383	0.7557
	PM25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
KET	GAC	8.62	7.63	0.0099	0.9568	12.92	0.0008	0.13	103.46	0.9597	8.78	0.0223	0.8934
	AM25	15.25	14.15	0.0164	0.9756	17.67	0.0012	0.36	48.85	0.9847	24.81	0.0103	0.9365
NPX	PM25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	GAC	8.37	7.75	0.0186	0.8892	13.04	0.0010	0.17	75.81	0.9562	9.02	0.0315	0.8834

4.2.2 การศึกษาการแพร่เข้าสู่รูพรุน (Intraparticle diffusion)

การดูดซับเป็นการเคลื่อนย้ายสาร (mass transfer) จากแก๊สหรือของเหลวมาข้างของแข็งหรือของเหลว ซึ่งการเกาะติดบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับเกิดขึ้นเป็น 3 ขั้นตอนติดต่อกัน ประกอบด้วยขั้นตอนที่ 1 การแพร่ภายนอก (External diffusion) เป็นระยะที่โมเลกุลของตัวถูกดูดซับในน้ำจะเคลื่อนที่ไปเกาะอยู่รอบนอกของตัวกลางดูดซับ ขั้นตอนที่ 2 การแพร่ภายใน (Intraparticle diffusion หรือ Pore diffusion) เป็นระยะที่โมเลกุลของตัวถูกดูดซับจะฟุ้งกระจายเข้าไปในรูพรุนของตัวกลางดูดซับ และขั้นตอนที่ 3 การดูดซับ (Adsorption) เป็นระยะที่เกิดการเกาะติดบนผิวในรูพรุนระหว่างตัวถูกดูดซับและพื้นผิวของตัวกลางดูดซับ ซึ่งอัตราการดูดซับมีความสำคัญมากต่อกระบวนการดูดซับ อัตราการดูดซับที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วจะทำให้ระบบเข้าสู่สภาวะสมดุลได้เร็ว โดยอัตราการดูดซับจะถูกควบคุมโดยขั้นตอนที่มีการต้านทานมากที่สุดในการเคลื่อนย้ายโมเลกุล กล่าวคือขั้นตอนที่ช้าที่สุดจะเป็นขั้นตอนกำหนดอัตราการดูดซับ โดยแบบจำลองที่ใช้อธิบายกลไกการดูดซับ คือ แบบจำลองการแพร่ภายในอนุภาคของ Weber-Morris ดังสมการที่ 4.6

$$q_t = k_p t^{\frac{1}{2}} + C \quad (4.6)$$

โดย k_p คือค่าคงที่อัตราการแพร่ภายในอนุภาค (มก./ก.-นาที่^{1/2})

4.2.2.1 ผลการศึกษาการแพร่เข้าสู่รูพรุนของตัวกลางดูดซับชนิดผง

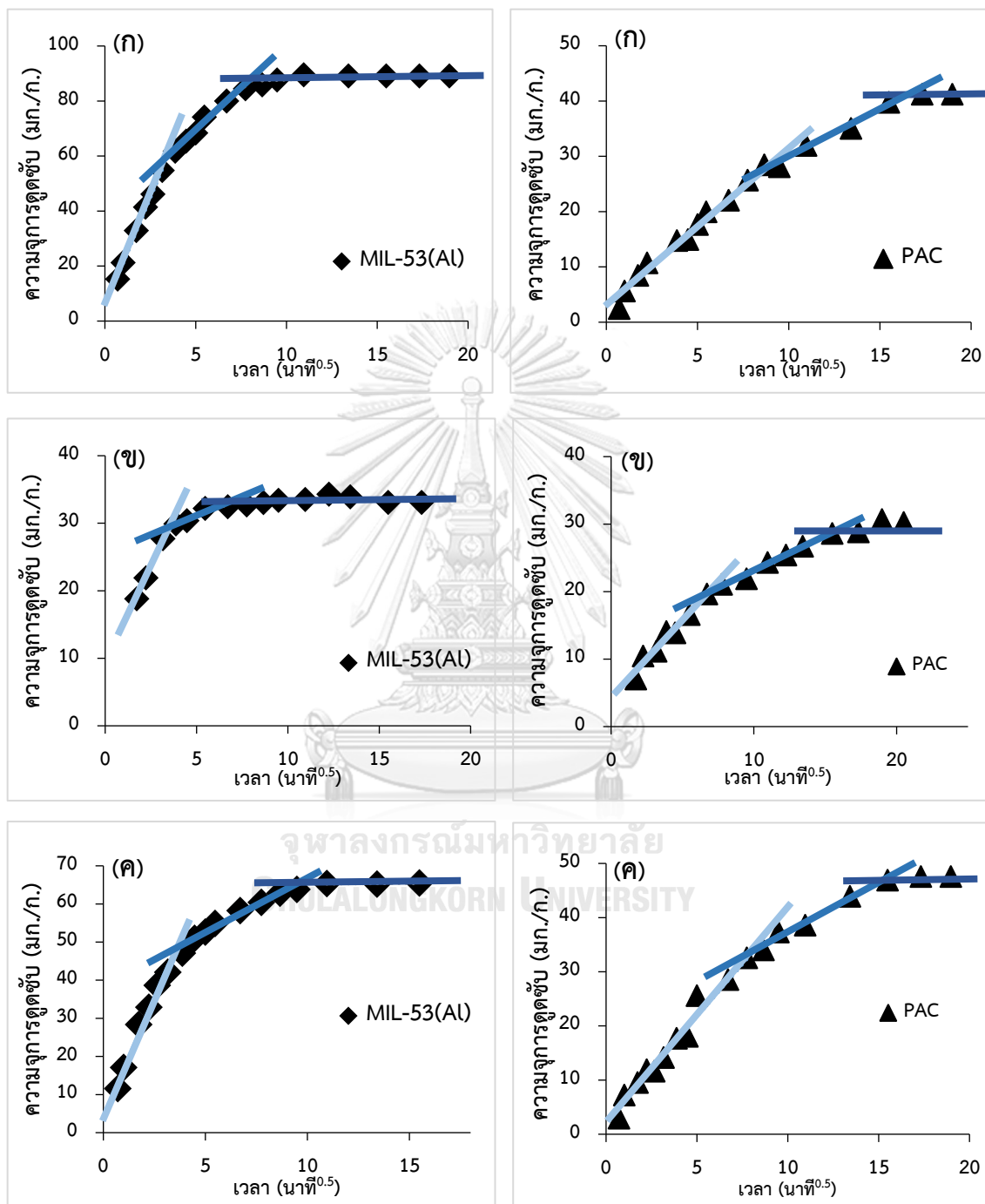
ผลการศึกษาการแพร่เข้าสู่รูพรุนของ IBP KET และ NPX โดย MIL-53(Al) และ PAC แสดงดังรูปที่ 4-22 (ซ้ายและขวาตามลำดับ) จากรูปจะเห็นว่ากราฟความสัมพันธ์ระหว่าง q_t และ $t^{\frac{1}{2}}$ แบ่งออกได้เป็น 3 ส่วนตามความชันที่เกิดขึ้น โดยความชันแรกอธิบายถึงขั้นตอนที่ 1 ของกลไกการดูดซับซึ่งคือการแพร่ภายนอก (External diffusion) เป็นขั้นตอนที่สารตกค้างทางยาแพร่ผ่านชั้นของเหลวรอบนอกของตัวกลางดูดซับ ส่วนความชันที่ 2 อธิบายถึงขั้นตอนการแพร่ภายใน (Intraparticle diffusion)

หรือ Pore diffusion) เป็นขั้นตอนที่สารตกค้างทางยาแพร่เข้าสู่รูพรุนของตัวกลางดูดซับ และส่วนสุดท้ายของกราฟที่ไม่เกิดความชันที่เปลี่ยนแปลงอธิบายถึงขั้นตอนการดูดซับ (Adsorption) ซึ่งเป็นขั้นตอนที่มวลสารเกาะติดบนผิวภายในรูพรุนของตัวกลางดูดซับ โดยเป็นขั้นตอนสุดท้ายของกระบวนการดูดซับซึ่งเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วจึงไม่ใช่ขั้นตอนกำหนดอัตราการดูดซับ ดังนั้นขั้นตอนกำหนดอัตราการดูดซับจะขึ้นกับขั้นตอนการแพร่ภายนอก (External diffusion) และขั้นตอนการแพร่ภายใน (Intraparticle diffusion) โดยพิจารณาได้จากค่าคงที่อัตราการดูดซับ K_{ip1} และ K_{ip2} ตามลำดับ สำหรับ MIL-53(AI) พบว่าอัตราการดูดซับสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวเกิดการเปลี่ยนแปลง 2 อัตราก่อนเข้าสู่ภาวะสมดุล โดยช่วงแรกเป็นขั้นตอนการแพร่ภายนอกแสดงถึงช่วงที่ IBP, KET และ NPX แพร่เข้าสู่ผิวหน้าของ MIL-53(AI) และช่วงต่อมาคือขั้นตอนการแพร่ภายในแสดงถึงช่วงที่สารตกค้างทางยาดังกล่าวแพร่เข้าสู่รูพรุนของ MIL-53(AI) เพื่อจะเกิดการดูดซับบนพื้นผิวภายในรูพรุน และเมื่อพิจารณาค่าคงที่อัตราการดูดซับของทั้ง 2 ขั้นตอน (ตารางที่ 4-7) พบว่าขั้นตอนการแพร่ภายในรูพรุน (K_{ip2}) มีค่าน้อยกว่า ดังนั้นการแพร่ของ IBP KET และ NPX เข้าสู่รูพรุนของ MIL-53(AI) เป็นขั้นตอนกำหนดอัตราการดูดซับ เช่นเดียวกับการดูดซับ IBP KET และ NPX โดย PAC ซึ่งเกิดการเปลี่ยนแปลงอัตราการดูดซับ 2 อัตราก่อนเข้าสู่ภาวะสมดุลเช่นเดียวกับ MIL-53(AI) และเมื่อพิจารณาค่าคงที่อัตราการดูดซับของทั้ง 2 ขั้นตอนพบว่าขั้นตอนการแพร่ภายในรูพรุน (K_{ip2}) มีค่าน้อยกว่าเช่นเดียวกัน ดังนั้นการแพร่ของ IBP KET และ NPX เข้าสู่รูพรุนของ PAC จึงเป็นขั้นตอนกำหนดอัตราการดูดซับ

เมื่อแบ่งพิจารณาตามขั้นตอนต่างๆของกลไกการดูดซับบนตัวกลางดูดซับระหว่าง MIL-53(AI) และ PAC โดยสำหรับขั้นตอนการแพร่ภายนอกของ IBP, KET และ NPX เข้าสู่พื้นผิวของตัวกลางดูดซับทั้ง 2 ตัว พบว่า PAC มีค่าคงที่อัตราการดูดซับ (K_{ip1}) ของสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวน้อยกว่า MIL-53(AI) อย่างเห็นได้ชัด แสดงให้เห็นว่าการแพร่ของ IBP KET และ NPX เข้าสู่ผิวหน้าของ PAC ถูกจำกัดมากกว่า MIL-53(AI) อาจเป็นเพราะ PAC มีขนาดอนุภาคที่ใหญ่กว่า MIL-53(AI) (ประมาณ 15-30 ไมโครเมตร) และมีพื้นผิวที่มีความไม่ชอบน้ำ (Sheets, 2015) นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบค่าคงที่อัตราการแพร่ภายนอกระหว่างสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวบนตัวกลางดูดซับชนิดผง พบว่าค่าคงที่อัตราการแพร่ภายนอก (K_{ip1}) ของ IBP และ NPX บน

MIL-53(AI) มีค่าใกล้เคียงกัน และมีค่ามากกว่า KET ในส่วน PAC พบว่าค่าคงที่อัตราการแพร่ภายนอกของสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยยะสำคัญ

สำหรับขั้นตอนการแพร่ภายในของสารตกค้างทางยาดังกล่าวเข้าสู่รูพรุนของตัวกลางดูดซับทั้ง 2 ตัว พบว่า PAC มีค่าคงที่อัตราการแพร่ภายใน (K_{ip2}) ของ IBP และ NPX น้อยกว่า MIL-53(AI) ยกเว้น KET ที่มีค่ามากกว่า อย่างไรก็ตามแล้วค่าคงที่ดังกล่าวก็ไม่ได้แตกต่างกันอย่างมีนัยยะสำคัญ เนื่องจากเมื่อพิจารณาขนาดรูพรุนของ MIL-53(AI) และ PAC พบว่าตัวกลางดูดซับทั้ง 2 ตัวมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยใกล้เคียงกันซึ่งมากกว่าขนาดโมเลกุลของ IBP KET และ NPX (ตารางที่ 4-8) ส่งผลให้สารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวสามารถแพร่เข้าสู่รูพรุนของตัวกลางดูดซับดังกล่าวได้ จึงทำให้ค่าคงที่อัตราการแพร่ภายใน (K_{ip2}) ของ MIL-53(AI) และ PAC ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยยะสำคัญ และเมื่อเปรียบเทียบค่าคงที่อัตราการแพร่ภายในระหว่างสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวบนตัวกลางดูดซับชนิดผง พบว่าค่าคงที่อัตราการแพร่ภายในของ IBP และ NPX มีค่าใกล้เคียงกันบนตัวกลางดูดซับทั้ง 2 ตัว ในขณะที่ KET มีค่าคงที่ดังกล่าวน้อยที่สุด อาจเป็นเพราะขนาดโมเลกุลของ KET ที่ใหญ่กว่า IBP และ NPX (ตารางที่ 4-8) ทำให้แพร่เข้าสู่รูพรุนของตัวกลางดูดซับได้ช้ากว่า

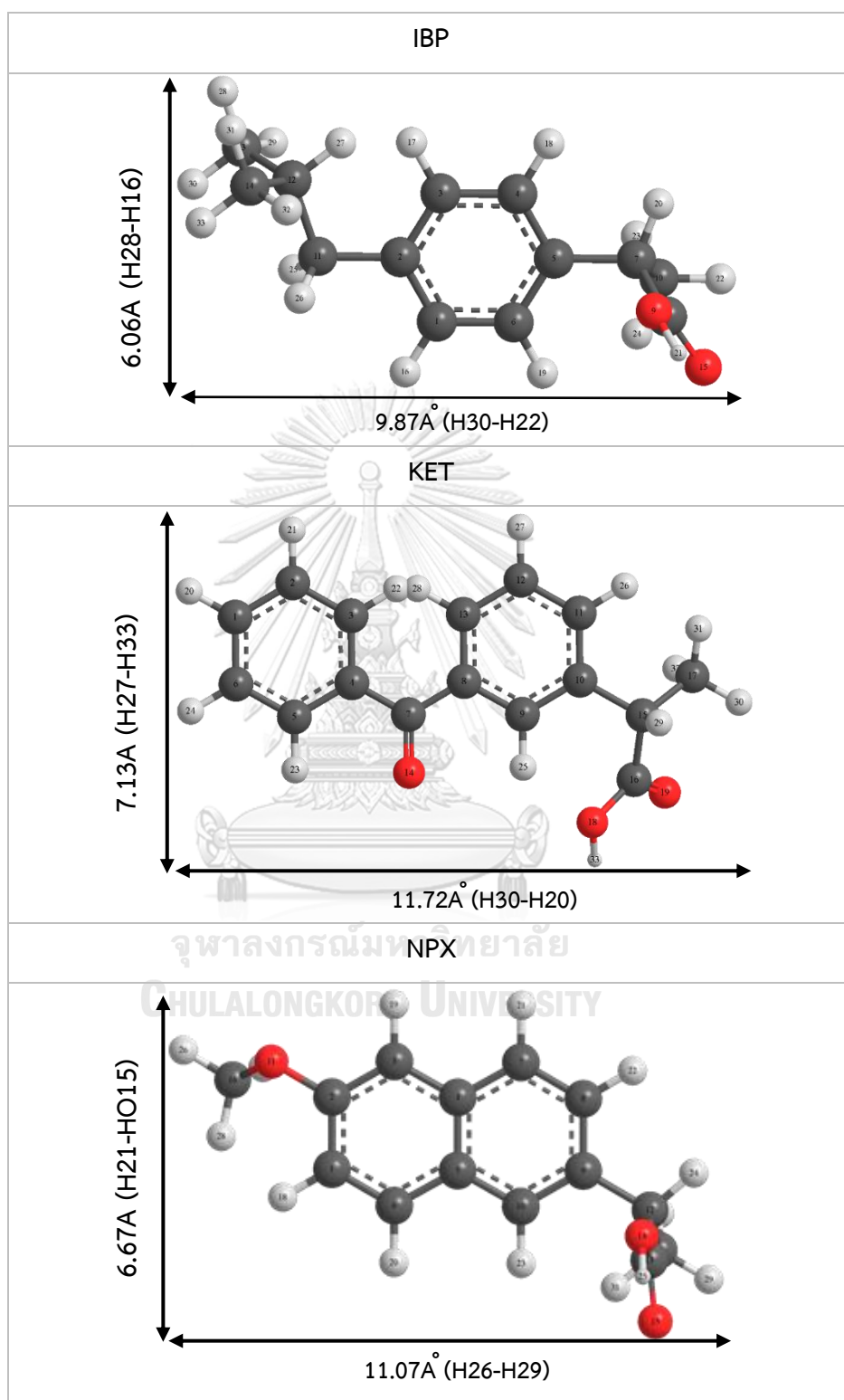


รูปที่ 4-22 กลไกการดูดซับ IBP(ก), KET(ข) และ NPX(ค) โดยแบบจำลองการแพร่ภายในอนุภาคของ MIL-53(Al) (ซ้าย) และ PAC (ขวา)

ตารางที่ 4-7 แสดงค่าคงที่กลไกการดูดซับ IBP KET และ NPX โดยแบบจำลองการแพร่ภายใน

มลสาร	ตัวกลางดูดซับ	External diffusion step			Intraparticle diffusion step		
		K_{ip1}	C_1	R^2	K_{ip2}	C_2	R^2
IBP	MIL-53(Al)	15.8500	4.9346	0.9974	2.5844	38.0190	0.9661
	ZIF-8(Zn)	-	-	-	-	-	-
	PAC	2.8753	2.8991	0.98	1.7021	12.9750	0.9720
	AM25	1.9330	-2.6744	0.8503	-	-	-
	PM25	-	-	-	-	-	-
	GAC	0.5706	0.0276	0.9717	-	-	-
KET	MIL-53(Al)	6.2195	8.0342	1	0.9698	26.2580	0.8863
	ZIF-8(Zn)	-	-	-	-	-	-
	PAC	2.3134	4.1343	0.9619	1.0229	12.8590	0.9848
	AM25	1.2307	-0.3280	0.95	-	-	-
	PM25	-	-	-	-	-	-
	GAC	0.8902	-1.3080	0.9924	-	-	-
NPX	MIL-53(Al)	12.5350	4.4661	0.9818	2.5855	38.0190	0.9661
	ZIF-8(Zn)	-	-	-	-	-	-
	PAC	3.8572	2.4131	0.9747	1.7285	20.4220	0.9617
	AM25	1.9812	-0.0042	0.9382	-	-	-
	PM25	-	-	-	-	-	-
	GAC	0.6158	0.5815	0.9564	-	-	-

ตารางที่ 4-8 แสดงขนาดโมเลกุลของ IBP, NPX และ KET (คำนวณโดยโปรแกรม Chem 3D)



4.2.2.2 ผลกระทบของการขึ้นรูปตัวกลางดูดซับเป็นเม็ดต่อการแพร่เข้าสู่รูพรุน

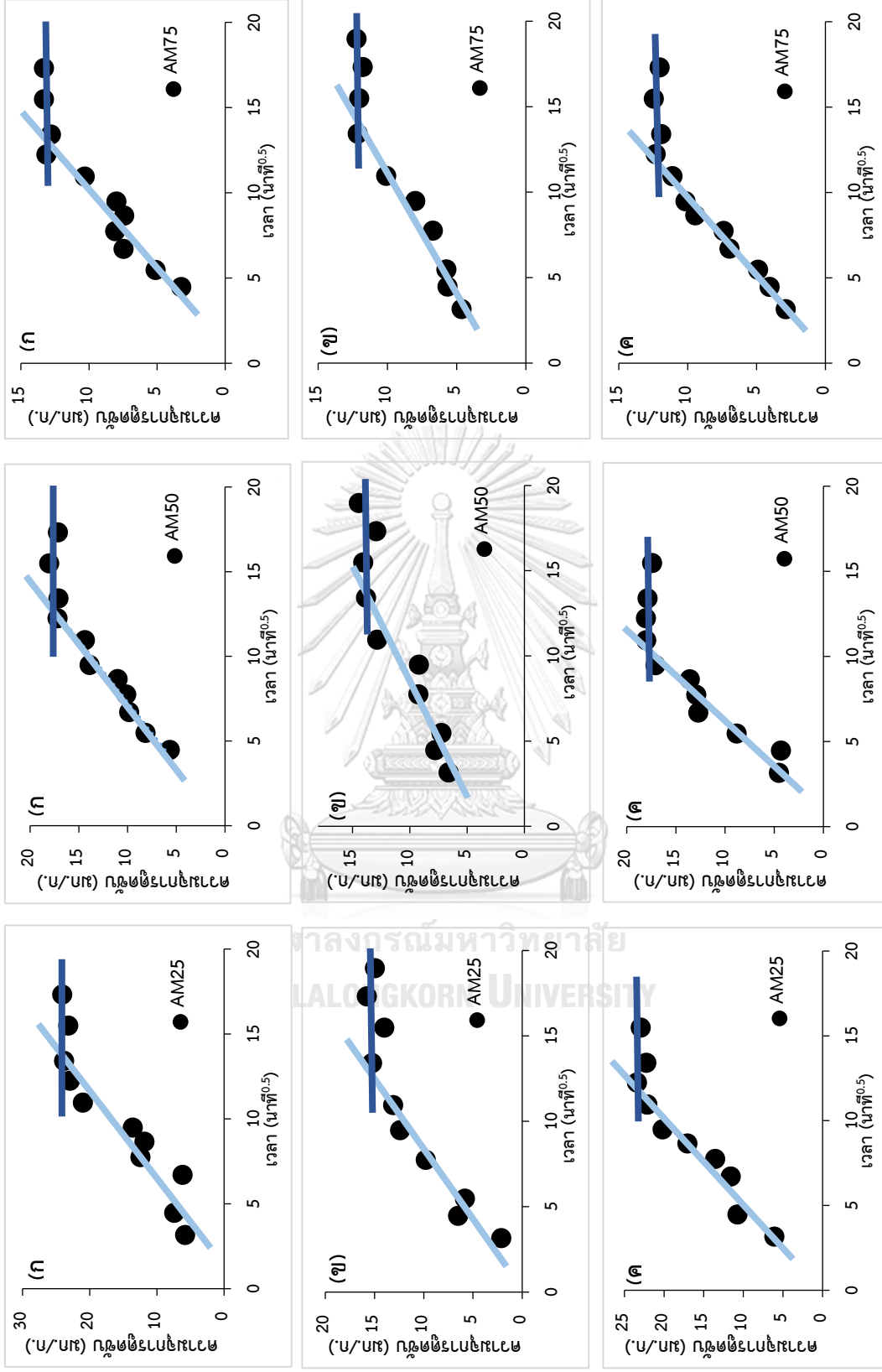
จากการขึ้นรูป MIL-53(AI) เป็นเม็ดด้วยอัลจิเนต โดยใช้ MIL-53(AI) ในอัตราส่วนต่างๆ พบว่ากระบวนการดูดซับสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวโดยตัวกลางดูดซับดังกล่าวทั้ง 3 อัตราส่วนแสดงดังรูปที่ 4-23 ซึ่งปรากฏความชันเพียงช่วงเดียวก่อนเข้าสู่สภาวะสมดุล คือช่วงการแพร่ภายนอก ดังนั้นขั้นตอนการแพร่ของ IBP KET และ NPX ผ่านชั้นของเหลวไปเกาะรอบนอกของ Alginate/MIL-53(AI) ทั้ง 3 อัตราส่วนจะเป็นขั้นตอนจำกัดอัตราการดูดซับ สามารถอธิบายได้ว่าเมื่อขึ้นรูปตัวกลางดูดซับเป็นเม็ดแล้ว สารขึ้นรูปจะเป็นอุปสรรคในการแพร่ของสารตกค้างทางยาเข้าสู่ MIL-53(AI) ทำให้อัตราเร็วในการดูดซับทั้งหมดถูกจำกัดจากการผ่านชั้นฟิล์มภายนอกของ MIL-53(AI) มิใช่การแพร่เข้าสู่รูพรุนของเม็ดตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ขึ้น และเมื่อเปรียบเทียบค่าคงที่อัตราการแพร่ภายนอกบน AM25, AM50 และ AM75 พบว่าค่าคงที่อัตราการแพร่ภายนอกของสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวบน AM25>AM50>AM75 (ตารางที่ 4-9) แต่ไม่ได้มีความแตกต่างกันมากนัก แสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของ MIL-53(AI) มากขึ้นทำให้อัตราการแพร่ของ IBP KET และ NPX ผ่านชั้นของเหลวไปเกาะรอบนอกของตัวกลางดูดซับดังกล่าวช้าลง ซึ่งอาจเกิดจากการอุดตันช่องว่างภายในโครงข่ายอัลจิเนต

เมื่อพิจารณากลไกการดูดซับระหว่าง MIL-53(AI) และ Alginate/MIL-53(AI) โดยเปรียบเทียบค่าคงที่อัตราการแพร่ภายนอกระหว่าง MIL-53(AI) และ AM25 พบว่า AM25 มีค่าคงที่อัตราการแพร่ภายนอกน้อยกว่า MIL-53(AI) อย่างเห็นได้ชัด ซึ่งเกิดจากการแพร่ภายนอกของวัสดุที่ต่างกัน โดยกรณี MIL-53(AI) เป็นการแพร่ภายนอกของพื้นผิว MIL-53(AI) โดยตรง ส่วนกรณี AM25 เป็นการแพร่ภายนอกของโครงข่ายอัลจิเนตของ AM25 ดังนั้นการขึ้นรูปตัวกลางดูดซับเป็นเม็ดจะทำให้อัตราการแพร่ของ IBP KET และ NPX เข้าสู่พื้นผิวภายนอกของตัวกลางดูดซับช้าลงอย่างมากจนเป็นขั้นตอนการกำหนดอัตราเร็วในการดูดซับ และทำให้การแพร่ของสารตกค้างทางยา ดังกล่าวเข้าสู่รูพรุนของ MIL-53(AI) มิใช่ขั้นตอนในการกำหนดอัตราเร็วในการดูดซับต่อไป ซึ่งอาจเกิดจาก MIL-53(AI) ถูกห่อหุ้มด้วยอัลจิเนตซึ่งไม่มีศักยภาพในการดูดซับและแสดงประจุเป็นลบ ซึ่งจะขัดขวางการแพร่ของสารตกค้างทางยาสู่พื้นผิวของตัวกลางดูดซับ ส่งผลให้สารตกค้างทางยาแพร่เข้าสู่พื้นผิวของตัวกลางดูดซับดังกล่าวได้อย่างจำกัด

และเมื่อเปรียบเทียบกลไกการดูดซับระหว่าง AM25 กับตัวกลางดูดซับชนิด GAC พบว่ากระบวนการดูดซับ IBP KET และ NPX โดย GAC ปรากฏความชันเพียงช่วงเดียวเช่นเดียวกัน แสดงดังรูปที่ 4-24 คือช่วงการแพร่ภายนอก ดังนั้นขั้นตอนการแพร่ของ IBP KET และ NPX ผ่านชั้นของเหลวรอบนอกของ GAC จะเป็นขั้นตอนจำกัดอัตราการดูดซับ แล้วเมื่อเปรียบเทียบค่าคงที่อัตราการแพร่ภายนอกระหว่าง AM25 และ GAC พบว่า GAC มีค่าคงที่อัตราการแพร่ภายนอกน้อยกว่า AM25 แต่โดยรวมไม่ได้มีความแตกต่างกันมากนัก ซึ่งต่างจากค่าคงที่อัตราการแพร่ภายนอกของตัวกลางดูดซับชนิดผง คือ PAC ที่มีค่าน้อยกว่า MIL-53(AI) อย่างชัดเจน และเมื่อเปรียบเทียบค่าคงที่อัตราการแพร่ภายนอกระหว่างสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวบนตัวกลางดูดซับชนิดเม็ด พบว่าค่าคงที่อัตราการแพร่ภายนอก (K_{ip1}) ของ IBP และ NPX บน AM25 มีค่าใกล้เคียงกัน และมีค่ามากกว่า KET สอดคล้องกับค่าคงที่อัตราการแพร่ภายนอกของสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวบน MIL-53(AI) และในส่วนของ GAC พบว่าค่าคงที่อัตราการแพร่ภายนอกของ $KET > NPX > IBP$ เพียงเล็กน้อยเท่านั้น

นอกจากนั้นเมื่อแบ่งพิจารณาตามขั้นตอนต่างๆของกลไกการดูดซับบนตัวกลางดูดซับทั้งชนิดผงและชนิดเม็ด โดยสำหรับขั้นตอนการแพร่ภายนอกของ IBP, KET และ NPX เข้าสู่พื้นผิวของตัวกลางดูดซับต่างๆ พบว่าค่าคงที่อัตราการแพร่ภายนอก (K_{ip1}) ของ MIL-53(AI) มีค่าสูงที่สุด และสูงกว่าตัวกลางดูดซับอื่นๆอย่างชัดเจน จากตารางที่ 4-7 สามารถเรียงค่าคงที่อัตราการแพร่ภายนอกโดย MIL-53(AI) > PAC > AM25 > GAC ดังนั้นการขึ้นรูปตัวกลางดูดซับเป็นเม็ดจะทำให้อัตราการแพร่ของ IBP KET และ NPX เข้าสู่พื้นผิวภายนอกของตัวกลางดูดซับช้าลงอย่างมาก

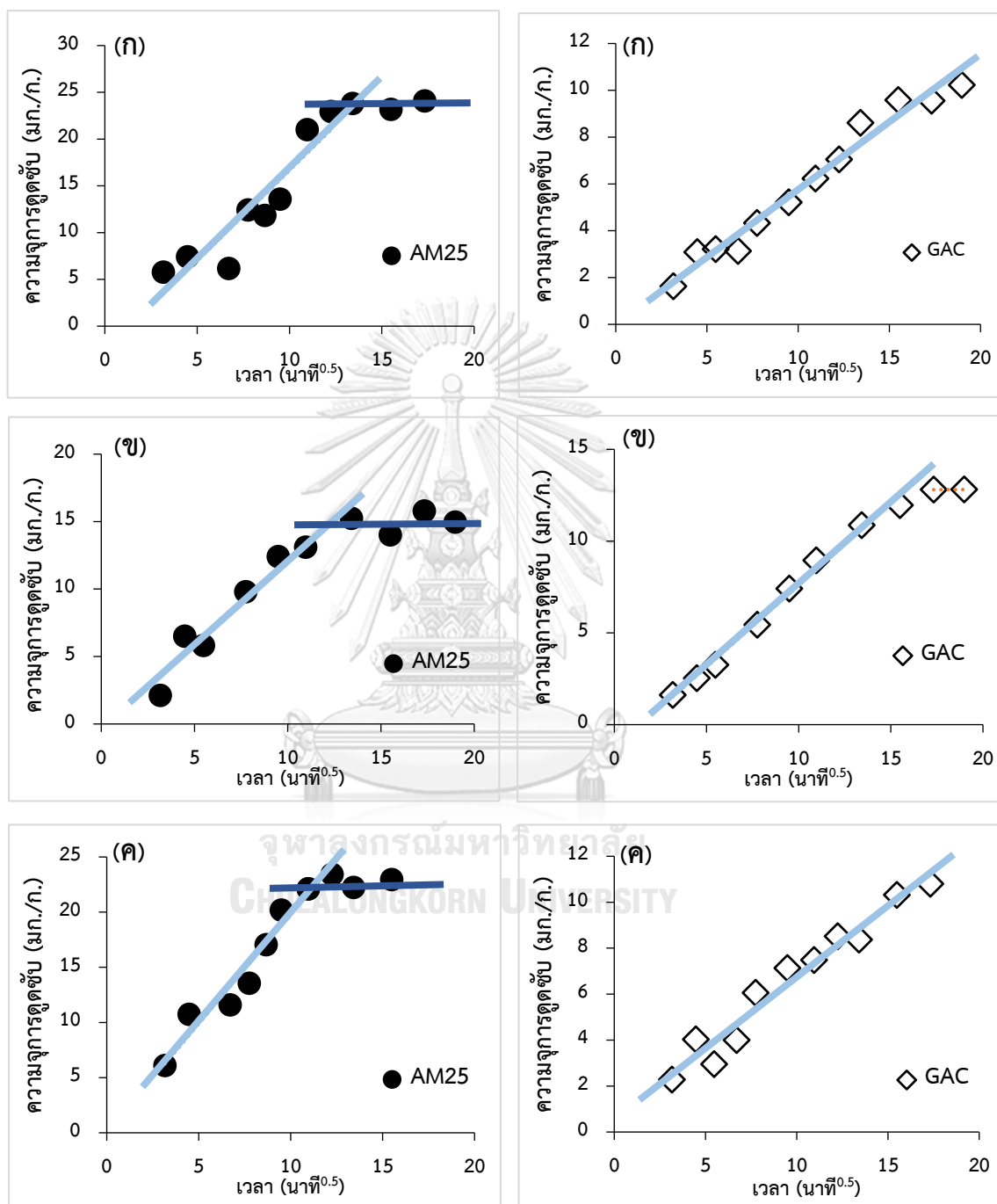
และเมื่อพิจารณาขั้นตอนการแพร่ภายในของสารตกค้างทางยาดังกล่าวเข้าสู่รูพรุนของตัวกลางดูดซับต่างๆ ปรากฏการแพร่ของสารตกค้างทางยาดังกล่าวเข้าสู่รูพรุนของตัวกลางดูดซับชนิดผง คือ MIL-53(AI) และ PAC เพียงเท่านั้น โดยที่ MIL-53(AI) มีอัตราการแพร่ภายใน (K_{ip2}) สูงที่สุด และเมื่อขึ้นรูปตัวกลางดูดซับเป็นเม็ดแล้ว ไม่ปรากฏการแพร่ของสารตกค้างทางยาเข้าสู่รูพรุนของตัวกลางดูดซับดังกล่าวเช่นเดียวกับ GAC แสดงให้เห็นว่าตัวกลางดูดซับชนิดเม็ดเกิดการดูดซับสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวเพียงพื้นผิวภายนอกเท่านั้น ดังนั้นจากที่กล่าวมาข้างต้นสามารถพิจารณาได้ว่าการขึ้นรูปตัวกลางดูดซับเป็นเม็ดจะลดปัจจัยที่มีผลต่อศักยภาพในการดูดซับของ MIL-53(AI) ลดลง



รูปที่ 4-23 กลไกการดูดซับ IBP(ก), KET(ข) และ NPX(ค) โดยแบบจำลองการแพร่ภายในของ Alginat/MIL-53(AL) ในอัตราส่วนต่าง

ตารางที่ 4-9 แสดงค่าคงที่กลไกการดูดซับ IBP KET และ NPX โดยแบบจำลองการแพร่ภายในบน Alginate/MIL-53(AI) ในทั้ง 3 อัตราส่วน เปรียบเทียบกับ GAC

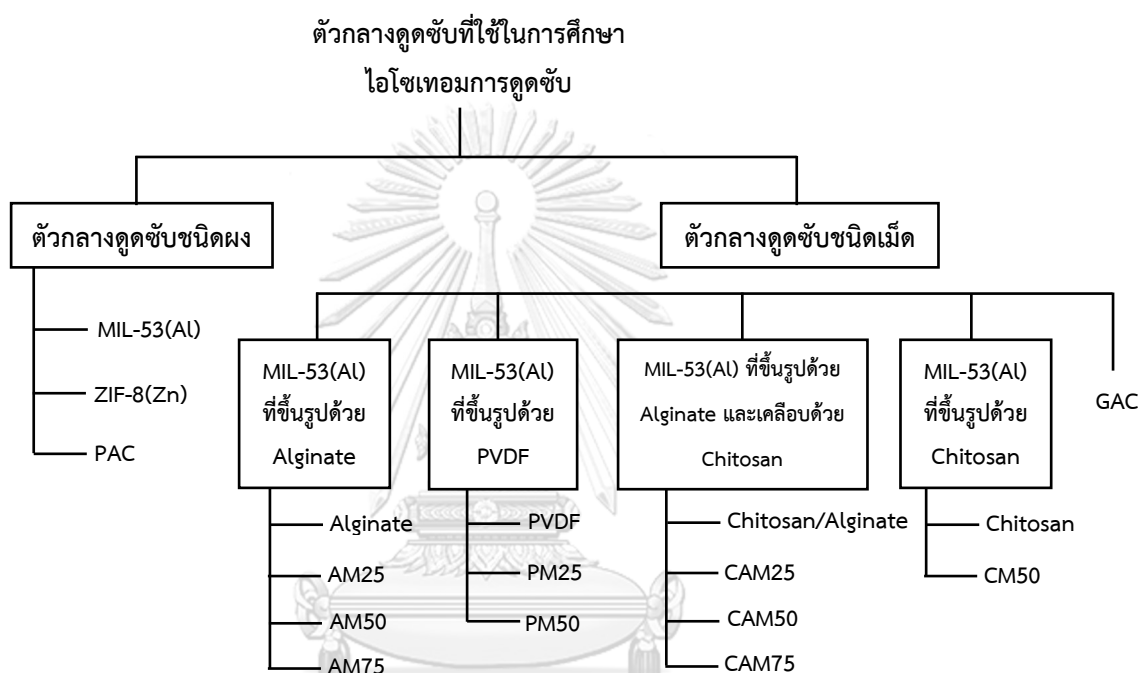
สารตกค้าง ทางยา	ตัวกลางดูดซับ	External diffusion step			Intraparticle diffusion step		
		k_s	C	R^2	k_p	C	R^2
IBP	AM25	1.9330	-2.6744	0.8503	-	-	-
	AM50	1.3672	0.0447	0.9653	-	-	-
	AM75	1.0747	-0.9942	0.9066	-	-	-
	GAC	0.5706	0.0276	0.9717	-	-	-
KET	AM25	1.2307	-0.3280	0.9500	-	-	-
	AM50	0.7126	3.9736	0.9017	-	-	-
	AM75	0.7112	2.0151	0.9528	-	-	-
	GAC	0.8902	-1.3080	0.9924	-	-	-
NPX	AM25	1.9812	-0.0042	0.9382	-	-	-
	AM50	1.9093	-2.0133	0.9386	-	-	-
	AM75	1.0893	-0.648	0.9850	-	-	-
	GAC	0.6158	0.5815	0.9564	-	-	-



รูปที่ 4-24 กลไกการดูดซับ IBP(ก), KET(ข) และ NPX(ค) โดยแบบจำลองการแพร่ภายในอนุภาคของ AM25 (ซ้าย) และ GAC (ขวา)

4.2.3 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับในน้ำเสียสังเคราะห์ชนิดมลสารเดี่ยวที่ความเข้มข้นสูง

โดยทำการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ IBP KET และ NPX ที่ความเข้มข้นของมลสารเริ่มต้น 1-10 มก./ล. โดยควบคุมพีเอชในการดูดซับเท่ากับ 7 ความแรงประจุเท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร และอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิห้อง ซึ่งตัวกลางดูดซับที่ใช้ในการศึกษาแสดงดังรูปที่ 4-25



รูปที่ 4-25 แสดงตัวกลางดูดซับที่ใช้ในการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ

โดยสามารถแบ่งตัวกลางดูดซับในการศึกษาได้เป็น 2 ประเภท ประกอบด้วยตัวกลางดูดซับชนิดผง และตัวกลางดูดซับชนิดเม็ด โดยตัวกลางดูดซับชนิดผง ได้แก่ MIL-53(Al), ZIF-8(Zn) โดยเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ชนิดผง (PAC) และตัวกลางดูดซับชนิดเม็ด ได้แก่ MIL-53(Al) ที่ขึ้นรูปเป็นเม็ดด้วยอัลจินต (Alginate/MIL-53(Al) : AM) โดยใช้ MIL-53(Al) ในอัตราส่วน 25%(AM25), 50%(AM50) และ 75%(AM75) พร้อมกับศึกษาเม็ดอัลจินตที่ไม่มีส่วนผสมของ MIL-53(Al) ควบคู่ไปด้วย (Alginate) และตัวกลางดูดซับชนิดเม็ดอีกประเภทคือ MIL-53(Al) ที่ทำการขึ้นรูปด้วย โพลีไวนิลลิคีนฟลูออไรด์ (PVDF/MIL-53(Al) : PM) โดยใช้ MIL-53(Al) ในอัตราส่วน 25% (PM25) และ 50% (PM50) พร้อมกับศึกษาเม็ดโพลีไวนิลลิคีนฟลูออไรด์ที่ไม่มีส่วนผสมของ MIL-53(Al)

ควบคู่ไปด้วย (PVDF) และเปรียบเทียบ ประสิทธิภาพการดูดซับโดยตัวกลางดูดซับดังกล่าวกับถ่านกัมมันต์ชนิดแกริต (GAC) นอกจากนี้ยังมีตัวกลางดูดซับที่ทำการศึกษาเพิ่มเติม ประกอบด้วย ตัวกลางดูดซับที่ทำการเคลือบ Alginate, AM25, AM50 และ AM75 ด้วยไคโตซาน (Chitosan/Alginate/MIL-53(AI) : CA, CAM25, CAM50 และ CAM75 ตามลำดับ) และตัวกลางดูดซับที่ขึ้นรูป MIL-53(AI) ด้วยไคโตซาน (Chitosan/MIL-53(AI) : CM) โดยใช้ MIL-53(AI) ในอัตราส่วน 0%(Chitosan) และ 50%(CM50)

โดยแบบจำลองที่ใช้ในการอธิบายการดูดซับข้างต้น คือ ไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์ (Langmuir isotherm) ดังสมการที่ 4.7, ไอโซเทอมแบบฟรุนดิช (Freundlich isotherm) ดังสมการที่ 4.8, ไอโซเทอมการดูดซับของซิปส์ (Sips) ดังสมการที่ 4.9 และไอโซเทอมการดูดซับของเรดลิชและปีเตอร์สัน (Redlich and Peterson) ดังสมการที่ 4.10

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (4.7)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4.8)$$

$$q_e = \frac{q_m K_S C_e^{\frac{1}{n}}}{1 + K_S C_e^{\frac{1}{n}}} \quad (4.9)$$

$$q_e = \frac{K_j C_e}{1 + b_j C_e^\beta} \quad (4.10)$$

โดยที่ q_e คือ ปริมาณสารที่ถูกดูดซับ (มิลลิกรัม) ต่อปริมาณของตัวกลางดูดซับ (กรัม) ที่สภาวะสมดุล หรือเรียกว่าค่าความจุการดูดซับที่สมดุล, q_m คือ ปริมาณสูงสุดของสารถูกดูดซับ (มิลลิกรัม) ต่อปริมาณของตัวกลางดูดซับ (กรัม), K_L คือ ค่าคงที่ของสมการแลงเมียร์, C_e คือ ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับที่สมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร), K_F คือ ค่าคงที่ของฟรุนดิช (มิลลิกรัมต่อกรัม), n คือ ค่าคงที่สัมพันธ์กับพลังงานของการดูดซับซึ่งสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารละลาย, K_S คือ ค่าคงที่สมดุลการดูดซับของซิปส์, K_j และ b_j คือ ค่าคงที่การดูดซับของเรดลิช และปีเตอร์สัน และ β คือตัวประกอบความหลากหลายของพื้นผิว

4.2.3.1 ผลการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับของตัวกลางดูดซับชนิดผง

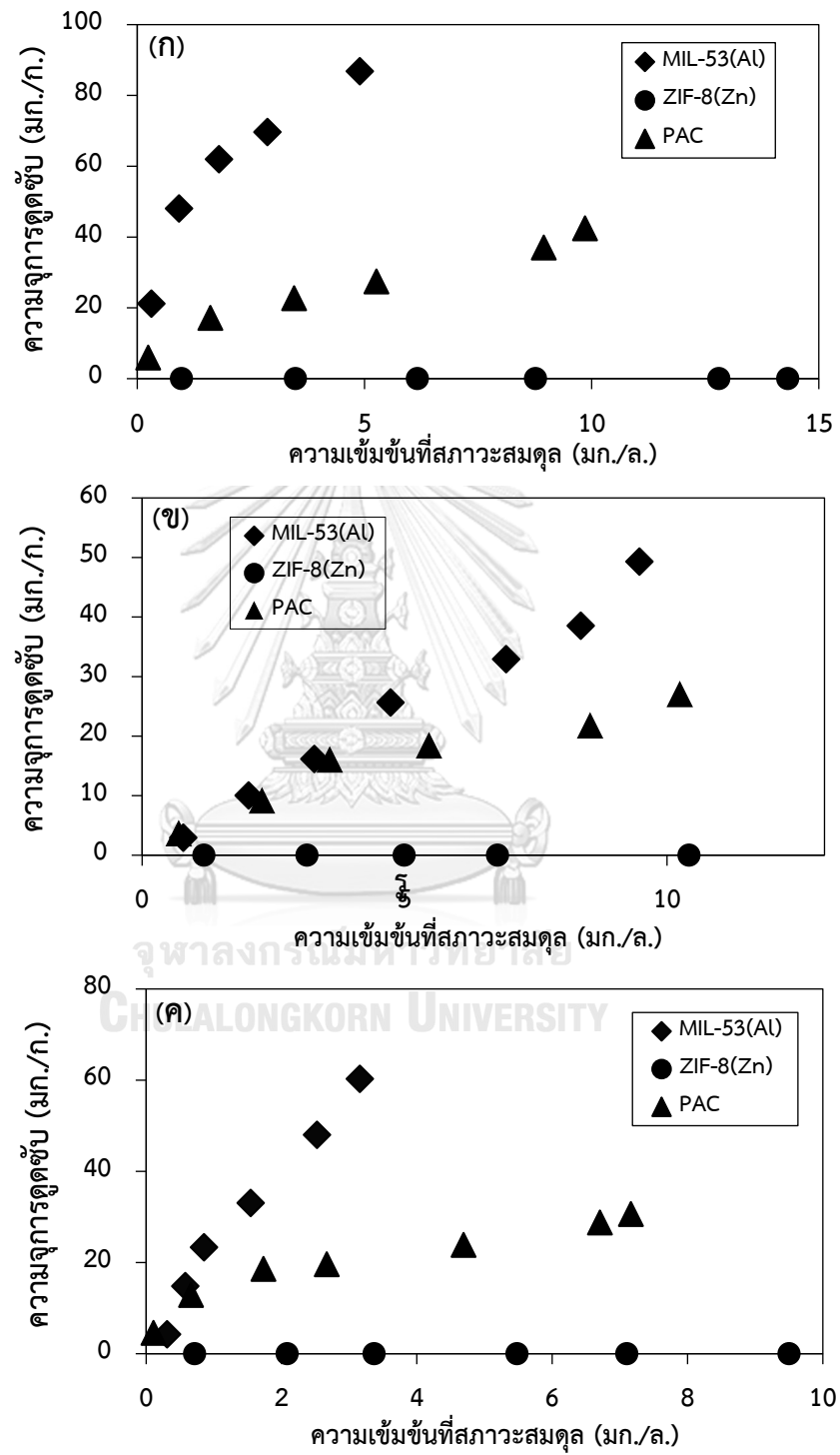
ผลการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ IBP KET และ NPX โดย MIL-53(AI), ZIF-8(Zn) และ PAC แสดงดังรูปที่ 4-26(ก, ข และ ค ตามลำดับ) จากกราฟจะเห็นได้ว่า MIL-53(AI) มีความจุการดูดซับ IBP KET และ NPX สูงกว่า PAC อย่างเห็นได้ชัด ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบความจุการดูดซับระหว่าง IBP KET และ NPX โดย MIL-53(AI) พบว่าความจุการดูดซับของ IBP > NPX > KET และเมื่อพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์การกำหนด (R^2) ที่เข้าใกล้ 1 พบว่าการดูดซับสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวล้วนสอดคล้องกับไอโซเทอมการดูดซับของเรดลิสและปีเตอร์สันแสดงดังรูปที่ 4-27(ซ้าย) และมีค่าคงที่ไอโซเทอมการดูดซับแสดงดังตารางที่ 4-10 ส่วน PAC มีความจุการดูดซับ IBP KET และ NPX น้อยกว่า MIL-53(AI) อย่างเห็นได้ชัด และเมื่อเปรียบเทียบความจุการดูดซับระหว่าง IBP KET และ NPX โดย PAC พบว่าความจุการดูดซับของ IBP > NPX > KET และเมื่อพิจารณาค่า R^2 ที่เข้าใกล้ 1 พบว่าการดูดซับ IBP สอดคล้องกับไอโซเทอมแบบฟรุนดิช การดูดซับ KET สอดคล้องกับไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์ และการดูดซับ NPX สอดคล้องกับไอโซเทอมการดูดซับของเรดลิสและปีเตอร์สัน แสดงดังรูปที่ 4-27(ขวา)

โดยเมื่อพิจารณาลักษณะทางกายภาพและเคมีของ MIL-53(AI) แสดงดังตารางที่ 4-4 จะเห็นได้ว่ามีลักษณะหลายประการที่ส่งผลให้ MIL-53(AI) มีประสิทธิภาพในการดูดซับมลสารได้สูง ทั้งพื้นที่ผิวของ MIL-53(AI) ที่มากถึง 995 ตารางเมตรต่อกรัม และมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 4.37 นาโนเมตร ทำให้ IBP KET และ NPX ที่มีขนาดโมเลกุลประมาณ 0.9-1.2 นาโนเมตร (ตารางที่ 4-8) สามารถเข้าถึงพื้นที่ผิวภายในได้ และเมื่อเปรียบเทียบขนาดโมเลกุลระหว่างสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวพบว่าขนาดโมเลกุลของ KET > NPX > IBP อาจจะเป็นเหตุหนึ่งที่ทำให้ค่าความจุการดูดซับของ IBP > NPX > KET เนื่องจากโมเลกุลขนาดเล็กกว่าอาจจะแพร่เข้าสู่รูพรุนและเกิดการดูดซับในรูพรุนได้ดีกว่าแต่อย่างไรก็ตามจำเป็นต้องพิจารณาถึงกลไกการดูดซับอื่นร่วมด้วย นอกจากนี้ MIL-53(AI) ยังมีประจุที่ผิวเป็นศูนย์เท่ากับ 8.05 อธิบายได้ว่าที่พีเอชของสารละลายมีค่าเท่ากับ 7 ซึ่งน้อยกว่าค่าประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของตัวกลางดูดซับ ดังนั้นพื้นที่ผิวของตัวกลางดูดซับจะแสดงประจุเป็นบวก และที่ค่าพีเอชดังกล่าว IBP KET และ NPX จะแสดงประจุเป็นลบ (เนื่องจากสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวมีค่า pKa ประมาณ 4) ทำให้สามารถเกิดแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตย์ (Electrostatic interaction) ขึ้นได้ และหากจะเปรียบเทียบแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตย์ระหว่างสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวต่อความจุการดูดซับ

สามารถพิจารณาได้จากตำแหน่งทางเรขาคณิตระหว่างโลหะอะตอมกลางของ MIL-53(AI) กับหมู่คาร์บอกซิลของสารตกค้างทางยาแต่ละตัวว่ามีระยะห่างมากน้อยเพียงใดซึ่งจะอธิบายได้ด้วยค่าพลังงานเคมี (E_{chem}) รวมทั้งอาจเกิดอันตรกิริยา $\pi-\pi$ ระหว่างวงเบนซีนของ MIL-53(AI) ที่มีวงเบนซีนในโครงสร้างของกรดเทอเลปทาลิกซึ่งเป็นลิแกนด์อินทรีย์กับวงเบนซีนในโมเลกุลของ IBP KET และ NPX สอดคล้องกับงานวิจัยของ Zhou และคณะ, 2013 ที่เกิดอันตรกิริยา $\pi-\pi$ ระหว่างวงเบนซีนของ BPA กับวงเบนซีนบนผิวของ MIL-53(AI) และเมื่อพิจารณาจำนวนวงเบนซีนในโมเลกุลของสารตกค้างทางยาพบว่า KET และ NPX ซึ่งประกอบด้วยวงเบนซีนสองวงจึงน่าจะมีการดูดซับมากกว่า IBP ซึ่งมีวงเบนซีนเพียงหนึ่งวงเช่นเดียวกับการศึกษาของ Zhuo และคณะ, 2017 ที่พบว่าสารตกค้างทางยาที่มีวงเบนซีนมากกว่าจะเกิดอันตรกิริยา $\pi-\pi$ กับ MOF ได้มากกว่าส่งผลให้มีความจุการดูดซับสูงกว่า แต่พบว่า IBP ที่มีวงเบนซีนน้อยกว่าสารตกค้างทางยาอีก 2 ตัวกลับมีความจุการดูดซับสูงสุด ซึ่งจำเป็นต้องพิจารณาถึงตำแหน่งทางเรขาคณิตระหว่างวงเบนซีนของลิแกนด์อินทรีย์ของ MIL-53(AI) กับวงเบนซีนในสารตกค้างทางยาแต่ละตัวว่ามีระยะห่างมากน้อยเพียงใดซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยค่าพลังงาน $\pi-\pi$ ($E_{\pi-\pi}$) หรือเนื่องจากอันตรกิริยา $\pi-\pi$ ดังกล่าวอาจไม่ใช่กลไกหลักในการดูดซับสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวบน MIL-53(AI) อย่างไรก็ตามหากจะพิจารณาถึงกลไกหลักในการดูดซับดังกล่าวสามารถพิจารณาได้จากค่าพลังงานเคมี (E_{chem}) ที่เกิดจากการดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตย์ระหว่างโลหะอะตอมกลางของ MIL-53(AI) กับหมู่คาร์บอกซิลของสารตกค้างทางยา และค่าพลังงาน $\pi-\pi$ ($E_{\pi-\pi}$) ที่เกิดจากอันตรกิริยา $\pi-\pi$ ระหว่างวงเบนซีนของลิแกนด์อินทรีย์ของ MIL-53(AI) กับวงเบนซีนในสารตกค้างทางยา โดยจากการศึกษาของ Lin, Zhao และ Yun, 2018 พบว่าในการดูดซับสารตกค้างทางยาที่มีประจุลบโดย MOF พบว่าค่าพลังงานเคมี (E_{chem}) จะมากกว่าค่าพลังงาน $\pi-\pi$ ($E_{\pi-\pi}$) ดังนั้นการดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตย์จึงเป็นกลไกหลักในการดูดซับ นอกจากนี้ยังอาจเกิดปรากฏการณ์ ที่เรียกว่า breathing effect ซึ่งเป็นสมบัติที่สำคัญของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์กลุ่ม MIL-53 เนื่องจากโครงข่ายของ MIL-53(AI) มีความยืดหยุ่นสูง (flexibility) สามารถยืดและหดได้ในสภาวะต่างๆ ทำให้มลสารสามารถแพร่เข้าสู่รูพรุนและเกิดการดูดซับได้มากขึ้นซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Patil และคณะ, 2011 ในการดูดซับไนโตรเบนซีนโดย MIL-53(AI) ซึ่งพบว่าระหว่างการดูดซับ ปริมาตรเซลล์ของ MIL-53(AI) เพิ่มขึ้นเนื่องจากโครงสร้างเกิดการขยายตัวทำให้ดูดซับมลสารได้มาก เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Gao และคณะ, 2018 ซึ่งพบว่ามี

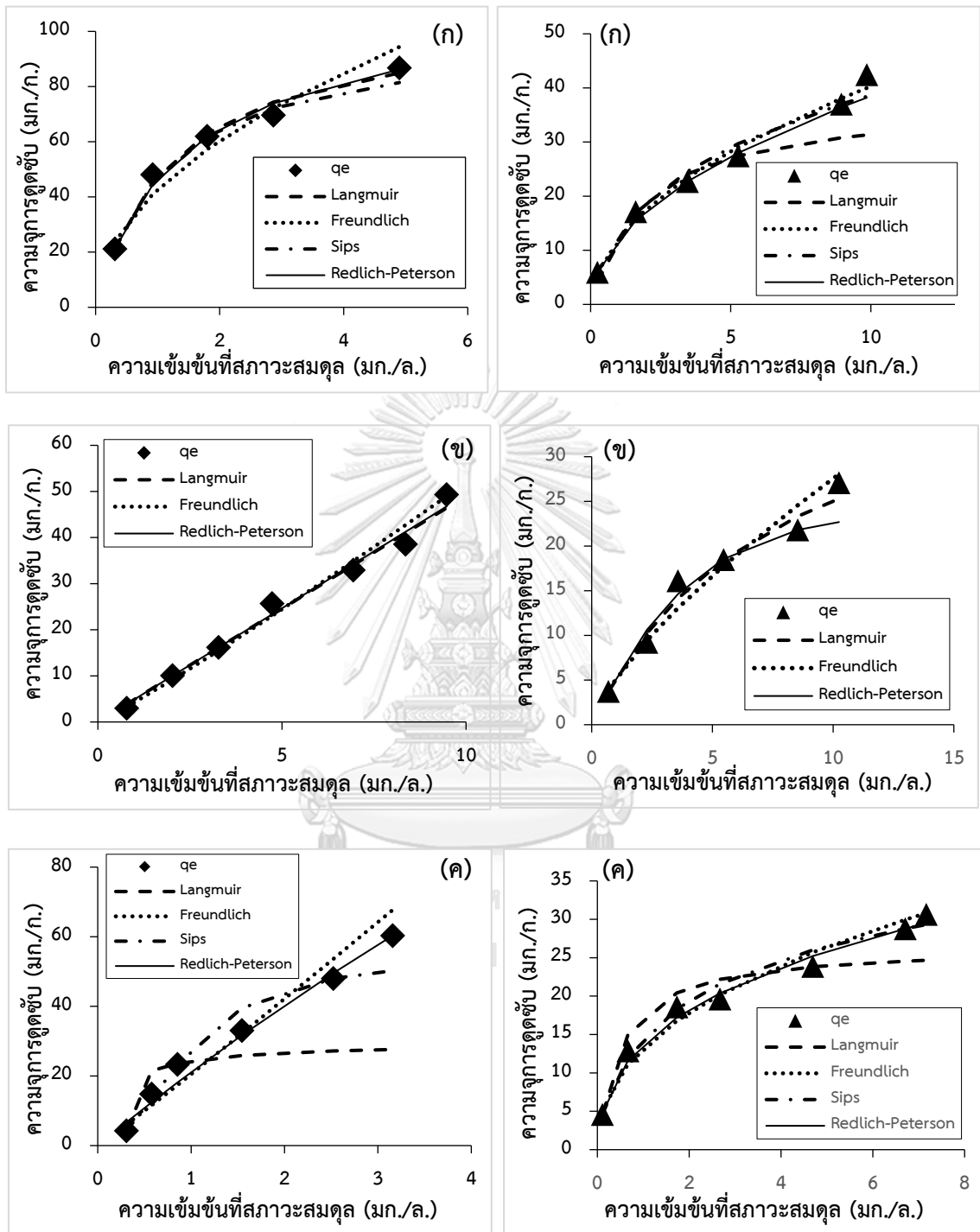
การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ MIL-53(Cr) ภายหลังจากดูดซับสารตกค้างทางยาเข้าไป พิจารณาได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ MIL-53(Cr) ที่เปลี่ยนแปลงไป ซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ MIL-53(Cr) ก่อนการดูดซับแสดงถึงลักษณะโครงสร้างแบบ narrow pore แต่เมื่อดูดซับสารตกค้างทางยาเข้าไปแล้วพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แสดงถึงลักษณะโครงสร้างแบบ large pore อธิบายได้ถึงปริมาตรเซลล์ที่เพิ่มขึ้นอย่างมากของ MIL-53(Cr) เมื่อมีการดูดซับมลสาร

ส่วน ZIF-8(Zn) ไม่ปรากฏการดูดซับขึ้น โดยเมื่อพิจารณาไอโซเทอมการดูดซับและการคายซับไนโตรเจนของ ZIF-8(Zn) (รูปที่ 4-4) ซึ่งลักษณะดังกล่าวแสดงถึงตัวกลางดูดซับที่มีรูพรุนขนาดเล็กเป็นจำนวนมากแต่มีพื้นที่ผิวภายนอกน้อย รวมทั้งผลจากการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (รูปที่ 4-7) จะเห็นได้ว่า ZIF-8(Zn) มีอนุภาคขนาดใหญ่และมีพื้นผิวภายนอกเรียกว่า MIL-53(Al) อย่างเห็นได้ชัด ดังนั้นการดูดซับจะถูกจำกัดเนื่องจากโมเลกุลสารตกค้างทางยาไม่สามารถเข้าไปยังรูพรุนภายในนั้นได้



รูปที่ 4-26 แสดงไอโซเทอมการดูดซับ IBP(ก) KET(ข) และ NPX(ค)

บนตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al), ZIF-8(Zn) และ PAC

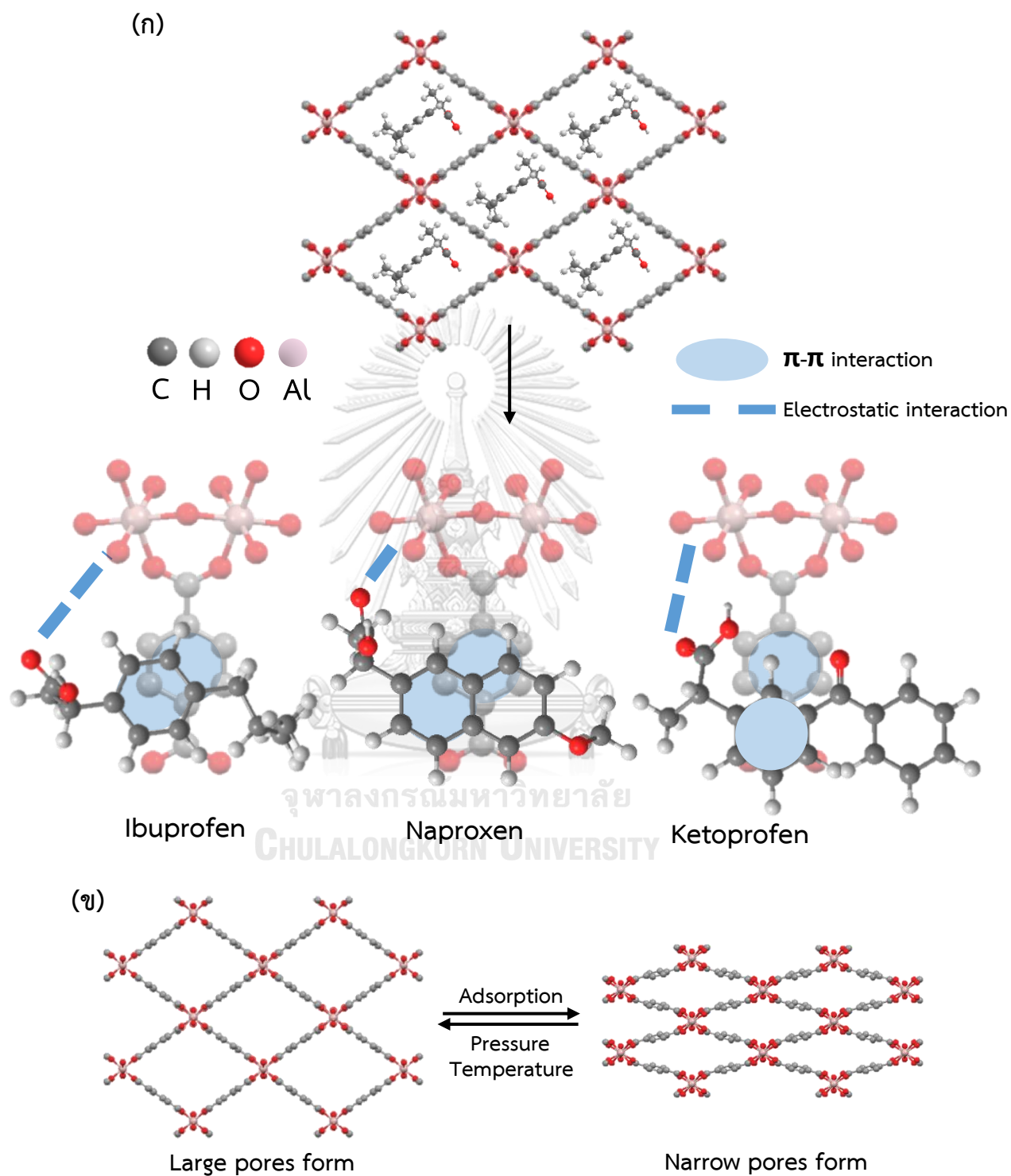


รูปที่ 4-27 เปรียบเทียบแบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับ IBP(ก), KET(ข) และ NPX(ค)

บนตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) (ซ้าย) และ PAC (ขวา)

ตารางที่ 4-10 แสดงค่าคงที่ไอโซเทอมการดูดซับ IBP KET และ NPX โดย MIL-53(AU), ZIF-8(Zn) และ PAC

ชนิดสาร	ตัวกลางดูดซับ	ไอโซเทอมของแลงเมียร์			ไอโซเทอมของฟรุนด์ลิช			ไอโซเทอมของซิปส์				ไอโซเทอมของเรดลิชและปีเตอร์สัน			
		K_L (ล./มก.)	q_m (มก./ก.)	R^2	n	K_f (มก./ก.)	R^2	q_m	K_s (ล./มก.) ^{1/n}	n	R^2	b_j (ล./มก.) ^{1/\beta}	K_j (ล./ก.)	β	R^2
IBP	MIL-53(AU)	0.8103	106.38	0.9867	2.0056	42.7464	0.9574	98.37	0.9253	0.9650	0.9853	89.0628	0.9386	0.9884	
	ZIF-8(Zn)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
KET	PAC	0.5289	37.32	0.8712	1.9690	12.5055	0.9867	103.20	0.1465	1.6370	0.9746	711.9660	0.5080	0.8608	
	MIL-53(AU)	0.0007	7402.96	0.9867	0.9206	4.2560	0.9856	-	-	-	-	4.9499	0.0777	0.9867	
NPX	ZIF-8(Zn)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	PAC	0.1339	43.73	0.9724	1.3801	5.1964	0.9587	-	-	-	-	5.5244	1.3817	0.9586	
	MIL-53(AU)	28.4613	4.69	0.6238	0.9626	20.4927	0.9764	54.30	1.0572	0.4686	0.9391	22.1992	0.9660	0.9832	
	ZIF-8(Zn)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	PAC	1.9703	26.41	0.8854	2.3359	13.2617	0.9818	50.55	0.4037	1.6020	0.9793	134.5340	0.6529	0.9864	



รูปที่ 4-28 แสดงแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตย์, อันตรกิริยา π - π (ก) และ breathing effect(ข)

ที่คาดว่าจะทำให้เกิดการดูดซับ IBP, NPX และ KET บน MIL-53(Al)

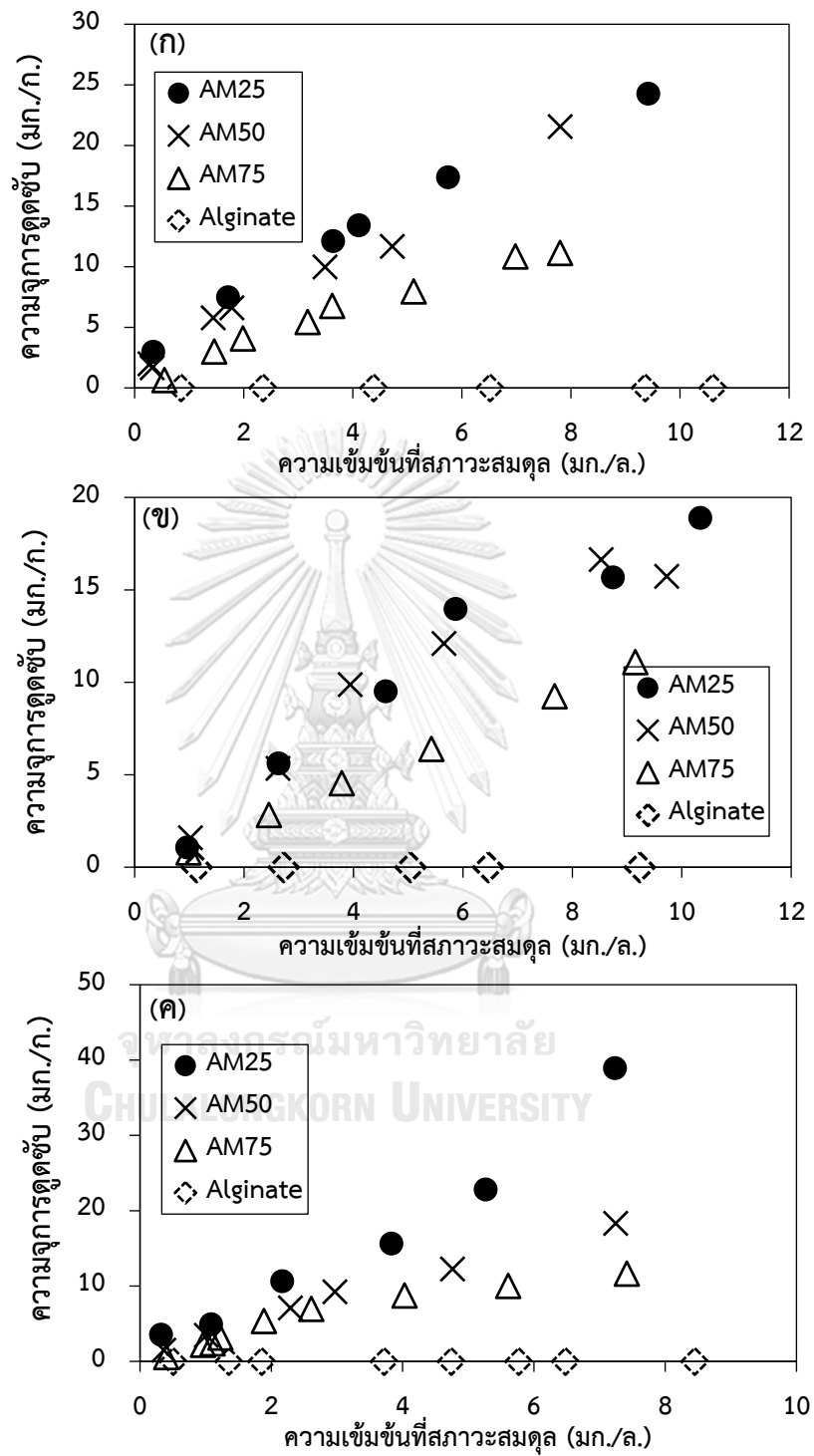
4.2.3.2 ผลกระทบของการขึ้นรูปตัวกลางดูดซับเป็นเม็ดต่อไอโซเทอมการดูดซับ

ผลการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ IBP, KET และ NPX บน Alginate/MIL-53(AI) ทั้ง 3 อัตราส่วนแสดงดังรูปที่ 4-29 จากรูปจะเห็นได้ว่าเม็ดอัลจิเนตที่ไม่มีส่วนผสมของ MIL-53(AI) ไม่เกิดการดูดซับสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัว ดังนั้นความจุการดูดซับที่เกิดขึ้นจาก Alginate/MIL-53(AI) ในทั้ง 3 อัตราส่วนเป็นผลมาจาก MIL-53(AI) ที่ถูกขึ้นรูปโดยไม่ได้เกิดจากอัลจิเนตที่ใช้ในการขึ้นรูปแต่อย่างใด และเมื่อเปรียบเทียบความจุการดูดซับระหว่าง Alginate/MIL-53(AI) ทั้ง 3 อัตราส่วน พบว่าการเพิ่มอัตราส่วนของ MIL-53(AI) ให้มากขึ้นกลับทำให้ความจุในการดูดซับลดลง โดย AM25 มีความจุการดูดซับ IBP, KET และ NPX สูงกว่าอัตราส่วนอื่นๆทั้งที่มีอัตราส่วนของ MIL-53(AI) น้อยที่สุด และเมื่อทำการทดลองเพิ่มเติมโดยขึ้นรูป MIL-53(AI) เป็นเม็ดในอัตราส่วนที่น้อยลงไป คือใช้ MIL-53(AI) เพียง 5% (AM5) กลับพบว่าไม่เกิดการดูดซับขึ้น ทำให้ทราบว่าเมื่อขึ้นรูป MIL-53(AI) ถึงอัตราส่วนหนึ่งแล้ว การเพิ่มปริมาณ MIL-53(AI) ให้มากขึ้นไปอีกก็ไม่ส่งผลทำให้ความจุการดูดซับเพิ่มขึ้นแต่อย่างใด และหากพิจารณาถึงพื้นที่ผิวของตัวกลางดูดซับระหว่างอัตราส่วนต่างๆ โดย AM75 ประกอบด้วย MIL-53(AI) ในปริมาณถึง 75% ซึ่งควรมีพื้นที่ผิวมากกว่าอัตราส่วนอื่นๆ แต่กลับพบว่ามีความจุการดูดซับสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวน้อยที่สุด ดังนั้นอาจพิจารณาได้ว่าเมื่อขึ้นรูป MIL-53(AI) เป็นเม็ดแล้ว พื้นที่ผิวของตัวกลางดูดซับไม่ใช่ปัจจัยหลักต่อความจุการดูดซับ ซึ่งความจุการดูดซับที่ลดลงอาจเกิดจากมลสารผ่านเข้าไปในเนื้ออัลจิเนตเพื่อเข้าสู่รูพรุนของ MIL-53(AI) ได้อย่างจำกัด

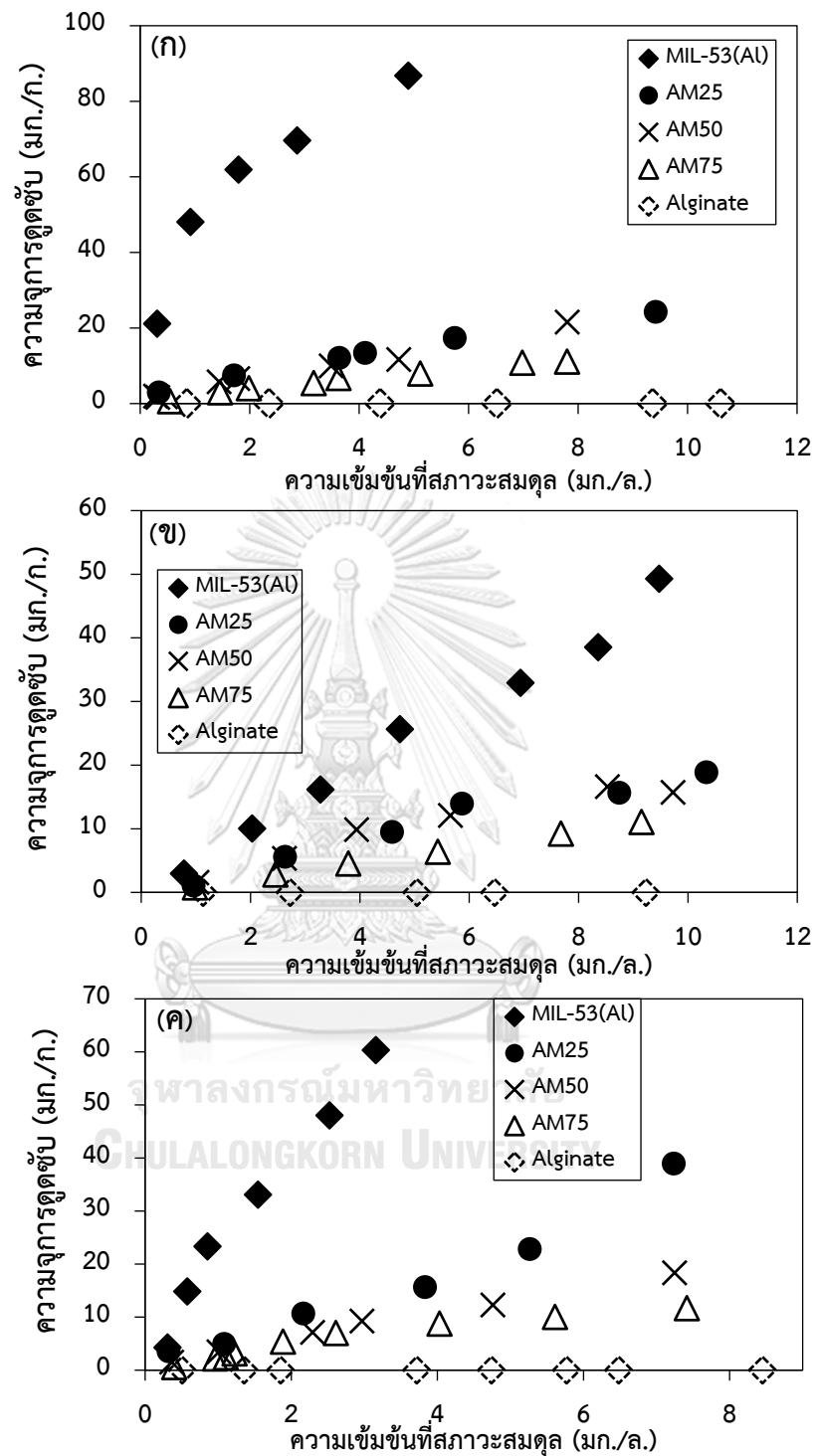
เมื่อเปรียบเทียบความจุการดูดซับ IBP, KET และ NPX ระหว่าง Alginate/MIL-53(AI) กับ MIL-53(AI) แสดงดังรูปที่ 4-30 จะเห็นได้ว่าเมื่อขึ้นรูป MIL-53(AI) เป็นเม็ดทำให้ประสิทธิภาพในการดูดซับลดลงอย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากพื้นที่ผิวของตัวกลางดูดซับที่ลดลงเนื่องจากการขึ้นรูป สอดคล้องกับงานวิจัยของ Hassan, และคณะ, 2014; Nasrullah และคณะ, 2018; Platero และคณะ, 2017) ที่ทำการขึ้นรูปตัวกลางดูดซับด้วยอัลจิเนต พบว่าพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของตัวกลางดูดซับหลังการขึ้นรูปลดลง รวมถึงอาจเกิดจากมลสารผ่านเข้าไปในเนื้ออัลจิเนตได้อย่างจำกัด เนื่องจากอัลจิเนตมีค่าประจุที่ผิวเป็นศูนย์ (pH_{pzc}) ประมาณ 2 (Zhuo และคณะ, 2017) ดังนั้นเมื่อควบคุมพีเอชของสารละลาย

ประมาณ 7 พื้นผิวของอัลจินตจะแสดงประจุเป็นลบ ทำให้ IBP, KET และ NPX ที่แสดงประจุเป็นลบที่พีเอชดังกล่าวสามารถเข้าผ่านเนื้ออัลจินตได้อย่างจำกัดเนื่องจากเกิดแรงผลักทางประจุไฟฟ้า อย่างไรก็ตามก็ถึงแม้ว่า MIL-53(AI) จะมีประสิทธิภาพในการดูดซับลดลงเมื่อขึ้นรูปเป็นเม็ด แต่เมื่อเปรียบเทียบความจุการดูดซับกับ GAC พบว่า AM25 มีประสิทธิภาพในการดูดซับ IBP, KET และ NPX สูงกว่าแสดงดังรูปที่ 4-31 และเมื่อพิจารณาค่า R^2 ที่เข้าใกล้ 1 พบว่าการดูดซับ IBP และ NPX โดย AM25 สอดคล้องกับไอโซเทอมการดูดซับของเรดลิชและปีเตอร์สัน ส่วนการดูดซับ KET สอดคล้องกับไอโซเทอมของชิปส์ ส่วนการดูดซับสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวโดย GAC สอดคล้องกับไอโซเทอมการดูดซับของเรดลิชและปีเตอร์สันแสดงดังรูปที่ 4-33 และมีค่าคงที่ไอโซเทอมการดูดซับแสดงดังตารางที่ 4-11

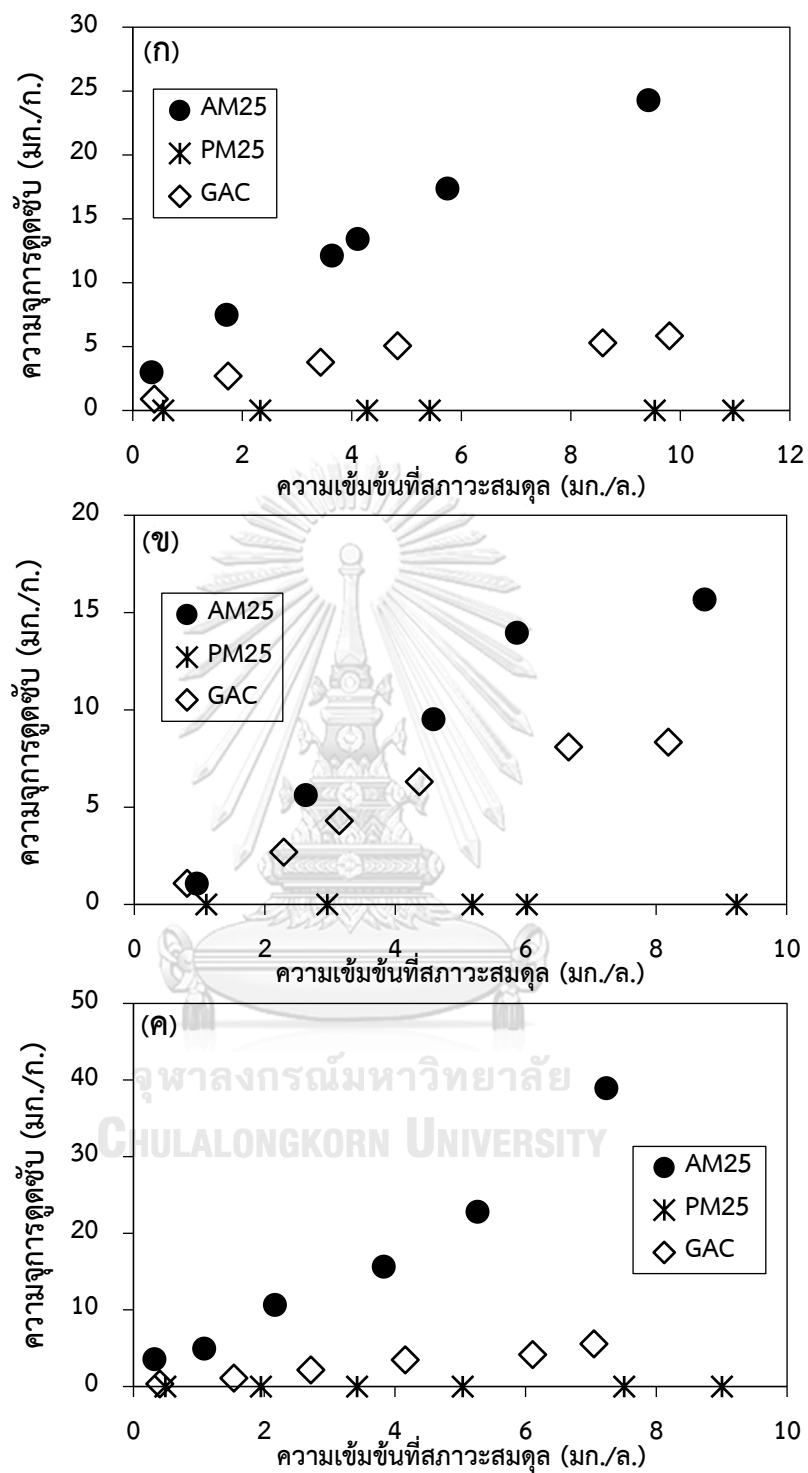
ส่วน MIL-53(AI) ที่ขึ้นรูปด้วยโพลีไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (PVDF/MIL-53(AI) : PM) ไม่ปรากฏการดูดซับขึ้นในทุกอัตราส่วน (รูปที่ 4-32) อาจเนื่องจาก PVDF มีความไม่ชอบน้ำสูง ทำให้ระหว่างทำการดูดซับ ตัวกลางดูดซับดังกล่าวลอยเหนือผิวของสารละลาย อาจส่งผลให้สารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวไม่สามารถเข้าถึงรูพรุนและเกิดการดูดซับได้



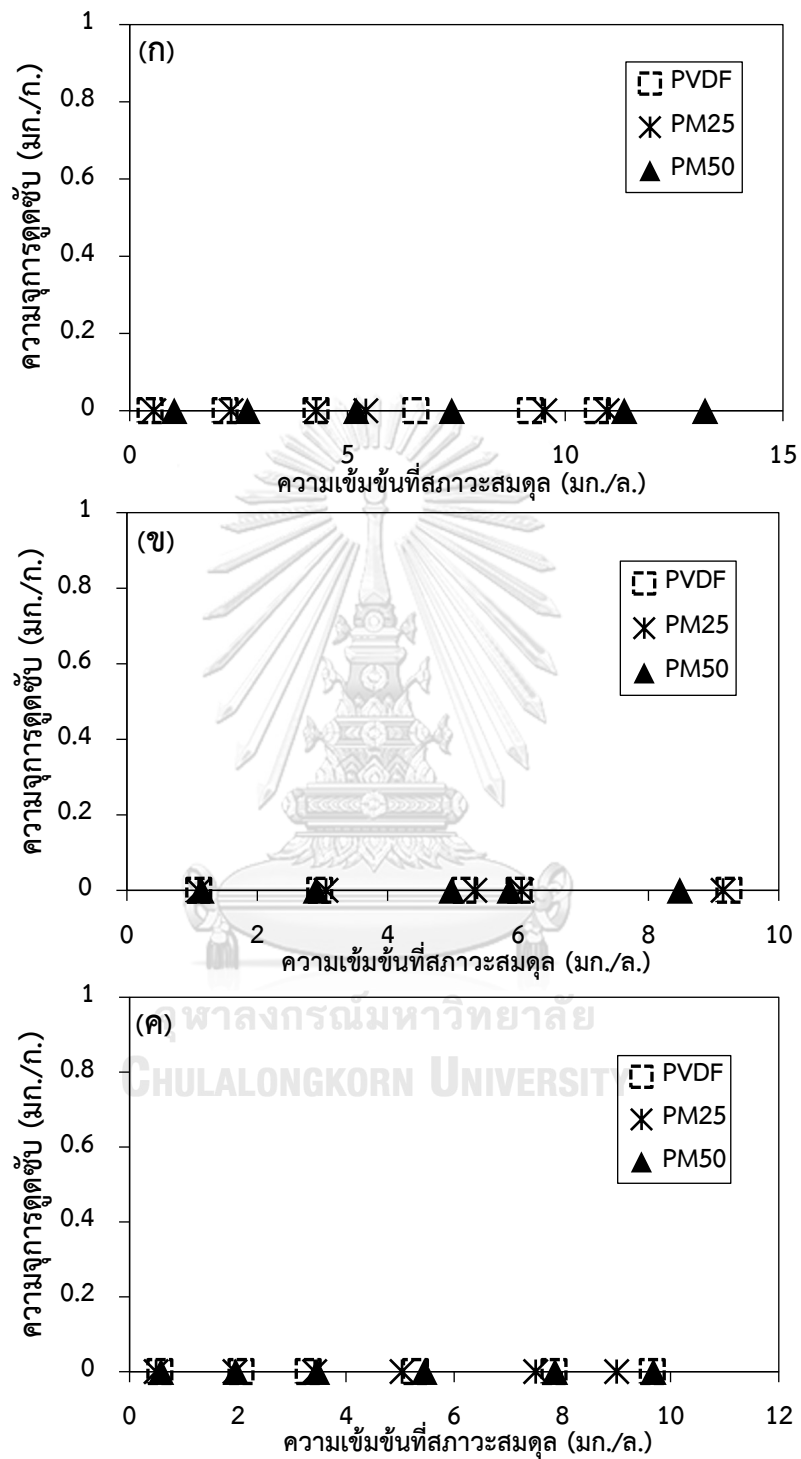
รูปที่ 4-29 เปรียบเทียบไอโซเทอมการดูดซับ IBP(ก) KET(ข) และ NPX(ค) บน AM25, AM50, AM75 (คำนวณเฉพาะน้ำหนักของ MIL-53(A)) และ Alginate



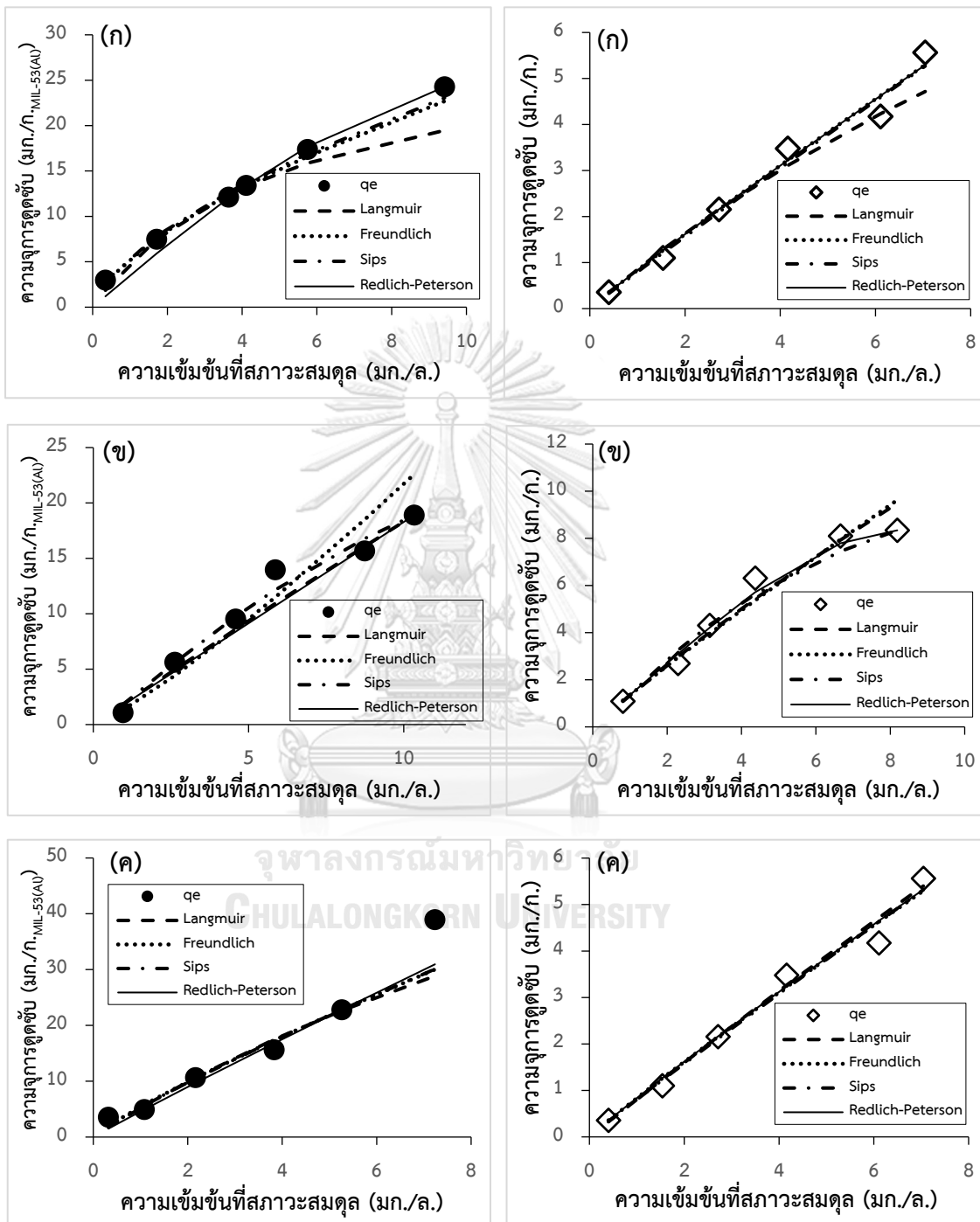
รูปที่ 4-30 เปรียบเทียบไอโซเทอมการดูดซับ IBP(ก) KET(ข) และ NPX(ค) บน MIL-53(AI) และ Alginate/ MIL-53(AI) (AM25, AM50 และ AM75 คำนวณเฉพาะน้ำหนักของ MIL-53(AI))



รูปที่ 4-31 แสดงไอโซเทอมการดูดซับ IBP(ก) KET(ข) และ NPX(ค)
บนตัวกลางดูดซับ AM25, PM25 (คำนวณเฉพาะน้ำหนักของ MIL-53(Al)) และ GAC



รูปที่ 4-32 แสดงไอโซเทอมการดูดซับ IBP(ก) KET(ข) และ NPX(ค) บน PM25, PM50 (คำนวณเฉพาะน้ำหนักของ MIL-53(Al)) และ PVDF



รูปที่ 4-33 เปรียบเทียบไอโซเทอมการดูดซับ IBP(ก), KET(ข) และ NPX(ค)

บนตัวกลางดูดซับ AM25 (ซ้าย) และ GAC (ขวา)

ตารางที่ 4-11 แสดงค่าคงที่ไอโซเทอมการดูดซับ IBP KET และ NPX บนตัวกลางดูดซับชนิดเม็ด ประกอบด้วย AM25, PM25 และ GAC

มลสาร	ตัวกลางดูดซับ	ไอโซเทอมของแลงเมียร์			ไอโซเทอมของฟรุนด์ลิช			ไอโซเทอมของซิปส์				ไอโซเทอมของเรดลิชและปีเตอร์สัน			
		K_L (ล./มก.)	q_m (มก./ก.)	R^2	n	K_f (มก./ก.)	R^2	q_m	K_s (ล./มก.) ^{1/n}	n	R^2	b_j (ล./มก.) ^{1/\beta}	K_j (ล./ก.)	β	R^2
IBP	AM25	0.1919	30.25	0.9541	1.5797	5.4872	0.9956	35335.20	0.00016	1.5820	0.9955	0.00475	3.4975	1.9256	0.9961
	PM25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	GAC	0.0490	18.38	0.9775	1.0620	0.8427	0.9809	3605.69	0.00022	1.0345	0.9809	7.5603	7.2156	0.0661	0.9809
KET	AM25	0.0044	437.00	0.9583	0.8243	1.1296	0.9320	43.39	0.04619	0.8295	0.9774	0.06697	1.9507	0	0.9547
	PM25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	GAC	0.0214	63.69	0.9555	1.0761	1.3640	0.9476	14.29	0.1067	0.8162	0.9802	0.00018	1.3538	3.5775	0.9894
NPX	AM25	0.0514	106.44	0.9250	1.1596	5.4490	0.9435	2722.28	0.001965	1.1382	0.9445	0.1114	5.0943	0.2721	0.9556
	PM25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	GAC	0.0088	92.23	0.9809	1.0621	0.8428	0.9809	1501.15	0.0005376	1.0335	0.9809	40.0248	34.6329	0.0581	0.9809

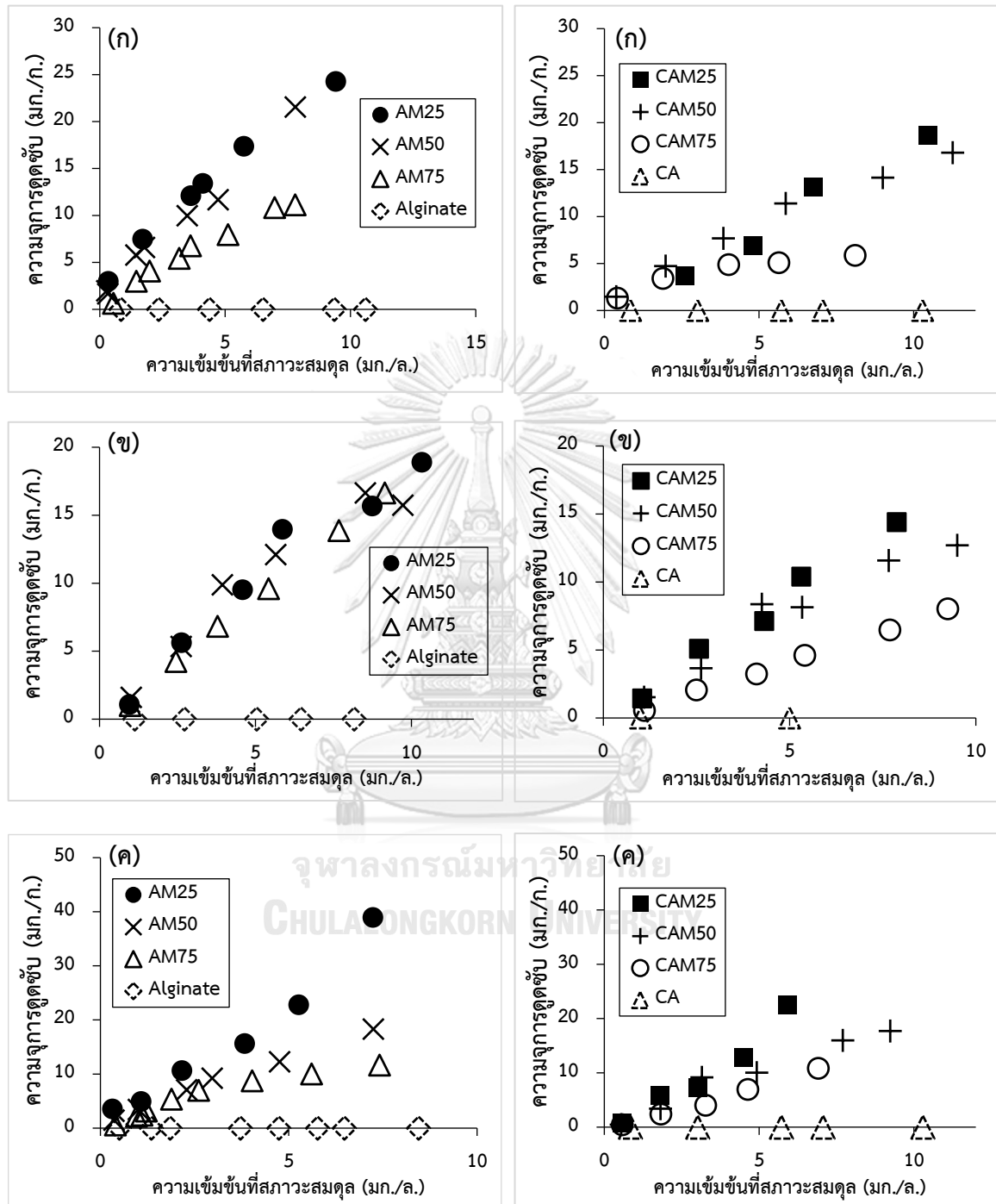
จากการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ IBP, KET และ NPX โดย MIL-53(AI) ที่ขึ้นรูปเป็นเม็ดด้วยอัลจิเนต พบว่าความจุการดูดซับลดลงอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งหนึ่งในปัจจัยที่ทำให้ความจุการดูดซับลดลง อาจเกิดจากพื้นผิวของอัลจิเนตซึ่งแสดงประจุเป็นลบทำให้เกิดแรงผลักทางประจุไฟฟ้ากับสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวที่แสดงประจุเป็นลบในสภาวะดังกล่าวเช่นเดียวกัน ส่งผลให้มลสารเข้าถึงพื้นที่ผิวของ MIL-53(AI) ได้อย่างจำกัด ดังนั้นจึงทำการศึกษาเพิ่มเติมโดยนำ MIL-53(AI) ที่ขึ้นรูปเป็นเม็ดด้วยอัลจิเนต (Alginate/MIL53(AI)) ทั้ง 3 อัตราส่วน ประกอบด้วย AM25, AM50 และ AM75 รวมทั้งอัลจิเนตที่ไม่มีส่วนประกอบของ MIL-53(AI) ไปเคลือบผิวด้วยไคโตซาน (Chitosan/Alginate/MIL53(AI) : CAM25, CAM50, CAM75 และ CA ตามลำดับ) รวมทั้งทำการขึ้นรูป MIL53(AI) เป็นเม็ดด้วยไคโตซาน โดยใช้ MIL53(AI) ในอัตราส่วน 0% และ 50% (Chitosan และ CM50 ตามลำดับ) เนื่องจากไคโตซานเป็นพอลิเมอร์สายยาวที่มีประจุบวก และไม่ละลายที่พีเอช 7

จึงสามารถใช้เคลือบตัวกลางดูดซับดังกล่าวได้และอาจช่วยให้มลสารแพร่เข้าถึง MIL-53(AI) ได้มากขึ้นและทำให้เกิดการดูดซับมากขึ้น

จากผลการศึกษาดังรูปที่ 4-34 และ 4-35 ตามลำดับ พบว่าเมื่อเคลือบ AM25, AM50 และ AM75 ด้วยไคโตซานกลับทำให้ความจุการดูดซับ IBP, KET และ NPX มีแนวโน้มลดลงกว่าเดิม ส่วนการขึ้นรูป MIL53(AI) เป็นเม็ดด้วยไคโตซานในอัตราส่วน 0% และ 50% (Chitosan และ CM50 ตามลำดับ) ไม่ปรากฏการดูดซับสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวในทั้ง 2 อัตราส่วน โดยมีงานวิจัยที่ทำการขึ้นรูปตัวกลางดูดซับเป็นเม็ดด้วยไคโตซานเพื่อดูดซับมลสารในน้ำ พบว่าในการดูดซับมลสารที่มีประจุลบเช่นเดียวกับสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัว ไคโตซานจะมีความสามารถในการดูดซับที่ดีในสารละลายที่มีสภาวะเป็นกรด เนื่องจากหมู่ฟังก์ชันอะมิโน (amino, NH_2) ในโมเลกุลของไคโตซานจะอยู่ในรูป NH_3^+ ส่งผลให้เกิดแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตย์ (Electrostatic interaction) กับมลสารที่มีประจุเป็นลบ และความสามารถในการดูดซับจะลดลงเมื่อเพิ่มพีเอชให้สูงขึ้น (Zhao และคณะ, 2007; Annaduzzaman, 2015; Barbusiński และคณะ, 2016; Nechita และคณะ, 2017 และ Yusof และคณะ, 2017) และเมื่อพิจารณาค่าประจุที่ผิวเป็นศูนย์ (pH_{pzc}) ของไคโตซานพบว่าไคโตซานมีประจุที่ผิวเป็นศูนย์เท่ากับ 7 (Kamari และคณะ, 2009; Zhuo และคณะ, 2017) ทำให้ไม่มีผลต่อการดูดซับ จึงเป็นเหตุให้การเคลือบ Alginate/MIL53(AI) ทั้ง 3 อัตราส่วนด้วย

โคโตะซานไม่ทำให้ความจุในการดูดซับสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวเพิ่มมากขึ้น และไม่ปรากฏการดูดซับสารตกค้างทางยาดังกล่าวบนเม็ดโคโตะซาน แต่อย่างไรก็ดีการเคลือบ Alginate/MIL53(AI) ด้วยโคโตะซานกลับทำให้ความจุการดูดซับ IBP, KET และ NPX ลดลงจากก่อนเคลือบ อาจเกิดจากโคโตะซานที่ใช้ในการเคลือบเม็ด Alginate/MIL53(AI) ไปขัดขวางการดูดซับทำให้สารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวเกิดการดูดซับบนตัวกลางดูดซับดังกล่าวได้ยากยิ่งขึ้น นอกจากนี้ตัวกลางดูดซับที่ทำการขึ้นรูป MIL53(AI) เป็นเม็ดด้วยโคโตะซาน โดยใช้ MIL53(AI) ในอัตราส่วน 50% (CM50) กลับไม่ปรากฏการดูดซับสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัว

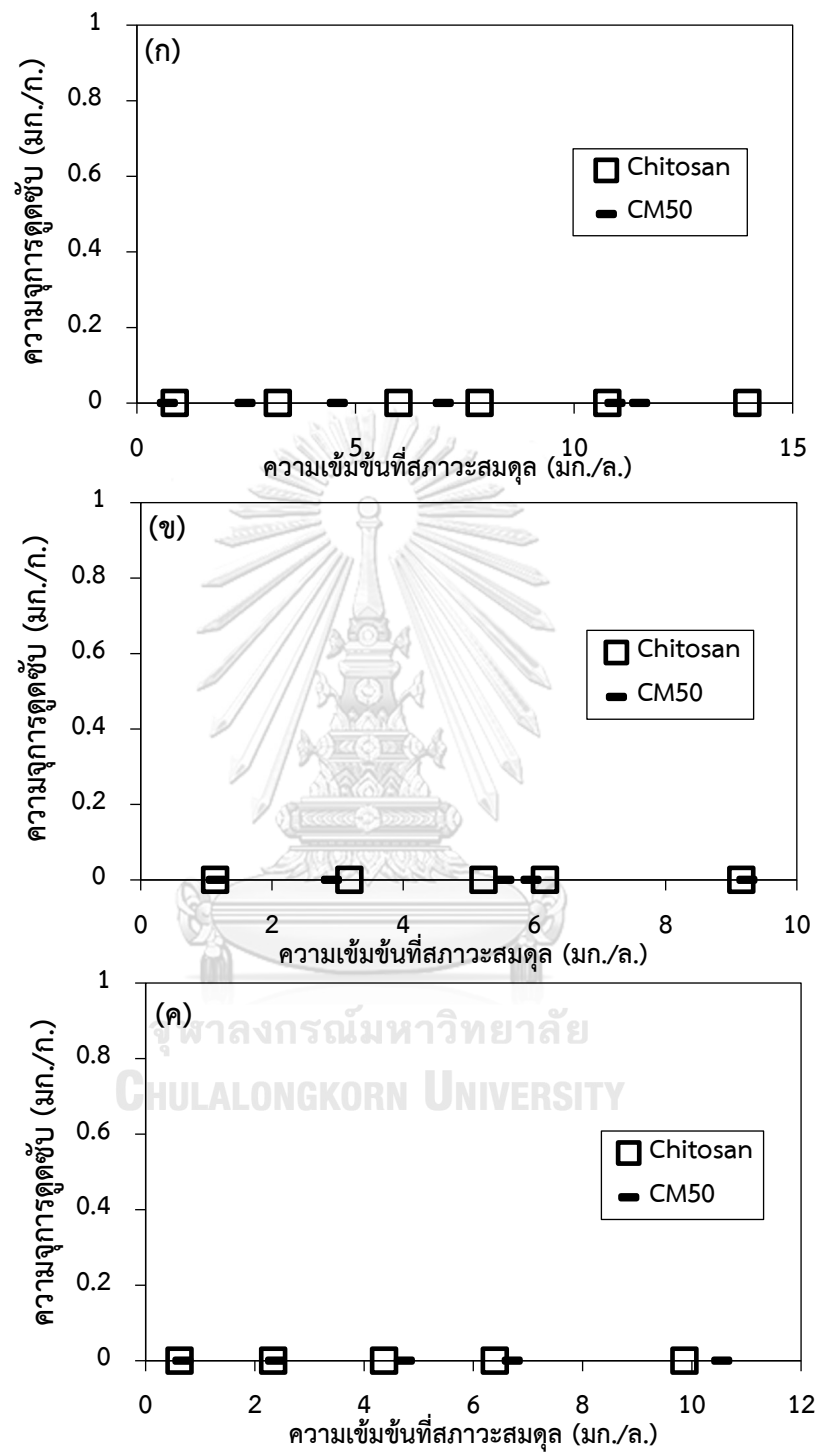




รูปที่ 4-34 เปรียบเทียบความจุการดูดซับ IBP(ก), KET(ข) และ NPX(ค) บน Alginate/MIL53(AI)

(ซ้าย) และ Chitosan/Alginate/MIL53(AI)(ขวา)(คำนวณน้ำหนักเฉพาะ MIL-53(AI)

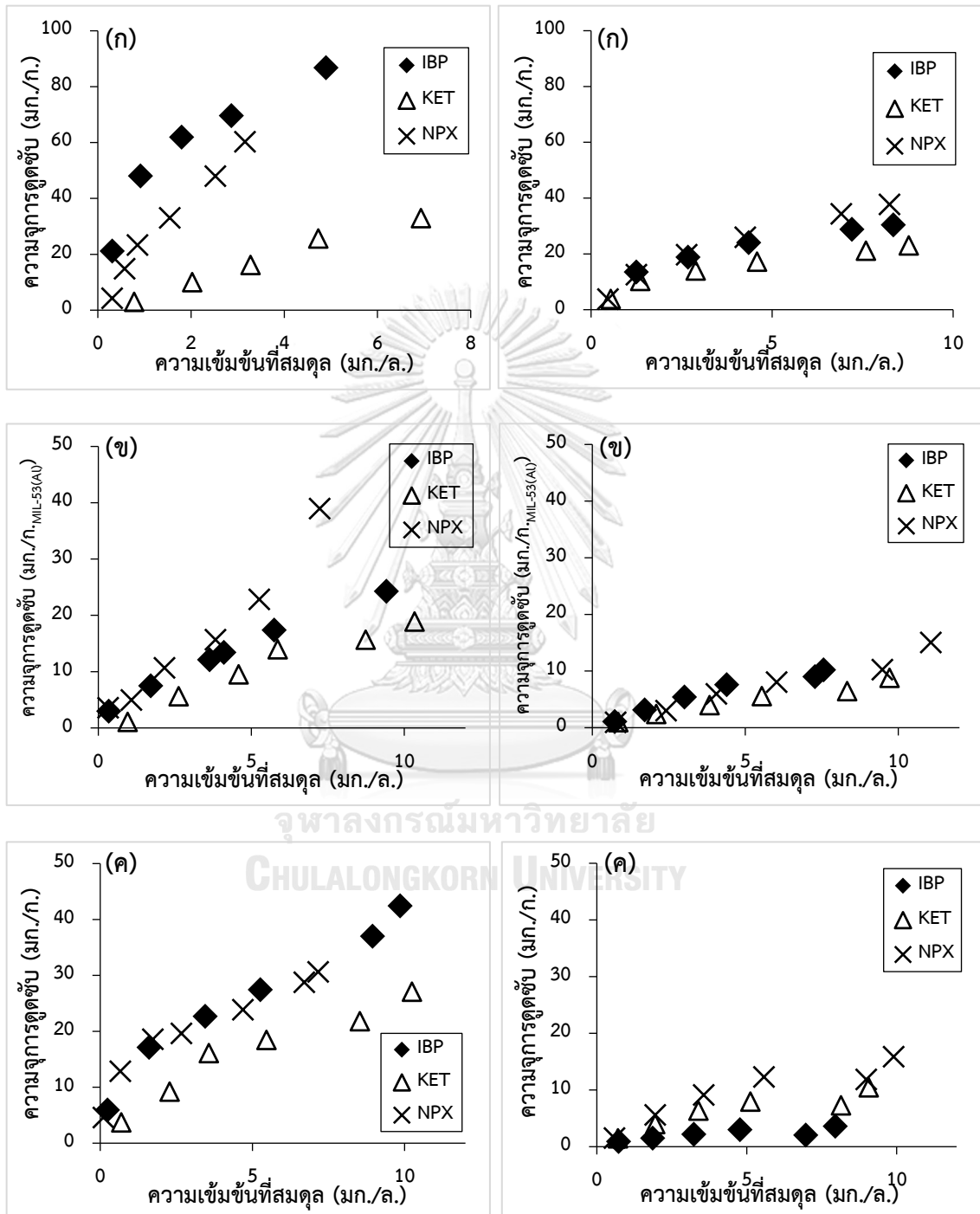
ยกเว้น Alginate และ CA



รูปที่ 4-35 แสดงไอโซเทอมการดูดซับ IBP(ก) KET(ข) และ NPX(ค) บน Chitosan และ CM (คำนวณน้ำหนักเฉพาะ MIL-53(AI))

4.2.4 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับในน้ำเสียสังเคราะห์ชนิดมลสารผสมที่ความเข้มข้นสูง

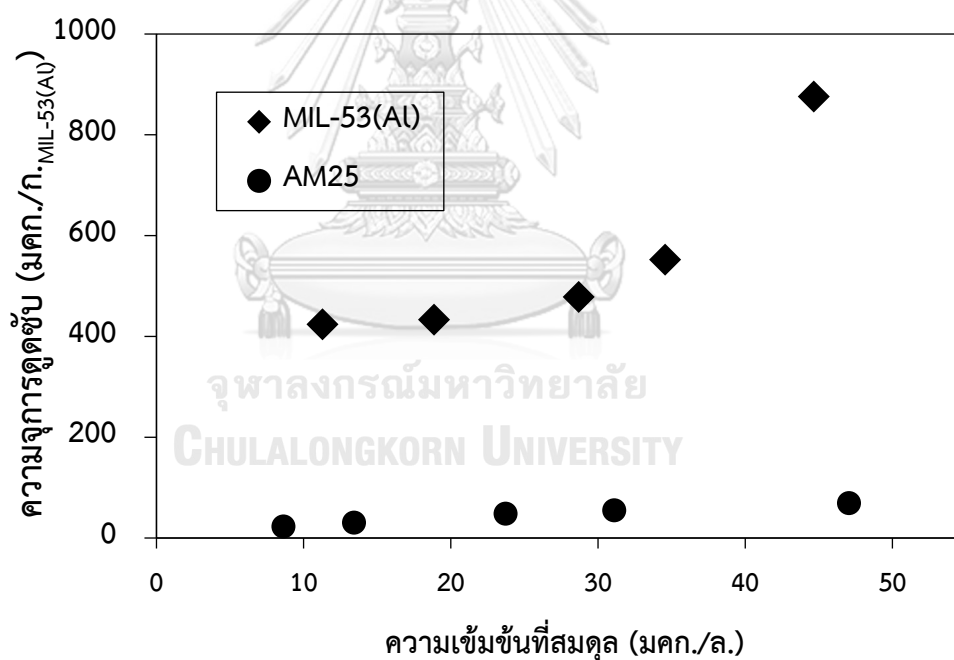
เนื่องจากยาที่ใช้ในการอุปโภคบริโภคมีหลากหลายประเภท ส่งผลให้พบสารตกค้างทางยา มากกว่า 1 ชนิดรวมกันในแหล่งน้ำธรรมชาติและในน้ำเสีย ดังนั้นจึงมีความจำเป็นในการศึกษา การดูดซับแบบคัดเลือกระหว่าง IBP KET และ NPX บนตัวกลางดูดซับทั้งชนิดผงและชนิดเม็ด ซึ่งจาก ผลการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับในน้ำเสียสังเคราะห์ชนิดมลสารเดี่ยวที่ความเข้มข้นสูงบนตัวกลาง ดูดซับทั้งชนิดผงและชนิดเม็ด แสดงให้เห็นว่า MIL-53(AI) และ AM25 มีประสิทธิภาพในการดูดซับ สารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวสูงที่สุดในกลุ่มตัวกลางดูดซับชนิดผงและชนิดเม็ดตามลำดับ ดังนั้นจึงเลือก MIL-53(AI) และ AM25 เพื่อทำการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับในน้ำเสียสังเคราะห์ชนิดมลสารผสม รวมทั้งเปรียบเทียบกับ PAC โดยผลการศึกษาแสดงดังรูปที่ 4-36 พบว่า MIL-53(AI), AM25 และ PAC สามารถดูดซับสารตกค้างทางยาในมลสารผสมได้ทั้ง 3 ตัว โดยเมื่อพิจารณาระหว่างไอโซเทอม การดูดซับในน้ำเสียสังเคราะห์มลสารเดี่ยว (ซ้าย) และในน้ำเสียสังเคราะห์มลสารผสม (ขวา) พบว่า ความจุการดูดซับ IBP และ NPX โดย MIL-53(AI) ในมลสารผสมลดลงกว่าการดูดซับในมลสารเดี่ยว อย่างชัดเจน ในขณะที่ความจุการดูดซับ KET ลดลงเช่นเดียวกันแต่ไม่แตกต่างกับความจุการดูดซับ สารตกค้างทางยาดังกล่าวในมลสารเดี่ยวมากนัก แสดงให้เห็นว่าในมลสารผสม MIL-53(AI) เลือกดูดซับ KET มากกว่าสารตกค้างทางยาตัวอื่นๆ ซึ่งอาจเป็นเพราะในมลสารผสมนั้น KET เกิดอันตรกิริยาต่างๆ กับ MIL-53(AI) ได้มากกว่า ในขณะที่ IBP และ NPX ดูดซับโดย MIL-53(AI) จากการใช้พื้นที่ผิว ร่วมกัน ในส่วนการดูดซับโดย AM25 พบว่าในมลสารผสมความจุการดูดซับสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัว ลดลงกว่าในมลสารเดี่ยวเช่นเดียวกัน และลดลงในแนวโน้มเดียวกันทั้ง 3 มลสารเช่นเดียวกับการ ดูดซับโดย PAC แต่อย่างไรก็ดีการดูดซับสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวในมลสารผสมโดย MIL-53(AI) ก็ยังมีความจุการดูดซับสูงสุดซึ่งมากกว่าตัวกลางดูดซับอื่นๆเช่นเดียวกับการศึกษาการดูดซับในมลสาร เดี่ยว



รูปที่ 4-36 เปรียบเทียบความจุการดูดซับ IBP, KET และ NPX ในน้ำเสียสังเคราะห์ ชนิดมลสารเดี่ยว(ซ้าย) และมลสารผสม(ขวา) บน MIL-53(Al) (ก), AM25 (ข) และ PAC (ค)

4.2.5 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับในน้ำเสียสังเคราะห์ชนิดมลสารเดี่ยวที่ความเข้มข้นต่ำ

เนื่องจากสารตกค้างทางยาส่วนใหญ่ในน้ำธรรมชาติและน้ำเสียจะมีความเข้มข้นในหน่วยนาโนกรัมต่อลิตรถึงไมโครกรัมต่อลิตร (ตารางที่ 3-2) ดังนั้นในการศึกษาส่วนนี้เป็นการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับในน้ำเสียสังเคราะห์ชนิดมลสารเดี่ยวที่ความเข้มข้นต่ำ โดยน้ำตัวอย่างต้องทำการเตรียมตัวอย่างโดยใช้ Solid Phase Extraction (SPE) เพื่อเพิ่มความเข้มข้นให้กับสารตัวอย่างก่อนที่จะฉีดเข้าเครื่อง HPLC ในการศึกษานี้จะใช้ HLB cartridge (Oasis) โดยผลการศึกษาแสดงดังรูปที่ 4-37 พบว่า MIL-53(AI) มีความจุการดูดซับ IBP ที่ความเข้มข้นต่ำมากกว่า AM25 อย่างเห็นได้ชัด ซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับในน้ำเสียสังเคราะห์ชนิดมลสารเดี่ยวที่ความเข้มข้นสูง



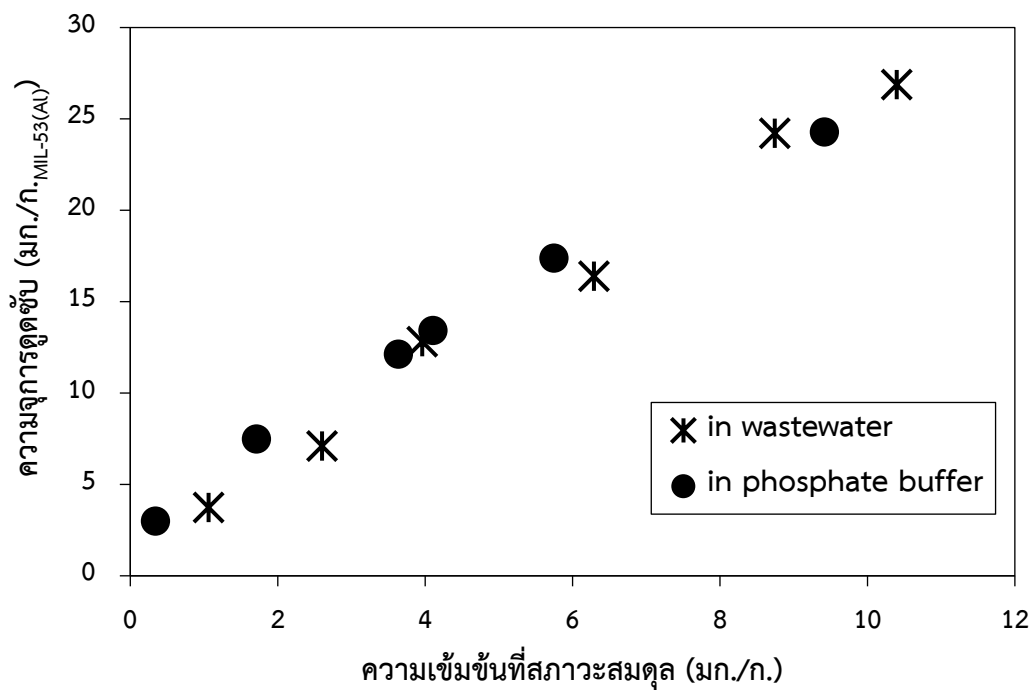
รูปที่ 4-37 เปรียบเทียบไอโซเทอมการดูดซับ IBP ที่ความเข้มข้นต่ำโดย MIL-53(AI) และ AM25

4.2.6 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับในน้ำเสียจริงชนิดมลสารเดี่ยวที่ความเข้มข้นสูง

จากผลการศึกษากระบวนการดูดซับในน้ำเสียสังเคราะห์ พบว่าตัวกลางดูดซับชนิดเม็ดที่ขึ้นรูปด้วยอัลจิเนตโดยใช้ MIL-53(AI) ในอัตราส่วน 25% (AM25) มีความจุการดูดซับสารตกค้างทางยา ทั้ง 3 ตัวสูงสุด แต่ภายหลังการดูดซับพบการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของตัวกลางดูดซับดังกล่าวโดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้นและมีเนื้อของเม็ดตัวกลางดูดซับที่นุ่มมากขึ้น (รูปที่ 4-11) ซึ่งอาจเป็นผลมาจากสารละลายฟอสเฟสที่พีเออร์ที่ใช้ในการควบคุมพีเอชและความแรงของประจุ จึงทำการศึกษาเพิ่มเติมโดยใช้น้ำเสียจริงจากโรงพยาบาลจุฬาลงกรณ์ ผลการศึกษาแสดงดังรูปที่ 4-38 พบว่าความจุในการดูดซับสารตกค้างทางยาโดย AM25 ในน้ำเสียจริงใกล้เคียงกับความจุการดูดซับสารตกค้างทางยาโดย AM25 ในสารละลายฟอสเฟสที่พีเออร์อย่างมาก โดยเมื่อพิจารณาลักษณะทางเคมีระหว่างสารละลายฟอสเฟสที่พีเออร์และน้ำเสียจริงจากโรงพยาบาลจุฬาลงกรณ์ (ตารางที่ 4-12) พบว่ามีพีเอชและความแรงประจุใกล้เคียงกัน แตกต่างกันที่ชนิดของไอออนต่างๆที่ละลายอยู่ ซึ่งลักษณะที่แตกต่างดังกล่าวไม่มีผลต่อความจุการดูดซับ IBP โดย AM25 และโดยเฉพาะอย่างยิ่ง ภายหลังการดูดซับพบว่าตัวกลางดูดซับดังกล่าวไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างทั้งในแง่ของขนาดและลักษณะเนื้อของตัวกลางดูดซับ ดังนั้นจึงใช้น้ำเสียจริงจากโรงพยาบาลจุฬาลงกรณ์เพื่อศึกษากระบวนการดูดซับในระบบคอลัมน์ต่อไป

ตารางที่ 4-12 แสดงลักษณะทางเคมีระหว่างสารละลายฟอสเฟสที่พีเออร์ และน้ำเสียจริง

ลักษณะทางเคมี	สารละลายฟอสเฟสที่พีเออร์	น้ำเสียจริง
พีเอช	7.00	6.80
ความแรงประจุ (โมลาร์)	0.01	0.01
ชนิดไอออน	Na^+ , PO_4^{2-}	Cl^- , PO_4^{2-} , SO_4^{2-}

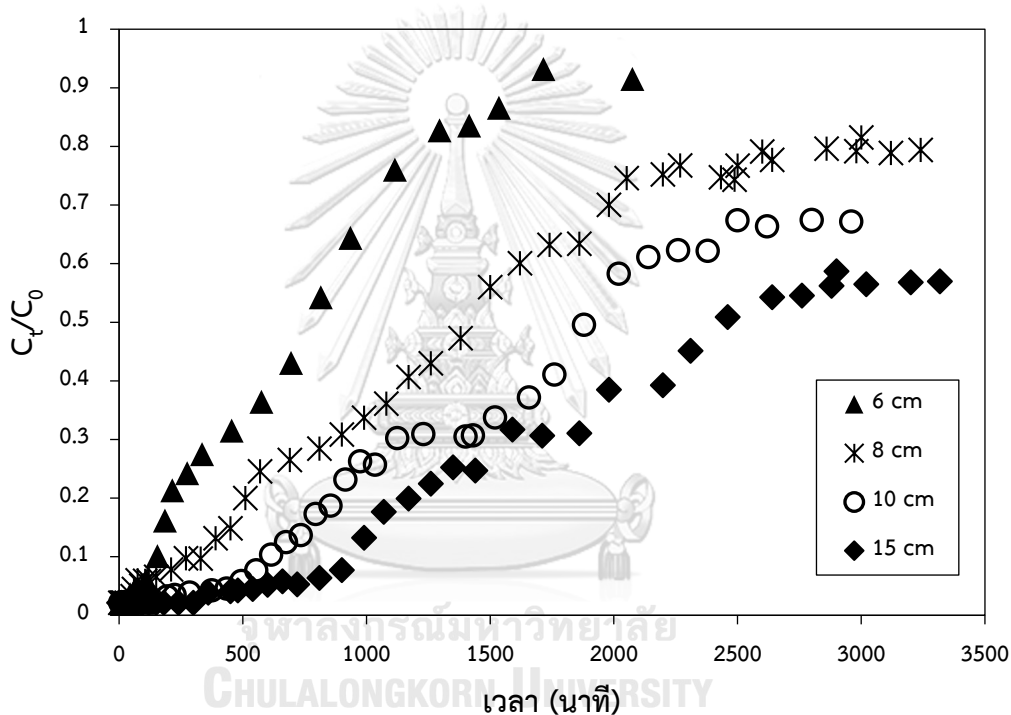


รูปที่ 4-38 เปรียบเทียบไอโซเทอมการดูดซับ IBP โดย AM25 ในน้ำเสียสังเคราะห์โดยใช้สารละลาย
ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ควบคุมพีเอชและความแรงของประจุและในน้ำเสียจริง

4.3 การศึกษากระบวนการดูดซับแบบคอลัมน์

4.3.1 ผลของความสูงของชั้นตัวกลางดูดซับต่อกราฟเบรกทรู

ทำการศึกษาดูดซับในระบบคอลัมน์โดยใช้น้ำเสียจริงซึ่งมีความเข้มข้นเริ่มต้นของ IBP เท่ากับ 20 มิลลิกรัมต่อลิตร และใช้ระบบคอลัมน์ที่บรรจุตัวกลางดูดซับ AM25 สูง 6, 8, 10 และ 15 เซนติเมตรโดยควบคุมอัตราการไหลของน้ำเสียเข้าระบบคอลัมน์ที่ 0.7 มิลลิตรต่อนาที ผลการศึกษาแสดงดังรูปที่ 4-39



รูปที่ 4-39 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มข้นของ IBP ที่เวลาใดๆ ต่อความเข้มข้นเริ่มต้นของ IBP (C_t/C_0) กับเวลา โดยใช้ระบบคอลัมน์ที่บรรจุ AM25 ความยาว 6 8 10 และ 15 เซนติเมตร

จากกราฟเบรกทรูดังกล่าวจะเห็นได้ว่าความชันของกราฟเบรกทรูจะลดลงเมื่อเพิ่มความสูงของชั้นตัวกลางดูดซับเป็นผลจากความกว้างของโซนถ่ายเทมวล (Mass transfer zone) ที่มากขึ้นเมื่อเพิ่มความสูงของชั้นตัวกลางดูดซับ (Han และคณะ, 2009; Sotelo และคณะ, 2012; Liao และคณะ, 2013) และพบว่าเวลาการดูดซับเริ่มหมดประสิทธิภาพ (Breakthrough Time) ซึ่งกำหนดให้เป็นเวลาที่เริ่มตรวจพบความเข้มข้นของ IBP โดย C_t/C_0 เท่ากับ 0.03 เกิดขึ้นที่เวลาประมาณ 30, 55, 195 และ 360 นาทีสำหรับความสูงของชั้นตัวกลางดูดซับ 6, 8, 10 และ 15 เซนติเมตรตามลำดับ

จะเห็นได้ว่า breakthrough time จะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความสูงของชั้นตัวกลางดูดซับ รวมทั้งพบเวลาที่ชั้นตัวกลางดูดซับเข้าสู่สภาวะอิ่มตัว (Saturation times) ประมาณ 1700 นาที ($C_t/C_0 = 0.932$) สำหรับความสูงของชั้นตัวกลางดูดซับ 6 เซนติเมตร, 2000 นาที ($C_t/C_0 = 0.746$) สำหรับความสูงของชั้นตัวกลางดูดซับ 8 เซนติเมตร, 2200 นาที ($C_t/C_0 = 0.636$) สำหรับความสูงของชั้นตัวกลางดูดซับ 10 เซนติเมตร และ 2800 นาที ($C_t/C_0 = 0.562$) สำหรับความสูงของชั้นตัวกลางดูดซับ 15 เซนติเมตร จะเห็นได้ว่าระยะเวลาเพื่อเข้าสู่สภาวะชั้นตัวกลางดูดซับอิ่มตัว (Saturation times) จะนานมากขึ้นเมื่อทำการเพิ่มความสูงของชั้นตัวกลางดูดซับเช่นเดียวกัน (Singh, Kumar และ Gaur, 2012; Sotelo และคณะ, 2013; Dubey และคณะ, 2014)

นอกจากนั้นยังสามารถหาค่าพารามิเตอร์ต่างๆจากกราฟเบรกทรูได้ ประกอบด้วย ความจุการดูดซับที่สภาวะอิ่มตัวของชั้นตัวกลางดูดซับ (q_s) ความจุการดูดซับที่เวลาเบรกทรู (q_b) โชนถ่ายเทมวลสาร (MTZ) และประสิทธิภาพการกำจัด (%removal) ซึ่งคำนวณได้จากสมการ 4.11, 4.13, 4.14 และ 4.15 ตามลำดับ โดยแสดงค่าดังตารางที่ 4-13

$$q_s = \frac{q_{tot}}{m} \quad (4.11)$$

$$q_{tot} = \frac{(C_0 - C_{sat}) \times t_s \times Q}{m} \quad (4.12)$$

$$q_b = \frac{(C_0 - C_b) \times t_b \times Q}{m} \quad (4.13)$$

$$MTZ = \left(1 - \frac{q_b}{q_s}\right) Z \quad (4.14)$$

$$\%removal = \frac{q_{tot} \times 100}{M_{tot}} \quad (4.15)$$

$$M_{tot} = C_0 \times Q \times t_s \quad (4.16)$$

เมื่อ q_b คือความจุการดูดซับที่เวลาเบรกทรู (มก./ก.), q_s คือ ความจุการดูดซับที่สภาวะอิ่มตัวของชั้นตัวกลางดูดซับ (มก./ก.), q_{tot} คือ น้ำหนักของ IBP ที่ถูกดูดซับในคอลัมน์จนถึงเวลาที่คอลัมน์เข้าสู่

สภาวะอิ่มตัว (มก.), C_0 คือความเข้มข้นเริ่มต้นของ IBP, C_b คือความเข้มข้นของ IBP ที่จุดเบรกทुरु (มก./ล.), C_{sat} คือความเข้มข้นของ IBP ที่สภาวะอิ่มตัวของชั้นตัวกลางดูดซับ (มก./ล.), t_b คือเวลาที่จุดเบรกทुरु (นาท), t_s คือเวลาที่สภาวะอิ่มตัวของชั้นตัวกลางดูดซับ (นาท), Q คืออัตราการไหลของสารละลาย (ล./นาท), m คือน้ำหนักแห้งของตัวกลางดูดซับ (กรัม), Z คือความสูงของชั้นตัวกลางดูดซับ (ซม.), MTZ คือโซนถ่ายเทมวลสาร (ซม.), M_{tot} คือน้ำหนักของ IBP ที่เข้าคอลัมน์จนถึงเวลาที่คอลัมน์เข้าสู่สภาวะอิ่มตัว (มก.) และ $\%removal$ คือประสิทธิภาพการกำจัด

ตารางที่ 4-13 แสดงค่าพารามิเตอร์ต่างๆจากกราฟเบรกทुरु

พารามิเตอร์	ความสูงของชั้นตัวกลางดูดซับ (เซนติเมตร)			
	6	8	10	15
q_b (มก./ก.)	0.6889	0.7758	1.6765	2.4126
q_s (มก./ก.)	2.6225	7.5126	7.8751	8.1528
MTZ	4.42	7.17	7.87	10.56
%Removal	6.42	25.11	39.20	40.59

จากตารางที่ 4-13 จะเห็นได้ว่าความจุการดูดซับที่เวลาเบรกทुरु, ความจุการดูดซับที่สภาวะอิ่มตัวของชั้นตัวกลางดูดซับ, โซนถ่ายเทมวลสาร และประสิทธิภาพการกำจัดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความสูงของชั้นตัวกลางดูดซับ (Auta และ Hameed, 2014) และเมื่อพิจารณาค่า EBCT กับอัตราการใช้ตัวกลางดูดซับของระบบคอลัมน์ที่ความยาวต่างๆจากสมการที่ 4.17 และสมการที่ 4.18 ตามลำดับ โดยแสดงค่าดังกล่าวตามตารางที่ 4-14 และมีกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง EBCT กับอัตราการใช้ตัวกลางดูดซับ AM25 แสดงดังรูปที่ 4-40

$$EBCT = \frac{\text{ปริมาตรของชั้นตัวกลางดูดซับ}}{\text{อัตราการไหลของสารละลาย}} \quad (4.17)$$

$$\text{อัตราการใช้ตัวดูดซับ} = \frac{\text{น้ำหนักของตัวกลางดูดซับในคอลัมน์}}{\text{ปริมาตรของสารละลายที่ผ่านคอลัมน์จนกระทั่งถึงจุดเบรคทลู}} \quad (4.18)$$

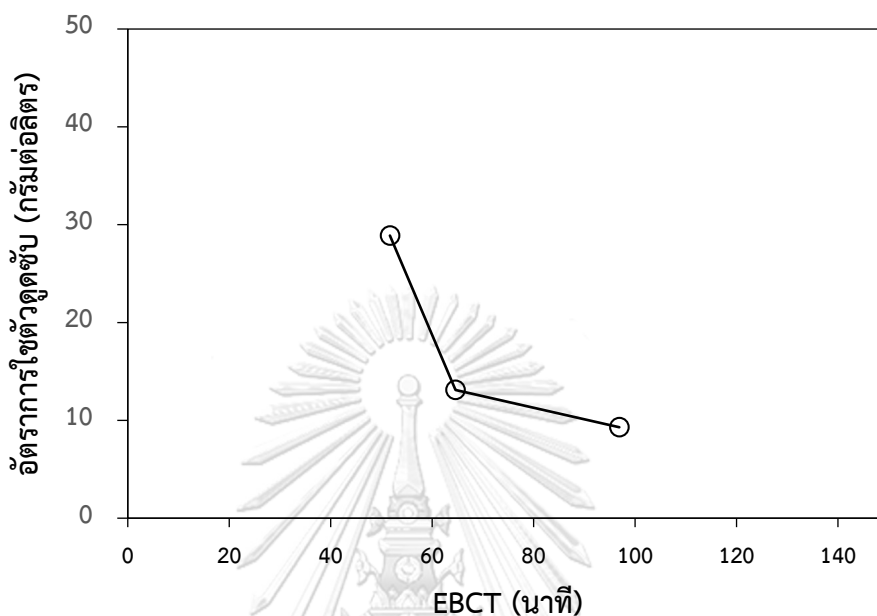
ตารางที่ 4-14 แสดงค่า EBCT และ อัตราการใช้ตัวกลางดูดซับ AM25

พารามิเตอร์	ความสูงของชั้นตัวกลางดูดซับ (เซนติเมตร)			
	6	8	10	15
น้ำหนักตัวกลางดูดซับ (กรัม)	0.6808	1.1121	1.7890	2.3420
ปริมาตรของชั้นตัวกลางดูดซับ (ลูกบาศก์เซนติเมตร)	27.13	36.17	45.22	67.82
เวลาที่จุดเบรคทลู (นาทีก)	30	55	195	360
ปริมาตรของสารละลายที่ผ่านคอลัมน์ จนกระทั่งถึงจุดเบรคทลู (ลิตร)	0.0210	0.0385	0.1365	0.252
EBCT (นาทีก)	38.76	51.68	64.59	96.89
อัตราการใช้ตัวดูดซับ (กรัมต่อลิตร)	32.42	28.89	13.11	9.29

ซึ่งพบว่า EBCT และ ปริมาตรของสารละลายที่ผ่านคอลัมน์จนกระทั่งถึงจุดเบรคทลู (V_b) มีค่ามากขึ้น ในขณะที่อัตราการใช้ตัวกลางดูดซับมีค่าน้อยลงเมื่อความสูงของชั้นตัวกลางดูดซับเพิ่มขึ้นสอดคล้องกับงานวิจัยของ Singh, Ghosh และ CB, 2016 ซึ่งอธิบายได้ว่าค่าอัตราการใช้ตัวกลางดูดซับยิ่งน้อย จะแสดงถึงการใช้ตัวกลางดูดซับได้คุ้มค่ามากที่สุด

ดังนั้นจากข้อมูลข้างต้นสามารถอธิบายได้ว่าเมื่อเพิ่มความสูงของชั้นตัวกลางดูดซับจะทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับสูงขึ้นและมีระยะเวลาในการดูดซับยาวนานขึ้น เนื่องจากมีปริมาณและพื้นที่ผิวของ AM25 ที่ใช้ในการดูดซับสารตกค้างทางยาเพิ่มมากขึ้น (พัฒนศักดิ์ และคณะ, 2557)

นอกจากนี้ยังทำให้มีระยะเวลาเพื่อให้เกิดการสัมผัสระหว่างมลสารและตัวกลางดูดซับมากขึ้นอีกด้วย (Auta และ Hameed, 2014)



รูปที่ 4-40 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง EBCT กับอัตราการใช้ตัวดูดซับ AM25 ในการดูดซับ

นอกจากนี้เมื่อพิจารณาแบบจำลองต่างๆ ประกอบด้วยแบบจำลองของโบฮาร์ทและอดัม (สมการที่ 4.19) แบบจำลองของโทมัส (สมการที่ 4.20) และแบบจำลองของยูนและเนวสัน (สมการที่ 4.21) เพื่อใช้อธิบายจลนพลศาสตร์การดูดซับในระบบคอลัมน์และใช้ทำนายกราฟเบรกทู โดยมีกราฟความสอดคล้องและค่าคงที่ต่างๆแสดงดังรูปที่ 4-41 และตารางที่ 4-15 ตามลำดับ

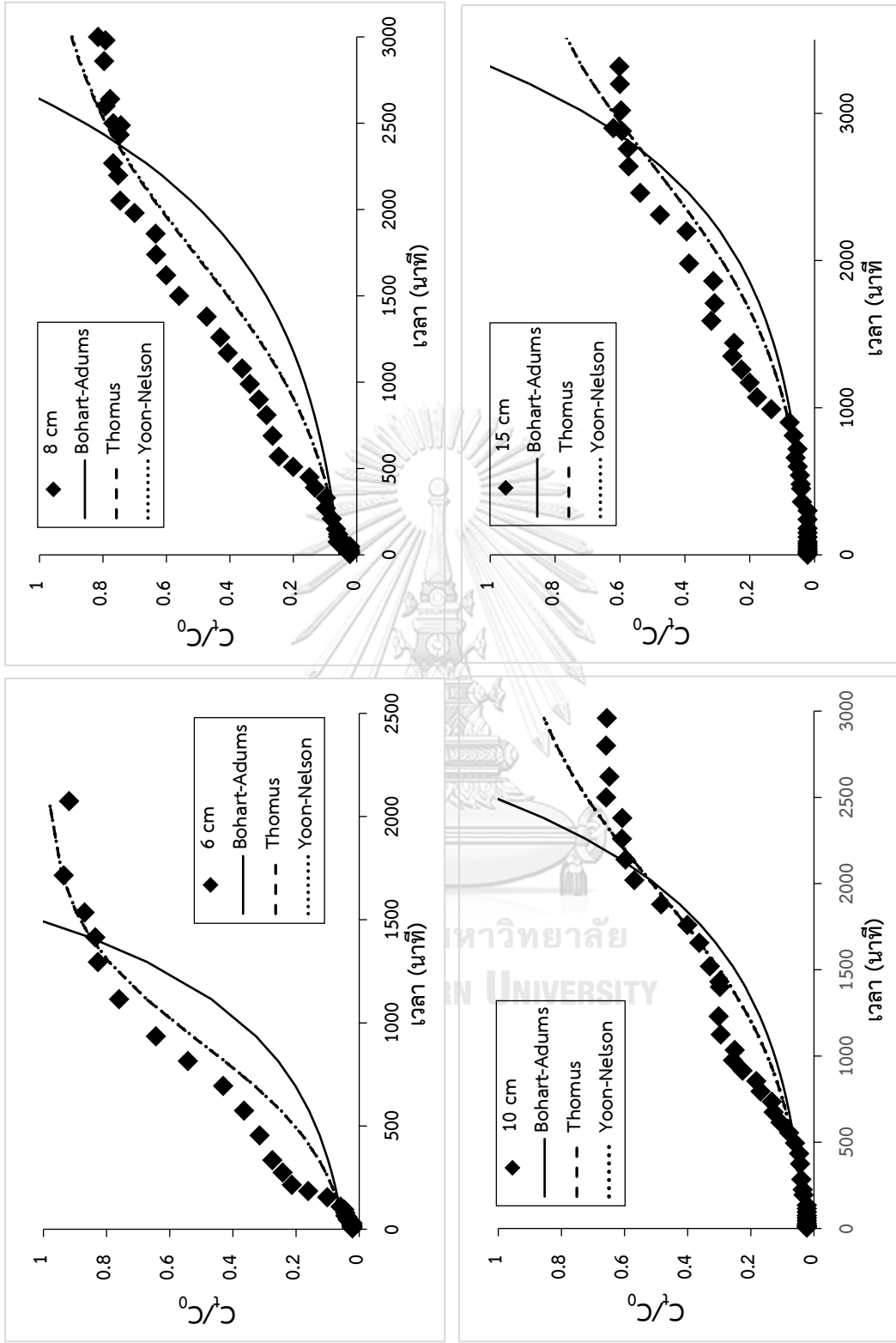
$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = k_{AB}C_0t - k_{AB}N_0\frac{Z}{F} \quad (4.19)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{Th}q_0m}{Q} - k_{Th}C_0t \quad (4.20)$$

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = k_{YN}t - \tau k_{YN} \quad (4.21)$$

เมื่อ k_{AB} คือ ค่าคงที่อัตราของโบฮาร์ทและอดัม (ลบ.ชม./มก.-นาท), N_0 คือ ความจุการดูดซับของตัวดูดซับ (มก./ล.), F คือ อัตราเร็วการไหลของสารละลาย (ชม./นาท), k_{Th} คือ ค่าคงที่ของโทมัส (ล./มก.-นาท), q_0 คือ ความสามารถในการดูดซับสูงสุด (มก./ล.), k_{YN} ค่าคงที่อัตราเร็วยูน-เนลสัน (/นาท) τ คือ เวลาร้อยละ 50 สำหรับการดูดซับของตัวถูกดูดซับบนเส้นโค้งการดูดซับ (/นาท)

จากตารางที่ 4-15 เมื่อพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์การกำหนด (R^2) พบว่ากราฟเบรกทรูที่ได้จากการทดลองมีความสอดคล้องกับแบบจำลองของโทมัส และแบบจำลองของยูนและเนลสันเช่นเดียวกัน โดยมีค่าสัมประสิทธิ์การกำหนดใกล้เคียงกันอย่างมาก และเมื่อพิจารณาค่าคงที่ต่างๆในแบบจำลองของโทมัสพบว่าค่าความจุการดูดซับ (q_0) และค่าคงที่อัตราเร็วของโทมัส (k_{Th}) มีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มความสูงของชั้นตัวกลางดูดซับสอดคล้องกับงานวิจัยของ (Sotelo และคณะ, 2013; Singh และคณะ, 2016) ส่วนค่าคงที่ต่างๆในแบบจำลองของยูนและเนลสันพบว่าค่าคงที่อัตราเร็วของยูนและเนลสัน (k_{YN}) มีแนวโน้มลดลงในขณะที่เวลาร้อยละ 50 สำหรับการดูดซับของตัวถูกดูดซับบนเส้นโค้งการดูดซับ (τ) เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเพิ่มความสูงของชั้นตัวกลางดูดซับ (Han และคณะ, 2009; Singh, Kumar และ Gaur, 2012; Sotelo และคณะ, 2013;) ส่วนแบบจำลองของโบฮาร์ทและอดัมไม่มีความสอดคล้องกับกราฟเบรกทรูที่ได้จากการทดลอง ($R^2 < 0.7$) เนื่องจากแบบจำลองของโบฮาร์ทและอดัมเหมาะสมสำหรับการอธิบายในช่วงเริ่มต้นของกราฟเบรกทรู ($C_t / C_0 < 0.15$) (Lawal และ Moodley, 2017; Liao และคณะ, 2013)



รูปที่ 4-41 เปรียบเทียบแบบจำลองการดูดซับ IBP ในระบบคอลัมน์ที่มีความสูงของตัวกลางดูดซับ AM25 6, 8, 10 และ 15 เซนติเมตร

ตารางที่ 4-15 แสดงค่าคงที่แบบจำลองการดูดซับของระบบคอลัมน์ที่ความสูงของชั้นตัวกลางดูดซับ
ต่างๆ

แบบจำลอง	ค่าคงที่	ความสูงของชั้นตัวกลางดูดซับ (เซนติเมตร)			
		6	8	10	15
Bohart Adams	k_{AB} (ล./มก.-นาทีก) \times 10^{-2}	0.000860	0.004778	0.0062	0.004715
	N_0 (มก./ล.)	893.2960	1184.02	876.2190	799.113
	R^2	0.5513	0.6805	0.7313	0.6771
Thomas	k_{Th} (ล./มก.-นาทีก) \times 10^{-2}	0.015	0.0073	0.0079	0.006
	q_0 (มก./ก.)	21.4722	25.1606	17.5457	18.5
	R^2	0.95962	0.9445	0.9478	0.9202
Yoon- Nelson	k_{YN} (/นาทีก)	0.0034	0.0017	0.0018	0.0014
	τ (/นาทีก)	902.6180	1725.35	1973.67	2652.86
	R^2	0.9594	0.9436	0.9478	0.9202

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (MOFs) ชนิด MIL-53(Al) และ ZIF-8(Zn) และขึ้นรูปเป็นเม็ดด้วยอัลจิเนต (Alginate/ MIL-53(Al)) และโพลีไวนิลลิตินฟลูออไรด์ (PVDF/ MIL-53(Al)) รวมทั้งศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ได้ เพื่อใช้เป็นตัวกลางดูดซับในการศึกษากระบวนการดูดซับไอบูโพรเฟน (IBP) คีโตโพรเฟน (KET) และ นาพรอกเซน (NPX) ภายใต้ระบบที่ละเท ประกอบด้วย การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ การแพร่เข้าสู่รูพรุน และไอโซเทอมการดูดซับในน้ำเสียสังเคราะห์ชนิดมลสารเดี่ยวที่ความเข้มข้นสูง น้ำเสียสังเคราะห์ชนิดมลสารผสมที่ความเข้มข้นสูง น้ำเสียสังเคราะห์ชนิดมลสารเดี่ยวที่ความเข้มข้นต่ำ และน้ำเสียจริงที่ความเข้มข้นสูง รวมทั้งศึกษากระบวนการดูดซับภายใต้ระบบคอลัมน์ของตัวกลางดูดซับชนิดเม็ด

5.1.1 การศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ

การศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับชนิดผงสามารถยืนยันได้ว่า ตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ได้เป็นวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิด MIL-53(Al) และ ZIF-8(Zn) นอกจากนั้นยังทำให้ทราบถึงสมบัติทางกายภาพและเคมีที่แตกต่างกันของตัวกลางดูดซับดังกล่าวซึ่งเป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อการดูดซับสารตกค้างทางยา ส่วนตัวกลางดูดซับชนิดเม็ด Alginate/ MIL-53(Al) มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างในสารละลายฟอสเฟสบัฟเฟอร์ แต่มีความคงตัวในน้ำเสียจริง ส่วน PVDF/ MIL-53(Al) มีความคงตัวทั้งในสารละลายฟอสเฟสบัฟเฟอร์และน้ำเสียจริง

5.1.2 การศึกษากระบวนการดูดซับแบบที่ละเท

5.1.2.1 การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ

จากการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับบนตัวกลางดูดซับชนิดผง พบว่า MIL-53(Al) มีอัตราเร็วในการดูดซับ IBP KET และ NPX สูงกว่า PAC อย่างเห็นได้ชัด พิจารณาได้จากการใช้

ระยะเวลาเข้าสู่สภาวะสมดุลที่เร็วกว่าและอัตราเร็วการดูดซับช่วงเริ่มต้นที่สูงกว่า ส่วน ZIF-8(Zn) ไม่ปรากฏการดูดซับขึ้น และเมื่อขึ้นรูป MIL-53(Al) เป็นเม็ดด้วยอัลจิเนตส่งผลให้อัตราเร็วในการดูดซับช้าลง โดยใช้ระยะเวลาเข้าสู่สภาวะสมดุลมากขึ้นจาก 90 นาทีเป็น 180 นาที แต่อย่างไรก็ดี Alginate/ MIL-53(Al) ก็มีอัตราเร็วในการดูดซับสูงกว่า GAC โดยจลนพลศาสตร์การดูดซับทั้งหมดสอดคล้องกับสมการจลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือน ส่วน PVDF/ MIL-53(Al) ไม่ปรากฏการดูดซับขึ้น

5.1.2.2 การศึกษาการแพร่เข้าสู่รูพรุน

จากการศึกษาการแพร่เข้าสู่รูพรุนของตัวกลางดูดซับชนิดผง พบว่าขั้นตอนการแพร่ของ IBP KET และ NPX เข้าสู่รูพรุนของ MIL-53(Al) เป็นขั้นตอนกำหนดอัตราการดูดซับ เช่นเดียวกับการดูดซับสารตกค้างทางยาตั้งกล่าวโดย PAC ซึ่งค่าคงที่อัตราการแพร่ภายใน (K_{ip2}) บนตัวกลางดูดซับทั้ง 2 ตัวไม่แตกต่างกันมากนัก และเมื่อขึ้นรูปตัวกลางดูดซับเป็นเม็ดด้วยอัลจิเนตสารขึ้นรูปจะเป็นอุปสรรคในการแพร่ของสารตกค้างทางยาเข้าสู่ MIL-53(Al) ทำให้อัตราเร็วในการดูดซับทั้งหมดถูกจำกัดจากการผ่านชั้นฟิล์มภายนอกของ MIL-53(Al) พิจารณาได้จากค่าคงที่อัตราการแพร่ภายนอก (K_{op1}) ที่น้อยกว่า MIL-53(Al) อย่างเห็นได้ชัด

5.1.2.3 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับในน้ำเสียสังเคราะห์ชนิดมลสารเดี่ยวที่ความเข้มข้นสูง

จากการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับพบว่า MIL-53(Al) มีความจุการดูดซับ IBP KET และ NPX สูงกว่า PAC อย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากสมบัติทางกายภาพและเคมีของ MIL-53(Al) ที่ส่งผลให้เกิดกลไกต่างๆที่คาดว่าจะทำให้เกิดการดูดซับสารตกค้างทางยาบน MIL-53(Al) ประกอบด้วย แรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตย์ อันตรกิริยา π - π และปรากฏการณ์ breathing effect ส่วน ZIF-8(Zn) ไม่ปรากฏการดูดซับขึ้น เนื่องจากมีอนุภาคขนาดใหญ่และมีพื้นผิวภายนอกเรียกว่า MIL-53(Al) อย่างเห็นได้ชัด ทำให้สารตกค้างทางยาไม่สามารถเข้าไปยังรูพรุนภายในได้ และเมื่อขึ้นรูป MIL-53(Al) เป็นเม็ดด้วยอัลจิเนตโดยใช้ MIL-53(Al) ในอัตราส่วนต่างๆ พบว่าความจุการดูดซับสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวลดลงอย่างเห็นได้ชัด โดย AM25 มีความจุการดูดซับสูงที่สุด ดังนั้นการขึ้นรูปตัวกลางดูดซับเป็นเม็ดจะลดปัจจัยที่มีผลต่อศักยภาพในการดูดซับของ MIL-53(Al) ลงอย่างชัดเจน แต่อย่างไรก็ดี AM25 ก็มีความจุการดูดซับสูงกว่า GAC และไอโซเทอมการดูดซับทั้งหมดสอดคล้อง

กับไอโซเทอมการดูดซับของ ซิปส์ และเรดลิกซ์-ปีเตอร์สัน ส่วน PVDF/ MIL-53(AI) ไม่ปรากฏการดูดซับขึ้น เนื่องจาก PVDF มีความเป็น hydrophobic สูง ส่งผลให้สารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวไม่สามารถเข้าถึงรูพรุนและเกิดการดูดซับได้

5.1.2.4 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับในน้ำเสียสังเคราะห์ชนิดมลสารผสมที่ ความเข้มข้นสูง

จากการศึกษาในมลสารผสมพบว่าความจุการดูดซับ IBP และ NPX บน MIL-53(AI) ลดลงอย่างชัดเจน ในขณะที่ความจุการดูดซับ KET ลดลงไม่มากนัก แสดงให้เห็นว่าในมลสารผสมนั้น KET เกิดอันตรกิริยาต่างๆกับ MIL-53(AI) ได้มากกว่า ในขณะที่ IBP และ NPX ดูดซับโดย MIL-53(AI) จากการใช้พื้นที่ผิวร่วมกัน ส่วนการดูดซับบน AM25 พบว่าความจุการดูดซับสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวลดลงในแนวโน้มเดียวกันเช่นเดียวกับ PAC แต่อย่างไรก็ดีการดูดซับโดย MIL-53(AI) ก็ยังมีความจุการดูดซับมากกว่าตัวกลางดูดซับอื่นๆ เช่นเดียวกับการศึกษาการดูดซับในมลสารเดี่ยว

5.1.2.5 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับในน้ำเสียสังเคราะห์ชนิดมลสารเดี่ยวที่ ความเข้มข้นต่ำ

จากการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับในน้ำเสียสังเคราะห์ชนิดมลสารเดี่ยวที่ความเข้มข้นต่ำ พบว่า MIL-53(AI) มีความจุการดูดซับ IBP ที่ความเข้มข้นต่ำมากกว่า AM25 อย่างเห็นได้ชัด ซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับในน้ำเสียสังเคราะห์ชนิดมลสารเดี่ยวที่ความเข้มข้นสูง

5.1.2.6 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับในน้ำเสียจริงชนิดมลสารเดี่ยวที่ความ เข้มข้นสูง

จากการศึกษาพบว่าความจุในการดูดซับสารตกค้างทางยาโดย AM25 ในน้ำเสียจริงใกล้เคียงกับความจุการดูดซับสารตกค้างทางยาโดย AM25 ในสารละลายฟอสเฟสบัฟเฟอร์อย่างมาก และพบว่าตัวกลางดูดซับดังกล่าวไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างทั้งในแง่ของขนาดและลักษณะเนื้อของตัวกลางดูดซับ

5.1.3 การศึกษากระบวนการดูดซับแบบคอลัมน์

จากการศึกษาพบว่าเมื่อเพิ่มความสูงของชั้นตัวกลางดูดซับ ส่งผลให้เวลาที่จุดเบรคทูร (Breakthrough Time) และเวลาที่ชั้นตัวกลางดูดซับเข้าสู่สภาวะอิ่มตัว (Saturation times) เพิ่มมากขึ้น ในขณะที่อัตราการใช้ตัวกลางดูดซับลดลงแสดงให้เห็นว่าเกิดการใช้ตัวกลางดูดซับได้อย่างคุ้มค่ามากที่สุด โดยกราฟเบรคทูรที่ได้จากการทดลองมีความสอดคล้องกับทั้งแบบจำลองของโทมัส และแบบจำลองของยูน-เนวสัน

5.1.4 การนำไปประยุกต์ใช้ในระบบปฏิบัติการจริง

จากผลการศึกษากระบวนการดูดซับสารตกค้างทางยา ได้แก่ IBP KET และ NPX โดยตัวกลางดูดซับที่ขึ้นรูปเป็นเม็ดด้วยอัลจิเนต (Alginate/MIL-53(AL): AM) ในงานวิจัยนี้สามารถแสดงให้เห็นความเป็นไปได้ในการนำตัวกลางดูดซับดังกล่าวไปประยุกต์ใช้กับระบบปฏิบัติการจริง โดยประเมินในด้านต่างๆ ดังนี้

5.1.4.1 ด้านประสิทธิภาพการดูดซับและความคงตัว

จากผลการศึกษาพบว่าตัวกลางดูดซับที่ขึ้นรูปเป็นเม็ดด้วยอัลจิเนต ซึ่งใช้ MIL-53(AL) ในอัตราส่วน 25% (AM25) มีประสิทธิภาพในการดูดซับสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัวสูงกว่าถ่านกัมมันต์แบบเกรดชนิดที่บริสุทธิ์ (Analytical Grade) โดยพิจารณาได้จากระยะเวลาเข้าสู่สภาวะสมดุลที่เร็วกว่าและความจุการดูดซับที่สูงกว่าอย่างเห็นได้ชัด นอกจากนี้ตัวกลางดูดซับดังกล่าวยังมีความคงตัวในน้ำเสียจริง กล่าวคือไม่ปรากฏการเปลี่ยนแปลงทางรูปร่างภายหลังกระบวนการดูดซับ ดังนั้นเมื่อพิจารณาในด้านประสิทธิภาพการดูดซับและความคงตัวดังที่กล่าวมาข้างต้น สามารถชี้ให้เห็นได้อย่างชัดเจนว่ามีความเป็นไปได้ในการนำตัวกลางดูดซับดังกล่าวไปใช้งานในระบบปฏิบัติการจริงได้ และเมื่อพิจารณาแหล่งกำเนิดของสารตกค้างทางยาทั้ง 3 ตัว พบว่าส่วนใหญ่มีการตรวจพบในน้ำเสียจากโรงพยาบาล เนื่องจากยาทั้ง 3 ตัวเป็นยาพื้นฐานที่มีการใช้อย่างแพร่หลายในสถานบริการทางการแพทย์ต่างๆ จึงควรนำตัวกลางดูดซับดังกล่าวมาประยุกต์ใช้กับระบบบำบัดน้ำเสียของสถานบริการทางการแพทย์ เช่น โรงพยาบาล เป็นต้น นอกจากนี้เมื่อพิจารณาถึงความจำเพาะเจาะจงของตัวกลางดูดซับดังกล่าวกับมลสารแล้ว ยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับระบบบำบัดน้ำเสียของโรงงานอุตสาหกรรมผลิตยา โดยมุ่งเน้นถึงการนำกลับคืน (Recovery) ของสารตกค้างทางยาได้อีกด้วย

5.1.4.2 ด้านเศรษฐศาสตร์

การนำตัวกลางดูดซับไปประยุกต์ใช้งานจริง นอกเหนือจากต้องพิจารณาถึงประสิทธิภาพและความคงตัวของตัวกลางดูดซับเป็นปัจจัยลำดับต้นๆแล้ว ยังต้องมองถึงความเป็นไปได้ทางด้านเศรษฐศาสตร์ โดยเมื่อพิจารณาถึงราคาต้นทุนในการผลิต AM25 พบว่ามีต้นทุนสูงกว่า GAC ชนิดที่บริสุทธิ์ (Analytical Grade) เนื่องจากใช้สารเคมีตั้งต้นชนิดที่บริสุทธิ์ซึ่งมีราคาสูง แต่อย่างไรก็ดีพบว่า AM25 มีความจุการดูดซับสูงกว่า GAC ถึง 3 เท่า แสดงดังตารางที่ 5-1 ดังนั้นหากมีการศึกษาเพื่อหาความเป็นไปได้ในการลดต้นทุนการผลิตของตัวกลางดูดซับชนิดเม็ดจนมีราคาต่ำกว่าหรือใกล้เคียงกับ GAC จะส่งผลให้สามารถเข้าถึงการใช้งานและนำตัวกลางดูดซับไปประยุกต์ใช้ได้มากขึ้น อย่างไรก็ตามจำเป็นต้องมีการศึกษากระบวนการและต้นทุนในการกำจัดขั้นสุดท้ายของตัวกลางดูดซับดังกล่าวภายหลังหมดสภาพการใช้งาน เนื่องจากเป็นปัจจัยหนึ่งที่ควรประเมินทางด้านเศรษฐศาสตร์เช่นเดียวกัน

ตารางที่ 5-1 แสดงราคาและความจุการดูดซับของตัวกลางดูดซับชนิดเม็ด

ตัวกลางดูดซับ	ราคา (บาท/กรัม)	ความจุการดูดซับ (มก./ก.)
Alginate/MIL-53(AI)	19	13.97-22.82
GAC (Analytical Grade)	5	4.18-8.10

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาการดูดซับสารกลุ่มยาต้านการอักเสบชนิดไม่ใช้สเตียรอยด์โดยวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ขึ้นรูปด้วยอัลจินตและโพลีไวนิลลิตินฟลูออไรด์ มีข้อเสนอแนะดังนี้

1. ศึกษาการดูดซับในน้ำเสียจริงชนิดมลสารผสมภายใต้ระบบคอลัมน์
2. ศึกษาผลกระทบของการมีอยู่ของสารอินทรีย์ละลายน้ำ (DOM) ต่อความสามารถในการดูดซับสารตกค้างทางยาโดยตัวกลางดูดซับชนิดเม็ด (Alginate/MIL-53(AI)) เพื่อประเมินความเป็นไปได้ในการนำตัวกลางดูดซับชนิดเม็ดดังกล่าวไปใช้กับระบบบำบัดน้ำเสียจริง

3. ศึกษาผลกระทบของการฟื้นฟูสภาพตัวกลางดูดซับชนิดเม็ด (Alginate/MIL-53(AI)) ต่อความสามารถในการดูดซับสารตกค้างทางยา
4. ประเมินความเป็นไปได้ในการลดต้นทุนการผลิตของตัวกลางดูดซับชนิดเม็ด (Alginate/MIL-53(AI))
5. ศึกษาวิธีการกำจัดขั้นสุดท้ายของตัวกลางดูดซับชนิดเม็ด (Alginate/MIL-53(AI)) ภายหลังหมดสภาพการใช้งาน





ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



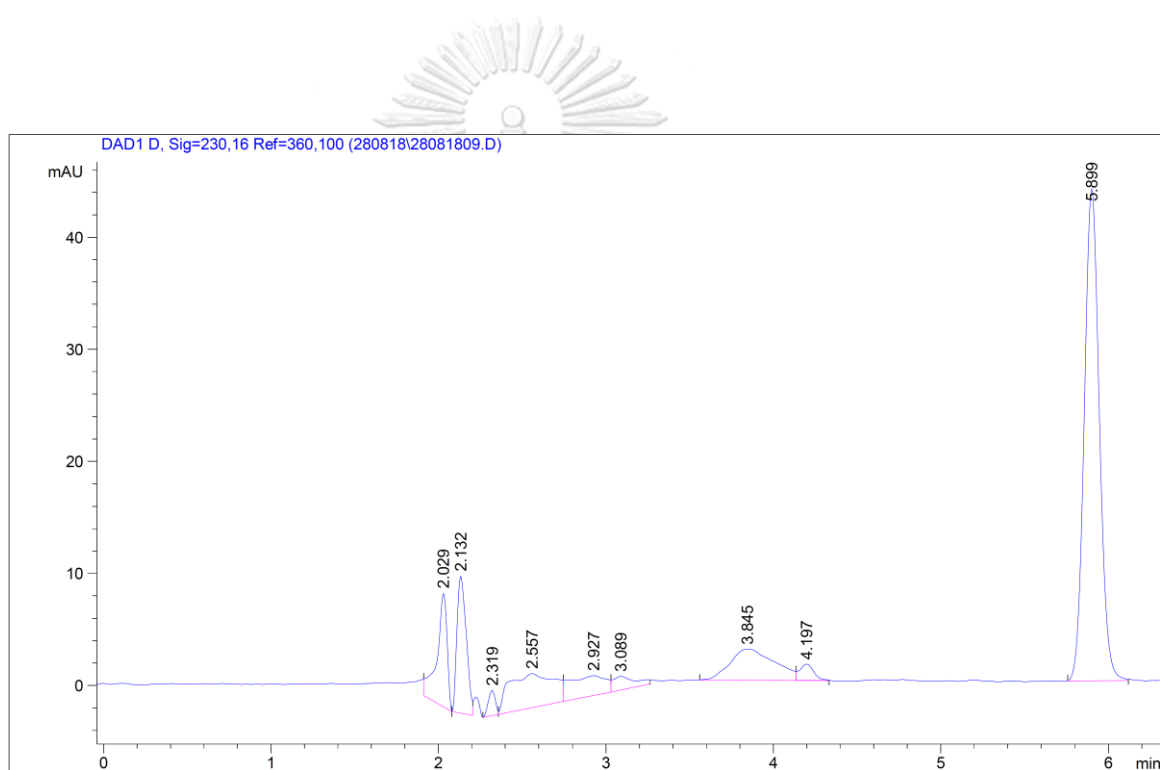
ภาคผนวก ก

HPLC โครมาโตแกรม (Chromatogram) ของ IBP NPX และ KET

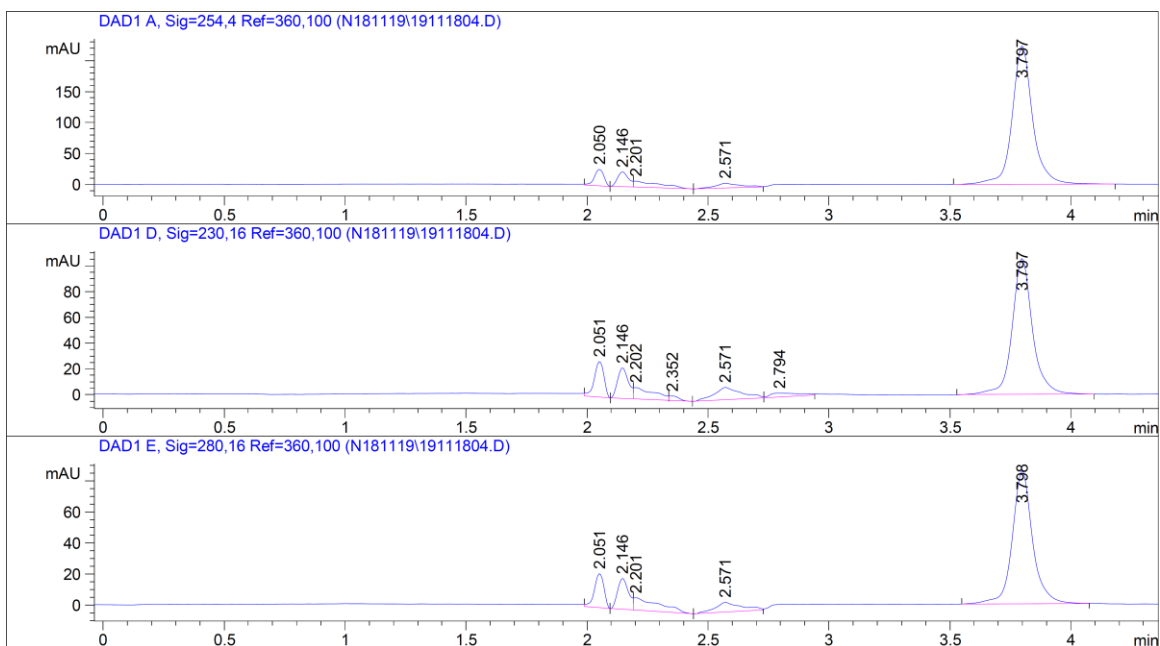
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ ก-1 โครมาโตแกรม (chromatogram) ของ IBP, NPX และ KET ที่ได้จากการวิเคราะห์โดย HPLC ในการศึกษากระบวนการดูดซับในน้ำเสียสังเคราะห์ชนิดมลสารเดี่ยว

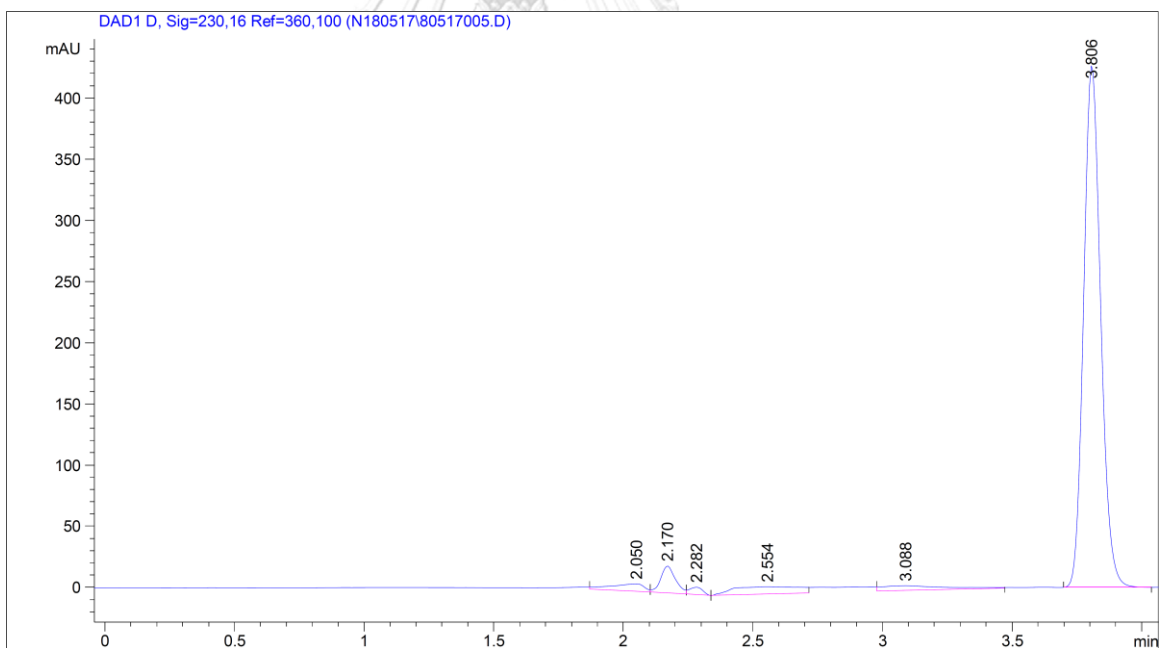
สารตกค้างทางยา	IBP	KET	NPX
เวลาที่สารใช้ในคอลัมน์ (นาที) (Retention time)	5.899	3.797	3.806



รูปที่ ก-1 แสดงโครมาโตแกรมของ IBP ($\lambda=230$ นาโนเมตร)



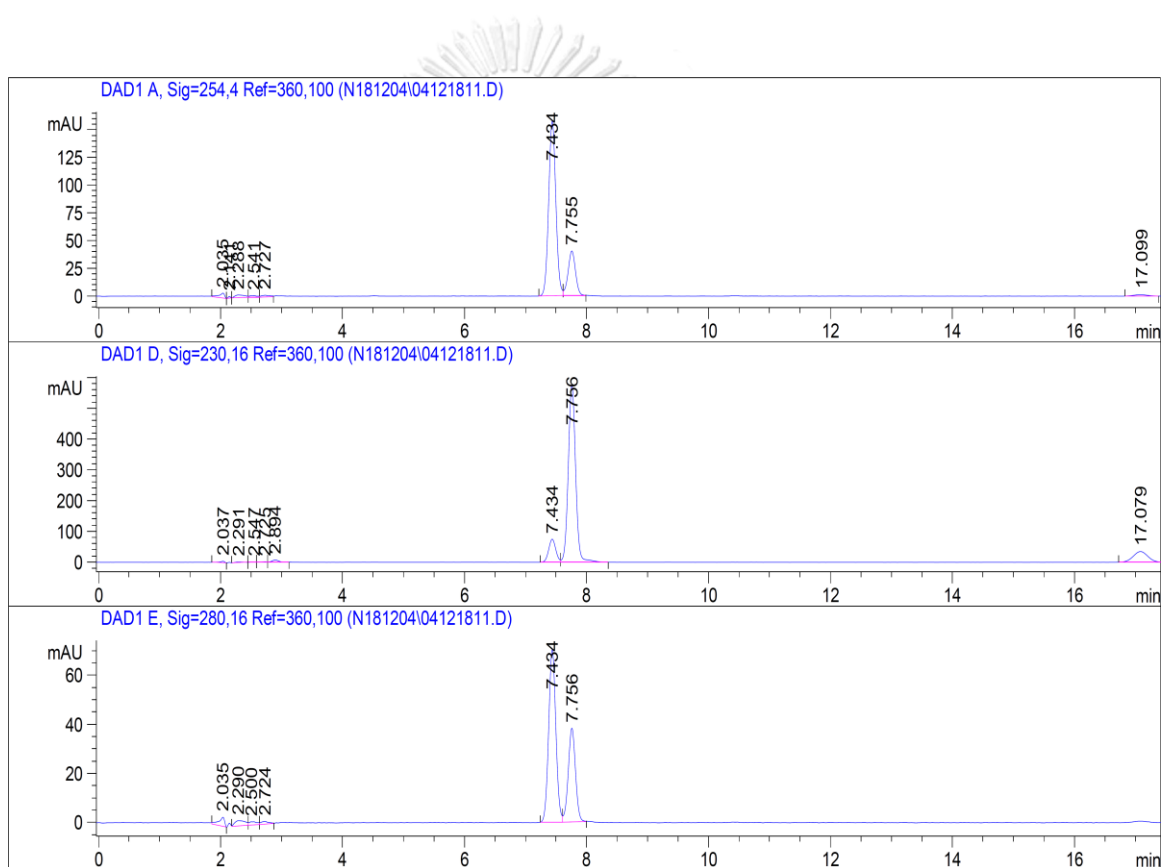
รูปที่ ก-2 แสดงโครมาโตแกรมของ KET ($\lambda=254$ นาโนเมตร)



รูปที่ ก-3 แสดงโครมาโตแกรมของ NPX ($\lambda=230$ นาโนเมตร)

ตารางที่ ก-2 โครมาโตแกรม (chromatogram) ของ IBP, NPX และ KET ที่ได้จากการวิเคราะห์โดย HPLC ในการศึกษากระบวนการดูดซับแบบคัดเลือกในน้ำเสียสังเคราะห์ชนิดมลสารผสม

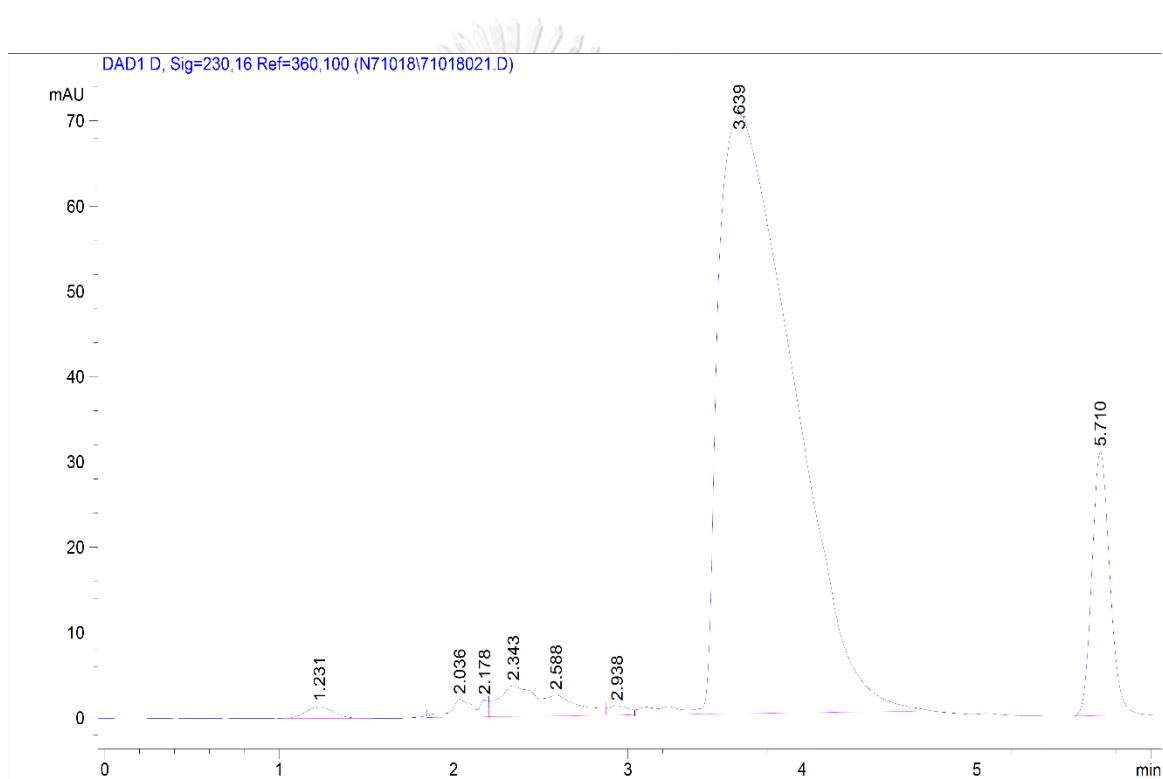
สารตกค้างทางยา	IBP	KET	NPX
เวลาที่สารใช้ในคอลัมน์ (นาที) (Retention time)	7.434	7.756	17.079



รูปที่ ก-4 แสดงโครมาโตแกรมของ IBP, NPX และ KET ในมลสารผสม ($\lambda=230$ นาโนเมตร)

ตารางที่ ก-3 โครมาโตแกรม (chromatogram) ของ IBP ที่ได้จากการวิเคราะห์โดย HPLC ใน การศึกษากระบวนการดูดซับในน้ำเสียจริงชนิดมลสาร

สารตกค้างทางยา	IBP	NOM
เวลาที่สารใช้ในคอลัมน์ (นาที) (Retention time)	5.710	3.639



รูปที่ ก-5 แสดงโครมาโตแกรมของ IBP ในน้ำเสียจริง ($\lambda=230$ นาโนเมตร)

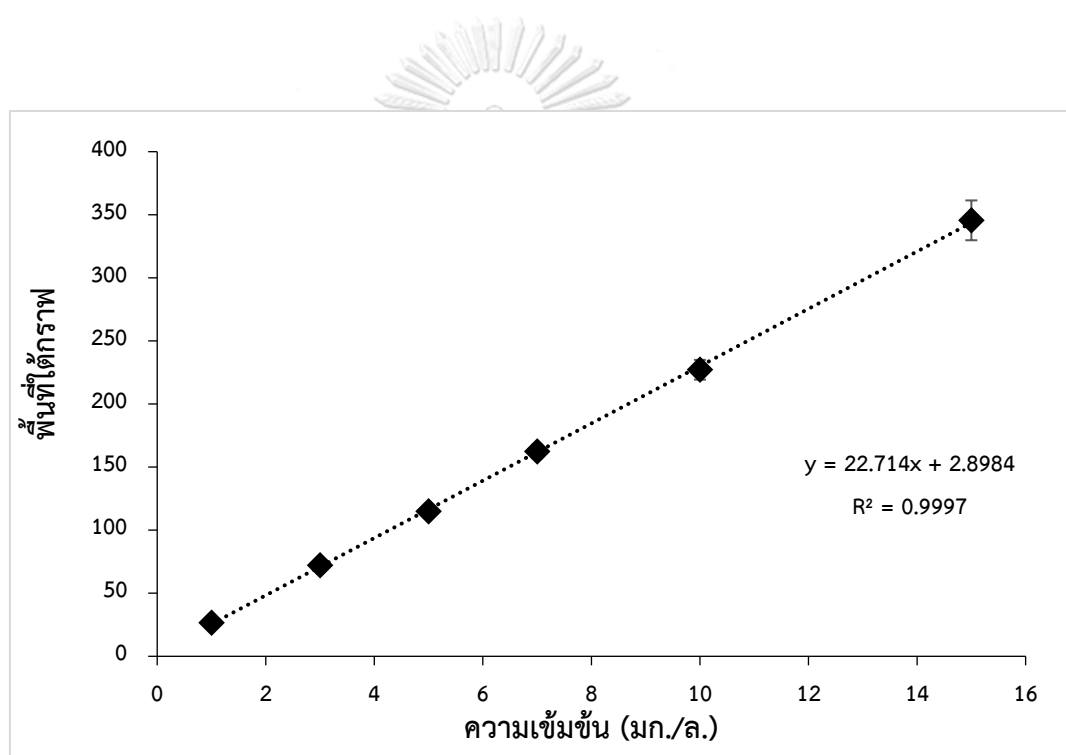


ภาคผนวก ข
กราฟมาตรฐาน

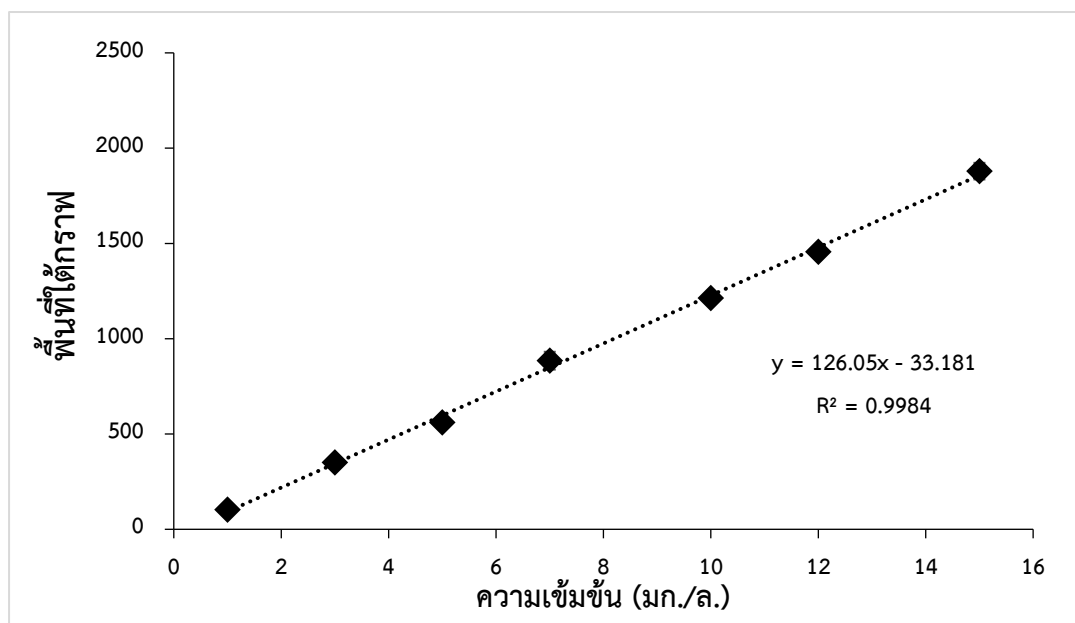
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ ข-1 แสดงสมการเส้นตรงของกราฟมาตรฐานในการศึกษากระบวนการดูดซับแบบที่ละเทใน
มลสารเดียวที่ความเข้มข้นสูง

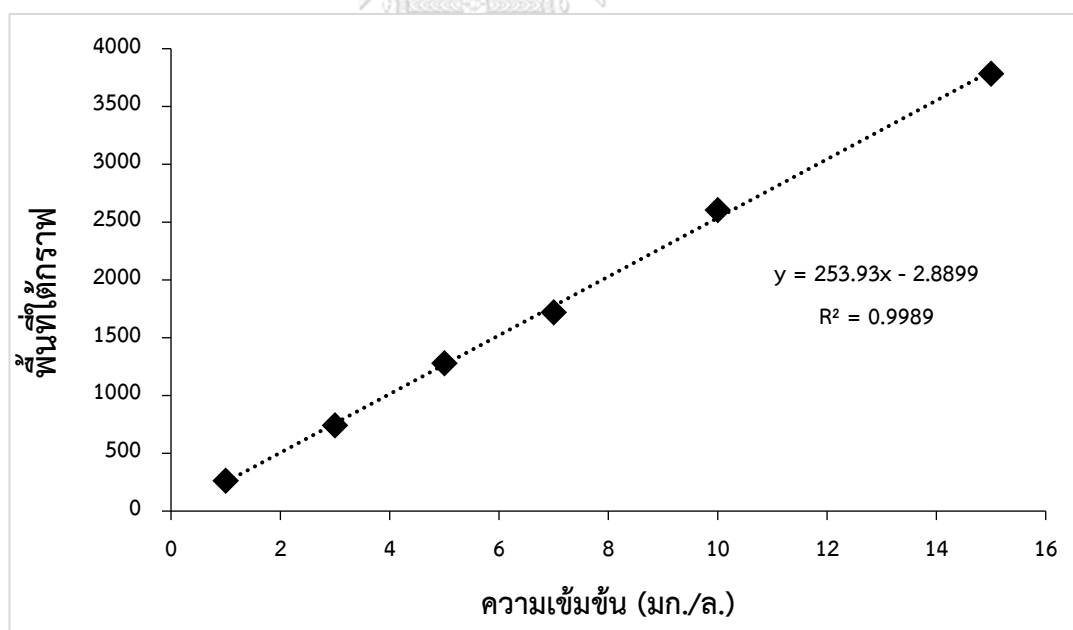
สารตกค้างทางยา	IBP	KET	NPX
สมการเส้นตรง	$Y=22.714X+2.8984$	$y = 126.05x - 33.181$	$Y= 253.93x - 2.8899$
สัมประสิทธิ์การกำหนด (R^2)	0.9997	0.9984	0.9889



รูปที่ ข-1 แสดงกราฟมาตรฐาน ของ IBP ในการศึกษากระบวนการดูดซับแบบที่ละเท
ในมลสารเดียวที่ความเข้มข้นสูง



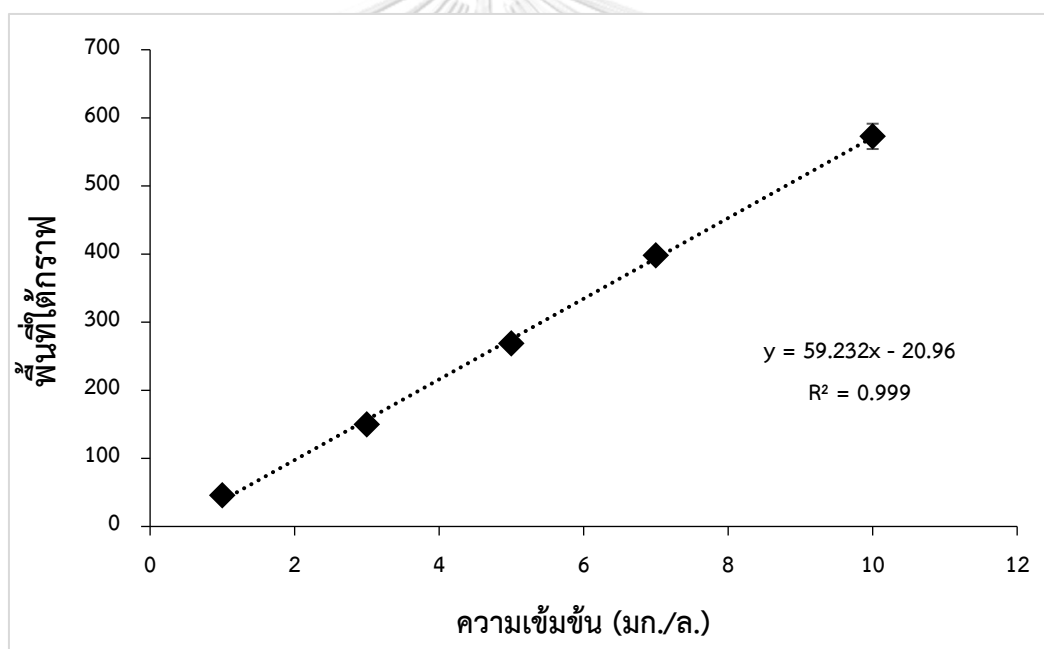
รูปที่ ข-2 แสดงกราฟมาตรฐานของ NPX ในการศึกษากระบวนการดูดซับแบบที่ละเท
ในมลสารเดียวที่ความเข้มข้นสูง



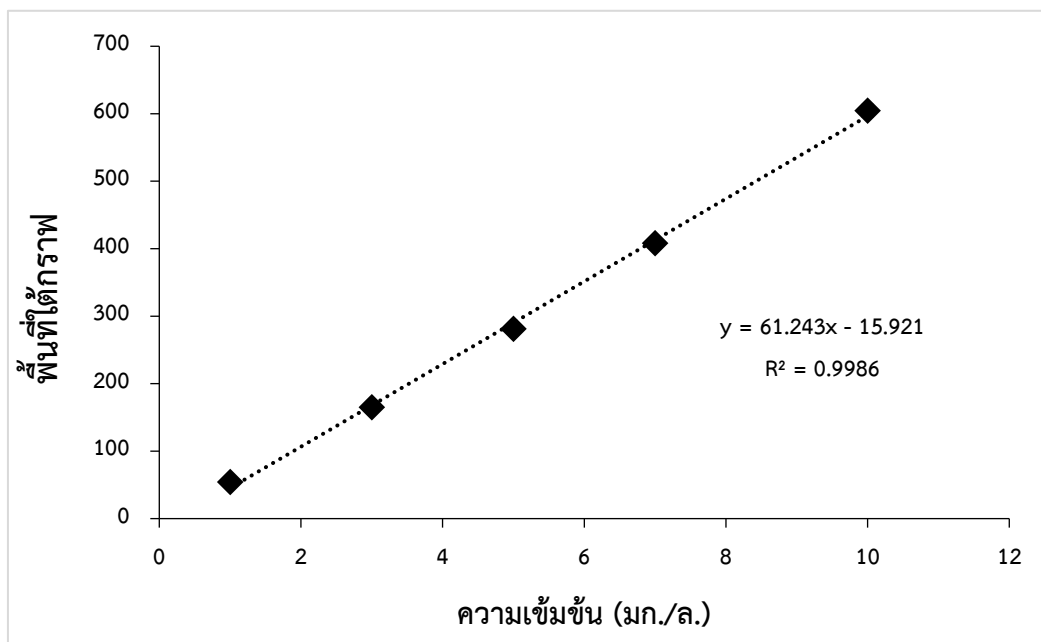
รูปที่ ข-3 แสดงกราฟมาตรฐานของ NPX ในการศึกษากระบวนการดูดซับแบบที่ละเท
ในมลสารเดียวที่ความเข้มข้นสูง

ตารางที่ ข-2 แสดงสมการเส้นตรงของกราฟมาตรฐานในการศึกษากระบวนการดูดซับแบบคัดเลือก
ในโมลสารผสมที่ความเข้มข้นสูง

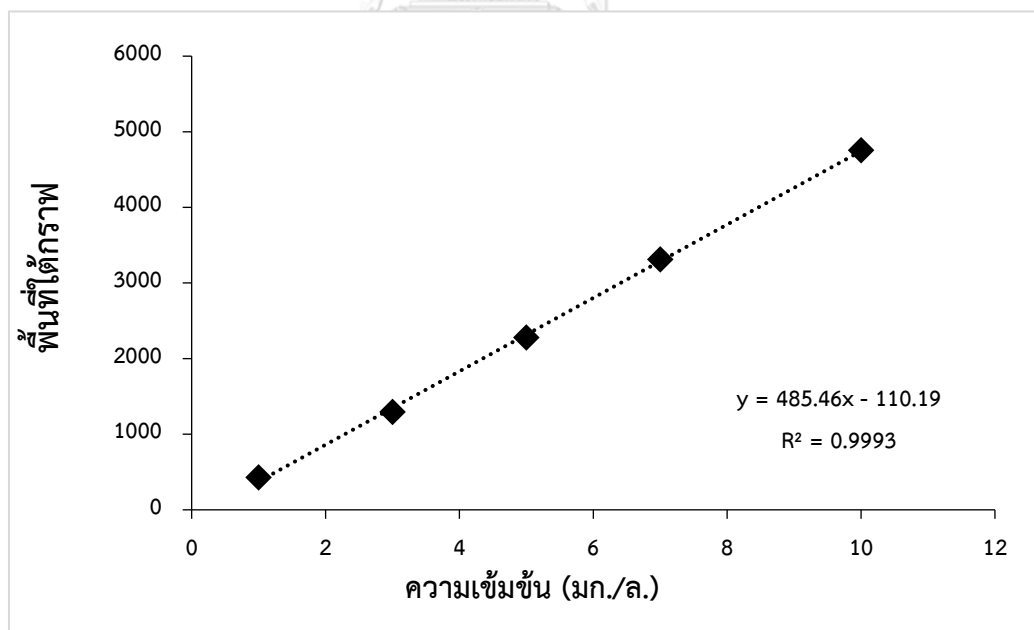
สารตกค้างทางยา	IBP	KET	NPX
สมการเส้นตรง	$y = 59.232x - 20.96$	$y = 61.243x - 15.92$	$y = 485.46x - 110.19$
สัมประสิทธิ์การกำหนด (R^2)	0.999	0.9986	0.9993



รูปที่ ข-4 แสดงกราฟมาตรฐานของ IBP ในการศึกษากระบวนการดูดซับแบบคัดเลือก
ในโมลสารผสมที่ความเข้มข้นสูง



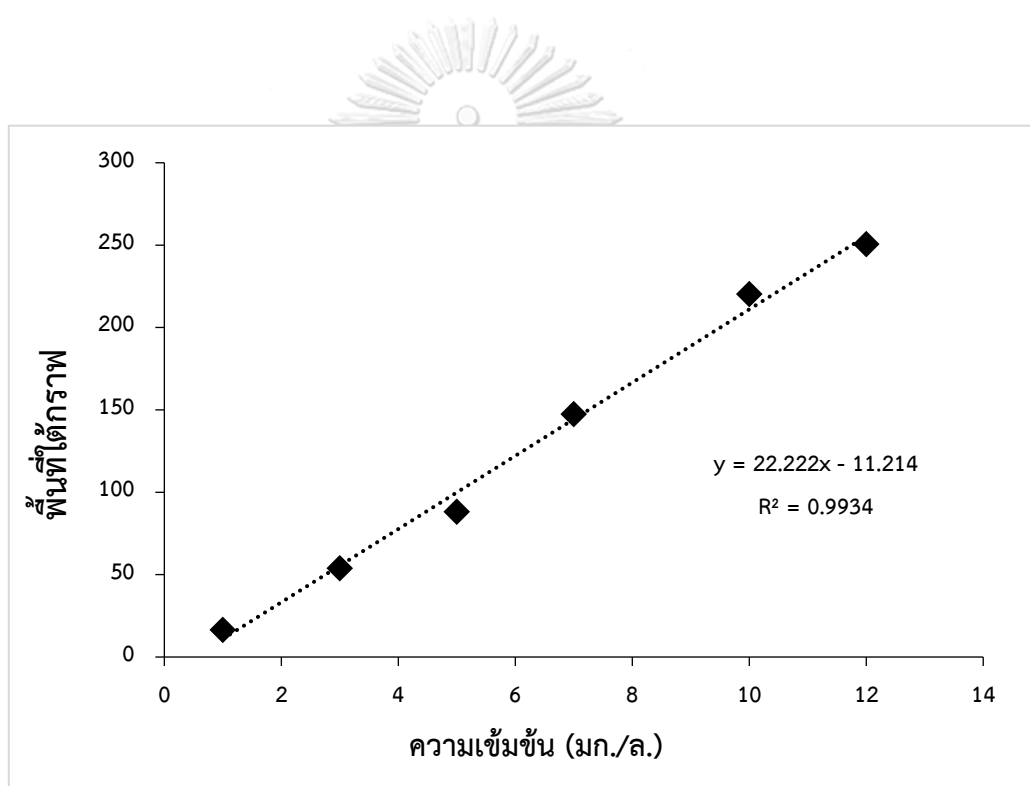
รูปที่ ข-5 แสดงกราฟมาตรฐานของ KET ในการศึกษากระบวนการดูดซับแบบคัดเลือก
ในมลสารผสมที่ความเข้มข้นสูง



รูปที่ ข-6 แสดงกราฟมาตรฐานของ NPX ในการศึกษากระบวนการดูดซับแบบคัดเลือกในมลสารผสม
ที่ความเข้มข้นสูง

ตารางที่ ข-3 แสดงสมการเส้นตรงของกราฟมาตรฐานของ IBP ในการศึกษากระบวนการดูดซับในน้ำเสียจริง

สารตกค้างทางยา	IBP
สมการเส้นตรง	$y = 22.222x - 11.214$
สัมประสิทธิ์การกำหนด (R^2)	0.9934



รูปที่ ข-7 แสดงกราฟมาตรฐานของ IBP ในการศึกษากระบวนการดูดซับในน้ำเสียจริง



ภาคผนวก ค

การศึกษากระบวนการตัดสินใจในระบบทีละเท

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ ค-1 ผลเฉลี่ยการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ IBP โดยตัวกลางดูดซับชนิดผง ประกอบด้วย MIL-53(Al) ZIF-8(Zn) และ PAC โดยควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 และความแรงประจุเท่ากับ 0.01 โมลาร์ณ อุณหภูมิห้อง

MIL-53(Al)			ZIF-8(Zn)			PAC		
T (นาที)	C _t (มก./ล.)	Q _t (มก./ก.)	T (นาที)	C _t (มก./ล.)	Q _t (มก./ ก.)	T (นาที)	C _t (มก./ล.)	Q _t (มก./ก.)
0.5	11.8433	15.2429	1	10.3480	0	0.5	11.03694	2.4656
1	10.3122	21.2227	3	10.1411	0	1	10.7178	5.6444
3	9.7115	32.8717	5	10.1669	0	3	10.4353	8.4661
5	8.5412	41.4075	7	10.6688	0	5	10.2077	10.7222
7	7.6843	46.1211	10	10.4452	0	15	9.8024	14.7726
10	7.2103	54.7513	15	10.4019	0	20	9.7852	14.9318
15	6.3430	61.7317	20	10.6100	0	25	9.5112	17.6644
20	5.6421	65.3992	25	10.5329	0	30	9.2802	19.9585
25	5.2736	68.3984	30	10.5469	0	45	9.0693	22.0571
30	4.9723	74.1723	60	10.6214	0	60	8.7038	25.6947
45	4.3915	79.9886	90	10.5752	0	75	8.4249	28.4701
60	3.8079	84.4502	120	10.4998	0	90	8.4597	28.1178
75	3.3591	85.8505	180	10.5356	0	120	8.0737	31.9676
90	3.2187	87.6598	240	10.8269	0	180	7.7636	35.0543
120	3.0364	89.5020	300	10.7060	0	240	7.2915	39.7556
180	2.8512	89.1248				300	7.1440	41.2194
240	2.8898	86.8884						

ตารางที่ ค-2 ผลเฉลี่ยการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ KET โดยตัวกลางดูดซับชนิดผง ประกอบด้วย MIL-53(Al) ZIF-8(Zn) และ PAC โดยควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 และความแรงประจุเท่ากับ 0.01 โมลาร์ ณ อุณหภูมิห้อง

MIL-53(Al)			ZIF-8(Zn)			PAC		
T (นาที)	C _t (มก./ล.)	Q _t (มก./ก.)	T (นาที)	C _t (มก./ล.)	Q _t (มก./ก.)	T (นาที)	C _t (มก./ล.)	Q _t (มก./ก.)
3	8.08230	18.8202	3	8.9946	0	3	7.0546	7.0598
5	5.9673	21.9207	5	8.8226	0	5	6.3931	10.4524
10	5.6095	27.7094	7	8.4784	0	10	6.2562	11.1539
15	4.9788	29.9121	10	9.3366	0	15	5.6812	14.1028
20	4.7173	30.3749	15	8.9979	0	20	5.7216	13.8958
30	4.6743	32.2034	20	9.4424	0	30	5.1930	16.6064
45	4.4650	32.4512	25	8.9467	0	45	4.5977	19.6593
60	4.3998	32.7083	30	9.1749	0	60	4.31901	21.0886
75	4.4311	33.0725	60	8.7362	0	90	4.16003	21.9037
90	4.2490	33.3949	90	9.4218	0	120	3.6878	24.3257
120	4.3301	33.5173	120	8.9227	0	150	3.4735	25.4243
150	4.3080	34.2992	180	8.9025	0	180	3.2212	26.7182
180	4.2282	33.9111	240	9.0859	0	240	2.8493	28.6254
240	4.2720	33.0969	300	9.3772	0	300	2.8059	28.8483
						360	2.4459	30.6944
						420	2.5328	30.2485

ตารางที่ ค-3 ผลเฉลี่ยการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ NPX โดยตัวกลางดูดซับชนิดผง ประกอบด้วย MIL-53(Al) ZIF-8(Zn) และ PAC โดยควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 และความแรงประจุเท่ากับ 0.01 โมลาร์ ณ อุณหภูมิห้อง

MIL-53(Al)			ZIF-8(Zn)			PAC		
T (นาที)	C _t (มก./ล.)	Q _t (มก./ก.)	T (นาที)	C _t (มก./ล.)	Q _t (มก./ ก.)	T (นาที)	C _t (มก./ล.)	Q _t (มก./ก.)
1	7.1801	17.1087	1	11.4967	0	0.5	9.5835	2.9454
3	6.0093	28.3755	2	12.2992	0	1	9.1523	7.2104
5	5.5405	32.8998	3	12.4781	0	3	8.9151	9.5464
7	4.9423	38.6758	5	12.8880	0	5	8.6754	11.9131
10	4.5846	42.0946	7	12.8930	0	7	8.7083	11.6342
15	4.0629	47.1108	10	12.2345	0	10	8.4513	14.1599
20	3.6637	50.9721	12	12.7981	0	15	8.0901	17.7122
25	3.4873	52.6495	15	13.0632	0	20	8.0583	18.0489
30	3.2542	54.8854	20	12.6198	0	25	7.2975	25.5741
45	2.9052	58.2604	25	13.0177	0	45	6.9966	28.5421
60	2.6813	60.4177	30	12.6449	0	60	6.5904	32.5611
75	2.4279	62.8522	45	13.4132	0	75	6.4417	34.0321
90	2.3261	63.8302	60	13.4057	0	90	6.1121	37.3101
120	2.1679	65.3584	75	12.4622	0	120	5.9839	38.5734
180	2.1795	65.2352	90	11.3539	0	180	5.4440	43.9042
240	2.1504	65.5271	120	13.3502	0	240	5.1435	46.8944
			150	12.1029	0	300	5.07445	47.5652
			180	12.2917	0	360	4.9035	47.5866
			300	11.1825	0			

ตารางที่ ค-4 ผลเฉลี่ยการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ IBP โดย Alginate/MIL-53(AI) ประกอบด้วย Alginate, AM25, AM50 และ AM75 โดยควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 และความแรงประจุเท่ากับ 0.01 โมลาร์ ณ อุณหภูมิห้อง

Alginate			AM25			AM50			AM75		
T (นาที)	C _t (มก./ล.)	Q _t (มก./ก.)	T (นาที)	C _t (มก./ล.)	Q _t (มก./ก.)	T (นาที)	C _t (มก./ล.)	Q _t (มก./ก.)	T (นาที)	C _t (มก./ล.)	Q _t (มก./ก.)
1	10.6999	0	10	9.2251	5.7911	20	11.3477	5.6674	20	10.7846	3.2305
5	10.3222	0	20	9.1479	7.4187	30	11.0429	8.1575	30	10.3830	5.1094
10	10.1351	0	45	9.1806	6.1712	45	10.8362	9.8276	45	9.8784	7.4593
15	10.7615	0	60	8.7908	12.439	60	10.7956	10.1295	60	9.7426	8.0713
20	10.3555	0	75	8.7447	11.8426	75	10.6821	11.0237	75	9.8787	7.4124
30	10.5096	0	90	8.6894	13.5911	90	10.3254	13.8875	90	9.7450	7.9879
45	10.6386	0	120	8.2105	21.0163	120	10.2597	14.3773	120	9.2425	10.3135
60	10.6396	0	150	8.0687	22.9589	150	9.9066	17.1844	150	8.6267	13.1247
90	10.7237	0	180	8.1061	23.8105	180	9.91145	17.0923	180	8.6892	12.7970
120	10.5998	0	240	8.1222	23.1847	240	9.7873	18.0359	240	8.5706	13.3014
180	10.6235	0	300	8.0492	24.0815	300	9.8911	17.1496	300	8.5602	13.3076
240	11.3657	0									
300	10.2182	0									

ตารางที่ ค-5 ผลเฉลี่ยการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ KET โดย Alginate/MIL-53(AI) ประกอบด้วย Alginate, AM25, AM50 และ AM75 โดยควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 และความแรงประจุเท่ากับ 0.01 โมลาร์ ณ อุณหภูมิห้อง

Alginate			AM25			AM50			AM75		
T (นาที)	C _t (มก./ล.)	Q _t (มก./ก.)	T (นาที)	C _t (มก./ล.)	Q _t (มก./ก.)	T (นาที)	C _t (มก./ล.)	Q _t (มก./ก.)	T (นาที)	C _t (มก./ล.)	Q _t (มก./ก.)
10	9.1486	0	10	8.8193	2.1259	10	8.4990	6.6290	10	8.2871	4.6473
20	9.1372	0	20	8.2785	6.5147	20	8.3820	7.7842	20	8.0918	5.6678
30	9.8584	0	30	8.3611	5.8193	30	8.4318	7.2411	30	8.0716	5.7462
60	9.2683	0	60	7.8644	9.8017	60	8.2273	9.2607	60	7.8811	6.7250
90	9.2755	0	90	7.7839	12.4087	90	8.2390	9.2134	90	7.6341	7.9906
120	9.1134	0	120	7.6908	13.1115	120	7.8568	12.8523	120	7.6069	10.0953
180	8.2758	0	180	7.2153	15.2542	180	7.8528	13.8250	180	7.2045	12.1463
240	10.0749	0	240	7.5650	14.0186	240	7.7200	14.0666	240	7.0223	12.0380
300	9.8627	0	300	7.7143	15.7890	300	7.8284	12.9313	300	6.8657	11.7879
			360	7.7361	14.9726	360	7.6650	14.4559	360	6.7664	12.2354
			480	8.2084	13.8273						

ตารางที่ ค-9 ผลเฉลี่ยการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ NPX โดยตัวกลางดูดซับชนิดผง ประกอบด้วย MIL-53(Al), ZIF-8(Zn) และ PAC โดยควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 และความแรงประจุเท่ากับ 0.01 โมลาร์ ณ อุณหภูมิห้อง

MIL-53(Al)				ZIF-8(Zn)				PAC			
C_0 (มก./ล.)	C_t (มก./ล.)	Q_t (มก./ก.)	นน. (กรัม)	C_0 (มก./ล.)	C_t (มก./ล.)	Q_t (มก./ก.)	นน. (กรัม)	C_0 (มก./ล.)	C_t (มก./ล.)	Q_t (มก./ก.)	นน. (กรัม)
0.7334	0.3072	4.26	0.01	0.5905	0.6486	0	0.01	0.5662	0.1069	4.59	0.01
2.0609	0.5771	14.84	0.01	2.1403	2.3282	0	0.01	1.9645	0.6638	12.88	0.0101
3.1865	0.8532	23.33	0.01	3.4389	3.8517	0	0.01	3.6107	1.7322	18.60	0.0101
4.8514	1.5443	33.07	0.01	4.8523	5.4079	0	0.01	4.6697	2.6677	19.63	0.0102
7.3984	2.5233	48.01	0.0102	7.7518	8.1073	0	0.01	7.1499	4.6900	23.88	0.0103
9.3382	3.1574	60.32	0.0103	9.5700	10.2542	0	0.01	9.6407	6.7059	28.77	0.0102
								10.3198	7.1631	30.65	0.0103

ตารางที่ ค-10 ผลเฉลยการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ IBP โดย Alginate/MIL-53(AI) ประกอบด้วย Alginate, AM25, AM50 และ AM75 ซึ่งพิจารณาหน้าผกเฉพาะ MIL-53(AI) และนำปริมาตรทั้งหมด โดยความเข้มข้นเท่ากับ 7 และความแรงประจุเท่ากับ 0.01 โมลาร์ ณ อุณหภูมิห้อง

Alginate															
AM25						AM75									
C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	นน. (กรัม)	Q _t (มก./ก.)	C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	นน.MIL-53(AI) (กรัม)	Q _t (มก./ก.MIL-53(AI))	นน.รวม(กรัม)	Q _t (มก./ก.)	C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	นน.MIL-53(AI) (กรัม)	Q _t (มก./ก.MIL-53(AI))	นน.รวม (กรัม)	Q _t (มก./ก.)
0.9073	0.8509	0.005	2.9829	0.5121	0.3414	0.005725	2.9829	0.0229	0.7457						
2.6460	2.3516	0.005	7.4796	2.2075	1.7120	0.006625	7.4796	0.0265	1.8699						
4.4583	4.3818	0.005	12.1188	4.2975	3.6370	0.00545	12.1188	0.0218	3.0297						
6.6892	6.5165	0.005	13.4194	4.8819	4.1070	0.005775	13.4194	0.0231	3.3549						
9.7246	9.3594	0.005	17.3721	6.5877	5.7469	0.00585	17.3721	0.0234	3.5930						
11.1685	10.6039	0.005	24.2769	10.6795	9.4171	0.0052	24.2769	0.0208	6.0692						
AM50						AM75									
C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	นน.MIL-53(AI) (กรัม)	Q _t (มก./ก.MIL-53(AI))	นน.รวม (กรัม)	Q _t (มก./ก.)	C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	นน.MIL-53(AI) (กรัม)	Q _t (มก./ก.MIL-53(AI))	นน.รวม (กรัม)	Q _t (มก./ก.)				
0.5121	0.3199	0.0116	1.6571	0.0232	0.828533	0.6802	0.5453	0.0210	0.6424	0.028	0.4818				
0.5059	0.2806	0.01135	1.9850	0.0227	0.992518	2.0911	1.4573	0.0212	2.9966	0.0282	2.2475				
2.0911	1.4408	0.01125	5.7802	0.0225	2.890121	2.9087	1.9849	0.0227	4.0789	0.0302	3.0592				
2.5771	1.7817	0.01205	6.6005	0.0241	3.300231	4.3370	3.1702	0.0215	5.4396	0.0286	4.0797				
4.6324	3.4900	0.01145	9.9775	0.0229	4.988738	5.0386	3.6219	0.0209	6.7704	0.0279	5.0778				
6.0711	4.7227	0.01155	11.6748	0.0231	5.837403	6.8378	5.1168	0.0216	7.9675	0.0288	5.9756				
10.3131	7.8017	0.01165	21.5568	0.0233	10.7784	9.3463	6.9793	0.0218	10.8453	0.0291	8.1340				
						10.2042	7.7987	0.0216	11.1369	0.0288	8.3527				

ตารางที่ ค-11 ผลเฉลี่ยการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ KET โดย Alginate/MIL-53(AU) ประกอบด้วย Alginate, AM25, AM50 และ AM75 ซึ่งพิจารณาน้ำหนักเฉพาะ MIL-53(AU) และน้ำหนักรวมทั้งหมด โดยควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 และความเข้มข้นเท่ากับ 0.01 โมลาร์ ณ อุณหภูมิห้อง

Alginate						AM25					
C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	นม. (กรัม)	Q _t (มก./ก.)	C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	นม.MIL-53(AU) (กรัม)	Q _t (มก./ก.MIL-53(AU))	นม.รวม(กรัม)	Q _t (มก./ก.)		
1.1089	1.1313	0.0178	0	1.0184	0.9582	0.0056125	1.0726	0.02245	0.2682		
3.2220	2.7232	0.0173	0	2.9311	2.6285	0.0053375	5.6214	0.02135	1.4054		
5.2765	5.0420	0.0178	0	5.1563	4.5877	0.0059375	9.5194	0.02375	2.3798		
6.3950	6.4625	0.0182	0	3.2540	5.8637	0.005825	13.9655	0.0233	3.4914		
9.1654	9.2319	0.0181	0	9.6499	8.7419	0.0057875	15.6764	0.02315	3.9191		
				11.4094	10.3370	0.005675	18.8984	0.0227	4.7246		
AM50						AM75					
C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	นม.MIL-53(AU) (กรัม)	Q _t (มก./ก.MIL-53(AU))	นม.รวม (กรัม)	Q _t (มก./ก.)	C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	นม.MIL-53(AU) (กรัม)	Q _t (มก./ก.MIL-53(AU))	นม.รวม (กรัม)	Q _t (มก./ก.)
1.1948	1.0196	0.010975	1.5952	0.02195	0.7976	1.1637	0.9827	0.022575	0.8022	0.0301	0.6016
3.2024	2.6188	0.010925	5.3427	0.02185	2.6714	3.0890	2.4515	0.022575	2.8233	0.0301	2.1175
5.0323	3.9393	0.01105	9.8784	0.0221	4.9392	4.8079	3.7859	0.0225	4.5463	0.03	3.4097
7.0318	5.6532	0.011425	12.0987	0.02285	6.0494	6.8766	5.4226	0.022725	6.3959	0.0303	4.7969
10.3919	8.5255	0.011175	16.6389	0.02235	8.3194	9.7904	7.6764	0.0228375	9.2457	0.03045	6.9343
11.5107	9.7254	0.01135	15.7298	0.0227	7.8649	11.6855	9.149	0.022875	11.0890	0.0305	8.3167

ตารางที่ ค-12 ผลเสถียรภาพการศึกษาน้ำไอโซเทอมการดูดซับ NPX โดย Alginate/MIL-53(A) ประกอบด้วย Alginate, AM25, AM50 และ AM75 ซึ่งพิจารณาว่าหนักเฉพาะ MIL-53(AU) และน้ำหนักรวมทั้งหมด โดยควบคุมพื้นที่ไอโซเทอปก่อนกับ 0.01 โมลาร์ ณ อุณหภูมิห้อง

Alginate											
AM25						AM50					
C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	นม. (กรัม)	Q _t (มก./ก.)	C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	นม.MIL-53(AU) (กรัม)	Q _t (มก./ก.MIL-53(AU))	นม.MIL-53(AU) (มก./ล.)	C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	นม.MIL-53(AU) (กรัม)
0.4657	0.5067	0.0051	0	0.5226	0.3200	0.005675	3.5711	0.0227	0.005675	0.3200	0.0227
1.3228	1.3538	0.0049	0	1.3652	1.0819	0.005725	4.9482	0.0229	0.005725	1.0819	0.0229
1.8044	1.8534	0.0053	0	2.7943	2.1652	0.0059	10.6613	0.0236	0.0059	2.1652	0.0236
3.7165	3.7186	0.0053	0	4.7688	3.8291	0.006	15.6604	0.024	0.006	3.8291	0.024
4.7799	4.7409	0.0051	0	6.6217	5.2638	0.00595	22.8207	0.0238	0.00595	5.2638	0.0238
5.7221	5.7682	0.0048	0	9.5718	7.2348	0.006	38.9508	0.024	0.006	7.2348	0.024
6.1911	6.4807	0.005	0								
7.8864	8.4503	0.005	0								
AM75						AM50					
C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	นม.MIL-53(AU) (กรัม)	Q _t (มก./ก.MIL-53(AU))	นม.รวม (กรัม)	Q _t (มก./ก.)	C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	นม.MIL-53(AU) (กรัม)	Q _t (มก./ก.MIL-53(AU))	นม.รวม (กรัม)	Q _t (มก./ก.)
0.5226	0.3623	0.01075	1.4911	0.0215	0.7456	0.5226	0.3978	0.02115	0.5900	0.0282	0.4425
1.3652	1.0109	0.01025	3.4574	0.0205	1.7287	1.4365	0.9590	0.0216	2.2108	0.0288	1.6581
3.0874	2.2916	0.0112	7.1052	0.0224	3.5526	1.6121	1.1048	0.021	2.4158	0.028	1.8119
4.0218	2.9687	0.0114	9.2375	0.0228	4.6187	1.9735	1.2232	0.0237	3.1664	0.0316	2.3748
6.1654	4.7602	0.01145	12.2718	0.0229	6.1359	3.0874	1.8874	0.02235	5.3694	0.0298	4.0271
9.3635	7.2466	0.01155	18.3278	0.0231	9.1639	4.2235	2.6095	0.0231	6.9867	0.0308	5.2400
						6.0659	4.0301	0.02325	8.7563	0.031	6.5672
						7.8949	5.6096	0.0228	10.0235	0.0304	7.5176
						10.2491	7.4144	0.0243	11.6652	0.0324	8.748

ตารางที่ ค-13 ผลเฉลี่ยการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ IBP โดย PVDF/MIL-53(Al) ประกอบด้วย PVDF, PM25 และ PM50 รวมทั้ง GAC โดยควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 และความแรงประจุเท่ากับ 0.01 โมลาร์ ณ อุณหภูมิห้อง

PVDF				PM25				
C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	นน. (กรัม)	Q _t (มก./ ก.)	C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	นน. MIL-53(Al) (กรัม)	นน. รวม (กรัม)	Q _t (มก./ก. MIL- 53(Al))
0.4081	0.4722	0.041	0	0.4784	0.5563	0.0105375	0.0422	0
2.1421	2.1929	0.042	0	2.1744	2.3294	0.0103625	0.0419	0
3.9549	4.2829	0.041	0	4.0412	4.2794	0.010225	0.0409	0
6.2758	6.5734	0.0405	0	6.3540	5.4247	0.0102625	0.0412	0
9.0831	9.2070	0.0405	0	9.1292	9.5318	0.010175	0.0405	0
11.2676	10.7419	0.041	0	10.9983	10.9634	0.010125	0.0407	0
PM25					GAC			
C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	นน. MIL-53(Al) (กรัม)	นน. รวม (กรัม)	Q _t (มก./ก. MIL- 53(Al))	C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	นน. (กรัม)	Q _t (มก./ก.)
0.7036	1.0229	0.020875	0.04175	0	0.5116	0.4017	0.03035	0.3575
2.6196	2.7039	0.0205	0.041	0	1.8769	1.5368	0.031	1.1010
5.3775	5.2024	0.02125	0.0425	0	3.3708	2.7133	0.0305	2.1570
7.6077	7.3967	0.02175	0.0435	0	5.2195	4.1582	0.03065	3.4807
12.1376	11.3559	0.020725	0.04145	0	3.6857	6.1077	0.03135	4.1747
13.9353	13.9608	0.0215	0.043	0	8.9017	7.0448	0.03335	5.5641

ตารางที่ ค-14 ผลเฉลี่ยการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ KET โดย PVDF/MIL-53(AI) ประกอบด้วย PVDF, PM25 และ PM50 รวมทั้ง GAC โดยควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 และความแรงประจุเท่ากับ 0.01 โมลาร์ ณ อุณหภูมิห้อง

PVDF				PM25				
C_0 (มก./ล.)	C_t (มก./ล.)	นน. (กรัม)	Q_t (มก./ก.)	C_0 (มก./ล.)	C_t (มก./ล.)	นน. MIL-53(AI) (กรัม)	นน. รวม (กรัม)	Q_t (มก./ก. MIL- 53(AI))
1.1334	1.1041	0.041	0	1.0953	1.1013	0.01055	0.0422	0
3.1987	2.9595	0.042	0	3.0320	3.0542	0.010275	0.0411	0
5.3018	5.1832	0.0403	0	5.4272	5.3387	0.01025	0.041	0
6.1410	6.0190	0.0415	0	5.9894	6.0546	0.010225	0.0409	0
8.9942	9.2357	0.041	0	9.1664	9.1454	0.010225	0.0409	0
PM50					GAC			
C_0 (มก./ล.)	C_t (มก./ล.)	นน. MIL-53(AI) (กรัม)	นน. รวม (กรัม)	Q_t (มก./ก. MIL- 53(AI))	C_0 (มก./ล.)	C_t (มก./ล.)	นน. (กรัม)	Q_t (มก./ก.)
1.1498	1.1434	0.02105	0.0421	0	1.1609	0.8100	0.03225	1.0884
3.0070	2.9003	0.02	0.04	0	3.1559	2.2919	0.03215	2.6887
5.1990	4.9805	0.02075	0.0415	0	4.4770	3.1418	0.0309	4.3026
5.9399	5.8734	0.0205	0.041	0	6.3827	4.3683	0.032	6.3096
8.9243	8.4821	0.02075	0.0415	0	9.3717	6.6595	0.0335	8.0959
					11.0543	8.1868	0.03435	8.3416

ตารางที่ ค-15 ผลเฉลี่ยการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ NPX โดย PVDF/MIL-53(Al) ประกอบด้วย PVDF, PM25 และ PM50 รวมทั้ง GAC โดยควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 และความแรงประจุเท่ากับ 0.01 โวลต์ ณ อุณหภูมิห้อง

PVDF						PM25		
C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	นน. (กรัม)	Q _t (มก./ก.)	C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	นน. MIL-53(Al) (กรัม)	นน.รวม (กรัม)	Q _t (มก./ก. MIL-53(Al))
0.4843	0.5627	0.042	0	0.5163	0.4895	0.012425	0.0497	0
2.0796	2.0626	0.041	0	1.8992	1.9504	0.0136375	0.05455	0
3.3602	3.3032	0.0405	0	3.4547	3.4215	0.0124125	0.04965	0
5.2097	5.2859	0.0405	0	5.3042	5.0375	0.0123875	0.04955	0
7.8944	7.8482	0.041	0	7.6808	7.5072	0.013375	0.0535	0
9.7802	9.6632	0.04101	0	9.8393	9.0043	0.0128625	0.05145	0
PM50					GAC			
C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	นน. MIL-53(Al) (กรัม)	นน.รวม (กรัม)	Q _t (มก./ก. MIL-53(Al))	C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	นน. (กรัม)	Q _t (มก./ก.)
0.5892	0.5804	0.0216	0.0432	0	0.5116	0.4017	0.03035	0.3571
2.0080	1.9610	0.02025	0.0405	0	1.8769	1.5368	0.031	1.1010
3.5862	3.4639	0.0227	0.0454	0	3.3708	2.7133	0.0305	2.1570
5.4229	5.4498	0.02225	0.0445	0	5.2195	4.1582	0.03065	3.4808
7.5598	7.8632	0.0215	0.043	0	3.6857	6.1077	0.03135	4.1747
10.0565	9.6827	0.02155	0.0431	0	8.9017	7.0448	0.03335	5.5641

ตารางที่ ค-16 ผลเฉลี่ยการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ IBP โดย CAM/Alginate/MIL-53(AI) ประกอบด้วย CA, CAM25, CAM50 และ CAM75 ซึ่งพิจารณา
น้ำหนักเฉพาะ MIL-53(AI) และน้ำหนักรวมทั้งหมด โดยความแรงประจุเท่ากับ 0.01 โมลาร์ ณ อุณหภูมิห้อง

CAM25									
CA					CAM25				
C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	นบ. (กรัม)	Q _t (มก./ก.)	C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	นบ.MIL-53(AI) (กรัม)	Q _t (มก./ก.MIL-53(AI))	นบ.รวม(กรัม)	Q _t (มก./ก.)
0.8275	0.8449	0.01395	0	2.9106	2.6109	0.0060375	4.9624	0.02415	1.2225
3.0278	3.0163	0.0157	0	5.6401	4.7920	0.0061375	13.8394	0.02455	3.7466
5.6641	5.7221	0.01635	0	8.3371	6.7523	0.0059625	26.3541	0.02385	8.6603
7.3218	7.0655	0.0164	0	12.6780	10.4615	0.005975	42.9054	0.0239	7.8807
10.8633	10.2908	0.0164	0	15.2726	12.3880	0.006125	47.0946	0.0245	11.7736
14.3186	14.1532	0.0163	0						
CAM50									
CAM50					CAM75				
C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	นบ.MIL-53(AI) (กรัม)	Q _t (มก./ก.MIL-53(AI))	นบ.รวม (กรัม)	Q _t (มก./ก.)	C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	นบ.MIL-53(AI) (กรัม)	Q _t (มก./ก.MIL-53(AI))
0.6096	0.3828	0.01535	1.4767	0.0307	0.7383	0.7496	0.4193	0.025275	1.3066
2.6957	1.9792	0.015125	4.7392	0.03025	2.3696	2.7246	1.8906	0.02445	3.4108
4.9787	3.8457	0.014725	7.6874	0.02945	3.8437	5.2463	4.0184	0.0252	4.8730
7.5467	5.8627	0.0148	11.3978	0.0296	5.6989	6.9074	5.6446	0.024825	5.0868
11.0691	8.9984	0.014575	14.1388	0.02915	7.0694	9.5334	8.1088	0.0243	5.8624
13.8800	11.2597	0.0156	16.7968	0.0312	8.3984				

ตารางที่ ค-17 ผลเฉลี่ยการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ KET โดย CAM/Alginat/MIL-53(AI) ประกอบด้วย CA, CAM25, CAM50 และ CAM75 ซึ่งพิจารณาหน้าหนักเฉพาะ MIL-53(AI) และน้ำหนักรวมทั้งหมด โดยควบคู่ไปพร้อมกับ 7 และความแข็งแรงประจุเท่ากับ 0.01 ไมลาร์ ณ อุณหภูมิห้อง

CA										CAM25					CAM50					CAM75				
C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	หน. (กรัม)	Q _t (มก./ก.)	C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	หน.MIL-53(AI) (กรัม)	Q _t (มก./ก.MIL-53(AI))	หน.รวม(กรัม)	Q _t (มก./ก.)	C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	หน.MIL-53(AI) (กรัม)	Q _t (มก./ก.MIL-53(AI))	หน.รวม(กรัม)	Q _t (มก./ก.)	C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	หน.MIL-53(AI) (กรัม)	Q _t (มก./ก.MIL-53(AI))	หน.รวม(กรัม)	Q _t (มก./ก.)			
1.1387	1.1313	0.0178	0	1.1588	1.0447	0.007975	1.4313	0.0319	0.3578															
3.1607	3.2663	0.0173	0	2.9883	2.5705	0.008225	5.0791	0.0329	1.2698															
5.4500	5.3248	0.0178	0	4.8974	4.3202	0.0081	7.1255	0.0324	1.7814															
6.4589	6.5240	0.0182	0	6.2213	5.3176	0.0087	10.3874	0.0348	2.5965															
8.9958	8.8605	0.0181	0	9.0878	7.8788	0.0084	14.3928	0.0336	3.5982															
CAM50										CAM75														
C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	หน.MIL-53(AI) (กรัม)	Q _t (มก./ก.MIL-53(AI))	หน.รวม (กรัม)	Q _t (มก./ก.)	C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	หน.MIL-53(AI) (กรัม)	Q _t (มก./ก.MIL-53(AI))	หน.รวม (กรัม)	Q _t (มก./ก.)	C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	หน.MIL-53(AI) (กรัม)	Q _t (มก./ก.MIL-53(AI))	หน.รวม (กรัม)	Q _t (มก./ก.)							
1.2290	1.0921	0.00895	1.5296	0.0179	0.7648	1.1781	1.1051	0.0132	0.5530	0.0176	0.4148													
3.0233	2.6237	0.0109	3.6661	0.0218	1.8331	2.9590	2.4982	0.022425	2.0550	0.0299	1.5413													
5.1341	4.2555	0.0105	8.3683	0.021	4.1842	4.8496	4.1126	0.0228	3.2325	0.0304	2.4244													
6.2221	5.3345	0.0109	8.1435	0.0218	4.0717	6.4338	5.4102	0.0222	4.6111	0.0296	3.4583													
8.9180	7.6614	0.01085	11.5820	0.0217	5.7910	9.1262	7.6945	0.022125	6.4709	0.0295	4.8532													
10.8849	9.5005	0.0109	12.7002	0.0218	6.3501	11.0088	9.2464	0.021975	8.0200	0.0293	6.0150													

ตารางที่ ค-18 ผลเฉลี่ยการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ NPX โดย CAM/Alginat/MIL-53(AU) ประกอบด้วย CA, CAM25, CAM50 และ CAM75 ซึ่งพิจารณาน้ำหนักเฉพาะ MIL-53(AU) และน้ำหนักรวมทั้งหมด โดยความแรงประจุเท่ากับ 0.01 โมลาร์ ณ อุณหภูมิห้อง

CAM25									
CA					CAM25				
C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	นบ. (กรัม)	Q _t (มก./ก.)	C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	นบ. MIL-53(AU) (กรัม)	Q _t (มก./ก. MIL-53(AU))	นบ.รวม (กรัม)	Q _t (มก./ก.)
0.6246	0.6207	0.0151	0	0.6176	0.5719	0.00615	0.7202	0.0265	0.1457
2.2907	2.3353	0.0164	0	2.1201	1.7898	0.006325	5.8640	0.0209	1.8481
4.3533	4.3664	0.0161	0	3.4970	3.0280	0.0063	7.2569	0.0273	1.1272
6.3667	6.3946	0.0156	0	5.0712	4.5125	0.006175	12.7768	0.0296	3.1942
9.8667	9.8667	0.0163	0	7.7748	5.9194	0.006025	22.5153	0.0288	5.6288
CAM50									
CAM50					CAM75				
C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	นบ. MIL-53(AU) (กรัม)	Q _t (มก./ก. MIL-53(AU))	นบ.รวม (กรัม)	Q _t (มก./ก.)	C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	นบ. MIL-53(AU) (กรัม)	Q _t (มก./ก. MIL-53(AU))
0.6072	0.5464	0.0123	0.4658	0.0246	0.2329	0.6788	0.5822	0.023025	0.4349
2.2026	1.8139	0.01265	3.4028	0.0253	1.7014	2.4192	1.8290	0.02415	2.3855
4.3467	3.1501	0.0126	9.1679	0.0252	4.5839	4.2560	3.2770	0.023925	4.0240
6.3079	4.9226	0.01235	10.0287	0.0247	5.0143	6.3195	4.6385	0.024	6.9271
9.8234	7.7031	0.01205	15.9835	0.0241	7.9918	9.5581	6.9142	0.024375	10.8216
11.5634	9.2347	0.01295	17.7022	0.0259	8.8511				

ตารางที่ ค-19 ผลเฉลี่ยการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ IBP โดย Chitosan และ Chitosan/MIL-53(AI) ที่ใช้ MIL-53(AI) อัตราส่วน 50 (CM50) โดยควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 และความแรงประจุเท่ากับ 0.01 โมลาร์ ณ อุณหภูมิห้อง

Chitosan				
C_0 (มก./ล.)	C_t (มก./ล.)	นน. (กรัม)	Q_t (มก./ก. MIL-53(AI))	
0.8116	0.8666	0.0164	0	
3.1946	3.2247	0.0164	0	
6.1256	5.9831	0.0163	0	
7.9856	7.8376	0.0172	0	
11.0353	10.7597	0.0167	0	
13.8096	13.9641	0.0167	0	
CM50				
C_0 (มก./ล.)	C_t (มก./ล.)	นน. MIL-53(AI) (กรัม)	นน. รวม (กรัม)	Q_t (มก./ก. MIL-53(AI))
0.7930	0.6964	0.0061	0.0122	0
2.5239	2.4740	0.0061	0.0122	0
4.7962	4.5839	0.00625	0.0125	0
6.8791	7.0085	0.0056	0.0112	0
10.5951	10.9364	0.0062	0.0124	0
10.8317	11.4986	0.00615	0.0123	0

ตารางที่ ค-20 ผลเฉลี่ยการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ KET โดย Chitosan และ Chitosan/MIL-53(AI) ที่ใช้ MIL-53(AI) อัตราส่วน 50 (CM50) โดยควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 และความแรงประจุเท่ากับ 0.01 โมลาร์ ณ อุณหภูมิห้อง

Chitosan				
C_0 (มก./ล.)	C_t (มก./ล.)	นน. (กรัม)	Q_t (มก./ก. MIL-53(AI))	
1.1516	1.1360	0.015	0	
3.1519	3.1814	0.0155	0	
5.2605	5.2267	0.0161	0	
6.2163	6.1633	0.0153	0	
9.0985	9.1548	0.0164	0	
CM50				
C_0 (มก./ล.)	C_t (มก./ล.)	นน. MIL-53(AI) (กรัม)	นน. รวม (กรัม)	Q_t (มก./ก. MIL-53(AI))
1.1606	1.1516	0.0029	0.0058	0
3.0575	2.9089	0.00485	0.0097	0
5.5193	5.5358	0.00535	0.0107	0
6.0974	5.9493	0.0054	0.0108	0
8.9019	9.2417	0.00525	0.0105	0

ตารางที่ ค-21 ผลเฉลี่ยการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ NPX โดย Chitosan และ Chitosan/MIL-53(AI) ที่ใช้ MIL-53(AI) อัตราส่วน 50 (CM50) โดยควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 และความแรงประจุเท่ากับ 0.01 โมลาร์ ณ อุณหภูมิห้อง

Chitosan				
C_0 (มก./ล.)	C_t (มก./ล.)	นน. (กรัม)	Q_t (มก./ก. MIL-53(AI))	
0.6246	0.6207	0.0151	0	
2.2907	2.3353	0.0164	0	
4.353336589	4.3664	0.0161	0	
6.3667	6.3946	0.0156	0	
9.8667	9.8666	0.0163	0	
CM50				
C_0 (มก./ล.)	C_t (มก./ล.)	นน. MIL-53(AI) (กรัม)	นน. รวม (กรัม)	Q_t (มก./ก. MIL-53(AI))
0.69223408	0.6828	0.00755	0.0151	0
2.3791	2.3782	0.00755	0.0151	0
4.7014	4.7376	0.00815	0.0163	0
6.5254	6.7115	0.0078	0.0156	0
10.5401	10.5468	0.00795	0.0159	0

3. ไอโซเทอมสมดุลการดูดซับแบบน้ำเสียสังเคราะห์ชนิดผลสารผสมที่มีความเข้มข้นสูง

ตารางที่ ค-22 ผลเฉลยการศึกษาน้ำไอโซเทอมการดูดซับผลสารแบบผสม โดย MIL-53(AI) และ AM25 ซึ่งพิจารณาหน้าหนักเฉพาะ MIL-53(AI) และน้ำหนักรวมทั้งหมด โดยควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 และความแรงประจุเท่ากับ 0.01 โมลาร์ ณ อุณหภูมิห้อง

MIL-53(AI)											
นน.ตัวกลาง	IBP			KET			NPX				
	C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	Q _t (มก./ก.)	C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	Q _t (มก./ก.)	C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	Q _t (มก./ก.)		
0.01025	1.0170	-	-	0.934	0.5438	3.8429	0.8605	0.4696	3.8296		
0.0104	2.6560	1.2508	13.5376	2.4338	1.3612	10.3353	2.5560	1.2542	12.5431		
0.0107	4.6780	2.6791	18.8136	4.3821	2.8902	14.0390	4.7393	2.6442	19.6956		
0.0108	6.9515	4.3551	24.0653	6.4450	4.5877	17.2014	7.0673	4.2624	25.9551		
0.0107	10.2900	7.2060	28.7994	9.8555	7.5938	21.1384	10.5840	6.9120	34.3619		
0.0111	11.7244	8.3484	30.4176	11.3355	8.7757	23.0532	12.4351	8.2429	37.7420		

ตารางที่ ค-23 ผลเฉลยการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับมัลติสแตจแบบผสม โดย PAC โดยความเข้มข้นเท่ากับ 7 และความแรงประจุเท่ากับ 0.01 ไมลาร์
ณ อุณหภูมิห้อง

AM25															
นน.ตัวกลางดูดซับ (กรัม)		IBP						KET				NPX			
นน. MIL-53(AU) (กรัม)	นน.รวม (กรัม)	C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	Q _t (มก./ก. MIL-53(AU))	Q _t (มก./ก.)	C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	Q _t (มก./ก. MIL-53(AU))	Q _t (มก./ก.)	C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	Q _t (มก./ก. MIL-53(AU))	Q _t (มก./ก.)		
0.01235	0.0494	0.867	0.7338	1.0834	0.2709	0.9650	0.8465	0.9592	0.2398	0.8817	0.7640	0.9536	0.2384		
0.0124	0.0496	2.1014	1.7132	3.1311	0.7828	2.3851	2.0871	2.4034	0.6009	2.7832	2.4100	3.0097	0.7524		
0.011975	0.0479	3.6586	3.0102	5.4149	1.3537	4.3077	3.8304	3.9855	0.9964	4.7696	4.0555	5.9636	1.4909		
0.011825	0.0473	5.2918	4.3933	7.5987	1.8997	6.1992	5.5405	5.5701	1.3925	6.9744	6.0243	8.0347	2.0087		
0.012675	0.0507	8.4175	7.2759	9.0070	2.2518	9.1499	8.3311	6.4600	1.6150	10.7760	9.4791	10.2318	2.5579		
0.012425	0.0497	8.8282	7.5589	10.2161	2.5540	10.8075	9.7143	8.7985	2.19963	12.9305	11.0636	15.02596	3.7565		

ตารางที่ ค-24 ผลเฉลยการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับมัลติสแตจแบบผสม โดย PAC โดยความเข้มข้นเท่ากับ 7 และความแรงประจุเท่ากับ 0.01 โมลาร์
ณ อุณหภูมิห้อง

PAC											
นน.ตัวกลาง ดูดซับ (กรัม)	IBP			KET			NPX				
	C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	Q _t (มก./ก.)	C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	Q _t (มก./ก.)	C ₀ (มก./ล.)	C _t (มก./ล.)	Q _t (มก./ก.)		
0.01045	0.8251	0.7275	0.9296	0.8650	0.7086	1.4809	0.7533	0.5895	1.5418		
0.0100	2.0168	1.8637	1.5307	2.3499	1.9489	4.0092	2.5094	1.9490	5.6040		
0.0103	3.4631	3.2358	2.2048	4.0484	3.3911	6.3792	4.5091	3.5678	9.1323		
0.0109	5.0999	4.7743	3.0114	5.9840	5.1220	7.9704	6.9117	5.5787	12.3230		
0.0107	3.7065	6.9708	2.0579	8.8142	8.1452	7.3042	5.1762	8.9853	11.8780		
0.0110	8.3538	7.9549	3.6106	10.2283	9.0722	10.4755	11.6567	9.9036	15.8776		

4. การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ IBP ในน้ำเสียจริง โดย AM25

ตารางที่ ค-25 แสดงผลเฉลี่ยการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ IBP ในน้ำเสียจริง โดย AM25 ซึ่งพิจารณาน้ำหนักเฉพาะ MIL-53(AI) และน้ำหนักรวมทั้งหมด

AM25					
C_0 (มก./ล.)	C_e (มก./ล.)	นน.MIL-53(AI) (กรัม)	Q_t (มก./ก.MIL-53(AI))	นน.รวม (กรัม)	Q_t (มก./ก.)
1.2744	1.0612	0.005725	3.7358	0.0229	0.9339
2.9965	2.6008	0.0055875	7.0963	0.02235	1.774
4.6868	3.9595	0.00565	12.8111	0.0226	3.2028
7.2256	6.2892	0.0056875	16.3913	0.02275	4.0978
10.0406	8.7431	0.0054	24.2095	0.0216	6.0524
11.8682	10.3970	0.005475	26.8721	0.0219	6.7180



ภาคผนวก ง

การศึกษากระบวนการตัดสินใจในระบบคอลัมน์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ ง-1 ผลเฉลยการศึกษาการดูดซับ IBP ในน้ำเสียจริง โดยใช้ AM25 ภายใต้ระบบคอลัมน์ยาว 6 และ 8 เซนติเมตร

ความสูงของชั้นตัวกลางดูดซับ AM25					
6 เซนติเมตร			8 เซนติเมตร		
เวลา (นาที)	C_t (มก./ล.)	C_t / C_0	เวลา (นาที)	C_t (มก./ล.)	C_t / C_0
5	0.5046	0.0218	5	0.5046	0.0217
10	0.5046	0.0218	10	0.5046	0.0217
15	0.5046	0.0218	15	0.5046	0.0217
20	0.5046	0.0218	20	0.5046	0.0217
30	0.5046	0.0218	30	0.5046	0.0217
45	0.8341	0.0360	45	0.5046	0.0217
55	0.8626	0.0372	50	0.5046	0.0217
60	0.8704	0.0376	55	0.7596	0.0327
65	1.0159	0.0438	60	1.0476	0.0450
80	1.0233	0.0442	75	1.3929	0.0599
95	1.0924	0.0472	90	1.1844	0.0509
110	1.3708	0.0592	105	1.3702	0.0589
155	2.3439	0.1012	120	1.3648	0.0587
185	3.7496	0.1618	150	1.5296	0.0658
215	4.9417	0.2133	210	1.8258	0.0785
275	5.6218	0.2427	270	2.2662	0.0974
335	6.3713	0.2750	330	2.2576	0.0971
455	7.3071	0.3154	390	3.0649	0.1318
575	8.4459	0.3646	450	3.4583	0.1487
695	9.9803	0.4308	510	4.6555	0.2001
815	12.5732	0.5427	570	5.7154	0.2457

ความสูงของชั้นตัวกลางดูดซับ AM25					
6 เซนติเมตร			8 เซนติเมตร		
เวลา (นาที)	C_t (มก./ล.)	C_t / C_0	เวลา (นาที)	C_t (มก./ล.)	C_t / C_0
935	14.9198	0.6440	690	6.1686	0.2652
1115	17.6174	0.7604	810	6.6165	0.2844
1295	19.1750	0.8276	900	7.1765	0.3085
1415	19.3632	0.8358	990	7.8433	0.3372
1535	20.1456	0.8695	1080	8.4018	0.3612
1715	21.6808	0.9358	1170	9.4595	0.4067
2075	21.2909	0.9190	1260	10.0037	0.4301
			1380	11.0019	0.4730
			1500	13.0269	0.5600
			1620	13.9763	0.6008
			1740	14.7079	0.6323
			1860	14.7517	0.6342
			1980	16.2942	0.7005
			2052	17.3516	0.7459
			2198	17.5013	0.7524
			2268	17.8568	0.7677
			2433	17.3847	0.7474
			2488	17.2939	0.7435
			2500	17.8483	0.7673
			2600	18.4100	0.7914
			2640	18.0803	0.7773
			2860	18.5260	0.7964

ความสูงของชั้นตัวกลางดูดซับ AM25					
6 เซนติเมตร			8 เซนติเมตร		
เวลา (นาทีก)	C_t (มก./ล.)	C_t / C_0	เวลา (นาทีก)	C_t (มก./ล.)	C_t / C_0
			2980	18.4247	0.7921
			3000	18.9673	0.8154
			3120	18.3498	0.7889
			3240	18.4695	0.7940

ตารางที่ ง-2 ผลเฉลี่ยการศึกษาการดูดซับ IBP ในน้ำเสียจริง โดยใช้ AM25 ภายใต้ระบบคอลัมน์ยาว 10 และ 15 เซนติเมตร

ความสูงของชั้นตัวกลางดูดซับ AM25					
10 เซนติเมตร			15 เซนติเมตร		
เวลา (นาทีก)	C_t (มก./ล.)	C_t / C_0	เวลา (นาทีก)	C_t (มก./ล.)	C_t / C_0
5	0.5046	0.0222	0	0.5046	0.0216
10	0.5046	0.0222	10	0.5046	0.0216
15	0.5046	0.0222	20	0.5046	0.0216
20	0.5046	0.0222	30	0.5046	0.0216
30	0.5046	0.0222	45	0.5046	0.0216
45	0.5046	0.0222	60	0.5046	0.0216
60	0.5046	0.0222	75	0.5046	0.0216
75	0.5046	0.0222	90	0.5046	0.0216
95	0.5046	0.0222	120	0.5046	0.0216
115	0.5046	0.0222	150	0.5046	0.0216
135	0.5046	0.0222	180	0.5046	0.0216

ความสูงของชั้นตัวกลางดูดซับ AM25					
10 เซนติเมตร			15 เซนติเมตร		
เวลา (นาที)	C_t (มก./ล.)	C_t / C_0	เวลา (นาที)	C_t (มก./ล.)	C_t / C_0
195	0.7472	0.0329	240	0.5046	0.0216
225	0.8074	0.0355	300	0.5046	0.0216
285	0.9049	0.0398	360	0.9098	0.0390
375	0.9940	0.0438	450	0.9661	0.0414
435	1.0619	0.0467	480	0.9996	0.0428
495	1.3570	0.0597	540	1.0586	0.0454
555	1.7830	0.0785	600	1.2207	0.0523
615	2.4075	0.1060	660	1.3643	0.0585
675	2.9011	0.1277	720	1.2408	0.0532
735	3.0337	0.1335	810	1.4994	0.0643
795	3.8358	0.1688	900	1.7956	0.0770
855	4.1468	0.1825	990	3.1092	0.1333
915	5.1332	0.2259	1070	4.1405	0.1775
975	5.8286	0.2565	1170	4.6748	0.2004
1035	5.6983	0.2508	1260	5.2677	0.2258
1125	6.7027	0.2950	1350	5.9243	0.2539
1230	6.8575	0.3018	1440	5.7958	0.2484
1401	6.7657	0.2978	1590	7.4330	0.3186
1431	6.8067	0.2996	1710	7.1896	0.3081
1520	7.4862	0.3295	1860	7.2905	0.3125
1657	8.2447	0.3629	1980	9.0307	0.3871
1760	9.1111	0.4010	2198	9.2090	0.3947
1880	10.9946	0.4839	2310	11.1309	0.4771

ความสูงของชั้นตัวกลางดูดซับ AM25					
10 เซนติเมตร			15 เซนติเมตร		
เวลา (นาที)	C_t (มก./ล.)	C_t / C_0	เวลา (นาที)	C_t (มก./ล.)	C_t / C_0
2020	12.9267	0.5690	2460	12.5502	0.5379
2140	13.5567	0.5967	2640	13.3810	0.5735
2260	13.8144	0.6080	2760	13.4502	0.5765
2380	13.7931	0.6071	2880	13.8606	0.5941
2500	14.9476	0.6579	2900	14.4717	0.6203
2620	14.7185	0.6478	3020	13.9271	0.5969
2800	14.9593	0.6584	3200	14.0101	0.6005
2960	14.9000	0.6558	3318	14.0500	0.6022
			3800	14.0036	0.6002
			2460	12.5502	0.5379
			2640	13.3810	0.5735
			2760	13.4502	0.5765
			2880	13.8606	0.5941
			2900	14.4717	0.6203
			3020	13.9271	0.5969
			3200	14.0101	0.6005
			3318	14.0500	0.6022
			3800	14.0036	0.6002

บรรณานุกรม

ภาษาไทย

กนกวรรณ แก้วคุณ, อภิพงษ์ พุฒคำ และ อัจฉรา อิ่มคำ. ใน การประชุมวิชาการ มหาสารคามวิจัยครั้งที่ 10. หน้า 105-110. 11-12 กันยายน 2557 ณ คณะมนุษยศาสตร์และสังคมศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม, 2557.

ณัฐพันธ์ ศุภกา. วัสดุนาโนความหวังใหม่ของพลังงานโลก. วารสารส่งเสริมเทคโนโลยี 40(231) (ตุลาคม-พฤศจิกายน 2556): 30-33.

ต่อศักดิ์ นวนิล. การกำจัดสารกลุ่มฮาโลอะซีโตไนโตรล์ด้วยถ่านกัมมันต์ที่ทำการต่อต้านกับอนุภาคเหล็กขนาดนาโน. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารธุรกิจ, สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2560.

พรสวรรค์ ศรีสวัสดิ. มลพิษทางน้ำ กับ Emerging Pollutants ตอน Endocrine Disrupted Compounds (EDCs). (ออนไลน์). 2556. แหล่งที่มา: http://www.stou.ac.th/Schools/Shs/booklet/book56_4/sanitation.html (15 กันยายน 2560)

พัชรินทร์ ราโช. 2557. รายงานการวิจัยนวัตกรรมการดูดซับโลหะหนักด้วยเส้นใยประดิษฐ์ดัดแปลง. มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

พัฒนศักดิ์ แดงบุตรดี และคณะ. การดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูโดยใช้แกลบแบบตรึงในคอลัมน์. วารสารวิชาการพระจอมเกล้าพระนครเหนือ 2(พฤษภาคม-สิงหาคม 2557): 498-408.

มัชฌิมา ทองจีน. การดูดซับแบบคัดเลือกของคาร์บอนมาซิปีนบนตัวกลางดูดซับชนิดคาร์บอนภายใต้การมีอยู่ของสารอินทรีย์ธรรมชาติและไอออนชนิดต่างๆ. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารธุรกิจ, สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2558.

วรรณชัชช เสถียรธรรมณี. การดูดซับกรดคลอโรฟริกและนาพริกเซนบนเอสบีเอ-15ที่ดัดแปรด้วยกราฟีนออกไซด์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารธุรกิจ, สาขาวิชาการจัดการสารอันตรายและสิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา) บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2554.

- วรวิทย์ จันท์สุวรรณ. 2558. รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ประสิทธิภาพการดูดซับไอออนตะกั่วจากสารละลายโดยใช้อิฐมวลเบาเป็นตัวดูดซับ. คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนคร.
- วราลี งามดี และ ชูตา บุญภักดี. โครงสร้างบางส่วนของยีน *cyp1a* ในปลากระพงขาว (*Latescalcarifer*). ในการประชุมวิชาการพันธุศาสตร์แห่งชาติ ครั้งที่ 18, หน้า 356-360, 17-19 กรกฎาคม 2556 ณ โรงแรมแอมบาสเดอร์ สุขุมวิท กรุงเทพมหานคร.
- วีรวัฒน์ หาญอมรรุ่งเรือง. การดูดซับแบบคัดเลือกของสีย้อมชนิดมีประจุ โลหะหนัก และสารลดแรงตึงผิว โดยเอกซะโกนอลเมโซพอร์สซิลิเกตที่มีการปรับแต่งหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว ในแอลจินเตชันดเม็ดโดยระบบคอลลิมน์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2557.
- ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ. ความหมายของอักษรรย่อทางพลาสติก ตอนที่จบ. (ออนไลน์). 2561. แหล่งที่มา: <https://www.mtec.or.th/mcu/phml/index.php/th/2014-09-12-03-39-42/43-2009-06-25-03-17-43> (2 มกราคม 2561)
- ศูนย์วิจัยและฝึกอบรมด้านสิ่งแวดล้อม, กรมส่งเสริมคุณภาพสิ่งแวดล้อม. 2559. รายงานฉบับสมบูรณ์การปนเปื้อนของสารกลุ่มผลิตภัณฑ์ยาและผลิตภัณฑ์ดูแลสุขภาพในแม่น้ำบางปะกง
- สุวรรณณี ทองมาลี. การใช้วิธีทางเคมีในการลดขนาดและเติมหมู่ซัลเฟตในอัลจินเตพอลิเมอร์เพื่อการออกฤทธิ์ทางชีวภาพ. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต สาขาวิชาจุลชีววิทยาภาควิชาจุลชีววิทยา มหาวิทยาลัยศิลปากร, 2557.
- อภิพงษ์ พุฒคำ. การประยุกต์ใช้วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ในการดักจับคาร์บอนไดออกไซด์. วารสารวิจัย ม.ช. 18(1) (มกราคม - กุมภาพันธ์ 2556): 161-177.
- อุไรวรรณ มณีชาติ, ยุพดี ชัยสุขสันต์ และ เสาวภา โชติสุวรรณ. การดูดซับสารประกอบฟีนอลจากสารละลายโดยชีวมวลสาหร่ายฝักกาด. ภาควิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี, 2553.

ภาษาอังกฤษ

- Agunbiade, F., and Moodley. Occurrence and distribution pattern of acidic pharmaceuticals in surface water, wastewater, and sediment of the Msunduzi river, Kwazulu-natal, South africa. Environmental Chemistry 35(1): 36-46.
- Ahmed, L., Bhadra, B.N., Lee, H.J., and Jhung, S.H. 2018. Metal-organic framework-derived carbons: Preparation from ZIF-8 and application in the adsorptive removal of sulfamethoxazole from water. Catalysis Today 301: 90-97.
- Ahnfeldt, T., et al. 2009. Synthesis and Modification of a Functionalized 3D Open-Framework Structure with MIL-53 Topology. Inorganic Chemistry 48: 3057-3064.
- Alajmi, H. Effect of physical, chemical and biological treatment on the removal of five pharmaceuticals from domestic wastewater in laboratory-scale reactors and a full-scale plant. Doctoral dissertation, Faculty of Philosophy University of Newcastle upon Tyne School of Civil Engineering and Geosciences Environmental Engineering Group. 2014.
- Arany, E., et al. 2013. Degradation of Naproxen by UV, VUV photolysis and their combination. Journal of Hazardous Materials 262: 151-157.
- Ashfaq, M et al. Ecological risk assessment of pharmaceuticals in the receiving environment of pharmaceutical wastewater in Pakistan. 2017. Ecotoxicology and Environmental Safety 136: 31-39.
- Ashton, D. Hilton, M. and Thomas, K.V. Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. Science of the Total Environment 333: 167-184.
- Auta, M., and Hameed, B.H.. 2014. Chitosan-clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. Chemical Engineering Journal 237: 352-361.

- Auta, M., and Hameed, B.H.. 2018. Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixedbed column: A review. Ecotoxicology and Environmental Safety 149: 257–266.
- Aziz, K.H.H., et al. Degradation of pharmaceutical diclofenac and ibuprofen in aqueous solution, a direct comparison of ozonation, photocatalysis, and non-thermal plasma. Chemical Engineering Journal 313: 1033-1041.
- Balakrishna, K., Rath, A., Praveenkumarreddy, Y., Guruge, K., and Subedi, B. 2017. A review of the occurrence of pharmaceuticals and personal care products in Indian water bodies. Ecotoxicology and Environmental Safety 137: 113-120.
- Bajpai and Kirar. 2016. Swelling and drug release behavior of calcium alginate/poly (sodium acrylate) hydrogel beads. Designed Monomers and Polymers 19: 89-98.
- Barbusiński, K., Salwiczek, S., and Paszewska, A. 2016. The use of chitosan for removing selected pollutants from water and wastewater - Short review. Architecture Civil Engineering Environment 2: 107-115.
- Beek, T., Weber, F., Bergmann, A., Hickmann, S., Ebert, I., Hein, A., and Küster, A. 2015. Pharmaceuticals in the environment global occurrences and perspective. Environmental Toxicology and Chemistry 35(4): 323-835.
- Behera, S.K., Kim, H.W., Oh, J.E., and Park, H.S., 2011. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. Science of the Total Environment 409 (20), 4351–4360.
- Bhadra, B.N., Ahmed, I., Kim, S., and Jhung, S.W., 2017. Adsorptive removal of ibuprofen and diclofenac from water using metal organic framework-derived porous carbon. Chemical Engineering Journal 314: 50-58.
- Bouissou-Schurtz, G et al. 2014. Ecological risk assessment of the presence of pharmaceutical residues in a French national water survey. Regulatory

Toxicology and Pharmacology 69: 296-303.

Boxall, A.B.A., Keller, V.D.J., Straub, J.O., Monteiro, S.C., Fussell, R., and Williams, R.J. 2014. Exploiting monitoring data in environmental exposure modelling and risk assessment of pharmaceuticals. Environment International 73: 176-185.

Boyd, G., Reemtsma, H., Grimm, D., and Mitra, S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. The Science of the Total Environment 311: 135-149.

Butova, V.V., Soldatov, M.A., Guda, A.A., Lomachenko, K.A., and Lamberti, C. 2016. Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization. Russian Chemical Reviews 85 (3): 280-307.

Camacho-Muñoz, D., Martín, J., Santos, J., Aparicio, I., and Alonso, E. 2014. Concentration evolution of pharmaceutically active compounds in raw urban and industrial wastewater. Chemosphere 111: 70-79

Carballa, M., et al. 2004. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. Water Research 38 (12): 2918–2926.

Carmona, E., Andreu, V., and Picó, Y. 2014. Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin: From waste to drinking water. Science of the Total Environment 484: 53-63.

Chang, C., Chen, T., Chin, C., and Kuo, Y. 2017. Enhanced electrochemical degradation of ibuprofen in aqueous solution by PtRu alloy catalyst. Chemosphere 175: 76-84.

Cherik, D., Benali, M., and Louhab, K. 2015. Occurrence, ecotoxicology, removal of diclofenac by adsorption on activated carbon and biodegradation and its effect on bacterial community: A review. World Scientific News 16: 116-144.

Cho, H.y., Kim, J., Kim, S.N., and Ahn, W.S. 2013. High yield 1-L scale synthesis of ZIF-8 via a sonochemical route. Microporous and Mesoporous Materials 169: 180-184.

- Coimbra, R.N., Calisto, V., Ferreira, C.I.A., Esteves, V.I., and Otero, M. Removal of pharmaceuticals from municipal wastewater by adsorption onto pyrolyzed pulp mill sludge. Arabian Journal of Chemistry : 1-10.
- Contardo-Jara, V., Lorenz, C., Pflugmacher, S., Nützmann, G., Kloas, W., and Wiegand, C. 2011. Exposure to human pharmaceuticals Carbamazepine, Ibuprofen and Bezafibrate causes molecular effects in *Dreissena polymorpha*. Aquatic Toxicology 105: 428-437.
- Corcoran, J., Lange, A., Winter, M., and Tyler, C. 2012. Effects of Pharmaceuticals on the Expression of Genes Involved in Detoxification in a Carp Primary Hepatocyte Model. Environmental Science and Technology 46: 6306-6314.
- Cuklev, F., Fick, J., Cvijovic, M., Kristiansson, E., Förlin, L., and Larsson, J. 2012. Does ketoprofen or diclofenac pose the lowest risk to fish?. Journal of Hazardous Materials 229-230: 100-106.
- Destrieux, D., Laurent, F., Budzinski, H., Pedelucq, J., Vervier, P., and Gerino, M. 2017. Drug residues in urban water: A database for ecotoxicological risk management. Science of the Total Environment 609: 927-941.
- Ding, T., et al. Biodegradation of NPXroxen by freshwater algae *Cymbella* sp. And *Scenedesmus quadricauda* and the comparative toxicity. Bioresource Technology 238: 164-173.
- Dubey, S., Dwivedi, A., Lee, C., Kwon, Y., Sillanpaa, M., and Ma, L. 2014. Raspberry derived mesoporous carbon-tubules and fixed-bed adsorption of pharmaceutical drugs. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20: 1126–1132.
- Ebele, A. Abdallah, M., and Harrad, S. 2017. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. Emerging Contaminants 3: 1-16.

- Fenet, H., Mathieu, O., Mahjoub, O., Li, Z., Hillaire-Buys, D., Casellas, C., and Gomez, E. 2012. Carbamazepine, carbamazepine epoxide and dihydroxycarbamazepine sorption to soil and occurrence in a wastewater reuse site in Tunisia. Chemosphere 88: 49-54.
- Gaffney, V., et al. (2015). Occurrence of pharmaceuticals in a water supply system and related human health risk assessment. Water Research 72: 199-208.
- Gao, Y., Liu, K., Kang, R., Xia, J., Yu, G., and Deng, S. 2018. A comparative study of rigid and flexible MOFs for the adsorption of pharmaceuticals: Kinetics, isotherms and mechanisms. Journal of Hazardous Materials 359: 248–257.
- García, S., Pinto, G., Encina, P., and Mata, R. 2013 Consumption and occurrence of pharmaceutical and personal care products in the aquatic environment in Spain. Science of The Total Environment 444: 451-465.
- Gaw, S., Thomas, K., and Hutchinson, T. 2016. Pharmaceuticals in the Marine Environment. Environmental Science and Technology 41: 70-91.
- Gogoi and Chowdhury. 2014. Novel carbon dot coated alginate beads with superior stability, swelling and pH responsive drug delivery. J. Mater. Chem. B 2: 4089–4099.
- Gomar, M., and Yeganegi, S. 2017. Adsorption of 5-fluorouracil, hydroxyurea and mercaptopurine drugs on zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-7, ZIF-8 and ZIF-9). Microporous and Mesoporous Materials 252: 167-172.
- Gong, H., Chu, W., Lam, S.H., and Lin, A. 2017. Ibuprofen degradation and toxicity evolution during Fe²⁺/Oxone/UV process. Chemosphere 167:415-421.
- Gonzalez-Rey, M., Bebianno, M.J., 2012. Does non-steroidal anti-inflammatory (NSAID) Ibuprofen induces antioxidant stress and endocrine disruption in mussel *Mytilus galloprovincialis*?. Environmental Toxicol Pharmacol 33: 361-371.
- Gröner, F., Ziková, A., and Kloas, W. 2015. Effects of the pharmaceuticals diclofenac and

- metoprolol on gene expression levels of enzymes of biotransformation, excretion pathways and estrogenicity in primary hepatocytes of Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*). *Comparative Biochemistry and Physiology Part C. Toxicology & Pharmacology* 167: 51-57.
- Gros, M., Petrović, M., Ginebreda, A., and Barceló, D. 2010. Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes. *Environment International* 36: 15–26.
- Han, R., et al. 2009. Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. *Desalination* 245: 284–297.
- Hashim, N., Nasir, M., and Ramlee, M. 2016. Emerging Pollutant of Concern: Occurrence of Pharmaceutical Compounds in Asia with Particular Preference to Southeast Asia Countries. *MATEC Web of Conferences* 47(05026): 1-6.
- Hassan, A.F., Abdel-Mohsen, A.M., and Elhadidy, H. 2014. Adsorption of arsenic by activated carbon, calcium alginate and their composite beads. *International Journal of Biological Macromolecules* 68, 125-130.
- Huber, S et al. 2016. A first screening and risk assessment of pharmaceuticals and additives in personal care products in waste water, sludge, recipient water and sediment from Faroe Islands, Iceland and Greenland. *Science of the Total Environment* 562: 13-25.
- Huerta, B., Jakimska, A., Gros, M., Rodríguez-Mozaz, S., Barceló, D. 2013. Analysis of multi-class pharmaceuticals in fish tissues by ultra-high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1288: 63-72.
- Ivánová, D., Horváthová, H., Kádúková, J., and Kávuličová, J. 2010. Stability of immobilized biosorbents and its influence on biosorption of copper.

Nova Biotechnologica 10: 47-51.

- Jakimska, A., Śliwka-Kaszyńska, M., Reszczyńska, J., Namieśnik, J., and Kot-Wasik, A. 2014. Elucidation of transformation pathway of ketoprofen, ibuprofen, and furosemide in surface water and their occurrence in the aqueous environment using UHPLC-QTOF-MS. Anal Bioanal Chem 406: 3667–3680.
- Jiang, C., Geng, J., Hu, H., Ma, H., Gao, X., and Ren, H. Impact of selected non-steroidal anti-inflammatory pharmaceuticals on microbial community assembly and activity in sequencing batch reactors. PLoS ONE 12(6): e0179236.
- Kamari, A., Ngah, W., and Liew, L. 2009. Chitosan and chemically modified chitosan beads for acid dyes sorption. Journal of Environmental Sciences 21: 296–302.
- Kaur, H., Mohanta, G., Gupta, V., Kukkar, D., and Tyagi, S. 2017. Synthesis and characterization of ZIF-8 nanoparticles for controlled release of 6-mercaptopurine drug. Journal of Drug Delivery Science and Technology 41: 106-112.
- Kaur, H., Mohanta, G.C., Gupta, V., Kukkar, D., and Tyagi, S. 2017. Synthesis and characterization of ZIF-8 nanoparticles for controlled release of 6-mercaptopurine drug. Journal of Drug Delivery Science and Technology 41: 106-112.
- Khan, N.A., Jung, B.K., Hasan, Z., and J, S.H. 2015. Adsorption and removal of phthalic acid and diethyl phthalate from water with zeolitic imidazolate and metal-organic frameworks. Journal of Hazardous Materials 282: 194-200.
- Koumaki, E., Mamais, D., and Noutsopoulos. 2017. Environmental fate of non-steroidal anti-inflammatory drugs in river water/sediment systems. Journal of Hazardous Materials 323: 233-241.
- Kubo, M., Shimojima, A., and Okubo, T. 2012. Effect of Lithium Doping into MIL-53(AI) through Thermal Decomposition of Anion Species on Hydrogen Adsorption.

The journal of Physical Chemistry 116: 10260-10265.

- Laak, T., van der Aa, M., Houtman, C., Stoks, P., and Wezel, A. 2010. Relating environmental concentrations of pharmaceuticals to consumption: A mass balance approach for the river Rhine. Environment International 36: 403-409.
- Lawal, I., and Moodley, B. 2017. Fixed-Bed and Batch Adsorption of Pharmaceuticals from Aqueous Solutions on Ionic Liquid-Modified Montmorillonite. Chemical Engineering Technology 41: 983-993.
- Li, S. and Lin, A. 2015. Increased acute toxicity to fish caused by pharmaceuticals in hospital effluents in a pharmaceutical mixture and after solar irradiation. Chemosphere 139: 190-196.
- Li, S., Zhang, Z., and Huang, Y. 2017. Zeolitic imidazolate framework-8 derived nanoporous carbon as an effective and recyclable adsorbent for removal of ciprofloxacin antibiotics from water. Journal of Hazardous Materials 321: 711-719.
- Li, Z., Wu, Y., Li, J., Zhang, Y., Zou, X., and Li, F. 2015. The Metal-Organic Framework MIL-53 (Al) Constructed from Multiple Metal Sources: Alumina, Aluminum Hydroxide, and Boehmite. Chemistry A European Journal 21: 6913-6920.
- Liao, P., et al. 2013. Adsorption of tetracycline and chloramphenicol in aqueous solutions by bamboo charcoal: A batch and fixed-bed column study. Chemical Engineering Journal 228: 496-505.
- Lin, A., Yu, T., and Lin, C. 2008. Pharmaceutical contamination in residential, industrial, and agricultural waste streams: Risk to aqueous environments in Taiwan. Chemosphere 74: 131-141.
- Lin, S., Zhao, Y., and Yun, Y. 2018. Highly Effective Removal of Nonsteroidal Anti-inflammatory Pharmaceuticals from Water by Zr(IV)-Based Metal-Organic Framework: Adsorption Performance and Mechanisms. ACS Appl. Mater. Interfaces 10: 28076-28085.

- Lindim, C., Gils, J., Georgieva, D., Mekenyan, O., and Cousins, I. 2016. Evaluation of human pharmaceutical emissions and concentrations in Swedish river basins. Science of the Total Environment 572: 508-519.
- Loiseau, T., et al. 2004. A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration. Chem. Eur. J. 10, 1373 - 1382.
- López-Serna, R., Jurado, A., Vázquez-Suñé, E., Carrera, J., Petrović, M., and Barceló, D. 2013. Occurrence of 95 pharmaceuticals and transformation products in urban groundwaters underlying the metropolis of Barcelona, Spain. Environmental Pollution 174: 305-315.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H., Hao., Nghiem, L. Duc., Hai, F. Ibney., Zhang, J., and Liang, S. 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. Science of the Total Environment 473-474: 619-641.
- Matamoros, V., and Salvadó, V. 2013. Evaluation of a coagulation/flocculation-lamellar clarifier and filtration-UV-chlorination reactor for removing emerging contaminants at full-scale wastewater treatment plants in Spain. Journal of Environmental Management 117: 96-102.
- Matongo, S., Birungi, G., Moodley, B., and Ndungu, P. 2015. Pharmaceutical residues in water and sediment of Msunduzi River, KwaZulu-Natal, South Africa. Chemosphere 134: 133-140.
- Mehinto. Impacts of the human pharmaceutical diclofenac in the aquatic environment. Doctoral dissertation, Philosophy Biological Sciences University of Exeter. 2009.
- Mennillo, E., Arukwe, A., Monni, G., Meucci, V., Intorre, L., and Pretti, C. 2018. Ecotoxicological Properties of Ketoprofen and the S(p)-Enantiomer (Dexketoprofen): Bioassays in Freshwater Model Species and Biomarkers in Fish PLHC-1 Cell Line. Environmental Toxicology and Chemistry 37: 201–212.

- Milan, M., Pauletto, M., Patarnello, T., Bargelloni, L., Marin, M., and Matozzo, V. 2013. Gene transcription and biomarker responses in the clam *Ruditapes philippinarum* after exposure to ibuprofen. *Aquatic Toxicology* 126: 17-29.
- Mounfield, W., III., and Walton, S. 2014. Synthesis of Large-Pore Stabilized MIL-53(Al) Compounds with Increased CO₂ Adsorption and Decreased Water Adsorption. *Journal of Materials Chemistry* : 1-8.
- Nabipour, H., Sad, M.Y., and Bardajee, G.R. 2017. Synthesis and characterization of nanoscale zeolitic imidazolate frameworks with ciprofloxacin and their applications as antimicrobial agents. *New J. Chem* 41: 7364-7370.
- Nasrullah, A., Bhat, A.H., Naeem, A., Isa, M., and Danish, M. 2018. High surface area mesoporous activated carbon-alginate beads for efficient removal of methylene blue. *International Journal of Biological Macromolecules* 107: 1792-1799.
- Nechita, P. Applications of Chitosan in Wastewater Treatment. *Biological Activities and Application of Marine Polysaccharides*: 209-228.
- Nesbitt, R. *Effects of chronic exposure to ibuprofen and naproxen on Florida flagfish (Jordanella floridae) over one complete life-cycle* Master's Thesis, Faculty of Science University of Ontario Institute of Technology. 2011.
- Nguyen, L., Le, K., and Phan, N. 2012. A Zeolite Imidazolate Framework ZIF-8 Catalyst for Friedel-Crafts Acylation. *Chin. J. Catal* 33: 688-696.
- Nordin, N.A.H.M., et al . 2015. Facile modification of ZIF-8 mixed matrix membrane for CO₂/CH₄ separation: synthesis and preparation. *RSC Adv* 2015: 43110-43120.
- Oliveira, T.S., Aukidy, M.A., and Verlicchi, P. 2018. Occurrence of Common Pollutants and Pharmaceuticals in Hospital Effluents. *Hdb Env Chem* 60: 17-32
- Pan, Y., Liu, Y., Zeng, G., Zhao, L., and Lai, Z. 2011. Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system. *Chem. Commun* 47: 2071-2073.

- Park, K., et al. 2006. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. Proceeding of the National Academy of Sciences of the USA 103: 10186-10191.
- Parolini, M., Binelli, A., Cogni, D., and Provini, A. 2010. Multi-biomarker approach for the evaluation of the cyto-genotoxicity of paracetamol on the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*). Chemosphere 79: 489-498
- Patil, D.V., Rallapalli, P.B.S., Dangi, G.P., Tayade, R.J., Somani, R.S., and Bajaj, H.C. 2011. MIL-53(Al): An Efficient Adsorbent for the Removal of Nitrobenzene from Aqueous Solutions. Industrial & Engineering Chemistry Research 50: 10516-10524.
- Platero, E., Fernandez, M., Bonelli, P., and Cukierman, A. 2017. Graphene oxide/alginate beads as adsorbents: Influence of the load and the drying method on their physicochemical-mechanical properties and adsorptive performance. Journal of Colloid and Interface Science 491, 1-12.
- Prášková, E., et al. 2013. The effects of subchronic exposure to ketoprofen on early developmental stages of common carp. ACTA VET. BRNO 82: 343–347.
- Puckowski, A et al. 2016. Bioaccumulation and analytics of pharmaceutical residues in the environment: A review. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 127: 232-255.
- Qian, X., et al. 2013 Structure stability of metal-organic framework MIL-53 (Al) in aqueous solutions. International journal of hydrogen energy 38: 16710-16715.
- Rahmani, E., and Rahmani, M. 2018. Al-Based MIL-53 Metal Organic Framework (MOF) as the New Catalyst for Friedel–Crafts Alkylation of Benzene. Industrial & Engineering Chemistry Research 57: 169-178.
- Rao, Y., Xue, D., Pan, H., Feng, J., and Li, Y. 2016. Degradation of ibuprofen by a synergistic UV/Fe(III)/Oxone process. Chemical Engineering Journal 283: 65-75.

- Remberger, M., Wiklund, P., Woldegiorgis, A., Viktor, T., Kaj, L., and Brorström-Lundén, E. Anti-inflammatory and analgesic drugs in WWTP influent and effluent streams and the occurrence in the aquatic environment. 2009. Swedish Environmental Research Institute.
- Ren, H., Gao, A., Wu, D., Jiang, J., Sun, Y., and Luo, C. 2016. Efficient Pb(II) removal using sodium alginate-carboxymethylcellulose gel beads: Preparation, characterization, and adsorption mechanism. Carbohydrate Polymers 137, 402-409.
- Richards, S. and Cole, S. 2006. A toxicity and hazard assessment of fourteen pharmaceuticals to *Xenopus laevis* larvae. Ecotoxicology 15: 647-656.
- Sánchez-Sánchez, M., Getachew, N., Díaz, K., Díaz-García, M., Chebude, Y., and Díaz, I. 2015. Synthesis of metal-organic frameworks in water at room temperature: salts as linker sources. Green Chem 17: 1500-1509.
- Schejn, A., Balan, L., Falk, V., Aranda, L., Medjahdi, H., and Schneider, R. 2014. Controlling ZIF-8 nano- and microcrystal formation and reactivity through zinc salt variations. CrystEngComm 16: 4493-4500.
- Sheets, S. Characterizing the Hydrophobic Properties of Activated Carbon and the Factors Affecting VOC Adsorption. Master's Thesis, Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering Lehigh University. 2015.
- Shahrak, M., Ghahramaninezhad, M., and Eydifarash, M. 2017. Zeolitic imidazolate framework-8 for efficient adsorption and removal of Cr(VI) ions from aqueous solution. Environ Sci Pollut Res 24: 9624-9634.
- Sharma, K., and Kaushik, G. 2017. NSAIDS in the Environment: From Emerging Problem to Green Solution. Annals of Pharmacology and Pharmaceutics 2.
- Sim, W., Lee, J., Lee, E., Shin, S., Hwang, S., and Oh, J. 2011. Occurrence and distribution of pharmaceuticals in wastewater from households, livestock farms, hospitals

- and pharmaceutical manufactures. Chemosphere 82: 179-186.
- Simazaki, D., Kubota, R., Suzuki, T., Akiba, M., Nishimura, T., and Kunikane, S. 2015. Occurrence of selected pharmaceuticals at drinking water purification plants in Japan and implications for human health. Water research 76: 187-200.
- Singh, A., Kumar, D., and Gaur, J.P.. 2012. Continuous metal removal from solution and industrial effluents using Spirogyra biomass-packed column reactor. Water Research 46: 779-788.
- Singh, T., Ghosh, S., and CB, M. 2016. Adsorption of fluoride from industrial wastewater in fixed bed column using java plum (*Syzygium Cumini*). Asian J Pharm Clin Res 9: 320-327.
- Sotelo, J., Ovejero, G., Rodríguez, A., Álvarez, S., and García, J. 2013. Adsorption of Carbamazepine in Fixed Bed Columns: Experimental and Modeling Studies. Separation Science and Technology 48: 2626-2637.
- Sotelo, J.L., Rodríguez, A., Álvarez, S., and García, J. 2012. Modeling and Elimination of Atenolol on Granular Activated Carbon in Fixed Bed Column. Int. J. Environ. Res 6(4): 961-968.
- Sotelo, J.L., Rodríguez, A., Álvarez, S., and García, J. 2012. Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. Chemical Engineering Research and Design 90: 967-974.
- Stancová, V., Ziková, A., Svobodová, Z., and Kloas, W. 2015. Effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID) Naproxen on gene expression of antioxidant enzymes in zebrafish (*Danio rerio*). Environmental Toxicology and Pharmacology 40: 343-348.
- Suárez, S., Lema, M., and Omil, F. 2009. Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation– flocculation and flotation. Bioresource Technology 100: 2138-2146.
- Subramanya, N. Biodegradation of bisphenol A and ibuprofen by Ammonia oxidizing

- bacteria. Master's Thesis, Civil Engineering Visvesvaraya Technological University. 2007.
- Szot, M. Toxicity of the Ibuprofen Degradation Product 4'-IBAP. Master's Thesis, Department of Biology Lund University (Less). 2014.
- Tanaka, S., Kida, K., Okita, M., Ito, Y., and Miyake, Y. 2012. Size-controlled Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) Crystals in an Aqueous System at Room Temperature. Chem. Lett 41: 1337-1339.
- Tewari, S., Jindal, R., Kho, Y.L., Eo, S., and Choi, K. 2013. Major pharmaceutical residues in wastewater treatment plants and receiving waters in Bangkok, Thailand, and associated ecological risks. Chemosphere 9: 697-704.
- Tian, T., et al. 2015. Mechanically and chemically robust ZIF-8 monoliths with high volumetric adsorption capacity. The Royal Society of Chemistry 3: 2999-3000.
- Vergeynst, L., Haeck, A., Wispelaere, P., Langenhove, H., and Demeestere, K. 2015. Multi-residue analysis of pharmaceuticals in wastewater by liquid chromatography-magnetic sector mass spectrometry: Method quality assessment and application in a Belgian case study. Chemosphere 119: S2-S8.
- Verlicchi, P., Aukidy, M., Galletti, A., Petrovic, M., and Barceló, D. 2012. Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. Science of the Total Environment 430: 109-118.
- Vieno, N., Tuhkanen, T., and Kronberg, L. 2010. Removal of Pharmaceuticals in Drinking Water Treatment: Effect of Chemical Coagulation. Environmental Technology 27: 183-192.
- Wang, L et al. Occurrence and risk assessment of acidic pharmaceuticals in the Yellow River, Hai River and Liao River of north China. Science of The Total Environment 408: 3139-3147.
- Wen, Z., Chen, L., Meng, X., Duan, Y., Zhang, Z., and Zeng, E. 2014. Occurrence and

- human health risk of wastewater-derived pharmaceuticals in a drinking water source for Shanghai, East China. Science of the Total Environment 490: 987-993.
- Worch, E. Adsorption Technology in Water Treatment. Germany: Hubert & Co. GmbH & Co. KG, Göttingen. 2011.
- Xia, L., Zheng, L., and Zhou, L. 2017, Effects of ibuprofen, diclofenac and paracetamol on hatch and motor behavior in developing zebrafish (*Danio rerio*). Chemosphere 182: 416-425.
- Yan, J., Jiang, S., Ji, S., Shi, D., and Cheng, H. 2015. Metal-organic framework MIL-53(Al): synthesis, catalytic performance for the Friedel-Crafts acylation, and reaction mechanism. SCIENCE CHINA Chemistry 58: 1544-1552
- Yang, G., Yen, C., and Wang, C. 2014. Monitoring and removal of residual phthalate esters and pharmaceuticals in the drinking water of Kaohsiung City, Taiwan. Journal of Hazardous Materials 277: 53-61.
- Yang, Y., Ok, Y., Kim, H., Kwon, E., and Tsang, Y. 2017. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants. Science of the Total Environment 596-597: 303-320
- Yu, J., Williams, E., Ju, M., and Yang, Y. 2010. Forecasting global generation of obsolete personal computers. Environmental Science & Technology 44: 3232-3237.
- Yusof, N., Sabar, S., Hussin, M., and Yuen, F. 2017. Environmentally friendly modified chitosan beads for textile dye wastewater treatment. Symposium on innovation and creativity 2: 1-4.
- Zhang, Y., Xie, Z., Wang, Z., Feng, X., Wang, Y., and Wu, A. 2016. Unveiling the adsorption mechanism of zeolitic imidazolate framework-8 with high efficiency for removal of copper ions from aqueous solutions. Dalton Trans 45, 12653-12660.
- Zhao, F., et al. 2007. Preparation of porous chitosan gel beads for copper(II) ion

adsorption. Journal of Hazardous Materials 147: 67–73.

Zhou, M., et al. 2013. The removal of bisphenol A from aqueous solutions by MIL-53(Al) and mesostructured MIL-53(Al). Journal of Colloid and Interface Science 405: 157-163

Zhou, N., et al. 2017. Adsorption of three selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) onto MIL-101(Cr)/natural polymer composite beads. Separation and Purification Technology 177: 272-280



ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	ภัทรพรรณ มงคลภัทรสุข
วัน เดือน ปี เกิด	22 มีนาคม 2537
สถานที่เกิด	นนทบุรี
วุฒิการศึกษา	สำเร็จการศึกษาปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อม คณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล ในปีการศึกษา 2558 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2559
ที่อยู่ปัจจุบัน	หมู่บ้านบางใหญ่ ตำบลเสาธงหิน อำเภอบางใหญ่ จังหวัดนนทบุรี 11140