การดูดซับไอบูโพรเฟนโดยตัวกลางดูดซับแบบโครงข่ายโลหะสารอินทรีย์ MIL-53(Al) ที่เคลือบเมโสพอรัสซิลิกา

นายบุญฤทธิ์ ศิริรังสรรค์กุล

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2562

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Adsorption of ibuprofen by mesoporous silica coated metal organic framework MIL-53(Al)

Mr. Boonyarit Sirirangsankul

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

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 2019
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การดูดซับไอบูโพรเฟนโดยตัวกลางดูดซับแบบโครงข่ายโลหะสารอินทรีย์ MIL-53(Al) ที่เคลือบเมโสพอรัสซิลิกา
โดย	นายบุญฤทธิ์ ศิริรังสรรค์กุล
สาขาวิชา	วิศวกรรมสิ่งแวดล้อม
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.ปฏิภาณ ปัญญาพลกุล

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

-- คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ เตชวรสินสกุล)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

-- ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มนัสกร ราชากรกิจ)

-- อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ ดร.ปฏิภาณ ปัญญาพลกุล)

-- กรรมการ

(ศาสตราจารย์ ดร.พิสุทธิ์ เพียรมนกุล)

-- กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ภานุช หงษ์สวัสดิ์)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บุญฤทธิ์ ศิริรังสรรค์กุล : การดูดซับไอบูโพรเฟนโดยตัวกลางดูดซับแบบโครงข่ายโลหะสารอินทรีย์ MIL-53(Al) ที่เคลือบเมโสพอรัสซิลิกา. (Adsorption of ibuprofen by mesoporous silica coated metal organic framework MIL-53(Al)) อ.ที่ปรึกษาหลัก : รศ. ดร.ปฏิภาณ ปัญญาพลกุล

งานวิจัยนี้มีวัตถุประส่งค์เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับสารตกค้างจากยากลุ่มยาต้านการอักเสบที่ไม่ใช่สเตียรอยด์ไอบูโพรเฟน (IBP) ในน้ำเสียสังเคราะห์ โดยตัวกลางดูดซับโครงข่ายโลหะอินทรีย์ MIL-53(Al) และ MIL-53(Al) ที่เคลือบชั้นเมโสพอรัสซิลิกาที่สัดส่วนต่างๆ นอกจากนี้ยังศึกษาเสถียรภาพของ MIL-53(Al) ในน้ำเสียสังเคราะห์ทั้งก่อนและหลังการเคลือบชั้นเมโสพอรัสซิลิกา รวมถึงการศึกษาการนำตัวกลางดูดซับกลับมาใช้ใหม่ภายหลังจากฟื้นสภาพตัวกลางดูดซับด้วยเมธานอล จากผลการทดลองกระบวนการดูดซับภายใต้ระบบทีละเท พบว่า MIL-53(Al) มีอัตราเร็วในการดูดซับไอบูโพรเฟนสูงกว่าถ่านกัมมันต์ชนิดผง (PAC) โดยเข้าสู่สมดุลภายใน 75 นาที และเมื่อทำการเคลือบชั้นเมโสพอรัสซิลิกาที่สัดส่วนต่างๆ พบว่าอัตราเร็วในการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างมาก โดยใช้ระยะเวลาในการเข้าสู่สมดุลภายใน 25 และจลนพลศาสตร์การดูดซับของตัวกลางดูดซับทั้งหมดสอดคล้องกับจลนพลศาตร์การดูดซับเสมือนลำดับที่ 2 ในขณะที่ตัวกลางดูดซับเมโสพอรัสซิลิกาเพียงอย่างเดียวไม่พบการดูดซับ โดย MIL-53(Al) มีความสามารถในการดูดซับสูงสุดเมื่อเคลือบเมโสพอรัสซิลิกาที่สัดส่วนโดยโมลของ MIL-53(Al) ต่อเตตระเอธิลออร์โธซิลิเกต (TEOS) เท่ากับ 1:0.48 มีความสามารถในการดูดซับไอบูโพรเฟนสูงกว่าสัดส่วนอื่นๆ และไอโซเทอมการดูดซับสอดคล้องกับแบบจำลองของเรดลิช-ปีเตอร์สัน ถึงแม้ว่าการเคลือบชั้นเมโสพอรัสซิลิกาจะมีประสิทธิภาพในการดูดซับลดลง แต่ยังมีความสามารถในการดูดซับใกล้เคียงกับ PAC จากการศึกษาเสถียรภาพพบว่า MIL-53(Al) ที่เคลือบชั้นเมโสพอรัสซิลิกามีเสถียรภาพเพิ่มขึ้นและมีการชะละลายของสารอินทรีย์และโลหะน้อยลง นอกจากนี้ MIL-53(Al) ที่เคลือบชั้นเมโสพอรัสซิลิกาสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ถึง 2 ครั้งหลังจากสกัดด้วยเมทานอล ในขณะที่ MIL-53(Al) ไม่สามารถในการดูดซับไอบูโพรเฟนได้อีกเมื่อนำกลับมาใช้ใหม่ในครั้งที่ 2 เนื่องจากการพังทลายของโครงสร้าง

สาขาวิชา	วิศวกรรมสิ่งแวดล้อม	ลายมือชื่อนิสิต ....
ปีการศึกษา	2562	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก ....

5970233621 : MAJOR ENVIRONMENTAL ENGINEERING
KEYWORD: Adsorption Pharmaceuticals and personal care products Metal organic frameworks Mesoporous Silica

Boonyarit Sirirangsankul : Adsorption of ibuprofen by mesoporous silica coated metal organic framework MIL-53(Al). Advisor: Assoc. Prof. Patiparn Punyapalakul, Ph.D.

This study investigated the adsorption of Ibuprofen (IBP) from synthetic wastewater by using MIL-53(Al) and mesoporous silica-coated MIL-53(Al). Moreover, stability of MIL-53(Al) before and after mesoporous silica coating and reusability after regeneration by methanol were evaluated. Adsorption studies revealed that MIL-53(Al) has significantly higher adsorption rate than PAC. Ibuprofen reached equilibrium within 75 minutes. Mesoporous silica-coated MIL-53(Al) exhibited higher adsorption rate and reached equilibrium within 25 minutes. The adsorption kinetics of adsorbents were fitted with pseudo 2nd order equation. While pure mesoporous silica could not adsorb ibuprofen. From obtained adsorption isotherms, MIL-53(Al) exhibited highest adsorption capacity. While mesoporous silica coating at mole ratio of MIL-53(Al):TEOS at 1:0.48 showed adsorption capacity higher than other ratios. The adsorption isotherms followed Redlich-Perterson isotherm. Mesoporous silica-coated MIL-53(Al) showed a lower adsorption capacity than the pristine MIL-53(Al) but similar to PAC. MIL-53(Al) Coating mesoporous silica on MIL-53(Al) could increase the stability of the adsorbent by reducing organic and metal release. Mesoporous silica-coated MIL-53(Al) could be reused for 2 cycles. While pristine MIL-53(Al) could not adsorb ibuprofen at all after 2 cycles regeneration due to the structure collapse.

Field of Study:	Environmental Engineering	Student's Signature ....
Academic Year:	2019	Advisor's Signature ....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ต้องขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร. ปฏิภาณ ปัญญาพลกุล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้กรุณาสละเวลาแนะนำ ให้คำปรึกษา และถ่ายทอดวิชาความรู้ที่เป็นประโยชน์ในการทำวิทยานิพนธ์ ตลอดจนสนับสนุนทุนในการทำวิทยานิพนธ์ครั้งนี้

ขอกราบขอบคุณประธานการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. มนัสกร ราชากรกิจ และคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ศาสตราจารย์ ดร. พิสุทธิ์ เพียรมนกุล และ ดร.ภานุช หงษ์สวัสดิ์ ที่ได้ให้เกียรติสละเวลาเพื่อการสอบวิทยานิพนธ์นี้ และได้ให้คำแนะนำอันเป็นประโยชน์ซึ่งช่วยให้วิทยานิพนธ์นี้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอบคุณภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่อนุเคราะห์สถานที่และเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย

ขอบพระคุณอาจารย์รามนรี เนตรวิเชียร เจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการของเสียอันตราย ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกร์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความรู้ ความช่วยเหลือ และคำแนะนำที่เป็นประโยชน์ในงานวิจัย

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และครอบครัวที่สนับสนุนทางการศึกษาและให้กำลังใจผู้ทำวิจัย จนสำเร็จไปได้ด้วยดี

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บุญฤทธิ์ ศิริรังสรรค์กุล

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย ..... ค

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ ..... ง

กิตติกรรมประกาศ ..... จ

สารบัญ ..... ฉ

สารบัญตาราง ..... ฏ

สารบัญรูป ..... ฑ

บทที่ 1 บทนำ 1

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา 1

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย 3

1.3 ขอบเขตงานวิจัย 3

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ 4

บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 5

2.1 สารตกค้างจากยาและผลิตภัณฑ์เพื่อการดูแลส่วนบุคคล (Pharmaceuticals and personal care products, PPCPs) 5

2.1.1 ความเสี่ยงต่อสิ่งแวดล้อมของ PPCPs 6

2.1.1.1 ความคงทน (Persistence) 6

2.1.1.2 การสะสมในสิ่งมีชีวิต (Bioaccumulation) 7

2.1.1.3 ความเป็นพิษ (Toxicity) 8

2.1.2 แหล่งกำเนิด (Sources) 11

2.1.3 การเคลื่อนย้าย (Transport) 13

2.1.4 การย่อยสลายทางสิ่งแวดล้อมและการเปลี่ยนแปลง (Environmental degradation and transformation) 14

Chulalongkorn University

2.2 ไอบูโพรเฟน (Ibuprofen)....16
2.2.1 สมบัติทางเคมีและกายภาพของไอบูโพรเฟน....16
2.2.2 แหล่งที่มาของไอบูโพรเฟนในแหล่งน้ำตามธรรมชาติ....18
2.2.3 การปนเปื้อนไอบูโพรเฟนในแหล่งน้ำจืด....20
2.2.3.1 ทวีปยุโรป....20
2.2.3.2 ทวีปอเมริกาเหนือและใต้....21
2.2.3.3 ทวีปเอเชีย....21
2.2.3.4 ทวีปแอฟริกา....22
2.2.4 ผลกระทบของไอบูโพรเฟนต่อระบบนิเวศน์....25
2.3 กระบวนการกำจัดสารตกค้างจากยา....25
2.3.1 ประสิทธิภาพในการกำจัด PPCPs โดยระบบบำบัดน้ำเสียแบบทั่วไป....26
2.3.2 การกำจัด PPCPs โดยกระบวนการทางชีวภาพ....30
2.3.3 การกำจัด PPCPs โดยกระบวนการเคมีออกซิเดชันขั้นสูง....31
2.3.4 การกำจัด PPCPs โดยกระบวนร่วมระหว่างกระบวนการทางเคมีและกระบวนการทางชีวภาพ....33
2.3.5 การกำจัด PPCPs โดยกระบวนการดูดซับ....33
2.3.5.1 ชนิดของตัวกลางดูดซับ....34
2.3.5.1.1 ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon)....34
2.3.5.1.2 กราฟีนและกราฟีนออกไซด์ (Graphene and graphene oxide)....35
2.3.5.1.3 ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotubes)....35
2.4 ทฤษฎีการดูดซับ (ปฏิภาณ ปัญญาพลกุล, 2014)....39
2.4.1 กระบวนการดูดซับ (adsorption process)....39
2.4.1.1 กระบวนการดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption)....39

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

2.4.1.2 กระบวนการดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption)....42
2.4.2 กลไกการดูดซับ....42
2.4.3 ปัจจัยทางกายภาพและเคมีที่มีผลต่อการดูดซับมลสารในวัฏภาคน้ำ....43
2.4.4 สมดุลการดูดซับ (adsorption equilibria)....46
2.4.4.1 สมการไอโซเทอมแบบแลงเมียร์ (Langmuir isotherm)....46
2.4.4.2 สมการไอโซเทอมแบบฟรุนดลิช (Freundlich)....47
2.4.5 จลนพลศาสตร์การดูดซับ....49
2.5 ตัวกลางดูดซับกลุ่มโครงข่ายโลหะสารอินทรีย์ (Metal organic framework)....50
2.5.1 เสถียรภาพของ MOF ในน้ำ....53
2.5.1.1 เสถียรภาพในไอน้ำ....53
2.5.1.2 เสถียรภาพในน้ำ....54
2.5.1.3 เสถียรภาพในสารละลายกรด/เบส....54
2.5.1.4 กลไกการสลายตัว (Degradation mechanisms)....55
2.5.2 การสังเคราะห์โครงข่ายโลหะอินทรีย์....56
2.5.2.1 วิธีการสังเคราะห์ MOFs ด้วยกระบวนการ Solvothermal....61
2.5.2.2 วิธีการสังเคราะห์ MOF ด้วยกระบวนการ Microwave-assisted....65
2.5.2.3 วิธีการสังเคราะห์ MOF ด้วยกระบวนการ Sonochemical....66
2.5.2.4 วิธีการสังเคราะห์ MOF ด้วยกระบวนการ Electrochemical....67
2.5.2.5 วิธีการสังเคราะห์ MOF ด้วยกระบวนการ Mechanochemical....68
2.5.3 การสังเคราะห์ MIL-53(Al) ผลึกนาโน (Nanocrystalline) ณ อุณหภูมิห้องโดยใช้เกลือเป็นตัวเชื่อม....69
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง....79
2.6.1 การใช้วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์เป็นตัวกลางดูดซับในวัฏภาคน้ำ....79
2.6.2 การกำจัด PPCPs ชนิด NSAIDs โดยโครงข่ายโลหะอินทรีย์....80

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

2.6.3 การปรับแต่งวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ 82

2.6.4 สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 85

บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย 86

3.1 วัสดุอุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย 86

3.1.1 วัสดุอุปกรณ์และเครื่องมือในงานวิจัย 86

3.1.3 สารเคมี 87

3.2 วิธีดำเนินการวิจัย 87

3.2.1 การสังเคราะห์ตัวดูดซับ 89

3.2.1.1 ทำการสังเคราะห์ตัวดูดซับ MIL-53 (Al) 89

3.2.1.2 ทำการสังเคราะห์ตัวดูดซับ MIL-53 (Al) ที่มีการเคลือบด้วยเมโสพอรัสซิลิกา89

3.2.1.3 ทำการสังเคราะห์ตัวดูดซับ MIL-53 (Al) ที่มีการเคลือบด้วยเมโสพอรัสซิลิกาที่สัดส่วนต่างๆ 3 สัดส่วน 90

3.2.2 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ 91

3.2.2.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก 92

3.2.2.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรของรูพรุน 92

3.2.2.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว 93

3.2.2.4 การวิเคราะห์หาประจุบนพื้นผิวเป็นศูนย์ (Point of zero charge, pzc) 93

3.2.3 การศึกษากระบวนการดูดซับ 94

3.2.3.1 การเตรียมน้ำเสียปนเปื้อนยาไอบูโพรเฟน 94

การเก็บน้ำตัวอย่าง 94

3.2.3.2 การวิเคราะห์ความเข้มข้นของน้ำเสีย 94

3.2.3.3 การวิเคราะห์จลนพลศาสตร์การดูดซับ (Adsorption kinetics) 95

3.2.3.4 การวิเคราะห์ไอโซเทอมในการดูดซับ (Adsorption Isotherm) 98

3.2.4 การศึกษาเสถียรภาพของตัวกลางดูดซับ 101

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

3.2.5 การศึกษาประสิทธิภาพการชะละลายไอบูโพรเฟนจาก MIL-53 (Al) และ MIL-53 (Al)@mSi ด้วยเอทานอล 102
3.2.6 การศึกษาประสิทธิภาพการใช้ซ้ำของตัวกลางดูดซับ 104
บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล 105
4.1 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีและกายภาพของตัวกลางดูดซับ 105
4.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก 105
4.1.2 ปริมาณเมโสพอรัสซิลิกา 107
4.1.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ 107
4.1.4 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับ 112
4.1.5 การวิเคราะห์ประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของตัวกลางดูดซับ 114
4.1.6 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของตัวกลางดูดซับ 115
4.1.7 การวิเคราะห์ปริมาณธาตุ 117
4.1.7 การศึกษาการรั่วไหลของตัวเชื่อมอินทรีย์ในตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) 118
4.2 การศึกษากระบวนการดูดซับแบบทีละเท 120
4.2.1 การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ 120
4.2.1.1 ผลการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ 122
4.2.1.2 ผลกระทบของการเคลือบชั้นเมโสพอรัสซิลิกาต่อจลนพลศาสตร์การดูดซับ 125
4.2.2 กลไกการแพร่ภายในอนุภาคตัวกลางดูดซับ 129
4.2.3 ไอโซเทอมการดูดซับ 133
4.2.3.1 ไอโซเทอมการดูดซับยาไอบูโพรเฟนที่ความเข้มข้นสูงในน้ำเสีย 133
4.3 การศึกษาประสิทธิภาพการชะล้างยาไอบูโพรเฟนที่ถูกดูดซับบนตัวกลางดูดซับ 140
4.4 การศึกษาการนำตัวกลางดูดซับที่ผ่านการชะล้างมาใช้ซ้ำ 143
4.5 การศึกษาการเสถียรภาพตัวกลางดูดซับ 146
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ 149

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

5.1 สรุปผลการวิจัย 149
5.1.1 การศึกษาสมบัติทางเคมีและกายภาพของตัวกลางดูดซับ 149
5.1.2 การศึกษากระบวนการดูดซับภายใต้ระบบทีละเท 150
5.1.2.1 การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ 150
5.1.2.2 การศึกษากลไกการแพร่เข้าสู่รูพรุน 150
5.1.2.3 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ 150
5.1.4 การศึกษาประสิทธิภาพการชะล้างไอบูโพรเฟน 151
5.1.5 การศึกษาการนำตัวกลางดูดซับที่ผ่านการชะล้างมาใช้ซ้ำ 151
5.2 การนำไปใช้งานจริงในเชิงวิศวกรรม 152
5.3 ข้อเสนอแนะ 152
บรรณานุกรม 155
ภาคผนวก ก ข้อมูลสมบัติทางเคมีและกายภาพ 186
ภาคผนวก ข กราฟมาตรฐาน 189
ภาคผนวก ค ข้อมูลจลนพลศาสตร์การดูดซับ 193
ภาคผนวก ง ข้อมูลไอโซเทอมการดูดซับ 196
ประวัติผู้เขียน 202

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของไอบูโพรเฟน (Grasselli, 1973) 17

ตารางที่ 2.2 สรุปการปนเปื้อนของมลสารตกค้างจากยาในแหล่งน้ำจืด 23

ตารางที่ 2.3 ประสิทธิภาพการกำจัด PPCPs โดยระบบบำบัดน้ำเสียแบบทั่วไป 27

ตารางที่ 2.4 การกำจัด PPCPs โดยตัวกลางดูดซับถ่านกัมมันต์, กราฟีน และ กราฟีนออกไซด์ (Jianlong Wang และ Wang, 2016) 37

ตารางที่ 2.5 การศึกษาเกี่ยวกับกระบวนการสังเคราะห์ MOF (Y.-R. Lee, Kim และ Ahn, 2013) .60

ตารางที่ 2.6 การศึกษาเกี่ยวกับกระบวนการสังเคราะห์ MOF (Y.-R. Lee, Kim และ Ahn, 2013) .77

ตารางที่ 3.1 อัตราส่วนปริมาณ MIL-53 (Al) ที่ใช้ในการสังเคราะห์เมโสพอรัสซิลิกาที่สัดส่วนต่างๆ บนตัวดูดซับ MIL-53 (Al) 91

ตารางที่ 3.2 พารามิเตอร์ที่ใช้ในการศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ 92

ตารางที่ 3.3 พารามิเตอร์ที่ใช้ในการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ 95

ตารางที่ 3.4 พารามิเตอร์ที่ใช้ในการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ 98

ตารางที่ 3.5 พารามิเตอร์ที่ใช้ในการศึกษาเสถียรภาพของตัวกลางดูดซับ 101

ตารางที่ 3.6 พารามิเตอร์ที่ใช้ในการศึกษาประสิทธิภาพการชะละลายไอบูโพรเฟน 102

ตารางที่ 3.7 พารามิเตอร์ที่ใช้ในการศึกษาประสิทธิภาพการใช้ซ้ำ 104

ตารางที่ 4.1 ปริมาณร้อยละของเมโสพอรัสซิลิกาต่อ MIL-53(Al) 107

ตารางที่ 4.2 พื้นที่ผิวจำเพาะ BET, ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) และ MIL-53 ที่เคลือบชั้นเมโสพอรัสซิลิกาความหนาต่างๆ 112

ตารางที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุต่างๆ ด้วย SEM-EDS 118

ตารางที่ 4.4 การรั่วไหลของสารอินทรีย์ในสารละลายต่างๆ 119

ตารางที่ 4.5 ค่าคงที่สมการจลนพลศาสตร์การดูดซับไอบูโพรเฟน 125

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ 4.6 ค่าคงที่สมการจลนพลศาสตร์การดูดซับไอบูโพรเฟนโดย MIL-53@mSi ที่สัดส่วนต่างๆ 128

ตารางที่ 4.7 ค่าคงที่กลไกการดูดซับไอบูโพรเฟน... 132

ตารางที่ 4.8 ค่าคงที่ต่างๆของไอโซเทอมการดูดซับไอบูโพรเฟน... 139

ตารางที่ 4.9 สัดส่วนของตัวทำละลายในการชะล้างไอบูโพรเฟนบนตัวกลางดูดซับ MIL-53 141

ตารางที่ 4.10 สัดส่วนของตัวทำละลายในการชะล้างไอบูโพรเฟนบนตัวกลางดูดซับ MIL-53@mSi#1 141

ตารางที่ 4.11 การรั่วไหลของสารอินทรีย์และอะลูมิเนียมไอออน 147

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1 PPCPs ที่เป็นตัวขัดขวางการทำงานของต่อมไร้ท่อ (Endocrine disrupting PPCPs) (Ebele, Abou-Elwafa Abdallah และ Harrad, 2017) 10

รูปที่ 2.2 ภาพประกอบแหล่งกำเนิดของการปนเปื้อน PPCPs ในสิ่งแวดล้อม 12

รูปที่ 2.3 กระบวนการเมตาบอลิซึมไอบูโพรเฟน (VI) ในร่างกายมนุษย์ 19

รูปที่ 2.4 หน่วยสร้างทุติยภูมิของ MOFs ประกอบด้วย ไอออนโลหะ (M) และโมเลกุลของสารอินทรีย์ (เส้นสีดำเข้ม) ต่อกันเป็นโครงข่ายด้วยพันธะโควาเลนต์ 52

รูปที่ 2.5 เสถียรภาพต่อไอน้ำของ MOFs 53

รูปที่ 2.6 ตัวอย่างของการแตกสลายของโครงสร้าง UiO-66 56

รูปที่ 2.7 ตัวอย่างของโครงสร้าง MOFs 58

รูปที่ 2.8 วิธีการสังเคราะห์โครงสร้าง MOF ด้วย solvothermal 61

รูปที่ 2.9 วิธีการสังเคราะห์โครงสร้าง MOF ด้วย Microwave-assisted 65

รูปที่ 2.10 วิธีการสังเคราะห์โครงสร้าง MOF ด้วย Sonochemical 66

รูปที่ 2.11 วิธีการสังเคราะห์โครงสร้าง MOF ด้วย Electrochemical 67

รูปที่ 2.12 วิธีการสังเคราะห์โครงสร้าง MOF ด้วย Mechanochemical 68

รูปที่ 2.13 ปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ MIL-53(Al) 69

รูปที่ 2.14 รูปแบบ PXRD ของของแข็งที่ได้ 71

รูปที่ 2.15 SEM micrograph ของตัวอย่าง MIL-53(Al) ที่สังเคราะห์ 73

รูปที่ 2.16 ไอโซเทอมกระบวนการดูดซับ N_2 /คายซับของวัสดุ MIL-53(Al) ที่สังเคราะห์ 74

รูปที่ 2.17 TGA curves ของการสังเคราะห์ด้วยวิธีทั่วไป 75

รูปที่ 2.18 ปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ Na_2BDC จาก H_2BDC 76

รูปที่ 2.19 ความสามารถในการดูดซับ Furosemide และ Salicylic acid ของ UiO-66 และ MOF-808 สามวัฏจักรของการดูดซับ-ฟื้นฟูสภาพ 81

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

รูปที่ 2.20 กระบวนสังเคราะห์ ZIF-8 ที่มีการเคลือบเมโสพอรัสซิลิกา SiO_2 (Z. Li และ Zeng, 2014) 83

รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย....... 88

รูปที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ XRD ระหว่าง MIL-53(Al) และ MIL-53@mSi ที่สังเคราะห์ขึ้นเปรียบเทียบกับ XRD Simulation ของ MIL-53(Al)....... 106

รูปที่ 4.2 การจำแนกไอโซเทอมการดูดซับตามระบบ IUPAC....... 109

รูปที่ 4.3 การจำแนกรูปแบบของ Hysteresis loop ตามระบบ IUPAC 109

รูปที่ 4.4 ไอโซเทอมการดูด-คายซับก๊าซไนโตรเจน 110

รูปที่ 4.5 สเปกตรัม FT-IR....... 113

รูปที่ 4.6 ประจุบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับ 115

รูปที่ 4.7 ลักษณะพื้นผิวของ MIL-53(Al) โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด 116

รูปที่ 4.8 ลักษณะพื้นผิวของ MIL-53(Al)@mSi#1 โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด 116

รูปที่ 4.9 ปริมาณธาตุต่างๆ ของตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al)....... 117

รูปที่ 4.10 ปริมาณธาตุต่างๆ ของตัวกลางดูดซับ MIL-53@mSi#1....... 118

รูปที่ 4.11 เปรียบเทียบการรั่วไหลของอินทรีย์คาร์บอนละลายน้ำจาก MIL-53(Al) และ MIL-53@mSi....... 119

รูปที่ 4.12 จลนพลศาสตร์การดูดซับ IBP บนตัวกลางดูดซับ PAC, MIL-53(Al) และ mSi....... 122

รูปที่ 4.13 เปรียบเทียบแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับ IBP บนตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al). 123

รูปที่ 4.14 เปรียบเทียบแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับ IBP บนตัวกลางดูดซับ PAC....... 123

รูปที่ 4.15 เปรียบเทียบแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับ IBP บนตัวกลางดูดซับ MIL-53@mSi#1 (1:0.48 โมล)....... 126

รูปที่ 4.16 เปรียบเทียบแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับ IBP บนตัวกลางดูดซับ MIL-53@mSi#2 (1:0.97 โมล)....... 127

รูปที่ 4.17 เปรียบเทียบแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับ IBP บนตัวกลางดูดซับ MIL-53@mSi#2 (1:1.94 โมล)....... 127

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

รูปที่ 4.18 แสดงกลไกการดูดซับไอบูโพรเฟนของตัวกลางดูดซับ 131
รูปที่ 4.19 ขนาดโมเลกุลของยาไอบูโพรเฟน 132
รูปที่ 4.20 ความสามารถในการดูดซับไอบูโพรเฟน โดยตัวกลางดูดซับ.. 137
รูปที่ 4.21 แบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับไอบูโพรเฟนของตัวกลางดูดซับ.. 138
รูปที่ 4.22 โครงสร้างของ MIL-53(Cr) และตำแหน่งของมลสารภายในโครงข่ายโลหะอินทรีย์....... 139
รูปที่ 4.23 กลไกการดูดซับระหว่าง MIL-53(Al) และไอบูโพรเฟน 140
รูปที่ 4.24 ผลกระทบระหว่างสัดส่วนของสารผสมและตัวกลางดูดซับ (มล./ก.) 142
รูปที่ 4.25 เปรียบเทียบไอโซเทอมการดูดซับของตัวกลางดูดซับบริสุทธิ์และตัวกลางดูดซับที่นำกลับมาใช้ซ้ำ (2 ครั้ง) หลังจากชะล้างไอบูโพรเฟนออกด้วยเมทานอลของตัวกลางดูดซับ.......................... 145
รูปที่ 4.26 เปรียบเทียบการรั่วไหลของปริมาณอินทรีย์คาร์บอนละลายน้ำจากตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) และ MIL-53@mSi#1 ที่นำกลับมาใช้ซ้ำ... 147
รูปที่ 4.27 เปรียบเทียบการรั่วไหลของอะลูมิเนียมไอออนจากตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) และ MIL-53@mSi#1 ที่นำกลับมาใช้ซ้ำ.. 148

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

น้ำเสียของชุมชนหลายแห่งมักพบการปนเปื้อนของจุลมลสารหลายชนิด เช่น ยาฆ่าแมลง ยา และผลิตภัณฑ์เพื่อการดูแลส่วนบุคคลนับเป็นปัญหาที่สำคัญในปัจจุบัน ความเข้มข้นที่ตรวจพบได้มีตั้งแต่ระดับ ng/L ถึง μg/L (Tewari และคณะ 2013) ซึ่งอาจส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตในแหล่งน้ำและสุขภาพของมนุษย์เอง ถึงแม้จะมีปริมาณความเข้มข้นต่ำ แต่เนื่องจากความหลากหลายของจุลมลสารทำให้วิธีการวิเคราะห์หรือตรวจวัดมีความซับซ้อน และสร้างความท้าทายในการออกแบบระบบบำบัดน้ำเสียในอนาคต ซึ่งโรงบำบัดน้ำเสียทั่วไปในปัจจุบันไม่ได้ถูกออกแบบในการกำจัดจุลมลสารเหล่านี้

จากการเพิ่มขึ้นของจำนวนประชากรและความต้องการที่เพิ่มขึ้น ทำให้การใช้สารกลุ่มยาในกิจกรรมต่างๆ เพิ่มขึ้นตามไปด้วย ทั้งการรักษาผู้ป่วยในโรงพยาบาล การปศุสัตว์ หรือแม้กระทั่งการใช้ในชีวิตประจำวันของคนทั่วไป ทำให้พบปัญหาการปนเปื้อนของสารกลุ่มดังกล่าวในแหล่งน้ำ โดยมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ การตรวจพบสารกลุ่มยาในแหล่งน้ำเกิดจากหลายสาเหตุ เช่น ยาบางชนิดที่ถูกบริโภคไม่สามารถย่อยสลายโดยกระบวนการเมตาบอลิซึมของร่างกายได้ทั้งหมด หรือถูกเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทำให้อาจมีความเป็นพิษมากกว่าเดิมและถูกขับถ่ายลงในแหล่งน้ำ และการทิ้งยาที่ไม่ได้ใช้หรือหมดอายุลงในแหล่งน้ำ เป็นต้น นอกจากนี้ยาบางชนิดเป็นสารที่รบกวนการทำงานของต่อมไร้ท่อ (Endocrine disruptor) โดยสารเคมีเหล่านี้จะแทรกแซงการทำงานของระบบฮอร์โมนเกิดผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตในน้ำ เช่น การเปลี่ยนเพศของปลาเพศผู้ การกลายพันธุ์ การสะสมของยาในสิ่งมีชีวิต หรืออาจจะส่งผลระยะยาวต่อความสมดุลของฮอร์โมนในร่างกายมนุษย์จากการได้รับสารเหล่านี้อย่างต่อเนื่องในปริมาณต่ำซึ่งยังไม่ปรากฏผลที่แน่ชัด

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

จากรายงานการตรวจสอบคุณภาพแหล่งน้ำในประเทศไทย พบว่าสารตกค้างจากยาที่ตรวจพบได้มากเป็นอันดับต้นๆ ทั้งในน้ำเสียที่ผ่านระบบบำบัดน้ำเสียและน้ำในลำคลองต่างๆ คือ ไอบูโพรเฟนโดยในลำคลองตรวจพบที่ความเข้มข้น 0.84 μg/L ในขณะที่ค่าความเข้มข้นสูงสุดของสารที่ไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตของไอบูโพรเฟนอยู่ที่ 0.43 μg/L และเมื่อประเมินความเสี่ยงของยา

ชนิดนี้พบว่าค่าสัดส่วนความเสี่ยงอันตราย (Hazard quotient, HQ) มีค่าเท่ากับ 2 ซึ่งมีความเสี่ยงสูงที่สามารถก่อให้เกิดอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตในสิ่งแวดล้อมได้ (Tewari และคณะ 2013) กระบวนการที่สามารถใช้กำจัดจุลมลสารมีหลายกระบวนการ เช่น กระบวนการสร้างและรวมตะกอน กระบวนการเติมโอโซน กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง กระบวนการกรองด้วยเยื่อ กระบวนการเมมเบรนชีวภาพ และกระบวนการดูดซับ โดยกระบวนการดูดซับนับเป็นทางเลือกที่เหมาะสมในการเพิ่มประสิทธิภาพการกำจัดจุลมลสารเหล่านี้ เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการกำจัดจุลมลสารสูง ใช้พลังงานเดินระบบน้อย ง่ายต่อการออกแบบ และเหมาะสมในการกำจัดมลสารที่มีความเข้มข้นต่ำ

โครงข่ายโลหะอินทรีย์เป็นวัสดุรูพรุนชนิดใหม่ เกิดขึ้นจากการเชื่อมต่อกันของไอออนโลหะที่เป็นแกนหลักและตัวเชื่อมที่เป็นสารอินทรีย์ ซึ่งนับว่าเป็นตัวดูดซับที่น่าสนใจในระดับภาคอุตสาหกรรมและการวิจัยในช่วงทศวรรษที่ผ่านมา โดยมีคุณสมบัติที่โดดเด่นคือ มีพื้นที่ผิวและรูพรุนสูงมาก เหมาะต่อการนำมาใช้เป็นตัวดูดซับจุลมลสารกลุ่มยาในวัฏภาคน้ำ นอกจากนี้ด้วยความก้าวหน้าทางด้านนาโนเทคโนโลยีทำให้สามารถเพิ่มฟังก์ชันการทำงานต่างๆ ของโครงข่ายโลหะอินทรีย์ เช่น การควบคุมขนาดและโครงสร้าง และวัสดุผสมระดับนาโนได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นนับเป็นการเปิดช่องทางสำหรับการใช้งานในอนาคตต่อไป อย่างไรก็ตามตัวดูดซับนี้มีข้อเสียเรื่องความแข็งแรงทนต่ออุณหภูมิได้ไม่สูงมาก มีความไวต่อความชื้นสูง มีเสถียรภาพทางน้ำต่ำ และเมื่อใช้งานไประยะหนึ่งตัวดูดซับจะสูญเสียโครงสร้างรูปแบบเดิมหรือเสื่อมสภาพไป ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการดูดซับลดลงและปลดปล่อยสารอินทรีย์จากตัวดูดซับเองสู่น้ำ จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าการนำซิลิกาซึ่งไม่มีรูพรุนเคลือบบนพื้นผิวภายนอกของโครงข่ายโลหะอินทรีย์ สามารถเพิ่มเสถียรภาพและความแข็งแรงได้ แต่อย่างไรก็ตามรูพรุนของโครงข่ายโลหะอินทรีย์ดังกล่าวจะถูกอุดตันอันเนื่องมาจากชั้นซิลิกาที่เคลือบนั่นเอง โดยเมโสพอรัสซิลิกาเป็นวัสดุที่มีพื้นผิวสูง มีเสถียรภาพทางน้ำสูง รูพรุนมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ และขนาดของรูพรุนที่ใหญ่กว่ารูพรุนของโครงข่ายโลหะอินทรีย์ ทำให้มลสารยังคงสามารถผ่านเข้าชั้นซิลิกานี้ได้ง่าย (Z. Li และ Zeng, 2014) การนำโครงข่ายโลหะอินทรีย์มาเคลือบด้วยเมโสพอรัสซิลิกาสามารถเพิ่มความแข็งแรง โดยไม่เปลี่ยนแปลงคุณสมบัติในการดูดซับเดิมหรือเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย (J. Zhang และคณะ 2016) ดังนั้นในการศึกษานี้มุ่งเน้นในการกำจัดสารตกค้างจากยา โดยใช้ยาไอบูโพรเฟนเป็นตัวแทนของสารตกค้างจากยาในแหล่งน้ำ และใช้ตัวกลางดูดซับชนิดโครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิด MIL-53(Al) ที่ทำการปรับแต่งด้วยการเคลือบด้วยชั้นเมโสพอรัสซิลิกา เพื่อเพิ่มเสถียรภาพในการนำมาใช้งานในวัฏภาคน้ำ โดยทำการศึกษาประสิทธิภาพการ

ดูดซับที่เปลี่ยนแปลงไปจากการเคลือบด้วยชั้นเมโซพอรัสซิลิกา รวมถึงศึกษาเสถียรภาพของ MIL-53(Al) ต่อการใช้งานในวัฏภาคน้ำก่อนและหลังการเคลือบด้วยเมโซพอรัสซิลิกา

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับไอบูโพรเฟนบนตัวกลางดูดซับประเภทโครงข่ายโลหะอินทรีย์และโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่มีการเคลือบด้วยเมโสพอรัสซิลิกาที่สัดส่วนต่างๆ

1.2.2 เพื่อศึกษาเสถียรภาพของโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่เคลือบด้วยเมโสพอรัสซิลิกาที่สัดส่วนต่างๆ เปรียบเทียบกับโครงข่ายโลหะอินทรีย์แบบดั้งเดิม

1.2.3 เพื่อศึกษาความสามารถในการใช้ซ้ำของตัวกลางการดูดซับที่ผ่านการสกัดมลสารออกแล้ว

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นงานวิจัยระดับห้องปฏิบัติการ ดำเนินการทดลอง ณ ห้องปฏิบัติการ ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

1.3.1 ทำการสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับได้แก่ MIL-53(Al) และ MIL-53(Al) ที่มีการเคลือบด้วยเมโสพอรัสซิลิกา (MIL-53 (Al)@mSi) ที่ความหนาต่างๆ เพื่อเพิ่มเสถียรภาพของตัวกลางการดูดซับ

1.3.2 วิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆก่อนและหลังการดูดซับด้วยเครื่องมือต่างๆ ได้แก่ X-ray diffraction (XRD) เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างผลึก เครื่อง Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR) เพื่อวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว เครื่อง Scanning electron microscope (SEM) เพื่อวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของตัวกลางการดูดซับ Inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES) เพื่อวิเคราะห์ธาตุต่างๆ ของตัวกลางดูดซับ และ N_2 adsorption isotherm เพื่อวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ

1.3.3 ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับ โดยการทดลองแบบทีละเท (Batch) ในสารละลายที่สังเคราะห์ขึ้นจากยา คือ ไอบูโพรเฟนที่ระดับพีเอช 7 โดยใช้ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ 0.01 โมลาร์ ในการ

ควบคุมความรุนแรงของประจุ ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ในระดับความเข้มข้นสูง (มิลลิกรัมต่อลิตร) โดยตัวกลางดูดซับที่ใช้ประกอบด้วย MIL-53(Al) และ MIL-53(Al)@mSi ที่สัดส่วนต่างๆ

1.3.3.1 ศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ โดยใช้ตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ ปริมาณ 10 มิลลิกรัมต่อลิตร และความเข้มข้นสารละลายไอบูโพรเฟนที่ 10 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

1.3.3.2 ศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ โดยใช้สารละลายไอบูโพรเฟนที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 2 ถึง 15 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยใช้เวลาที่เข้าสู่สภาวะสมดุลจากการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ

1.3.4 ศึกษาประสิทธิภาพของการใช้ซ้ำในตัวดูดซับที่ผ่านการสกัดมลสารออกด้วยสารละลายเอทานอลแล้ว โดยทำการทดลองใช้ตัวดูดซับโครงข่ายโลหะอินทรีย์นี้ซ้ำ 2 ครั้ง

1.3.5 ศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) และ MIL-53(Al)@msi ที่ทำการใช้ซ้ำเพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของตัวกลางดูดซับ

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ทราบถึงความสามารถในการดูดซับไอบูโพรเฟน ด้วยตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) และ MIL-53(Al) ที่มีการเคลือบด้วยเมโสพอรัสซิลิกา (MIL-53(Al)@mSi) ที่สัดส่วนต่างๆ

1.4.2 นำข้อมูลจากการทดลองมาศึกษากลไกที่ใช้ในการดูดซับไอบูโพรเฟน เพื่อออกแบบระบบบำบัดจริง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

1.4.3 ทราบถึงความสามารถในการใช้ซ้ำของตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) และ MIL-53(Al) ที่มีการเคลือบด้วยเมโสพอรัสซิลิกา (MIL-53(Al)@mSi) ที่สัดส่วนต่างๆ

บทที่ 2
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 สารตกค้างจากยาและผลิตภัณฑ์เพื่อการดูแลส่วนบุคคล (Pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)

ยาหรือเภสัชภัณฑ์ถูกใช้เพื่อการป้องกันหรือรักษาโรคต่างๆ ในขณะที่ผลิตภัณฑ์เพื่อการดูแลส่วนบุคคล (Personal care products, PCPs) ใช้เพื่อเพิ่มคุณภาพชีวิตให้ดีขึ้น (Boxall Alistair และคณะ 2012) ในช่วงเวลาหลายปีที่ผ่านมาได้มีการตระหนักถึงปัญหาการปนเปื้อนของสารเหล่านี้สู่สิ่งแวดล้อมผ่านทางน้ำ ในความเข้มข้นที่สามารถส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตต่างๆในแหล่งน้ำ นับเป็นปัญหาหลักที่ควรได้รับการตระหนัก เนื่องจากมีการใช้ PPCPs อย่างแพร่หลายและใช้ในปริมาณเพิ่มขึ้นด้านการรักษาโรคของมนุษย์และสัตว์ ส่งผลให้เกิดการปลดปล่อยสู่สิ่งแวดล้อมอย่างต่อเนื่อง (Nikolaou, Meric และ Fatta, 2007) รายชื่อของมลสาร PPCPs ต่างๆ ได้ถูกกำหนดและพัฒนาขึ้นโดยทั้งสหภาพยุโรป (EU) และสำนักงานปกป้องสิ่งแวดล้อมของสหรัฐอเมริกา (USEPA) เพื่อใช้ระบุสารเคมีเหล่านี้ทั้งในน้ำเสียและแหล่งน้ำต่างๆ ในช่วงปี 2000 ได้มีการกำหนดรายชื่อมลสารเบื้องต้นซึ่งประกอบด้วยมลสารทั้งหมด 33 ชนิดซึ่งกำหนดโดย EU Water Framework Directive (WFD) เพื่อใช้ควบคุมการตรวจวัดในอนาคตอีก 20 ปีข้างหน้า ต่อมาสารประกอบ diclofenac, iopamidol, musks และ carbamazepine ถูกรับเลือกเป็นมลสารอุบัติใหม่ในปี 2007 และมลสาร Ibuprofen, clofibric acid, triclosan, phthalates และ bisphenol A ถูกเพิ่มในรายชื่อมลพิษอุบัติใหม่ในอนาคตต่อมาภายหลัง (Ellis, 2008)

เนื่องด้วยสารเคมีในกลุ่มของ PPCPs มีปริมาณมากมายและหลากหลาย ทำให้หน่วยงาน Environment Agency (EA) ของประเทศอังกฤษและเวลส์เสนอระบบการจัดอันดับสำหรับสารเคมีเหล่านี้ตามความเสี่ยง โดยจุดประสงค์หลักเพื่อระบุมลสารที่มีศักยภาพในการก่อให้เกิดความเสี่ยงต่อสภาพแวดล้อมทางน้ำสูง โดยระบบการจัดอันดับนี้เป็นการนำขั้นตอนการประเมินความเสี่ยงแบบเดิมร่วมกับการใช้เกณฑ์การประเมินตามความคงทน (Persistence) การสะสมในสิ่งมีชีวิต (Bioaccumulation) และความเป็นพิษ (Toxicity) (PBT) (Ebele, Abou-Elwafa Abdallah และ Harrad, 2017)

2.1.1 ความเสี่ยงต่อสิ่งแวดล้อมของ PPCPs

การตรวจพบสารประกอบทางเคมีต่างๆ ในสิ่งแวดล้อมไม่มีความจำเป็นที่จะต้องมีการตระหนักถึงเสมอไป ตราบที่สารเหล่านั้นไม่ก่อให้เกิดอันตราย แต่อย่างไรก็ตามจากการตรวจพบมลสารเหล่านี้มักมีหลักฐานยืนยันว่าส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตทางน้ำ โดยในส่วนต่อไปนี้จะเป็นการรวบรวมสิ่งที่ต้องกังวลของการปนเปื้อน PPCPs ในสิ่งแวดล้อมทางน้ำ (Organization, 2015)

2.1.1.1 ความคงทน (Persistence)

ด้วยสมบัติทางเคมีและกายภาพของสาร PPCPs จึงไม่สามารถถูกกำจัดโดยระบบบำบัดน้ำเสียแบบทั่วไปได้ทั้งหมด เนื่องจากยังคงมีการตรวจพบสารเหล่านี้ปนเปื้อนในน้ำดื่ม (Snyder, 2008) โรงบำบัดน้ำเสียทั่วไปไม่สามารถกำจัดสารเหล่านี้ได้อย่างสมบูรณ์ ทำให้เกิดความเสี่ยงต่อสิ่งมีชีวิตในน้ำและสาธารณสุข จากรายงานการศึกษาต่างๆ ที่ผ่านมา PPCPs ได้ถูกตรวจพบในสิ่งแวดล้อมทางน้ำอย่างแพร่หลาย (Bu และคณะ 2013) การปนเปื้อนของมลสารเหล่านี้และสารเมทาบอไลท์ในสิ่งแวดล้อมทางน้ำเกิดจากลักษณะของการใช้ PPCPs ที่ขยายตัวเพิ่มขึ้นทั่วโลก ควบคู่กับการเกิดขึ้นของผลิตภัณฑ์ใหม่ๆของยาที่เข้าสู่ตลาด ยิ่งไปกว่านั้นถึงแม้ว่ามลสาร PPCPs ไม่ทั้งหมดจะสามารถคงทนในสิ่งแวดล้อม (Daughton และ Ternes, 1999) แต่การถูกใช้งานและปลดปล่อยสู่สิ่งแวดล้อมอย่างต่อเนื่องทำให้นับเป็นความคงทนเทียม “pseudo-persistent” ซึ่งมีศักยภาพความคงทนในสิ่งแวดล้อมมากกว่าการปนเปื้อนของสารอินทรีย์อื่นๆ เช่น ยาฆ่าแมลง เสียอีกเนื่องจากแหล่งกำเนิดของมลสารเหล่านี้ปลดปล่อยในปริมาณมากและปลดปล่อยอย่างต่อเนื่อง ถึงแม้ว่าจะถูกย่อยสลายทางชีวภาพ ทางแสงแดด หรือถูกดูดซับโดยสิ่งแวดล้อมไปบางส่วน จึงไม่สามารถย่อยสลายได้ทั้งหมดและเกิดการสะสม ดังนั้นยาที่สามารถย่อยสลายได้จะมีลักษณะเป็นสารคงทน เนื่องจากถูกปลดปล่อยสู่สิ่งแวดล้อมอย่างต่อเนื่อง (Houtman และคณะ 2004)

จากการศึกษาของ Löffler และคณะ (2005) ได้จัดจำแนกสารเมทาบอไลท์และยา 10 ชนิด เป็นมลสารที่มีความคงทนแตกต่างกันโดยแบ่งเป็นระดับ ต่ำ ปานกลาง และสูง ตามเวลาการสลายตัว (DT50) ในตัวอย่างน้ำ/ดินตะกอนโดย Parabetamol, Ibuprofen, 2-hyroxyibuprofen และ CBZ-diol ถูกจัดเป็นสารที่มีความคงทนต่ำ (DT50=3.1-7 วัน) Oxazepam, Iopromide และ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

Ivermectin ถูกจัดเป็นสารคงทนปานกลาง (DT50=15-54 วัน) ในขณะที่ Clofibric acid, Diazepam และ Carbamazepine ถูกจัดเป็นสารที่มีความคงทนสูง (DT50=119-328 วัน) และในการศึกษาเมื่อเร็วๆนี้ แสดงให้เห็นถึงความคงทนของยา Oxazepam ในแหล่งน้ำเนื่องจากการเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องตามอัตราการเติบโตที่เพิ่มขึ้นของประชากรในเมือง (Klaminder และคณะ 2015)

2.1.1.2 การสะสมในสิ่งมีชีวิต (Bioaccumulation)

ถึงแม้ว่า PPCPs จะถูกตรวจพบในแหล่งน้ำที่ความเข้มข้นค่อนข้างต่ำ แต่มลสารหลายชนิดและสารเมทาบอไลท์ของมลสารเหล่านั้นมีฤทธิ์ทางชีวภาพ และสามารถส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตที่ไม่ใช่เป้าหมายในน้ำได้ ในหลายการศึกษาพบผลกระทบของ PPCPs ในสิ่งมีชีวิตที่ไม่ใช่เป้าหมายโดยเฉพาะอย่างยิ่งในปลา จากการได้รับ gemfibrozil ของปลาทอง (*Carassius auratus*) เป็นเวลา 14 วัน มีค่าดัชนีการสะสมสารเคมีในสิ่งมีชีวิต (Bioaccumulation factors) มีค่าเท่ากับ 113 ซึ่งมีค่ามากกว่า 1 แสดงให้เห็นถึงศักยภาพสูงของการสะสมของ PPCPs ดังกล่าวของสิ่งมีชีวิตในแหล่งน้ำ (Mimeault และคณะ 2005) และจากการศึกษาอื่นพบการสะสมของยา carbamazapine (CBZ) ในสาหร่าย (*Pseudokirchneriella subcapitata*) และกุ้ง (*Thamnocephalus platyurus*) ซึ่งมีดัชนีการสะสมสารเคมีในสิ่งมีชีวิตเท่ากับ 2.2 และ 12.6 ตามลำดับ (Vernouillet และคณะ 2010) นอกจากนี้การศึกษาของ Jian Wang และ Gardinali (2013) พบการปนเปื้อนของสารตกค้างทางยาในน้ำซึ่งผ่านการบำบัดแล้ว สะสมในปลากินยุง (*Gambusia holbrooki*) โดยค่าดัชนีการสะสมของ PPCPs ชนิด caffeine, diphenhydramine, diltrazem, carbamazepine และ ibuprofen ในสิ่งมีชีวิตมีค่าเท่ากับ 2.0, 16, 16, 1.4 และ 28 ตามลำดับ

PPCPs ถูกตรวจพบในสาหร่ายซึ่งเป็นพืชที่มีชีวมวลมากที่สุดในสิ่งแวดล้อมทางน้ำ โดยจากไขมันของสาหร่ายแสดงถึงการเคลื่อนย้ายและสะสมของสารอินทรีย์ปนเปื้อนที่เป็นสารประกอบที่ไม่มีขั้วและละลายได้ดีในไขมัน (Lipophilic) จากการศึกษาของ พบสารต้านจุลชีพ (Antimicrobial agents) (Coogan และคณะ 2007) ที่ถูกใช้งานอย่างแพร่หลาย 2 ชนิด คือ triclocarban และ (TCC) triclosan (TCS) รวมไปถึงสารเมทาบอไลท์ methyl-triclosan (M-TCS) ในตัวอย่างสาหร่ายที่เก็บบริเวณโรงบำบัดน้ำเสียในเท็กซัส (Texas) โดยมีความเข้มข้นของ PCPs ปริมาณต่ำโดยอยู่ระหว่าง 50 ถึง 200 นาโนกรัมต่อลิตร ส่งผลให้มีค่าดัชนีการสะสมสารเคมีในสิ่งมีชีวิตอยู่ในช่วง

ระหว่าง (700-1,500), (900-2,100) และ (1,600-2,700) สำหรับ M-TCS TCS และ TCC ตามลำดับ (Coogan และคณะ 2007)

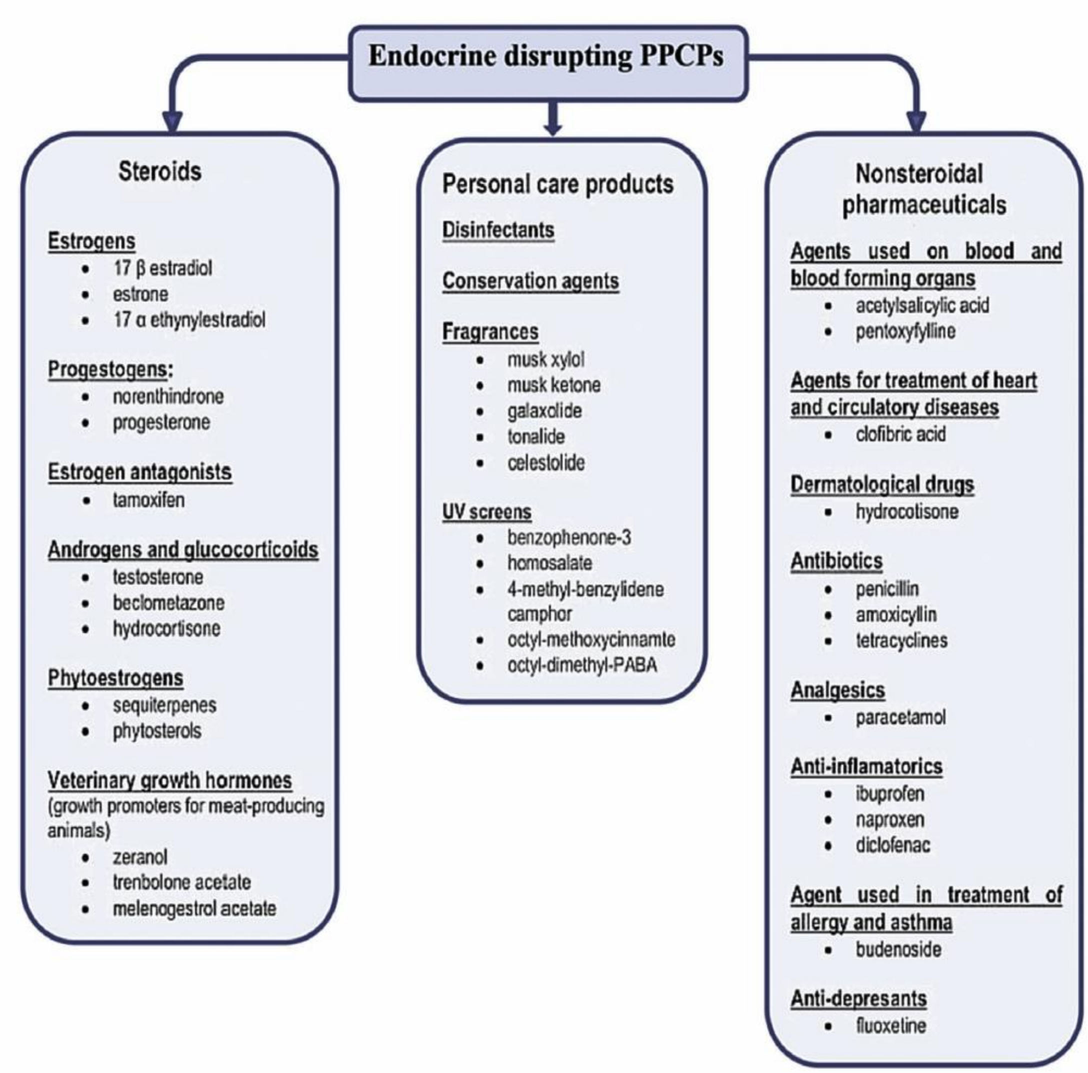
2.1.1.3 ความเป็นพิษ (Toxicity)

ความกังวลหลักของ PPCPs ในสิ่งแวดล้อมทางน้ำคือความสามารถในการขัดขวางระบบการทำงานของต่อมไร้ท่อ ซึ่งก่อให้เกิดการปัญหาในการรักษาสภาวะของร่างกายให้คงที่ (Homeostasis) โดยองค์การอนามัยโลก (The World Health Organization, WHO) ได้ให้ความหมายของตัวขัดขวางการทำงานของต่อมไร้ท่อ (Endocrine disruptors, ED) ว่าเป็นสารประกอบภายนอกหรือสารผสมที่ทำให้ฟังก์ชันระบบการทำงานของต่อมไร้ท่อลดลง และทำให้เกิดผลเสียต่อสุขภาพในสิ่งมีชีวิต หรือลูกหลานของสิ่งมีชีวิตเหล่านั้น EDs เป็นสารประกอบทางเคมีในธรรมชาติ (เช่น mycotoxins และ phytoestrogens) และสารที่ถูกสังเคราะห์ขึ้น (เช่น Diethylstilbesterol (DES) และ Bisphenol A) ที่เป็นส่วนประกอบในสินค้าที่ใช้อุปโภคหรือบริโภค (เช่น PPCPs ผลิตภัณฑ์ทำความสะอาด ยาต้านจุลชีพ สารถนอมอาหาร และพาทาเลต (Phthalates)) (Wielogórska และคณะ 2015) EDs ที่ถูกใช้ในทางเภสัชกรรมประกอบด้วยฮอร์โมนเพศ glucocorticoids veterinary growth hormones และยาต้านการอักเสบที่ไม่ใช่เสตียรอยด์ ดังรูปที่ 2.1 ยิ่งไปกว่านั้นความเป็นพิษของมลสารอาจเกิดจากส่วนประกอบที่ซับซ้อนของ PPCPs ที่ความเข้มข้นต่ำและนำไปสู่การเสริมฤทธิ์ (Synergistic interactions) ซึ่งหมายความว่า PPCPs ชนิดเดียวที่ความเข้มข้นต่ำ จะไม่สามารถทำให้เกิดความเป็นพิษอย่างเห็นได้ชัด แต่เมื่อผสมกับสาร PPCPs อื่นๆ อาจก่อให้เกิดความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมได้ จากการศึกษาของ พบว่ายา carbamazepine และ clofibric acid (ซึ่งยาทั้งสองชนิดมีการรักษาทางกายวิภาคศาสตร์ที่แตกต่างกัน) ส่งผลกระทบต่อ *Daphnia magna* ที่รุนแรงกว่าสารประกอบชนิดเดียวของสารแต่ละชนิดที่ความเข้มข้นเท่ากัน (Thorpe และคณะ 2001) จากการศึกษาของ Hoeger และคณะ (2005) แสดงถึงผลกระทบของการผสมกันของ estradiol (E2) และ 4-tert-nonylphenol (NP) ซึ่งทำปฏิสัมพันธ์กันทำให้เพิ่มฤทธิ์ของยา ซึ่งทำให้ปลาเรนโบว์เทราต์ผลิตโปรตีนไวเทลโลเจนิน (Vitellogenin) และในการศึกษาปลาเทราท์สีน้ำตาลและปลาเซลมอนในแม่น้ำของประเทศเยอรมันพบผลกระทบของยาไดโคลฟีแนค ซึ่งเป็นหนึ่งในยาที่ถูกตรวจพบมากในแหล่งน้ำผิวดิน จากผลการศึกษาพบว่ายาไดโคลฟีแนคในแหล่งน้ำที่ระดับความเข้มข้น 5-50 ไมโครกรัมต่อลิตร ส่งผลกระทบต่อไตและเหงือกและภูมิต้านทานของปลา

ผลกระทบที่น่ากังวลอีกอย่างหนึ่งของการปนเปื้อน PPCPs ในสิ่งแวดล้อมคือการดื้อยาของแบคทีเรียในธรรมชาติ การใช้ยาปฏิชีวนะอย่างแพร่หลายของมนุษย์และในการปศุสัตว์เป็นสาเหตุหลักทำให้ยาเกิดการแพร่กระจายและแบคทีเรียในธรรมชาติเกิดการดื้อยา ซึ่งกลายเป็นภัยคุกคามต่อประสิทธิภาพการป้องกันและรักษาโรคติดเชื้อต่างๆ จากแบคทีเรียจากการดื้อยา (Organization, 2015) โดยยาปฏิชีวนะซึ่งประกอบด้วยยา 6 ชนิด (ciprofloxacin, tetracycline, ampicillin, trimethoprim, erythromycin และ trimethoprim sulphamethoxazole) ถูกพบในน้ำที่ผ่านการบำบัดของโรงบำบัดน้ำเสียในประเทศออสเตรเลีย ซึ่งต่อมาพบแบคทีเรียทางธรรมชาติ 2 สายพันธุ์ที่พบได้ในแหล่งน้ำมีความคงทนเพิ่มขึ้น (Costanzo, Murby และ Bates, 2005) แสดงถึงความสัมพันธ์เชิงบวกระหว่างจุลินทรีย์ที่ทนต่อยาปฏิชีวนะและความเข้มข้นของการปนเปื้อนยาปฏิชีวนะในน้ำ นอกจากนี้ยาปฏิชีวนะที่ปนเปื้อนอาจเป็นอันตรายต่อแบคทีเรียในธรรมชาติ จากงานวิจัยพบความเป็นพิษของยาไซโปรฟลอกซาซินต่อสาหร่ายสีเขียว และความเป็นพิษของกรดออคโอลินิค (มักใช้ทั่วไปในฟาร์มปลา) ต่อ *Daphnia magna* (Halling-Sørensen และคณะ 2000)

ความเป็นพิษของ PPCPs ในสิ่งแวดล้อมทางน้ำอาจส่งผลกระทบอื่นๆ นอกเหนือจากผลกระทบเฉียบพลัน จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าความเป็นพิษของ PPCPs จะแตกต่างกันโดยขึ้นอยู่กับสิ่งมีชีวิตแต่ละชนิด ระยะเวลาการสัมผัส ความเข้มข้นที่ปนเปื้อน และการสะสมที่เกิดขึ้น นอกจากนี้จากการสังเกตความผิดปกติของสิ่งมีชีวิตที่ไม่ใช่เป้าหมายแสดงถึงร่องรอยของผลกระทบที่เรื้อรัง (Wilkinson และคณะ 2016) ซึ่งอาจมีความรุนแรงกว่าผลกระทบเฉียบพลันจากการปนเปื้อนของยาภายหลังจากการใช้รักษาโรคของมนุษย์และสัตว์ในปริมาณมาก ความเข้มข้นของสารเมทาบอไลท์อาจจะมีผลกระทบรุนแรงกว่ายาที่เป็นสารตั้งต้น เช่น acetylated ซึ่งเป็นสารเมทาบอไลท์ของยาปฏิชีวนะ (เช่น N4-acetylsulfapyridine) พบว่ามีความเป็นพิษที่รุนแรงกว่าสารตั้งต้น (sulfapyridine) ต่อสาหร่าย (García-Galán และคณะ 2012) นอกจากนี้การปนเปื้อนของสารตกค้างทางยาภายใต้สภาวะแวดล้อมต่างๆทางน้ำ อาจเปลี่ยนแปลงสมบัติทางพิษวิทยาได้ เช่น การย่อยสลายด้วยแสงของนาพรอกเซนซึ่งได้มีการรายงานว่ามีความเป็นพิษมากกว่าสารตั้งต้นต่อสาหร่ายโรติเฟอร์ และกุ้งฝอย (Isidori และคณะ 2005) สารตกค้างทางยาที่เป็นกรดอาจทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของระดับพีเอชต่อสิ่งมีชีวิตที่ไม่ใช่เป้าหมาย และโลหะบางชนิดที่สามารถสะสมบนชั้นไบโอฟิล์มในแม่น้ำ (Fent, Weston และ Caminada, 2006)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



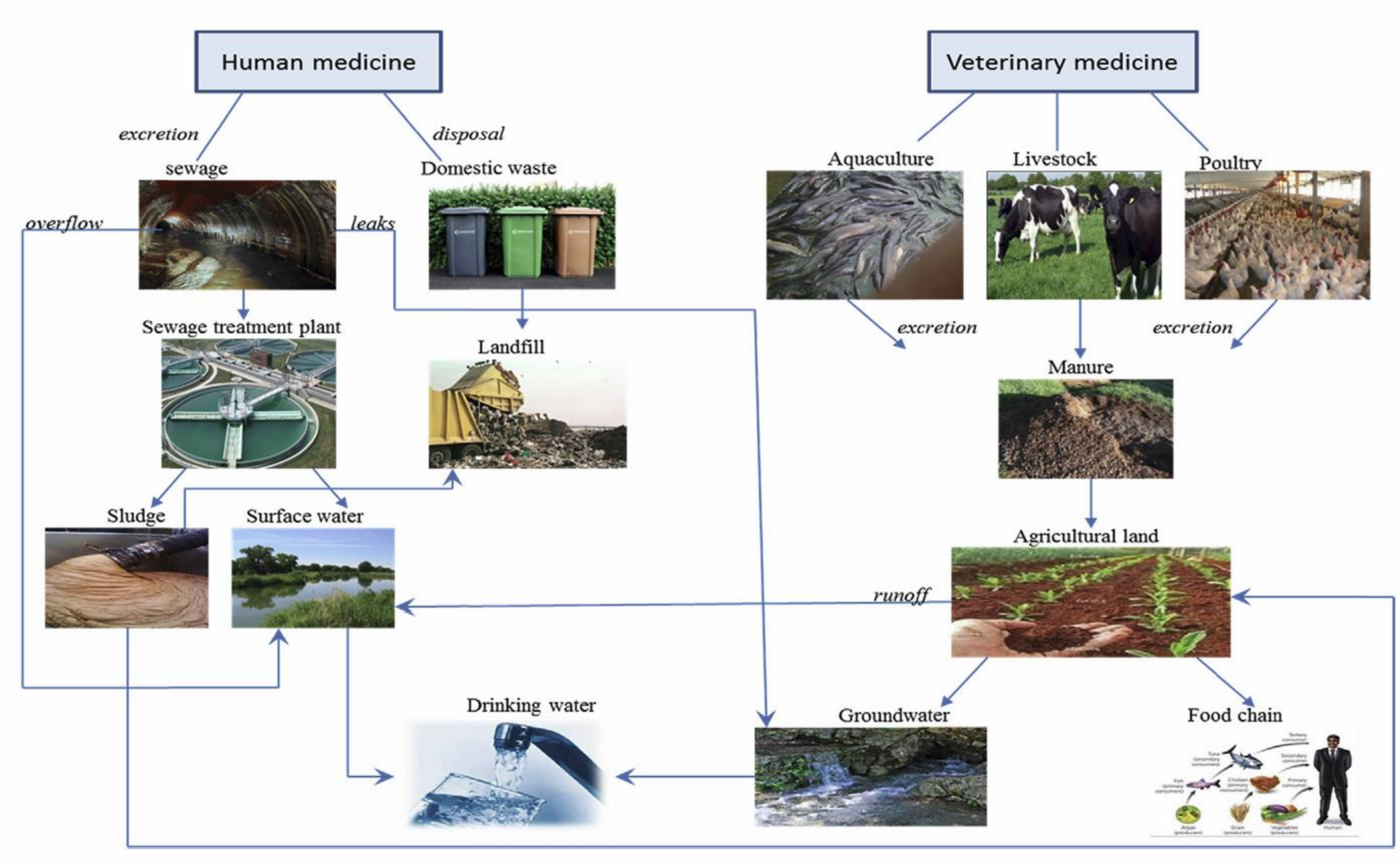
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

รูปที่ 2.1 PPCPs ที่เป็นตัวขัดขวางการทำงานของต่อมไร้ท่อ (Endocrine disrupting PPCPs) (Ebele, Abou-Elwafa Abdallah และ Harrad, 2017)

2.1.2 แหล่งกำเนิด (Sources)

PPCPs หลายชนิดมีเส้นทางการปนเปื้อนสู่สิ่งแวดล้อมที่แตกต่างกันดังรูปที่ 2.2 ซึ่งแหล่งกำเนิดหลักของ PPCPs ในสิ่งแวดล้อม คือโรงบำบัดน้ำเสีย (Daughton และ Ternes, 1999) และน้ำชะจากหลุมฝังกลบ PPCPs มักไม่ถูกกำจัดด้วยระบบบำบัดน้ำเสียแบบทั่วไปได้อย่างสมบูรณ์ และมักมีการตรวจพบในน้ำที่ผ่านการบำบัดแล้วที่ปล่อยสู่น้ำผิวดิน ในระดับความเข้มข้นตั้งแต่ช่วงระดับนาโนกรัมต่อลิตรไปจนถึงไมโครกรัมต่อลิตร (W. Chen และคณะ 2013) การปนเปื้อนของสิ่งแวดล้อมจากสารตกค้างทางยาอาจเกิดขึ้นได้หลายวิธี โดยเส้นทางที่สำคัญคือการดูดซึม (Absorption) PPCPs โดยร่างกายจากการใช้ยารักษาโรค และหลังจากนั้นจะถูกขับถ่ายสู่ระบบรวบรวมน้ำเสียหรือบ่อซึม โดยหลังจากผ่านกระบวนการบำบัดตะกอนน้ำเสีย (ที่บำบัดแล้ว) มักถูกใช้เป็นปุ๋ยในพื้นที่เกษตรกรรม (Ebele, Abou-Elwafa Abdallah และ Harrad, 2017) แหล่งกำเนิดอีกแห่งของ PPCPs สู่สิ่งแวดล้อม คือ น้ำเสียจากกระบวนการผลิตสู่ระบบบำบัดน้ำเสียโดยตรง (Fick และคณะ 2009) หลังจากผ่านการบำบัดตะกอนจะถูกทำให้เป็นปุ๋ยและทิ้งในดิน โดยของเสียที่อยู่ในรูปของเหลวหลังผ่านกระบวนการบำบัดแล้วจะถูกปล่อยสู่แหล่งน้ำในสิ่งแวดล้อมโดยตรง นอกจากนี้ PPCPs สามารถปนเปื้อนน้ำใต้ดินผ่านการชะล้างจากดิน (Farré และคณะ 2008) ซึ่งเป็นอันตรายต่อน้ำดื่ม สารตกค้างจากยายังสามารถปนเปื้อนสู่แหล่งน้ำบริสุทธิ์จากน้ำผิวดินที่ไหลผ่านพื้นดินที่มีการย่อยสลายของตะกอนน้ำเสียสำหรับใช้ในการเกษตรอีกด้วย (Nikolaou, Meric และ Fatta, 2007) ยาที่ใช้เพื่อรักษาสัตว์จากการทำปศุสัตว์อาจจะปนเปื้อนสู่สิ่งแวดล้อมจากการขับถ่ายของสัตว์ ยาที่ใช้เพื่อรักษาสัตว์และสารเมทาบอไลท์ต่างๆ สามารถปนเปื้อนในดินและเข้าสู่ห่วงโซ่อาหารได้ นอกจากนี้การใช้ PCPs ภายนอกส่วนใหญ่ถูกปลดปล่อยในรูปของเสียจากกิจกรรมต่างๆของมนุษย์ เช่น การอาบน้ำ สระว่ายน้ำ และอ่างล้างจาน โดยสารเหล่านี้สามารถเล็ดลอดจากกระบวนการบำบัดและเข้าสู่สิ่งแวดล้อมได้ (Peck, 2006)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University



รูปที่ 2.2 ภาพประกอบแหล่งกำเนิดของการปนเปื้อน PPCPs ในสิ่งแวดล้อม (Ebele, Abou-Elwafa Abdallah และ Harrad, 2017)

2.1.3 การเคลื่อนย้าย (Transport)

เมื่อ PPCPs ถูกปลดปล่อยสู่สิ่งแวดล้อมแล้ว มีความเป็นไปได้ที่ PPCPs จะถูกเคลื่อนย้ายไปได้เป็นระยะทางไกลโดยขึ้นอยู่กับสมบัติทางเคมีและกายภาพของมลสารและลักษณะของสิ่งแวดล้อม PPCPs โดยทั่วไปมีความสามารถในการระเหยต่ำ มีความเป็นขั้วและความชอบน้ำสูง ส่งผลให้เกิดการกระจายตัวในสิ่งแวดล้อมทางน้ำเป็นหลักและเข้าสู่ห่วงโซ่อาหาร (Caliman และ Gavrilescu, 2009) การเคลื่อนย้ายของ PPCPs ระหว่างตัวกลางทางสิ่งแวดล้อมจะขึ้นอยู่กับสมดุลของมลสารในระบบบำบัด ดิน และน้ำ-ดินตะกอน (Boxall, 2004) PPCPs หลายๆกลุ่มสามารถพบได้ในตัวอย่างตะกอนของระบบบำบัดน้ำเสียโดยกระบวนการดูดซับ จึงเป็นโอกาสที่ PPCPs จะเข้าสู่สิ่งแวดล้อมโดยการปลดปล่อยหรือการใช้กากตะกอนเป็นปุ๋ยในการเกษตร (Van Wieren, Seymour และ Peterson, 2012) จากงานวิจัยพบว่า PPCPs สามารถเคลื่อนย้ายสู่น้ำใต้ดิน (Heberer, 2002) เมื่อชีวมวลเหล่านี้ถูกใช้ในพื้นที่เกษตรกรรมเช่นเดียวกับน้ำเสียที่ผ่านการบำบัดแล้ว (Pedersen, Soliman และ Suffet, 2005) ส่งผลให้พืชดูดซึม PPCPs ซึ่งอาจจะเป็นเส้นทางให้มนุษย์ได้รับสารเหล่านี้ผ่านการบริโภคพืชที่ปนเปื้อนเหล่านี้ (X. Wu และคณะ 2014; X. Wu และคณะ 2015) เคลื่อนย้ายสู่น้ำผิวดินจากการชะละลายของชีวมวลที่ปนเปื้อน PPCPs จากหลุมฝังกลบหรือพื้นที่เกษตรกรรมบริเวณรอบๆ หรือซึมผ่านสู่แหล่งน้ำใต้ดิน (Kleywegt, Smyth และ Parrott, 2000) เกิดความเสี่ยงต่อสิ่งมีชีวิตทางน้ำหรือสาธารณสุข การดูดซับในดินตะกอนเป็นอีกกลไกหนึ่งที่ส่งผลให้ PPCPs เคลื่อนย้ายสู่สิ่งแวดล้อมทางน้ำ ระหว่างที่ดินตะกอนจมลงและสะสมสิ่งปนเปื้อนที่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมอาจปลดปล่อยมลสารเหล่านี้กลับสู่สิ่งแวดล้อมทางน้ำได้เช่นเดียวกัน (Zhao และคณะ 2013) จากหลายงานวิจัยแสดงถึง PPCPs บางชนิด (เช่น sulfamethoxazole carbamazepine triclosan และ ciprofloxacin) (Chenxi, Spongberg และ Witter, 2008; Conkle, Gan และ Anderson, 2012) ที่สะสมในดินตะกอนจะมีความคงทนมากกว่าในน้ำ Osenbrück และคณะ (2007) ได้ตรวจวัดน้ำใต้ดินที่ผ่านการกรองและซึมผ่านของแม่น้ำ น้ำในระบบระบายน้ำเสีย และน้ำจากระบบระบายน้ำฝนในเมือง ซึ่งเป็นแหล่งกำเนิดหลักของการปนเปื้อนสาร carbamazepine galaxolide และ bisphenol A ในน้ำใต้ดินของเมือง Halle (Saale) ประเทศเยอรมัน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

อย่างไรก็ตามกระบวนการดูดซับของดินตะกอนหรือของแข็งแขวนลอยจะส่งผลกระทบต่อความเข้มข้น PPCPs ที่ปนเปื้อนในแหล่งน้ำ ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ที่สารประกอบทางเคมีเหล่านี้จะถูกปลดปล่อยอย่างต่อเนื่องจากดินตะกอนลงสู่แหล่งน้ำ (Azzouz และ Ballesteros, 2012; K.

Chen และ Zhou, 2014; Silva และคณะ 2011) ซึ่งอาจส่งผลเสียต่อสิ่งมีชีวิตที่อาศัยอยู่ใต้ท้องน้ำ (Benthic organisms) ที่ได้รับสารเหล่านี้อย่างต่อเนื่อง (Gilroy และคณะ 2012) จากการศึกษาของ Tamura และคณะ (2013) ประเมินผลของ triclosan, triclocarban และ galaxolide พบความเป็นพิษของตะกอนในแม่น้ำสูงถึง 8.2 เปอร์เซ็นต์ต่อสิ่งมีชีวิตใต้ท้องน้ำ *Chironomus yoshimatsui* ซึ่งเพิ่มความเข้าใจเกี่ยวกับผลกระทบทางพิษวิทยาของ PPCPs ในตะกอนน้ำจืดซึ่งสะสมสารเคมีเหล่านี้

2.1.4 การย่อยสลายทางสิ่งแวดล้อมและการเปลี่ยนแปลง (Environmental degradation and transformation)

กระบวนการย่อยสลายทางชีวภาพ (Biodegradation) กระบวนการย่อยสลายด้วยแสง (Photodegradation) และ กระบวนการเปลี่ยนแปลงอื่นๆ (Abiotic transformation processes) เช่น ไฮโดรไลซิส (B. D. Blair และคณะ 2013) อาจลดความเข้มข้นของ PPCPs ในสิ่งแวดล้อมหรือทำให้มลสารเหล่านี้สูญเสียแร่ธาตุบางส่วน

โดยประสิทธิภาพของการย่อยสลายด้วยแสงจะขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ เช่น ความเข้มของแสงอาทิตย์ ความลึกของระดับน้ำ ส่วนประกอบของสารอินทรีย์ สภาวะ eutrophic ภูมิประเทศ และฤดูกาล จากงานวิจัยพบว่า กระบวนการย่อยสลายด้วยแสงของยา carbamazepine จะถูกเปลี่ยนเป็น acridine ซึ่งเป็นสารเมทาบอไลท์ที่ยังคงมีความเป็นพิษ สารก่อการกลายพันธุ์ และสารก่อมะเร็ง (Chiron, Minero และ Vione, 2006) และอีกงานวิจัยพบว่าสาร tetracycline ซึ่งเป็นยาปฏิชีวนะที่ใช้อย่างแพร่หลายในการปศุสัตว์ไม่สามารถย่อยสลายด้วยแสงได้ เพราะมลสารนี้จะถูกดูดซับอยู่ในดิน (Tolls, 2001) อย่างไรก็ตามยาระงับปวด diclofenac สามารถย่อยสลายด้วยโฟโตไลซิสโดยตรงได้ดีและรวดเร็ว (Buser, Poiger และ Müller, 1998; Robinson และคณะ 2007) จากรายงานพบว่า 11-68 เปอร์เซ็นต์ของ propranolol ในแม่น้ำประเทศสหรัฐอเมริกาถูกกำจัดด้วยกระบวนการย่อยสลายด้วยแสงและประมาณ 27 เปอร์เซ็นต์ในแม่น้ำ Aire ประเทศอังกฤษในช่วงฤดูร้อน เช่นเดียวกับยา Ibuprofen Metronidazole Acetaminophen และ PPCPs อื่นๆ ที่กระบวนการย่อยสลายด้วยแสงเป็นกระบวนการหลักในการย่อยสลายสารเหล่านี้ในน้ำผิวดิน (Boreen, Arnold และ McNeill, 2003; Carlson และคณะ 2015)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

กระบวนการย่อยสลายทางชีวภาพเกิดจากปฏิกิริยาของจุลินทรีย์ในธรรมชาติที่มีอยู่ในสิ่งแวดล้อม โดยจุลินทรีย์สามารถย่อยสลายมลสาร PPCPs บางชนิดในกระบวนการบำบัดน้ำเสียและในสิ่งแวดล้อม ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของมลสาร (Helbling และคณะ 2010) Onesios, Yu และ Bouwer (2009) ได้ทำการศึกษากระบวนการย่อยสลายทางชีวภาพและการกำจัดมลสาร PPCPs ในระบบบำบัดน้ำเสีย สรุปได้ว่ากระบวนการย่อยสลายทางชีวภาพของ PPCPs จะไม่สามารถทำนายประสิทธิภาพการกำจัดได้อย่างแม่นยำ เนื่องจากกระบวนการย่อยสลายทางชีวภาพขึ้นอยู่กับปฏิกิริยาของเอนไซม์ที่จำเพาะต่อโครงสร้างของสารเคมี การย่อยสลายทางชีวภาพของ PPCPs ที่มีโครงสร้างสารที่แตกต่างกันถึงแม้ว่าจะถูกจัดอยู่ในกลุ่มยาที่ใช้รักษาอาการกลุ่มเดียวกันจะมีประสิทธิภาพที่แตกต่างกันไปด้วย โดยจุลินทรีย์จะใช้สาร PPCPs เป็นสารตั้งต้นที่ระดับความเข้มข้นแน่นอนไม่ว่าจะใช้เป็นแหล่งคาร์บอนหรือแหล่งพลังงานเพื่อการเติบโตและส่งผลให้เกิดการย่อยสลาย PPCPs อย่างไรก็ตามความเข้มข้นของ PPCPs ที่เพิ่มขึ้นสามารถยับยั้งการเติบโตของจุลินทรีย์และเป็นพิษต่อจุลินทรีย์ในธรรมชาติได้ ถึงแม้ว่าความเข้มข้นของการย่อยสลายทางชีวภาพอาจมีแนวโน้มที่จะย่อยสลายสูงถึง 100 ไมโครกรัมต่อลิตร (Onesios-Barry และคณะ 2014)

ในกระบวนการบำบัดน้ำเสียการเปลี่ยนแปลงของ PPCPs อาจเกิดขึ้นตามสมบัติทางเคมีและกายภาพของสารประกอบและสภาพของกระบวนการบำบัด ระหว่างกระบวนการบำบัด PPCPs อาจถูกย่อยสลายโดยสมบูรณ์ หรือเปลี่ยนแปลงไปเป็นสารเมทาบอไลท์บางส่วน หรือในบางกรณีอาจไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงเลย (Xia และคณะ 2005) กระบวนการสลายหรือกำจัดมลสารระหว่างกระบวนการบำบัดไม่ได้หมายความว่าความเป็นพิษจะถูกกำจัดด้วย การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของมลสารอาจคงความเป็นพิษหรือความคงทน และยังคงปนเปื้อนในน้ำที่ผ่านการบำบัดแล้วรวมไปถึงแหล่งน้ำต่างๆ (Hughes, Kay และ Brown, 2013)

จากการศึกษาของ (Zwiener และคณะ 2002) ในถังปฏิกรณ์ชีวภาพแบบไบโอฟิล์ม (Biofilm reactor, BFR) และระบบตะกอนเร่ง (Activated sludge, BAS) เพื่อศึกษากาเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของยาไอบูโพรเฟน จากผลการทดลองพบว่า hydroxyibuprofen (OH-Ibu) จะเป็นสารเมทาบอไลท์หลักของไอบูโพรเฟนภายใต้สภาวะที่มีออกซิเจน และ carboxyhyratropic acid (CA-HA) ภายใต้สภาวะไร้ออกซิเจน นอกจากนี้ carboxyibuprofen (CA-Ibu) สามารถพบได้ภายใต้สภาวะทั้งสอง โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของมลสารเหล่านี้สามารถพบได้เช่นเดียวกันในกระบวนการเมทาบอลิซึมของมนุษย์หรือจุลินทรีย์ภายในกระบวนการบำบัดน้ำเสียและในธรรมชาติ (Ferrando-Climent และคณะ 2012)

ในทางตรงกันข้าม diatrizole ไม่สามารถถูกเมทาบอไลท์และถูกขับถ่ายโดยไม่เปลี่ยนรูป ในกระบวนการบำบัดน้ำเสีย มลสารนี้แสดงถึงความคงทนภายใต้สภาวะมีออกซิเจน ทำให้มักมีการตรวจพบความเข้มข้นของ diatrizole ในน้ำที่ผ่านการบำบัดแล้วของระบบบำบัดน้ำเสีย น้ำผิวดิน น้ำใต้ดิน หรือแม้กระทั่งในน้ำดื่ม (Redeker และคณะ 2014)

2.2 ไอบูโพรเฟน (Ibuprofen)

2.2.1 สมบัติทางเคมีและกายภาพของไอบูโพรเฟน

ไอบูโพรเฟนจัดอยู่ในกลุ่มยาที่เรียกว่า ยาต้านการอักเสบที่ไม่ใช่สเตรียรอยด์ (Non-steroidal anti-inflammatory drug : NSAID) ถูกใช้เพื่อต้านอาการอักเสบ ระงับอาการปวด และลดไข้อย่างกว้างขวางในปัจจุบัน ไอบูโพรเฟนปริมาณเล็กน้อย (800-1,200 มิลลิกรัมต่อวัน) ใช้บรรเทาอาการปวดเล็กน้อยและการอักเสบ รวมถึง อาการปวดหัว ปวดกล้ามเนื้อ ปวดฟัน เป็นไข้ ปวดหลัง และปวดประจำเดือน หรือใช้เพื่อรักษาโรครูมาตอยด์ ข้ออักเสบ ข้อเสื่อม ข้อกระดูกสันหลังอักเสบยึดติด และโรคเรื้อรังอื่นๆ และในปริมาณตามใบสั่งแพทย์ (1,800-2,400 มิลลิกรัมต่อวัน) ไอบูโพรเฟนถูกใช้เป็นยานอกข้อบ่งใช้ (Off-label) เพื่อรักษาอาการโรคหลอดเลือดหัวใจเกิน (Patent ductus arteriosus : PDA) โดยทั่วไปใช้ในการรักษาอาการปวดอย่างเฉียบพลันและไข้ในกุมารเวชศาสตร์ (5-10 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัมทุกๆ 6-8 ชั่วโมง) เพราะมีความปลอดภัยมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับยาแอสไพรินและมีประสิทธิภาพสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับยาพาราเซตามอล ในปริมาณตามใบสั่งยา (ผู้ใหญ่ : 200-800 มิลลิกรัมทุก 6-8 ชั่วโมง; เด็ก : 5-10 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัมทุก 6-8 ชั่วโมง) มีประสิทธิภาพในการลดไข้และบรรเทาอาการปวดสูงกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับยาพาราเซตามอลที่ถูกใช้โดยทั่วไป (ผู้ใหญ่ : 500-1,000 มิลลิกรัมทุก 6-8 ชั่วโมง; เด็ก : 10-15 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัมทุก 4-6 ชั่วโมง)

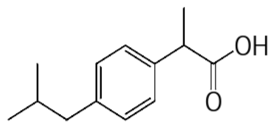
การศึกษาเกี่ยวกับการใช้ไอบูโพรเฟนพบว่าไม่เกิดการสะสมในผู้สูงอายุและมีผลกระทบเพียงเล็กน้อยในผู้ป่วยที่มีอาการข้ออักเสบเรื้อรัง อย่างไรก็ตามจากการรายงานของผู้ป่วยที่ใช้ไอบูโพรเฟนพบโรคร้ายแรงทางผิวหนัง เช่น กลุ่มของอาการโรคสตีเวนส์-จอห์นสันและ Toxic epidermal necrolysis แต่พบได้ยากมากโดยมีความเสี่ยงน้อยกว่าหนึ่งในล้านของผู้ใช้ต่อสัปดาห์ เช่นเดียวกับ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

กลุ่มยาต้านการอักเสบที่ไม่ใช่สเตรียรอยด์อื่นๆ ไอบูโพรเฟนสามารถทำให้เกิดอาการร้ายแรงทางระบบทางเดินอาหาร ความดันโลหิตสูง โรคหัวใจ และอาจเกิดโรคหลอดเลือดสมอง โดยในช่วง 5 ปี ได้มีการรายงานการเกิดโรคหัวใจวายเฉียบพลันกว่า 140,000 คนในสหรัฐอเมริกา สาเหตุจากการใช้ยากลุ่มยาต้านการอักเสบที่ไม่ใช้เสตียรอยด์ตามท้องตลาด (Graham และคณะ 2005) โดยเฉพาะอย่างยิ่งการใช้ยาในปริมาณมาก ทำให้องค์การอาหารและยาแห่งสหรัฐอเมริกา (Food and Drug Administration, FDA) ออกมาทำการเตือนถึงความเสี่ยงทางการใช้ยาไอบูโพรเฟนและนาพรอกเซน ความเสี่ยงจากโรคหัวใจและหลอดเลือดในสมองจากการใช้ยาระยะสั้นภายในไม่กี่สัปดาห์

โดยสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของไอบูโพรเฟน สรุปในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของไอบูโพรเฟน (Grasselli, 1973)

โครงสร้างทางเคมี	 6207 Ibuprofen
สูตรโมเลกุล	$C_{13}H_{18}O_2$
ชื่อทางเคมี	Ibuprofen
CAS No.	15687-27-1
Synonym	2-(4-Isobutylphenyl) propanoic acid
น้ำหนักโมเลกุล	206.281 กรัมต่อโมล
ความสามารถในการละลายน้ำ	21 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร (ที่ 25 องศาเซสเซียส)
pKa	4.91
จุดหลอมเหลว	75 องศาเซลเซียส
การใช้งาน	บรรเทาอาการปวดจากข้ออักเสบ ปวดประจำเดือน หรือใช้เป็นยาลดไข้

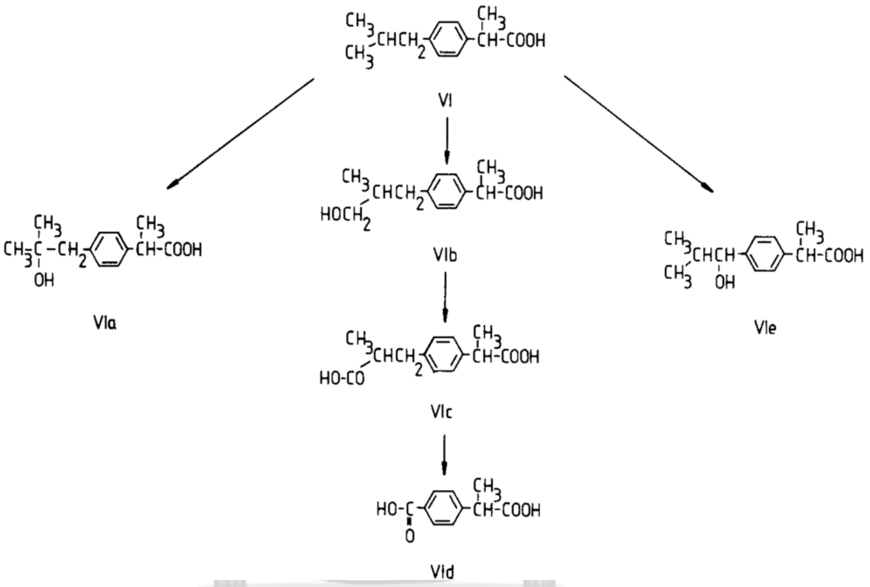
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

2.2.2 แหล่งที่มาของไอบูโพรเฟนในแหล่งน้ำตามธรรมชาติ

กระบวนการเมตาบอลิซึมของยา (Drug metabolism) ภายในร่างกายของมนุษย์หรือสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนม แบ่งออกได้เป็น 2 ระยะหลัก โดยระยะแรก (functionalization) คือ การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีของยาโดยอาศัยปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) ปฏิกิริยารีดัคชัน (reduction) และปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ทำให้ได้สารเมทาบอไลท์ ซึ่งสารเมทาบอไลท์ที่ได้อาจไม่มีฤทธิ์ โดยสามารถเข้าสู่ระยะที่สอง และขับออกจากร่างกายได้ หรือบางตัวอาจมีฤทธิ์หรือความเป็นพิษมากขึ้น ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับโครงสร้างทางเคมีของสารเมทาบอไลท์ที่ได้ ในขณะที่ระยะที่สอง (conjugation) คือ การเกิดปฏิกิริยาคอนจูเกชัน (conjugation) ระหว่างยาหรือสารเมทาบอไลท์ที่ได้จากระยะแรกกับสารต่างๆ ที่มีอยู่ในร่างกาย กลายเป็นสารเมทาบอไลท์ในรูปคอนจูเกทซึ่งส่วนใหญ่มักมีคุณสมบัติชอบน้ำหรือละลายน้ำได้สูง (hydrophilic) ซึ่งสามารถขับออกจากร่างกายผ่านทางไตได้ง่าย (ปนัดดา ใยภักดี และ คนาวรรณ พจนาคม, 2547)

หลังจากร่างกายได้รับไอบูโพรเฟนขั้นแรกจะถูกเปลี่ยนเป็น 2-acrylpropionic acid ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการผกผันของไครัล (Chiral inversion) (Hutt และ Caldwell, 1983) กระบวนการเมทาบอลิซึมไอบูโพรเฟนในสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนมสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.3 รวมถึงในร่างกายมนุษย์ยาจะถูกออกซิไดซ์เป็นสารเมทาบอไลท์สองชนิด คือ 2-[4-(2-hydroxy-2-methylpropyl) phenyl]propionic acid (VIa) และ 2-[4-(2-carboxylpropyl) phenyl]propionic acid acid (VIc) ซึ่งสารเมทาบอไลท์ทั้งสองเกิดจากการบิดระนาบตามเข็มนาฬิกา (Dextrorotatory) ภายในร่างกายมนุษย์ (Adams และคณะ 1967; Mills และคณะ 1973) Mills และคณะ (1973) ทำการตรวจสอบเส้นทางไอโซเมอร์ของไอบูโพรเฟนในมนุษย์และพบว่าสารเมทาบอไลท์ VIa และ VIc ที่ถูกกระบวนการ dextrorotatory ไม่ว่าจะเป็นจาก (+)- หรือ (-)-ibuprofen โดยสารเมทาบอไลท์ VIc จะสามารถเกิดการหมุนของโครงสร้างต่อ ซึ่งจะทำให้มีความเป็นพิษที่ลดน้อยลงกว่าสารเดิม (Parent compound) ซึ่งในร่างกายมนุษย์สารเมทาบอไลท์ VIa จะไม่สามารถสร้างแกน chiral ใหม่ที่เกิดจากการผกผันโครงสร้างของ R(-)- ไปเป็น S(+)-enantiomer ได้ (Mills และคณะ 1973) สารเมทาบอไลท์ VIa และ VIc จะเกิดขึ้นลดลงจากการได้รับ (-)-ibuprofen ซึ่งบ่งบอกถึงการผกผันของโครงสร้างที่ไม่สมบูรณ์ ไอบูโพรเฟนที่ไม่ได้รับการเปลี่ยนแปลงในปัสสาวะของมนุษย์ส่วนใหญ่ (80%) เป็น (+)-enantiomer (Brooks และ Gilbert, 1974)

S(+)-enantiomers ของทั้งไอบูโพรเฟนและสารเมทาบอไลท์ VIa (2-[4-(2-hydroxy-2-methylpropyl)phenyl]propionic acid (ที่ประกอบด้วยดิวทีเรียม 2 อะตอม) ประกอบด้วยสารกลุ่ม α-methyl ที่ติดกับหมู่ -COOH โดย 54 เปอร์เซ็นต์ของสารเมทาบอไลท์ VIa และ 80 เปอร์เซ็นต์ของไอบูโพรเฟนทั้งหมดในปัสสาวะจะอยู่ในรูปของ S(+)-enantiomers หลังจากได้รับยาเป็นเวลา 72 ชั่วโมง ซึ่ง S(+)-enantiomers จะถูกขับถ่ายอยู่ในรูปเดิม (การจัดเรียงโครงสร้างไม่เปลี่ยนแปลง) 71 เปอร์เซ็นต์ของปริมาณไอบูโพรเฟนและสารเมทาบอไลท์ Via ทั้งหมดจะอยู่ในรูปของ S(+)-enantiomers (Wechter และคณะ 1974)



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

รูปที่ 2.3 กระบวนการเมตาบอลิซึมไอบูโพรเฟน (VI) ในร่างกายมนุษย์
(Hutt และ Caldwell, 1983)

หลังจากขับถ่ายออกจากร่างกายไอบูโพรเฟนและสารเมทาบอไลท์อื่นๆจะปนเปื้อนไปกับน้ำเสีย และถูกรวบรวมไปบำบัดที่โรงบำบัดน้ำเสีย ซึ่งส่วนใหญ่ใช้ระบบบำบัดเสียแบบทั่วไป (conventional wastewater treatment) ทำให้ไม่สามารถกำจัดสารตกค้างเหล่านี้ได้อย่างมีประสิทธิภาพ การศึกษาสารตกค้างจากยาในแม่น้ำและโรงบำบัดน้ำเสียบริเวณพื้นที่กรุงเทพมหานครพบว่าน้ำเสียก่อนเข้าโรงบำบัดน้ำเสียมีความเข้มข้นของไอบูโพรเฟนสูงสุดเป็นอันดับที่ 3 โดยรองจากกรดซาลิซิลิคและกรดเมเฟนามิค โดยพบอยู่ในช่วง 385 ถึง 1,260 นาโนกรัมต่อลิตร และน้ำเสียหลังผ่านกระบวนการบำบัดมีความเข้มข้นของไอบูโพรเฟนอยู่ในช่วง 22 ถึง 149 นาโนกรัมต่อลิตร

ในขณะที่แหล่งน้ำผิวดินพบความเข้มข้นของไอบูโพรเฟนในแม่น้ำและลำคลอง โดยมีความเข้มข้นสูงสุดอยู่ที่ 1,030 นาโนกรัมต่อลิตร (Tewari และคณะ 2013) นอกจากนี้มีรายงานการตรวจพบสารเมแทบอไลท์ที่ได้จากไอบูโพรเฟน เช่น ยุโรป อังกฤษ กรีซ สเปน และเกาหลี โดยพบว่า น้ำเสียก่อนเข้าโรงบำบัดน้ำเสียมีความเข้มข้นของไอบูโพรเฟนอยู่ที่ 0.004 ถึง 603 ไมโครกรัมต่อลิตร ขณะที่น้ำเสียหลังผ่านกระบวนการบำบัดมีความเข้มข้นของไอบูโพรเฟนอยู่ที่ 55 ไมโครกรัมต่อลิตร (Luo และคณะ 2014)

2.2.3 การปนเปื้อนไอบูโพรเฟนในแหล่งน้ำจืด

2.2.3.1 ทวีปยุโรป

จากการศึกษาของ Wiegel และคณะ (2004) พบความเข้มข้นของไอบูโพรเฟนในน้ำตัวอย่างทั้งก่อนและหลังกระบวนการบำบัดในโรงบำบัดน้ำเสียหลายๆ โรงในประเทศเยอรมันที่ความเข้มข้นสูงสุดตั้งแต่ 3.5 และ 0.3 ไมโครกรัมต่อลิตรตามลำดับ จากการเก็บตัวอย่างน้ำในแม่น้ำ Elbe ได้ตรวจพบ carbamazepine, diclofenac, ibuprofen และยาปฏิชีวนะในตัวอย่างโดยมีความเข้มข้นอยู่ในช่วงระหว่าง 20 ถึง 140 ไมโครกรัมต่อลิตร

จากการศึกษาของ Ashton, Hilton และ Thomas (2004) ได้สำรวจตัวอย่างน้ำที่ผ่านการบำบัดและน้ำผิวดินจากโรงบำบัดน้ำเสีย Corby, Great Billing, East Hyde, Harpenden และ Ryemeads ในประเทศอังกฤษ พบตัวอย่างสารตกค้างจากยา 10 ชนิด ได้แก่ propranolol (ความถี่การตรวจพบ = 100% ,ค่ามัธยฐาน = 76 ng/l), diclofenac (86%, 424 ng/l), ibuprofen (84%, 3,086 ng/l), mefenamic acid (81%, 133 ng/l), dextropropoxyphene (74%, 195 ng/l), trimethoprim (65%, 70 ng/l), erythromycin (44%, < 10 ng/l), acetylsulfamethoxazole (33%, < 50 ng/l), sulfamethoxazole (9%, <50 ng/l) และ tamoxifen (4%, <10 ng/l) จากการศึกษาของ Osorio และคณะ (2016) ได้สำรวจตัวอย่างดินตะกอนที่เก็บรวบรวมจากท้องน้ำของแม่น้ำ Iberian; Llobregat, Ebro, Jucar และ Guadalquivir ประเทศสเปน พบการกระจายตัวของสารตกค้างทางยาที่ความเข้มข้นสูงซึ่งประกอบด้วย hydrochlorothiazide (3 ng/g), gemfibrozil

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

(6 ng/g), tetracyclines (6 ng/g), codeine (12 ng/g), azithromycin (24 ng/g) และ ibuprofen (13 ng/g)

2.2.3.2 ทวีปอเมริกาเหนือและใต้

จากการศึกษาของ S. Zhang และคณะ (2007) พบ clofibric acid (3-27 ng/l) ibuprofen (<1-34 ng/l), acetaminophen (25-65 ng/l), caffeine (<1-38 ng/l), naproxen (<1-135 ng/l), triclosan (9-26 ng/l), bisphenol A (<1-147 ng/l), carbamazepine (43-114 ng/l), estrone (<1-5 ng/l) และ 17β-estradiol (5 ng/l) ในแม่น้ำ Mississippi ใน New Orleans และ Louisiana ประเทศอเมริกา จากการศึกษาของ C. Wu และคณะ (2009) พบสารตกค้างจากยาในพื้นที่เกษตรกรรม แม่น้ำ western Lake Erie รัฐ Ohio พบสาร caffeine, carbamazepine, ibuprofen และ paraxanthine ที่ความเข้มข้นสูงสุด 4.2, 1.2, 2.8 และ 1.8 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ จากการศึกษาของ Hedgespeth และคณะ (2012) พบการแพร่กระจายของสาร PPCPs 19 สารรวมถึงฮอร์โมน 11 ชนิด ในโรงบำบัดน้ำเสียสองแห่งจาก Charleston SC USA พบสาร Acetaminophen, caffeine และ ibuprofen มีความเข้มข้นสูงที่สุดทั้งสองแห่ง Gibson และคณะ (2010) ได้ทำการศึกษาการนำน้ำเสียกลับมาใช้ใหม่จากเมือง Tula Valley ในประเทศแม็กซิโก จากการศึกษาพบน้ำเสียที่ถูกนำกลับมาใช้ในการชลประทานปนเปื้อนสารตกค้างทางยาและตัวยับยั้งการทำงานของต่อมไร้ท่อ Ibuprofen (742-1,406 ng/l), naproxen (7,267-13,589 ng/l) และ diclofenac (2,052-4,824 ng/l)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

2.2.3.3 ทวีปเอเชีย

จากการศึกษาของ I. Kim, Yamashita และ Tanaka (2009) พบสารตกค้างทางยาหลายชนิดได้แก่ ibuprofen (414 ng/l), carbamazepine (595 ng/l), atenolo (690 ng/l), clarithromycin (443 ng/l), mefenamic acid (326 ng/l), erythromycin (137 ng/l), propranolol (40.1 ng/l), indomethacin (33.5 ng/l), fluconazole (111 ng/l), levofloxacin (87.4 ng/l) และ ifenprodil (35.4 ng/l) ในน้ำผิวดินจากแม่น้ำ Mankyung ประเทศเกาหลีใต้ จาก

การศึกษาของ W.-C. Lin, Chen และ Ding (2005) พบสารตกค้างทางยาบางชนิด ประกอบด้วย clofibric acid, ibuprofen, carbamazepine, naproxen, ketoprofen และ diclofenac ในแม่น้ำ Fu-Hsing ในประเทศจีน แต่อย่างไรก็ตามไม่มีการตรวจพบสารเหล่านี้ในน้ำประปาและน้ำใต้ดิน โดยความเข้มข้นของ ibuprofen, carbamazepine และ naproxen สูงถึง 30 ng/l 420 ng/l และ 170 ng/l ตามลำดับในน้ำที่ผ่านการบำบัด จากการศึกษาของ Peng และคณะ (2008) ในแม่น้ำ Pearl ที่ Guangzhou ประเทศจีนตอนใต้พบ estrogenic hormone estrone ที่ความเข้มข้นสูงสุดอยู่ที่ 65 ng/l ในขณะที่ยาที่เป็นกรด เช่น salicylic acid, clofibric acid และ ibuprofen ถูกตรวจพบในตัวอย่างน้ำส่วนใหญ่ที่ความเข้มข้นสูงสุดอยู่ที่ 2,098, 248 และ 1,417 ng/l ตามลำดับ ทางตอนเหนือของประเทศไต้หวันพบสารตกค้างทางยา 4 ชนิดในโรงบำบัดน้ำเสียและน้ำทะเลรอบๆ พื้นที่แหล่งปล่อยน้ำเสีย ความเข้มข้นของยาที่ตรวจพบในน้ำเสียก่อนเข้าระบบบำบัดประกอบด้วย clofibric acid (104-109 ng/l), diclofenac (152-185 ng/l), ibuprofen (724-2,200 ng/l) และ ketoprofen (128-184 ng/l) ตามลำดับและความเข้มข้นในน้ำเสียที่ผ่านระบบบำบัด 95-102 ng/l, 100-131 ng/l, 552-1,600 ng/l และ 68-128 ng/l ตามลำดับ (Fang และคณะ 2012)

2.2.3.4 ทวีปแอฟริกา

ในปัจจุบันข้อมูลการตรวจพบการปนเปื้อน เส้นทาง และพฤติกรรมของ PPCPs ในแหล่งน้ำจืดในทวีปแอฟริกาได้มีการรายงานน้อยมาก ในประเทศที่กำลังพัฒนาส่วนใหญ่ในทวีปแอฟริกา ขยะจะถูกฝังกลบในหลุมฝังกลบจึงต้องมีการตรวจวัด PPCPs ซึ่งสารเหล่านี้ย่อยสลายได้ยากด้วยกระบวนการทางชีวภาพและกระบวนการย่อยสลายด้วยแสง (Ebele, Abou-Elwafa Abdallah และ Harrad, 2017) ยิ่งไปกว่านั้นสารเหล่านี้ยังปนเปื้อนน้ำใต้ดินซึ่งเป็นแหล่งน้ำที่สำคัญของประชากรส่วนใหญ่ จากการศึกษาเมื่อไม่นานมานี้ในน้ำเสียของแม่น้ำ Msunduzi KwaZuluNatal ประเทศแอฟริกาใต้ พบ ibuprofen ความเข้มข้นสูงสุดที่ 117 ไมโครกรัมต่อลิตรและ 85 ไมโครกรัมต่อลิตรในน้ำเสียและน้ำผิวดินตามลำดับ (Matongo และคณะ 2015) Aspirin, diclofenac, ketoprofen และ ibuprofen ถูกตรวจพบในตัวอย่างดินตะกอนจากแม่น้ำ Msunduzi, Kwazulu-Natal ประเทศแอฟริกาใต้ โดยพบ aspirin (212-427 ng/g) มีความเข้มข้นสูงสุดในดินตะกอน และความเข้มข้นของ diclofenac, ketoprofen, และ ibuprofen ถูกตรวจพบในดินตะกอนอยู่ในช่วงระหว่าง 57-309 7-57 5-11 ng/g ตามลำดับ (Agunbiade และ Moodley, 2016)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตารางที่ 2.2 สรุปการปนเปื้อนของมลสารตกค้างจากยาในแหล่งน้ำจืด

PPCPs	Conc.	Location	References
Europe			
Ibuprofen	0.3-3.5 μg/l	Germany	Wiegel และคณะ (2004)
Carbamazepine Diclofenac Ibuprofen	20-140 μg/l	Elbe river, Germany	Wiegel และคณะ (2004)
Propranolol Diclofenac Ibuprofen Mefenamic acid Dextropropoxyphene Trimethoprim Erythromycin Acetylsulfamethoxazole Sulfamethoxazole Tamoxifen	76 ng/l 424 ng/l 3,086 ng/l 133 ng/l 195 ng/l 70 ng/l < 10 ng/l < 50 ng/l <50 ng/l <10 ng/l	โรงบำบัดน้ำเสีย Corby, Great Billing, East Hyde, Harpenden และ Ryemeads ในประเทศอังกฤษ	Ashton, Hilton และ Thomas (2004)
Hydrochlorothiazide Gemfibrozil Tetracyclines Codeine Azithromycin Ibuprofen	3 ng/g 6 ng/g 6 ng/g 12 ng/g 24 ng/g 13 ng/g	แม่น้ำ Iberian; Llobregat, Ebro, Jucar และ Guadalquivir ประเทศสเปน	Osorio และคณะ (2016)
North and South America			
Clofibric acid Ibuprofen Acetaminophen Caffeine Naproxen Triclosan Bisphenol A Carbamazepine Estrone 17β-estradiol	3-27 ng/l <1-34 ng/l 25-65 ng/l <1-38 ng/l 1-135 ng/l 9-26 ng/l <1-147 ng/l 43-114 ng/l <1-5 ng/l 5 ng/l	แม่น้ำ Mississippi ใน New Orleans และ Louisiana ประเทศอเมริกา	S. Zhang และคณะ (2007)
Caffeine Carbamazepine Ibuprofen Paraxanthine	4.2 μg/l 1.2 μg/l 2.8 μg/l 1.8 μg/l	แม่น้ำ western Lake Erie รัฐ Ohio	C. Wu และคณะ (2009)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตารางที่ 2.2 สรุปการปนเปื้อนของมลสารตกค้างจากยาในแหล่งน้ำจืด (ต่อ)

PPCPs	Conc.	Location	References
North and South America			
Ibuprofen Naproxen Diclofenac	742-1,406 ng/l 7,267-13,589 ng/l 2,052-4,824 ng/l	เมือง Tula Valley ในประเทศแม็กซิโก	Gibson และคณะ (2010)
Asia			
Ibuprofen Carbamazepine Atenolo Clarithromycin Mefenamic acid Erythromycin Propranolol Indomethacin Fluconazole Levofloxacin Ifenprodil	414 ng/l 595 ng/l 690 ng/l 443 ng/l 326 ng/l 137 ng/l 40.1 ng/l 33.5 ng/l 111 ng/l 87.4 ng/l 35.4 ng/l	แม่น้ำ Mankyung ประเทศเกาหลีใต้	I. Kim, Yamashita และ Tanaka (2009)
Ibuprofen Carbamazepine Naproxen	30 ng/l 420 ng/l 170 ng/l	ในแม่น้ำ Fu-Hsing ในประเทศจีน	W.-C. Lin, Chen และ Ding (2005)
Salicylic acid Clofibric acid Ibuprofen	2,098 ng/l 248 ng/l 1,417 ng/l	แม่น้ำ Pearl ที่ Guangzhou ประเทศจีนตอนใต้	Peng และคณะ (2008)
Clofibric acid Diclofenac Ibuprofen Ketoprofen	104-109 ng/l 152-185 ng/l 724-2,200 ng/l 128-184 ng/l	ตอนเหนือของประเทศไต้หวัน	(Fang และคณะ 2012)
Africa			
Ibuprofen	117 µg/l	แม่น้ำ Msunduzi, KwaZuluNatal ประเทศแอฟริกาใต้	C. Wu และคณะ (2009)
Diclofenac Ketoprofen Ibuprofen	57-309 ng/g 7-57 ng/g 5-11 ng/g	ดินตะกอนจากแม่น้ำ Msunduzi, Kwazulu-Natal ประเทศแอฟริกาใต้	(Agunbiade และ Moodley, 2016)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

2.2.4 ผลกระทบของไอบูโพรเฟนต่อระบบนิเวศน์

มาตรฐานความเป็นพิษของระบบนิเวศน์และการประเมินจุดสิ้นสุดในแต่ละชนิดของ PPCPs มักถูกใช้เป็นแนวทางการประเมินความเสี่ยงต่อสิ่งแวดล้อม (Environmental Risk Assessment, ERA) จากการศึกษาที่ผ่านมาโดยการประเมินความเสี่ยงต่อสิ่งแวดล้อมของไอบูโพรเฟนที่สะสมในดินตะกอน โดยระดับการประเมินความเสี่ยงของดินตะกอนในบริเวณอ่าว Santos เมืองเซาเปาลู (São Paulo) ประเทศบลาซิลมีปริมาณไอบูโพรเฟนสะสมประมาณ 49 นาโนกรัมต่อกรัม โดยส่งผลกระทบต่อการพัฒนาของตัวอ่อนของเม่นทะเล (*Lytechinus variegatus*) และหอยที่มีสองฝา (*Perna perna*) ที่ปริมาณไอบูโพรเฟน 15 นาโนกรัมต่อกรัม นอกจากนี้ยังส่งผลให้เยื่อหุ้มไลโซโซม (Lysosomal membrane) ของสายพันธุ์ *Mytella charruana* ลดลงอย่างเห็นได้ชัด โดยค่าความเสี่ยง (Risk quotients, RQ) ของสิ่งมีชีวิตในน้ำคือสัดส่วนระหว่างค่าความเข้มข้นของสารในสิ่งแวดล้อม (Measured environmental concentration, MEC) และค่าความเข้มข้นสูงสุดของสารที่ไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิต (Predicted-No Effect Concentration, PNEC) ถูกใช้เป็นเกณฑ์การประเมินความเสี่ยง โดยแบ่งออกเป็น $RQ < 0.1$ มีความเสี่ยงต่ำ; $0.1 < RQ < 1.0$ มีความเสี่ยงปานกลาง; $RQ \geq 1.0$ มีความเสี่ยงสูง จากงานวิจัยนี้ไอบูโพรเฟนมีค่าความเสี่ยงเท่ากับ 32.4, 326.6 และ 24,500 ต่อเม่นทะเล *L. variegatus* หอยสองฝา *P. perna* และ *M. charruana* ตามลำดับ (Pusceddu และคณะ 2018)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

2.3 กระบวนการกำจัดสารตกค้างจากยา

สารตกค้างจากยาและผลิตภัณฑ์ของใช้ส่วนตัว (Pharmaceutical and personal care products, PPCPs) เป็นมลสารอุบัติใหม่ (Emerging pollutants) ซึ่งส่งผลกระทบต่อสุขภาพและสิ่งแวดล้อม มลสารเหล่านี้สามารถแพร่กระจายในสิ่งแวดล้อม เพราะในระบบบำบัดน้ำเสียโดยทั่วไปไม่สามารถกำจัดได้อย่างมีประสิทธิภาพ เนื่องจากความเป็นพิษและความคงทนในธรรมชาติจึงต้องใช้เทคโนโลยีต่างๆ เช่น กระบวนการทางกายภาพ ชีวภาพ และกระบวนการทางเคมีเพื่อกำจัดมลสารเหล่านี้ออกจากน้ำเสีย

2.3.1 ประสิทธิภาพในการกำจัด PPCPs โดยระบบบำบัดน้ำเสียแบบทั่วไป

ระบบบำบัดน้ำเสีย (Wastewater treatment plants, WWTPs) นับเป็นกระบวนการหลักในการกำจัดและย่อยสลายมลสารจากน้ำเสีย โดยระบบบำบัดน้ำเสียทางชีวภาพแบบทั่วไปมักเป็นระบบตะกอนเร่ง (Activated sludge) ซึ่งเป็นระบบที่มีความสามารถในการกำจัด PPCPs จากน้ำเสีย แต่ประสิทธิภาพการกำจัด PPCPs จะเปลี่ยนแปลงตามสมบัติทางเคมีและกายภาพที่หลากหลายของมลสาร รวมไปถึงปัจจัยทางสิ่งแวดล้อมต่างๆ เช่น การจัดเรียงถังระบบชีวภาพและตัวแปรต่างๆ ที่ใช้ในการเดินระบบ, ระยะเวลากักเก็บน้ำ (Hydraulic retention time), ระยะเวลากักเก็บตะกอน (Sludge retention time) และค่าพีเอช (Wei Li และคณะ 2016) โดยประสิทธิภาพในการกำจัด PPCPs ด้วยกระบวนการทางชีวภาพแสดงดังตารางที่ 2.3

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตารางที่ 2.3 ประสิทธิภาพการกำจัด PPCPs โดยระบบบำบัดน้ำเสียแบบทั่วไป (Jianlong Wang และ Wang, 2016)

Compounds	Initial Conc.	Treantment processes	Removal Eff.(%)	References
Antibiotics				
Sulfamethoxazole	7400 ng/l	Grit channels + Primary clarifier + conventionl activated sludge	-35.8	(B. Blair และคณะ 2015)
	10 μg/kg	Anaerobic sludge digestion	100	(Narumiya และคณะ 2013)
Sulfadiazine	20 ng/l	Grit channels + Primary clarifier + conventionl activated sludge	-64.1	(B. Blair และคณะ 2015)
	10-22 ng/l	Primary treatment + Orbal Oxidation ditch + UV	40-60	(Sun และคณะ 2014)
Trimethoprim	570 ng/l	Grit channels + Primary clarifier + conventionl activated sludge	-53.1	(B. Blair และคณะ 2015)
	5 μg/kg	Anaerobic sludge digestion	98	(Narumiya และคณะ 2013)
Erythromycin	15	Anaerobic sludge digestion	-45	(Narumiya และคณะ 2013)
Ofloxacin	2,100 ng/l	Grit channels + Primary clarifier + conventionl activated sludge	-124.2	(B. Blair และคณะ 2015)
	10 μg/kg	Anaerobic sludge digestion	45	(Narumiya และคณะ 2013)
Ciprofloxacin	2,200 ng/l	Grit channels + Primary clarifier + conventionl activated sludge	-88.6	(B. Blair และคณะ 2015)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตารางที่ 2.3 ประสิทธิภาพการกำจัด PPCPs โดยระบบบำบัดน้ำเสียแบบทั่วไป (ต่อ)

(Jianlong Wang และ Wang, 2016)

Compounds	Initial Conc.	Treantment processes	Removal Eff.(%)	References
Nonsteroidal anti-inflammatory drugs				
Ibuprofen	5,650 ng/l	Modified Bardenpho process	98	(Y. Yu, Wu และ Chang, 2013)
	4,500 ng/l	Grit channels + Primary clarifier + conventionl activated sludge	99.7	(B. Blair และคณะ 2015)
	130-450 ng/l	Primary treatment + Orbal oxidation ditch + UV disinfection	60-90	(Sun และคณะ 2014)
Diclofenac	580 ng/l	Bardenpho process	80	(Y. Yu, Wu และ Chang, 2013)
	20-70 mg/l	Primary treatment + Orbal oxidation ditch + UV disinfection	10-60	(Sun และคณะ 2014)
	50 µg/kg	Anaerobic sludge digestion	20	(Narumiya และคณะ 2013)
Paracetamol	218,000 ng/l	Modified Bardenpho process	99	(Y. Yu, Wu และ Chang, 2013)
Naproxen	870 ng/l	Modified Bardenpho process	94	(Y. Yu, Wu และ Chang, 2013)
	3,000 ng/l	Grit channels + Primary clarifier + conventionl activated sludge	96.2	(B. Blair และคณะ 2015)
Aspirin	930 ng/l	Modified Bardenpho process	92	(Y. Yu, Wu และ Chang, 2013)
Ketoprofen	70-220 ng/l	Primary treatment + conventional activated sludge + tertiary treatment	-30-80	(Sun และคณะ 2014)
Beta-blocker				
Atenolol	255 ng/l	Grit tanks + primary sedimentation + bioreactor + clarifiers	47.1	(Roberts และคณะ 2016)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ 2.3 ประสิทธิภาพการกำจัด PPCPs โดยระบบบำบัดน้ำเสียแบบทั่วไป (ต่อ)

(Jianlong Wang และ Wang, 2016)

Compounds	Initial Conc.	Treantment processes	Removal Eff.(%)	References
Anticonvulsants				
Carbamazepine	589 ng/l	Grit tanks + primary sedimentation + bioreactor + clarifiers	-16.3	(Roberts และคณะ 2016)
	350 mg/l	Oxidation ditch	81	(Y. Yu, Wu และ Chang, 2013)
	10 mg/l	Grit channels + primary clarifiers + conventional activated sludge	-92.4	(B. Blair และคณะ 2015)
Disinfectants				
Triclosan	1,854 ng/l	Grit tanks + primary sedimentation + bioreactor + clarifiers	99.8	(Roberts และคณะ 2016)

จากตารางที่ 2.3 คาร์บามาเซพีนเป็นหนึ่งในยาที่มักตรวจพบในน้ำที่ผ่านการบำบัดแล้ว ด้วยลักษณะที่มีความคงทนต่อการย่อยสลายทางชีวภาพและกระบวนการบำบัดชีวภาพกำจัดได้เพียงเล็กน้อย และในบางครั้งจะเห็นได้ว่าความเข้มข้นของยาในน้ำเสียที่ผ่านการบำบัดแล้วสูงกว่าน้ำเสียเริ่มต้นที่เข้าระบบบำบัดน้ำเสียอีก เนื่องจากกระบวนการไฮโดรไลซิสของปฏิกิริยา Conjugation (เป็นการนำโมเลกุลของยาหรือเมแทบอไลต์ที่เป็นผลผลิตจากปฏิกิริยาต่างๆ มาควบคู่ (conjugate) กับสารเคมีในร่างกายที่มีคุณสมบัติละลายน้ำได้ดี) ระหว่างกระบวนการบำบัดทางชีวภาพ (B. Blair และคณะ 2015; Roberts และคณะ 2016) แต่จากการศึกษาของ M. Wu และคณะ (2015) พบว่าระบบบำบัดน้ำเสียทางชีวภาพแบบทั่วไปมีประสิทธิภาพการกำจัดคาร์บามาเซพีนได้ถึง 23 เปอร์เซ็นต์ จากความคลาดเคลื่อนของประสิทธิภาพการกำจัดอาจเกี่ยวข้องกับปัจจัยหลายอย่าง เช่น ลักษณะของตะกอนเร่งและองค์ประกอบของน้ำเสีย แสดงให้เห็นว่า PPCPs ชนิดเดียวกันอาจส่งผลต่อประสิทธิภาพการกำจัดแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด เช่น จากการศึกษาของ Wenhui Li และคณะ (2015) พบว่าประสิทธิภาพการกำจัดจะมีค่าไม่คงที่ถึงแม้ว่าใช้ระบบบำบัดน้ำเสียที่มีลักษณะเดียวกัน ซึ่งบ่งบอกถึงปัจจัยอื่นๆ ที่ส่งผลกระทบโดยตรงต่อการกำจัด PPCPs กระบวนการบำบัดขั้นต้น (Aerated grit chamber) สามารถกำจัด PPCPs ได้บางส่วน โดยอยู่ในช่วงระหว่าง 7.7-23.2 เปอร์เซ็นต์ กระบวนการบำบัดทางชีวภาพส่วนใหญ่จะถูกแบ่งออกเป็น 3 ส่วน ประกอบด้วย

Anaerobic Anoxic และ Aerobic โดยพิจารณาจากปริมาณออกซิเจนละลายน้ำ ในส่วนแรกคือ Anaerobic condition ซึ่งพบว่ากระบวนการบำบัดทางชีวภาพแบบ Anaerobic มีประสิทธิภาพสูงในการกำจัด PPCPs และในบางครั้งจะเห็นได้ว่าความเข้มข้นของ PPCPs ที่ผ่านกระบวนการบำบัดยังสูงกว่าความเข้มข้นเริ่มต้น เนื่องจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของสารตั้งต้นที่มีการรวมกันระหว่างกระบวนการบำบัดด้วยวิธีทางชีวภาพ

กระบวนการบำบัดน้ำเสียโดยทั่วไปไม่สามารถกำจัด PPCPs จากน้ำเสียได้อย่างสมบูรณ์ ถึงแม้ว่า PPCPs จะมีความเข้มข้นน้อย แต่จากการศึกษาพบว่าน้ำที่ผ่านการบำบัดยังคงมีการปนเปื้อน PPCPs อยู่ ยิ่งไปกว่านั้นยังมีการตรวจพบ PPCPs ในน้ำดื่มซึ่งอาจส่งผลกระทบต่อสุขภาพมนุษย์ แสดงถึงการปนเปื้อน PPCPs ของน้ำที่ผ่านการบำบัดแล้วซึ่งใช้เป็นแหล่งน้ำในการผลิตน้ำดื่ม (Cai และคณะ 2015)

2.3.2 การกำจัด PPCPs โดยกระบวนการทางชีวภาพ

กระบวนการย่อยสลายด้วยจุลชีววิทยานับเป็นกระบวนการที่สำคัญที่สุดในการกำจัดมลสารอินทรีย์ในสิ่งแวดล้อม ซึ่งมีข้อดีหลายอย่าง เช่น ต้นทุนการดำเนินการต่ำและใช้พลังงานน้อย จุลินทรีย์สามารถกำจัดมลสารโดยอาศัยกระบวนการเมทาบอลิซึม และในบางกรณีจุลินทรีย์หลายชนิดสามารถทำงานร่วมกันเพื่อช่วยกำจัดมลสาร

เชื้อจุลินทรีย์บริสุทธิ์ที่ได้จากการแยกจากตะกอนน้ำเสียจากระบบตะกอนเร่ง (Activated sludge) มักถูกนำมาใช้เพื่อกำจัด PPCPs เช่น คาร์บามาเซพีน (Carbamazepine) (Popa และคณะ 2014; Santosa และคณะ 2012) ซัลฟาเมทอกซาโซน (Sulfamethoxazole) (B. Jiang และคณะ 2014; Reis และคณะ 2014) ไอโอโพรไมด์ (Iopromide) (Y. Liu และคณะ 2013) ไอบูโพรเฟน (Ibuprofen) (Almeida และคณะ 2013; Murdoch และ Hay, 2005) ไตรโคลซาน (Triclosan) (Roh และคณะ 2009; N. A. Zhou และคณะ 2014) และพาราเซตามอล (Paracetamol) (De Gusseme และคณะ 2011; L. Zhang และคณะ 2013) เอนไซม์ต่างๆที่อยู่ภายในเชื้อจุลินทรีย์เป็นตัวการสำคัญในกระบวนการย่อยสลาย PPCPs เช่น เอนไซม์ ammonia monooxygenase ที่สร้างจากเชื้อ *Nitrosomonas europaea* ใช้ย่อยสลายยาไตรโคลซาน (Roh และคณะ 2009) แต่เอนไซม์

ของจุลินทรีย์ยังคงไม่สามารถย่อยสลายยาบางชนิดได้ จุลินทรีย์เชื้อผสมจึงถูกนำมาใช้เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการย่อยสลาย PPCPs ในน้ำเสีย

ระบบตะกอนเร่ง (Activated sludge process) เป็นระบบที่ถูกใช้งานอย่างแพร่หลายในระบบบำบัดน้ำเสียทางชีวภาพโดยทั่วไป ระบบบำบัดน้ำเสียทางชีวภาพเกิดจากผลของการทำให้ระเหย (Volatilization), การดูดซับ (Adsorption) และการย่อยสลายทางชีวภาพ (Biodegradation) แต่อย่างไรก็ตามการทำให้ระเหยและการดูดซับมักเป็นเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยในระบบตะกอนเร่ง (Göbel และคณะ 2005; Wenhui Li และคณะ 2015; Suarez, Lema และ Omil, 2010) โดยการทำให้ระเหยสามารถกำจัด PPCPs ได้เพียง 10 เปอร์เซ็นต์ และการดูดซับ PPCPs ของระบบตะกอนเร่งมักเกี่ยวข้องกับสมบัติทางเคมีกายภาพของมลสารเป้าหมาย นอกจากนี้สภาพทางสิ่งแวดล้อมเช่นค่าพีเอชส่งผลกระทบต่อการดูดซับ PPCPs ในระบบ โดยทั่วไปการย่อยสลายทางชีวภาพมักเป็นกลไกหลักในการกำจัด PPCPs เพื่อที่จะเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัด PPCPs จึงต้องมีการเพิ่มการย่อยสลายทางชีวภาพในระบบ แต่อย่างไรก็ตามการย่อยสลายทางชีวภาพมักไม่มีประสิทธิภาพในการกำจัดมลสารในสิ่งแวดล้อม ซึ่งมักมีผู้ย่อยสลายเพียงเล็กน้อย

2.3.3 การกำจัด PPCPs โดยกระบวนการเคมีออกซิเดชันขั้นสูง

มักมีการตรวจพบ PPCPs ในน้ำเสียที่ผ่านการบำบัดแล้วถึงแม้ว่าจะพบในความเข้มข้นต่ำ ซึ่งกล่าวได้ว่ากระบวนการบำบัดน้ำเสียโดยทั่วไปไม่สามารถกำจัด PPCPs ได้ทั้งหมดอย่างสมบูรณ์ จึงต้องมีการนำกระบวนการออกซิเดชันทางเคมี เช่น กระบวนการโอโซนและกระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง (Advance oxidation processes) อื่นๆ เช่น กระบวนการ O_3/UV, UV/H_2O_2, เฟนตัน (Fenton) และเฟนตันเสมือน (Fenton-like) เพื่อลดความเป็นพิษหรือทำให้ฤทธิ์ของสารอินทรีย์ในสารละลายลดลง (J. L. Wang และ Xu, 2012)

กระบวนการโอโซน (Ozonation) เป็นกระบวนการออกซิเดชันเป็นที่นิยมมากที่สุดในการใช้กำจัด PPCPs กระบวนการโอโซนโดยส่วนใหญ่จะขึ้นอยู่กับปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮดรอกซิลแรดดิคอล (Hydroxyl radical) ซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ที่รุนแรงเพื่อกำจัด PPCPs (Z. Bai, Q. Yang และ J. Wang, 2016; Z. Y. Bai, Q. Yang และ J. L. Wang, 2016) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มักถูกใช้เพื่อเพิ่มปริมาณของไฮดรอกซิลแรดดิคอลในกระบวนการโอโซน กระบวนการโอโซนมักถูกใช้เป็น

กระบวนการบำบัดขั้นสุดท้ายเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการกำจัด PPCPs จากงานวิจัยต่างๆพบว่ากระบวนการโอโซนสามารถกำจัด PPCPs เกือบทั้งหมด โดยมีประสิทธิภาพการกำจัดมากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ (Esplugas และคณะ 2007) อย่างไรก็ตามกระบวนการโอโซนจะมีประสิทธิภาพลดลงเนื่องจากไฮดรอกซิลแรดดิคอลจะทำปฏิกิริยากันเองในระบบ และในน้ำเสียจริงมักมีการปนเปื้อนของมลสารหลายชนิดจึงต้องทำการทดลองเพื่อหาสภาพที่เหมาะสม

กระบวนการเฟนตันคือกระบวนการออกซิเดชันที่ประกอบด้วยเกลือโลหะและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในสภาวะกรด กระบวนการเฟนตันเป็นกระบวนการออกซิเดชันเพื่อกำจัดมลสาร และมักถูกใช้ในกระบวนการอุตสาหกรรมต่างๆ เช่นเดียวกับกระบวนการโอโซน ประสิทธิภาพของกระบวนการเฟนตันจะขึ้นอยู่กับไฮดรอกซิลแรดดิคอลที่เป็นตัวออกซิไดร์ที่รุนแรง จากงานวิจัยต่างๆพบว่ากระบวนการเฟนตันหรือกระบวนการเฟนตันเสมือนมีประสิทธิภาพในการกำจัด PPCPs โดยปัจจัยที่สำคัญคือการทำให้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์แตกตัวเป็นไฮดรอกซิลแรดดิคอลโดยใช้โลหะชนิดต่างๆเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะเหล่านี้มีความไม่เสถียรและนำกลับมาใช้ใหม่ไม่ได้ซึ่งมักจะเป็นปัญหาที่ตามมาภายหลัง (Bokare และ Choi, 2014)

กระบวนการอัลตราไวโอเลต (UV treatment) เป็นกระบวนการที่นิยมในการฆ่าเชื้อโรคในน้ำ ซึ่งในปัจจุบันกระบวนการอัลตราไวโอเลตถูกใช้เพื่อกำจัด PPCPs (I. Kim, Yamashita และ Tanaka, 2009) โดยกลไกการกำจัดมลสารของกระบวนการอัลตราไวโอเลต คือ การทำลายพันธะทางเคมีของมลสารด้วยแสงอัลตราไวโอเลตโดยตรงซึ่งเรียกว่าโฟโตไลซิส (Photolysis) แต่กระบวนการโฟโตไลซิสด้วยแสงอัลตราไวโอเลตเพียงอย่างเดียวมักไม่มีประสิทธิภาพ เช่น การใช้กระบวนการโฟโตไลซิสด้วยแสงอัลตราไวโอเลตโดยตรงเพื่อลดความเข้มข้นของคาร์บามาเซพีน (Vogna และคณะ 2004) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จึงถูกนำมาใช้ร่วมกับกระบวนการอัลตราไวโอเลตเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัด PPCPs ซึ่งเรียกว่ากระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง (Advance oxidation process) (F. Yuan และคณะ 2011) อย่างไรก็ตามกระบวนการนี้มีประสิทธิภาพในการกำจัดมลสารที่แตกต่างกันไป โดยขึ้นอยู่กับสภาวะในระบบที่เหมาะสม (อุณหภูมิ, ค่าพีเอช และปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์)

2.3.4 การกำจัด PPCPs โดยกระบวนร่วมระหว่างกระบวนการทางเคมีและกระบวนการทางชีวภาพ

กระบวนการทางชีวภาพถูกใช้งานมากที่สุดในกระบวนการบำบัดน้ำเสีย แต่ในปัจจุบันมักมีประสิทธิภาพลดลงเนื่องจากมลสารมีความคงทนและความเป็นพิษต่อเชื้อจุลินทรีย์ที่สูงขึ้น และกระบวนการทางเคมี เช่น กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูงที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดมลสารที่คงทน แต่มักเกิดสารประกอบที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการกำจัด ซึ่งในบางครั้งที่มีความคงทนต่อกระบวนการออกซิเดชันมากกว่ามลสารเดิม ดังนั้นเพื่อกำจัดมลสารเหล่านี้ด้วยกระบวนการทางเคมีอย่างเดียวมักใช้เวลาการบำบัดที่ยาวนานและพลังงานสูง ซึ่งเป็นผลให้ต้นทุนการบำบัดเพิ่มขึ้น เพื่อลดปัญหาเหล่านี้จึงมีการนำกระบวนการบำบัดทางเคมีและกระบวนการทางชีวภาพมาใช้งานร่วมกัน (He และคณะ 2014) โดยทั่วไปกระบวนการทางเคมีมักใช้เป็นกระบวนการขั้นต้น (Pre-treatment process) ซึ่งมลสารที่มีความคงทนสูงจะถูกเปลี่ยนรูปเป็นมลสารอินทรีย์ที่ย่อยสลายได้ หลังจากนั้นกระบวนการทางชีวภาพจะทำการย่อยสลายมลสารอินทรีย์จนสมบูรณ์ กระบวนการร่วมระหว่างกระบวนการทางเคมีและกระบวนการทางชีวภาพ แสดงถึงประสิทธิภาพสูงการกำจัด PPCPs และผลิตภัณฑ์พลอยได้ระหว่างกระบวนการออกซิเดชัน ในการกำจัด PPCPs ที่มีองค์ประกอบแตกต่างกันต้องอาศัยตัวแปรต่างๆ เช่น ระยะเวลากักเก็บน้ำเสีย ค่าพีเอช การจัดเรียงระบบ ที่แตกต่างกันตามไปด้วย ต้องมีการคำนึงถึงสภาวะรีดอกซ์และความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพในการกำจัดและต้นทุนของระบบที่เหมาะสม (Jianlong Wang และ Wang, 2016)

2.3.5 การกำจัด PPCPs โดยกระบวนการดูดซับ

กระบวนการดูดซับเป็นกระบวนการบำบัดน้ำเสียทางกายภาพที่ถูกใช้งานอย่างแพร่หลายที่สุด ซึ่งมักถูกใช้เพื่อกำจัดมลสารอินทรีย์ในน้ำ และเป็นหนึ่งในกระบวนการหลักในการกำจัด PPCPs ในสิ่งแวดล้อม โดยตัวกลางการดูดซับต่างๆ ถูกคิดค้น และพัฒนาเพื่อทำการเพิ่มความสามารถในการดูดซับ PPCPs จากสารละลาย

2.3.5.1 ชนิดของตัวกลางดูดซับ

กระบวนการดูดซับเป็นกระบวนการทางกายภาพที่ถูกใช้งานอย่างแพร่หลาย ซึ่งโดยส่วนใหญ่ใช้ในการกำจัดมลสารอินทรีย์ในน้ำที่มีปริมาณน้อย และเป็นหนึ่งในกระบวนการหลักในการกำจัด PPCPs ในสิ่งแวดล้อม โดยได้มีการทำการศึกษาและปรับปรุงตัวกลางดูดซับต่างๆ เพื่อเพิ่มความสามารถและประสิทธิภาพในการดูดซับ PPCPs จากสารละลาย วัสดุที่มักถูกใช้ในตัวกลางดูดซับประกอบด้วย ถ่านกัมมันต์ (activated carbon) กราฟีน (Graphene) และท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotubes) (Jianlong Wang และ Wang, 2016)

2.3.5.1.1 ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon)

ถ่านกัมมันต์เป็นตัวกลางดูดซับชนิดดั้งเดิมถูกใช้งานอย่างแพร่หลายในกระบวนการบำบัดน้ำเสีย และใช้ในกระบวนการดูดซับ PPCPs จากน้ำเสีย ถ่านกันมันต์ประกอบด้วยกันสองชนิด คือ ถ่านกัมมันต์ชนิดผง (Powered activated carbon, PAC) และถ่านกัมมันต์ชนิดเกร็ด (Granular activated carbon, GAC) โดยประสิทธิภาพของถ่านกัมมันต์ในการกำจัดสารประกอบที่ขัดขวางการทำงานของต่อมไร้ท่อ (Z.-h. Liu, Kanjo และ Mizutani, 2009) ถูกแสดงดังตารางที่ 2.4 โดยพบว่าถ่านกัมมันต์สามารถกำจัดสารประกอบที่ขัดขวางการทำงานของต่อมไร้ท่อได้ แต่อย่างไรก็ตามปัญหาที่เกิดขึ้นต่อประสิทธิภาพในการดูดซับมีสองประการ คือ ความสามารถในการดูดซับที่ลดลงและการเสื่อมสภาพของถ่านกัมมันต์ในระบบบำบัดน้ำเสีย โดยความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์มักขึ้นอยู่กับความชอบน้ำต่ำ (Hydrophobicity) และประจุของ PPCPs (Rodriguez และคณะ 2016) นอกจากนี้ความไม่ชอบน้ำและประจุของ PPCPs ส่งผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับทั้งในการทดลองระดับห้องปฏิบัติการและระดับต้นแบบ และมลสารอินทรีย์อื่นๆที่มีอยู่ในน้ำสามารถแก่งแย่ง PPCPs ยึดติดกับพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ ซึ่งลดความสามารถการดูดซับในการทดลองโดยตัวกลางดูดซับชนิด PAC นอกจากนี้ในการกำจัด PPCPs ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะยิ่งมีความอ่อนไหวในการแก่งแย่งกับสารอินทรีย์อื่นๆ จึงต้องมีการเพิ่มปริมาณของตัวกลางดูดซับ PAC เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการบำบัด โดยประสิทธิภาพในการกำจัด PPCPs ด้วยถ่านกัมมันต์ขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ เช่น ระยะเวลาการสัมผัส (Nam และคณะ 2014) พีเอช (Mestre และคณะ 2007) และโครงสร้างของถ่านกัมมันต์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

(Mestre และคณะ 2007) ถ่านกัมมันต์ทั้ง PAC และ GAC สามารถใช้ในการกำจัด PPCPs จากน้ำ แต่ต้องใช้ปริมาณของตัวกลางดูดซับชนิด GAC มากกว่า PAC เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพการกำจัด PPCPs ที่เท่ากัน (Meinel และคณะ 2015)

2.3.5.1.2 กราฟีนและกราฟีนออกไซด์ (Graphene and graphene oxide)

กราฟีนเป็นวัสดุชนิดใหม่โดยมีโครงสร้างประกอบด้วยอะตอมคาร์บอน โครงสร้างพื้นฐานของกราฟีนเป็นอาร์เรย์ชนิดสองมิติของอะตอมคาร์บอนโดยมีการจัดเรียงออร์บิทอล (Orbital) sp_2 กลายเป็นโครงสร้างแบบแผ่นรังผึ้ง กราฟีนออกไซด์เกิดจากกระบวนการออกซิเดชันของกราไฟต์ กราฟีนและกราฟีนออกไซด์เป็นที่สนใจในการศึกษาในปัจจุบันเนื่องจากมีสมบัติในการดูดซับที่โดดเด่น (Jianlong Wang และ Wang, 2016) กราฟีนและการฟีนออกไซด์สามารถกำจัด PPCPs จากตารางที่ 2.4 แสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพการกำจัด PPCPs ของกราฟีนและกราฟีนออกไซด์ โดยประสิทธิภาพการกำจัดของกราฟีนและกราฟีนออกไซด์ขึ้นอยู่กับสมบัติทางเคมีและกายภาพที่หลากหลายของ PPCPs เช่นเดียวกับถ่านกัมมันต์ในการกำจัด PPCPs โดยจะขึ้นอยู่กับระยะเวลาสัมผัสและค่าพีเอช (Kyzas และคณะ 2015; G. C. C. Yang และ Tang, 2016) กราฟีนและกราฟีนออกไซด์มีพื้นที่ผิวมากกว่าถ่านกัมมันต์ จึงเป็นตัวกลางการดูดซับที่มีศักยภาพการกำจัด PPCPs สูง จากการศึกษาต่างๆเกียวกับกระบวนการดูดซับ PPCPs โดยกราฟีนและกราฟีนออกไซด์เป็นการทดลองแบบระดับห้องปฏิบัติการ นอกจากนี้สารละลาย PPCPs ยังถูกจำกัดเฉพาะน้ำเสียที่สังเคราะห์ขึ้น ซึ่งมีความซับซ้อนน้อยกว่าน้ำเสียจริง (Jianlong Wang และ Wang, 2016)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

2.3.5.1.3 ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotubes)

ท่อนาโนคาร์บอนมีสมบัติที่ดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับกราฟีน ซึ่งกลายเป็นตัวกลางดูดซับที่นิยมใช้งานในหลายด้านเช่น ตัวกักเก็บพลังงาน และเครื่องมือทางการแพทย์ ในการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าท่อนาโนคาร์บอนสามารถกำจัด PPCPs หลายชนิด เช่น ketoprofen (F.-f. Liu และคณะ 2014; Y. Liu, Hu และ Wang, 2014), carbamazepine (F.-f. Liu และคณะ 2014; Y. Liu, Hu และ Wang, 2014), sulfamethoxazole (Ji และคณะ 2009) และ triclosan (H.-H. Cho, Huang

และ Schwab, 2011) ซึ่งจากการศึกษาเหล่านี้พบว่าท่อนาโนคาร์บอนมีความสามารถในการดูดซับสูง แต่ความสามารถในการดูดซับจะขึ้นอยู่พื้นผิวทางเคมีและสมบัติของท่อนาโนคาร์บอน นอกจากนี้ สมบัติทางเคมีและกายภาพของ PPCPs จะส่งผลกระทบต่อกระบวนการดูดซับด้วยท่อนาโนคาร์บอน จากการศึกษาของ Wan และ Wang (2016) พบว่าท่อนาโนคาร์บอนที่มีผนังหลายชั้นมีประสิทธิภาพสูงในการกำจัด triclosan, ibuprofen, acetaminophen, carbamazepine, caffeine, prometryn, carbendazim และ 4-Acetylamino-antipyrine และประสิทธิภาพการกำจัด PPCPs จะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นต่ำ

กระบวนการดูดซับของ PPCPs ในตัวกลางดูดซับชนิดถ่านกัมมันต์ กราฟีน กราฟีนออกไซด์ และ ท่อนาโนคาร์บอนเป็นวิธีที่มีความเป็นไปได้สูงในการนำไปใช้งานจริง แต่ควรมีการปรับปรุงและแก้ไขข้อจำกัดเหล่านี้ เมื่อต้องการนำไปใช้งานจริงในระบบขนาดใหญ่

1. ความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์ในสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ควรมีการปรับปรุง เนื่องจากถ่านกัมมันต์มีรูพรุนขนาดเล็กเกิดปฏิกิริยากัน (Steric effect) ซึ่งทำให้ความสามารถในการดูดซับมลสารโมเลกุลขนาดใหญ่ลดลง
2. ต้องมีการลดต้นทุนในการผลิต เนื่องจากกราฟีนมีต้นทุนสูงจึงต้องมีการศึกษาในการผลิตกราฟีนที่มีพื้นผิวสูงในราคาต่ำ
3. ต้องมีการพัฒนาวิธีการผลิตท่อนาโนคาร์บอนให้ได้จำนวนมากและมีประสิทธิภาพด้วยวิธีที่ง่ายขึ้น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

นอกจากนี้ต้องมีการคำนึงถึงการนำตัวกลางดูดซับถ่านกัมมันต์ กราฟีน กราฟีนออกไซด์ และท่อนาโนคาร์บอนกลับมาใช้ใหม่หรือนำไปฟื้นฟูประสิทธิภาพการดูดซับ เมื่อตัวกลางดูดซับและ PPCPs ที่อยู่ในสารละลายเดียวกันอาจมีศักยภาพก่อให้เกิดความเป็นพิษต่อจุลินทรีย์ในแหล่งน้ำ (Jianlong Wang และ Wang, 2016)

ตารางที่ 2.4 การกำจัด PPCPs โดยตัวกลางดูดซับถ่านกัมมันต์, กราฟีน และ กราฟีนออกไซด์ (Jianlong Wang และ Wang, 2016)

Compounds	Adsorbent	Initial concentration	Source water	q_m (mg/g)	Removal Eff.(%)	References
Antibiotics						
Trimethoprim	PAC (5 mg/l)	100 ng/l	Surface water	n.a.	75	(Snyder และคณะ 2007)
Tylosin	PAC (0.6 g/l)	0.13 mmol/l	Synthetic water	197.6 mmol/kg	n.a.	(Ji และคณะ 2010)
Tetracycline	PAC (0.6 g/l)	0.19 mmol/l	Synthetic water	213.9 mmol/kg	n.a.	(Ji และคณะ 2010)
Nonsteroidal anti-inflammatory drugs						
Ibuprofen	PAC (5 mg/l)	100 ng/l	Surface water	n.a.	15	(Snyder และคณะ 2007)
	PAC (10 mg/15 cm^3)	40 mg/l	Synthetic water	57.1 mg/g	95.3	(Mestre และคณะ 2007)
	Graphene	10 mg/l	Synthetic water	n.a.	95.5	(Rizzo และคณะ 2015)
Diclofenac	PAC (5 mg/l)	100 ng/l	Surface water	n.a.	40	(Snyder และคณะ 2007)
	PAC (50 mg/l)	5.8 g/l	WWTPs Eff.	n.a.	80	(Altmann และคณะ 2014)
	Graphene	10 mg/l	Synthetic water	n.a.	97	(Rizzo และคณะ 2015)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตารางที่ 2.4 การกำจัด PPCPs โดยตัวกลางดูดซับถ่านกัมมันต์, กราฟีน และ กราฟีนออกไซด์ (ต่อ) (Jianlong Wang และ Wang, 2016)

Compounds	Adsorbent	Initial concentration	Source water	q_m (mg/g)	Removal Eff.(%)	References
Paracetamol	PAC (5 mg/l)	100 ng/l	Surface water	n.a.	70	(Snyder และคณะ 2007)
	PAC (20 mg/l)	100 ng/l	Synthetic water	n.a.	85	(Nam และคณะ 2014)
	Graphene (0.1 g/l)	1 mg/l	Synthetic water	n.a.	46	(G. C. C. Yang และ Tang, 2016)
Naproxen	PAC (5 mg/l)	100 ng/l	Surface water	n.a.	50	(Snyder และคณะ 2007)
	GAC (500 ng/l)	500 ng/l	Synthetic water	n.a.	100	(Z. Yu, Peldszus และ Huck, 2008)
Beta-blocker						
Atenolol	Graphene oxide (1 g/l)	60 mg/l	Synthetic water	55.49 mg/g	n.a.	(Kyzas และคณะ 2015)
Propanolol	Graphene oxide (1 g/l)	60 mg/l	Synthetic water	42.48 mg/g	n.a.	(Kyzas และคณะ 2015)
Antidepressant						
Diazepam	PAC (5 mg/l)	100 ng/l	Surface water	n.a.	65	(Snyder และคณะ 2007)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

2.4 ทฤษฎีการดูดซับ (ปฏิภาณ ปัญญาพลกุล, 2014)

2.4.1 กระบวนการดูดซับ (adsorption process)

กระบวนการดูดซับเป็นความสามารถของตัวกลางดูดซับ (Adsorbent) ในการดึงโมเลกุลของมลสารหรือสารคอลลอยด์ต่างๆ (Adsorbate) ที่อยู่ในสภาวะแก๊สหรือของเหลวมาเกาะติดบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับ ซึ่งกระบวนการนี้สามารถเกิดขึ้นระหว่างพื้นผิวของทั้ง 2 วัฏภาค เช่น แก๊สกับของเหลว แก๊สกับของแข็ง ของเหลวกับของเหลว หรือ ของเหลวกับของแข็ง โดยกระบวนการดูดซับสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ กระบวนการดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption) และกระบวนการดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption)

2.4.1.1 กระบวนการดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption)

กระบวนการดูดซับนี้สามารถเกิดขึ้นได้หลายชั้น (Multilayers) บนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับ ซึ่งเป็นการดูดซับด้วยแรงอ่อนๆ เช่น แรงแวนแดอร์วาวล์ (Van der Waals Forces) แรงอิออนคู่-ขั้ว (Ion-dipole force) แรงอิออนคู่-ขั้วเหนี่ยวนำ (Ion-induced dipole force) พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bonding) เป็นต้น ซึ่งจะไม่มีพันธะทางเคมีเกิดขึ้น มักเกิดในสภาวะอุณหภูมิต่ำๆ และมีพลังงานการดูดซับต่ำ นอกจากนี้การย้อนกลับของกระบวนการดูดซับสามารถเกิดขึ้นได้ โดยขึ้นอยู่กับความแข็งแรงของแรงดึงดูดระหว่างตัวกลางดูดซับและตัวถูกดูดซับ

แรงดึงดูดทางกายภาพ

1. แรงแวนเดอร์วาวล์ (van der Waals Forces) เป็นแรงดึงดูดทางกายภาพระหว่างโมเลกุลที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับและโมเลกุลของตัวถูกดูดซับซึ่งเป็นแรงดึงดูดอ่อนๆ และเกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนภายในโมเลกุลทำให้เกิดการเสียสมมาตรของอิเล็กตรอนในโมเลกุล เกิดสภาพความเป็นขั้วของโมเลกุลที่เรียกว่า ไดโพลโมเมนต์ (Dipole moment) ควอดดรูโพลโมเมนต์ (Quadrapole moment) สภาพขั้วเหนี่ยวนำ (Induced dipole) และสภาพขั้วชั่วคราว (Instantaneous dipole) ซึ่งเมื่อโมเลกุลของมลสารที่มีขั้วแพร่ใกล้พื้นผิวตัวกลางดูดซับ

และหันส่วนที่มีไดโพลโมเมนต์ที่เหมาะสมเข้าหาพื้นผิวตัวกลางดูดซับจะสามารถเกิดปรากฏการณ์ดูดซับได้ แรงชนิดนี้เป็นแรงที่ไม่จำกัดประเภทของโครงสร้างโมเลกุล

- แรงแผ่กระจาย (London dispersion force) มักเกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลที่มีขั้วต่ำและพื้นผิวตัวกลางดูดซับที่ไม่มีขั้ว (Hydrophobicity) แต่มีการเคลื่อนที่ของกลุ่มอิเล็กตรอนอย่างไร้ทิศทาง ทำให้โมเลกุลเกิดสภาพขั้วชั่วคราว เกิดแรงดึงดูดระหว่างตัวถูกดูดซับและหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับ โดยขนาดของแรงแผ่กระจายจะขึ้นอยู่กับความยากง่ายในการเสียสมดุลของกลุ่มอิเล็กตรอน
- แรงขั้วคู่-ขั้วคู่ (Dipole-Dipole Force) เป็นแรงที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลของสารถูกดูดซับชนิดมีขั้ว (Polar Molecule) กับพื้นผิวตัวดูดซับชนิดมีขั้ว ซึ่งเป็นแรงดึงดูดชนิดถาวร (Permanent Dipole Bond) ยิ่งไดโพลโมเมนต์มีค่าสูงจะทำให้แรงดึงดูดมีค่าสูงขึ้นตามไปด้วย
- แรงขั้วคู่-ขั้วคู่เหนี่ยวนำ (Dipole-Induced Dipole Force) เป็นแรงดึงดูดที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลที่มีขั้วและโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว โดยโมเลกุลที่ไม่มีขั้วสามารถถูกเหนี่ยวนำให้มีสภาพมีขั้วได้ (Induced Dipole) เมื่อโมเลกุลที่ไม่มีขั้วหรือโมเลกุลที่มีไดโพลโมเมนต์เข้าใกล้ ทำให้เกิดการเบี่ยงเบนของกลุ่มอิเล็กตรอนของโมเลกุลที่ไม่มีขั้วส่งผลทำให้เกิดการเบี่ยงเบนของกลุ่มอิเล็กตรอนของโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว ส่งผลทำให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างกัน โดยแรงดึงดูดประเภทนี้สามารถพบได้มากในกรณีที่ตัวดูดซับชนิดมีขั้วสามารถดูดซับสารถูกดูดซับชนิดไม่มีขั้วซึ่งสามารถถูกเหนี่ยวนำโดยหมู่ฟังก์ชันชนิดมีขั้วของตัวดูดซับ และในขณะเดียวกันปรากฏการณ์นี้อาจรบกวนการดูดซับโดยโมเลกุลของน้ำซึ่งเหนี่ยวนำทำให้โมเลกุลเกิดสภาพขั้ว

2. แรงอิออน – ขั้วคู่ (Ion-Dipole Force) เป็นแรงทางไฟฟ้าสถิตชนิดหนึ่งเกิดขึ้นจากแรงดึงดูดระหว่างอิออนบวกหรือลบกับโมเลกุลที่มีขั้ว โดยขนาดของแรงจะขึ้นอยู่กับประจุและขนาดของอิออน และค่าของโมเมนต์ขั้วคู่และขนาดของโมเลกุล โดยทั่วไปอิออนบวกจะมีขนาดเล็กกว่าอิออนลบ ความหนาแน่นของประจุจึงสูงกว่า ดังนั้นอิออนบวกจะดึงดูดกับขั้วคู่ได้แรงกว่าอิออนลบ แรงดึงดูดประเภทนี้สามารถพบได้ในกรณีที่หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวตัวดูดซับสูญเสีย หรือรับโปรตอน ซึ่งเกิดขึ้นจากการเปลี่ยนแปลงของค่าพีเอช

3. แรงอิออน – ขั้วคู่เหนี่ยวนำ (Ion-induced dipole force) เป็นแรงที่เกิดจากอิออนบวกหรือลบกับโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว ซึ่งถูกแรงจากอิออนเหนี่ยวนำอิเล็กตรอนให้เคลื่อนที่ไปยังข้างใดข้างหนึ่งทำให้เกิดสภาพขั้วชั่วคราวได้ เรียกว่า induced dipole โดยความแรงของแรงดังกล่าวขึ้นอยู่กับประจุของอิออนและสภาพของการเกิดขั้ว (polarizability) ของโมเลกุล และแรงดังกล่าวเป็นแรงชั่วคราว เมื่อเปรียบเทียบกับขนาดของแรงอิออน - คู่ขั้วแล้ว แรงดังกล่าวมีขนาดที่ต่ำกว่ามาก

4. พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen Bonding) เป็นพันธะชนิด คู่ขั้ว-คู่ขั้ว (Dipole-dipole force) ชนิดพิเศษซึ่งจะเกิดขึ้นระหว่างอะตอมไฮโดรเจนถูกเหนี่ยวนำโดยอะตอมที่มีค่า Electronegativity, EN สูงกว่า เช่น อะตอมของ N, O และ F ทำให้เกิดพันธะที่มีสภาพขั้วสูงอะตอมที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาทิวิตีสูงจะเหนี่ยวนำอิเล็กตรอนเข้าใกล้ตัวเองมาก ทำให้อะตอมไฮโดรเจนมีความเป็นบวกมากทำให้ดึงดูดอิเล็กตรอนจากอะตอมข้างเคียงได้ พื้นผิวตัวดูดซับที่มีหมู่ฟังก์ชันประเภทหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) หมู่ไทออล (-SH) หมู่คาร์บอกซิล (-COOH) หมู่ซัลโฟนิก (-SO_3H) และหมู่อะมิโน (-NH_2) ซึ่งล้วนแล้วแต่เป็นหมู่ฟังก์ชันที่มีไฮโดรเจนอะตอมเป็นองค์ประกอบอยู่ในหมู่ฟังก์ชันจึงมีแนวโน้มในการเกิดพันธะไฮโดรเจนได้ โดยพันธะไฮโดรเจนมีความแรงมากกว่าแรงแวนเดอร์วาวล์ประมาณ 5-10 เท่า

5. แรงดึงดูดและแรงผลักทางประจุไฟฟ้า (attractive electrostatic force and Repulsive electrostatic force) ในกรณีที่พื้นผิวตัวดูดซับมีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถให้หรือรับไฮโดรเจนอิออนได้ และตัวสารถูกดูดซับอยู่ในสภาพที่เป็นประจุ ทำให้เกิดปฏิสัมพันธ์ระหว่างความเป็นประจุของตัวดูดซับและสารถูกดูดซับทั้งในแง่แรงดึงดูดระหว่างประจุ (Attractive electrostatic force) ในกรณีที่หมู่ฟังก์ชันของพื้นผิวตัวดูดซับและสารถูกดูดซับมีประจุตรงข้ามกัน หรือแรงผลักระหว่างประจุ (Repulsive electrostatic force) ในกรณีที่หมู่ฟังก์ชันของพื้นผิวตัวดูดซับและสารถูกดูดซับมีประจุชนิดเดียวกัน แรงดังกล่าวจะทำหน้าที่เป็นได้ทั้งแรงผลักในการดูดซับหรือแรงสนับสนุนหรือขัดขวางแรงดูดซับหลักได้เช่นเดียวกัน นอกจากนี้ความแรงของแรงดึงดูดและแรงผลักทางประจุไฟฟ้าจะเปลี่ยนแปลงตามค่าพีเอชของระบบ โดยตัวดูดซับจะมีแนวโน้มให้ประจุบนพื้นผิวเป็นลบเมื่อค่าพีเอชมีค่าสูงขึ้น แต่สารถูกดูดซับนั้นความเป็นประจุจะขึ้นอยู่กับค่า pKa ของหมู่ฟังก์ชันในโครงสร้างโมเลกุลของสารถูกดูดซับ

2.4.1.2 กระบวนการดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption)

กระบวนการดูดซับทางเคมีเป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นแล้วไม่ทำให้การจัดเรียงตัวของโครงสร้างตัวกลางดูดซับที่เป็นของแข็งเปลี่ยนแปลงไป โดยการดูดซับแบบนี้เป็นการดูดซับที่แข็งแรงซึ่งเกิดจากพันธะทางเคมีระหว่างตัวกลางดูดซับและตัวถูกดูดซับที่เกิดขึ้นและเป็นแบบเฉพาะเจาะจงโดยขึ้นกับชนิดของตัวถูกดูดซับและพื้นผิวของตัวกลางดูดซับ หลังจากเกิดการดูดซับชั้นของโมเลกุลที่เป็นตัวถูกซับบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับจะมีเพียงชั้นเดียว (Monolayer)

2.4.2 กลไกการดูดซับ

การดูดซับเป็นการเคลื่อนย้ายสาร (Mass transfer) จากแก๊สหรือของเหลวมายังของแข็งหรือของเหลว การเกาะติดบนพื้นผิวของตัวดูดซับเกิดขึ้นเป็น 3 ระยะติดต่อกัน ดังนี้

ระยะที่ 1 การแพร่ภายนอก (External diffusion) เป็นระยะที่โมเลกุลของตัวถูกดูดซับ (Absorbate) ในน้ำจะเคลื่อนที่ไปเกาะอยู่รอบนอกของตัวดูดซับ

ระยะที่ 2 การแพร่ภายใน (Intraparticle diffusion หรือ Pore diffusion) เป็นระยะที่โมเลกุลของตัวถูกดูดซับจะฟุ้งกระจายเข้าไปในรูพรุนของตัวดูดซับ

ระยะที่ 3 การดูดซับ (Adsorption) เป็นระยะที่เกิดการเกาะติดบนผิวในรูพรุนระหว่างตัวถูกดูดซับและพื้นผิวของตัวดูดซับ การเกาะติดในระยะที่ 3 อาจจะเกาะติดบนผิวด้วยแรงทางฟิสิกส์หรือเคมีหรือทั้งสองชนิดพร้อมกัน ในกระบวนการกำจัดน้ำเสียการดูดซับจะพิจารณาเฉพาะการเกาะติดด้วยแรงทางฟิสิกส์มากกว่าแรงทางเคมี

อัตราการเคลื่อนย้ายโมเลกุล (Rate of molecule tranfer) มีความสำคัญอย่างยิ่งต่ออัตราการดูดซับ ถ้าอัตราการเคลื่อนย้ายโมเลกุลเร็ว อัตราการดูดซับของระบบจะเข้าสู่สภาวะสมดุลได้เร็วเช่นกัน ขณะที่อัตราการเคลื่อนย้ายโมเลกุลที่ช้าที่สุดเกิดจากขั้นตอนที่มีความต้านทานมากที่สุด จะเป็นขั้นตอนที่จำกัดอัตราการดูดซับ ขั้นตอนในการดูดซับหรือการเคลื่อนที่ของมลสาร (adsorbate) ไปยังตัวกลางดูดซับ (adsorbent) นั้นสามารถแบ่งออกเป็น 4 ขั้นตอนดังนี้

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

1.) การขนส่งทั้งก้อน (Bulk tranfer) เป็นขั้นตอนที่เกิดขึ้นเร็วที่สุด โดยโมเลกุลของมลสาร จะเคลื่อนที่จากของเหลว (bulk solution) ไปยังชั้นของเหลวที่ห่อหุ้มตัวกลางดูดซับ
2.) การขนส่งชั้นฟิล์ม (Film transport) เป็นขั้นตอนที่โมเลกุลที่ผิวหน้าของชั้นของเหลว แทรกตัวเข้าที่ผิวหน้าของตัวกลางดูดซับ เป็นกระบวนการที่ทำให้เกิดการแพร่ผ่านฟิลม์ (Film diffusion) โดยขั้นตอนนี้อาจจัดเป็นขั้นตอนที่จำกัดอัตราดูดซับ
3.) การขนส่งภายในอนุภาค (Interparticle transport) เป็นการแพร่ของโมเลกุลตัวถูกดูดซับเข้าสู่โพรงหรือรูพรุนของตัวกลางดูดซับ (Pore diffusion) ทำให้เกิดการดูดซับขึ้นภายในรูพรุน โดยขั้นตอนนี้อาจจัดเป็นขั้นตอนที่จำกัดอัตราดูดซับเช่นกัน
4.) การดูดซับ (Adsorption) เป็นขั้นตอนสุดท้ายที่โมเลกุลของมลสารจะถูกดูดซับบนตัวกลางดูดซับนั้น ผ่านปฏิสัมพันธ์ระหว่างหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวและโครงสร้างโมเลกุลของตัวถูกดูดซับ

2.4.3 ปัจจัยทางกายภาพและเคมีที่มีผลต่อการดูดซับมลสารในวัฏภาคน้ำ

ลักษณะทางกายภาพและเคมีของพื้นผิวตัวกลางดูดซับและลักษณะสมบัติของน้ำเสีย รวมไปถึงแรงหรือพันธะที่เป็นสาเหตุพื้นฐานของกระบวนการดูดซับจากปฏิสัมพันธ์ระหว่างหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ในโครงสร้างโมเลกุลของมลสารและพื้นผิวตัวกลางดูดซับ ล้วนสามารถส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพการดูดซับมลสารบนพื้นผิวได้

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ปัจจัยทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับและมลสาร รวมถึงองค์ประกอบของน้ำเสียสามารถส่งผลกระทบต่อการดูดซับ โดยอาจช่วยส่งเสริมการดูดซับและอาจขัดขวางการดูดซับได้เช่นเดียวกัน องค์ประกอบทางกายภาพและเคมีต่างๆ ที่มีส่วนสำคัญต่อกระบวนการดูดซับ

1. อุณหภูมิ (temperature)

การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิในกระบวนการดูดซับมักทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับลดลง เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงขึ้นทำให้โมเลกุลของมลสารที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับมีพลังงานในการสั่นเพิ่มขึ้น ทำให้มลสารหลุดออกจากพื้นผิวตัวกลางดูดซับสู่สารละลายได้มากขึ้น

2. ขนาดพื้นที่ผิวของตัวกลางดูดซับ

ขนาดพื้นที่ผิวของตัวกลางดูดซับมักแปรผันตรงกับประสิทธิภาพการดูดซับ แต่ขึ้นอยู่กับปัจจัยร่วมอื่นๆ เช่นเดียวกัน เช่น ขนาดของโมเลกุลของมลสารใหญ่กว่าขนาดรูพรุนของตัวกลางดูดซับ ซึ่งจะทำให้มลสารไม่สามารถเข้าสู่พื้นผิวด้านในของตัวกลางดูดซับได้ ทำให้ขนาดพื้นที่ผิวของตัวกลางดูดซับและประสิทธิภาพการดูดซับไม่มีความสัมพันธ์กันเสมอไป

3. ขนาดและโครงสร้างรูพรุนของตัวกลางดูดซับ

ขนาดรูพรุนของตัวกลางการดูดซับที่มีขนาดเล็กกว่าโครงสร้างโมเลกุลของมลสารที่ต้องการกำจัด ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการดูดซับมลสารชนิดนั้นต่ำลงด้วยเช่นกัน

4. ลักษณะสมบัติของตัวถูกดูดซับ (มลสาร)

ในกรณีที่สารถูกดูดซับเป็นสารอนินทรีย์มักมีความหลากหลายในแง่การถูกดูดซับอย่างมาก โดยขึ้นอยู่กับความสามารถในการแตกตัวเป็นประจุของสาร เมื่อพิจารณาในกรณีของถ่านกัมมันต์สารที่สามารถแตกตัวเป็นประจุได้ดี เช่น โซเดียมคลอไรด์ โพแทเซียมไนเตรต สารเหล่านี้มักไม่สามารถดูดซับได้โดยถ่านกัมมันต์ แต่ในทางตรงกันข้ามสารอนินทรีย์ที่ไม่แตกตัวเป็นประจุ เช่น ไอโอดีน หรือเมอร์คิวริกคลอไรด์ กลับสามารถถูกดูดซับได้ดีโดยถ่านกัมมันต์

ความสามารถในการดูดซับโดยถ่านกัมมันต์มักขึ้นอยู่กับความสามารถในการละลายน้ำของมลสารนั้น ในกรณีที่ตัวถูกดูดซับที่เป็นเป็นสารอินทรีย์ โดยมลสารที่มีความไม่ชอบน้ำสูง (hydrophobicity) มักจะถูกดูดซับได้ดีโดยตัวกลางดูดซับที่ไม่ชอบน้ำเช่นเดียวกัน โดยทั่วไปสมบัติความชอบน้ำเป็นสมบัติเฉพาะของมลสาร ขึ้นอยู่กับหมู่ฟังก์ชันและสภาพขั้วของมลสารเหล่านั้น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารอินทรีย์ที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่ (มวลโมเลกุลสูง) มีแนวโน้มที่จะถูกดูดซับได้ดีกว่ามลสารที่มีขนาดเล็ก แต่ยังคงขึ้นกับปัจจัยอื่นๆ ที่ส่งผลกระทบต่อปรากฏการณ์ดูดซับเช่นกัน หมู่ฟังก์ชันต่างๆ ในโครงสร้างโมเลกุลมักมีบทบาทต่อการดูดซับมลสารบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับได้เช่นเดียวกัน เช่น หมู่ไฮดรอกซิล (-OH) และหมู่อะมิโน ($-NH_2$) ที่ส่งเสริมสมบัติความชอบน้ำของมลสาร ทำให้เกิดการขัดขวางการดูดซับของถ่านกัมมันต์ นอกจากนี้หมู่ฟังก์ชันที่แตกต่างจะส่งผลต่อค่าการแตกตัวเป็นประจุของมลสาร (pka) รูปแบบโครงสร้างของมลสารอินทรีย์จะส่งผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับเช่นกัน เช่น โครงสร้างแบบวงอะโรมาติกมักถูกดูดซับได้ดีกว่าโครงสร้างแบบเส้นยาว รวมไปถึงโครงสร้างแบบกิ่งก้านยาวมักมีแนวโน้มที่จะถูกดูดซับได้ดีกว่าโครงสร้างแบบเส้นตรง

6. ค่าพีเอชของตัวทำละลาย (สารละลาย)

ค่าพีเอชของตัวทำละลายส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพการดูดซับอย่างมาก เมื่อหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับและมลสารแตกตัวเป็นประจุ และถูกอิออนไนซ์ทำให้เกิดการรับและให้โปรตอนจากโครงสร้างโมเลกุลได้ เช่น ที่ค่าพีเอชต่ำ หมู่อะมิโน ($-NH_2$) รับโปรตอนกลายเป็น ($-NH_3^+$) ซึ่งจะทำให้มลสารมีประสิทธิภาพในการดูดซับลดลง ความสามารถในการดูดซับจะเปลี่ยนแปลงไปขึ้นอยู่หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับ และหมู่ฟังก์ชันของมลสารถูกดูดซับ หากหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับกับมลสารที่ถูกดูดซับมีสภาพขั้วเหมือนกันจะทำให้เกิดแรงผลักกันระหว่างโมเลกุล ส่งผลให้ประสิทธิภาพการดูดซับลดลง ซึ่งแรงผลักทางประจุไฟฟ้าจะมีขนาดของแรงมากกว่าแรงแวนเดอร์วาวล์

7. การมีอยู่ของเกลือ

เกลืออนินทรีย์ในน้ำเสียอาจช่วยส่งเสริมการดูดซับมลสารได้ โดยเมื่อเกลืออนินทรีย์ที่ละลายอยู่แตกตัวเป็นอิออนและไปดูดติดกับโครงสร้างโมเลกุลของมลสารที่มีประจุตรงข้าม ทำให้ความเป็นประจุมีค่าลดลงจึงทำให้การผลักกันของมลสารที่ถูกดูดซับมีความรุนแรงลดลง ส่งผลให้การสะสมตัวบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับหนาแน่นขึ้นในกรณีของตัวกลางดูดซับชนิดถ่านกัมมันต์ แต่อย่างไรก็ตามในกรณีตัวกลางดูดซับชนิดอื่นๆ ผลกระทบของเกลืออาจไม่แน่ชัด แต่โดยทั่วไปความเข้มข้นของเกลือในน้ำสูงจะส่งผลต่อสภาพความแรงของประจุบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับ

8. การมีอยู่ของมลสารอินทรีย์อื่นๆ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ในกรณีที่น้ำเสียมีสารปนเปื้อนมากกว่า 1 ชนิดจะทำให้เกิดการแย่งชิงพื้นผิวที่เหมาะสมกับการดูดซับระหว่างมลสารด้วยกันเอง ทำให้ประสิทธิภาพในการดูดซับเฉพาะมลสารมีค่าลดลง

9. ความปั่นป่วน (turbulence)

ความปั่นป่วนของระบบต้องมีการควบคุมในการดูดซับแบบทีละเท เนื่องจากความปั่นป่วนทำให้น้ำเสียและตัวกลางดูดซับผสมกัน และยังส่งผลต่ออัตราการแพร่ผ่านสู่ชั้นฟิล์มที่ล้อมรอบอนุภาคตัวกลางดูดซับซึ่งส่งผลต่ออัตราเร็วในกระบวนการดูดซับมลสารของระบบ ในกรณีที่น้ำมีความปั่นป่วนต่ำชั้นฟิล์มที่ล้อมรอบอนุภาคตัวกลางดูดซับจะมีความหนามาก ทำให้เป็นอุปสรรคต่อการเคลื่อนที่ของมลสารสู่ตัวกลางการดูดซับ และในทางตรงกันข้ามความปั่นป่วนสูงทำให้การเคลื่อนตัว

ของมลสารสู่ตัวกลางการดูดซับได้รวดเร็วกว่า เนื่องจากชั้นฟิล์มของตัวกลางดูดซับมีความหนาลดลง เหลือแต่เพียงการแพร่ภายในรูพรุนที่จำกัดกระบวนการดูดซับ

2.4.4 สมดุลการดูดซับ (adsorption equilibria)

กระบวนการดูดซับจะเกิดขึ้นเมื่อมลสารที่ถูกดูดซับมีอัตราการดูดซับมากกว่าการคายการดูดซับ(Desorption) ซึ่งสมดุลการดูดซับจะเกิดขึ้นเมื่ออัตราการดูดซับและการคายการดูดซับเท่ากัน ณ จุดนี้ความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับในสภาวะต่างๆ เช่น ในน้ำจะเท่ากับความเข้มข้นของมลสารดูดซับที่อุณหภูมิคงที่หนึ่งๆ ซึ่งใช้ไอโซเทอมของการดูดซับ (Adsorption Isotherm) เป็นตัวแทนในการอธิบายความสมดุลที่เกิดขึ้น

ไอโซเทอมของการดูดซับ (Adsorption Isotherm) คือ ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของมลสารที่ถูกดูดซับและความเข้มข้นของมลสารที่ยังเหลืออยู่ในน้ำ ณ อุณหภูมิคงที่ และนำไปเขียนกราฟลอการิทึม (Logarithm) โดยให้ความเข้มข้นที่เหลืออยู่ในน้ำเป็นแกนนอนและปริมาณของสารที่ถูกดูดซับไปต่อน้ำหนักสารดูดซับเป็นแกนตั้ง เส้นโค้งที่เกิดจากการลากผ่านจุดที่ได้จากการทดลองทั้งหมดเรียกว่า Adsorption Isotherm ซึ่งจะมีประโยชน์มากในการหาความสามารถดูดซับของมลสารในน้ำเพื่อเปรียบเทียบชนิดตัวกลางการดูดซับที่ดีที่สุด ซึ่งรูปแบบพื้นฐานของไอโซเทอมของกระบวนการดูดซับในสารละลายมี 5 ชนิด ไอโซเทอมแบบที่ 1 เป็นไอโซเทอมที่การดูดซับเกิดขึ้นแบบชั้นเดียว (ไอโซเทอร์มแบบแลงเมียร์) ส่วนแบบอื่นๆ เป็นไอโซเทอมการดูดซับแบบหลายชั้น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

Adsorption Isotherm มีหลายชนิด เนื่องจากมีหลายทฤษฎีอธิบายสมดุลของการดูดซับที่เกิดขึ้น แต่ทฤษฎีที่นิยมใช้มากที่สุดคือ ทฤษฎีของแลงเมียร์ (Langmuir) และฟรุนดิช (Freundlich)

2.4.4.1 สมการไอโซเทอมแบบแลงเมียร์ (Langmuir isotherm)

สมการของ Langmuir จะขึ้นกับความสมดุลระหว่างการกลั่นตัวและการระเหยของโมเลกุลที่ถูกดูดซับ เป็นไอโซเทอมที่ง่ายที่สุดซึ่งนิยมใช้สำหรับการดูดซับแบบชั้นเดียว และเป็นการดูดซับทางกายภาพ ซึ่งการดูดซับเกิดมาจากสมมุติฐาน ดังต่อไปนี้

- โมเลกุลจะถูกซับบนพื้นที่ที่จำกัดของผิวตัวดูดซับ
- แต่ละพื้นที่ของตัวดูดซับเหมาะกับโมเลกุลที่เป็นแบบชั้นเดียว (Monolayer)
- พื้นที่ผิวของตัวดูดซับจะจำกัดปริมาณของโมเลกุลที่จะดูดซับ
- พลังงานของการดูดซับจะเหมือนกันทุกๆ พื้นที่ของตัวดูดซับ
- โมเลกุลที่จะถูกดูดซับไม่สามารถที่จะย้ายข้ามผิวหรือเกิดปฏิกิริยากับโมเลกุลข้างเคียงได้

จากสมมติฐานต่างๆ สามารถเขียนเป็นสมการ Langmuir ได้ดังนี้

$$q_e = \frac{bq_mC_e}{(1+bC_e)}$$ สมการ 2.1

หรือสามารถเขียนในรูปแบบสมการเส้นตรงได้ดังนี้

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{bq_mC_e}$$ สมการ 2.2

โดยที่ q_e คือ ปริมาณมลสารที่ถูกดูดซับต่อปริมาณของตัวกลางดูดซับที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)

q_m คือ ปริมาณมลสารที่ถูกดูดซับมากที่สุด (มิลลิกรัมต่อกรัม)

b คือ ค่าคงที่ทางพลังงานของการดูดซับ หรือค่าคงที่ของแลงเมียร์ (ลิตรต่อมิลลิกรัม)

C_e คือ ความเข้มข้นของมลสารในตัวทำละลายที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)

CHULALONGKORN UNIVERSITY

2.4.4.2 สมการไอโซเทอมแบบฟรุนดลิช (Freundlich)

สมการของ Freundlich ใช้ได้ทั้งกับการดูดซับทางเคมีและการดูดซับทางกายภาพ มักอธิบายการดูดซับของสารประเภทอินทรีย์และสารอนินทรีย์บนตัวกลางดูดซับหลายประเภท เช่น ถ่านกัมมันต์และเรซินสังเคราะห์ ฟรุนดลิชไอโซเทอม เป็นไอโซเทอมที่พัฒนาจากแลงเมียร์ไอโซเทอร์มที่เกิดบนผิวหน้าวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous) ซึ่งไม่เป็นเนื้อเดียว โดยการดูดซับของตัวถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับจะเป็นแบบหลายชั้น (Multilayer)

สมการที่ได้จากการสังเกตและทดลองการดูดซับโดยอาศัยสมมติฐานของทฤษฎีนี้เป็นแนวความคิดของแบบจำลองแบบ Multilayer แสดงดังสมการ

$$q_e = K_F \, C_e^{\frac{1}{n}} \qquad \text{สมการ 2.3}$$

หรือสามารถเขียนเป็นสมการเส้นตรงได้ดังนี้

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \qquad \text{สมการ 2.4}$$

โดยที่ q_e คือ ปริมาณมลสารที่ถูกดูดซับต่อปริมาณของตัวกลางดูดซับที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)

C_e คือ ความเข้มข้นของมลสารในตัวทำละลายที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)

K_F คือ ค่าคงที่แสดงความสามารถในการดูดซับแบบหลายชั้น (มิลลิกรัมต่อกรัม)

n คือ ค่าคงที่สัมพันธ์กับพลังงานของการดูดซับ ซึ่งสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารละลาย

สมการฟรุนดลิชมีลักษณะพิเศษคือ สามารถอธิบายค่าความสามารถในการดูดซับได้ทั้งความเข้มข้นสมดุลที่ต่ำมาก ($C_e \rightarrow 0$) และความเข้มข้นสมดุลที่สูงมาก ดังนั้นสมการฟรุนดลิชมักใช้ค่า K_F และ n ในการประเมินความชอบระหว่างตัวกลางดูดซับและมลสาร โดยสมการฟรุนดลิชถูกใช้อย่างกว้างขวาง สำหรับอธิบายการดูดซับในสารละลาย โดยเฉพาะอย่างยิ่งการดูดซับที่ใช้ถ่านกัมมันต์เป็นตัวกลางดูดซับ (Activated Carbon)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

2.4.5 จลนพลศาสตร์การดูดซับ

การศึกษาจลนพลศาสตร์เป็นการศึกษาถึงอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Reaction rate) และการถ่ายเทมวลสาร (Mass transfer rate) ที่เกิดขึ้น ซึ่งจะส่งผลต่อระยะเวลาสัมผัสระหว่างสารถูกดูดซับที่ต้องกรแยกและตัวดูดซับรวมไปถึงขนาดของระบบดูดซับ โดยทั่วไปโมเดลที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์จลนศาสตร์ของการดูดซับ (Adsorption kinetic) ได้แก่ ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเสมือน (Pseudo first-order reaction) และปฏิกิริยาอันดับสองเสมือน (Pseudo second-order reaction)

ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเสมือน (Pseudo first-order reaction) คือ ปฏิกิริยาที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นยกกำลังหนึ่งพิจารณาจากสมการที่ 2.5

$$A + B \longrightarrow P \qquad \text{สมการ 2.5}$$

เมื่อความเข้มข้นของสาร A มีค่ามากกว่าความเข้มข้นของสาร B มากๆ และเมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดลง ความเข้มข้นของสาร A จึงไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง อัตราการเกิดปฏิกิริยานี้จึงขึ้นกับความเข้มข้นของสาร B โดยมีสมการดังนี้

$$log(q_e - q_t) = log\, q_e - \frac{k}{2.303}t \qquad \text{สมการ 2.6}$$

โดย q_e = ค่าความสามารถในการดูดซับที่สมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)

q_t = ค่าความสามารถในการดูดซับที่เวลาใดๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม)

k = ค่าคงที่ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเสมือน

ปฏิกิริยาอันดับสองเสมือน (Pseudo second-order reaction) คือ ปฏิกิริยาที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นหนึ่งตัวยกกำลังสอง หรือความเข้มข้นของสารตั้งต้นแต่ละตัวยกกำลังหนึ่ง ซึ่งอธิบายถึงการดูดซับที่เกิดขึ้นเกิดจากประจุของตัวดูดซับและสารถูกดูดซับ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงขึ้นกับจำนวนของสารถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับ และจำนวนสารถูกดูดซับที่สภาวะสมดุล โดยมีสมการดังนี้

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e}$$ สมการ 2.7

โดย q_e = ค่าความสามารถในการดูดซับที่สมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)

q_t = ค่าความสามารถในการดูดซับที่เวลาใดๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม)

k = ค่าคงที่ของปฏิกิริยาอันดับสองเสมือน

2.5 ตัวกลางดูดซับกลุ่มโครงข่ายโลหะสารอินทรีย์ (Metal organic framework)

ในช่วงศตวรรษที่ผ่านมาได้มีงานวิจัยที่ทำการขยายโครงสร้างผลึก โดยไอออนของโลหะจะถูกเชื่อมต่อกับตัวเชื่อมอินทรีย์ที่ประกอบ ด้วยอะตอมที่ยึดเหนี่ยวกันเป็นลิวอิส-เบส (Lewis base) เช่น ไนไทร์ล (Nitriles) และไบไพรีดีน (Bipyridines) (Kinoshita และคณะ 1959; Wells, 2012) ถึงแม้ว่าวัสดุชนิดนี้จะถูกขยายโครงสร้างผลึกและเป็นโมเลกุลที่ไม่ต่อเนื่องขนาดใหญ่ เหมือน โพลิเมอร์ (Polymers) ซึ่งทำให้วัสดุนี้อาจถูกเรียกว่าเป็นการประสานงานของวัสดุ "โพลิเมอร์" และถูกใช้กล่าวถึงวัสดุชนิดนี้ ซึ่งต่อมาวัสดุชนิดนี้ถูกเรียกว่า MOFs แทน โดยได้มีการเสนอขึ้นตั้งแต่ปี 1995 (Yaghi และ Li, 1995) และเป็นที่ยอมรับอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน เนื่องจากโครงสร้างนี้ถูกสร้างขึ้นจากตัวเชื่อมอินทรีย์ที่เป็นสายยาว และล้อมรอบด้วยช่องว่างโดยนับว่าเป็นรูพรุนชนิดถาวร เช่นเดียวกับกรณีของซีโอไลท์ ความพรุนของสารประกอบเหล่านี้ถูกศึกษามาตั้งแต่ในปี 1990 โดยการบังคับโมเลกุลก๊าซเข้าสู่รอยแยกด้วยความดันสูง (Kondo และคณะ 1997) แต่อย่างไรก็ตามการพิสูจน์ว่ารูพรุนเหล่านั้นเป็นรูพรุนชนิดถาวร ต้องมีการพิสูจน์โดยใช้ไอโซเทอมของก๊าซที่ย้อนกลับได้ในความดันและอุณหภูมิต่ำ ถึงกระนั้นวัสดุชนิดนี้ถูกตั้งข้อสังเกตว่าเป็นวัสดุที่มีรูพรุนและโครงข่ายแบบเปิด ถึงแม้ว่ายังมีการศึกษาเพียงเล็กน้อย ณ เวลานั้น การพิสูจน์ว่าวัสดุ MOFs เป็นวัสดุรูพรุนชนิดถาวรเป็นครั้งแรกถูกศึกษาจากไอโซเทอมการดูดซับก๊าซไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์บนชั้นของ MOF ชนิด zinc terepthalate (H. Li และคณะ 1998) โดยการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วย X-ray และการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับก๊าซ ณ อุณหภูมิและความดันต่ำซึ่งเป็นวิธีการทางเคมีขั้นสูง MOF-5 เป็น MOF ชนิดแรกที่ถูกสังเคราะห์ขึ้น โดยมีความแข็งแรงและรูพรุนสูง นับเป็นแม่แบบของวัสดุประเภท MOFs ประกอบด้วย $Zn_4O(CO_2)_6$ โดยมีโครงสร้างแบบ Octahedral และแต่ละพันธะจะเชื่อมต่อกับ 1,4-benzenedicarboxylate (BDC^{2-}) MOF-5 จากการวิเคราะห์การดูดซับก๊าซ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

แสดงถึงความพรุน 61 เปอร์เซ็นต์ และพื้นที่ผิว BET 2,320 ตารางเมตรต่อกรัม (2,900 ตารางเมตรต่อกรัม แลงเมียร์) ซึ่งค่าเหล่านี้แสดงถึงประสิทธิภาพการดูดซับที่ดีกว่าซีโอไลท์และถ่านกัมมันต์ (Furukawa และคณะ 2013)

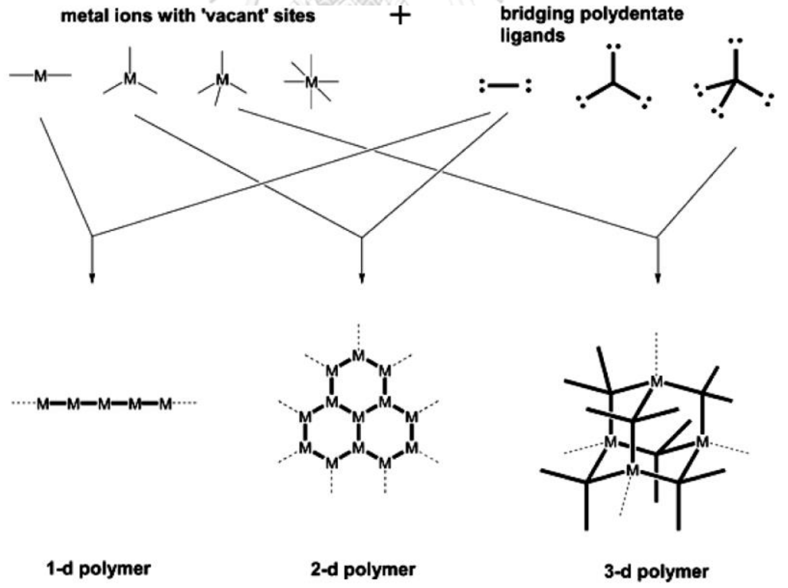
ตัวกลางดูดซับกลุ่มโครงข่ายโลหะสารอินทรีย์ (Metal Organic Frameworks, MOFs) เป็นวัสดุที่มีความยืดหยุ่นซึ่งประกอบด้วยโครงสร้างทางเรขาคณิต, ขนาด และหมู่ฟังก์ชันที่แตกต่างกัน ทำให้มีวัสดุกลุ่ม MOF ที่หลากหลายมากกว่า 20,000 ชนิดจากการศึกษาและวิจัยในช่วงทศวรรษที่ผ่านมา และเป็นสารประกอบที่มีลักษณะเฉพาะ กล่าวคือ มีโครงสร้างที่ประกอบด้วยส่วนที่เป็นโลหะและส่วนที่เป็นสารอินทรีย์ ทั้งในลักษณะ 1 มิติ 2 มิติ หรือ 3 มิติ (1-, 2-, 3-dimensional framework) สำหรับโครงสร้างภายในแบบ 3 มิติ จะมีตัวทำละลายบรรจุอยู่ (guest molecule) เมื่อให้ความร้อนกับวัสดุดังกล่าว โมเลกุลที่อยู่ข้างในจะระเหยออกมา ทำให้เกิดโพรงหรือรูพรุนขึ้นในโครงสร้าง (void or cavity) โดยทั่วไปแล้วไอออนโลหะที่นิยมนำมาใช้ในการสังเคราะห์วัสดุ MOFs จะอยู่ในรูปสารประกอบไนเตรท ฟอสเฟตและซัลไฟด์ ขณะที่ลิแกนด์อินทรีย์ที่นำมาใช้ในการสังเคราะห์ MOFs มีสามประเภทหลัก คือ ลิแกนด์อินทรีย์ที่มีไนโตรเจน ลิแกนด์อินทรีย์ที่มีออกซิเจน และลิแกนด์อินทรีย์ที่มีทั้งออกซิเจนและไนโตรเจน โดยเป็นตัวที่ให้อิเล็คตรอนกับโลหะเพื่อใช้ในการสร้างพันธะ วัสดุ MOFs มีคุณสมบัติเฉพาะตัวที่สำคัญ คือ อาจสามารถออกแบบและสังเคราะห์โครงสร้างขนาดรูพรุนให้เหมาะสมต่อการใช้ในงานได้ การเลือกใช้วัสดุ MOF แต่ละชนิดขึ้นอยู่กับความเหมาะสมในการใช้งาน (อภิพงษ์ พุฒคำ, 2556)

ปริมาตรของโครงสร้างผลึก MOFs จะประกอบด้วยรูพรุนมากกว่า 50 เปอร์เซ็นต์ และพื้นที่ผิวของ MOFs จะอยู่ในช่วงระหว่าง 1,000 ถึง 10,000 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวมากกว่าวัสดุดูดซับที่ถูกใช้งานแบบดั้งเดิม เช่น ซีโอไลต์และคาร์บอน MOFs ที่มีความพรุนชนิดถาวรจึงถูกใช้งานในหลายๆ ด้านในปัจจุบันแทนวัสดุรูพรุนอื่นๆ ทำให้ MOFs จัดเป็นวัสดุทางอุดมคติในแง่ของการใช้งานหลายๆ ด้าน เช่น ใช้เป็นตัวกักเก็บเชื้อเพลิง (Storage of fuels) (ไฮโดรเจนและมีเทน), กระบวนการดูดซับ (Adsorption), การดักจับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Capture of carbon dioxide) และการใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalysis applications) (Furukawa และคณะ 2013)

การออกแบบและพัฒนาวัสดุรูพรุนที่ทนต่อความชื้นมีบทบาทที่สำคัญในด้านอุตสาหกรรม เช่น การกักเก็บก๊าซ, การแยกก๊าซ, ตัวเร่งปฏิกิริยา และกระบวนการดูดซับ วัสดุรูพรุน MOFs ที่ถูกคิดค้นขึ้นชนิดแรกๆได้แก่ MOF-5 (H. Li และคณะ 1999) และ HKUST-1 (Stephen S-Y Chui และ

คณะ 1999) มีบทบาทสำคัญต่อการนำวัสดุ MOFs มาใช้งานเป็นวัสดุที่มีความอ่อนไหวต่อความชื้นสูง (Huang และคณะ 2003; Steven S Kaye และคณะ 2007; Schoenecker และคณะ 2012) ถึงแม้จะเป็นที่สนใจอย่างมากด้วยลักษณะพื้นผิวพิเศษและรูพรุนที่สามารถปรับขนาดได้ การเข้าใจเกี่ยวกับกลไกการย่อยสลายของ MOF ในวัฏภาคน้ำจึงมีความสำคัญมากในการออกแบบและพัฒนาของวัสดุรูพรุนต่อไปในอนาคต (Canivet และคณะ 2014)

Küsgens และคณะ (2009) ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับไอโซเทอมการดูดซับและคายซับในวัฏภาคน้ำของวัสดุ MOFs หลายชนิดซึ่งแสดงถึงพฤติกรรมและสมบัติที่หลากหลายตั้งแต่วัสดุรูพรุนที่มีความไม่ชอบน้ำ คือ ZIF-8 ไปจนถึงวัสดุที่ดูดซับโมเลกุลน้ำได้เป็นพิเศษ คือ MIL-100/-101 โดยวัสดุ MOFs จะมีความหลากหลายของกระบวนการดูดซับในวัฏภาคน้ำขึ้นอยู่กับขนาดของรูพรุน และหมู่ฟังก์ชันของกลุ่มสารอินทรีย์บนพื้นผิวจากผลการทดลองโดยกระบวนการดูดซับก๊าซ H_2, CH_4 และ CO_2 (Deng และคณะ 2010; Eddaoudi และคณะ 2002; Im และคณะ 2014; J. L. Rowsell และ Yaghi, 2006)

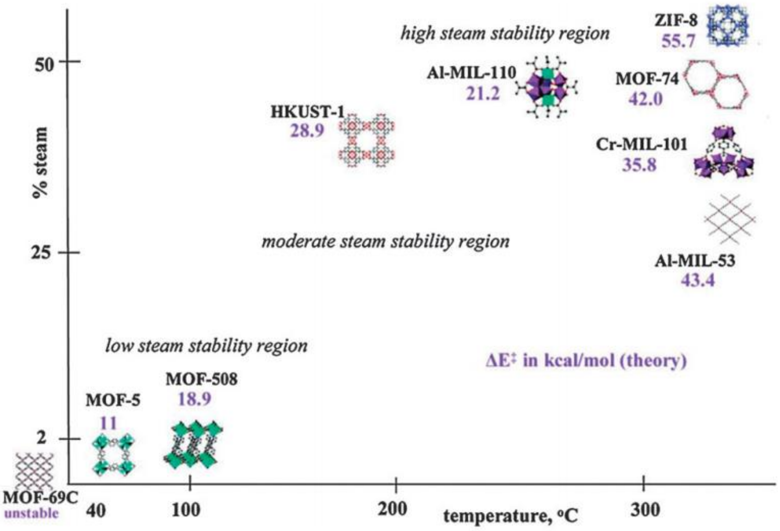


รูปที่ 2.4 หน่วยสร้างทุติยภูมิของ MOFs ประกอบด้วย ไอออนโลหะ (M) และโมเลกุลของสารอินทรีย์ (เส้นสีดำเข้ม) ต่อกันเป็นโครงข่ายด้วยพันธะโควาเลนต์ (อภิพงษ์ พุฒคำ, 2556)

2.5.1 เสถียรภาพของ MOF ในน้ำ

2.5.1.1 เสถียรภาพในไอน้ำ

จากการศึกษาด้วยวิธี X-ray diffraction, PXRD ของวัสดุ MOFs 9 ชนิดที่มีตัวเชื่อมอินทรีย์, โครงสร้างรูพรุน, แกนโลหะ และการประสานงานที่แตกต่างกันพบว่าจะมีเสถียรภาพที่แตกต่างกันดังรูปที่ 3.5 จะพบการแทนที่ของตัวเชื่อมด้วยโมเลกุลน้ำใน MOFs ภายหลังจากได้รับไอน้ำ 1 Mol% เป็นเวลาไม่กี่ชั่วโมง (Low และคณะ 2009) จากการทดลองร่วมกับแบบจำลองพบการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างระหว่างการผสานกันของโลหะและส่วนประกอบของตัวเชื่อมอินทรีย์ซึ่งเกี่ยวข้องกับเสถียรภาพของ MOF ในน้ำ โดยสรุปได้ว่าความแข็งแรงของพันธะระหว่างโลหะและตัวเชื่อมเป็นปัจจัยหลักของเสถียรภาพ MOF ในน้ำมากกว่าโครงสร้างทางเรขาคณิตของโลหะหรือประจุของโลหะ จากการศึกษาอื่นพบว่า MOF ที่มีเสถียรภาพในไอน้ำสูงๆ เช่น HKUST-1 จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงอย่างเห็นได้ชัดภายหลังจากกระบวนการดูดซับน้ำ (J. L. Rowsell และ Yaghi, 2006)



รูปที่ 2.5 เสถียรภาพต่อไอน้ำของ MOFs

โดยตำแหน่งของโครงสร้าง MOFs แสดงถึงเสถียรภาพของโครงสร้างสูงสุดตามที่ได้จากการวัดด้วยวิธี XRD ในขณะที่พลังงานของการกระตุ้นการถูกแทนที่ด้วยโมเลกุลของน้ำของลิแกนด์ตาม molecular modeling จะแสดงด้วยตัวเลขสีม่วงเข้ม (ในหน่วย kcal mol^{-1}) (Low และคณะ 2009)

2.5.1.2 เสถียรภาพในน้ำ

Cychosz และ Matzger (2010) ได้ทำการศึกษาเสถียรภาพของ MOFs ชนิดต่างๆ ในน้ำบริสุทธิ์หรือในตัวทำละลาย Dimethylformamide, DMF โดยมีระยะเวลาตั้งแต่ไม่กี่ชั่วโมงถึงหนึ่งเดือน ด้วยการวิเคราะห์ PXRD ก่อนและหลัง ณ อุณหภูมิห้อง โดยพบว่า MOF-5 และ MOF-177 จะไม่มีเสถียรภาพในสารผสมระหว่างน้ำต่อตัวทำละลายที่มีสัดส่วนมากกว่า 1:4 (Steven S Kaye และคณะ 2007) และจากการศึกษาของ Greathouse และ Allendorf (2006) พบว่า MOF-5 จะเกิดการบิดเบือนของโครงสร้างผลึกถึงแม้ว่าจะมีน้ำเพียงปริมาณเล็กน้อย และโครงสร้างจะพังทลายลงหลังจากได้รับน้ำในปริมาณเพิ่มขึ้นโดยเป็นผลมาจากการแทนที่ของตัวเชื่อมกับอะตอมของออกซิเจนในน้ำ ต่อมา Matzger และคณะ Cychosz และ Matzger (2010) ได้ทำการศึกษา เสถียรภาพของ UMCM-150 พบว่ามีเสถียรภาพในน้ำเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อสัดส่วนของน้ำต่อตัวทำละลาย DMF คือ 9:2 และสามารถมีเสถียรภาพในน้ำได้เป็นเดือนด้วยสัดส่วนของน้ำลดลง (water:DMF = 3:40) โดยสรุปได้ว่า MOFs ที่มีลักษณะเป็น copper paddlewheel เช่น MOF-505 และ HKUST-1 จะมีเสถียรภาพในน้ำต่อตัวดทำละลาย (water:DMF = 5:1) ได้เป็นเดือน ถึงแม้ว่า HKUST-1 จะเริ่มมีการสลายในน้ำบริสุทธิ์หลังจาก 24 ชั่วโมง ในขณะที่ MIL-100 และ ZIF-8 มีเสถียรภาพสูงสุดโดยสามารถคงรูปได้เป็นเดือนในน้ำ (Aguado และคณะ 2011; K. S. Park และคณะ 2006)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

2.5.1.3 เสถียรภาพในสารละลายกรด/เบส

ในขณะที่วัสดุรูพรุน MOF เช่น PCN-222, 224 และ 225 มีเสถีรภาพสูงภายใต้สภาวะที่มีน้ำสูงมาก (Feng และคณะ 2013; Feng และคณะ 2012; H.-L. Jiang และคณะ 2013) จากการศึกษาพบว่า MOFs ที่ถูกสังเคราะห์ด้วย carboxylates หรือ imidazolates จะละลายในตัวกลางที่เป็นกรดหรือในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (Volkringer และ Cohen, 2010) โดยขึ้นอยู่กับกระบวนการโปรโทเนต (Protonation) ของตัวเชื่อมอินทรีย์ในตัวกลาง เสถียรภาพของ MOFs ในสารละลาย alkaline แก่ได้ถูกศึกษาในวัสดุ MOFs บางชนิด ตัวอย่างเช่น จากการศึกษาวัสดุรูพรุน ZIF-8 ของ K. S. Park และคณะ (2006) โดยใช้การวิเคราะห์ PXRD พบว่าโครงสร้างของ ZIF-8 ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.1 และ 8 โมลาร์ที่อุณหภูมิ 100 องศา

เซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง (K. S. Park และคณะ 2006) สรุปได้ว่าเสถียรภาพทาง hydrothermal ของ ZIF-8 ดีกว่าวัสดุเมโสพอรัสซิลิกาดั้งเดิมชนิด MCM และ SBA (X. Liu และคณะ 2013) จากการศึกษาอื่นๆ พบการละลายของโครงสร้างของวัสดุรูพรุน UiO-66 และ UiO-66-NH_2 เช่นเดียวกับ Al-MIL-53 ในสารละลายเบสแก่ เช่น KOH หรือ NaOH (Kandiah และคณะ 2010)

เสถียรภาพของ MOFs ยังเกี่ยวข้องกับสมดุลของการรวมตัว-การแยกส่วนในสารละลายนอกเหนือจากกระบวนการสลายหรือพังทลายของโครงสร้าง (M. Kim และคณะ 2012; Pullen และคณะ 2013) จากการศึกษาของ Pullen และคณะ (2013) พบว่า MOFs สามารถแลกเปลี่ยนตัวเชื่อมหรือประจุบวกของโลหะในวัฏภาคน้ำ ตัวอย่างเช่น โครงสร้างของ UiO-66 ที่สังเคราะห์จาก สาร 1,4-benzenedicarboxylic acid จะถูกแทนที่ด้วยสาร 2-amino-1,4-benzedicarboxylic เมื่อถูกละลายในน้ำที่ประกอบด้วยสาร 2-amino-1,4-benzedicarboxylic หรือมีโครงสร้างประกอบด้วยตัวเชื่อมอินทรีย์ทั้งสองชนิด ซึ่งเห็นได้ชัดว่าความสามารถในการละลายของตัวเชื่อมอินทรีย์ที่แตกต่างกัน จะก่อให้เกิดจากแรงขับดัน (Driving force) ที่สำคัญในระบบ เช่นเดียวกับการแลกเปลี่ยนประจุบวกของ Al-MIL-53 ของสารละลาย Fe^{3+} ในน้ำกลายเป็น (Fe/Al)-MIL-53 (Pullen และคณะ 2013)

2.5.1.4 กลไกการสลายตัว (Degradation mechanisms)

กลไกการสลายของ MOFs ในน้ำประกอบซึ่งจะประกอบด้วย 2 กลไกหลักคือ 1. การแทนที่ของลิแกนด์ (Ligand displacement) และ 2. กระบวนการไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ซึ่งกลไกทั้ง 2 ถูกสร้างขึ้นจากการคำนวณทางเคมีและได้รับการพิสูจน์จากการทดลอง (Low และคณะ 2009)

1. การแทนที่ของลิแกนด์ (Ligand displacement) จะเกี่ยวข้องกับการแทรกตัวของโมเลกุลน้ำในพันธะ M-O ระหว่างพันธะโลหะ-ตัวเชื่อมของโครงข่าย เกิดการก่อตัวของไฮเดรตไอออนบวกและการปลดปล่อยลิแกนด์ดังสมการ 2.8

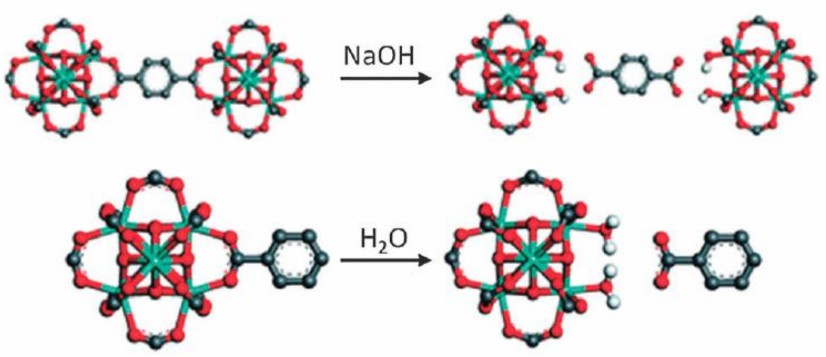
$$M^{n+} - L^{n-} + H_2O \rightarrow M^{n+} - (OH_2) \cdots L^{n-} \qquad \text{สมการ 2.8}$$

2. ในทางตรงกันข้ามปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) พันธะระหว่างโลหะ-ตัวเชื่อมจะถูกทำลายและน้ำจะแยกตัวออกจากกันเพื่อก่อตัวเป็น hydroxylated ไอออนบวกกับลิแกนด์ที่จับกับโปรตรอนอิสระดังสมการ 2.9

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

$$M^{n+} - L^{n-} + H_2O \rightarrow M^{n+} - (OH)^{-} + HL^{(n-1)-} \qquad \text{สมการ 2.9}$$

จากการแตกสลายของโครงสร้าง Zr-MOFs (UiO-66) ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หรือในน้ำดังรูปที่ 2.6 สามารถใช้อธิบายกลไกการแทนที่ของลิแกนด์ได้



รูปที่ 2.6 ตัวอย่างของการแตกสลายของโครงสร้าง UiO-66
ในโซเดียมไฮดรอกไซด์หรือน้ำเพื่อใช้อธิบายกลไกการแทนที่ของลิแกนด์ (DeCoste และคณะ 2013)

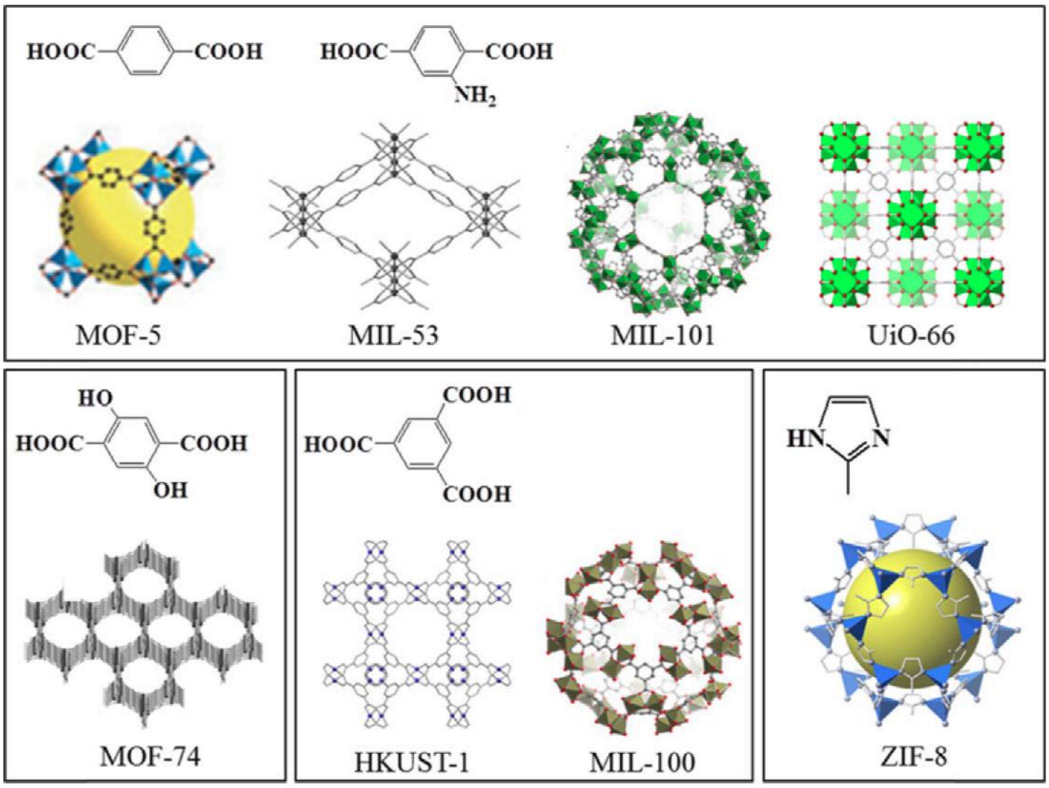
2.5.2 การสังเคราะห์โครงข่ายโลหะอินทรีย์

โครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Metal organic framework, MOFs) คือวัสดุที่มีโครงสร้างผลึกเป็นรูพรุน โดยโครงสร้างผลึกประกอบด้วยเครือข่ายหนึ่งมิติ, สองมิติ หรือสามมิติ จากไอออนหรือกลุ่มของโลหะและตัวเชื่อมอินทรีย์ที่ลิแกนด์มีจำนวนอะตอมผู้ให้หลายอะตอม (multidentate) ผ่านพันธะที่เชื่อมต่อกัน ซึ่งเป็นกลุ่มของวัสดุที่สำคัญชนิดใหม่สำหรับใช้ในการกักเก็บพลังงาน, กระบวนการดูดซับ, การแยกอัลเคน/อัลคีน และตัวเร่งปฏิกิริยา กระบวนการทางเคมีและกายภาพต่างๆ ซึ่งประกอบด้วย solvothermal / hydrothermal, microwave-assisted, sonochemical, electrochemical, mechanochemical, ionothermal, dry-gel conversion และ microfluidic ถูกใช้ในการสังเคราะห์วัสดุ MOFs โดยทั่วไปในปัจจุบัน ตัวอย่างจะถูกจำกัดไว้เฉพาะโครงสร้างของ MOFs ที่สามารถสังเคราะห์ด้วยลิแกนด์อินทรีย์แบบทั่วไปประกอบด้วย 1,4-benzenedicarboxylic acid และ 1,3,5-benzetricarboxylic acid เชื่อมต่อกับโลหะของ Zn^{2+}, Cu^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, Fe^{3+} และ Zr^{4+} ในการสังเคราะห์โครงสร้าง zeolitic imidazolate framework (ZIF) ที่มีการศึกษากันอย่างกว้างขวาง ซึ่งรวมถึง ZIF-8 (Y.-R. Lee, Kim และ Ahn, 2013)

MOFs เป็นกลุ่มของผลึกหรือสารประกอบระหว่างสารกึ่งอินทรีย์-อนินทรีย์ โดยเกิดขึ้นจากการประสานงานของกลุ่มโลหะหรือไอออนกับตัวเชื่อมอินทรีย์ ซึ่งโดยทั่วไปจะใช้สารไบเวเลนต์หรือไตรเวเลนต์ของ aromatic carboxylic acids หรือ aromatics ที่ประกอบด้วยไนโตรเจนเพื่อสร้างเป็นโครงสร้างประกอบด้วยสังกะสี, ทองแดง, โครเมียม, อลูมิเนียม, เซอร์โคเนียม และธาตุประกอบอื่นๆ (Czaja, Trukhan และ Müller, 2009; Hu และ Zhang, 2010; Jaheon Kim และคณะ 2001; J.-R. Li, Kuppler และ Zhou, 2009; Morris และ Wheatley, 2008; Tranchemontagne และคณะ 2009; D. Yuan และคณะ 2010) เนื่องจาก MOFs มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนสูง โดยขนาดของรูพรุนจะมีขนาดที่ใกล้เคียงกันและมีปริมาณโลหะสูง จึงกลายเป็นวัสดุชนิดใหม่ที่เป็นที่สนใจสำหรับการใช้งานด้านต่างๆ ประกอบด้วยการกักเก็บพลังงาน (J. L. C. Rowsell และคณะ 2005) กระบวนการดูดซับ(Kitaura และคณะ 2003; D.-A. Yang และคณะ 2012a) การแยกและการดูดซับสารไฮโดรคาร์บอน (Haque, Jun และ Jhung, 2011; Haque และคณะ 2010) ตัวเร่งปฏิกิริยา (Bhattacharjee, Yang และ Ahn, 2011; Jun Kim และคณะ 2013; J. Lee และคณะ 2009) เซ็นเซอร์ (Achmann และคณะ 2009) ความเป็นแม่เหล็ก (Horcajada และคณะ 2009; Humphrey และ Wood, 2004) การนำส่งยา (Horcajada และคณะ 2009) การเรืองแสง (Rocha และคณะ 2011) และอื่นๆ ในการศึกษาที่ผ่านมาเกี่ยวกับ MOFs ได้อธิบายเกี่ยวกับการสังเคราะห์ ลักษณะ การปรับแต่งพื้นผิว และการใช้งาน (Czaja, Trukhan และ Müller, 2009; S. H. Jhung, Khan และ Hasan, 2012; J. Lee และคณะ 2009; J.-R. Li, Kuppler และ Zhou, 2009; Stock และ Biswas, 2012; Tranchemontagne และคณะ 2009)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

วัสดุ MOFs ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยทั่วไปผ่านกระบวนการ hydrothermal หรือ solvothermal โดยใช้การทำความร้อนด้วยไฟฟ้าในระบบขนาดเล็ก ซึ่งใช้ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาตั้งแต่หลายชั่วโมงจนถึงเป็นวัน เพื่อการสังเคราะห์ให้ได้ MOFs ผลึกเดี่ยวที่มีคุณภาพสูงเพียงพอสำหรับการวิเคราะห์โครงสร้างในสภาวะของเหลวที่เจือจาง ซึ่งวิธีการสังเคราะห์อื่นๆ ได้ถูกคิดค้นขึ้นภายหลังโดยพยายามที่จะลดเวลาในการสังเคราะห์ลงและสังเคราะห์ผลึกที่มีขนาดเล็กลงและมีขนาดสม่ำเสมอ เช่น วิธีการ microwave-assisted, sonochemical, electrochemical และ mechanochemical และในบางครั้งวิธีการสังเคราะห์ได้ถูกขยายขนาดขึ้นสำหรับใช้ในภาคอุตสาหกรรม สูง (Y.-R. Lee, Kim และ Ahn, 2013) โดยนักวิจัยได้มีการคิดค้นวิธีที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ให้ได้ผลผลิตปริมาณ (H.-Y. Cho และคณะ 2013; J. Kim และคณะ 2012)



รูปที่ 2.7 ตัวอย่างของโครงสร้าง MOFs

(Y.-R. Lee, Kim และ Ahn, 2013)

จากรูปที่ 2.7 แสดงถึงโครงสร้าง MOFs ซึ่งสังเคราะห์ขึ้นจากลิแกนด์อินทรีย์ต่างๆ เช่น H_2BDC (1,4- benzenedicarboxylic acid) และกลุ่มของหมู่ฟังก์ชันอื่น (H_2BDC - NH_2; 2–amino-1,4 benzenedicarboxylic acid, H_2BDC-$(OH)_2$; 2,5–dihydroxy-1,4-benzenedicarboxylic acid หรือ H_3BTC; 1,3,5- benzenetricarboxylic acid) (Y.-R. Lee, Kim และ Ahn, 2013)

MOF-5 ได้ถูกศึกษาและสังเคราะห์ขึ้นในปี 1999 โดย (H. Li และคณะ 1999) ทำให้เกิดความสนใจเกี่ยวกับวัสดุที่มีโครงข่ายแบบเปิดที่แข็งแรง มีความพรุนชนิดถาวร และการออกแบบการควบคุมขนาดรูพรุนอย่างง่าย ซึ่งทำให้เกิดการศึกษาการเกี่ยวกับการนำวัสดุ MOFs ไปใช้งานในด้านการกักเก็บก๊าซ (Millward และ Yaghi, 2005) และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารเนื้อผสม (Phan, Le และ Phan, 2010) อย่างไรก็ตาม MOF-5 ถูกพบในภายหลังว่ามีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำ ความสนใจจึงเบนไปสู่ MOF ชนิด HKUST-1 (Stephen S.-Y. Chui และคณะ 1999) เนื่องจากมีเสถียรภาพต่อความชื้นและความร้อนสูง และการสังเคราะห์ที่ง่ายกว่า MIL-101 ได้ถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและกระบวนการดูดซับอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน G. Férey และคณะ (2005) ได้ทำการสังเคราะห์ MIL-101 ($Cr_3O(F/OH)(H_2O)_2[C_6H_4(CO_2)_2]_3$) ซึ่งเป็น MOF ที่แข็งแรงและมีพื้นที่ผิวสูง

โดยสังเคราะห์ขึ้นจากการใช้เกลือโครเมียมและ H_2BDC ใน autoclave ภายใต้ความดัน autogenous โดย MIL-101 เป็นวัสดุที่มีลักษณะเฉพาะแสดงถึงเสถียรภาพทางความชื้นและสารเคมีอื่นๆเป็นพิเศษ และประกอบด้วย Cr-sites ไม่อิ่มตัวที่มีความเข้มข้นสูง เพื่อใช้งานในกระบวนการดูดซับและเร่งปฏิกิริยา MIL-101 สามารถมีพื้นที่ผิว BET (Braunauer, Emmett และ Teller) มากกว่า 4,000 ตารางเมตรต่อกรัม แต่เกิดขึ้นได้ยากเนื่องจากความไม่บริสุทธิ์ที่เกิดขึ้นจาก H_2BDC ที่ไม่ทำปฏิกิริย าซึ่งจะเกิดขึ้นได้ทั้งภายนอกและภายในรูพรุนของ MIL-101 หมู่ฟังก์ชัน -NH_2 ที่ถูกเติมใน MOF-5 ก่อให้เกิดเป็น MOF ชนิด IRMOF-3 ซึ่งยังคงมีโครงสร้างพื้นฐานของ MOF-5 และเพิ่มความสามารถในการกักเก็บ CO_2 (Millward และ Yaghi, 2005) และทำหน้าที่เป็น organic functionalization sites ภายหลังจากกระบวนการสังเคราะห์สำหรับการยึดเหนี่ยวของโลหะทรานซิชัน MOF-74 ได้รับความสนใจเนื่องจากความสามารถในการดูดซับ CO_2 สูงภายใต้ความดันบรรยากาศ (Britt และคณะ 2009; Caskey, Wong-Foy และ Matzger, 2008; H.-Y. Cho และคณะ 2012; D.-A. Yang และคณะ 2012a) จากการศึกษาอื่นๆ พบว่า MIL-53 มีลักษณะเฉพาะที่รูพรุนสามารถขยายและหดตัวได้ตามโมเลกุลสารอื่นๆที่เรียกว่า breathing effects (Couck และคณะ 2009; Jun Kim, Kim และ Ahn, 2012; Serre และคณะ 2002) ใช้ในการกักเก็บและแยกแก๊ส และ MIL-100 ที่มีเสถียรภาพทางความร้อนสูงและเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี ในขณะที่ UiO-66 ที่มี Zr(IV) เป็นหลักมีเสถียรภาพทางความร้อนสูง และเป็นต้นแบบของการเติมหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ภายหลังจากกระบวนการสังเคราะห์ (M. Kim และ Cohen, 2012)

Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) เป็นวัสดุรูพรุนขนาดเล็กซึ่งมีอะตอมของ Zn หรือ Co เชื่อมต่อกับอะตอมของไนโตรเจนเกิดเป็นโครงสร้างที่เป็นตาข่ายขึ้น (Banerjee และคณะ 2008; K. S. Park และคณะ 2006) โครงข่ายของสารประกอบ ZIF สามารถแทนที่โดย $T(Im)_2$ (Im=imidazolate, T=tetrahedrally coordinated metal ions) ซึ่งจะมีลักษณะใกล้เคียงกับโครงข่ายของ (อะลูมิโน) (Al)SiO_2 ซิลิเกตซีโอไลท์ โดย T-Im-T มีขนาดของมุมเท่ากับ 145 องศาซึ่งใกล้เคียงกับมุมของ Si-O-Si ซึ่งพบได้ทั่วไปในซีโอไลท์ วัสดุ ZIFs สามารถมีโครงสร้างที่มี topology เหมือนกับซีโอไลท์ทั่วไป เช่น *rho,sod, gme, lta* และ *ana* (อะลูมิโน) โครงสร้างของ ZIF-8 ถูกใช้ในการศึกษาอย่างแพร่หลายในกลุ่มของ ZIFs เนื่องจากเสถียรภาพทางความร้อนและเคมีสูง (Banerjee และคณะ 2008) และวิธีสังเคราะห์ที่หลากหลายโดยมีวิธีสังเคราะห์ดังตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 การศึกษาเกี่ยวกับกระบวนการสังเคราะห์ MOF (Y.-R. Lee, Kim และ Ahn, 2013)

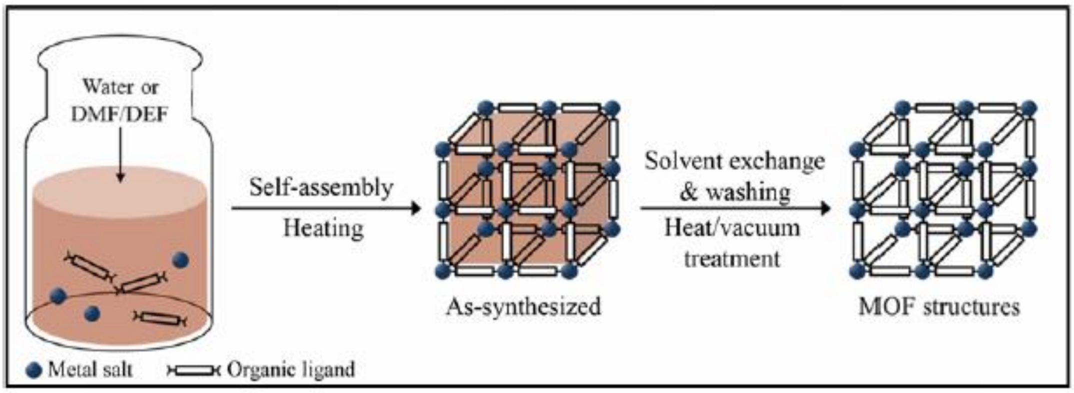
Synthesis method	Sample	Metal	Ligand	Synthesis conditions		Ref
				Solvent	Conditions	
CS	MOF-5	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	H_2BDC	DMF/chlorobenzene	120°C, 24 h	(Eddaoudi และคณะ 2002)
	UiO-66	$ZrCl_4$	H_2BDC	DMF	120°C, 24 h	(Abid และคณะ 2012)
	Cr-MIL-101	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	H_2BDC	H_2O(add 1 M HF aq.)	220°C, 8 h	(G. Férey และคณะ 2005)
	IRMOF-3	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	$H_2BDC-NH_2$	DEF	85°C, 96 h	(Millward และ Yaghi, 2005)
	Al-MIL-53-NH2	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$H_2BDC-NH_2$	DMF	130°C, 5 days	(Jun Kim, Kim และ Ahn, 2012)
	HKUST-1	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	H_3BTC	H_2O/EtOH	180°C, 12 h	(Stephen S.-Y. Chui และคณะ 1999)
	Fe-MIL-100	Metallic iron (Fe^0)	H_3BTC	H_2O(add HF+HNO_3 aq.)	130°C, 6 days(pH<1)	(Horcajada และคณะ 2007)
	ZIF-8	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	HMeIm	DMF	85°C, 72 h	(Banerjee และคณะ 2008)

*CS=conventional solvothermal heating

*H_2BDC=1,4-benzenedicarboxylic acid, $H_2BDC-NH_2$=2-amino-1,4-benzenedicarboxylic acid, H_3BTC=1,3,5-benzenetricarboxylic acid, HMeIm=2methyl imidazole, H_4DHBDC=2,5-dihydroxy-1,4-benzenedicarboxylic acid, H_3BPDC=4,4'-biphenyldicarboxylic acid, Him=imidazole

*DMF=N,N-dimethylformamide, DEF=N,N-diethylformamide, NMP=N-methyl-2-pyrrolidone, HF=hydrofluoric acid, MeOH=methanol, EtOH=ethanol, TEA=triethylamine, MTBS=tributylmethylammonium methyl sulfate.

2.5.2.1 วิธีการสังเคราะห์ MOFs ด้วยกระบวนการ Solvothermal



รูปที่ 2.8 วิธีการสังเคราะห์โครงสร้าง MOF ด้วย solvothermal
(Y.-R. Lee, Kim และ Ahn, 2013)

MOFs ถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยกระบวนการ Solvothermal ผ่านการให้ความร้อนด้วยไฟฟ้าในการสังเคราะห์ระดับการทดลองในขวด vials หรือ หลอด NMR และจากกระบวนการสังเคราะห์แบบ solvothermal ซึ่งเป็นแนวทางที่ช่วยให้เกิดการค้นพบ MOFs ที่มีโครงสร้างใหม่ๆและเป็นต้นแบบที่เหมาะสมของกระบวนการสังเคราะห์อื่นๆ (Banerjee และคณะ 2008; Stock, 2010)

MOF-5 ประกอบด้วยกลุ่มของสาร Zn_4O เชื่อมกับสาร BDC ที่เป็นเส้น ditopic และมีสูตรโครงสร้างทางเคมี คือ $Zn_4O{\cdot}(BDC)_3{\cdot}$guest molecules โดยใช้วิธีการสังเคราะห์ด้วยการแพร่ในการผลิตปริมาณน้อย (H. Li และคณะ 1999) การแพร่กระจายของ triethylamine ในสารละลาย zinc nitrate และ H_2BDC ในตัวทำละลาย DMF/chlorobenzene เป็นผลให้ H_2BDC จ่ายโปรตรอนและทำปฏิกิริยากับไอออนของ Zn^{2+} แต่ในปัจจุบันวิธีการสังเคราะห์นี้ถูกแทนที่ด้วยกระบวนการสังเคราะห์ที่ได้ผลผลิตปริมาณมาก; สารละลายผสมระหว่าง $Zn(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ และ H_2BDC ในตัวทำละลาย DEF (*N,N*-diethylformamide) ถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียสในภาชนะปิดและเกิดเป็นผลึก MOF-5 (Eddaoudi และคณะ 2002) IRMOF-3 เป็นวัสดุโครงสร้าง MOF ประกอบด้วยกลุ่มของ Zn_4O เชื่อมต่อกับ BDC-NH_2 โครงสร้างทางเรขาคณิตของ IRMOF-3 เป็นวงแหวนเบนซีนในระนาบเดียวกับวงแหวนของ Zn_4O การจัดเรียงโครงสร้างแบบนี้เกิดจากพันธะไฮโดรเจนระหว่างอะตอมไฮโดรเจนของอะมิโนอะโรมาติกส์และอะตอมออกซิเจนของคาร์บอกซิเลท (D. Kim และคณะ 2006) IRMOF-3 สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธี solvothermal แบบเดียวกัน โดย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

มีสารตั้งต้นคือสาร $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ผสมกับสาร $H_2BDC-NH_2$ ละลายในตัวทำละลาย DMF (*N,N*-diethylformamide) หรือ DEF ทำปฏิกิริยาในเตาอบที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง (Gascon และคณะ 2009) ในการสังเคราะห์ MOF-5 (และ MOF-74, MOF-177, HKUST-1) ภายใต้อุณหภูมิห้องในปริมาณมากสามารถทำได้จากการรายงานของ โดยใช้ H_2BDC (5.065 กรัม) และ triethylamine (TEA, 8.5 มิลลิลิตร) เป็นสารตั้งต้น ละลายในตัวทำละลาย DMF 500 มิลลิลิตร สารละลายเกลือ zinc ถูกใส่ในสารละลายอินทรีย์และปั่นกวนเป็นเวลา 15 นาที เกิดเป็นตะกอนและปั่นกวนต่อเป็นเวลา 2 ชั่วโมงครึ่ง (Tranchemontagne, Hunt และ Yaghi, 2008)

ถึงแม้ว่าวัสดุ MOFs ที่มี Zn(II) เป็นพื้นจะมีลักษณะที่ดีในหลายด้าน แต่กลับมีเสถียรภาพต่อความชื้นและตัวทำละลาย protic ต่ำซึ่งเป็นข้อเสียที่จำกัดการใช้งานในระดับอุตสาหกรรม ทำให้เกิดการเร่งการปรับปรุงวัสดุ MOFs ที่มีเสถียรภาพเพิ่มขึ้น และโครงสร้างที่ทนต่อสารเคมี G. Férey และคณะ (2005) ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุรูพรุนที่ประกอบด้วย chromium-benzene-dicarboxylate (เรียกว่า MIL-101, MIL ย่อมาจาก Material of Institute Lavoisier) MIL-101 ถูกสังเคราะห์ด้วยกระบวนการ hydrothermal โดยใช้เกลือโครเมียมและ H_2BDC และ HF ปริมาณเล็กน้อยในเครื่อง autoclave ที่มีอุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ภายใต้ autogenous pressure เป็นเวลา 8 ชั่วโมง MIL-101 เป็น MOF ที่มีความแข็งแรงและมีพื้นที่ผิวมากกว่า 4,000 ตารางเมตรต่อกรัม ประกอบด้วยรูพรุนขนาดกลาง (2.9 และ 3.4 นาโนเมตร) ที่กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ และมี Cr-sites ไม่อิ่มตัวในความเข้มข้นสูงสำหรับกระบวนการดูดซับและการเร่งปฏิกิริยา (G. Férey และคณะ 2005) กระบวนการกรองด้วยตัวกรอง 2 ชนิด, การใช้ตัวทำละลายเอทานอลและน้ำ และ fluoride-anion exchange โดยใช้ NH_4F (Hong และคณะ 2009) เป็นกระบวนากรที่ถูกใช้เพื่อพยายามจะทำให้ MIL-101 มีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้น อุณหภูมิในการสังเคราะห์ได้ถูกควบคุมเพื่อทำให้กรดคาร์บอกซิลิกส่วนที่เหลือที่เป็นตัวทำให้ผลึกไม่บริสุทธิ์เกิดการรวมตัวและมีขนาดใหญ่ขึ้นเพื่อให้ง่ายต่อการแยกออก และมีการเติมสาร tetramethyl, ammonium และ hydroxide เพื่อช่วยให้ H_2BDC ละลายได้มากขึ้น (J. Yang และคณะ 2010) แต่อย่างไรก็ตามจากผลของการศึกษาต่างๆ พบว่ากระบวนการทำให้ MIL-101 มีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้นจะลดพื้นที่ผิว BET ลงเหลือ 2,800-3,400 ตารางเมตรต่อกรัม และผลผลิตที่ลดลง (42%) ดังนั้นวิธีที่เป็นทางเลือกอื่นในการทำให้ MIL-101 (Khan และคณะ 2011) บริสุทธิ์ได้ง่ายขึ้นจะเป็นประโยชน์อย่างมากในอนาคต (Y.-R. Lee, Kim และ Ahn, 2013)

Fe-MIL-100 เป็นวัสดุ iron(III) carboxylate ที่มีพื้นที่ผิวสูงและเกิดจากผงพหุผลึก (polycrystalline) จากปฏิกิริยาการผสมกันของ Fe^0 1.0:H_3BTC 0.66:HF 2.0:HNO_3 0.2:H_2O 280

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียสใน Teflon-lined autoclave เป็นเวลา 6 วัน ซึ่งมีค่าพีเอชเป็นกรด (<1) ระหว่างการสังเคราะห์ ของแข็งสีส้มอ่อนที่เป็นผลผลิตจะถูกนำกลับมาใช้ใหม่โดยการกรองและล้องด้วยน้ำกลั่น น้ำกลั่นที่อุณหภูมิสูง (80 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถูกใช้เพื่อลดปริมาณ H_3BTC (1 กรัมของ Fe-MIL-100 ในน้ำ 350 มิลลิลิตร) ที่เหลือ และนำไปทำแห้งผลึกที่อุณหภูมิห้อง (Horcajada และคณะ 2007)

MIL-53 ประกอบด้วยสาย $MO_4(OH)_2$ ทรงแปดหน้า ($M=Cr^{3+},Al^{3+}$) ภายใต้การเชื่อมต่อกันของ BDC ที่ประกอบด้วยโพรงที่มีรูปร่างเหมือนเพชรระนาบ 1 มิติ (Loiseau และคณะ 2004; Serre และคณะ 2002) MIL-53-NH_2 เป็นโครงสร้างแบบ isoreticular กับ MIL-53 และเชื่อมต่อกันด้วย H_2BDC-NH_2 โครงสร้างของ Al-MIL-53 และ Al-MIL-53-NH_2 ประกอบด้วยอะลูมินัมซึ่งแสดงถึงรูปแบบของกระบวนการดูดซับ CO_2 ที่ไม่ปกติ ซึ่งเรียกว่า breathing โดยโครงสร้างของ MIL-53 จะเกิดการเปลี่ยนแปลงระหว่างรูพรุนขนาดใหญ่และรูพรุนขนาดเล็ก ซึ่งยังคงมีส่วนประกอบทางเคมีที่เหมือนกันและเปลี่ยนแปลงเฉพาะความกว้างของรูพรุนเท่านั้น เมื่อไม่นานนี้ Al-MIL-53 และ Al-MIL-53-NH_2 ที่มีคุณภาพสูงได้ถูกสังเคราะห์ขึ้น โดย Al-MIL-53 ที่ประกอบด้วยสารตั้งต้น $AlCl_3{\cdot}H_2O$ และ H_2BDC ถูกผสมกับตัวทำละลาย DEF และ EtOH ภายใต้อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 วัน (Ramsahye และคณะ 2007) แต่สำหรับ Al-MIL-53-NH_2 ที่ประกอบด้วย $Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ และ H_2BDC-NH_2 เป็นสารตั้งต้นถูกสังเคราะห์ในตัวทำละลาย DMF ถายใต้ความร้อนที่ 130 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 วัน (Jun Kim, Kim และ Ahn, 2012)

เซอร์โคเนียมธาตุที่มีความต้านทานต่อการกัดกร่อนสูงและเป็นลิแกนด์ที่จ่ายออกซิเจนยาก วัสดุ MOFs ที่มี Zr(IV) เป็นพื้นเช่น UiO-66 (UiO=University of Oslo) มีโครงสร้างเป็นทรงแปดหน้า (~11 Å) และทรงสี่หน้า (~8 Å) เชื่อมต่อกันด้วยด้านสามเหลี่ยม (~6 Å) และสังเคราะห์ขึ้นโดยใช้ผง $ZrCl_4$ และ H_2BDC ทำปฏิกิริยาในตัวทำละลาย DMF ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง (Abid และคณะ 2012) จากการเชื่อมต่อกันของพันธะระหว่าง Zr(IV) และ carboxylate ที่แข็งแรงทำให้ UiO-66 มีเสถียรภาพทางเคมีและความร้อนที่สูง UiO-66 จะมีเสถียรภาพในตัวทำละลาย protic ที่มีขั้วซึ่งประกอบด้วยน้ำและแอลกอฮอล์ ผลึกของ UiO-66 ถูกพบว่ายังคงสภาพเดิมแม้อยู่ในสารละลาย HCl (pH=1) หรือในสารละลาย NaOH (pH=14) (Kandiah และคณะ 2010; M. Kim และ Cohen, 2012)

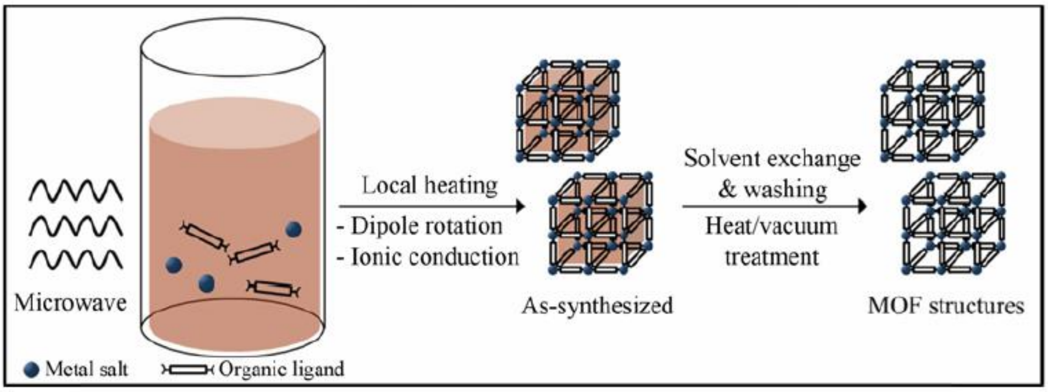
ถึงแม้ว่ากระบวนสังเคราะห์ MOF จะมีการศึกษาอย่างมากมาย แต่ยังไม่มีการศึกษาการผลิตวัสดุประเภท MOF ในขนาดใหญ่ ตั้งแต่มีกระบวนการสังเคราะห์ MOFs ขนาดเล็กด้วยกระบวนการ

solvothermal แต่ยังคงไม่สามารถผลิตในเชิงพาณิชย์ได้ กระบวนการสังเคราะห์ MOFs ในขนาดใหญ่จึงมีความสำคัญ และ MOFs เหล่านี้ยังต้องมีการนำไปขึ้นรูปเป็นเม็ดเพื่อใช้ในด้านการใช้งานด้านอุตสาหกรรมเป็นตัวกลางดูดซับหรือตัวเร่งปฏิกิริยา ปัญหาที่เกิดขึ้นเมื่อขยายขนาดการผลิต (Stock และ Biswas, 2012) MOFs คือ 1) แหล่งของสารตั้งต้นและต้นทุน 2) สภาวะของการสังเคราะห์ (อุณหภูมิต่ำเกินไป, ความดันในสิ่งแวดล้อม) 3) วิธีการผลิต 4) กระบวนการกระตุ้น 5) การผลิตในปริมาณสูง 6) ความไม่บริสุทธิ์ที่เกิดขึ้นปริมาณมาก 7) ตัวทำละลายถูกใช้ในปริมาณน้อยเกินไป (Y.-R. Lee, Kim และ Ahn, 2013)

สารประกอบ imidazolate ถูกใช้เป็นพื้นในการสังเคราะห์วัสดุกลุ่ม MOFs ในปี 2002 ซึ่งในปัจจุบันรู้จักกันในชื่อ zeolitic imidazole frameworks (ZIFs) (Tian และคณะ 2002)ตัวเชื่อมกลุ่ม imidazolate 9 ชนิดและส่วนผสมถูกใช้เพื่อทำปฏิกิริยาระหว่าง zinc หรือ cobalt nitrate ในตัวทำละลาย DMF และ DEF ในความเข้มข้นต่างๆ และสัดส่วนโมลของโลหะและตัวเชื่อมในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 65-150 องศาเซลเซียส (Banerjee และคณะ 2008) ZIF-8 ถูกใช้เพื่อศึกษาโครงสร้างมากที่สุดท่ามกลางวัสดุ ZIF ชนิดต่างๆที่ถูกสังเคราะห์ขึ้น ซึ่งประกอบด้วยอะตอมของ Zn เชื่อมต่อเป็นทรงสี่หน้ากับ 2-methylimidazolate (HMeIm) เกิดเป็น $Zn(MeIM)_2$ ZIF-8 ถูกใช้ในกระบวนการดูดซับแก๊สและกักเก็บไฮโดรเจน และใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารเนื้อผสม (H.-Y. Cho และคณะ 2013; Miralda และคณะ 2012; Tran, Le และ Phan, 2011)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

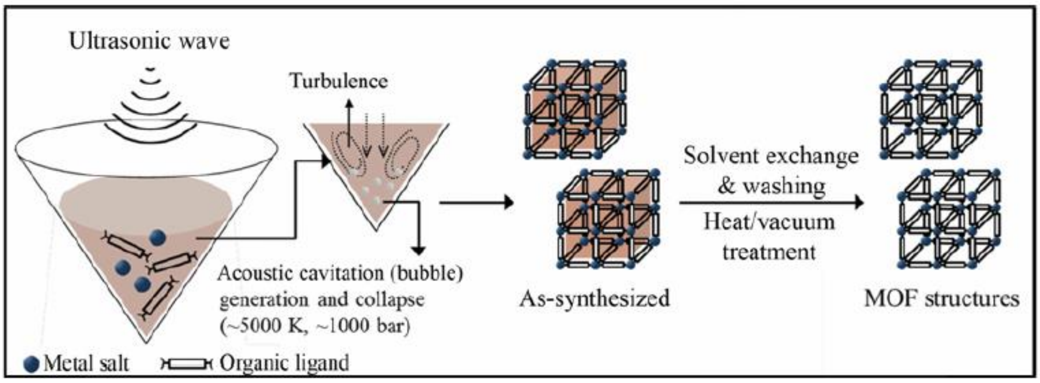
2.5.2.2 วิธีการสังเคราะห์ MOF ด้วยกระบวนการ Microwave-assisted



รูปที่ 2.9 วิธีการสังเคราะห์โครงสร้าง MOF ด้วย Microwave-assisted
(Y.-R. Lee, Kim และ Ahn, 2013)

กระบวนการสังเคราะห์ด้วยไมโครเวฟถูกใช้อย่างแพร่หลายในการสังเคราะห์วัสดุรูพรุนขนาดนาโนอย่างรวดเร็วภายใต้สภาวะ hydrothermal (S.-E. Park และคณะ 2004) นอกเหนือจากการเกิดผลึกอย่างรวดเร็วข้อดีของวิธีนี้คือ การกระจายตัวของขนาดอนุภาคแคบลง และการควบคุมโครงสร้างทำได้ง่าย (Kang, Park และ Ahn, 1999) โดยใช้อุปกรณ์กำเนิดไมโครเวฟเชิงพาณิชย์ที่สามารถปรับพลังงานและควบคุมอุณหภูมิและความดันได้ (Jun Kim, Cho และ Ahn, 2012) ในการสังเคราะห์ด้วยไมโครเวฟสารตั้งต้นถูกผสมเข้ากับตัวทำละลายที่เหมาะสมและเคลื่อนย้ายสู่ภาชนะ Teflon ปิดผนึกและใส่ในส่วนกำเนิดไมโครเวฟ และให้ความร้อนและเวลาที่เหมาะสม กระบวนการ microwave-assisted จะเกิดขึ้นเมื่อสนามไฟฟ้าที่มีแรงสั่นสะเทือนถูกจับคู่กับโมเลกุลไดโพลชนิดถาวรในตัวกลางของกระบวนการสังเคราะห์และเกิดการหมุนเวียนของโมเลกุล ส่งผลให้เกิดความร้อนขึ้นอย่างรวดเร็วในเฟสของเหลว (Kerner, Palchik และ Gedanken, 2001; Xu และคณะ 2006) โดย MOFs ที่สามารถสังเคราะห์โดยวิธีนี้ประกอบด้วย Co-MOF-74 (H.-Y. Cho และคณะ 2012), HKUST-1 (Schlesinger และคณะ 2010), Fe-MIL-53 (K. M. L. Taylor-Pashow และคณะ 2009), Fe-MIL-101-NH_2 (Ni และ Masel, 2006), IRMOF-3 (H_2BDC-NH_2) (Seo และคณะ 2009b) และ ZIF-8 (HMeIm)

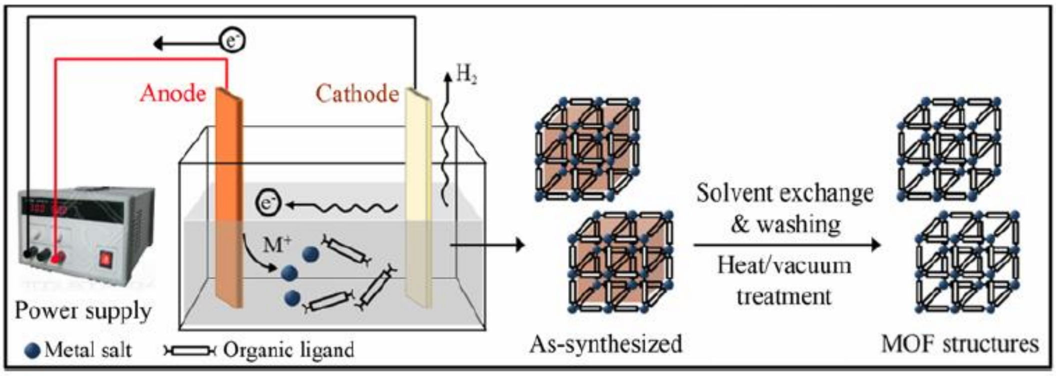
2.5.2.3 วิธีการสังเคราะห์ MOF ด้วยกระบวนการ Sonochemical



รูปที่ 2.10 วิธีการสังเคราะห์โครงสร้าง MOF ด้วย Sonochemical
(Y.-R. Lee, Kim และ Ahn, 2013)

วิธีการ Sonochemical คือ การใช้สารเนื้อเดียวและเร่งกระบวนการ nucleation จึงสามารถลดเวลาในการเกิดผลึกและขนาดของอนุภาคให้มีขนาดเล็กกว่ากระบวนการสังเคราะห์แบบ solvothermal (Gedanken, 2004; Suslick และคณะ 1991) ที่แสดงดังรูปที่ 2.10 ส่วนผสมของสารตั้งต้นที่ทำให้เกิดโครงสร้างของ MOF จะถูกทำให้เป็นเนื้อเดียวกันด้วย Pyrex ชนิด horn ใน sonicator ที่สามารถปรับระดับพลังงานได้ โดยฟองจะก่อตัวขึ้นและแตกออกในสารละลายภายหลังจากกระบวนการ sonicatioin (เรียกว่า ปรากฏการณ์ cavitation) ทำให้อุณหภูมิสูงมาก (5,000 K) และความดัน (1,000 bar) (Gedanken, 2004; Suslick, Hammerton และ Cline, 1986) ส่งผลให้เกิดอัตราความร้อนและความเย็นที่รวดเร็วมาก (>10^{10} K/s) เกิดเป็นผลึกที่ละเอียด (Stock และ Biswas, 2012) โดย MOFs ที่สามารถสังเคราะห์โดยวิธีนี้ประกอบด้วย MOF-5 (Son และคณะ 2008), HKUST-1 (Z.-Q. Li และคณะ 2009b), Mg-MOF-74 (D.-A. Yang และคณะ 2012a), PCN-6/PCN-6’ (Jun Kim และคณะ 2011a), IRMOF-9 (Jun Kim และคณะ 2011a), IRMOF-10 (Jun Kim และคณะ 2011a) และ ZIF-8 (H.-Y. Cho และคณะ 2013)

2.5.2.4 วิธีการสังเคราะห์ MOF ด้วยกระบวนการ Electrochemical



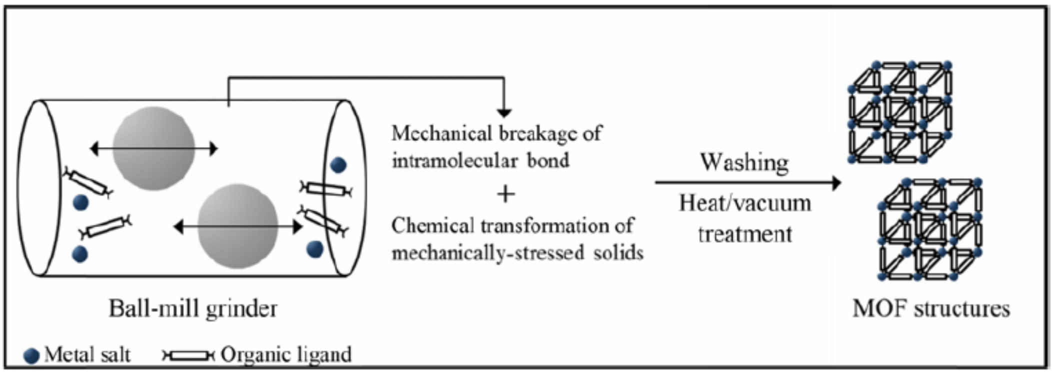
รูปที่ 2.11 วิธีการสังเคราะห์โครงสร้าง MOF ด้วย Electrochemical
(Y.-R. Lee, Kim และ Ahn, 2013)

การสังเคราะห์ทาง electrochemical ของ MOFs ใช้การเกิดไอออนโลหะอย่างต่อเนื่องโดยผ่านการสลายตัวของปฏิกิริยา anodic เป็นแหล่งของโลหะแทนที่การใช้เกลือโลหะ ซึ่งทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของตัวเชื่อมที่ละลายและเกลือในสารละลาย ตัวทำละลายชนิด protic ถูกใช้ในกระบวนเพื่อหลีกเลี่ยงการสะสมของโลหะบนขั้ว cathode แต่จะเกิดก๊าซ H_2 ขึ้นในกระบวนการ (U. Mueller และคณะ 2006) สามารถใช้กระบวนการ electrochemical อย่างต่อเนื่องเพื่อให้ได้ปริมาณสัดส่วนของแข็งที่สูงขึ้นเมื่อเทียบกับปฏิกิริยาแบบ batch ธรรมดา (Stock และ Biswas, 2012)

กระบวนการสังเคราะห์ MOFs ด้วยวิธี electrochemical ถูกรายงานเป็นครั้งแรกในปี 2005 โดยนักวิจัยที่ BASF ในการสังเคราะห์ MOF ชนิด HKUST-1 โดยแผ่นทองแดงถูกจัดเรียงเป็นขั้ว anode ใน electrochemical cell ด้วยตัวเชื่อม H_3BTC ในตัวทำละลาย methanol และขั้ว cathode ทองแดง ในช่วงเวลา 150 นาทีที่แรงดัน (Voltage) 12-19 V และกระแส 1.3 A จะเกิดการตกตะกอนของของแข็งที่มีสีฟ้าแกมเขียว และหลังจากกระบวนการสังเคราะห์จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นผงสีน้ำเงินเข้ม (ผลึกทรงแปดหน้าขนาด 0.5 ถึง 5 ไมโครเมตร) มีพื้นที่ผิว 1,820 ตารางเมตรต่อกรัม และจากงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาในการสังเคราะห์วัสดุ ZIFs ต่อไป (U. Mueller และคณะ 2006) โดย MOFs ที่สามารถสังเคราะห์โดยวิธีนี้ประกอบด้วย HKUST-1, ZIF-8, Al-MIL-100, Al-MIL-53 และ Al-MIL-53-NH_2 (Martinez Joaristi และคณะ 2012)

กระบวนการสังเคราะห์ MOFs ด้วยวิธี electrochemical มีข้อดีหลายๆ อย่างดังนี้ 1) การสังเคราะห์ที่รวดเร็วที่อุณหภูมิต่ำกว่าการสังเคราะห์ทั่วไป 2) ไม่จำเป็นต้องใช้เกลือโลหะดังนั้นจึงไม่ต้องมีกระบวนการแยก anions เช่น NO^{3-} และ Cl^{-} จากสารละลายในการสังเคราะห์คครั้งก่อนเมื่อต้องการนำตัวทำละลายกลับมาใช้ใหม่ (Y.-R. Lee, Kim และ Ahn, 2013) จากการศึกษายังพบว่ากระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธี electrochemical ยังไม่ส่งผลกระทบต่อ breathing effect ของ MIL-53 ระหว่างกระบวนการดูดซับ CO_2 ที่ความดันสูง (Jun Kim, Kim และ Ahn, 2012; Martinez Joaristi และคณะ 2012)

2.5.2.5 วิธีการสังเคราะห์ MOF ด้วยกระบวนการ Mechanochemical

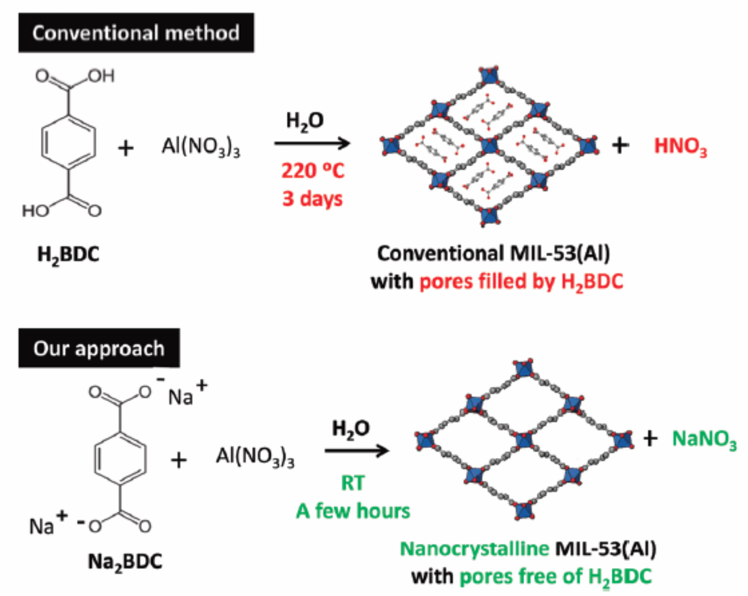


รูปที่ 2.12 วิธีการสังเคราะห์โครงสร้าง MOF ด้วย Mechanochemical
(Y.-R. Lee, Kim และ Ahn, 2013)

กระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธี mechanochemical เป็นการทำลายพันธะภายในโมเลกุลของสารละลายในเชิงกล โดยการเปลี่ยนรูปทางเคมี โดยได้มีการศึกษากระบวนสังเคราะห์วัสดุ MOF ที่มีรูพรุนด้วยวิธี machanochemical เป็นครั้งแรกในปี 2006 (Pichon, Lazuen-Garay และ James, 2006) ปฏิกิริยา mechanochemical สามารถเกิดขึ้น ณ อุณหภูมิห้องโดยไม่ต้องใช้ตัวทำละลาย การผลิต MOF รูพรุนเชิงปริมาณต้องการเวลาทำปฏิกิริยาที่รวดเร็ว โดยปกติจะอยู่ในช่วงตั้งแต่ 10-60 นาที โดยควรใช้สารตั้งต้นเป็นโลหะออกไซด์แทนเกลือโลหะ ซึ่งส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นน้ำ (Stock และ Biswas, 2011)

ตัวทำละลายที่มีลักษณะเป็น liquid-assisted grinding (LAG) ปริมาณเล็กน้อยสามารถช่วยเร่งการเกิดปฏิกิริยา mechanochemical เนื่องจากช่วยเพิ่มการเคลื่อนที่ของสารตั้งต้นในระดับโมเลกุล (Friščić, 2010; Friščić และ Fábián, 2009) ของเหลวนี้ยังเป็นสารที่ทำให้เกิดเป็นโครงสร้างวิธีการสังเคราะห์โดยเลือกใช้สาร ion- and liquid assisted grinding (ILAG) จากการศึกษาแสดงถึง MOFs ชนิด pillared-layered ที่มีประสิทธิภาพสูง แต่อย่างไรก็ตามวิธีการสังเคราะห์แบบ mechanochemical ถูกจำกัดโดยชนิดของ MOF ที่จำเพาะและการผลิตในปริมาณมากที่เกิดขึ้นได้ยาก (P. Beldon และคณะ 2010; Friščić และ Fábián, 2009) โดย MOFs ที่สามารถสังเคราะห์โดยวิธีนี้ประกอบด้วย HKUST-1 (P. Beldon และคณะ 2010; Pichon และ James, 2008) และ ZIF-8

2.5.3 การสังเคราะห์ MIL-53(Al) ผลึกนาโน (Nanocrystalline) ณ อุณหภูมิห้องโดยใช้เกลือเป็นตัวเชื่อม



รูปที่ 2.13 ปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ MIL-53(Al)
ด้วยวิธีทั่วไป (รูปบน) และด้วยวิธีสังเคราะห์ ณ อุณหภูมิห้อง (รูปล่าง)
(Sánchez-Sánchez และคณะ 2015)

จากการศึกษาของ Sánchez-Sánchez และคณะ (2015) ได้ทำการใช้เกลือที่มีโลหะ alkaline เป็นแหล่งตัวเชื่อมอินทรีย์แทนที่การใช้ตัวเชื่อมอินทรีย์ชนิด carboxylate ในการสังเคราะห์ MOFs ชนิดต่างๆ โดยการเปลี่ยนแปลงชนิดของตัวเชื่อมอินทรีย์นี้คาดว่าจะส่งผลที่เห็นได้ชัดต่อการสังเคราะห์วัสดุ MOFs ดังนั้นความสามารถในการละลายของตัวเชื่อมและกระบวนการตกผลึก/การตกตะกอน ซึ่งเกี่ยวข้องกับตัวเชื่อมควรจะเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างสมบูรณ์ ตัวอย่างเช่น

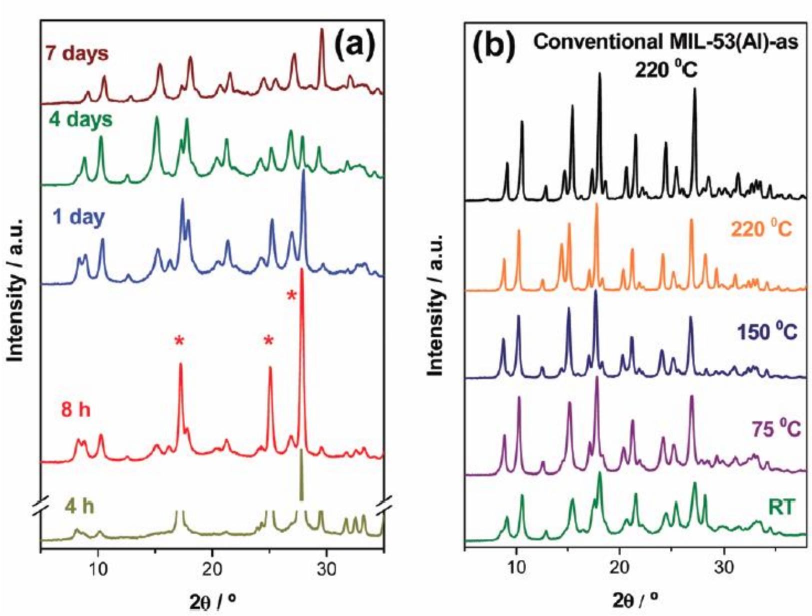
ความสามารถในการละลายน้ำของกรด terephthalic (H_2BDC) ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ที่ถูกใช้เป็นตัวเชื่อมอย่างแพร่หลายในทางปฏิบัติจะละลายน้ำได้เพียงเล็กน้อย (0.0017 กรัมต่อ 100 มิลลิลิตรที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส) แต่เมื่อใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ต้องใช้ตัวทำละลาย (N,N-dimethylformamide, DMF) ซึ่งจะทำให้ตัวเชื่อมละลายได้ดี (Sánchez-Sánchez และคณะ 2015) ผลที่ตามมาทำให้ MOFs ที่สังเคราะห์ขึ้นจากแหล่งตัวเชื่อมนี้ถูกบังคับให้ตกผลึกที่อุณหภูมิสูงจากสารละลาย DMF (Cavka และคณะ 2008), จากสารละลายที่เป็นน้ำ (Loiseau และคณะ 2004; Serre และคณะ 2002), หรือโดยเฉพาะอย่างยิ่งจากการปรับ pH โดยต้องเพิ่มสารเคมีบางชนิดในอุณหภูมิห้องเพื่อให้เกิดการตกตะกอน (Calleja และคณะ 2009; Huang และคณะ 2003) ในทางตรงกันข้าม disodium terephthalate (Na_2BDC) ที่สามารถละลายได้ดีในน้ำ (แม้ว่าจะละลายได้น้อยในตัวทำละลายอินทรีย์ที่ไม่มีขั้ว) เมื่อใช้ร่วมกับแหล่งโลหะที่สามารถละลายได้ สามารถนำไปสู่การสร้างวัสดุ MOFs โดยกระบวนการตกตะกอน/การตกผลึก ณ ที่อุณหภูมิห้องได้นอกจากนี้ MOFs ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีนี้ยังมีเสถียรภาพต่อบรรยากาศโดยรอบ (ความชื้น) ทำให้ไม่ต้องมีการดูแลเพิ่มเติมหรือต้นทุนในการรักษาเสถียรภาพของ MOFs (Sánchez-Sánchez และคณะ 2015)

วิธีการใช้เกลือเป็นตัวเชื่อมนี้เป็นที่นิยมใช้กับ MOFs หลายๆชนิดที่มี carboxyate เป็นหลักโดยงานวิจัยนี้ได้ทำการใช้วิธีนี้ในการสังเคราะห์ (Sánchez-Sánchez และคณะ 2015) MOFs ชนิดต่างๆประกอบด้วย MIL-53(Al), MOF-74 และ MOF-5 เพื่อหาข้อดีหรือสมบัติเฉพาะของ MOFs ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีนี้เปรียบเทียบกับวิธีสังเคราะห์แบบทั่วไปในตัวกลางสองชนิด คือ ในตัวกลางที่เป็นสารอินทรีย์และตัวกลางที่ประกอบด้วยน้ำ วัสดุชนิด MIL-53(Al) เป็นวัสดุ MOF ชนิดแรกที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุน 3 มิติที่สามารถสังเคราะห์ขึ้นโดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย ณ อุณหภูมิห้อง โดยพบว่ามีข้อดี 3 อย่าง คือ 1) ผลึกที่สังเคราะห์ได้เป็นผลึกชนิดนาโน (MIL-53(Al) จากการศึกษานี้เป็นผลึกที่มีขนาดเล็กที่สุดที่มีการรายงานมา) 2) ผลึกที่ได้มีพื้นที่ผิวสูงโดยมีรูพรุนขนาดกลางภายในผลึก 3) การลดหรือกำจัดการเติมเต็มของตัวเชื่อมในรูพรุน ซึ่งต้องทำการ calcined ก่อนนำไปใช้งานของ MIL-53(Al) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีทั่วไป (Sánchez-Sánchez และคณะ 2015)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

วัสดุ MIL-53(Al) เป็นหนึ่งในวัสดุประเภท MOFs ที่ได้รับการศึกษามากที่สุด (Biswas, Ahnfeldt และ Stock, 2011; Do, Hoang และ Kaliaguine, 2011; Eisbein, Joswig และ Seifert, 2014; Gérard Férey และคณะ 2003; Loiseau และคณะ 2004; Pera-Titus และคณะ 2012; Stavitski และคณะ 2011) เนื่องจากมีสมบัติเฉพาะหลายๆอย่าง โดยสมบัติที่โดดเด่นที่สุด คือ “breathing effects” นอกจากนี้ยังเป็นหนึ่งใน MOFs ที่มีเสถียรภาพทางความร้อนสูงโดยสามารถคงเสถียรภาพได้ ณ อุณหภูมิมากกว่า 500 องศาเซลเซียส ในสภาวะที่มีออกซิเจน และยังถูกใช้ในเชิง

พาณิชย์ (Basolite A100) ซึ่งมีความเกี่ยวข้องกับเสถียรภาพทางเคมี แต่อย่างไรก็ตาม MIL-53 มีข้อเสียหลายอย่างประกอบด้วย 1) ต้องมีการสังเคราะห์ภายใต้ hydrothermal ที่ต้องใช้อุณหภูมิสูง (220 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 3 วัน 2) โมเลกุลของตัวเชื่อม protonated จะติดอยู่ภายในรูพรุน (Loiseau และคณะ 2004) โดยข้อเสียทั้งสองอย่างนี้เกิดจากความสามารถในการละลายที่ต่ำของตัวเชื่อมอินทรีย์ H_2BDC ในตัวกลางที่ใช้สังเคราะห์ แต่ด้วยความที่มีเสถียรภาพทางความร้อนสูงทำให้สามารถปรับปรุงด้วยความร้อนได้ (Calcination) หรือทำการล้างโมเลกุลเหล่านี้ออกด้วยสารเคมีอื่นๆ ได้ ซึ่งการปรับปรุงที่จำเป็นเหล่านี้ยังคงเป็นข้อเสียในเชิงอุตสาหกรรม (Sánchez-Sánchez และคณะ 2015)



CHULALONGKORN UNIVERSITY

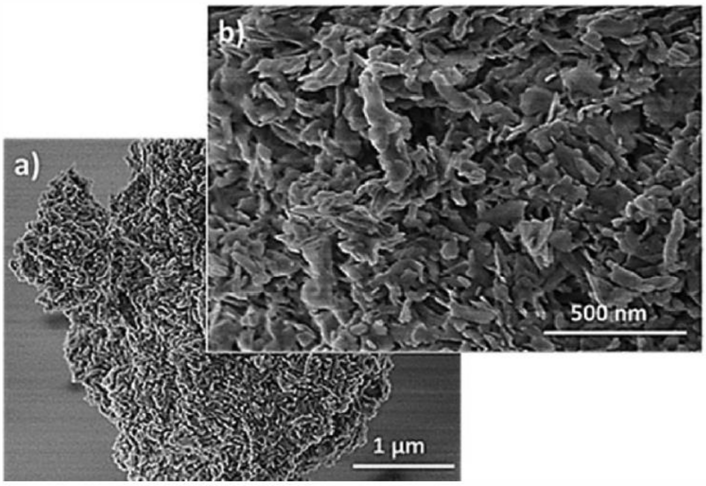
รูปที่ 2.14 รูปแบบ PXRD ของของแข็งที่ได้
a) ณ อุณหภูมิห้องภายใต้ระยะเวลาตกผลึกที่แตกต่างกัน และ b) ภายใต้อุณหภูมิที่แตกต่างกันตามวิธีการสังเคราะห์ที่ได้รายงานในงานวิจัยนี้ และที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีทั่วไป (Sánchez-Sánchez และคณะ 2015)

การใช้ตัวเชื่อมชนิด Na_2BDC เป็นทางเลือกที่มีแนวโน้มในการขจัดข้อเสียทั้งสองข้อจากกระบวนการสังเคราะห์แบบทั่วไป รูปที่ 2.14 แสดงถึงรูปแบบ PXRD ของของแข็งที่ได้จากการสังเคราะห์ MIL-53(Al) ด้วยวิธีใหม่ a) หลังจากสังเคราะห์ด้วยเวลาทำปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ณ อุณหภูมิห้อง และ b) การสังเคราะห์ที่อุณหภูมิการตกผลึกที่แตกต่างกันที่เวลาเหมาะสม การเติมสารละลาย aluminium nitrate ลงในสารละลาย BDC^{2-} ณ อุณหภูมิห้อง จะทำให้เกิดการตกตะกอน

ของแข็งทันที่ ซึ่งประกอบด้วย MIL-53(Al) ในสัดส่วนเล็กน้อยและโดยที่ยังมีตัวเชื่อม protonated BDC (H_2BDC) เป็นหลัก แต่อย่างไรก็ตามระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นเป็นเวลา 1 วันจะทำให้สัดส่วนของ MIL-53(Al) (Sánchez-Sánchez และคณะ 2015) มีมากกว่า H_2BDC และจะเกิดเป็น MIL-53(Al) ทั้งหมดหากเพิ่ระยะเวลาการทำปฏิกิริยาเป็น 1 สัปดาห์ (Loiseau และคณะ 2004) ไม่ว่าจะในกรณีใดๆ การปรากฏตัวของสาร H_2BDC ในสารละลายจะไม่ใช่ปัญหาที่สำคัญตราบใดที่ MIL-53(Al) ยังมีสัดส่วนที่มากกว่าหรือมีอยู่ในสารละลายอย่างมากมาย เนื่องจากวัสดุ MIL-53(Al) ยังสามารถนำไปปรับปรุงด้วยวิธีทางเคมีหรือความร้อนเพื่อกำจัด H_2BDC ออกได้ในภายหลัง (Ahnfeldt และคณะ 2009; Loiseau และคณะ 2004)

ในทางตรงกันข้ามจากรูปที่ 2.14 b) แสดงถึงรูปแบบ PXRD ของ MIL-53(Al) ที่มีขนาดของผลึกแตกต่างกันอย่างชัดเจนจากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ชี้ให้เห็นว่าวิธีการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเชื่อมเป็นเกลือนอกจากจะทำให้เกิดผลึกที่มีขนาดเป็นนาโนเมตรแล้ว ยังสามารถควบคุมขนาดของผลึกที่สังเคราะห์ได้อย่างแม่นยำจากขนาดตั้งแต่ไมโครเมตรไปจนถึงนาโนเมตร เพียงแค่ปรับเปลี่ยนอุณหภูมิของปฏิกิริยา จากการเปรียบเทียบรูปแบบของ PXRD ของตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียสด้วยวิธีทั่วไปและวิธีที่สังเคราะห์ด้วยวิธีนี้มีลักษณะใกล้เคียงกัน โดยทั้งสองวิธีแสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิเป็นปัจจัยหลักที่จะส่งผลต่อขนาดของผลึก (Sánchez-Sánchez และคณะ 2015)

จากรูปแบบของ XRD ดังรูปที่ 2.14 ที่มีลักษณะแตกต่างกัน แสดงให้เห็นว่าตัวอย่าง MIL-53(Al) ที่ถูกสังเคราะห์ขึ้น ณ อุณหภูมิห้องจะมีลักษณะเป็นผลึกนาโน ซึ่งมีขนาดของผลึกตั้งแต่ประมาณ 20-30 นาโนเมตร ดังรูปที่ 2.15 จากการวิเคราะห์ด้วย high-resolution SEM ของตัวอย่าง MIL-53(Al) ที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิห้อง แสดงถึงตัวอย่างที่เกิดการรวมตัวกันของอนุภาคขนาดนาโนเมตรซึ่งมีความกว้าง 40-60 นาโนเมตร และความยาวมากกว่า 100 นาโนเมตร (Sánchez-Sánchez และคณะ 2015)

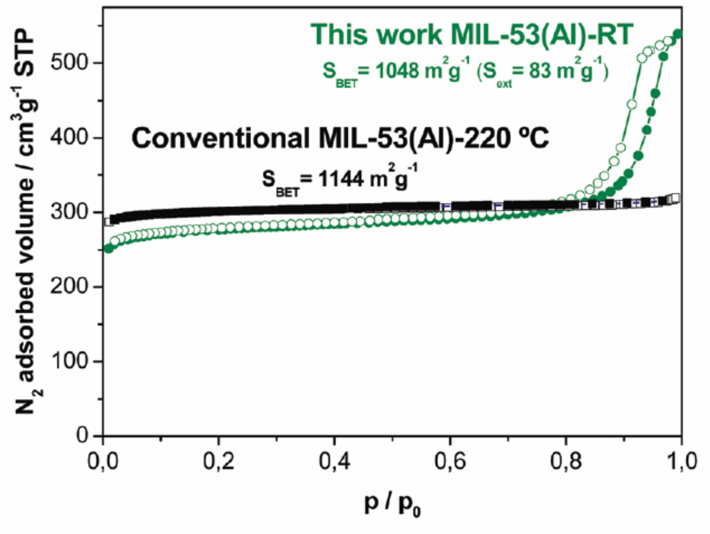


รูปที่ 2.15 SEM micrograph ของตัวอย่าง MIL-53(Al) ที่สังเคราะห์
ณ อุณหภูมิห้องหลังจากทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 4 วัน (Sánchez-Sánchez และคณะ 2015)

ความแตกต่างที่สำคัญอีกอย่างของ MIL-53(Al) ที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีทั่วไปและที่อุณหภูมิห้องคือเมื่อนำไป calcined และได้รับอากาศแล้ว ขนาดของ MIL-53(Al) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีทั่วไปจะมีขนาดรูพรุนที่แคบ ในขณะที่ MIL-53(Al) ที่สังเคราห์ขึ้น ณ อุณหภูมิห้องจะมีรูพรุนขนาดใหญ่ซึ่งทนต่อความชื้นได้เป็นเดือน (Sánchez-Sánchez และคณะ 2015)

โดยทั่วไปคุณภาพของวัสดุ MOFs ที่สังเคราะห์ขึ้น ณ อุณหภูมิห้องจะขึ้นอยู่กับกระบวนการตกตะกอน โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีของ MOF-5 และสมบัติเนื้อสัมผัส (Calleja และคณะ 2009; Steven S. Kaye และคณะ 2007) อย่างไรก็ตาม MOFs ชนิดอื่นๆที่ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้โดยทั่วไปจะมีสมบัติเนื้อสัมผัสที่เป็นไปตามที่คาดการณ์ไว้ทั้งในเรื่องของ topology, ส่วนประกอบ และขนาดของผลึก (Díaz-García และคณะ 2014; Tranchemontagne, Hunt และ Yaghi, 2008) รูปที่ 2.16 แสดงถึงเปรียบเทียบไอโซเทอมการดูดซับ/คายซับก๊าซไนโตรเจนในตัวอย่าง MIL-53(Al) ที่ calcined ตามวิธีสังเคราะห์ ณ อุณหภูมิห้อง และสังเคราะห์ด้วยวิธีทั่วไป พื้นที่ผิวโดยประมาณด้วยวิธี BET มีค่าเท่ากับ 1,048 และ 1,144 ตารางเมตรต่อกรัมตามลำดับ (Loiseau และคณะ 2004) พื้นที่ผิวที่ลดลงเล็กน้อยของ MIL-53(Al) ที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิห้อง แสดงถึงขนาดของ MOF ที่มีขนาดเล็กเพียงนาโนเมตรมากกว่าจะเป็นวัสดุที่มีคุณภาพไม่สูง (Camblor, Corma และ Valencia, 1998) สมบัติที่แสดงถึงอีกอย่างของไอโซเทอมนี้คือการดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่มีค่า p/p_0 เกินกว่า 0.1 ปริมาตรที่ถูกดูดซับนี้สอดคล้องกับพื้นที่ผิวภายนอกที่มีพื้นที่เท่ากับ 83 ตารางเมตรต่อกรัมซึ่งแสดงถึงการรวมตัวกันของช่องว่างภายในผลึก hysteresis loop ที่มีความสัมพันธ์กันค่อนข้างดีแสดงให้เห็น

ว่ามีความเป็นเนื้อเดียวกันสูงในผลึก กระจายตัวสูงสุดของขนาดของรูพรุนจากกระบวนการดูดซับและคายซับคือ 31 และ 25 นาโนเมตรตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องระหว่างขนาดของผลึกกับช่องว่างภายในผลึก (Sánchez-Sánchez และคณะ 2015)

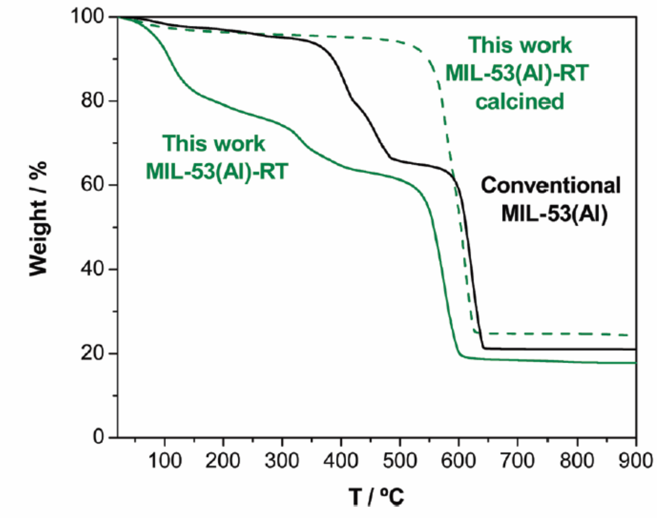


รูปที่ 2.16 ไอโซเทอมกระบวนการดูดซับ N_2 /คายซับของวัสดุ MIL-53(Al) ที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิห้องที่ผ่านการ calcined แล้ว (วงกลมสีเขียว) และที่สังเคราะห์ด้วยวิธีทั่วไปที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส (สี่เหลี่ยมสีดำ) (Sánchez-Sánchez และคณะ 2015)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

การวิเคราะห์ Thermogravimetric สามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับโมเลกุลของตัวเชื่อมอินทรีย์ที่อยู่ภายในรูพรุนและสัดส่วนระหว่าง Al/ตัวเชื่อม รวมไปถึงข้อมูลเกี่ยวกับความไม่บริสุทธิ์ของสารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์ ดังรูปที่ 2.17 แสดงถึงตัวอย่าง MIL-53(Al) ที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 7 วัน โดยจะมีปริมาณของ H_2BDC จะลดลงเล็กน้อย (13.7 wt%) เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีสังเคราะห์ทั่วไป (30.3 wt%) นอกจากนี้จากผลการวิเคราะห์ XRD แสดงถึงโมเลกุลของตัวเชื่อม H_2BDC ที่อยู่ภายนอกผลึกมากกว่าถูกเติมเต็มอยู่ในรูพรุนของ MIL-53(Al) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีทั่วไป ตามที่ตรวจพบจาก XRD จากจุดสูงสุดดังรูปที่ 3.14 อุณหภูมิเฉพาะที่ต้องการเพื่อใช้สลายตัวเชื่อม H_2BDC ออกด้วยวิธีสังเคราะห์ ณ อุณหภูมิห้องมีค่าต่ำกว่า (330 องศาเซลเซียส) วิธีการสังเคราะห์ด้วยวิธีทั่วไปทั้งสองวิธีอย่างมาก (409 และ 458 องศาเซลเซียส) และยังมีค่าต่ำกว่า

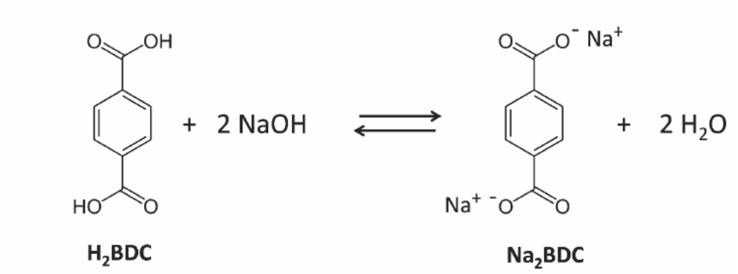
การสลายตัวเชื่อมอินทรีย์ H_2BDC ทางการค้าที่บริสุทธิ์ (397 องศาเซลเซียส) อาจเป็นเพราะวิธีสังเคราะห์ทั่วไปจะเกิดผลึกที่มีขนาดใหญ่ อย่างไรก็ตามรูปแบบของ PXRD แสดงถึงตัวอย่าง MIL-53(Al) ที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิห้องจะมีลักษณะเหมือนกับที่สังเคราะห์ด้วยวิธีทั่วไป ถึงแม้ว่าจะมีตัวบ่งชี้บางตัวที่แสดงถึงโมเลกุล H_2BDC ที่ไม่มีอยู่ในรูพรุนของ MIL-53(Al) ที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิห้อง คือ ปริมาณน้ำของตัวอย่างที่สูงกว่า (19.4 wt% vs. 2.7 wt% ของวิธีทั่วไป) (Sánchez-Sánchez และคณะ 2015) เช่นเดียวกับอุณหภูมิที่สูงขึ้นจากการสูญเสียน้ำ (111 องศาเซลเซียส vs. 89 องศาเซียลเซียสตามลำดับ) แสดงให้เห็นว่าน้ำหรือตัวทำละลาย Na^+ cation ที่เหลืออยู่จะมีบทบาทคล้ายกับโมเลกุล H_2BDC ในตัวอย่าง MIL-53(Al) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีทั่วไป (Loiseau และคณะ 2004) ผลที่ตามมาของตัวเชื่อมอินทรีย์ H_2BDC ที่แตกต่างกันจากน้ำหนักที่เหลือหลังจากการวิเคราะห์ด้วย TG (เช่น Al_2O_3) วัสดุ MIL-53(Al) ที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิห้องจะมีน้ำหนักต่ำกว่า ในขณะที่อัตราส่วนของ Al / Framework BDC มีค่าเท่ากันตามที่วิเคราะห์โดย TGA ของทั้งสองตัวอย่าง เมื่อเผาเสร็จแล้ว MIL-53(Al) ที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิห้องจะปราศจากตัวเชื่อม H_2BDC เช่นเดียวกับ MIL-53 (Al) ที่ใช้วิธีการสังเคราะห์ทั่วไป (Loiseau และคณะ 2004)



รูปที่ 2.17 TGA curves ของการสังเคราะห์ด้วยวิธีทั่วไป (เส้นสีดำ) และการสังเคราะห์ของวัสดุ MIL-53(Al) (เส้นสีเขียว) (Sánchez-Sánchez และคณะ 2015)

จากการใช้การผสมกันของ H_2BDC และ NaOH เทียบเท่า 2 โมลาร์ แทนที่การใช้ Na_2BDC ดังรูปที่ 2.17 โดยใช้วิธีการสังเคราะห์ ณ อุณหภูมิห้อง วัสดุ MIL-53 (Al) ที่สังเคราะห์ได้ จะมี

ลักษณะและสมบัติทางกายภาพ-เคมีบางส่วนเหมือนกับตัวอย่าง MIL-53(Al) ที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิห้องโดยใช้ Na_2BDC เป็นตัวเชื่อมตามที่คาดไว้ จากการทดลองดังกล่าวทำให้วัสดุ MOF ทั้งหมดยกเว้น MOF-5 ที่ใช้ตัวเชื่อมชนิดเกลือ alkaline ซึ่งหาได้ยากและขาดแคลนสามารถสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้ โดยใช้ตัวเชื่อมอินทรีย์และปริมาณ NaOH ที่เพียงพอ (Stoichiometric) (Sánchez-Sánchez และคณะ 2015)



รูปที่ 2.18 ปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ Na_2BDC จาก H_2BDC
(Sánchez-Sánchez และคณะ 2015)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ 2.6 การศึกษาเกี่ยวกับกระบวนการสังเคราะห์ MOF (Y.-R. Lee, Kim และ Ahn, 2013)

Synthesis method	Sample	Metal	Ligand	Synthesis conditions		Ref
				Solvent	Conditions	
MW	MOF-5	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	H_2BDC	NMP	800 W, 105°C, 30 min	(Choi และคณะ 2008)
	Cr-MIL-101	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	H_2BDC	H_2O/EtOH	600 W, 210°C, 40 min	(S. H. Jhung และคณะ 2007)
	Fe-MIL-53	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	H_2BDC	DMF	300 W, 150°C, 10 min	(Horcajada และคณะ 2006)
	Fe-MIL-101-NH_2	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	H_2BDC-NH_2	DMF	150°C, 15 min	(K. M. Taylor-Pashow และคณะ 2009)
	IRMOF-3	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	H_2BDC-NH_2	DEF/EtOH	150 W, 35 s	(Seo และคณะ 2009a)
	Co-MOF-74	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	H_4DHBDC	DMF:EtOH:H_2O=1:1:1	180 W, 130°C, 60 min	(H.-Y. Cho และคณะ 2012)
	HKUST-1	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	H_3BTC	EtOH	300 W, 140°C, 1 h	(Seo และคณะ 2009a)
	Cr-MIL-100	$C_3H_9CrO_9S_3$	H_3BTC	H_2O (HF aq.addition)	220°C, 4 h	(S.-H. Jhung, Lee และ Chang, 2005)
	ZIF-8	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	HMeIm	DMF	140°C, 3 h	(J.-H. Park, Park และ Jhung, 2009)
SC	MOF-5	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	H_2BDC	NMP	60 W, 30 min	
	Mg-MOF-74	$Mg(NO_3) \cdot 6H_2O$	H_4DHBDC	DMF:EtOH:H_2O=15:1:1	500 W, 1 h	(D.-A. Yang และคณะ 2012b)
	HKUST-1	$Cu(OAc)_2 \cdot 2H_2O$	H_3BTC	DMF:EtOH:H_2O=3:1:2	150 W, 1 h	(Z.-Q. Li และคณะ 2009a)
	PCN-6, PCN-6’	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	H_3BPDC	DEF	300 W, 150 W, 1 h	(Jun Kim และคณะ 2011b)

ตารางที่ 2.6 การศึกษาเกี่ยวกับกระบวนการสังเคราะห์ MOF (Y.-R. Lee, Kim และ Ahn, 2013) (ต่อ)

Synthesis method	Sample	Metal	Ligand	Synthesis conditions		Ref
				Solvent	Conditions	
SC	ZIF-8	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	HMelm	DMF (add TEA+NaOH)	300 W, 1 h	(H.-Y. Cho และคณะ 2013)
EC	Al-MIL-53	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	H_2BDC	H_2O:DMF=90:10	Electrolyte:KCl, 90°C, 10mA	(Martinez Joaristi และคณะ 2012)
	Al-MIL-53-NH_2	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	H_2BDC-NH_2	H_2O:DMF=90:10	Electrolyte:KCl, 90°C, 10mA	(Martinez Joaristi และคณะ 2012)
	HKUST-1	Copper plate	H_3BTC	MeOH	12-19V, 1.3A, 150 min	(U Mueller และคณะ 2006)
	Al-MIL-100	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	H_3BTC	H_2O/EtOH=25:75	Electrolyte:KCl, 60°C, 50mA	(Martinez Joaristi และคณะ 2012)
	ZIF-8	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	HMelm	DMF	Electrolyte:MTBS, 25°C, 50mA	(Martinez Joaristi และคณะ 2012)
MC	HKUST-1	$Cu(OAc)_2 \cdot 2H_2O$	H_3BTC	No solvent/MeOH	25 Hz, 15 min	(Pichon และ James, 2008)
	ZIF-8	ZnO	HMelm	DMF	5-60 min, 30 Hz	(P. J. Beldon และคณะ 2010)
	ZIF-4	ZnO	HIm	DMF	5-60 min, 30 Hz	(P. J. Beldon และคณะ 2010)

*CS=conventional solvothermal heating, MW=microwave-assisted, SC=sonochemical, EC=electrochemical, MC=mechanochemical synthesis

*H_2BDC=1,4-benzenedicarboxylic acid, H_2BDC-NH_2=2-amino-1,4-benzenedicarboxylic acid, H_3BTC=1,3,5-benzenetricarboxylic acid, HMeIm=2methyl imidazole, H_4DHBDC=2,5-dihydroxy-1,4-benzenedicarboxylic acid, H_3BPDC=4,4’-biphenyldicarboxylic acid, Him=imidazole

*DMF=N,N-dimethylformamide, DEF=N,N-diethylformamide, NMP=N-methyl-2-pyrrolidone, HF=hydrofluoric acid, MeOH=methanol, EtOH=ethanol, TEA=triethylamine, MTBS=tributylmethylammonium methyl sulfate.

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.6.1 การใช้วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์เป็นตัวกลางดูดซับในวัฏภาคน้ำ

Feng และคณะ (2013) ได้ทำการสังเคราะห์ MOFs ชนิด MIL-53(Al) และ MIL-53(Al)-F127(Al(OH)[O_2C-C_6H_4-CO_2]) และใช้ MOFs ทั้งสองชนิดเป็นตัวกลางดูดซับเพื่อกำจัด bisphenol A (BPA) ออกจากน้ำ จากการศึกษาพบว่าค่าจลนพลศาสตร์การดูดซับ BPA พบว่าสอดคล้องกับอัตราเร็วปฏิกิริยาเทียมอันดับสอง (Pseudo-second-order model) และ MIL-53(Al) และ MIL-53(Al)-F127 มีความสามารถในการดูดซับ BPA ที่ 329.2 และ 472.7 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ ซึ่งมีความสามารถในการดูดซับมากกว่าถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในเชิงพาณิชย์อย่างเห็นได้ชัด (ความสามารถในการดูดซับ BPA อยู่ระหว่าง 129.6 ถึง 263.1 มิลลิกรัมต่อกรัม) โดยทั้ง MIL-53(Al) และ MIL-53(Al)-F127 ต้องการระยะเวลาในการสัมผัสประมาณ 90 นาทีสำหรับ MIL-53(Al) และ 30 นาทีสำหรับ MIL-53(Al)-F127 เพื่อให้ถึงจุดสมดุล ระดับ pH ที่เหมาะสมสำหรับการดูดซับ BPA โดยใช้ MIL-53(Al) และ MIL-53(Al)-F127 คือ 4 และ 6 อุณหภูมิที่เหมาะสมเพื่อให้เกิดกระบวนการดูดซับ BPA บนตัวกลางดูดซับทั้งสองชนิดคือ 20 องศาเซลเซียส และได้ทำการศึกษาการฟื้นฟูตัวกลางดูดซับ ซึ่งสามารถประหยัดค่าใช้จ่ายและปริมาณตัวกลางดูดซับในการกำจัดสารปนเปื้อน โดยใช้เมทานอลในกระบวนการคายซับของBPA จากรูพรุนของ MIL-53(Al) พบว่าความสามารถในการดูดซับของ MIL-53(Al) -F127 ต่อ BPA ลดลงประมาณหนึ่งในสามหลังจากที่มีการนำมาใช้ในกระบวนการดูดซับใหม่เป็นจำนวนสามครั้ง โดยความสามารถในการดูดซับที่ลดลงส่วนใหญ่เป็นเพราะยังคงมีสาร BPA ปริมาณเล็กน้อยที่จับตัวอยู่บนพื้นผิวตัวกลางดูดซับหลังจากการบำบัดด้วยเมทานอล แต่อย่างไรก็ตาม MIL-53(Al) ยังคงมีประสิทธิภาพการดูดซับที่ดีหลังจากผ่านการดูดซับเป็นจำนวนสามครั้งโดยมีประสิทธิภาพการดูดซับอยู่ที่ 84.2% โดยจากผลการทดลองแสดงถึงศักยภาพของการนำวัสดุ MOFs มาใช้เป็นตัวกลางดูดซับชนิดใหม่ในระบบผลิตน้ำและการใช้งานทางด้านการควบคุมมลพิษทางน้ำและการใช้ทรัพยากรซ้ำ

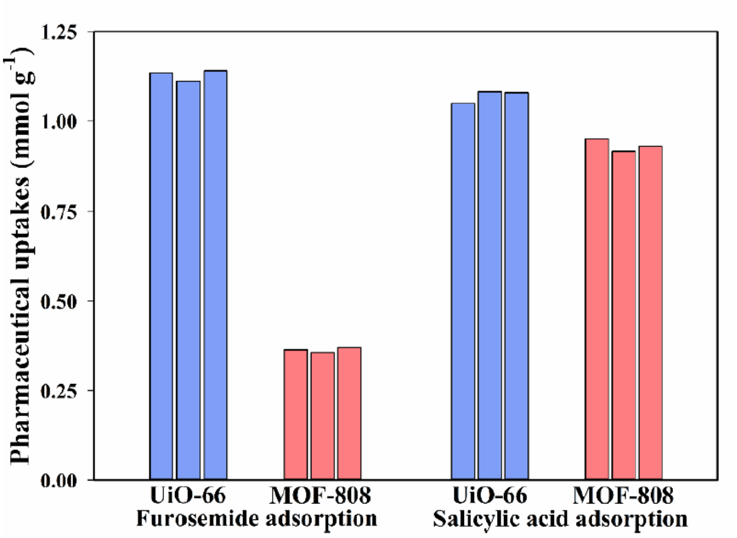
Oveisi, Asli และ Mahmoodi (2018) ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุนาโนโครงข่ายโลหะอินทรีย์โดยใช้ 1 ,4-benzenedicarboxylate (BDC) และ 2-amino-1,4-benzenedicarboxylate (NH_2-BDC) เป็นตัวเชื่อมอินทรีย์และ tetraisopropyl orthotitanate เป็นแหล่งโลหะ ซึ่งถูกใช้ในการสังเคราะห์วัสดุ MOFs ชนิด Materials Institut Lavoisiers (MIL) 5 ชนิด ประกอบด้วย

MIL-125(Ti), NH_2-MIL-125(Ti) และวัสดุ MILs อีก 3 ขนิดที่มีตัวเชื่อมอินทรีย์ที่มีสัดส่วนโมลแตกต่างกัน (BDC/NH_2-BDC:75/25, 50/50 และ 25/75) โดยวัสดุนาโนที่สังเคราะห์ได้ถูกใช้ในกระบวนการดูดซับสีย้อมชนิด cationic dyes (Basic Red 46 (BR46), Basic Blue 41 (BB41) และ Methylene Blue (MB)) โดยใช้กระบวนการอัลตราซาวด์ช่วย MILs ชนิดต่างๆที่สังเคราะห์ขึ้นจะถูกวิเคราะห์ลักษณะโดยวิธีต่างๆ ประกอบด้วย BET, XRD, FTIR, SEM, TEM, TGA และ zeta potential โดยพบว่าจลนพลศาสตร์การดูดซับสีย้อมมีลักษณะเป็นอัตราปฏิกิริยาเสมือนอันดับสอง (Pseudo-second order) ด้วยอัตราคงที่เท่ากับ 0.20833, 0.00481 และ 0.00051 mg/g min สำหรับสีย้อม BR46, BB41 และ MB ตามลำดับ และกระบวนการดูดซับสอดคล้องกับไอโซเทอมแบบแลงเมียร์ NH_2-MIL-125(Ti) มีความสามารถในการดูดซับสีย้อมสูงสุด เนื่องจากมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสูง โดยมีความสามารถในการดูดซับสีย้อม BR46, BB41 และ MB อยู่ที่ 1,296, 1,257 และ 862 มิลลิกรัมต่อกรัมตามลำดับ และจากผลการทดลองพบว่า MIL ที่สังเคราะห์ได้มีความสามารถนำมาใช้ซ้ำได้และมีเสถียรภาพสูง

2.6.2 การกำจัด PPCPs ชนิด NSAIDs โดยโครงข่ายโลหะอินทรีย์

S. Lin, Zhao และ Yun (2018) ได้ทำการศึกษาการนำโครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิดที่มี Zr(IV) เป็นหลักประกอบด้วย UiO-66 และ MOF-808 มากำจัดสารตกค้างทางยา ibuprofen, ketoprofen, naproxen, indomethacin และ furosemide ที่จัดอยู่ในกลุ่ม NSAIDs ซึ่งจัดเป็นจุลมลสารอุบัติใหม่ที่พบได้ในน้ำเสีย แหล่งน้ำผิวดิน และ น้ำใต้ดิน ซึ่งการกำจัดมลสารเหล่านี้จัดเป็นเรื่องที่สำคัญมากในวัฏภาคน้ำ จากผลการศึกษาพบว่า MOFs ชนิดที่มีโลหะ Zr(IV) เป็นหลัก (UiO-66 และ MOF-808) มีสมบัติในการดูดซับสารตกค้างทางยาชนิด NSAIDs ออกจากน้ำได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง MOFs ชนิด UiO-66 ซึ่งมีความสามารถในการดูดซับที่สูงที่สุดในวัสดุดูดซับที่ได้ศึกษานี้ จากการศึกษาพบว่าพื้นที่ผิว BET ของ UiO-66 และ MOF-808 มีพื้นที่เท่ากับ 1,507 และ 1,314 ตารางเมตรต่อกรัม มีปริมาตรรูพรุน 0.632 และ 0.621 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และ MOFs แต่ละชนิดมีขนาดของรูพรุน เท่ากับ 10, 15 และ 6, 18 Å ความสามารถในการดูดซับยา furosemide และ salicylic acid ของ UiO-66 อยู่ที่ 1.17 และ 1.13 มิลลิโมลต่อกรัมตามลำดับ ซึ่งมีความสามารถในการดูดซับมากกว่า MOF-808 (0.39 และ 1.05 มิลลิโมลต่อกรัมตามลำดับ) และเมื่อทำการศึกษาความสามารถในการดูดซับสารตกค้างทางยาชนิดอื่นๆ ของ MOF ทั้งสองชนิดต่อ

พบว่า UiO-66 และ MOF-808 มีความสามารถในการดูดซับ ibuprofen (2.94 และ 1.30 มิลลิโมลต่อกรัม), ketoprofen (2.51 และ 1.43 มิลลิโมลต่อกรัม), naproxen (2.21 และ 1.13 มิลลิโมลต่อกรัม), indomethacin (1.74 และ 0.81 มิลลิโมลต่อกรัม) และยังได้ทำการศึกษาการฟื้นฟูสภาพตัวกลางดูดซับหลังจากกระบวนการดูดซับ furosemide และ salicylic acid บน UiO-66 และ MOF-808 ที่ pH เท่ากับ 6 ปริมาตร 60 มิลลิลิตรความเข้มข้นของยาแต่ละชนิดคือ 1.0 มิลลิโมลต่อลิตร โดยทำการฟื้นฟู MOFs ทั้งสองชนิดโดยการล้างด้วยสารละลาย 0.1 M HCl/methanol 8 มิลลิลิตร จำนวน 3 ครั้ง (ทั้งหมด 24 มิลลิลิตร) ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส และล้างด้วยน้ำกลั่นหลายครั้ง โดย MOF ที่ทำการฟื้นฟูแล้วถูกนำกลับมาใช้ใหม่เป็นจำนวน 3 ครั้ง พบว่าประสิทธิภาพการดูดซับของ MOFs ยังคงที่ไว้ได้ถึงสามวัฏจักรของการดูดซับ-ฟื้นฟูสภาพดังรูปที่ 2.19 ซึ่งแสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพการฟื้นฟูสภาพที่ดีเยี่ยมของ UiO-66 และ MOF-808 ยิ่งไปกว่านั้นยังไม่มีการตรวจพบ Zr ในสารละลาย ซึ่งบ่งบอกถึงเสถียรภาพของ UiO-66 และ MOF-808 ระหว่างวัฏจักรของการดูดซับ-ฟื้นฟูสภาพ



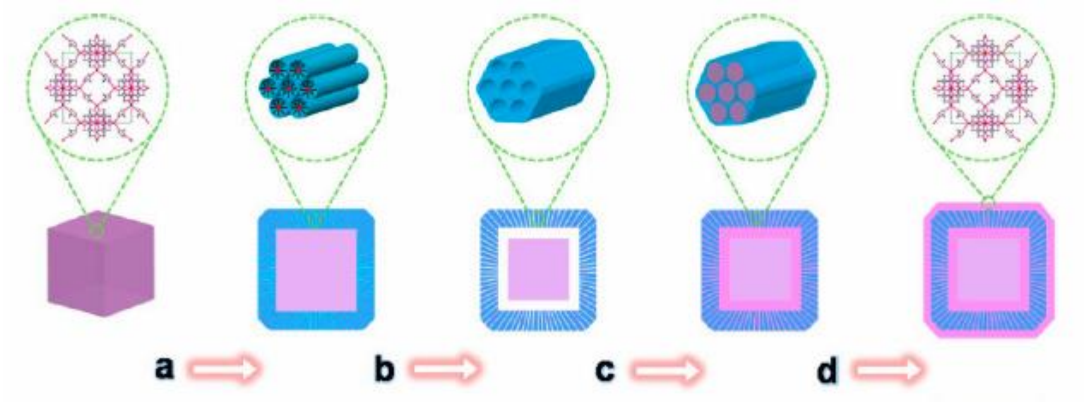
รูปที่ 2.19 ความสามารถในการดูดซับ Furosemide และ Salicylic acid ของ UiO-66 และ MOF-808 สามวัฏจักรของการดูดซับ-ฟื้นฟูสภาพ

(S. Lin, Zhao และ Yun, 2018)

2.6.3 การปรับแต่งวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์

Z. Li และ Zeng (2014) ได้ทำการปรับแต่งวัสดุ MOFs ผลึกนาโนที่มีลักษณะเด่นหลายอย่างคือ มีพื้นที่ผิวสูงมากและมีความพรุนสูง แต่มีข้อเสียคือมีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำ และมีลักษณะอ่อนนุ่มทำให้มีความแข็งแรงเชิงกลที่ต่ำ ซึ่งเป็นข้อจำกัดในการนำไปใช้งาน เพื่อทำให้วัสดุ MOF ชนิดนี้ถูกนำไปใช้งานจริงจึงต้องทำการเปลี่ยนรูปวัสดุเหล่าเป็นวัสดุเนื้อผสมที่มีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น และเมื่อมีการเพิ่มความแข็งแรงแล้ววัสดุที่ถูกปรับปรุงดังกล่าวต้องมีรูพรุนขนาดใหญ่พอสำหรับอนุภาคไอออนิกหรือโมเลกุลที่จะเดินทางผ่านเข้าหรือออกจาก MOFs ไม่ทำให้คุณสมบัติทางเคมีและกายภาพดั้งเดิมเปลี่ยนแปลงไป โดยในการศึกษานี้ได้ทำการเคลือบ MOFs ที่เป็นวัสดุรูพรุนขนาดนาโนเมตรด้วยเมโสพอรัสซิลิกา (Mesoporous silica, $mSiO_2$) ที่เป็นชั้นล้อมรอบที่แข็งแรง วัสดุ MOFs ที่เป็นที่รู้จักอย่างแพร่หลาย 4 ชนิด (ZIF-8, ZIF-7, UiO-66 และ HKUST-1) ถูกใช้เป็นแกนกลางในวัสดุนาโนเนื้อผสม โดยทำการวิเคราะห์สมบัติเชิงกลด้วยเทคนิค nanoindentation จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า MOFs ที่ถูกปรับปรุงด้วย "วิธีการหุ้มเกราะ (Armoring approach)” จะมีสมบัติเชิงกล (hardness และ toughness) ที่เพิ่มขึ้น โดยเมื่อเปรียบเทียบค่าความแข็งแรง (hardness) ของวัสดุ ZIF-8, ZIF-8@$mSiO_2$ และ mSiO2@ZIF-8@$mSiO_2$ พบว่ามีค่าเท่ากับ 560, 1,150 และ 1,620 MPa ในขณะที่มลสารต่างๆยังคงสามารถผ่านเข้าออก MOFs ที่ห่อหุ้มด้วย $mSiO_2$ ได้จากการศึกษากระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยการลดสาร 4-nitrophenol โดย $NaBH_4$ ในสารละลาย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



รูปที่ 2.20 กระบวนสังเคราะห์ ZIF-8 ที่มีการเคลือบเมโสพอรัสซิลิกา SiO_2 (Z. Li และ Zeng, 2014) (สีม่วงแสดงถึงส่วนของ ZIF-8 สีฟ้าแสดงถึงส่วนของ SiO_2 (เส้นสีฟ้าอ่อนแสดงถึง CTAC template ในรูพรุนขนาดกลางของ SiO_2) และสีม่วงอ่อนแสดงถึง ZIF-8 ที่ถูกเพิ่มภายหลัง)

a) การสะสมของเปลือก SiO_2 ที่มีลักษณะคล้ายเจลบน ZIF-8

b) การแปลงความร้อนของเจล SiO_2 เป็น mesoporous ($mSiO_2$) ร่วมกับการกำจัด ZIF-8 บางส่วนภายในเปลือก $mSiO_2$

c) การเพิ่ม ZIF-8 เพื่อเติมพื้นที่ภายใน ZIF-8@mSiO2

d) การ overgrowth ของเปลือก ZIF-8 ใหม่บนพื้นผิวของเปลือก mSiO2

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

J. Zhang และคณะ (2016) ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุ MOFs โดยการเติมหมู่ฟังก์ชันไทออลซึ่งใช้ชั้นของซิลิกาเจลเป็นตัวกลางบนวัสดุ MOF-5 ที่มีส่วนประกอบ Zinc เป็นหลัก (HS-mSi@MOF-5) และสังเคราะห์ด้วยวิธีการ hydro-thermal โดยวัสดุที่สังเคราะห์ได้ถูกวิเคราะห์ลักษณะต่างๆ โดย FTIR, SEM และ XRD ต่อมาได้นำ MOF ที่สังเคราะห์และปรับปรุงได้ไปกำจัดไอออนตะกั่วและแคดเมียมออกจากสารละลายด้วยกระบวนการดูดซับ จากการทดลองพบว่าความสามารถในการดูดซับและอัตราการดูดซับของ HS-mSi@MOF-5 เป็นตัวกลางดูดซับไอออนตะกั่วและแคดเมียมได้อย่างมีประสิทธิภาพ (312.5 mg/g สำหรับไอออนตะกั่วและ 98 mg/g สำหรับไอออนแคดเมียม; 65.2 g/mg.min$^{0.5}$) ซึ่งมีประสิทธิภาพมากกว่า MOF-5 ที่ไม่ได้ผ่านการปรับปรุง (211 mg/g สำหรับไอออนตะกั่ว และ 3.6 mg/g สำหรับไอออนแคดเมียม; 4.2 g/mg.min$^{0.5}$) โดย

จากการทดลองเสถียรภาพของ MOFs ในน้ำ พบว่า MOF-5 ที่ยังไม่ผ่านการปรับปรุงจะพบการรั่วไหลของส่วนประกอบของวัสดุ MOF ในสารละลายกรด ในขณะที่วัสดุ MOFs ที่ปรับปรุงหมู่ฟังก์ชันไทออลมีเสถียรภาพเนื่องจากชั้นของซิลิกาเจลที่ล้อมรอบ และเป็นตัวกลางของหมู่ฟังก์ชันไทออล โดยแรงดึงดูด electrostatic และหมู่ฟังก์ชันไทออลทำหน้าที่หลักในกระบวนการดูดซับไอออนโลหะตะกั่วและแคดเมียมที่มีพิษบนตัวกลาง HS-mSi@MOF-5

จากการศึกษาของ Y. Li และคณะ (2018) ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุนาโน ZIF-8 โดยการเคลือบชั้น C@silica core/shell สำหรับกระบวนการดูดซับไซโปรฟลอกซาซิน (Ciprofloxaxin, CIP) ในน้ำที่อาจเป็นอันตรายต่อปลา, ร่างกายมนุษย์ หรือระบบนิเวศซึ่งต้องมีการกำจัดออกจากน้ำ โดยกระบวนการดูดซับเป็นกระบวนการที่เหมาะสมในการกำจัด แต่จากการศึกษาอื่นพบว่าตัวกลางดูดซับแบบทั่วไปมีประสิทธิภาพในการดูดซับต่ำ โดยในการศึกษานี้ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุนาโนที่มี C@silica core/shell สำหรับการกำจัด CIP ออกจากสารละลาย โดยวัสดุนาโนที่สังเคราะห์ได้จะมีการเคลือบชั้นของซิลิกาเจลบนวัสดุ MOF ชนิด ZIF-8 โดยกระบวนการ hydrolysis ของ tetraethoxysilane (TEOS) ตามด้วยกระบวนการ carbonization XRD, FT-IR, TEM และ N_2 adsorption-desorption ถูกใช้เพื่อวิเคราะห์วัสดุที่สังเคราะห์ได้ จากรูป TEM แสดงถึงลักษณะโครงสร้างของชั้น core/shell ที่เคลือบ MOF โดยพบว่ามีความหนาของชั้นอยู่ที่ 13-28 นาโนเมตร และจากการวิเคราะห์ N_2 adsorption-desorption พบว่าสมบัติเนื้อสารของวัสดุที่สังเคราะห์ได้มีรูพรุนทั้งขนาดกลางและขนาดเล็ก และพื้นที่ผิวมีค่าเท่ากับ 594.4 ตารางเมตรต่อกรัม นอกจากนี้ปริมาณของ CIP สามารถถูกดูดซับออกจากวัฏภาคน้ำได้เนื่องจากพื้นที่ผิวของวัสดุที่สูง สมดุลของกระบวนการดูดซับอยู่ที่พีเอชเท่ากับ 6 โดยปริมาณกระบวนการดูดซับ CIP ด้วยวัสดุนาโน C@silica core/shell อยู่ที่ 516.8 มิลลิกรัมต่อกรัม ซึ่งมากกว่าตัวกลางดูดซับ ZIF-8 ที่ผ่านการเผาเพื่อให้ได้คาร์บอน และสามารถปรับปรุงประสิทธิภาพการดูดซับของวัสดุนาโนเนื้อผสมซึ่งมีประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุดในการดูดซับ CIP ด้วยการเติมไอออน Cu(II) ในสารละลายโดยความสามารถในการดูดซับสูงสุดอยู่ที่ 1,575 มิลลิกรัมต่อกรัม โดยการปรับปรุง ZIF-8 ที่ผ่านการเผาหลังจากการเคลือบชั้นซิลิกาสามารถเพิ่มแรง electrostatic ระหว่างวัสดุนาโน C@silica และ CIP ในน้ำซึ่งการเคลือบพื้นผิวจะทำให้เกิดประจุลบที่เพิ่มขึ้น

2.6.4 สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าวัสดุรูพรุนโครงข่ายโลหะสารอินทรีย์ได้ถูกนำมาใช้ในกระบวนการดูดซับสารตกค้างจากยาในวัฏภาคน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งโดยปกติมักจะถูกใช้งานในกระบวนการดูดซับในวัฏภาคก๊าซ โดยพบว่าวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์มีความสามารถในการดูดซับสารตกค้างจากยาสูงกว่าตัวกลางดูดซับชนิดถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในกระบวนการบำบัดน้ำเสียทั่วไป แต่อย่างไรก็ตามเนื่องจากวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์มีเสถียรภาพต่อน้ำต่ำ และเมื่อถูกใช้งานไปสักระยะหนึ่งส่วนประกอบต่างๆของตัวกลางดูดซับประเภทโครงข่ายอินทรีย์จะสลายตัวทำให้โครงสร้างของโครงข่ายโลหะอินทรีย์พังทลายลงและปลดปล่อยมลสารที่ถูกดูดซับหรือแม้แต่ส่วนประกอบของโครงข่ายโลหะเองลงสู่น้ำ จึงต้องมีการปรับปรุงวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์เพื่อเพิ่มความแข็งแรง, เสถียรภาพต่อน้ำและสามารถนำตัวกลางดูดซับมาเข้าสู่กระบวนการฟื้นฟูสภาพและนำกลับมาใช้งานซ้ำได้หลายครั้งด้วยการเคลือบชั้นเมโสพอรัสซิลิกา โดยภายหลังจากเคลือบชั้นเมโสพอรัสซิลิกาแล้ว มลสารในน้ำยังสามารถผ่านเข้าออกชั้นเมโสพอรัสซิลิกาสู่ตัวกลางดูดซับโครงข่ายโลหะอินทรีย์ได้ โดยความสามารถในการดูดซับยังคงเดิมหรือลดลงเพียงเล็กน้อย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

บทที่ 3
วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 วัสดุอุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

3.1.1 วัสดุอุปกรณ์และเครื่องมือในงานวิจัย

No.	Instrument	Detail
1	ขวด Duran	Schott
2	คอลัมน์ C18	4.6 x 250 มิลลิเมตร (5 ไมครอน) Cosmosil, Japan
3	เครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง	Agilent, USA
4	เครื่องกวนแม่เหล็กไฟฟ้า	Stuart UC152, UK
5	เครื่องชั่งละเอียด ทศนิยม 4 ตำแหน่ง	Mettler Toledo AG204, Serial No.: 3687-45, Switzerland
6	เครื่องวัดพีเอช	Mettler Toledo FP20, Switzerland
7	เครื่องเหวี่ยงความเร็วสูง	Heraeus, Biofuge Stratos
8	เครื่องวิเคราะห์ปริมาณอินทรีย์คาร์บอนรวม	TOC-VCPH, ASI-V, Shimadzu
9	กระดาษกรองไนลอน	0.45 µm 47 mm
10	กระบอกฉีดยา	Nipro, 3 mL
11	ชุดกรองแบบสุญญากาศ	
12	ปั๊มกรองสุญญากาศ	Scientific promotion co., LTD. Model No.26
13	ตู้อบ	Binder, Model No. BD115
14	ไซริงค์ฟิลเตอร์	Filtrex, Nylon 0.22 µm 13 mm
15	เครื่องเขย่า	PNP, SSeriker II OS-3

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

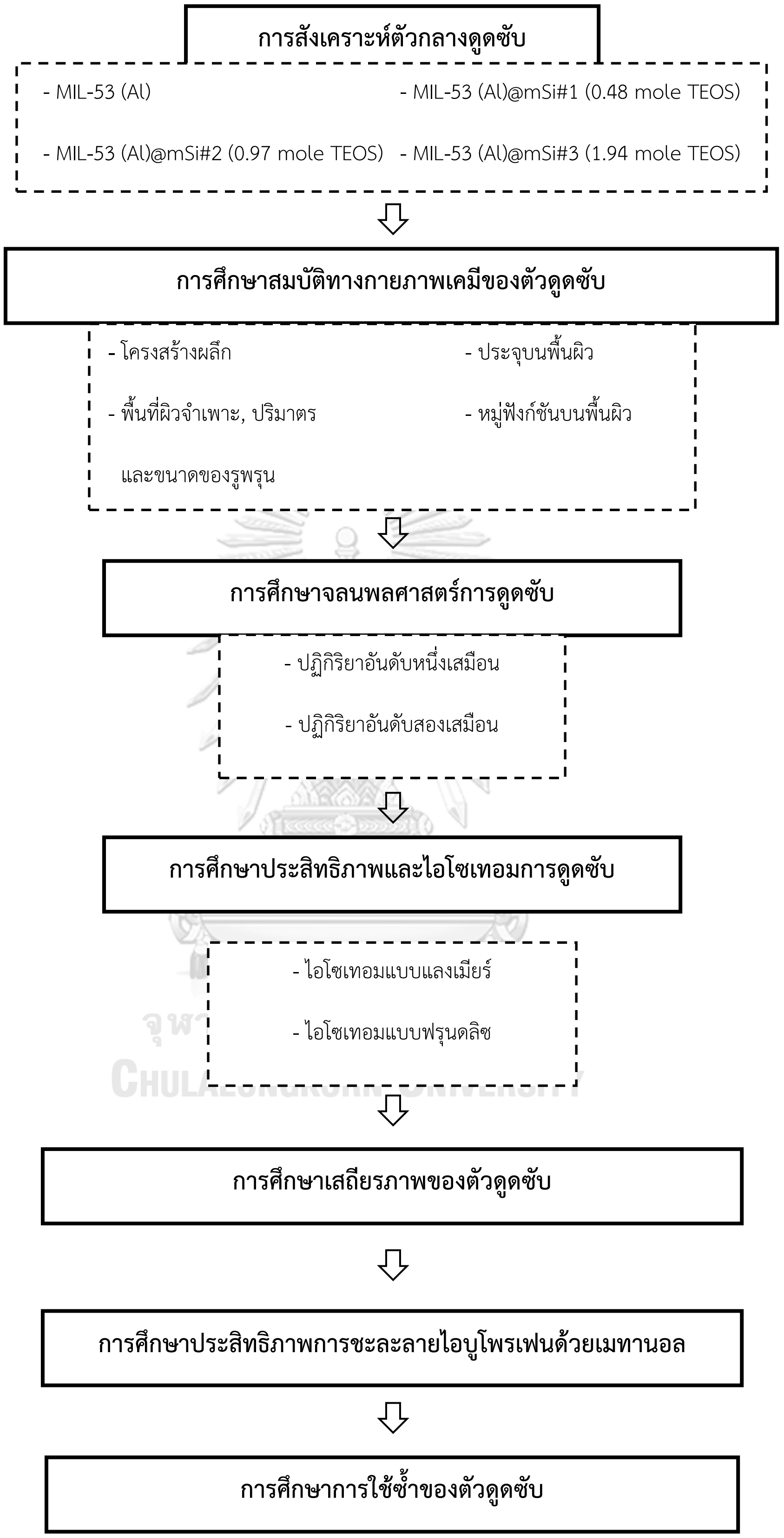
3.1.3 สารเคมี

ลำดับที่	ชื่อสารเคมี	เกรด	บริษัท
1	กรดเทเรฟทาลิก (H_2BDC)	98 %	Sigma Aldrich
2	อะลูมิเนียมไนเตรตนาโนไฮเดรต	>98 %	Sigma Aldrich
3	เมทานอล (CH_3OH)	Analytical	Qrec
4	ไอบูโพรเฟน (Ibuprofen)	99.9 %	Sigma Aldrich
5	อะซีโตน (Acetone)	HPLC	RCI Labscan
6	เอทานอล (Ethanol)	99.9 %	Qrec
7	เตตระเอทิลออโธซิลิเกต	99 %	Sigma Aldrich
8	เมทธิลฟอร์มาร์ไมด์ (DMF)	Analytical	RCI Labscan
9	กรดออร์โทฟอสฟอริก (85%)	Analytical	Emsure
10	กรดไฮโดรคลอริก (37%)	Analytical	Sigma Aldrich
11	โดเดกซิลลาไมด์ (DDA)	98 %	Sigma Aldrich
12	อะซีโตไนไตรล์ (Acetonitrile)	HPLC	Merck
13	โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)	Analytical	Emsure
14	ถ่านกัมมันต์ (Activated charcoal)	4-12 mesh size	Sigma Aldrich

3.2 วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการใช้ตัวกลางดูดซับแบบโครงข่ายโลหะสารอินทรีย์ MIL-53 (Al) และโครงข่ายโลหะสารอินทรีย์ MIL-53 (Al) ที่เคลือบเมโสพอรัสซิลิกาสัดส่วนต่างๆ เพื่อใช้เป็นตัวดูดซับสารตกค้างจากยาในน้ำเสียปนเปื้อนมลสารยา และศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับ สมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวดูดซับ จนพลศาสตร์การดูดซับ ไอโซเทอมการดูดซับ เสถียรภาพของตัวกลางดูดซับ และประสิทธิภาพของตัวกลางดูดซับในการนำกลับมาใช้ซ้ำ โดยมีขั้นตอนการทดลองดังรูปที่ 3.1

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

3.2.1 การสังเคราะห์ตัวดูดซับ

3.2.1.1 ทำการสังเคราะห์ตัวดูดซับ MIL-53 (Al) (Sánchez-Sánchez และคณะ 2015)

ทำการสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับ MIL-53 (Al) โดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิห้อง

1. เตรียมสารละลาย Al^{3+} โดยละลายอลูมิเนียมไนเตรทนาโนไฮเดรต ($Al(NO_3)_3.9H_2O$) 0.08 โมลในน้ำกลั่น 60 มิลลิลิตร โดยจะได้สารละลายใสไม่มีสี
2. เตรียมสารละลายตัวเชื่อมอินทรีย์โดยละลาย กรดเทเรฟทาลิก (H_2BDC) 0.04 โมล และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 0.08 โมลในน้ำกลั่น 60 มิลลิลิตรโดยจะได้สารละลายใสไม่มีสี
3. ทำการผสมเพื่อให้เกิดปฏิกิริยา โดยเติมสารละลายตัวเชื่อมอินทรีย์ลงในสารละลาย Al^{3+} อย่างช้าๆ และมีการปั่นกวนตลอดเวลาเป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง
4. เมื่อครบเวลาทำการหยุดปฏิกิริยาด้วยการปั่นเหวี่ยง โดยปั่นเหวี่ยง 12,000 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที
5. นำไปล้างด้วยน้ำกลั่น 3 ครั้ง
6. ทำการแช่ล้างในไดเมทธิลฟอร์มาร์ไมด์ (DMF) เป็นเวลา 3 วัน จากนั้นทำแห้งผลึก
7. ทำการแคลไซน์ (Calcination) ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 วัน
8. ทำการแช่ล้างในเมทานอล เป็นเวลา 3 วัน จากนั้นทำให้แห้ง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

3.2.1.2 ทำการสังเคราะห์ตัวดูดซับ MIL-53 (Al) ที่มีการเคลือบด้วยเมโสพอรัสซิลิกา (Tanev และ Pinnavaia, 1995)

1. นำ MIL-53 (Al) ที่ได้จากการสังเคราะห์ปริมาณ 0.54 กรัม ละลายในสารละลายที่ประกอบด้วยเอทานอลบริสุทธิ์ 9.09 โมล และน้ำปราศจากไอออน 29.6 โมลเป็นระยะเวลา 10 นาที หลังจากนั้นเติมโดเดคซิลลาไมด์ (DDA) 0.27 โมล ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นเทมเพลต
2. ปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที จนสารผสมเป็นเนื้อเดียวกัน
3. ทำการหยด TEOS 1 โมลทีละหยดทันทีภายใต้การปั่นกวนอย่างแรงเป็นเวลา 18 ชั่วโมง
4. ทำการหยุดปฏิกิริยาและนำสารละลายที่ได้ไปอบบนแผ่นแก้วที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลาหนึ่งคืน

5. ทำการกำจัด DDA ออกเพื่อให้เกิดช่องว่างภายในรูพรุนของชั้นซิลิกาด้วยการเอทานอลรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสโดยมีอัตราส่วน 1 กรัมของของแข็งที่ได้ต่อ 150 มิลลิลิตรเอทานอลเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
6. กรองผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยกระดาษกรองไนลอน 0.45 ไมโครเมตร และล้างด้วยเอทานอลอีกครั้งหนึ่งโดยใช้อัตราส่วน 100 มิลลิลิตรเอทานอลต่อกรัมของแข็ง
7. ทำขั้นตอนการสกัดตั้งแต่ขั้นตอนที่ 5-6 ทำซ้ำอีกครั้ง
8. อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลาหนึ่งคืน เก็บในโถดูดความชื้นก่อนนำมาใช้งาน

3.2.1.3 ทำการสังเคราะห์ตัวดูดซับ MIL-53 (Al) ที่มีการเคลือบด้วยเมโสพอรัสซิลิกาที่สัดส่วนต่างๆ 3 สัดส่วน

1. นำ MIL-53 (Al) ที่ได้จากการสังเคราะห์ปริมาณ 0.54 กรัม ปริมาณคงที่ทุกชั้นความหนา ละลายในสารละลายที่ประกอบด้วย DDA ซึ่งเป็นสารกำหนดโครงสร้างปริมาณ 0.08, 0.16 และ 0.32 มิลลิลิตร ในเอทานอลบริสุทธิ์ปริมาตร 10.71 มิลลิลิตร และน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 10.66 มิลลิลิตร
2. ปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที จนสารผสมเป็นเนื้อเดียวกัน
3. ทำการหยด TEOS ปริมาณต่างๆ ดังอัตราส่วนในตารางที่ 3.1 ทันทีภายใต้การปั่นกวนอย่างแรงเป็นเวลา 18 ชั่วโมง ทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีที่รวดเร็วระหว่างน้ำดีไอออไนซ์และ TEOS และเป็นการช่วยเพิ่มเสถียรภาพของ MIL-53 จากปฏิกิริยาดังกล่าว MIL-53 จะถูกเคลือบด้วยชั้นของซิลิกาทำให้สามารถป้องกันการแทรกซึมของโมเลกุลน้ำ
4. ทำการหยุดปฏิกิริยาและนำสารละลายที่ได้ไปอบบนแผ่นแก้วที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลาหนึ่งคืน
5. ทำการกำจัด DDA ออกเพื่อให้เกิดช่องว่างภายในรูพรุนของชั้นซิลิกาด้วยการเอทานอลรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสโดยมีอัตราส่วน 1 กรัมของของแข็งที่ได้ต่อ 150 มิลลิลิตรเอทานอลเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
6. กรองผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยกระดาษกรองไนลอน 0.45 ไมโครเมตร และล้างด้วยเอทานอลอีกครั้งหนึ่งโดยใช้อัตราส่วน 100 มิลลิลิตรเอทานอลต่อกรัมของแข็ง
7. ทำขั้นตอนการสกัดตั้งแต่ขั้นตอนที่ 5-6 ทำซ้ำอีกครั้ง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

8. อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลาหนึ่งคืน เก็บในโถดูดความชื้นก่อนนำมาใช้งาน

ตารางที่ 3.1 อัตราส่วนปริมาณ MIL-53 (Al) ที่ใช้ในการสังเคราะห์เมโสพอรัสซิลิกาที่สัดส่วนต่างๆ บนตัวดูดซับ MIL-53 (Al)

TEOS (ml)	อัตราส่วนระหว่าง MIL-53 (Al) : TEOS (Mole ratio)
0.28	1:0.48
0.56	1:0.97
1.12	1:1.94

3.2.2 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ

ทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวดูดซับจากขั้นตอนข้างต้นตามพารามิเตอร์ต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 3.2

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตารางที่ 3.2 พารามิเตอร์ที่ใช้ในการศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ

พารามิเตอร์	**เครื่องมือ/วิธีการวิเคราะห์**
โครงสร้างผลึก	X-Ray Diffractometer (XRD)
พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตร และขนาดของรูพรุน	Surface Area and Porosity Analyzer
หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว	Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR)
ประจุบนพื้นผิว	Acid-Base Titration
ขนาดของอนุภาคและลักษณะพื้นผิว	Scanning Electron Microscopy (SEM)
ปริมาณธาตุต่างๆ	Scanning Electron Microscope and Energy Dispersive X-ray Spectrometer (SEM-EDS)

3.2.2.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก

วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) และ MIL-53 ที่เคลือบเมโสพอรัสซิลิกาสัดส่วนต่างๆ ที่สังเคราะห์ขึ้น โดยใช้ X-Ray Powder Diffraction (XRD) ด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer ยี่ห้อ Rigaku รุ่น Smartlab™ โดย Cu Kα radiation โดยวิเคราะห์ความเข้มของรังสีเลี้ยวเบนในช่วงมุม 2θ ในช่วงระหว่าง 2-45°

3.2.2.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรของรูพรุน

วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรของรูพรุน โดยใช้ไอโซเทอมการดูดซับและคายซับก๊าซไนโตรเจน (Nitrogen adsorption isotherms) ณ อุณหภูมิ 77 องศาเคลวิน คำนวณโดยใช้แบบจำลองของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ และสมการของ Barrett-Joyner-Halenda (BJH) ในการวิเคราะห์ขนาดและปริมาตรรูพรุน

3.2.2.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว

วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับโดยใช้เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR)

3.2.2.4 การวิเคราะห์หาประจุบนพื้นผิวเป็นศูนย์ (Point of zero charge, pzc)

นำน้ำดีไอออไนซ์ปริมาตร มาปรับความเป็นกรด-ด่าง ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริค 25 มิลลิโมลาร์ และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 25 มิลลิโมลาร์ โดยใส่สารละลายกรด-เบสที่ความเข้มข้นต่างๆอย่างละ 20, 40, 60, 80 และ 100 ไมโครลิตรรวมทั้งหมด 10 ขวด ปรับปริมาตรเท่ากับ 25 มิลลิลิตร จากนั้นนำตัวดูดซับปริมาณ 0.005 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่า ที่ความเร็ว 200 รอบต่อนาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมง วัดค่าความเป็นกรด-ด่างภายหลังจากการเขย่า และหาประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของตัวดูดซับ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

3.2.3 การศึกษากระบวนการดูดซับ

3.2.3.1 การเตรียมน้ำเสียปนเปื้อนยาไอบูโพรเฟน

การเก็บน้ำตัวอย่าง

โดยทำการเก็บน้ำเสียตัวอย่างจากโรงบำบัดน้ำเสียโรงพยาบาลจุฬาลงกรณ์ เก็บน้ำเสียบริเวณที่ผ่านกระบวนการบำบัดด้วยระบบตะกอนเร่ง (Activated Sludge: AS) จากนั้นทำการกรองด้วยกระดาษกรองไนลอนขนาด 0.45 ไมครอน และน้ำไปกำจัดอินทรีย์คาร์บอนออกให้เหลือปริมาณอินทรีย์คาร์บอนน้อยที่สุดออกด้วยกระบวนการดูดซับโดยใช้ถ่านกัมมันต์ โดยใช้ปริมาณถ่านกัมมันต์ปริมาณ 8 กรัมต่อลิตร เขย่าเป็นเวลา 90 นาที กรองถ่านกัมมันต์ออกจากน้ำเสียด้วยแผ่นกรองไนลอนขนาด 0.45 ไมโครเมตรอีกครั้ง และวิเคราะห์ความเข้มข้นของ DOM ในตัวอย่างน้ำเสีย โดยใช้เครื่องวัดปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด (TOC) พบว่ามีค่า TOC ประมาณ 4-7 มิลลิกรัมคาร์บอนต่อลิตรและมีค่าพีเอชประมาณ 6.80

เตรียมสารละลายความเข้มข้นสูง (Stock solution) ของน้ำเสียที่ปนเปื้อนไอบูโพรเฟน โดยใช้เมทานอลเป็นตัวทำละลายยาที่ความเข้มข้นมาตรฐาน ให้ได้สารละลายที่มีความเข้มข้นยา 10,000 มิลลิกรัมต่อลิตร และเก็บไว้ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส ไม่ให้โดนแสง และนำมาเจือจางให้ได้ความเข้มข้นตามการทดลองต่างๆ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

3.2.3.2 การวิเคราะห์ความเข้มข้นของน้ำเสีย

1. นำน้ำตัวอย่างมากรองด้วย Syringe filter ชนิด Nylon เส้นผ่านศูนย์กลาง 13 มิลลิเมตร ที่มีรูพรุนขนาด 0.22 ไมโครเมตร
2. นำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงแบบวัฏภาคย้อนกลับ (High performance liquid chromatography, HPLC-DAD) รุ่น Agilent 1100 HPLC ด้วยคอลัมน์ C18 (4 x 250 มิลลิเมตร, 5 ไมโครเมตร ยี่ห้อ Cosmosil ประเทศญี่ปุ่น) โดยวัฏภาคเคลื่อนที่ (Mobile phase) ที่ใช้คือ Acetonitrille / 0.01 โมลาร์ Orthophosphoric เข้มข้น 85% ในสัดส่วน 70:30 ที่

อัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที Sample injection volume 40 ไมโครลิตร ที่ความยาวคลื่น 230 นาโนเมตร

3.2.3.3 การวิเคราะห์จลนพลศาสตร์การดูดซับ (Adsorption kinetics)

วิเคราะห์จลนพลศาสตร์การดูดซับแบบทีละเทของน้ำเสียปนเปื้อนชนิดมลสารเดี่ยวที่มีความเข้มข้นสูง

ตารางที่ 3.3 พารามิเตอร์ที่ใช้ในการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ

Parameters	Adsorbents		
	MIL-53 (Al)	MIL-53 (Al)@mSi	Mesoporous silica
Adsorbent dose	0.1 g/L		
Ibuprofen	10 mg/L		
Equilibrium time	0-3 h		
Temperature	25 °C		
Shaking	200 rpm		

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

1. เตรียมสารน้ำเสียที่ปนเปื้อน Ibuprofen (IBP) ความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร
2. ใส่ตัวกลางดูดซับ MIL-53 (Al) ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ลงในขวดสารละลาย
3. นำขวดสารละลายเข้าเครื่องเขย่า (Shaker) ด้วยความเร็ว 200 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส
4. เก็บตัวอย่างสารละลาย ณ เวลาเริ่มต้น และเวลาต่างๆ เท่ากับ 1, 2, 5, 10, 15, 30, 60, 120 และ 240 นาที หรือจนกระทั่งความเข้มข้นของสารละลายไม่มีการเปลี่ยนแปลง
5. ทำการแยกตัวกลางดูดซับออกจากสารละลายด้วย Syringe filter ชนิด Nylon (0.22 ไมครอน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 13 มิลลิเมตร) ลงในขวดฉีดสารตัวอย่างปริมาตร 2 มล.

6. นำตัวอย่างสารละลายไปวิเคราะห์หาปริมาณ IBP ที่คงเหลือด้วยเครื่อง HPLC-DAD ตามข้อ 3.2.3.2
7. นำค่าความเข้มข้นที่เหลืออยู่ในแต่ละช่วงเวลามาคำนวณหาความสามารถในการดูดซับที่ช่วงเวลาใดๆ ดังสมการ 3.1

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)V}{m}$$ สมการ 3.1

โดย q_t = ค่าความสามารถในการดูดซับ ณ เวลาใดๆ (มิลลิกรัมมลสารต่อกรัมตัวกลางดูดซับ)

C_i = ค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไอบูโพรเฟน (มิลลิกรัมต่อลิตร)

C_t = ค่าความเข้มข้นของสารละลายไอบูโพรเฟนที่เวลาใดๆ (มิลลิกรัมต่อลิตร)

M = ปริมาณตัวดูดซับ (มิลลิกรัม)

V = ปริมาตรของสารละลายไอบูโพรเฟน (ลิตร)

8. สร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการดูดซับและเวลาที่การดูดซับเข้าสู่สภาวะสมดุล
9. นำค่าความสามารถในการดูดซับแต่ละช่วงเวลามาสร้างกราฟ เพื่อหารูปแบบอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสม ประกอบด้วยปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเสมือน (Pseudo first-order reaction) สมการ 3.2 และปฏิกิริยาอันดับสองเสมือน (Pseudo second-order reaction) สมการ 3.3

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเสมือน (Pseudo first-order reaction)

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k}{2.303}t \qquad \text{สมการ 3.2}$$

โดย q_e = ค่าความสามารถในการดูดซับที่สมดุล (มิลลิกรัมมลสารต่อกรัมตัวกลางดูดซับ)

q_t = ค่าความสามารถในการดูดซับ ณ เวลาใดๆ (มิลลิกรัมมลสารต่อกรัมตัวกลางดูดซับ)

k = ค่าคงที่ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเสมือน

t = เวลาใดๆ (นาที)

ปฏิกิริยาอันดับสองเสมือน (Pseudo second-order reaction)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} - \frac{t}{q_e} \qquad \text{สมการ 3.3}$$

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

โดย q_e = ค่าความสามารถในการดูดซับที่สมดุล (มิลลิกรัมมลสารต่อกรัมตัวกลางดูดซับ)

q_t = ค่าความสามารถในการดูดซับ ณ เวลาใดๆ (มิลลิกรัมมลสารต่อกรัมตัวกลางดูดซับ)

k = ค่าคงที่ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเสมือน

t = เวลาใดๆ (นาที)

10. เปลี่ยนตัวกลางการดูดซับเป็น MIL-53 (Al)@mSi ที่ชั้นเมโสพอรัสซิลิกาสัดส่วนต่างๆ และเมโสพอรัสซิลิกา โดยทำการทดลองซ้ำตามข้อที่ 1-9

3.2.3.4 การวิเคราะห์ไอโซเทอมในการดูดซับ (Adsorption Isotherm)

วิเคราะห์ไอโซเทอมการดูดซับแบบทีละเทขของน้ำเสียปนเปื้อนมลสารยาไอบูโพรเฟนที่มีความเข้มข้นสูง เพื่อหาแนวโน้มการดูดซับว่ามีลักษณะการดูดซับเป็นแบบกายภาพหรือเคมี โดยอาศัยสมการเชิงเส้นของ แลงเมียร์ และฟรุนดลิช ในการอธิบายผลผ่านการทดลอง

ตารางที่ 3.4 พารามิเตอร์ที่ใช้ในการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ

Parameters	Adsorbents		
	MIL-53 (Al)	MIL-53 (Al)@mSi	Mesoporous silica
Adsorbent dose	0.1 g/L		
Ibuprofen	2-15 mg/L		
Equilibrium time	At equilibrium time		
Temperature	25 °C		
Shaking	200 rpm		

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

1. เตรียมน้ำเสียที่ปนเปื้อน Ibuprofen (IBP) ความเข้มข้น 2, 5, 7, 10, 12 และ 15 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ลงในน้ำเสียโรงพยาบาล
2. ใส่ตัวกลางดูดซับ MIL-53 (Al) ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ลงในขวดสารละลาย
3. นำขวดสารละลายเข้าเครื่องเขย่า (Shaker) ด้วยความเร็ว 200 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส
4. เก็บตัวอย่างสารละลาย ณ เวลาที่สภาวะสมดุลที่ได้จากการทดลองจลนพลศาสตร์การดูดซับ
5. ทำการแยกตัวกลางดูดซับออกจากสารละลายด้วย Syringe filter ชนิด Nylon (0.22 ไมครอน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 13 มิลลิเมตร) ลงในขวดฉีดสารตัวอย่างปริมาตร 2 มล.
6. นำตัวอย่างสารละลายไปวิเคราะห์หาปริมาณ IBP ที่คงเหลือด้วยเครื่อง HPLC-DAD ตามข้อ 3.2.3.2

7. นำค่าความเข้มข้นไอบูโพรเฟนที่จุดสมดุลในแต่ละความเข้มข้นเริ่มต้นคำนวณหาค่าความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุล
8. สร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุลและความเข้มข้นสารละลายไอบูโพรเฟนที่สภาวะสมดุล
9. นำข้อมูลที่ได้จากการทดลองมาสร้างกราฟเพื่อหาไอโซเทอมดูดซับที่เหมาะสม เพื่ออธิบายการดูดซับของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิด ประกอบด้วยไอโซเทอมแบบแลงเมียร์ สมการ 3.4 และไอโซเทอมแบบฟรุนดลิช สมการ 3.5

ไอโซเทอมแบบแลงเมียร์ (Langmuir’s isotherm)

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{bC_e q_m}$$ สมการที่ 3.4

โดย q = ความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมมลสารต่อกรัมตัวกลางดูดซับ)

q_m = ความสามารถในการดูดซับสูงสุด (มิลลิกรัมมลสารต่อกรัมตัวกลางดูดซับ)

b = ค่าคงที่การดูดซับแบบแลงเมียร์

q_e = ความเข้มข้นของสารละลายไอบูโพรเฟนที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ไอโซเทอมแบบฟรุนดลิช (Freundlich's isotherm)

$$\log q = \log K + \frac{1}{n}\log C_e$$ สมการ 3.5

โดย q = ความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมมลสารต่อกรัมตัวกลางดูดซับ)

K, 1/n = ค่าคงที่การดูดซับแบบฟรุนดริช

C_e = ความเข้มข้นของสารละลายไอบูโพรเฟนที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)

10. เปลี่ยนตัวกลางการดูดซับเป็น MIL-53 (Al)@mSi ที่ชั้นเมโสพอรัสซิลิกาสัดส่วนต่างๆ และเมโสพอรัสซิลิกา โดยทำการทดลองซ้ำตามข้อที่ 1-9

11. เปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับไอบูโพรเฟนระหว่าง MIL-53 (Al)@mSi และเมโสพอรัสซิลิกา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

3.2.4 การศึกษาเสถียรภาพของตัวกลางดูดซับ

ตารางที่ 3.5 พารามิเตอร์ที่ใช้ในการศึกษาเสถียรภาพของตัวกลางดูดซับ

Parameters	Adsorbents	
	MIL-53 (Al)	MIL-53 (Al)@mSi
Adsorbent dose	0.1 g/L	
Detention time	75 min	
Temperature	25 °C	
Shaking	200 rpm	

1. เตรียมน้ำเสียโรงพยาบาลโดยไม่เติมยาไอบูโพรเฟนปริมาตร 100 มิลลิลิตร
2. ใส่ตัวกลางดูดซับ MIL-53 (Al) และ MIL-53 (Al)@msi ที่มีสัดส่วนที่เหมาะสมปริมาณ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ลงในขวดสารละลาย
3. นำขวดสารละลายเข้าเครื่องเขย่า ด้วยความเร็ว 200 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 75 นาที โดยเก็บตัวอย่างเพื่อวัดการรั่วไหลของโครงสร้างตัวดูดซับ ณ เวลา 10, 25, 50 และ 75 นาที
4. ทำการแยกตัวกลางดูดซับออกจากสารละลายด้วย Syringe filter ชนิด Nylon (0.22 ไมครอน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 13 มิลลิเมตร)
5. วิเคราะห์หาความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไอออนที่ซึมออกจากตัวกลางดูดซับในสารละลายด้วยเครื่อง inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)
6. วิเคราะห์ปริมาณสารอินทรีย์ละลายน้ำของลิแกนด์อินทรีย์ด้วย TOC analyzer และทำกราฟมาตรฐานระหว่างอินทรีย์คาร์บอนละลายน้ำและพื้นที่ใต้กราฟของลิแกนด์อินทรีย์ที่รั่วไหลจากโครมาโตแกรม
7. ตรวจวัดคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับที่เปลี่ยนแปลงไปดังการทดลองที่ 2 และหาโครงสร้างการพังทลายของรูพรุนภายในตัวกลางดูดซับด้วยวิธี N_2 adsorption isotherm

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

3.2.5 การศึกษาประสิทธิภาพการชะละลายไอบูโพรเฟนจาก MIL-53 (Al) และ MIL-53 (Al)@mSi ด้วยเอทานอล

ตารางที่ 3.6 พารามิเตอร์ที่ใช้ในการศึกษาประสิทธิภาพการชะละลายไอบูโพรเฟน

Parameters	Adsorbents	
	MIL-53 (Al) (used)	MIL-53 (Al)@mSi (used)
Adsorbent dose	0.01 g	
Recovery ratio MeOH: DI	10:0, 7:3, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8 and 1:9	
Vol. of MeOH: adsorbent wt.	1000:1, 2000:1, 4000:1 and 8000:1	
Extraction time	180 min	
Temperature	25 °C	
Shaking	200 rpm	

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

1. แยกตัวกลางดูดซับ MIL-53 (Al) และ MIL-53 (Al)@mSi ที่ชั้นความหนามีความสามารถในการดูดซับสูงสุดและผ่านการใช้งานแล้วด้วย Syringe filter ชนิด Nylon (0.22 ไมครอน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 13 มิลลิเมตร)
2. ชะล้างยาไอบูโพรเฟนที่อยู่บนพื้นผิวตัวกลางดูดซับออกด้วยวิธี solvent extraction โดยหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการชะล้างไอบูโพรเฟนออกจากตัวกลางดูดซับ ใส่ตัวกลางดูดซับที่ได้จากการกรองในสารละลายที่ประกอบด้วยเมทานอลและน้ำปราศจากไอออนสัดส่วนต่างๆ ประกอบด้วย 10:0, 7:3, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8 และ 1:9 โดยแต่ละสัดส่วนมีปริมาตร 20 มิลลิลิตร
3. นำขวดสารละลายเข้าเครื่องเขย่า ด้วยความเร็ว 200 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 180 นาที

4. แยกตัวกลางดูดซับ MIL-53 (Al) ออกจากตัวทำละลายเมทานอลด้วย Syringe filter ชนิด Nylon (0.22 ไมครอน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 13 มิลลิเมตร)

5. นำตัวทำละลายเมทานอลที่แยกตัวกลางดูดซับออกแล้วไปวิเคราะห์หาปริมาณ IBP ที่ถูกชะล้างออกจากตัวกลางดูดซับ MIL-53 (Al) ด้วยเครื่อง HPLC-DAD ตามข้อ 3.2.3.2 และเปรียบเทียบความสามารถในการชะล้างกับความสามารถในการดูดซับไอบูโพรเฟนของตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) โดยหาสัดส่วนที่เหมาะสมที่สุดในการชะล้าง

6. ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อที่ 1-5 โดยเปลี่ยนตัวกลางดูดซับเป็น MIL-53 (Al)@mSi สัดส่วนที่มีความสามารถในการดูดซับสูงสุด

7. โดยหลังจากได้สัดส่วนระหว่างเมทานอลและน้ำปราศจากไอออนที่เหมาะสมแล้ว ทำการหาสัดส่วนระหว่างสารละลายและตัวกลางดูดซับที่เหมาสมที่สุด โดยใส่ตัวกลางดูดซับที่ได้จากการกรอง 8. มิลลิกรัม ในสารละลายที่ประกอบด้วยสัดส่วนเมทานอลและน้ำปราศจากไอออนสัดส่วนที่เหมาะสม ในปริมาตรต่างๆ ประกอบด้วย 10, 20,40 และ 80 มิลลิลิตร

9. ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อที่ 1-8 โดยเปลี่ยนตัวกลางดูดซับเป็น MIL-53 (Al)@mSi สัดส่วนที่มีความสามารถในการดูดซับสูงสุด

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

3.2.6 การศึกษาประสิทธิภาพการใช้ซ้ำของตัวกลางดูดซับ

ตารางที่ 3.7 พารามิเตอร์ที่ใช้ในการศึกษาประสิทธิภาพการใช้ซ้ำ

Parameters	Adsorbents	
	MIL-53 (Al) (extracted by MeOH	MIL-53 (Al)@mSi (extracted by MeOH)
Recovery	1, 2, times	
Adsorbent dose	0.1 g/L	
Temperature	25 °C	
Shaking	200 rpm	

ในการทดลองนี้เป็นการศึกษาความสามารถของตัวกลางดูดซับในการนำกลับมาใช้ซ้ำหลังจากการนำตัวดูดซับไปฟื้นสภาพโดยการชะละลายด้วยตัวทำละลาย (Solvent extraction) ในสภาวะการชะล้างที่เหมาะสมจากการทดลองที่ 3.2.5 โดยทำการวิเคราะห์ไอโซเทอมการดูดซับที่มีสารตกค้างจากยา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

1. แยกตัวกลางดูดซับ MIL-53 (Al) ที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วย Syringe filter ชนิด Nylon (0.22 ไมครอน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 13 มิลลิเมตร)
2. ใส่ตัวกลางดูดซับที่ได้จากการกรองในสภาวะการชะล้างที่เหมาะสมจากการทดลองที่ 3.2.5 เพื่อชะล้างสารตกค้างจากยาไอบูโพรเฟนบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับออกให้หมด
3. นำตัวกลางดูดซับมาล้างด้วยน้ำกลั่นอีกครั้ง
4. อบแห้งตัวกลางดูดซับที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส
5. ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับโดยศึกษาไอโซเทอมการดูดซับตามขั้นตอนที่ 3.2.3.4
6. นำตัวกลางดูดซับมาใช้ซ้ำและทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อที่ 1-5 เป็นจำนวน 2 ครั้ง
7. ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อที่ 1-6 โดยเปลี่ยนตัวกลางดูดซับเป็น MIL-53 (Al)@mSi สัดส่วนที่มีความสามารถในการดูดซับสูงสุด

บทที่ 4
ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

4.1 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีและกายภาพของตัวกลางดูดซับ

ผลการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีและกายภาพของตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ ประกอบด้วยการวิเคราะห์โครงสร้างของผลึก (X-ray diffraction, XRD) การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรรูพรุน (Specific surface area, BET) การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว (Scanning electron microscope, SEM) การวิเคราะห์หาปริมาณธาตุ (Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว (Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR) และการวิเคราะห์หาพีเอชที่ประจุบนพื้นผิวเป็นศูนย์ (Point of zero charge, PZC) เพื่อใช้อธิบายลักษณะโครงสร้างของตัวกลางดูดซับที่ทำการสังเคราะห์ขึ้น และกลไกการดูดซับของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิด

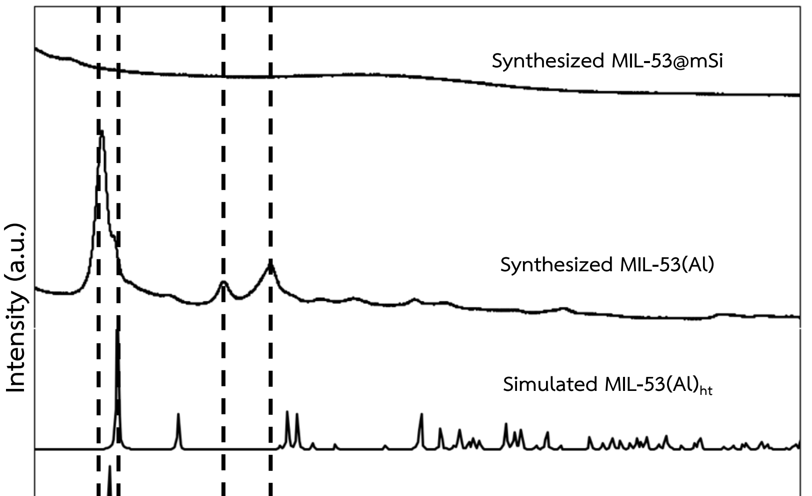
4.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

วิธี X-Ray Powder Diffraction (XRD) ถูกใช้เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) และ MIL-53@mSi ที่สังเคราะห์ขึ้น ด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (Smartlab X-ray diffractometer ยี่ห้อ Rigaku) โดย Cu Kα radiation โดยวิเคราะห์ความเข้มของรังสีในช่วงมุม (2θ) ระหว่าง 5 ถึง 45 องศา แสดงดังรูปที่ 4.1 พบว่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) ปรากฏพีคที่ทำมุม (2θ) ต่างๆประกอบด้วย 8.52, 9.12, 14.92, และ 17.35 องศา ซึ่งมีความสอดคล้องตามกับผลการวิเคราะห์ในงานวิจัยของ Sánchez-Sánchez และคณะ (2015) และ J. Liu และคณะ (2013) และแบบจำลอง MIL-53(Al)-ht ซึ่งจำลองโครงสร้างรูพรุนขนาดใหญ่ โดย MIL-53 มีโครงสร้างที่สามารถตกผลึกได้ทั้งหมดสามลักษณะในขณะที่ยังคงสัณฐานเดิมประกอบด้วย 1) โครงสร้างรูพรุนขนาดใหญ่ (Large-pore structure : lp) เป็นโครงสร้างที่ปราศจากน้ำ 2) โครงสร้างรูพรุนแคบ (Narrow-pore structure : np) เป็นโครงสร้างที่อยู่ในรูปของไฮเดรต และ

3) โครงสร้างที่ถูกสังเคราะห์ขึ้น (As synthesized : as) ซึ่งยังมีการปรากฏของลิแกนด์ (เทเรฟทาเลท) ภายในช่องว่างรูพรุน (Giovine และคณะ 2017) MIL-53(Al) ที่สังเคราะห์ขึ้นเป็นไปตามแบบจำลองของ MIL-53(Al)-ht โดยมีลักษณะโครงสร้างของรูพรุนขนาดใหญ่และปราศจากน้ำ เกิดจากกระบวนการกระตุ้นตัวกลางดูดซับด้วยกระบวนการแคลซิเนชั่น (Calcination) เพื่อกำจัดลิแกนด์ที่เหลืออยู่

รูปแบบ XRD ของตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) ที่สังเคราะห์ขึ้นมีความสอดคล้องกับแบบจำลอง MIL-53(Al)-ht แต่เมื่อนำตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) ทำการเคลือบด้วยชั้นของเมโสพอรัสซิลิกา (MIL-53@mSi) ปรากฏพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เพียงเล็กน้อยและมีช่วงกว้างดังรูปที่ 4.1 อาจจะเป็นการบ่งบอกถึงการเคลือบของชั้นซิลิกา ถึงแม้ว่าจะไม่พบพีคของ SiO_2 อย่างชัดเจนในรูปแบบ XRD ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างผลึกที่มีลักษณะเป็นอสันฐาน (Amorphous) (J. Zhang และคณะ 2016)



รูปที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ XRD ระหว่าง MIL-53(Al) และ MIL-53@mSi ที่สังเคราะห์ขึ้นเปรียบเทียบกับ XRD Simulation ของ MIL-53(Al)

4.1.2 ปริมาณเมโสพอรัสซิลิกา

สัดส่วนของตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) ต่อเมโซพอรัสซิลิกาสามารถวิเคราะห์ได้ โดยหาสัดส่วนที่หายไปจากการเผาไหม้ของลิแกนด์อินทรีย์ภายในโครงสร้าง MIL-53(Al) โดยนำตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) ไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 15 นาที และน้ำหนักของแกนโลหะที่เหลืออยู่ สำหรับ MIL-53@mSi ที่สัดส่วนต่างๆ ทำการชั่งน้ำหนักก่อนเผาแล้วจึงนำมาหักลบกับน้ำหนักหลังการเผาโดยคำนวณในรูปแบบของร้อยละสัดส่วน mSi ที่เหลืออยู่ต่อสัดส่วน MIL-53(Al) จากผลการทดลองพบว่า MIL-53(Al)@mSi จะมีปริมาณของน้ำหนักของสารอนินทรีย์เหลืออยู่มากกว่า MIL-53(Al) ที่ไม่ได้เคลือบ เนื่องจากส่วนประกอบของแกนโลหะและเมโสพอรัสซิลิกา และสัดส่วนของ mSi จะเพิ่มขึ้นเป็นไปตามระดับชั้นความหนาของ mSi ที่เคลือบอยู่

ตารางที่ 4.1 ปริมาณร้อยละของเมโสพอรัสซิลิกาต่อ MIL-53(Al)

Materials	ลิแกนด์อินทรีย์ (B_2DC) (%)	แกนโลหะ (Al) (%)	เมโสพอรัสซิลิกา (%)
MIL-53(Al)	67.23	32.77	-
MIL-53@mSi #1	55.14	26.88	17.98
MIL-53@mSi #2	52.85	25.76	21.39
MIL-53@mSi #3	39.62	19.31	41.07

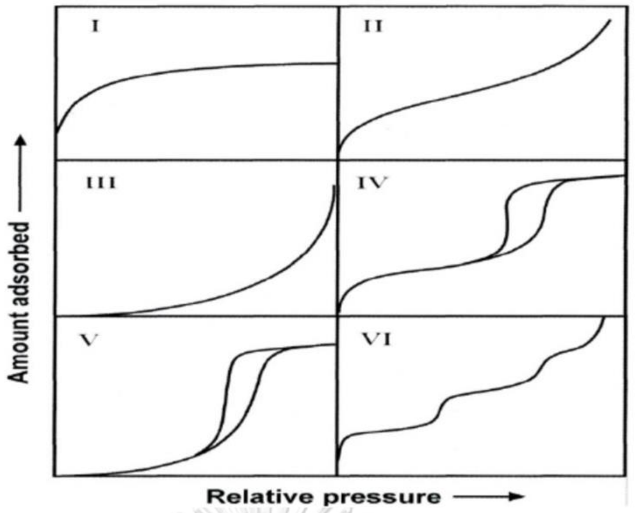
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

4.1.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ

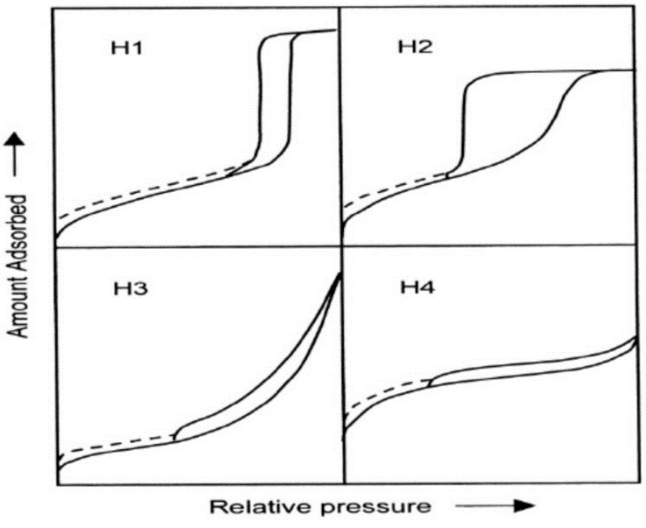
การวิเคราะห์ไอโซเทอมการดูดซับและคายซับของก๊าซไนโตรเจนถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรรูพรุน โดยใช้ทฤษฎีของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) ในการคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะและทฤษฎีของ Barrett-Joyner-Halenda (BJH) ในการคำนวณหาขนาดและปริมาตรรูพรุน จากผลการวิเคราะห์การดูดซับก๊าซไนโตรเจนแสดงดังรูปที่ 4.4 พบว่าหลังจากนำตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) เคลือบชั้นเมโสพอรัสซิลิกา ส่งผลให้ปริมาณก๊าซไนโตรเจนถูก

ดูดซับได้ลดลงตามลำดับสัดส่วนของชั้นเมโสพอรัสซิลิกาที่เคลือบ จากการคำนวณพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยทฤษฎีของ BET แสดงถึงพื้นที่ผิวจำเพาะที่ลดลง โดย MIL-53(Al), MIL-53@mSi#1, MIL-53@mSi#2 และ MIL-53@mSi#3 มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 772, 699, 555 และ 487 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ และเมื่อเปรียบเทียบกับไอโซเทอมการดูดซับก๊าซไนโตรเจนตามระบบ International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) ดังรูปที่ 4.2 มีลักษณะไอโซเทอมการดูดซับสอดคล้องกับรูปแบบที่ 4 คือมีลักษณะเป็นฮิสเทอริซิสลูป (Hysteresis loop) จากการเกิด Capillary condensation ของก๊าซไนโตรเจนภายในรูพรุนขนาดกลาง (Mesoporous) ซึ่งมีขนาดรูพรุนระหว่าง 2 ถึง 50 นาโนเมตร โดยในตอนต้นที่มีความดันสัมพัทธ์ต่ำจะเกิดการดูดซับก๊าซแบบชั้นเดียว (Monolayer)-การดูดซับแบบหลายชั้น (Multilayer) ต่อมาเมื่อความดันสัมพัทธ์เริ่มสูงขึ้น ภายในรูพรุนขนาดกลางจะมีการดูดซับแบบหลายชั้น จนกระทั่งความดันสัมพัทธ์ถึงค่าหนึ่งก๊าซไนโตรเจนจะเกิดการควบแน่น ในสภาวะคล้ายกับของเหลวภายในรูพรุน ซึ่งเรียกว่าปรากฏการณ์ Capillary condensation จึงเกิดผลของแรงระหว่างแรงตึงผิวของของเหลวกับผนังรูพรุนที่สัมผัสกัน เป็นเหตุให้เส้นของไอโซเทอมการดูดซับและคายซับไม่ทับซ้อนกัน และจากการจำแนกรูปแบบของฮิสเทอรีซิสลูปที่เกิดขึ้นตามระบบ IUPAC ดังรูปที่ 4.3 พบว่ามีลักษณะลูปสอดคล้องกับแบบ H3 ซึ่งเกิดจากการรวมตัวกันของอนุภาคทำให้เกิดโครงสร้างรูพรุนแบบช่อง (Slit-shaped pore) โดยอนุภาคมักจะมีรูปร่างเป็นแผ่นหรือทำมุมกัน ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาของ Sánchez-Sánchez และคณะ (2015) ที่ทำการสังเคราะห์ MIL-53(Al) ที่อุณหภูมิห้องมีไอโซเทอมการดูดซับก๊าซไนโตรเจนชนิดที่ 4 ซึ่งมีรูพรุนขนาดกลาง โดยมีพื้นที่ผิวจำเพาะ 1,048 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) ที่สังเคราะห์ได้ พบว่ามีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยกว่า เนื่องจากกระบวนการแคลซิเนชั่นระหว่างขั้นตอนการสังเคราะห์ อาจจะมีอุณหภูมิสูงไม่เพียงพอในการกำจัดลิแกนด์อินทรีย์ (BDC) ที่หลงเหลืออยู่ภายในรูพรุนได้ทั้งหมด ในขณะที่ MIL-53(Al) ที่เคลือบชั้นเมโสพอรัสซิลิกามีพื้นที่ผิวลดลง เนื่องจากชั้นของเมโสพอรัสซิลิกาที่เคลือบ ซึ่งทำหน้าที่เพิ่มเสถียรภาพปกคลุมพื้นที่ผิวบางส่วนของ MIL-53(Al) (Z. Li และ Zeng, 2014)

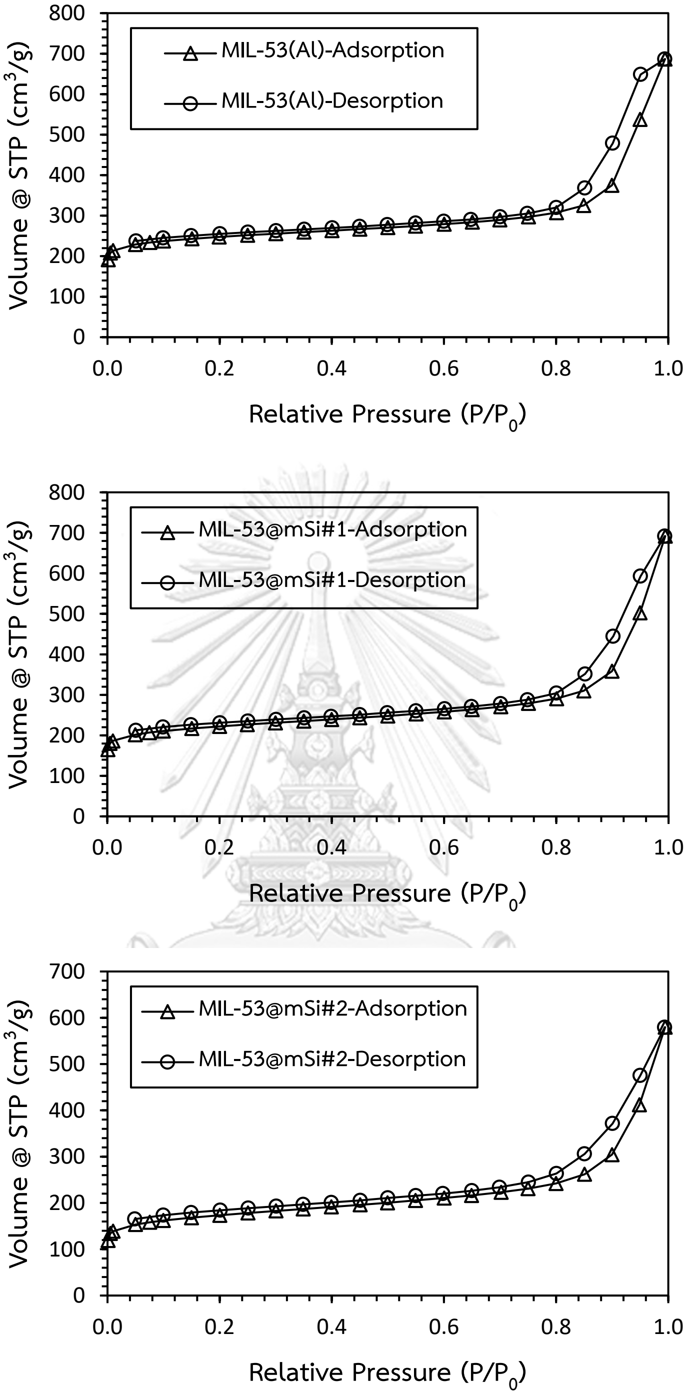
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University



รูปที่ 4.2 การจำแนกไอโซเทอมการดูดซับตามระบบ IUPAC
(Alothman, 2012)

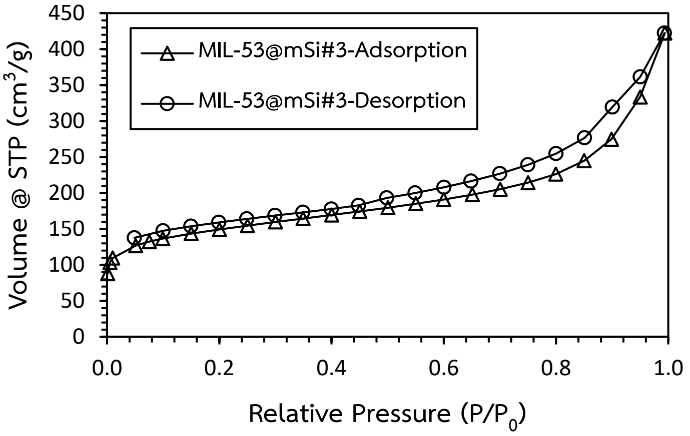


รูปที่ 4.3 การจำแนกรูปแบบของ Hysteresis loop ตามระบบ IUPAC
(Alothman, 2012)



รูปที่ 4.4 ไอโซเทอมการดูด-คายซับก๊าซไนโตรเจน

ของ MIL-53(Al), MIL-53@mSi#1, MIL-53@mSi#2 และ MIL-53@mSi#3 ตามลำดับ (บน-ล่าง)



รูปที่ 4.4 ไอโซเทอมการดูด-คายซับก๊าซไนโตรเจนของ MIL-53(Al), MIL-53@mSi#1, MIL-53@mSi#2 และ MIL-53@mSi#3 ตามลำดับ (บน-ล่าง) (ต่อ)

ขนาดและปริมาตรรูพรุนสามารถวิเคราะห์โดยใช้ทฤษฎีของ BJH พบว่า MIL-53(Al), MIL-53@mSi#1, MIL-53@mSi#2 และ MIL-53@mSi#3 มีปริมาตรรูพรุนทั้งหมด 0.9242, 0.9637, 0.8512 และ 0.67 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ตามลำดับ ซึ่งประกอบด้วยปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กร้อยละ 30.46, 24.09, 18.39 และ 15.73 ของปริมาตรรูพรุนทั้งหมด ตามลำดับ และมีขนาดรูพรุนเฉลี่ย 2.75, 3.06, 3.23 และ 3.68 นาโนเมตร ตามลำดับ โดยขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวกลางดูดซับหลังจากเคลือบด้วยเมโสพอรัสซิลิกาพบว่ามีขนาดเพิ่มขึ้นเนื่องจากรูพรุนของเมโสพอรัสซิลิกาซึ่งมีรูพรุนขนาดกลาง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ 4.2 พื้นที่ผิวจำเพาะ BET, ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) และ MIL-53 ที่เคลือบชั้นเมโสพอรัสซิลิกาความหนาต่างๆ

Materials	S_{BET}[1] (m^2g^{-1})	S_{micro}[2] (m^2g^{-1})	S_{micro}/S_{BET}	V_{micro}[3] (cm^3g^{-1})	V_{total} (cm^3g^{-1})	V_{micro}/V_{total}	V_{meso}[3]/V_{total}	Pore size[4] (nm)
MIL-53(Al)	772	542	0.7021	0.2815	0.9242	0.3046	0.6954	2.75
MIL-53@mSi #1	699	447	0.6395	0.2322	0.9637	0.2409	0.7591	3.06
MIL-53@mSi #2	555	301	0.5423	0.1565	0.8512	0.1839	0.8161	3.23
MIL-53@mSi #3	487	202	0.4148	0.1054	0.6700	0.1573	0.8427	3.68
PAC	175[5]				0.457[5]			2.16[5]

[1] Specific surface area using N_2 adsorption with the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method

[2] Micropore surface area calculated using the t-plot method

[3] Micropore volume calculated using the t-plot method, Mesopore volume = V_{total}-V_{micro}

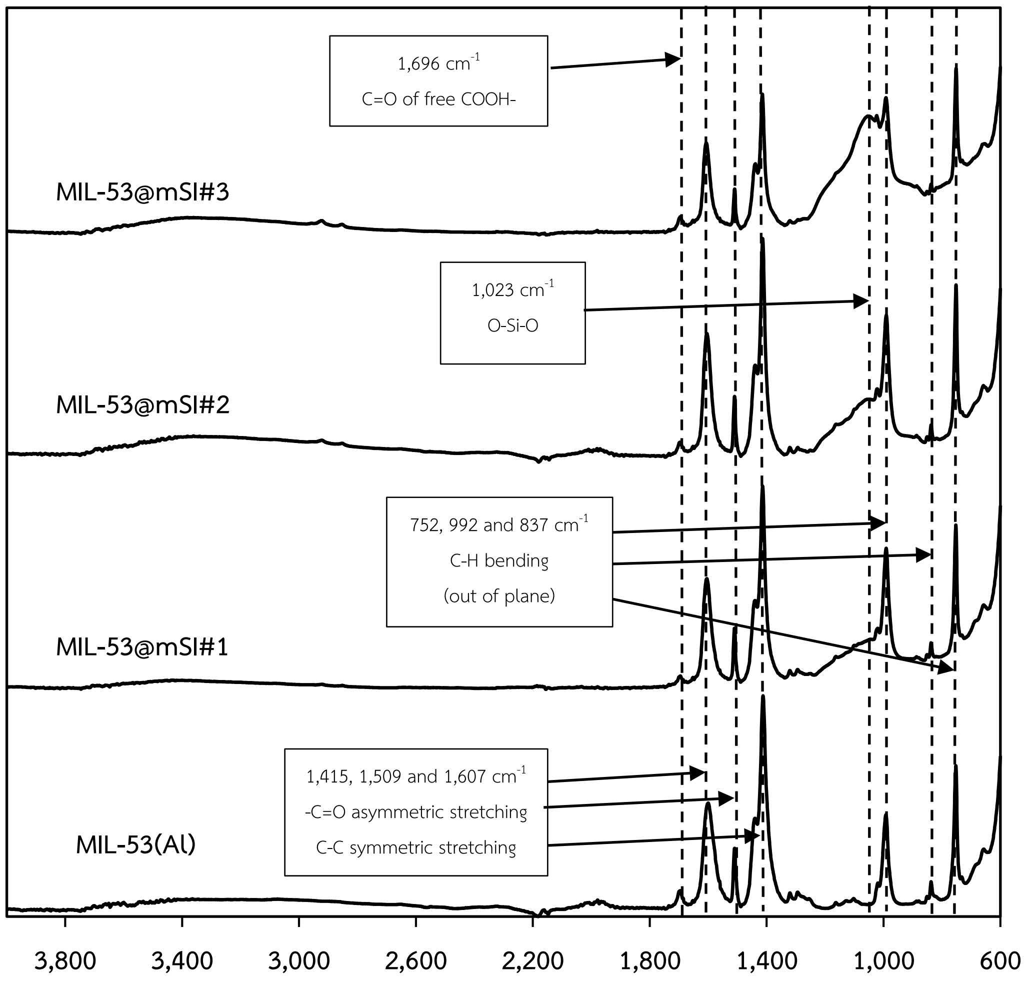
[4] Average pore Radius

[5] ต่อศักดิ์ นวนิล, 2560

4.1.4 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) และ MIL-53 ที่เคลือบชั้นเมโสพอรัสซิลิกาความหนาต่างๆ (MIL-53@mSi) สามารถวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer(FT-IR) ซึ่งเป็นเทคนิคการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของโมเลกุล โดยกระตุ้นสารด้วยพลังงานแสง เมื่อแสงอินฟราเรดที่มีความยาวคลื่นต่างๆ ผ่านโมเลกุลของสารอินทรีย์ พันธะเคมีในโมเลกุลของสารจะดูดกลืนพลังงานที่ค่าความยาวคลื่นต่างๆ เกิดการสั่น ยืด และการงอของพันธะ โดยพลังงานของแต่ละความยาวคลื่นจะถูกแปรผลออกมาเป็นสเปกตรัม ซึ่งสารแต่ละชนิดมีลักษณะของสเปกตรัมที่เฉพาะ จึงสามารถนำมาเปรียบเทียบกับเสปกตรัมของสารต่างๆที่มีอยู่ในฐานข้อมูลเพื่อบ่งบอกถึงชนิดของสารนั้นๆ



รูปที่ 4.5 สเปกตรัม FT-IR
ของ MIL-53(Al), MIL-53@mSi#1, MIL-53@mSi#2 และ MIL-53@mSi#3 ตามลำดับ (ล่าง-บน)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

จากผลการวิเคราะห์สเปกตรัม IR ของตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) และ MIL-53(Al) ที่เคลือบด้วยชั้นเมโสพอรัสซิลิกาสัดส่วนต่างๆ พบว่ามีลักษณะใกล้เคียงกันทั้งหมด จากรูปที่ 4.5 แถบสเปกตรัมปรากฏพีคที่ความถี่ต่างๆ ประกอบด้วย พีคที่ความถี่ระว่าง 730 ซม$^{-1}$ ถึง 1,100 ซม$^{-1}$ (752 ซม$^{-1}$ 992 ซม$^{-1}$ และ 837 ซม$^{-1}$) เกิดจากการสั่นแบบยืดของพันธะ C-H และตั้งฉากกับระนาบ (Out of plane) ซึ่งบ่งบอกถึงการมีอยู่ของวงแหวนอินทรีย์ภายในโครงสร้างของ MIL-53(Al) นอกจากนี้ความถี่ที่ 1,415 ซม$^{-1}$ 1,509 ซม$^{-1}$ และ 1,607 ซม$^{-1}$ เกิดจากการสั่นแบบยืดของพันธะ -C=O และ C-C (อสมมาตรและสมมาตร ตามลำดับ) เป็นการยืนยันของการเชื่อมต่อกันของพันธะ -C=O ระหว่างแกนโลหะ (อลูมิเนียม) และลิแกนด์อินทรีย์ (กรดเทเรฟทาลิก) (Rahmani และ Rahmani, 2018) และยังมีการพบความถี่อ่อนๆของพีคที่ 1,439 ซม$^{-1}$ และ 1,600 ซม$^{-1}$ ซึ่งเป็นการบ่งบอกถึง C=C และ

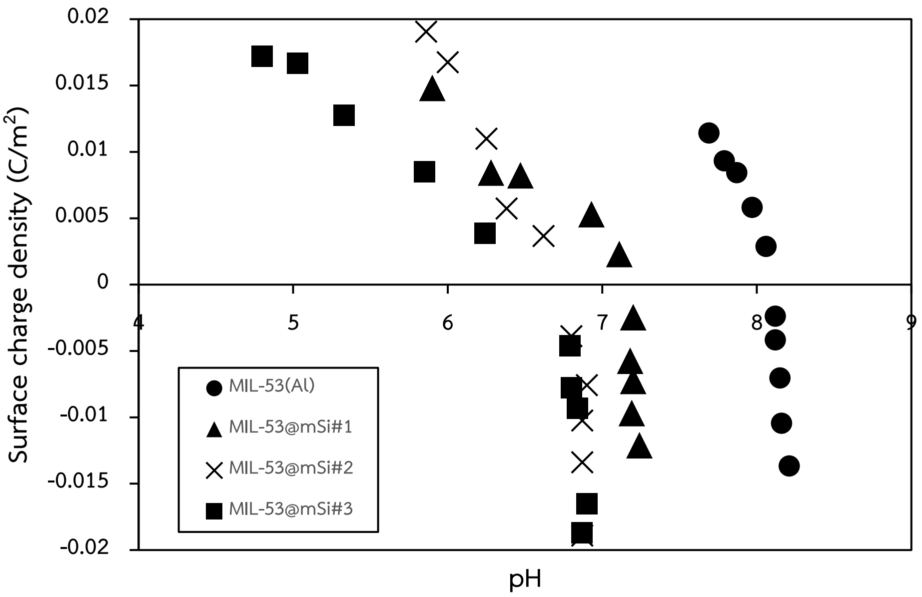
C-C ของวงแหวนเบนซีนภายในโครงสร้างของตัวกลางดูดซับ อย่างไรก็ตามจากผลการวิเคราะห์พบว่าที่ความถี่ 1,696 ซม$^{-1}$ ปรากฏพีคเล็กๆเกิดจากการสั่นแบบยืดของหมู่ฟังก์ชัน -COOH อิสระ ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันของลิแกนด์อินทรีย์ (กรดเทเรฟทาลิก) แสดงถึงการมีอยู่ของลิแกนด์ภายในช่องว่างของ MIL-53(Al) อันเนื่องมาจากขั้นตอนการสังเคราะห์ที่ใช้อุณหภูมิสูงไม่เพียงพอที่จะกำจัดลิแกนด์เหล่านี้ภายในช่องว่างได้ทั้งหมด (Mounfield และ Walton, 2015)

เมื่อเปรียบเทียบข้อแตกต่างระหว่างผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) และ MIL-53@mSi พบการปรากฎของพีคที่ความถี่ 1,023 ซม$^{-1}$ ซึ่งเป็นพีคสเปกตรัมการสั่นของพันธะ Si-O-Si (Nakanishi, Tomita และ Kato, 2015) เป็นการยืนยันของการมีอยู่ของชั้นเมโสพอรัสซิลิกาที่เคลือบ MIL-53(Al) ไว้ โดยพีคนี้จะยิ่งสูงขึ้นตามชั้นความหนาของเมโสพอรัสซิลิกาที่เพิ่มขึ้น

4.1.5 การวิเคราะห์ประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของตัวกลางดูดซับ

การวิเคราะห์หาประจุที่ผิวของตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al), MIL-53@mSi#1, MIL-53@mSi#2 และ MIL-53@mSi#3 เป็นศูนย์ ด้วยวิธีไทเทรตกรด-เบส โดยทำการวัดค่าพีเอชเริ่มต้นและพีเอชที่เปลี่ยนแปลงไป โดยค่าประจุไฟฟ้าที่พื้นผิวตัวกลางดูดซับจะขึ้นอยู่กับค่าพีเอชของสารละลาย เมื่อค่าพีเอชของสารละลายมีค่าสูงกว่าค่าประจุที่พื้นผิวเป็นศูนย์ (pH_{pzc}) พื้นผิวของตัวกลางดูดซับจะแสดงประจุเป็นลบ ในทางกลับกันถ้าค่าพีเอชของสารละลายมีค่าน้อยกว่าประจุที่พื้นผิวเป็นศูนย์ พื้นผิวของตัวกลางดูดซับจะแสดงประจุบวก จากรูปที่ 4.6 พบว่าค่าประจุที่พื้นผิวเป็นศูนย์ของตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) มีค่าเท่ากับ 8.08 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับการศึกษาของ J. Li และคณะ (2014) ที่มีค่าพีเอชประมาณ 8.5 นอกจากนี้ MIL-53(Al) ที่เคลือบชั้นเมโสพอรัสซิลิกาที่สัดส่วนต่างๆ พบว่ามีค่าประจุที่พื้นผิวเป็นศูนย์ลงลดตามสัดส่วนซิลิกา ซึ่งตัวกลางดูดซับ MIL-53@mSi#1, MIL-53@mSi#2, MIL-53@mSi#3 และ PAC มีค่าเท่ากับ 7.16, 6.70, 6.46 และ 9.00 (ต่อศักดิ์ นวนิล, 2560) ตามลำดับ เนื่องจากประจุที่พื้นผิวของเมโสพอรัสซิลิกามีค่าเพียง pH_{pzc}=5.2 (Kokunešoski และคณะ 2010)

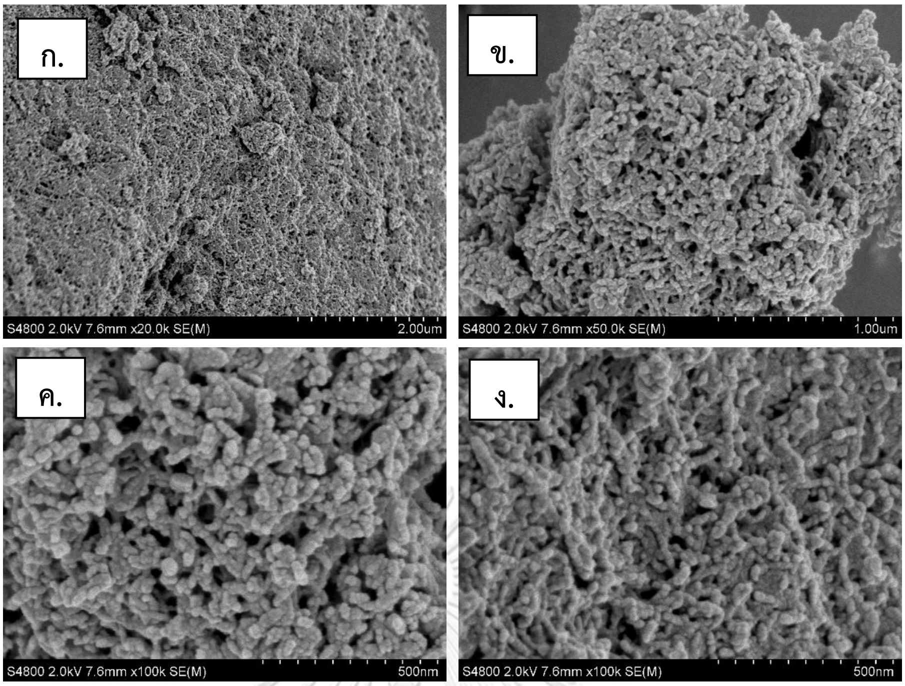
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



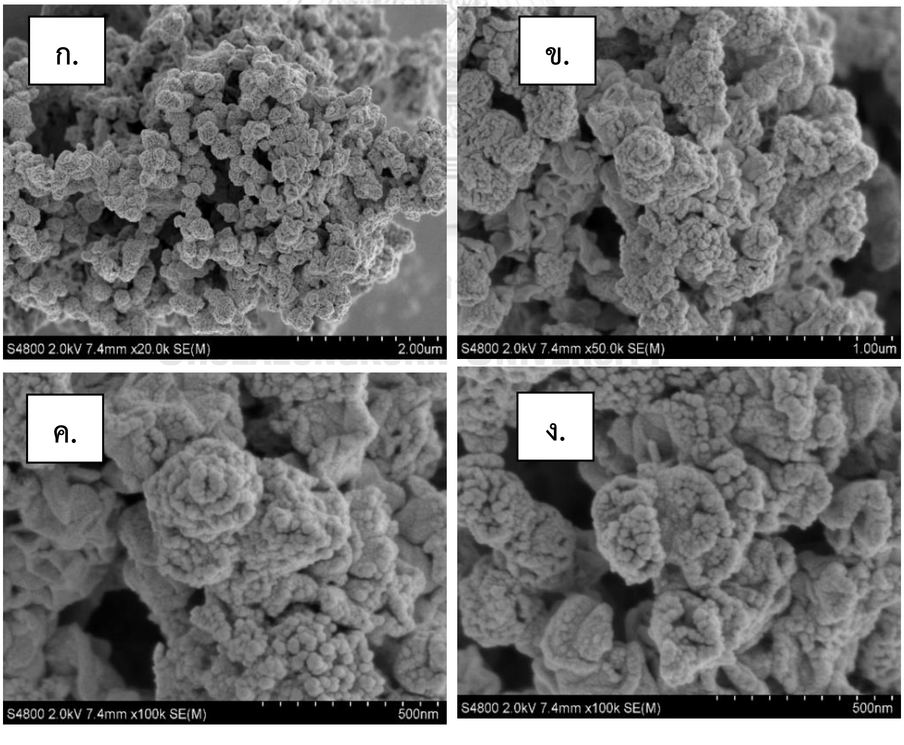
รูปที่ 4.6 ประจุบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับ
MIL-53(Al), MIL-53@mSi#1, MIL-53@mSi#2 และ MIL-53@mSi#3

4.1.6 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของตัวกลางดูดซับ

ผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของตัวกลางดูดซับของ MIL-53(Al) และ MIL-53@mSi ที่เคลือบด้วยเมโสพอรัสซิลิกาชั้นความหนาต่างๆ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า, 50,000 เท่า และ 100,000 เท่า แสดงดังรูปที่ 4.7 พบว่า MIL-53(Al) มีการเรียงตัวของอนุภาคอย่างไม่เป็นระเบียบ ขนาดของอนุภาคเล็กมากและมีรูปร่างคล้ายแท่ง (Rod) ซึ่งแต่ละแท่งมีความยาวน้อยกว่า 500 นาโนเมตร โดยเมื่อเปรียบเทียบลักษณะพื้นผิวกับ MIL-53@mSi ที่เคลือบด้วยเมโสพอรัสซิลิกาดังรูปที่ 4.8 พบว่าMIL-53@mSi มีลักษณะของพื้นผิวที่ขรุขระและมีความหนามากกว่าตัวกลางดูดซับที่ไม่ผ่านการเคลือบ นอกจากนี้ที่กำลังขยาย 100,000 เท่าพบว่าที่พื้นผิวมีลักษณะพองและไม่เป็นระเบียบ เนื่องจากชั้นของเมโสพอรัสซิลิกาที่ปกคลุมอยู่ภายนอก



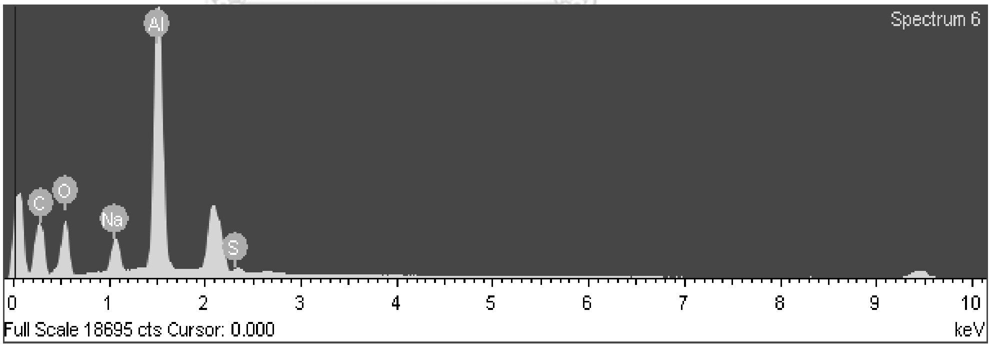
รูปที่ 4.7 ลักษณะพื้นผิวของ MIL-53(Al) โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า (ก), 50,000 เท่า (ข) และ 100,000 เท่า (ค,ง)



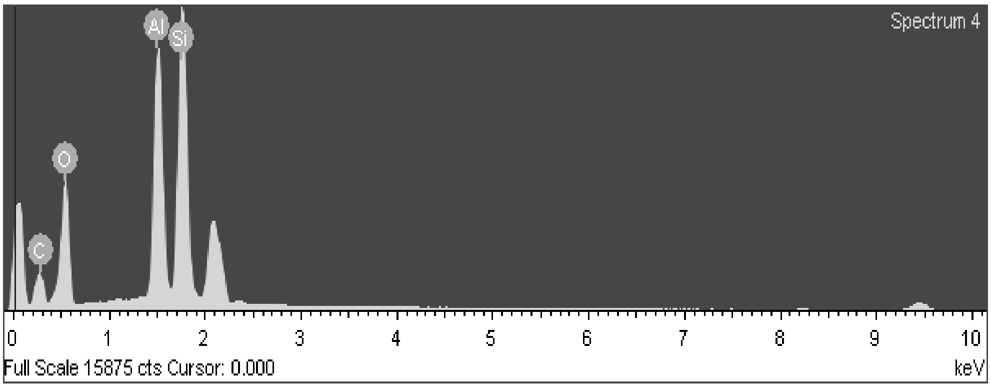
รูปที่ 4.8 ลักษณะพื้นผิวของ MIL-53(Al)@mSi#1 โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า (ก), 50,000 เท่า (ข) และ 100,000 เท่า (ค,ง)

4.1.7 การวิเคราะห์ปริมาณธาตุ

การวิเคราะห์หาปริมาณธาตุต่างๆของตัวกลางดูดซับด้วยอุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณรังสีเอกซ์ (Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDS) ซึ่งเป็นเทคนิคการแผ่รังสีเอกซ์สู่ตัวกลางดูดซับ อิเล็กตรอนในระดับพลังงานนอกสุด (Valence electron) ของธาตุต่างๆจะถูกกระตุ้น และจะคลายพลังงานออกมาเพื่อพยายามกลับสู่สภาวะคงที่ โดยพลังงานที่คลายออกมาของธาตุแต่ละชนิดจะแตกต่างกันทำให้สามารถหาชนิดของธาตุนั้นๆได้ สเปกตรัม EDS จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนสัญญาณรังสีเอกซ์ที่ตรวจจับได้ทางแกนตั้ง กับ พลังงานที่ใช้ในการวิเคราะห์ชนิดธาตุทางแกนนอน นอกจากเทคนิคนี้จะสามารถวิเคราะห์ธาตุในเชิงคุณภาพแล้วยังสามารถวิเคราะห์ธาตุในเชิงกึ่งปริมาณอีกด้วย จากผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุต่างๆของ MIL-53(Al) และ MIL-53@mSi#1ดังตารางที่ 4.3 เพื่อยืนยันผลการเคลือบชั้นเมโสพอรัสซิลิกาบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับ พบปริมาณของธาตุซิลิกาที่มีอยู่ในตัวกลางดูดซับ MIL-53@mSi#1 เท่ากับร้อยละ 21.21±4.32 โดยน้ำหนัก ซึ่งมีสัดส่วนใกล้เคียงกับผลการทดลองที่ 4.1.2 และไม่สามารถพบธาตุนี้ได้ในตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) ที่ไม่ผ่านการเคลือบ



รูปที่ 4.9 ปริมาณธาตุต่างๆ ของตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al)



รูปที่ 4.10 ปริมาณธาตุต่างๆ ของตัวกลางดูดซับ MIL-53@mSi#1

ตารางที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุต่างๆ ด้วย SEM-EDS

Materials	คาร์บอน (%)	ออกซิเจน (%)	อลูมิเนียม (%)	ซิลิกา (%)	โซเดียม (%)	ซัลเฟอร์ (%)
MIL-53(Al)	44.16±0.66	29.23±2.03	23.45±2.74	-	2.37±1.59	0.8±0.2
MIL-53@mSi #1	24.76±2.14	40.21±3.36	13.82±1.11	21.21±4.32	-	-

4.1.7 การศึกษาการรั่วไหลของตัวเชื่อมอินทรีย์ในตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al)

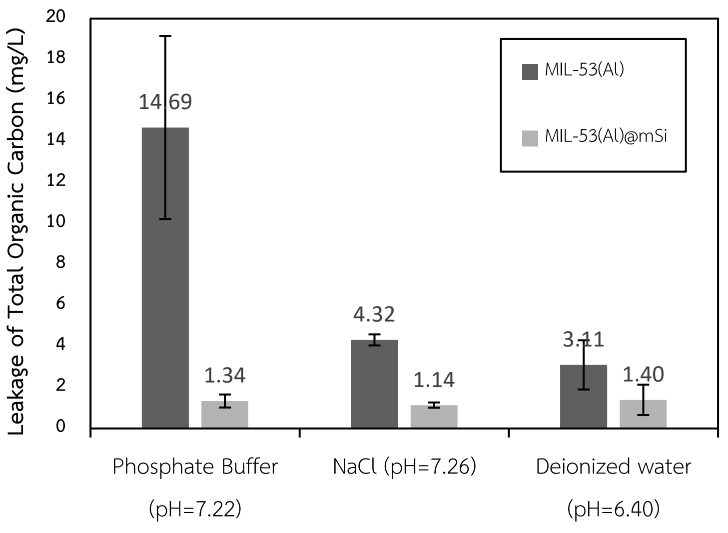
ทำการเปรียบเทียบเสถียรภาพโดยเลือกใช้ตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) ทำการเปรียบเทียบเสถียรภาพ โดยเลือกใช้ตัวกลางดูดซับสองชนิดคือ MIL-53(Al) และ MIL-53(Al)@mSi ที่มีปริมาณของ MIL-53@mSi#1 เนื่องจากเป็นตัวกลางดูดซับที่มีการเคลือบชั้นเมโสพอรัสซิลิกาน้อยที่สุด ซึ่งแสดงถึงประสิทธิภาพการดูดซับยาไอบูโพรเฟนสูงสุดมาทำการทดลอง พบการรั่วไหลของสารอินทรีย์ลงสู่สารละลายจากส่วนของตัวเชื่อมอินทรีย์ในตัวกลางดูดซับ โดยในโครงข่ายโลหะสารอินทรีย์ชนิด MIL-53(Al) มีการเชื่อมต่อกันของแกนโลหะอะลูมิเนียมด้วยกรดเทเรพธาลิก (Terephthalic acid) โดยจากผลการทดลองพบว่าตัวเชื่อมอินทรีย์รั่วไหลในสารละลายฟอสเฟตบัพเฟอร์ได้ดีที่สุด รองลงมาคือสารละลายโซเดียมคลอไรด์ และน้ำปราศจากไอออน แต่ตัวกลางดูดซับ MIL-53@mSi#1 จะมีปริมาณการรั่วไหลของสารอินทรีย์น้อยกว่าตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) ที่ไม่ได้เคลือบเสมอ ดังตารางที่ 4.4 โดยพบการรั่วไหลของตัวเชื่อมอินทรีย์จากตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) ในสารละลายต่างๆ มีปริมาณอินทรีย์คาร์บอนรวมเฉลี่ยเท่ากับ 0.1535, 0.0389 และ 0.0289 มิลลิกรัมอินทรีย์คาร์บอน

รวมต่อมิลลิกรัมตัวดูดซับตามลำดับ ในขณะที่สารละลายที่ใส่ตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al)@mSi พบการรั่วไหลของสารอินทรีย์เพียง 0.0119, 0.0115 และ 0.0152 มิลลิกรัมอินทรีย์คาร์บอนรวมต่อมิลลิกรัมตัวดูดซับตามลำดับตามลำดับ จากการทดลองพบว่า MIL-53(Al) มีการรั่วไหลเมื่ออยู่ในสารละลายต่างๆ ซึ่งอาจนำมาสู่การพังทลายของโครงสร้างภายใน ทำให้ประสิทธิภาพในการดูดซับลดลง หรือกระทั่งปลดปล่อยมลสารที่ถูกดูดซับแล้วลงสู่สารละลาย

ตารางที่ 4.4 การรั่วไหลของสารอินทรีย์ในสารละลายต่างๆ

ตัวกลางดูดซับ	**สารละลาย** (100 ml)	**ปริมาณลิแกนด์อินทรีย์ทั้งหมด** (mg/L)			Avg. (mg/L)	Avg. Adsorbent (mg)	DOC release (mg_{DOC}/ mg_{MIL-53})
MIL-53(Al)	Phosphate Buffer (pH=7.22)	19.46	13.00	10.61	14.69	9.57	0.1535
	NaCl (pH=7.26)	4.25	4.10	4.62	4.32	11.10	0.0389
	Deionized water (pH=6.40)	4.42	2.07	2.82	3.11	10.73	0.0289
MIL-53(Al) @mSi#1	Phosphate Buffer (pH=7.22)	1.41	0.99	1.62	1.34	11.20	0.0119
	NaCl (pH=7.26)	1.05	1.23	-	1.14	9.93	0.0115
	Deionized water (pH=6.40)	0.90	1.05	2.25	1.40	9.23	0.0152

เมื่อนำการรั่วไหลของสารอินทรีย์ของตัวกลางดูดซับทั้งสองชนิดมาเปรียบเทียบดังรูปที่ 4.11 พบว่าชั้นของเมโสพอรัสซิลิกาที่เคลือบ MIL-53(Al) นั้นสามารถลดการรั่วไหลของสารอินทรีย์และเพิ่มเสถียรภาพของตัวกลางดูดซับในวัฏภาคน้ำ จากการเปรียบเทียบการรั่วไหลของสารอินทรีย์ในสารละลายทั้ง 3 ชนิด ซึ่งมีแนวโน้มลดลงอย่างชัดเจน



รูปที่ 4.11 เปรียบเทียบการรั่วไหลของอินทรีย์คาร์บอนละลายน้ำจาก MIL-53(Al) และ MIL-53@mSi

4.2 การศึกษากระบวนการดูดซับแบบทีละเท

การศึกษากระบวนการดูดซับแบบทีละเทของตัวกลางดูดซับต่างๆ ประกอบด้วย MIL-53(Al) และ MIL-53@mSi ที่เคลือบด้วยเมโสพอรัสซิลิกาชั้นความหนาต่างๆ โดยแบ่งการศึกษาทั้งหมดออกเป็น 3 ส่วน ดังนี้ การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ (Adsorption kinetics) การแพร่ของมลสารเข้าสู่รูพรุน(Intraparticle diffusion) และไอโซเทอมการดูดซับ (Adsorption isotherm)

4.2.1 การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ

ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับสารตกค้างจากยาไอบูโพรเฟน (Ibuprofen, IBP) ที่ความเข้มข้นของมลสารเริ่มต้น 10 มก./ล. โดยตัวกลางดูดซับที่ถูกทำการศึกษามีทั้งหมด ดังนี้ MIL-53(Al), MIL-53@mSi#1, MIL-53@mSi#2 และ MIL-53@mSi#3 โดยกำหนดสัดส่วนของ MIL-53(Al) ต่อ TEOS ประกอบด้วย ในขั้นตอนการสังเคราะห์เพื่อให้มีชั้นความหนาที่แตกต่างกันเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ชนิดผง (PAC) และเมโสพอรัสซิลิกา (mSi) บริสุทธิ์ ทำการดูดซับในน้ำเสียจากโรงพยาบาลภายใต้อุณหภูมิห้อง

โดยแบบจำลองที่ใช้ในการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับประกอบด้วย จลนพลศาสตร์เสมือนอันดับที่ 1 (Pseudo first-order kinetics) ดังสมการที่ 4.1, จลนพลศาสตร์เสมือนอันดับที่ 2 (Pseudo second-order kinetics) ดังสมการที่ 4.2 และจลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 ของริชชี่ (Ritchie second-order model) ดังสมการที่ 4.3

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \qquad \text{สมการ 4.1}$$

โดย q_t = ความสามารถในการดูดซับที่เวลาใดๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม)

q_e = ความสามารถในการดูดซับที่สมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)

k_1 = ค่าคงที่ของแบบจำลองจลนพลศาสตร์เสมือนอันดับที่ 1 (นาที$^{-1}$)

t = ระยะเวลาการดูดซับ (นาที)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$ สมการ 4.2

โดย q_t = ความสามารถในการดูดซับที่เวลาใดๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม)

q_e = ความสามารถในการดูดซับที่สมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)

k_2 = ค่าคงที่ของแบบจำลองจลนพลศาสตร์เสมือนอันดับที่ 2 (กรัมต่อมิลลิกรัมนาที)

t = ระยะเวลาการดูดซับ (นาที)

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_r q_e t} + \frac{1}{q_e}$$ สมการ 4.3

โดย q_t = ความสามารถในการดูดซับที่เวลาใดๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม)

q_e = ความสามารถในการดูดซับที่สมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)

k_2 = ค่าคงที่ของแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับอันดับที่ 2 ของริทชี่ (นาที$^{-1}$)

t = ระยะเวลาการดูดซับ (นาที)

นอกจากนี้ค่าอัตราเร็วในช่วงเริ่มต้นการดูดซับ (Initial adsorption rate; h) (มิลลิกรัมต่อกรัมนาที) ดังสมการที่ 4.4 และเวลาครึ่งชีวิตในการดูดซับ (Half life time; $t_{\frac{1}{2}}$) (นาที$^{-1}$) ของจลนพลศาสรต์เสมือนอันดับที่ 2 ดังสมการที่ 4.5 เพื่อใช้อธิบายการดูดซับข้างต้น

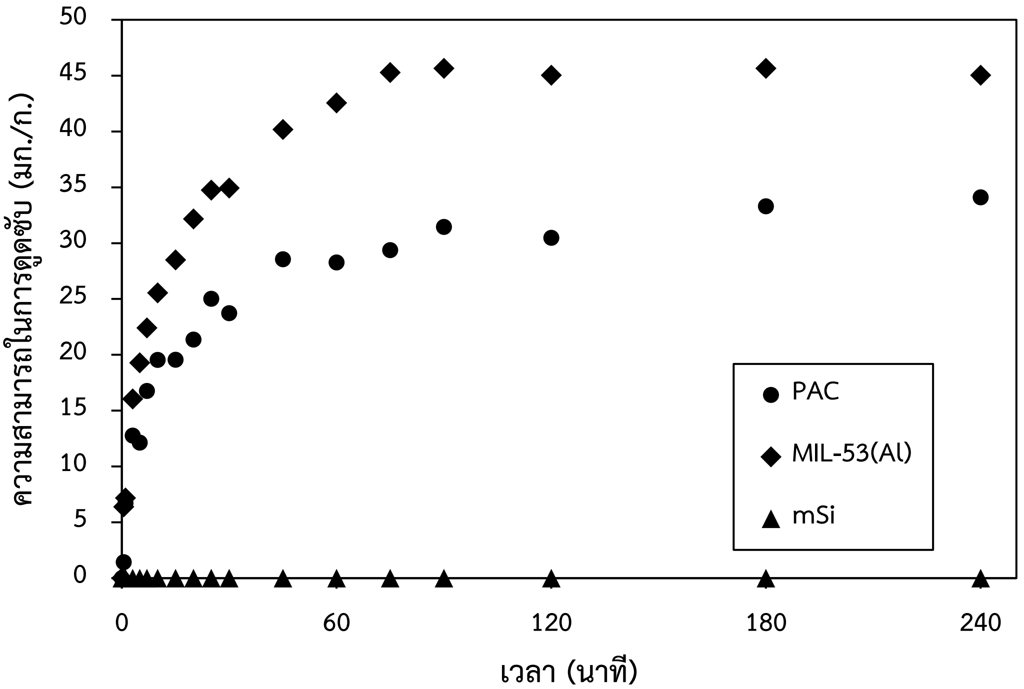
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

$$h = k_2 q_e^2$$ สมการ 4.4

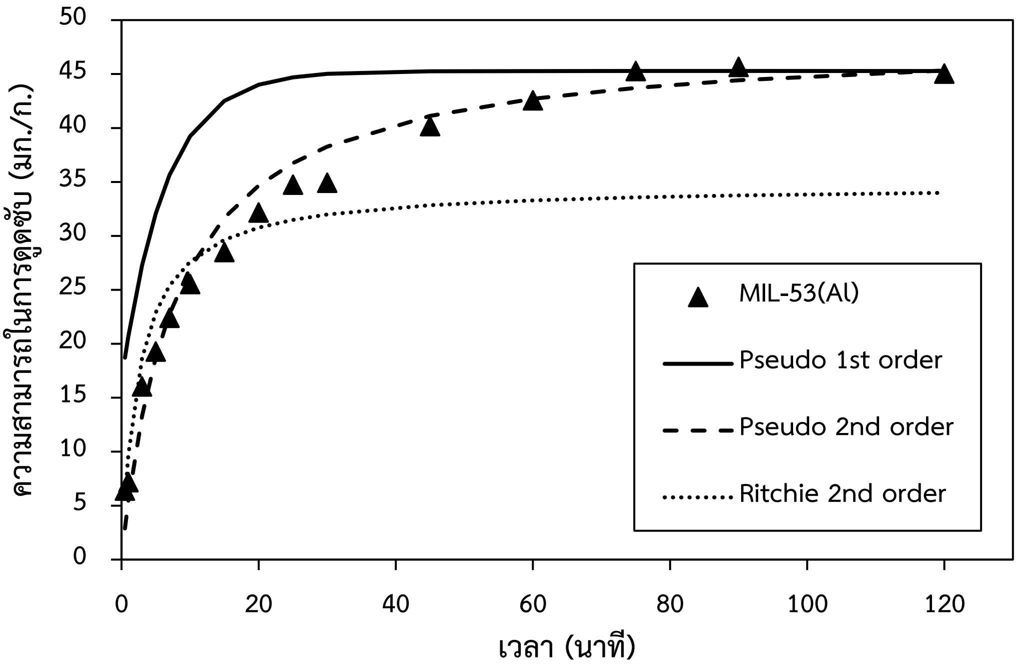
$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k_2 q_e}$$ สมการที่ 4.5

4.2.1.1 ผลการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ

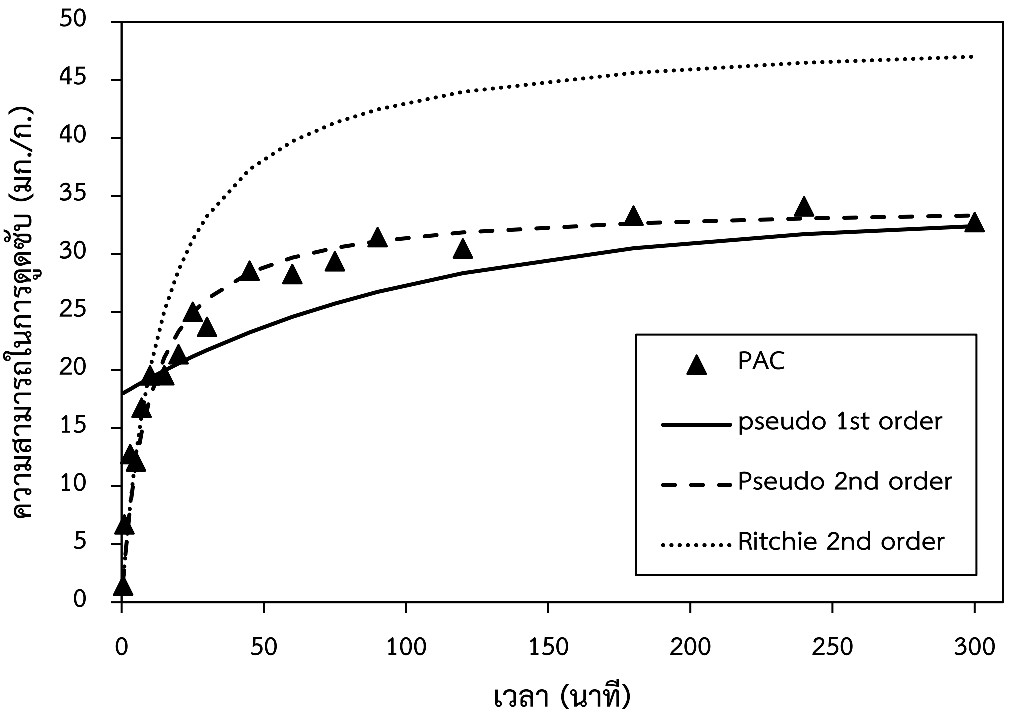
จากรูปที่ 4.12 แสดงผลการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับไอบูโพรเฟนของตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al), PAC และ mSi เห็นได้ชัดว่าตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) มีความสามารถในการดูดซับไอบูโพรเฟนสูงสุด รองลงมาคือ PAC ในขณะที่ตัวกลางดูดซับเมโสพอรัสซิลิกาไม่สามารถดูดซับได้เลย โดยความเข้มข้นของสารตกค้างทางยาลดลงอย่างรวดเร็วภายในเวลา 25 นาที และเข้าสู่สภาวะสมดุลภายในเวลา 75 นาทีและ 180 นาทีตามลำดับ โดย MIL-53(Al) มีอัตราเร็วในการดูดซับสูงกว่า PAC ถึงเกือบสามเท่า เมื่อนำผลการศึกษามาเปรียบเทียบกับและความเข้ากันได้ของสมการจลนพลศาสตร์ต่างๆ ซึ่งประกอบด้วยจลนพลศาสตร์เสมือนอันดับที่ 1 เสมือนอันดับที่ 2 และสมการของริชชี่ ดังรูปที่ 4.13 และรูปที่ 4.14 จากการพิจารณาค่า R^2 พบว่าตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) มีความสอดคล้องกับสมการจลนพลศาสตร์เสมือนอันดับที่ 2 เช่นเดียวกับ PAC และค่าคงที่ของแบบจำลองต่างๆ สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 4.5



รูปที่ 4.12 จลนพลศาสตร์การดูดซับ IBP บนตัวกลางดูดซับ PAC, MIL-53(Al) และ mSi



รูปที่ 4.13 เปรียบเทียบแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับ IBP บนตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al)



รูปที่ 4.14 เปรียบเทียบแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับ IBP บนตัวกลางดูดซับ PAC

นอกจากตัวกลางดูดซับทั้ง 2 ชนิดจะสอดคล้องกับสมการจลนพลศาสตร์เสมือนอันดับที่ 2 แล้ว ค่าคงที่ (k_2) และพารามิเตอร์ต่างๆยังสามารถบ่งบอกถึงอัตราการดูดซับของตัวกลางดูดซับต่างๆ ได้อีกด้วย จากตารางที่ 4.5 พบว่า MIL-53(Al) มีอัตราเร็วในการดูดซับไอบูโพรเฟนเริ่มต้น (h) สูงกว่า PAC เกือบสองเท่า แต่เมื่อพิจารณาระยะเวลาครึ่งชีวิตในการดูดซับ ($t^{1/2}$) ตัวกลางดูดซับ PAC มีระยะเวลาครึ่งชีวิตในการดูดซับมากกว่า MIL-53(Al) สามารถสรุปได้ว่าตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) มีอัตราการดูดซับไอบูโพรเฟนที่เร็วกว่าตัวกลางดูดซับ PAC

จลนพลศาสตร์การดูดซับไอบูโพรเฟนของเมโสพอรัสซิลิกา จากการทดลองนำตัวกลางดูดซับเมโสพอรัสซิลิกา ซึ่งเป็นวัสดุที่จะนำมาเคลือบ MIL-53(Al) เพื่อเพิ่มเสถียรภาพเพียงอย่างเดียวโดยไม่มี MIL-53(Al)มาทำการดูดซับพบว่าไม่เกิดการดูดซับยาไอบูโพรเฟน ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าเมื่อทำการเคลือบตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) แล้วความเข้มข้นของสารตกค้างทางยาไอบูโพรเฟนที่ลดลงตามระยะเวลาไม่ได้เกิดจากการดูดซับของเมโสพอรัสซิลิกา แต่จะเกิดจากตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) ที่ถูกเคลือบหรือห่อหุ้มภายในเมโสพอรัสซิลิกาเท่านั้น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ 4.5 ค่าคงที่สมการจลนพลศาสตร์การดูดซับไอบูโพรเฟน

จลนพลศาสตร์	พารามิเตอร์	MIL-53(Al)	PAC	mSi
Pseudo first-order	q_e (mg/g)	4.30	3.28	-
	k_1 (min^{-1})	0.0677	0.0056	-
	R^2	0.9812	0.8674	-
Pseudo second-order	q_e (mg/g)	48.31	34.36	-
	k_2 (g/mg.min)	0.0026	0.0031	-
	h (mg/g.min)	6.07	3.66	-
	$t^{1/2}$ (min)	7.96	9.39	-
	R^2	0.996	0.9982	-
Ritchie second-order	q_e (mg/g)	34.72	49.26	-
	k_r (L/min)	0.3887	0.0692	-
	R^2	0.9113	0.9076	-

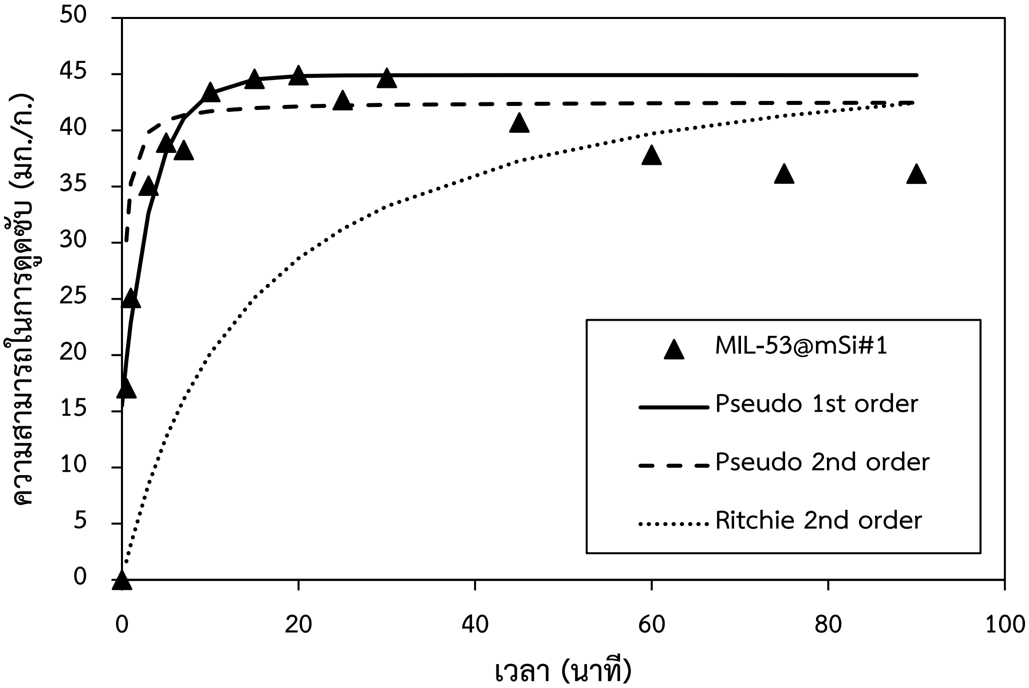
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

4.2.1.2 ผลกระทบของการเคลือบชั้นเมโสพอรัสซิลิกาต่อจลนพลศาสตร์การดูดซับ

ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับไอบูโพรเฟนบนตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) ที่เคลือบด้วยชั้นเมโสพอรัสซิลิกาในสัดส่วนโมลของ MIL-53(Al) ต่อ TEOS ต่างๆ ซึ่งประกอบด้วย MIL-53(Al)mSi#1 (1:0.48 โมล), MIL-53@mSi#2 (1:0.97 โมล) และ MIL-53@mSi#3 (1:1.94 โมล) ซึ่งการดูดซับไอบูโพรเฟนโดยตัวกลางดูดซับต่างๆ เหล่านี้มีระยะเวลาในการเข้าสู่สภาวะสมดุลที่ใกล้เคียงกันที่ 25 นาที

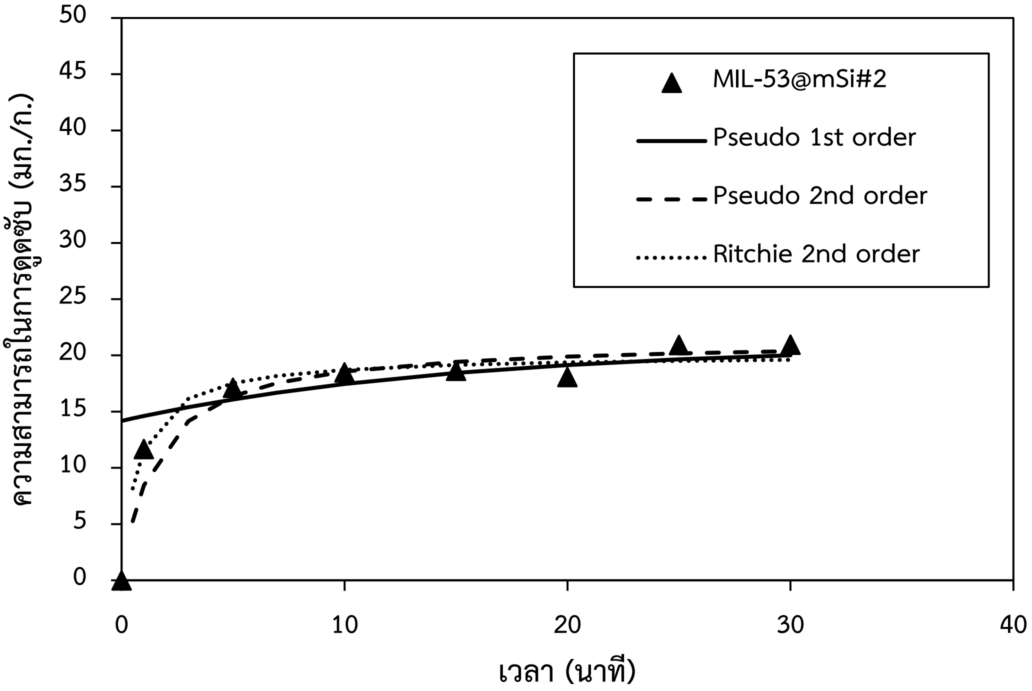
เมื่อเปรียบเทียบอัตราเร็วในการดูดซับของ MIL-53(Al) และ MIL-53(Al) ที่เคลือบชั้นเมโสพอรัสซิลิกา ดังรูปที่ 4.15-4.17 และ ตารางที่ 4.6 พบว่า MIL-53(Al) ที่เคลือบชั้นเมโสพอรัสซิลกาแล้วมีอัตราเร็วในการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน เมื่อพิจารณาจากระยะเวลาในการเข้าสู่สภาวะสมดุล

เร็วกว่าและค่าอัตราเร็วการดูดซับช่วงเริ่มต้น (h) ที่เพิ่มขึ้นอย่างมาก อาจจะเป็นผลมาจากขนาดของรูพรุนที่มีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อทำการเคลือบชั้นเมโสพอรัสซิลิกา ทำให้มลสารสามารถผ่านเข้า-ออกได้อย่างรวดเร็ว

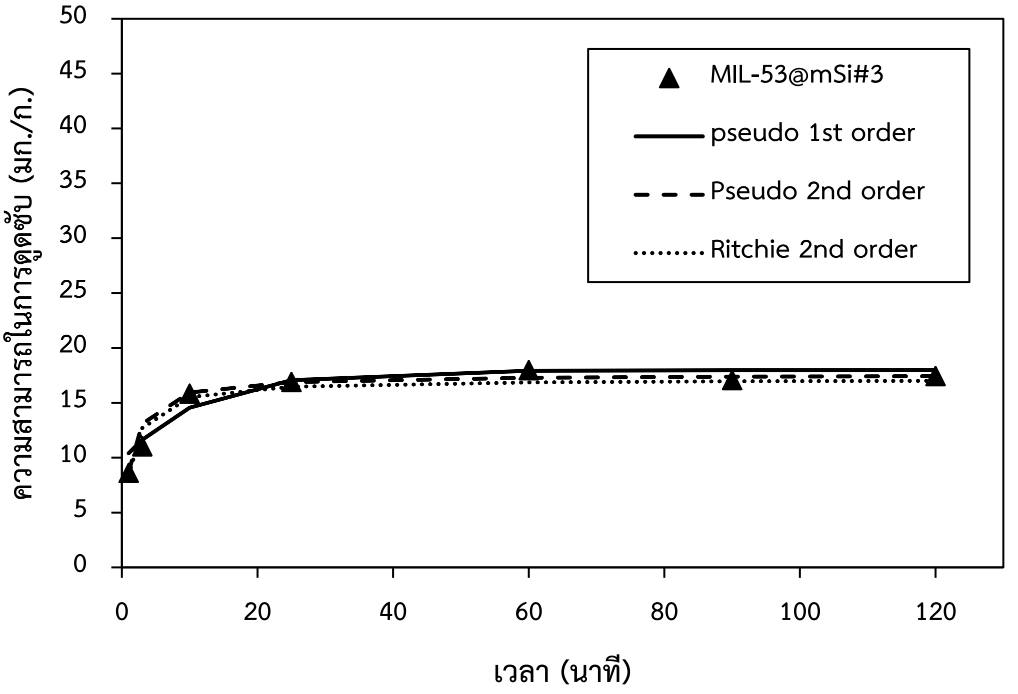


รูปที่ 4.15 เปรียบเทียบแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับ IBP บนตัวกลางดูดซับ MIL-53@mSi#1 (1:0.48 โมล)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



รูปที่ 4.16 เปรียบเทียบแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับ IBP บนตัวกลางดูดซับ MIL-53@mSi#2 (1:0.97 โมล)



รูปที่ 4.17 เปรียบเทียบแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับ IBP บนตัวกลางดูดซับ MIL-53@mSi#2 (1:1.94 โมล)

ตารางที่ 4.6 ค่าคงที่สมการจลนพลศาสตร์การดูดซับไอบูโพรเฟนโดย MIL-53@mSi ที่สัดส่วนต่างๆ

จลนพลศาสตร์	พารามิเตอร์	MIL-53@mSi #1 (1:0.48 mol)	MIL-53@mSi #2 (1:0.97 mol)	MIL-53@mSi #3 (1:1.94 mol)
Pseudo first-order	q_e (mg/g)	4.34	2.91	2.50
	k_1 (min^{-1})	0.1264	0.0289	0.0385
	R^2	0.9712	0.8256	0.9024
Pseudo second-order	q_e (mg/g)	42.55	21.41	17.57
	k_2 (g/mg.min)	0.1150	0.0304	0.0553
	h (mg/g.min)	208.33	13.95	17.0940
	$t^{1/2}$ (min)	0.20	1.54	1.0281
	R^2	0.9951	0.9891	0.9993
Ritchie second-order	q_e (mg/g)	42.37	20.08	17.15
	k_r (L/min)	13.8012	1.3719	0.9480
	R^2	0.9520	0.9598	0.9456

จากตารางที่ 4.5 และ 4.6 พบว่าตัวกลางดูดซับ MIL-53@mSi#1, MIL-53@mSi#2 และ MIL-53@mSi#3 มีอัตราเร็วในการดูดซับ IBP สูงกว่าตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) โดยพิจารณาจากการใช้ระยะเวลาในการเข้าสู่สภาวะสมดุลที่เร็วกว่าและอัตราเร็วในการดูดซับช่วงเริ่มต้น (h) ที่สูงกว่า ซึ่งสามารถเรียงลำดับได้ดังนี้ MIL-53@mSi#1 > MIL-53@mSi#3 > MIL-53@mSi#2 > MIL-53(Al) > PAC และอัตราการดูดซับเริ่มต้นจะมีค่าผกผันกับเวลาครึ่งชีวิตในการดูดซับ ($t^{1/2}$) ซึ่งสามารถเรียงได้เป็น PAC > MIL-53(Al) > MIL-53@mSi#2 > MIL-53@mSi#3 > MIL-53@mSi#1 ส่วนตัวกลางดูดซับเมโสพอรัสซิลิกาเพียงอย่างเดียวไม่เกิดการดูดซับยาไอบูโพรเฟน ซึ่งอาจเกิดจากในการทดลองใช้น้ำเสียจากโรงพยาบาลที่มีค่าพีเอชประมาณ 6-7 เมโสพอรัสซิลิกาจะแสดงประจุที่พื้นผิวเป็นลบ pH_{pzc}=5.2 (Kokunešoski และคณะ 2010) ทำให้เกิดแรงผลักทางประจุไฟฟ้ากับไอบูโพรเฟนที่มีค่า pKa เท่ากับ 4.91 (Sangster, 1994) เมื่ออยู่ในสภาวะที่พีเอช 6-7 หมู่คาร์บอกซิล (Carboxyl group) ของยาจะแตกตัวเป็นคาร์บอกซิเลทเป็นประจุลบเช่นเดียวกัน

4.2.2 กลไกการแพร่ภายในอนุภาคตัวกลางดูดซับ

การดูดซับเป็นการเคลื่อนย้ายมลสาร (Mass transfer) จากสถานะก๊าซหรือของเหลวมาสู่ของแข็งหรือของเหลว ซึ่งการเกาะติดบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับเกิดขึ้นได้ 3 ขั้นตอน ประกอบด้วย ขั้นตอนที่ 1 การแพร่ภายนอก (External diffusion) เป็นระยะที่โมเลกุลของมลสารในน้ำจะเคลื่อนที่อยู่รอบนอกของตัวกลางดูดซับ ต่อมาขั้นตอนที่ 2 การแพร่ภายใน (Intraparticle diffusion หรือ Pore diffusion) เป็นระยะที่โมเลกุลของมลสารกระจายเข้าไปในรูพรุนของตัวกลางการดูดซับ และขั้นตอนสุดท้ายการดูดซับ (Adsorption) เป็นระยะที่เกิดการเกาะติดบนพื้นผิวในรูพรุนระหว่างมลสารและพื้นผิวของตัวกลางการดูดซับ ซึ่งอัตราการดูดซับมีความสำคัญต่อกระบวนการดูดซับ โดยอัตราการดูดซับที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วจะส่งผลให้เข้าสู่สภาวะสมดุลได้เร็ว อัตราการดูดซับจะเป็นตัวที่ถูกควบคุมโดยขั้นตอนต่างๆ ที่กำหนดอัตราการดูดซับ ขั้นตอนที่จำกัดอัตราเร็วการดูดซับ (Rate limiting step) อาจเป็นอัตราเร็วการแพร่ภายนอก และอัตราการแพร่กระจายภายในรูพรุน โดยแบบจำลองที่ใช้อธิบายกลไกการดูดซับ คือ แบบจำลองการแพร่ภายในอนุภาคของ Weber-Morris ดังสมการที่ 4.6

$$q_t = k_p t^{\frac{1}{2}} \qquad \text{สมการ 4.6}$$

โดย q_t = ความสามารถในการดูดซับที่เวลาใดๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม)

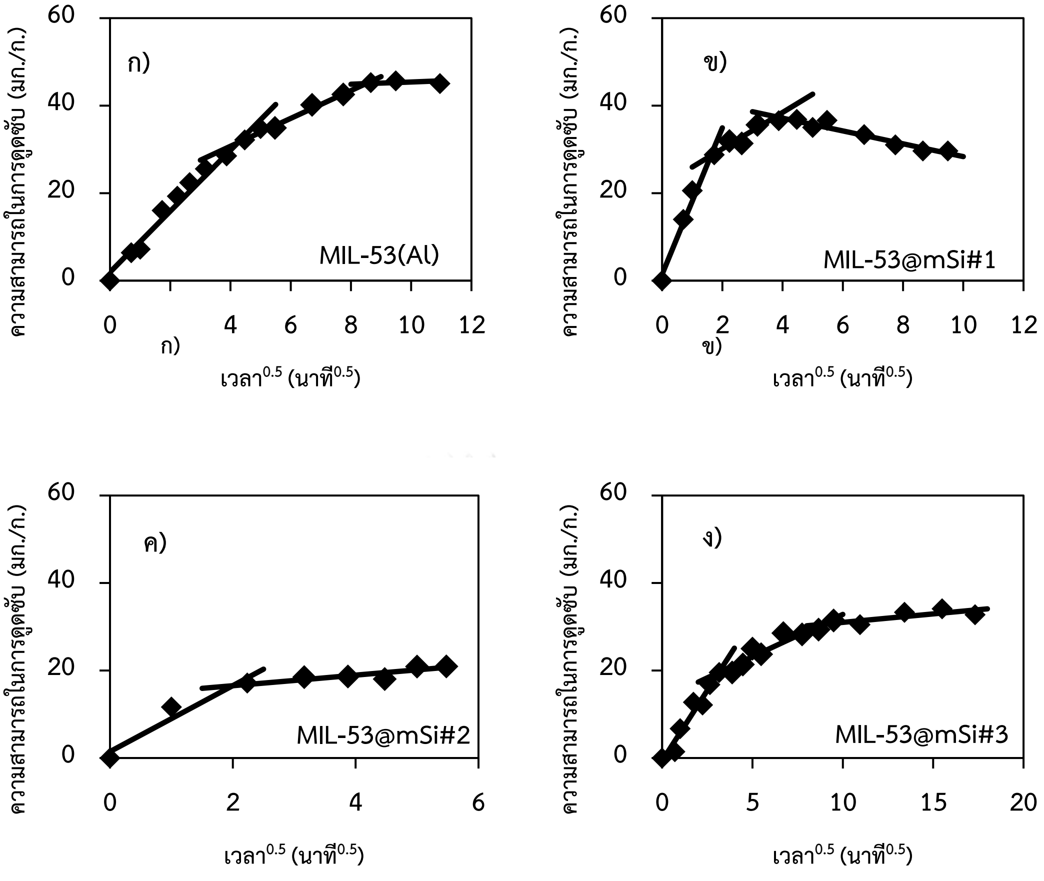
K_p = ค่าคงที่ของอัตราการแพร่ภายในอนุภาค (มิลลิกรัมต่อกรัมนาที$^{1/2}$)

T = ระยะเวลาการดูดซับ (นาที)

ตารางที่ 4.7 แสดงถึงกลไกการดูดซับของตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ ประกอบด้วย MIL-53(Al), MIL-53@mSi#1, MIL-53@mSi#2 และ MIL-53@mSi#3 ค่าคงที่อัตราเร็วการแพร่ภายนอก (k_{i1}) ของ MIL-53@mSi#1 มีค่าสูงสุด เนื่องจากความไม่ชอบน้ำของทั้งไอบูโพรเฟนและชั้นเมโสพอรัสซิลิกาที่ล้อมรอบทำให้มลสารแพร่เข้าสู่บริเวณพื้นผิวภายนอกของตัวกลางได้เร็วขึ้น โดยค่าคงที่อัตราเร็วการแพร่ภายนอก (k_{i1}) ของ MIL-53(Al) ที่เคลือบชั้นเมโสพอรัสซิลิกามีค่ามากกว่า MIL-53(Al)

ขั้นตอนที่ 2 คืออัตราการแพร่กระจายภายในรูพรุน โดยค่าคงที่อัตราเร็วการแพร่ภายในรูพรุน (k_{i2}) ของทุกตัวกลางดูดซับมีค่าน้อยกว่าค่าอัตราการแพร่ภายนอก (k_{i1}) ดังนั้นขั้นตอนที่กำหนดอัตราเร็วการดูดซับคืออัตราการแพร่กระจายภายในรูพรุน ซึ่งเช่นเดียวกับการแพร่ภายนอกค่าคงที่อัตราเร็วการแพร่ภายในรูพรุน (k_{i2}) ของ MIL-53@mSi#1 มีค่าสูงสุด เมื่อพิจารณาขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวกลางดูดซับต่างๆ พบว่าตัวกลางดูดซับทั้งหมดมีขนาดรูพรุนเฉลี่ย (ตารางที่ 4.2) มากกว่าขนาดของโมเลกุลยาไอบูโพรเฟนแสดงดังรูปที่ 4.19 แสดงให้เห็นว่ายาไอบูโพรเฟนสามารถแพร่เข้าสู่รูพรุนภายในของตัวกลางดูดซับได้ โดยเฉพาะตัวกลางดูดซับ MIL-53@mSi#1 เนื่องจากขนาดรูพรุนของ MIL-53@mSi#1 มีขนาดที่ใหญ่ที่สุดและเป็นรูพรุนที่มีความสม่ำเสมอ ทำให้การเข้าถึงพื้นที่ผิวรูพรุนภายในตัวกลางดูดซับได้ง่ายกว่าตัวกลางดูดซับอื่นๆ ที่มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยที่เล็กกว่า

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University



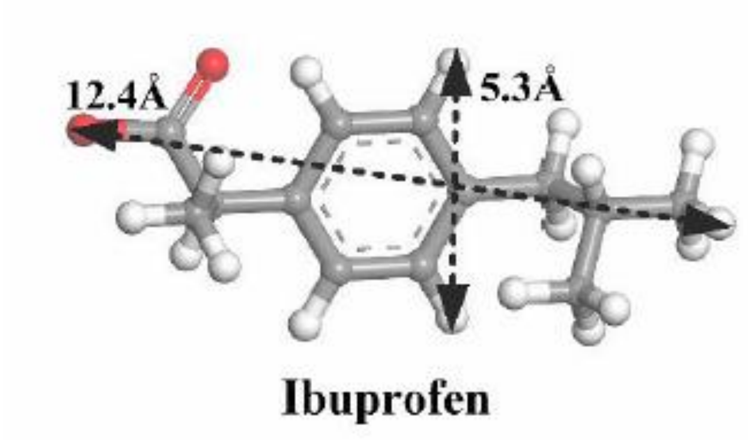
รูปที่ 4.18 แสดงกลไกการดูดซับไอบูโพรเฟนของตัวกลางดูดซับ

MIL-53(Al) (ก), MIL-53@mSi#1 (ข), MIL-53@mSi#2 (ค) และ MIL-53@mSi#3 (ง)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ 4.7 ค่าคงที่กลไกการดูดซับไอบูโพรเฟน

กลไกการดูดซับ	พารามิเตอร์	MIL-53(Al)	MIL-53@mSi #1	MIL-53@mSi #2	MIL-53@mSi #3
Film diffusion step	k_{i1}(mg/g.$h^{1/2}$)	6.97	16.75	7.54	4.80
	C	1.92	1.43	1.47	1.80
	R^2	0.9789	0.9750	0.9304	0.9283
Intraparticle diffusion step	k_{i2}(mg/g.$h^{1/2}$)	3.18	4.17	1.20	0.0522
	C	17.995	21.79	14.12	16.91
	R^2	0.9823	0.7057	0.6132	0.8005



รูปที่ 4.19 ขนาดโมเลกุลของยาไอบูโพรเฟน
(S. Lin, Zhao และ Yun, 2018)

4.2.3 ไอโซเทอมการดูดซับ

4.2.3.1 ไอโซเทอมการดูดซับยาไอบูโพรเฟนที่ความเข้มข้นสูงในน้ำเสีย

การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับยาบนตัวกลางดูดซับ PAC, MIL-53(Al) และ MIL-53(Al) ที่เคลือบชั้นเมโสพอรัสซิลิกาสัดส่วนต่างๆ โดยทำการทดลองในระบบแบบทีละเทที่ความเข้มข้นยาไอบูโพรเฟนที่แตกต่างกัน (2-15 มก./ล.) ในน้ำเสียโรงพยาบาลที่มีค่าพีเอช 6.80 และใช้ปริมาณตัวกลางดูดซับ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ภายใต้อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส และทำการเขย่าที่ความเร็ว 200 รอบต่อนาที จนกระทั่งเข้าสู่สภาวะสมดุลทำการเก็บตัวอย่างและนำไปวิเคราะห์ความเข้มข้นของยาที่เหลืออยู่ นำไปคำนวณจนได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการดูดซับและความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล

โดยแบบจำลองที่ใช้ในการอธิบายความสัมพันธ์ของการดูดซับประกอบด้วยแบบจำลองต่างๆ ดังนี้ ไอโซเทอมการดูดซับแลงเมียร์ (Langmuir isotherm) ดังสมการที่ 4.7, ไอโซเทอมการดูดซับฟรุนดริช (Freundlich isotherm) ดังสมการที่ 4.8, ไอโซเทอมการดูดซับของซิปส์ (Sips isotherm) ดังสมการที่ 4.9 และไอโซเทอมการดูดซับของเรดลิชและปีเตอร์สัน (Redlich and Peterson isotherm) ดังสมการที่ 4.10

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1+bC_e}$$ สมการ 4.7

โดย q_e = ความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมมลสารต่อกรัมตัวดูดซับ)

q_m = ความสามารถในการดูดซับสูงสุด (มิลลิกรัมมลสารต่อกรัมตัวดูดซับ)

K_L = ค่าคงที่ของสมการแลงเมียร์ (มิลลิกรัมต่อกรัม)

C_e = ความเข้มข้นของมลสารที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$ สมการ 4.8

โดย q_e = ความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมมลสารต่อกรัมตัวดูดซับ)

K_F = ค่าคงที่ของสมการฟลุนดริช

C_e = ความเข้มข้นของมลสารที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)

N = ค่าคงที่สัมพันธ์กับพลังงานของการดูดซับซึ่งสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารละลาย

$$q_e = \frac{q_m K_S C_e^{\frac{1}{n}}}{1+K_S C_e^{\frac{1}{n}}}$$ สมการ 4.9

โดย q_e = ความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมมลสารต่อกรัมตัวดูดซับ)

q_m = ความสามารถในการดูดซับสูงสุด (มิลลิกรัมมลสารต่อกรัมตัวดูดซับ)

K_S = ค่าคงที่ของสมการซิปส์

C_e = ความเข้มข้นของมลสารที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)

N = ค่าคงที่สัมพันธ์กับพลังงานของการดูดซับซึ่งสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารละลาย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

$$q_e = \frac{K_j C_e}{1+b_j C_e^{\beta}}$$ สมการ 4.10

โดย q_e = ความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมมลสารต่อกรัมตัวดูดซับ)

K_j = ค่าคงที่ชองสมการการดูดซับของเรดดิชและปีเตอร์สัน

b_j = ค่าคงที่ชองสมการการดูดซับของเรดดิชและปีเตอร์สัน

C_e = ความเข้มข้นของมลสารที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)

β = ตัวประกอบความหลากหลายของพื้นผิว

ความสามารถในการดูดซับของตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al), PAC, MIL-53@mSi#1, MIL-53@mSi#2 และ MIL-53@mSi#3 ดังรูปที่ 4.20 พบว่ามีความสามารถในการดูดซับยาไอบูโพรเฟนสูงสุดที่ 58.43, 47.64, 46.60, 28.49 และ 12.66 มิลลิกรัมไอบูโพรเฟนต่อกรัมตัวดูดซับ (ที่ความเข้มข้นสมดุลเท่ากับ 9.44, 10.23, 11.00, 12.87 และ 15.24 มิลลิกรัมต่อลิตร) ตามลำดับ โดยเมื่อพิจารณาการดูดซับจากสมบัติทางเคมีและกายภาพต่างๆของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิด พบว่าการดูดซับเกิดขึ้นจากลักษณะของพื้นที่ผิวจำเพาะ โดย MIL-53(Al) ซึ่งมีพื้นที่ผิวจำเพาะมากที่สุดในการดูดซับมลสารเมื่อเทียบกับตัวกลางดูดซับอื่น เท่ากับ 772 ตารางเมตรต่อกรัม จึงมีความสามารถในการดูดซับมลสารสูงสุดเช่นเดียวกัน และมีขนาดของรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 2.75 นาโนเมตร ส่งผลให้มลสารไอบูโพรเฟนที่มีความยาวของโมเลกุลเล็กกว่าเพียง 1.24 นาโนเมตร ดังรูปที่ 4.19 สามารถเคลื่อนที่เข้าสู่พื้นผิวภายในรูพรุนได้ อย่างไรก็ตามแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต (Electrostatic interaction) เป็นปัจจัยที่อาจส่งผลกระทบต่อความสามารถในการดูดซับ โดยในสภาวะการทดลองที่ใช้น้ำเสียจริงและมีค่าพีเอชเริ่มต้นเท่ากับ 6.8 ซึ่งตัวกลางดูดซับที่ใช้ในการทดลองมีค่า pH_{pzc} มากกว่า เมื่ออยู่ในสภาวะทดลองจึงแสดงประจุบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับเป็นบวก และเมื่อพิจารณาค่า pKa ค่าคงที่ในการแตกตัวของกรดของยาไอบูโพรเฟนพบว่ามีค่า pKa เท่ากับ 4.91 (Sangster, 1994) ซึ่งจะทำให้ยามีสภาพประจุเป็นลบในสภาวะดังกล่าว จึงเกิดเป็นแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตขึ้น (Electrostatic attraction) และอาจจะเกิดพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bond) ระหว่างตัวกลางดูดซับและยา นอกจากนี้ยังสามารถเกิดพันธะ **π-π** (**π-π** stacking interaction) ระหว่างวงแหวนเบนซีนในโครงสร้างโมเลกุลของยาซ้อนทับกับวงแหวนเบนซีนของลิแกนด์อินทรีย์ในตัวกลางดูดซับอีกด้วย (M. Zhou และคณะ 2013; Zhuo และคณะ 2017) เนื่องด้วยปรากฏการณ์ Breathing effect ซึ่งเป็นสมบัติพิเศษของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิด MIL-53(Al) ที่มีความยืดหยุ่นของโครงสร้างสูง (Flexibility) มีความสามารถในการยืดและหดขนาดของรูพรุนได้ตามสภาวะต่างๆ ซึ่งก่อนการดูดซับมีลักษณะโครงสร้างแบบรูพรุนขนาดเล็ก แต่เมื่อผ่านการดูดซับมลสารตกค้างจากยา แสดงถึงโครงสร้างแบบรูพรุนขนาดใหญ่ ทำให้ปริมาตรรูพรุนในการดูดซับมลสารเพิ่มขึ้นดังรูปที่ 4.22 (Gao และคณะ 2018)

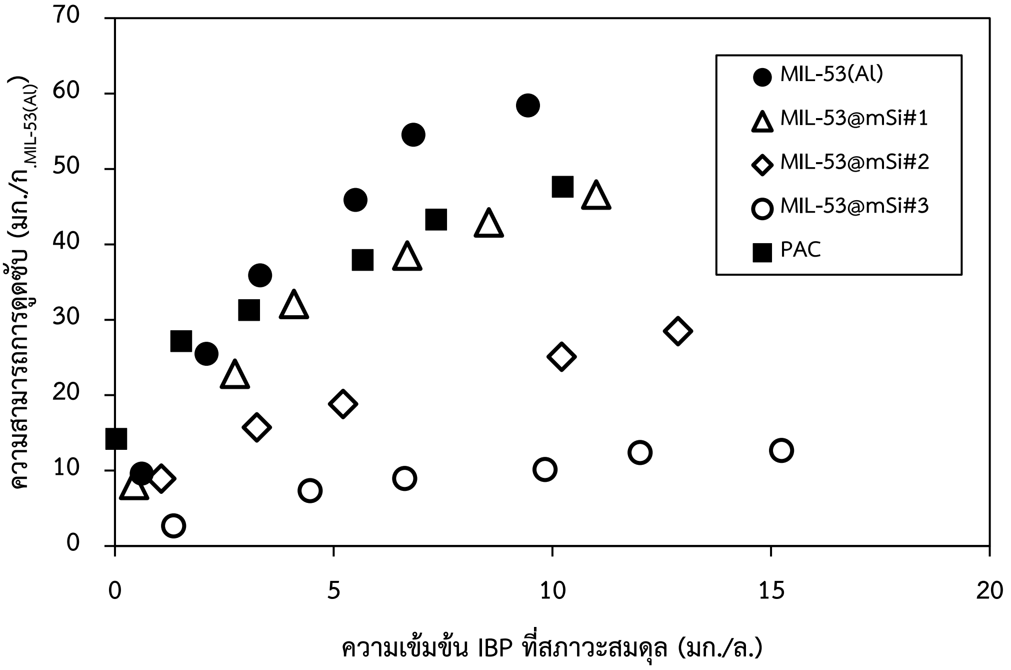
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ผลการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับไอบูโพรเฟนบนตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) ที่เคลือบชั้นเมโสพอรัสซิลิกาที่สัดส่วนต่างๆ จากรูปที่ 4.21 พบว่าการเพิ่มอัตราส่วนของเมโสพอรัสซิลิกาจะทำให้ความสามารถในการดูดซับลดลง โดย MIL-53@mSi#1 ที่มีสัดส่วนของเมโสพอรัสซิลิกาต่ำที่สุดมีความสามารถในการดูดซับสูงกว่าสัดส่วนอื่นๆ ซึ่งมีความสามารถในการดูดซับไอบูโพรเฟนสูงสุด

เท่ากับ 46.60 มิลลิกรัมไอบูโพรเฟนต่อกรัม MIL-53(Al) มากกว่าตัวกลางดูดซับ MIL-53@mSi#2 และ MIL-53@mSi#3 ที่มีความสามารถในการดูดซับสูงสุดเพียง 28.49 และ 12.66 มิลลิกรัมไอบูโพรเฟนต่อกรัม MIL-53(Al) แสดงให้เห็นว่าเมื่อทำการเคลือบชั้นเมโสพอรัสซิลิกาแล้ว มลสารยังคงสามารถผ่านเข้า-ออกรูพรุนของเมโสพอรัสซิลิกาสู่ตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) ที่อยู่ภายในได้ และเมื่อเปรียบเทียบกับตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) ที่ไม่ทำการเคลือบพบว่ามีความสามารถในการดูดซับที่ลดลง โดยมีความสามารถในการดูดซับใกล้เคียงกับตัวกลางดูดซับ PAC และหากพิจารณาถึงพื้นผิวจำเพาะของตัวกลางดูดซับระหว่างสัดส่วนต่างๆ พบว่า MIL-53@mSi#1 ที่มีสัดส่วนซิลิกาน้อยสุดจะมีพื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่าสัดส่วนอื่นๆ โดยพื้นที่ผิวจำเพาะจะเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของซิลิกาที่ลดลง ดังตารางที่ 4.1 เนื่องจากเมโสพอรัสที่เพิ่มขึ้นทำให้บริเวณพื้นผิวของ MIL-53(Al) ถูกปกคลุมเป็นบริเวณกว้างขึ้น ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลง โดยความสามารถในการดูดซับจะลดลงตามพื้นที่ผิวจำเพาะ เนื่องจากเมโสพอรัสซิลิกามีค่าประจุที่พื้นผิวเป็นลบ pH_{pzc}=5.2 (Kokunešoski และคณะ 2010) ดังนั้นเมื่ออยู่ในสภาวะการทดลองที่ยาไอบูโพรเฟนแสดงประจุเป็นลบเช่นเดียวกัน จะผ่านเข้า-ออกชั้นเมโสพอรัสซิลิกาได้อย่างจำกัดอันเนื่องมาจากแรงผลักทางประจุไฟฟ้า (Electrostatic repulsion) ทำให้มีความสามารถในการดูดซับลดลง

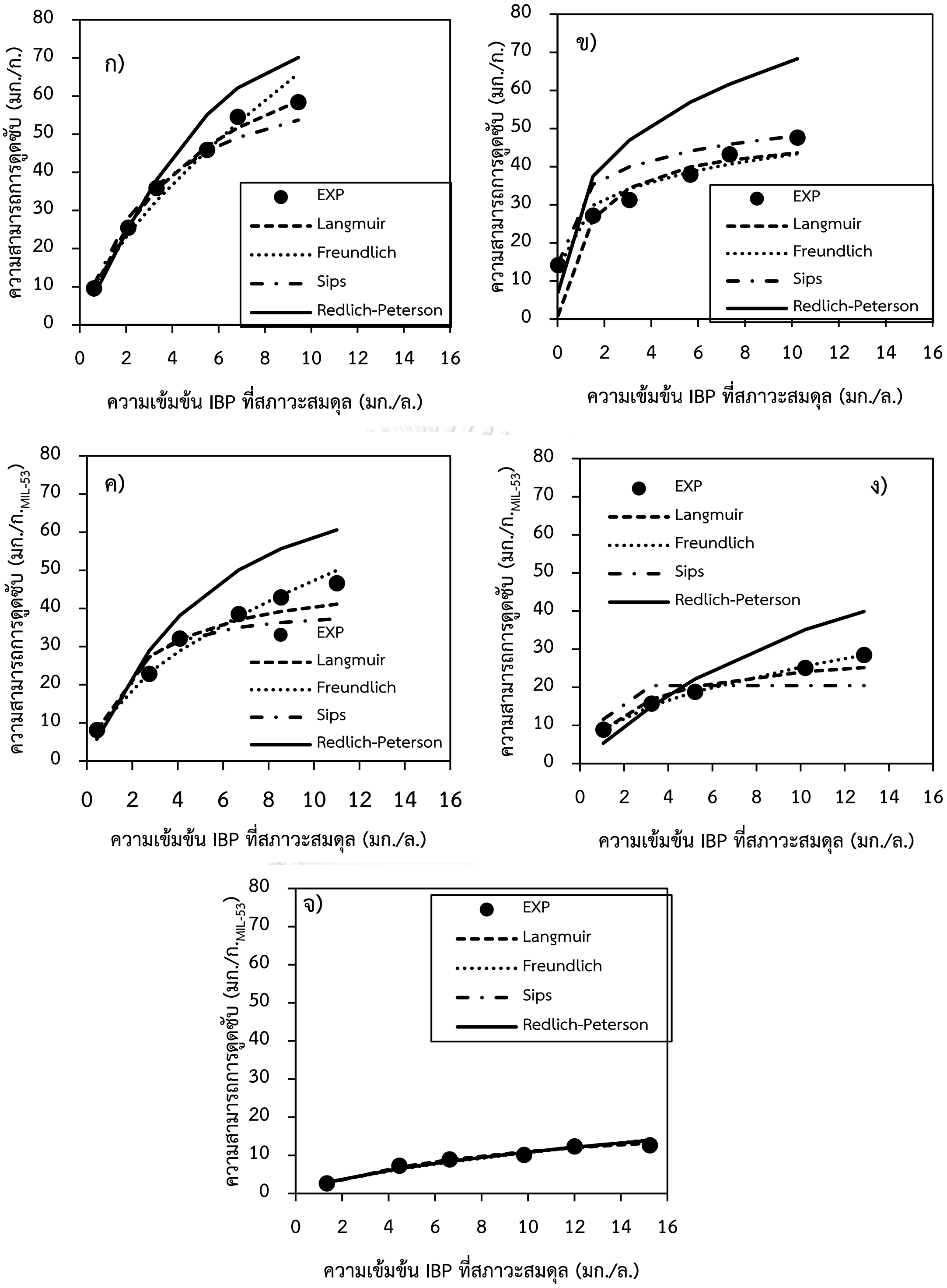
เมื่อพิจารณาความเข้ากันได้หรือค่า R^2 ของตัวกลางดูดซับต่างๆ ดังตารางที่ 4.8 พบว่าตัวกลางดูดซับ PAC มีไอโซเทอมการดูดซับยาไอบูโพรเฟนสอดคล้องกับไอโซเทอมตามแบบจำลองของ เรดลิชและปีเตอร์สัน ส่วน MIL-53 มีความสอดคล้องกับแบบจำลองของแลงเมียร์ ในขณะที่ MIL-53 ที่ทำการเคลือบชั้นเมโสพอรัสซิลิกาสัดส่วนต่างๆ MIL-53@mSi#1, MIL-53@mSi#2 และ MIL-53@mSi#3 มีไอโซเทอมการดูดซับสอดคล้องกับแบบจำลองของเรดลิชและปีเตอร์สัน ฟรุนดริช และ แลงเมียร์ ตามลำดับ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



รูปที่ 4.20 ความสามารถในการดูดซับไอบูโพรเฟน โดยตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al), PAC, MIL-53@mSi#1, MIL-53@mSi#2 และ MIL-53@mSi#3

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

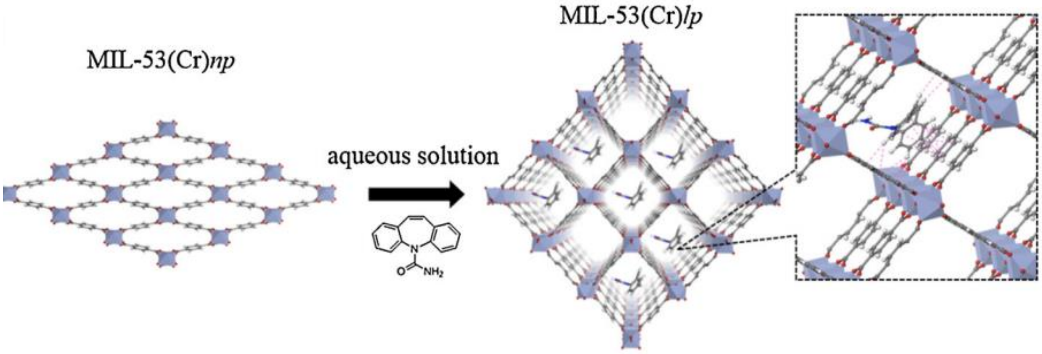


รูปที่ 4.21 แบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับไอบูโพรเฟนของตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) (ก), PAC (ข), MIL-53@mSi#1 (ค), MIL-53@mSi#2 (ง) และ MIL-53@mSi#3 (จ)

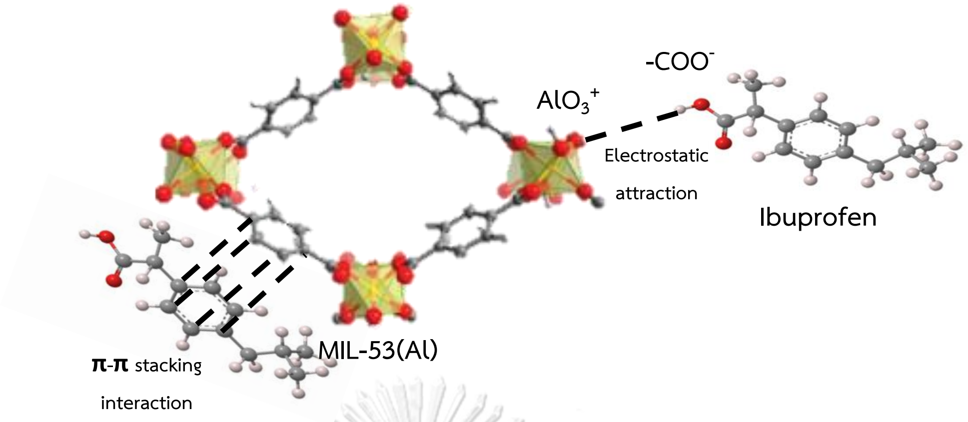
ตารางที่ 4.8 ค่าคงที่ต่างๆของไอโซเทอมการดูดซับไอบูโพรเฟน

ไอโซเทอม	พารามิเตอร์	PAC	MIL-53(Al)	MIL-53@mSi #1	MIL-53@mSi #2	MIL-53@mSi #3
แลงเมียร์	q_m (mg/g)	49.26	90.91	49.50	30.21	21.41
	K_L (L/mg)	0.75	0.19	0.44	0.39	0.11
	R^2	0.9045	0.9996	0.9917	0.9849	0.9977
ฟรุนดริช	K_F (mg/L)(L/mg)$^{1/n}$	27.50	14.49	13.21	8.86	2.41
	1/n	0.20	0.67	0.55	0.46	0.65
	R^2	0.9666	0.9843	0.9918	0.9975	0.9705
ซิปส์	q_m (mg/g)	92.03	69.11	40.04	20.45	59.62
	K_S (L/mg)$^{1/n}$	0.55	0.31	0.58	0.48	0.04
	1/n	0.30	1.08	1.32	17.70	0.73
	R^2	0.9090	0.9861	0.9058	0.5766	0.9678
เรดลิช และปีเตอร์สัน	k_j (L/g)	678.68	12.64	13.37	5.23	4.96
	b_j (L/mg)$^{1/\beta}$	19.79	0.01	0.08	0.03	1.10
	β	0.70	1.83	1.20	1.21	0.51
	R^2	0.9708	0.9938	0.9959	0.9928	0.9672

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.22 โครงสร้างของ MIL-53(Cr) และตำแหน่งของมลสารภายในโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Gao และคณะ 2018)



รูปที่ 4.23 กลไกการดูดซับระหว่าง MIL-53(Al) และไอบูโพรเฟน

4.3 การศึกษาประสิทธิภาพการชะล้างยาไอบูโพรเฟนที่ถูกดูดซับบนตัวกลางดูดซับ

การศึกษาประสิทธิภาพการชะล้างยาไอบูโพรเฟนโดยกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย (Solvent extraction) ตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) ที่ไม่ผ่านการเคลือบแสดงถึงตัวกลางดูดซับที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) โดยทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการชะล้างยาที่ถูกดูดซับออก กับตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) ที่เคลือบเมโสพอรัสซิลิกาซึ่งมีลักษณะเป็นตัวกลางดูดซับที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) โดยใช้เมทานอล (Methanol) (M. Zhou และคณะ 2013) เป็นตัวทำละลายในการชะล้างยาไอบูโพรเฟนออกจากพื้นผิวตัวดูดซับ

จากตารางที่ 4.9 และ 4.10 แสดงถึงประสิทธิภาพการชะล้างไอบูโพรเฟนของตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) และ MIL-53@mSi#1 ด้วยกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลายเมทานอล ภายใต้การปั่นกวนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ณ อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส จากการศึกษาพบว่าประสิทธิภาพในการชะล้าง IBP จะเพิ่มขึ้นเมื่อสัดส่วนระหว่างเมทานอลต่อน้ำเพิ่มขึ้น โดยสัดส่วนระหว่างน้ำต่อเมทานอลที่มีประสิทธิภาพการชะล้างสูงสุดคือ 10:0 และ 7:3 ในตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) และ MIL-53@mSi#1 ตามลำดับ แต่อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพในการชะล้าง IBP ได้สูงสุดเพียงร้อยละ 70 ทั้งสองตัวกลางดูดซับ ถึงแม้ว่าจะใช้ตัวทำละลายเมทานอลบริสุทธิ์เพียงอย่างเดียว อาจจะเกิดจากรูพรุนของทั้งสองตัวกลางดูดซับที่มีขนาดเล็ก (Micropore) และพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่คาร์บอกซิล (Carboxyl) ของมลสาร IBP กับแกนโลหะ (อะลูมิเนียม) ที่พื้นผิวภายในรูพรุนของตัวกลางดูดซับทั้ง

สองชนิด ซึ่งมีแรงดึงดูดค่อนข้างแข็งแรง โดยที่หมู่ไฮดรอกซิลของโมเลกุลเมทานอล ซึ่งคาดว่าจะสร้างพันธะไฮโดรเจนเช่นเดียวกันบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับ ทำการแย่งชิงพื้นที่ผิวได้เพียงบางส่วน

ตารางที่ 4.9 สัดส่วนของตัวทำละลายในการชะล้างไอบูโพรเฟนบนตัวกลางดูดซับ MIL-53

Solvent:Water	ร้อยละการชะล้าง IBP (10 มก./20 มล. ของสารผสม)
10:0	69.57
7:3	59.95
5:5	25.95
4:6	10.74
3:7	0.84
2:8	0
1:9	0

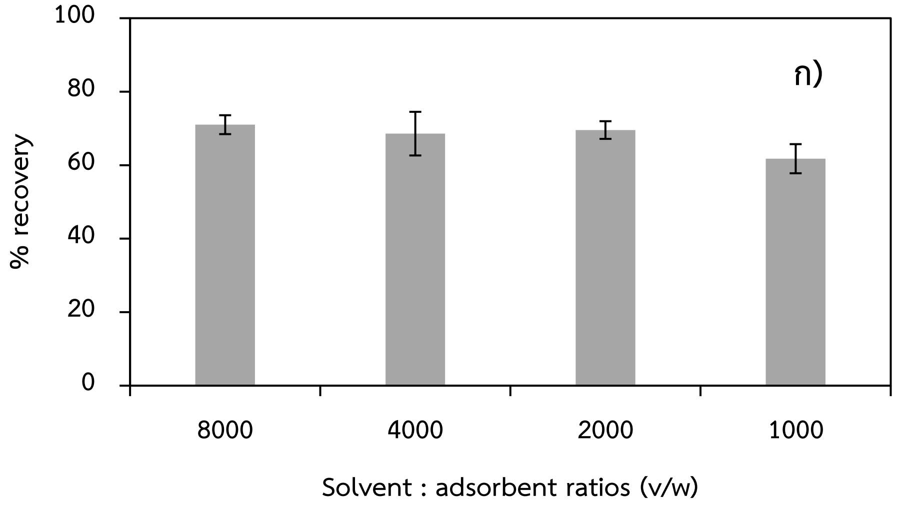
ตารางที่ 4.10 สัดส่วนของตัวทำละลายในการชะล้างไอบูโพรเฟนบนตัวกลางดูดซับ MIL-53@mSi#1

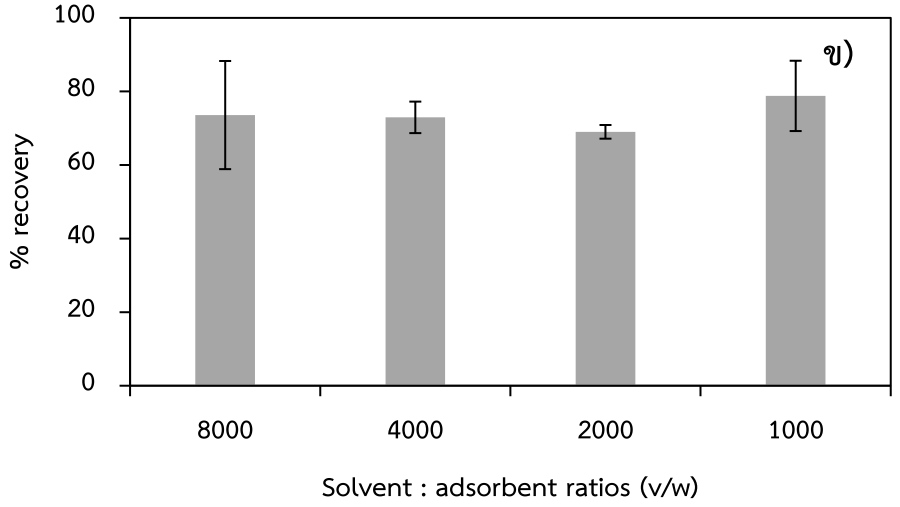
Solvent:Water	ร้อยละการชะล้าง IBP (10 มก./20 มล. ของสารผสม)
10:0	61.84
7:3	69.02
5:5	59.66
4:6	44.95
3:7	22.05
2:8	7.29
1:9	0.62

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

สำหรับตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) เลือกใช้สัดส่วนของเมทานอลต่อน้ำที่ 10:0 ในการศึกษาผลกระทบของสัดส่วนระหว่างสารสกัด (Extractant) ต่อปริมาณตัวกลางดูดซับ ในขณะที่

MIL-53@mSi#1 ใช้สัดส่วนของเมทานอลต่อน้ำที่ 7:3 โดยสัดส่วนระหว่างสารผสมและตัวกลางดูดซับถูกแบ่งออกเป็นสัดส่วนตั้งแต่ 1,000 ถึง 8,000 ปริมาตรสารสกัดต่อน้ำหนักตัวกลางดูดซับ (v/w) ทำการปั่นกวนที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.24





รูปที่ 4.24 ผลกระทบระหว่างสัดส่วนของสารผสมและตัวกลางดูดซับ (มล./ก.) ต่อประสิทธิภาพการชะล้าง IBP บนตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) (ก) และ MIL-53@mSi#1 (ข)

จากรูปที่ 4.24 ที่สัดส่วนปริมาตรของสารผสมและปริมาณตัวกลางดูดซับระหว่าง 1,000 ถึง 8,000 มล./ก. จากการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาตรสารผสมเป็นสัดส่วนต่างๆ ไม่ส่งผลให้ประสิทธิภาพการชะล้าง IBP ของตัวกลางดูดซับทั้งสองชนิดเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยยะสำคัญ ดังนั้นจึงเลือกใช้สัดส่วน 1,000 ซึ่งเป็นสัดส่วนที่น้อยที่สุดเป็นสภาวะในการชะล้าง IBP ออกจากพื้นผิวตัวกลางดูดซับ ในขั้นตอนการทดลองการนำตัวกลางดูดซับมาใช้ซ้ำต่อไป

4.4 การศึกษาการนำตัวกลางดูดซับที่ผ่านการชะล้างมาใช้ซ้ำ

จากการศึกษาการนำตัวกลางดูดซับกลับมาใช้ซ้ำเป็นจำนวน 2 ครั้ง ภายหลังจากผ่านกระบวนการชะล้าง โดยวิธีการสกัดมลสารยาไอบูโพรเฟนออกด้วยตัวทำละลายเมทานอลของตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) และ MIL-53@mSi#1 ดังรูปที่ 4.25 พบว่าตัวกลางดูดซับทั้งสองชนิดมีความสามารถในการดูดซับลดลงอย่างชัดเจน ในแต่ละครั้งของการนำกลับมาใช้ซ้ำ ความสามารถในการดูดซับที่ลดลงในแต่ละครั้ง อาจเกิดจากมลสารบางส่วนยังคงถูกดูดซับอยู่บนพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวกลางดูดซับ และในขั้นตอนการชะล้างด้วยตัวทำละลายไม่สามารถชะล้างมลสารออกมาได้ทั้งหมด ส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กลดลงหลังจากการนำกลับมาใช้ซ้ำ เมื่อเปรียบเทียบระหว่างตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) และ MIL-53@mSi#1 พบว่าตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) แทบจะไม่แสดงความสามารถในการดูดซับยาไอบูโพรเฟนในการใช้ซ้ำครั้งที่ 2 ในขณะที่ตัวกลางดูดซับ MIL-53@mSi#1 ยังคงความสามารถในการดูดซับมลสารได้ เนื่องจากชั้นของเมโสพัสซิลิการ ซึ่งมีลักษณะไม่ชอบน้ำที่ทำการเคลือบสามารถป้องกันการพังทลายของโครงสร้างผลึก MIL-53(Al) ที่อยู่ภายในได้ ส่งผลต่อการเพิ่มเสถียรภาพของตัวกลางดูดซับ โดยปัจจัยหลักที่ก่อให้เกิดการพังทลายของโครงสร้างผลึกคือ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis reaction)

ปฏิกิริยาของโมเลกุลน้ำต่อกลุ่มออกไซด์ของอะลูมิเนียม (Hydration) ภายในโครงข่ายโลหะอินทรีย์ MIL-53(Al) อาจจะเกี่ยวข้องกับการแทนที่ของลิแกนด์อินทรีย์ และปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส โดยปฏิกิริยาการแทนที่ของลิแกนด์อินทรีย์เกิดจากการแทรกตัวของโมเลกุลน้ำภายในพันธะระหว่าง Al-BDC ของ MIL-53(Al) ดังสมการที่ 4.11 (Low และคณะ 2009)

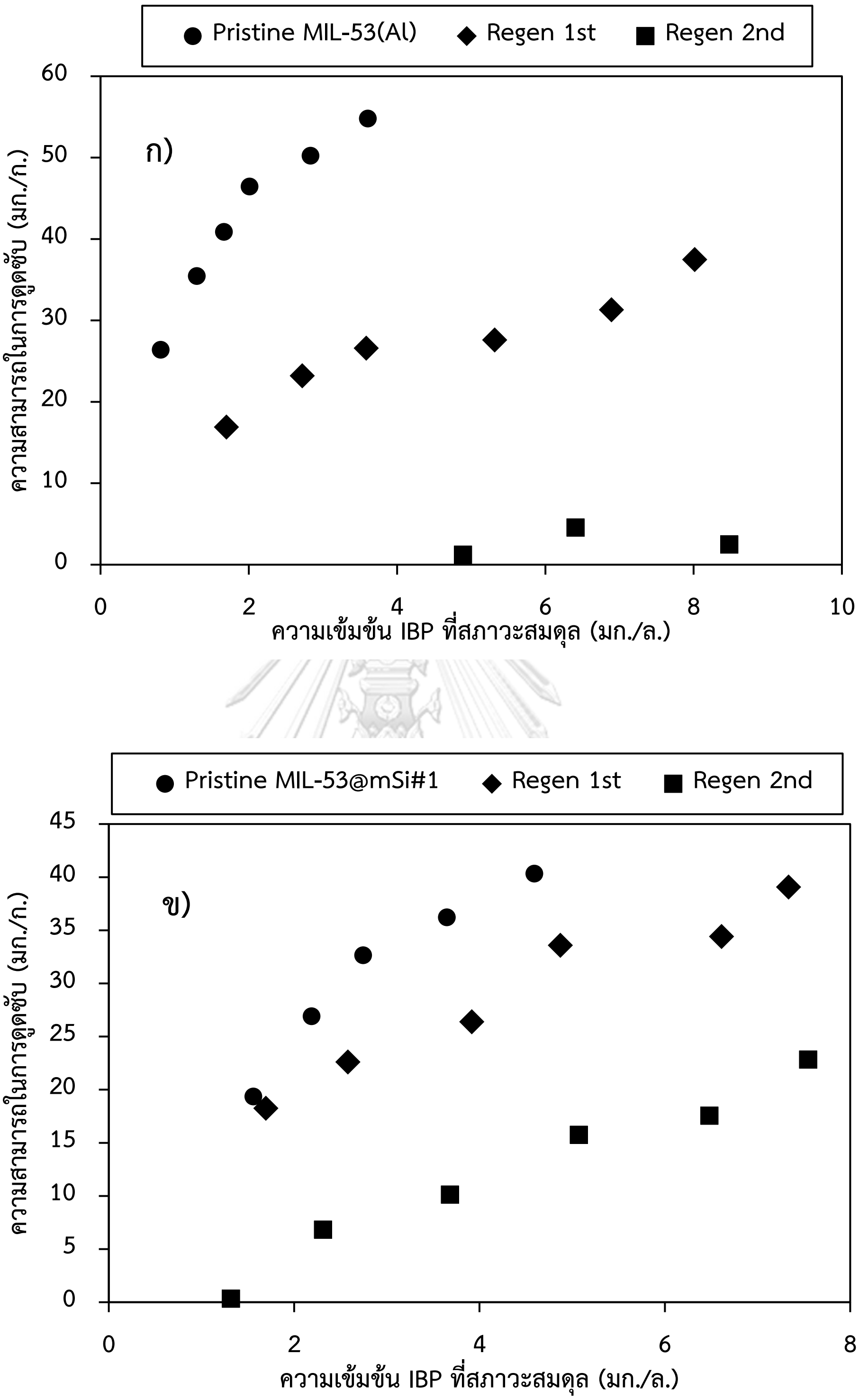
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

$$Al - BDC + H_2O \rightarrow Al - (OH_2) \cdots BDC \qquad \text{สมการ 4.11}$$

ในขณะที่ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสพันธะระหว่าง Al-BDC ของ MIL-53(Al) ถูกทำลายและโมเลกุลน้ำแตกตัวเป็นไอออนไฮดรอกไซด์ ซึ่งเป็นประจุลบและโปรตรอนที่เป็นประจุบวก โดยไฮดรอกไซด์จะสร้างพันธะกับโลหะอะลูมิเนียม ในขณะที่โปรตรอนจะจับกับลิแกนด์อินทรีย์ที่หลุดออก ดังสมการที่ 4.12 (Low และคณะ 2009)

$$Al - BDC + H_2O \rightarrow Al - (OH) + HBDC \qquad \text{สมการ 4.12}$$

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



รูปที่ 4.25 เปรียบเทียบไอโซเทอมการดูดซับของตัวกลางดูดซับบริสุทธิ์และตัวกลางดูดซับที่นำกลับมาใช้ซ้ำ (2 ครั้ง) หลังจากชะล้างไอบูโพรเฟนออกด้วยเมทานอลของตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) (ก) และ MIL-53@mSi#1 (ข)

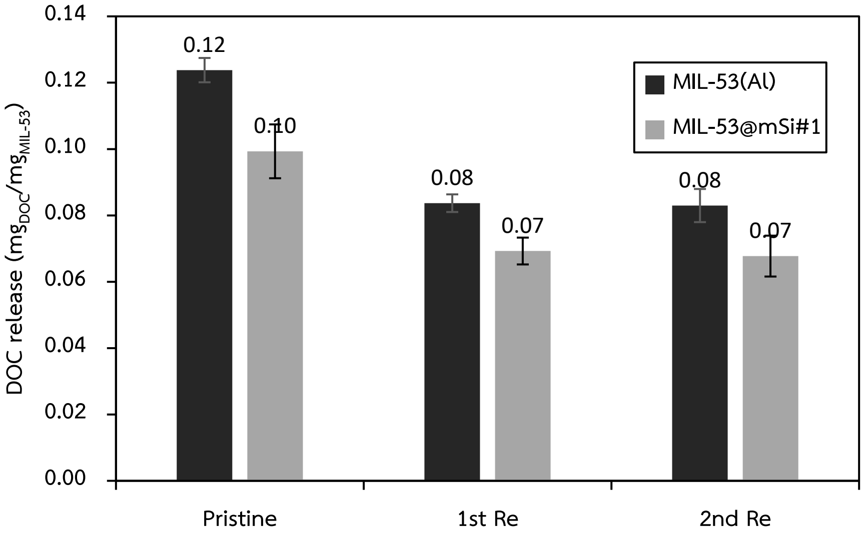
4.5 การศึกษาการเสถียรภาพตัวกลางดูดซับ

การศึกษาเสถียรภาพตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) และ MIL-53(Al) ที่เคลือบชั้นเมโสพอรัสซิลิกา โดยเลือกใช้ตัวกลางดูดซับ MIL-53@mSi#1 ในการทำการศึกษาเสถียรภาพ เนื่องจากเป็นสัดส่วนที่แสดงความสามารถในการดูดซับสูงที่สุด ซึ่งสูงเทียบเท่า PAC แต่มีจลนพลศาสตร์การดูดซับที่เร็วกว่ามาก จึงเหมาะสมที่จะนำตัวกลางดูดซับชนิดนี้มาทำการศึกษาต่อไป ทำการใส่ตัวกลางดูดซับทั้ง 2 ชนิดลงในน้ำเสียโรงพยาบาลและเขย่าเป็นเวลา 75 นาทีหลังจากนั้นเก็บตัวอย่างน้ำเสีย นำไปวิเคราะห์หาปริมาณของลิแกนด์อินทรีย์ที่รั่วไหลลงสู่สารละลายด้วยเครื่อง TOC analyzer เพื่อหาอินทรีย์คาร์บอนละลายน้ำที่เพิ่มขึ้นในน้ำเสีย (Dissolved organic carbon) นอกจากนี้ยังเก็บตัวอย่างไปวิเคราะห์หาอะลูมิเนียมไอออนของแกนโลหะที่รั่วไหลสู่สารละลายด้วยเครื่อง ICP-OES

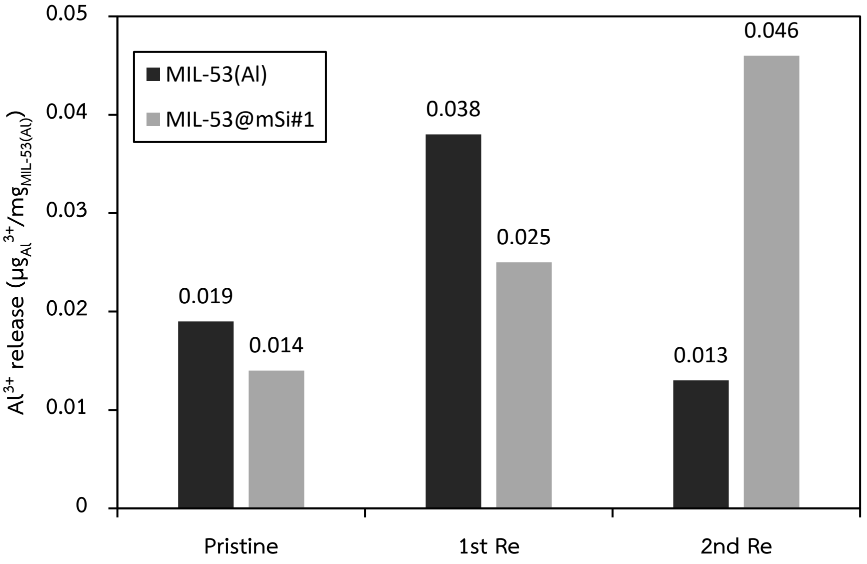
จากการศึกษาพบการรั่วไหลของทั้งอินทรีย์คาร์บอนละลายน้ำและอะลูมิเนียมไอออนของตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) และ MIL-53@mSi#1 ลงสู่น้ำเสียที่เวลา 75 นาที อย่างไรก็ตามดังรูปที่ 4.26 พบว่าเมื่อนำตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) มาเคลือบเมโสพอรัสซิลิกาสามารถลดการรั่วไหลของปริมาณอินทรีย์คาร์บอนละลายน้ำอย่างเห็นได้ชัด เมื่อเปรียบเทียงกับ MIL-53(Al) ที่ไม่ได้เคลือบในทุกการใช้ซ้ำ โดยสรุปได้ว่าตัวกลางดูดซับ MIL-53@mSi#1 มีเสถียรภาพมากกว่า MIL-53(Al) ซึ่งแสดงถึงชั้นของเมโสพอรัสซิลิกาที่เคลือบสามารถช่วยลดการพังทลายของโครงสร้าง MIL-53(Al) และจากการนำไปใช้ซ้ำพบว่าตัวกลางดูดซับทั้งสองชนิดปลดปล่อยลิแกนด์อินทรีย์ลงสู่น้ำเสียในปริมาณลดลงในแต่ละรอบ แต่อย่างไรก็ตามเมื่อทำการวิเคราะห์อะลูมิเนียมไอออนที่รั่วไหลลงสู่น้ำเสียของตัวกลางทั้งสองชนิดดังรูปที่ 4.27 พบว่ามีความเข้มข้นอะลูมิเนียมไอออนในน้ำเสียตัวอย่างน้อยมากและไม่มีนัยยะสำคัญเมื่อหาปริมาณอะลูมิเนียมไอออนในน้ำเสีย

ตารางที่ 4.11 การรั่วไหลของสารอินทรีย์และอะลูมิเนียมไอออน

ตัวกลางดูดซับ	จำนวนที่นำกลับมาใช้ซ้ำ	ปริมาณลิแกนด์อินทรีย์ทั้งหมด (mg/L)			Avg. (mg/L)	Avg. Adsorbent (mg)	DOC release (mg_{DOC}/ mg_{MIL-53})	Al^{3+} ions (mg/L)
MIL-53(Al)	Pristine	13.06	12.45	13.11	12.87	10.40	0.12	0.02
	1st Re	9.11	8.88	8.55	8.84	10.57	0.08	0.04
	2nd Re	8.24	7.57	8.92	8.24	9.93	0.08	0.01
MIL-53(Al)@mSi#1	Pristine	9.09	10.39	10.71	10.06	10.13	0.10	0.01
	1st Re	6.96	6.55	7.42	6.97	10.07	0.07	0.03
	2nd Re	6.40	6.40	7.46	6.75	9.97	0.07	0.05



รูปที่ 4.26 เปรียบเทียบการรั่วไหลของปริมาณอินทรีย์คาร์บอนละลายน้ำจากตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) และ MIL-53@mSi#1 ที่นำกลับมาใช้ซ้ำ



รูปที่ 4.27 เปรียบเทียบการรั่วไหลของอะลูมิเนียมไอออนจากตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) และ MIL-53@mSi#1 ที่นำกลับมาใช้ซ้ำ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทที่ 5
สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อทำการสังเคราะห์วัสดุตัวกลางดูดซับประเภทโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Metal organic framework) ชนิด MIL-53(Al) และทำการเคลือบชั้นเมโสพอรัสซิลิกาที่สัดส่วนต่างๆ บนตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) เพื่อศึกษาสมบัติทางเคมีและกายภาพของตัวกลางดูดซับ รวมทั้งศึกษากระบวนการดูดซับมลสารตกค้างทางยาไอบูโพรเฟน (IBP) ในน้ำเสียสังเคราะห์ภายใต้ระบบแบบทีละเท โดยทำการศึกษาทั้งจลนพลศาสตร์การดูดซับ กลไกการแพร่เข้าสู่รูพรุน และไอโซเทอมการดูดซับในน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้นของมลสารสูง นอกจากนี้ยังทำการศึกษาเสถียรภาพของโครงข่ายโลหะอินทรีย์ MIL-53(Al) ที่ทำการเคลือบชั้นเมโสพอรัสสัดส่วนต่างๆ เปรียบเทียบกับ MIL-53(Al) ดั้งเดิม และศึกษาความสามารถในการนำตัวกลางดูดซับที่ผ่านการสกัดมลสารออกแล้วกลับมาใช้ซ้ำ

5.1.1 การศึกษาสมบัติทางเคมีและกายภาพของตัวกลางดูดซับ

จากการศึกษาสมบัติทางเคมีและกายภาพของตัวกลางดูดซับต่างๆที่ได้ทำการสังเคราะห์ขึ้นพบว่าโครงสร้างของตัวกลางดูดซับเป็นวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ MIL-53(Al) จากการยืนยันโดยลักษณะรูปแบบโครงสร้างผลึกด้วยวิธี XRD และสามารถพิสูจน์ได้ว่า MIL-53(Al) มีชั้นเมโสพอรัสซิลิกาเคลือบอยู่จากผลการวิเคราะห์ต่างๆ ประกอบด้วย FT-IR, SEM-EDS, การนำไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส และ XRD นอกจากนี้ยังทำการเคลือบชั้นเมโสพอรัสที่สัดส่วนต่างๆ 3 ปริมาณ จากผลการวิเคราะห์ FT-IR, การนำไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส และ SEM-EDS พบว่าชั้นเมโสพอรัสมีสัดส่วนที่แตกต่างกัน ทำให้ทราบถึงสมบัติทางเคมีและกายภาพที่เปลี่ยนแปลงไปของตัวกลางดูดซับทั้งก่อน-หลังการเคลือบ ซึ่งส่งผลต่อกระบวนการดูดซับมลสารตกค้างทางยา และจากการดูดซับไอโซเทอมของไนโตรเจน พบว่าภายหลังกระบวนการเคลือบชั้นเมโสพอรัสซิลิกา ส่งผลให้วัสดุดูดซับมีพื้นที่ผิวจำเพาะและรูพรุนขนาดเล็กลดลง แต่อย่างไรก็ตามการจากการศึกษาการรั่วไหลของลิแกนด์อินทรีย์ในสารละลายต่างๆ พบการรั่วไหลที่ลดลงภายหลังจากการเคลือบ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

5.1.2 การศึกษากระบวนการดูดซับภายใต้ระบบทีละเท

5.1.2.1 การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ

จากการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับไอบูโพรเฟนบนตัวกลางดูดซับโดยเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับกับถ่านกัมมันต์ชนิดผง (PAC) และเมโสพอรัสซิลิกา พบว่าตัวกลางดูดซับ MIL-53@mSi#1สามารถดูดซับยาไอบูโพรเฟนได้เร็วที่สุด ซึ่งสูงกว่า MIL-53@mSi#2, MIL-53@mSi#3, MIL-53(Al) และ PAC ตามลำดับ ซึ่งพิจารณาได้จากระยะเวลาที่เข้าสู่สภาวะสมดุลและอัตราการดูดซับช่วงเริ่มต้น โดยใช้เวลาเข้าสู่สมดุลประมาณ 25 นาที ในขณะที่เมโสพอรัสซิลิกาไม่ปรากฏการดูดซับ และเมื่อหาความเข้ากันได้กับสมการจลนพลศาสต์การดูดซับต่างๆ พบว่าสอดคล้องกับสมการจลนพลศาสต์การดูดซับเสมือนอันดับที่ 2 ทั้งหมดยกเว้นเมโสพอรัสซิลิกา

5.1.2.2 การศึกษากลไกการแพร่เข้าสู่รูพรุน

จากการศึกษากลไกการแพร่เข้าสู่รูพรุนของตัวกลางดูดซับต่างๆ พบว่าขั้นตอนการแพร่ที่เป็นขั้นตอนจำกัดอัตราเร็วในการดูดซับของตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al), MIL-53@mSi#1 MIL-53@mSi#2, MIL-53@mSi#3 และ PAC คือขั้นตอนการแพร่ภายในรูพรุน จากการเปรียบเทียบระหว่างค่าคงที่อัตราการแพร่ภายในรูพรุน (K_{ip2}) ที่มีค่าน้อยกว่าค่าคงที่อัตราการแพร่ภายนอก (K_{ip1}) ของทุกตัวกลางดูดซับ และเมื่อเปรียบเทียบกลไกการแพร่พบว่า PAC มีอัตราการแพร่ต่ำสุด เนื่องจากลักษณะของรูพรุนที่ไม่สม่ำเสมอ และเมื่อทำการเคลือบชั้นเมโสพอรัสซิลิกา พบว่าเข้าสู่สภาวะสมดุลเร็วขึ้นและมีค่าอัตราเร็วการดูดซับช่วงเริ่มต้น (h) ที่เพิ่มขึ้นอย่างมาก เป็นผลจากขนาดของรูพรุนภายหลังจากทำการเคลือบเมโสพอรัสซิลิกาที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ทำให้มลสารสามารถผ่านเข้า-ออกได้ง่าย

5.1.2.3 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ

จากการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับไอบูโพรเฟนพบว่าตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) มีความสามารถในการดูดซับสูงสุด รองลงมาคือ PAC, MIL-53@mSi#1, MIL-53@mSi#2 และ MIL-53@mSi#3 ตามลำดับ โดยเมื่อทำการเคลือบชั้นเมโสพอรัสซิลิกาในสัดส่วนต่างๆ ส่งผลให้มีความสามารถในการดูดซับไอบูโพรเฟนลดลงอย่างชัดเจน โดย MIL-53@mSi#1 มีความสามารถในการดูดซับสูงสุดและใกล้เคียงกับ PAC เนื่องจากมีสัดส่วนเมโสพอรัสซิลิกาน้อยที่สุดเมื่อเปรียบเทียบ

กับตัวกลางดูดซับที่เคลือบเมโสพอรัสซิลิกาอื่นๆ เนื่องจากชั้นเมโสพอรัสซิลิกาที่ปกคลุมพื้นที่ผิวจำเพาะของ MIL-53(Al) บางส่วนและเป็นอุปสรรคในการแพร่ของมลสารเข้าสู่รูพรุนภายใน MIL-53(Al) เมื่อพิจารณาค่า R^2 พบว่าตัวกลางดูดซับ PAC มีไอโซเทอมการดูดซับยาไอบูโพรเฟนสอดคล้องกับไอโซเทอมตามแบบจำลองของ เรดลิชและปีเตอร์สัน ส่วน MIL-53 มีความสอดคล้องกับแบบจำลองของแลงเมียร์ ในขณะที่ MIL-53 ที่ทำการเคลือบชั้นเมโสพอรัสซิลิกาสัดส่วนต่างๆ MIL-53@mSi#1, MIL-53@mSi#2 และ MIL-53@mSi#3 มีไอโซเทอมการดูดซับสอดคล้องกับแบบจำลองของเรดลิชและปีเตอร์สัน ฟรุนดริช และ แลงเมียร์ ตามลำดับ แรงที่คาดว่ากระทำระหว่างตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) และมลสารไอบูโพรเฟนคือ แรงดึงดูดทางฟ้าสถิต, พันธะไฮโดรเจน และพันธะ π-π

5.1.4 การศึกษาประสิทธิภาพการชะล้างไอบูโพรเฟน

จากการศึกษาประสิทธิภาพการชะล้างไอบูโพรเฟนพบว่าตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) และ MIL-53@mSi#1 สามารถชะล้างมลสารออกด้วยวิธีการสกัดด้วยเมทานอล และตัวกลางดูดซับทั้งสองชนิดมีประสิทธิภาพการชะล้างไอบูโพรเฟนสูงสุดประมาณ 70 เปอร์เซ็นต์ ที่สัดส่วนเมทานอลต่อน้ำ 10:0 ในตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) และ 7:3 ในตัวกลางดูดซับ MIL-53@mSi#1 แต่อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มปริมาณสารผสมที่ใช้ในการสกัดพบว่ามีประสิทธิภาพการชะล้างไม่เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยยะสำคัญ

5.1.5 การศึกษาการนำตัวกลางดูดซับที่ผ่านการชะล้างมาใช้ซ้ำ

จากการศึกษาการนำตัวกลางดูดซับมาใช้ซ้ำภายหลังจากกระบวนการชะล้างและนำตัวกลางดูดซับมาใช้ใหม่จำนวน 2 ครั้ง พบว่าตัวกลางดูดซับทั้งสองชนิดมีความสามารถในการดูดซับลดลงอย่างเห็นได้ชัดในแต่ละครั้ง โดยตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) แทบจะไม่แสดงความสามารถในการดูดซับไอบูโพรเฟนในการใช้ซ้ำเป็นครั้งที่ 2 เนื่องจากผลกระทบจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในขั้นตอนการดูดซับส่งผลให้โครงสร้างของตัวกลางดูดซับพังทลาย ในขณะที่ MIL-53@mSi#1 ยังคงสามารถดูดซับไอบูโพรเฟนได้อยู่ เพราะว่าชั้นของเมโสพอรัสซิลิกาช่วยเพิ่มเสถียรภาพและป้องกัน MIL-53(Al) จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส แต่เนื่องจากขั้นตอนการชะล้างไม่สามารถชะล้างมลสารได้ทั้งหมด ทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะในการดูดซับลดลง เนื่องจากมลสารบางส่วนยังคงถูกดูดซับที่พื้นผิวของตัวกลางดูดซับส่งผลให้มีความสามารถการดูดซับลดลงในแต่ละรอบ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

5.2 การนำไปใช้งานจริงในเชิงวิศวกรรม

ในปัจจุบัน MIL-53(Al) มีต้นทุนในการสังเคราะห์สูง ทำให้มีการศึกษาและปรับปรุงกระบวนการสังเคราะห์ เพื่อสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) ให้ได้ปริมาณมากและมีคุณภาพสูงเพื่อใช้ในเชิงอุตสาหกรรมต่อไป แต่เนื่องจากวัสดุ MIL-53(Al) มีความสามารถในการดูดซับมลสารตกค้างจากยาในน้ำเสียจริงได้สูงมากโดยสูงกว่าถ่านกัมมันต์ถึงเกือบสองเท่า เนื่องจากสมบัติที่จำเพาะหมู่ฟังก์ชันที่เหมาะสม พื้นที่ผิวสูงและขนาดรูพรุนมีความสม่ำเสมอ ทำให้สามารถเลือกดูดซับเฉพาะมลสารที่ต้องการกำจัด ในการใช้งานจริงใช้ปริมาณตัวกลางดูดซับน้อยกว่าถ่านกัมมันต์ทั่วไปในการกำจัดมลสารตกค้างจากยาความเข้มข้นเท่ากันและสามารถช่วยลดต้นทุนได้ นอกจากนี้เมื่อนำตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) มาเคลือบชั้นเมโสพอรัสซิลิกา เพื่อเพิ่มเสถียรภาพและลดการพังทลายของโครงสร้างลง ทำให้สามารถนำตัวกลางดูดซับมาใช้ซ้ำได้หลายรอบภายหลังจากการสกัดมลสารออกด้วยด้วยตัวทำละลาย ในขณะที่ถ่านกัมมันต์ทั่วไปสามารถใช้ได้รอบเดียว ลดการใช้ทรัพยากรธรรมชาติ โดยกระบวนการดูดซับด้วยตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) ควรใช้เป็นกระบวนการทางเลือกในการเพิ่มประสิทธิภาพการบำบัดน้ำเสีย ในการบำบัดขั้นหลัง (Post-treatment) เพื่อกำจัดมลสารตกค้างจากยาในน้ำเสียที่มีความเสี่ยงสูงที่จะปนเปื้อนสู่สิ่งแวดล้อม เช่น น้ำเสียจากโรงพยาบาล น้ำเสียจากโรงงานผลิตยา น้ำเสียจากการปศุสัตว์

5.3 ข้อเสนอแนะ

จากขั้นตอนการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีและกายภาพ พบตัวเชื่อมอินทรีย์อยู่ภายในโครงสร้างรูพรุนของตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) ทำให้ตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ได้มีคุณภาพต่ำกว่างานวิจัยอื่น ดังนั้นในขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) ควรใช้อุณหภูมิในกระบวนการ Calcination ที่สูงกว่า 250°C เพื่อกำจัดตัวเชื่อมอินทรีย์อิสระภายในรูพรุนและทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวกลางดูดซับสูงขึ้น ซึ่งจะส่งผลต่อการดูดซับมลสารที่สูงขึ้น จากขั้นตอนการนำ MIL-53(Al) มาทำการเคลือบเมโสพอรัสซิลิกาพบว่าควรเลือกใช้สาร Surfactant ในการใช้เป็น Template ที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ เนื่องจากหากใช้สารที่มีจุดหลอมเหลวสูงเกินไป ทำให้ไม่สามารถกำจัดสารเหล่านี้ด้วยขั้นตอนการรีฟลักซ์ ซึ่งจะทำให้วัสดุเมโสพอรัสซิลิกาที่ได้ไม่เกิดรูพรุนส่งผลให้ไม่เกิดการดูดซับและมลสารไม่สามารถผ่านเข้า-ออก MIL-53(Al) ได้ ในงานวิจัยนี้เมื่อทำการเคลือบเมโสพอรัสซิลิกา พบว่ามีประสิทธิภาพในการดูดซับมลสารตกค้างจากยาลดลงอย่างมาก และเมื่อพิจารณาในด้านการเพิ่มเสถียรภาพยังไม่เป็นที่น่าพอใจ เนื่องจากสามารถลดการรั่วไหลของสารอินทรีย์สู่สารละลายได้เพียงเล็กน้อย เมื่อเทียบกับความสามารถในการดูดซับที่ลดลงอย่างเห็นได้

ชัด และในขั้นตอนการนำตัวกลางดูดซับกลับมาใช้ซ้ำในแต่ละครั้งการใช้ซ้ำมีความสามารถในการดูดซับลดลงอย่างมากเนื่องจากไม่สามารถสกัดมลสารตกค้างจากยาออกได้ทั้งหมด ดังนั้นควรมีการศึกษาเพิ่มเติมในการสกัดมลสารตกค้างจากยาออกจากพื้นผิวตัวกลางดูดซับกับสาร Extractant อื่นๆ

จากการศึกษาการดูดซับยาไอบูโพรเฟนโดยวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ MIL-53(Al) ที่เคลือบเมโสพอรัสซิลิกา มีข้อเสนอแนะดังนี้

1. ศึกษากระบวนการดูดซับของมลสารร่วมกับสารอินทรีย์ละลายน้ำในน้ำเสีย
2. ศึกษาความสามารถในการดูดซับของตัวกลางดูดซับโครงข่ายโลหะอินทรีย์อื่นๆที่เคลือบเมโสพอรัสซิลิกา
3. ศึกษาการฟื้นฟูสภาพตัวกลางดูดซับด้วยสารละลายชนิดอื่น
4. ศึกษาการนำตัวกลางดูดซับไปใช้ในกระบวนการดูดซับร่วมกับมลสารตกค้างจากยาอื่นๆ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

บรรณานุกรม

Abid, H. R., Tian, H., Ang, H.-M., Tade, M. O., Buckley, C. E. and Wang, S. (2012). Nanosize Zr-metal organic framework (UiO-66) for hydrogen and carbon dioxide storage. *Chemical Engineering Journal, 187*, 415-420.

Achmann, S., Hagen, G., Kita, J., Malkowsky, I., Kiener, C. and Moos, R. (2009). Metal-Organic Frameworks for Sensing Applications in the Gas Phase. *Sensors, 9*(3), 1574.

Adams, S. S., Cliffe, E. E., Lessel, B. and Nicholson, J. S. (1967). Some biological properties of 2-(4-isobutylphenyl)-propionic acid. *Journal of Pharmaceutical Sciences, 56*(12), 1686-1686.

Aguado, S., Canivet, J., Schuurman, Y. and Farrusseng, D. (2011). Tuning the activity by controlling the wettability of MOF eggshell catalysts: A quantitative structure–activity study. *Journal of Catalysis, 284*(2), 207-214.

Agunbiade, F. O. and Moodley, B. (2016). Occurrence and distribution pattern of acidic pharmaceuticals in surface water, wastewater, and sediment of the Msunduzi River, Kwazulu-Natal, South Africa. *Environmental Toxicology and Chemistry, 35*(1), 36-46.

Ahnfeldt, T., Gunzelmann, D., Loiseau, T., Hirsemann, D., Senker, J., Férey, G. and Stock, N. (2009). Synthesis and Modification of a Functionalized 3D Open-Framework Structure with MIL-53 Topology. *Inorganic Chemistry, 48*(7), 3057-3064.

Almeida, B., Kjeldal, H., Lolas, I., Knudsen, A. D., Carvalho, G., Nielsen, K. L. and Nielsen, J. L. (2013). Quantitative proteomic analysis of ibuprofen-degrading Patulibacter sp. strain I11. *Biodegradation, 24*(5), 615-630.

Alothman, Z. (2012). A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials, 5*, 2874-2902.

Altmann, J., Ruhl, A. S., Zietzschmann, F. and Jekel, M. (2014). Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. *Water Research, 55*, 185-193.

Ashton, D., Hilton, M. and Thomas, K. V. (2004). Investigating the environmental

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. *Science of the Total Environment, 333*(1), 167-184.

Azzouz, A. and Ballesteros, E. (2012). Combined microwave-assisted extraction and continuous solid-phase extraction prior to gas chromatography–mass spectrometry determination of pharmaceuticals, personal care products and hormones in soils, sediments and sludge. *Science of the Total Environment, 419*, 208-215.

Bai, Z., Yang, Q. and Wang, J. (2016). Catalytic ozonation of sulfamethazine using Ce0.1Fe0.9OOH as catalyst: Mineralization and catalytic mechanisms. *Chemical Engineering Journal, 300*, 169-176.

Bai, Z. Y., Yang, Q. and Wang, J. L. (2016). Fe3O4/multi-walled carbon nanotubes as an efficient catalyst for catalytic ozonation of p-hydroxybenzoic acid. *International Journal of Environmental Science and Technology, 13*(2), 483-492.

Banerjee, R., Phan, A., Wang, B., Knobler, C., Furukawa, H., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M. (2008). High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂ Capture. *Science, 319*(5865), 939-943.

Beldon, P., Fábián, L., Stein, R., Thirumurugan, A., Cheetham, A. and Fri, T. (2010). s with combining breve] čić. *Angew. Chem., Int. Ed, 49*, 9640-9643.

Beldon, P. J., Fábián, L., Stein, R. S., Thirumurugan, A., Cheetham, A. K. and Friščić, T. (2010). Rapid room-temperature synthesis of zeolitic imidazolate frameworks by using mechanochemistry. *Angewandte Chemie International Edition, 49*(50), 9640-9643.

Bhattacharjee, S., Yang, D.-A. and Ahn, W.-S. (2011). A new heterogeneous catalyst for epoxidation of alkenesvia one-step post-functionalization of IRMOF-3 with a manganese(ii) acetylacetonate complex. *Chemical Communications, 47*(12), 3637-3639.

Biswas, S., Ahnfeldt, T. and Stock, N. (2011). New Functionalized Flexible Al-MIL-53-X (X = -Cl, -Br, -CH3, -NO2, -(OH)2) Solids: Syntheses, Characterization, Sorption, and Breathing Behavior. *Inorganic Chemistry, 50*(19), 9518-9526.

Blair, B., Nikolaus, A., Hedman, C., Klaper, R. and Grundl, T. (2015). Evaluating the

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

degradation, sorption, and negative mass balances of pharmaceuticals and personal care products during wastewater treatment. *Chemosphere, 134*, 395-401.

Blair, B. D., Crago, J. P., Hedman, C. J. and Klaper, R. D. (2013). Pharmaceuticals and personal care products found in the Great Lakes above concentrations of environmental concern. *Chemosphere, 93*(9), 2116-2123.

Bokare, A. D. and Choi, W. (2014). Review of iron-free Fenton-like systems for activating H2O2 in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials, 275*, 121-135.

Boreen, A. L., Arnold, W. A. and McNeill, K. (2003). Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment: A review. *Aquatic Sciences, 65*(4), 320-341.

Boxall, A. B. (2004). The environmental side effects of medication: How are human and veterinary medicines in soils and water bodies affecting human and environmental health? *EMBO reports, 5*(12), 1110-1116.

Boxall Alistair, B. A., Rudd Murray, A., Brooks Bryan, W., Caldwell Daniel, J., Choi, K., Hickmann, S. and Van Der Kraak, G. (2012). Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: What Are the Big Questions? *Environmental Health Perspectives, 120*(9), 1221-1229.

Britt, D., Furukawa, H., Wang, B., Glover, T. G. and Yaghi, O. M. (2009). Highly efficient separation of carbon dioxide by a metal-organic framework replete with open metal sites. *Proceedings of the National Academy of Sciences, 106*(49), 20637-20640.

Brooks, C. J. W. and Gilbert, M. T. (1974). Studies of urinary metabolites of 2-(4-isobutylphenyl)propionic acid by gas-liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A, 99*, 541-551.

Bu, Q., Wang, B., Huang, J., Deng, S. and Yu, G. (2013). Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China: A review. *Journal of Hazardous Materials, 262*, 189-211.

Buser, H.-R., Poiger, T. and Müller, M. D. (1998). Occurrence and Fate of the Pharmaceutical Drug Diclofenac in Surface Waters: Rapid Photodegradation in a

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

Lake. *Environmental Science & Technology, 32*(22), 3449-3456.

Cai, M.-Q., Wang, R., Feng, L. and Zhang, L.-Q. (2015). Determination of selected pharmaceuticals in tap water and drinking water treatment plant by high-performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometer in Beijing, China. *Environmental Science and Pollution Research, 22*(3), 1854-1867.

Caliman, F. A. and Gavrilescu, M. (2009). Pharmaceuticals, Personal Care Products and Endocrine Disrupting Agents in the Environment – A Review. *CLEAN – Soil, Air, Water, 37*(4-5), 277-303.

Calleja, G., Botas, J. A., Orcajo, M. G. and Sánchez-Sánchez, M. (2009). Differences between the isostructural IRMOF-1 and MOCP-L porous adsorbents. *Journal of Porous Materials, 17*(1), 91.

Camblor, M. A., Corma, A. and Valencia, S. (1998). Characterization of nanocrystalline zeolite Beta. *Microporous and mesoporous materials, 25*(1), 59-74.

Canivet, J., Fateeva, A., Guo, Y., Coasne, B. and Farrusseng, D. (2014). Water adsorption in MOFs: fundamentals and applications. *Chemical Society Reviews, 43*(16), 5594-5617.

Carlson, J. C., Stefan, M. I., Parnis, J. M. and Metcalfe, C. D. (2015). Direct UV photolysis of selected pharmaceuticals, personal care products and endocrine disruptors in aqueous solution. *Water Research, 84*, 350-361.

Caskey, S. R., Wong-Foy, A. G. and Matzger, A. J. (2008). Dramatic Tuning of Carbon Dioxide Uptake via Metal Substitution in a Coordination Polymer with Cylindrical Pores. *Journal of the American Chemical Society, 130*(33), 10870-10871.

Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S. and Lillerud, K. P. (2008). A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. *Journal of the American Chemical Society, 130*(42), 13850-13851.

Chen, K. and Zhou, J. L. (2014). Occurrence and behavior of antibiotics in water and sediments from the Huangpu River, Shanghai, China. *Chemosphere, 95*, 604-612.

Chen, W., Xu, J., Lu, S., Jiao, W., Wu, L. and Chang, A. C. (2013). Fates and transport of PPCPs in soil receiving reclaimed water irrigation. *Chemosphere, 93*(10), 2621-

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

2630.

Chenxi, W., Spongberg, A. L. and Witter, J. D. (2008). Determination of the persistence of pharmaceuticals in biosolids using liquid-chromatography tandem mass spectrometry. *Chemosphere, 73*(4), 511-518.

Chiron, S., Minero, C. and Vione, D. (2006). Photodegradation Processes of the Antiepileptic Drug Carbamazepine, Relevant To Estuarine Waters. *Environmental Science & Technology, 40*(19), 5977-5983.

Cho, H.-H., Huang, H. and Schwab, K. (2011). Effects of Solution Chemistry on the Adsorption of Ibuprofen and Triclosan onto Carbon Nanotubes. *Langmuir, 27*(21), 12960-12967.

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.

Cho, H.-Y., Yang, D.-A., Kim, J., Jeong, S.-Y. and Ahn, W.-S. (2012). CO2 adsorption and catalytic application of Co-MOF-74 synthesized by microwave heating. *Catalysis Today, 185*(1), 35-40.

Choi, J.-S., Son, W.-J., Kim, J. and Ahn, W.-S. (2008). Metal–organic framework MOF-5 prepared by microwave heating: factors to be considered. *Microporous and mesoporous materials, 116*(1-3), 727-731.

Chui, S. S.-Y., Lo, S. M.-F., Charmant, J. P., Orpen, A. G. and Williams, I. D. (1999). A chemically functionalizable nanoporous material [Cu3 (TMA) 2 (H2O) 3] n. *Science, 283*(5405), 1148-1150.

Chui, S. S.-Y., Lo, S. M.-F., Charmant, J. P. H., Orpen, A. G. and Williams, I. D. (1999). A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_{n}. *Science, 283*(5405), 1148-1150.

Conkle, J. L., Gan, J. and Anderson, M. A. (2012). Degradation and sorption of commonly detected PPCPs in wetland sediments under aerobic and anaerobic conditions. *Journal of Soils and Sediments, 12*(7), 1164-1173.

Coogan, M. A., Edziyie, R. E., La Point, T. W. and Venables, B. J. (2007). Algal bioaccumulation of triclocarban, triclosan, and methyl-triclosan in a North Texas

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

wastewater treatment plant receiving stream. *Chemosphere, 67*(10), 1911-1918.

Costanzo, S. D., Murby, J. and Bates, J. (2005). Ecosystem response to antibiotics entering the aquatic environment. *Marine Pollution Bulletin, 51*(1), 218-223.

Couck, S., Denayer, J. F. M., Baron, G. V., Rémy, T., Gascon, J. and Kapteijn, F. (2009). An Amine-Functionalized MIL-53 Metal–Organic Framework with Large Separation Power for CO2 and CH4. *Journal of the American Chemical Society, 131*(18), 6326-6327.

Cychosz, K. A. and Matzger, A. J. (2010). Water Stability of Microporous Coordination Polymers and the Adsorption of Pharmaceuticals from Water. *Langmuir, 26*(22), 17198-17202.

Czaja, A. U., Trukhan, N. and Müller, U. (2009). Industrial applications of metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews, 38*(5), 1284-1293.

Daughton, C. G. and Ternes, T. A. (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives, 107*(suppl 6), 907-938.

De Gusseme, B., Vanhaecke, L., Verstraete, W. and Boon, N. (2011). Degradation of acetaminophen by Delftia tsuruhatensis and Pseudomonas aeruginosa in a membrane bioreactor. *Water Research, 45*(4), 1829-1837.

DeCoste, J. B., Peterson, G. W., Jasuja, H., Glover, T. G., Huang, Y.-g. and Walton, K. S. (2013). Stability and degradation mechanisms of metal–organic frameworks containing the Zr6O4(OH)4 secondary building unit. *Journal of Materials Chemistry A, 1*(18), 5642-5650.

Deng, H., Doonan, C. J., Furukawa, H., Ferreira, R. B., Towne, J., Knobler, C. B. and Yaghi, O. M. (2010). Multiple functional groups of varying ratios in metal-organic frameworks. *Science, 327*(5967), 846-850.

Díaz-García, M., Mayoral, Á., Díaz, I. and Sánchez-Sánchez, M. (2014). Nanoscaled M-MOF-74 Materials Prepared at Room Temperature. *Crystal Growth & Design, 14*(5), 2479-2487.

Do, X.-D., Hoang, V.-T. and Kaliaguine, S. (2011). MIL-53(Al) mesostructured metal-organic frameworks. *Microporous and mesoporous materials, 141*(1), 135-139.

Ebele, A. J., Abou-Elwafa Abdallah, M. and Harrad, S. (2017). Pharmaceuticals and

personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging Contaminants, 3*(1), 1-16.

Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M. (2002). Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage. *Science, 295*(5554), 469-472.

Eisbein, E., Joswig, J.-O. and Seifert, G. (2014). Proton Conduction in a MIL-53(Al) Metal–Organic Framework: Confinement versus Host/Guest Interaction. *The Journal of Physical Chemistry C, 118*(24), 13035-13041.

Ellis, J. B. (2008). *Assessing sources and impacts of priority PPCP compounds in urban receiving waters.* Paper presented at the 11th International Conference on Urban Drainage, Edinburgh, Scotland, UK.

Esplugas, S., Bila, D. M., Krause, L. G. T. and Dezotti, M. (2007). Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *Journal of Hazardous Materials, 149*(3), 631-642.

Fang, T.-H., Nan, F.-H., Chin, T.-S. and Feng, H.-M. (2012). The occurrence and distribution of pharmaceutical compounds in the effluents of a major sewage treatment plant in Northern Taiwan and the receiving coastal waters. *Marine Pollution Bulletin, 64*(7), 1435-1444.

Farré, M. l., Pérez, S., Kantiani, L. and Barceló, D. (2008). Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry, 27*(11), 991-1007.

Feng, D., Chung, W.-C., Wei, Z., Gu, Z.-Y., Jiang, H.-L., Chen, Y.-P. and Zhou, H.-C. (2013). Construction of Ultrastable Porphyrin Zr Metal–Organic Frameworks through Linker Elimination. *Journal of the American Chemical Society, 135*(45), 17105-17110.

Feng, D., Gu, Z.-Y., Li, J.-R., Jiang, H.-L., Wei, Z. and Zhou, H.-C. (2012). Zirconium-Metalloporphyrin PCN-222: Mesoporous Metal–Organic Frameworks with Ultrahigh Stability as Biomimetic Catalysts. *Angewandte Chemie International Edition, 51*(41), 10307-10310.

Fent, K., Weston, A. A. and Caminada, D. (2006). Ecotoxicology of human

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology, 76*(2), 122-159.

Férey, G., Latroche, M., Serre, C., Millange, F., Loiseau, T. and Percheron-Guégan, A. (2003). Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate M(OH)(O2C–C6H4–CO2) (M = Al3+, Cr3+), MIL-53. *Chemical Communications*(24), 2976-2977.

Férey, G., Mellot-Draznieks, C., Serre, C., Millange, F., Dutour, J., Surblé, S. and Margiolaki, I. (2005). A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area. *Science, 309*(5743), 2040-2042.

Ferrando-Climent, L., Collado, N., Buttiglieri, G., Gros, M., Rodriguez-Roda, I., Rodriguez-Mozaz, S. and Barceló, D. (2012). Comprehensive study of ibuprofen and its metabolites in activated sludge batch experiments and aquatic environment. *Science of the Total Environment, 438*, 404-413.

Fick, J., Söderström, H., Lindberg, R. H., Phan, C., Tysklind, M. and Larsson, D. G. J. (2009). Contamination of surface, ground, and drinking water from pharmaceutical production. *Environmental Toxicology and Chemistry, 28*(12), 2522-2527.

Friščić, T. (2010). New opportunities for materials synthesis using mechanochemistry. *Journal of Materials Chemistry, 20*(36), 7599-7605.

Friščić, T. and Fábián, L. (2009). Mechanochemical conversion of a metal oxide into coordination polymers and porous frameworks using liquid-assisted grinding (LAG). *CrystEngComm, 11*(5), 743-745.

Furukawa, H., Cordova, K. E., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M. (2013). The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science, 341*(6149), 1230444.

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-Galán, M. J., González Blanco, S., López Roldán, R., Díaz-Cruz, S. and Barceló, D. (2012). Ecotoxicity evaluation and removal of sulfonamides and their acetylated metabolites during conventional wastewater treatment. *Science of the Total Environment, 437*, 403-412.

Gascon, J., Aktay, U., Hernandez-Alonso, M. D., van Klink, G. P. M. and Kapteijn, F. (2009).

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

Amino-based metal-organic frameworks as stable, highly active basic catalysts. *Journal of Catalysis, 261*(1), 75-87.

Gedanken, A. (2004). Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. *Ultrasonics Sonochemistry, 11*(2), 47-55.

Gibson, R., Durán-Álvarez, J. C., Estrada, K. L., Chávez, A. and Jiménez Cisneros, B. (2010). Accumulation and leaching potential of some pharmaceuticals and potential endocrine disruptors in soils irrigated with wastewater in the Tula Valley, Mexico. *Chemosphere, 81*(11), 1437-1445.

Gilroy, È. A. M., Balakrishnan, V. K., Solomon, K. R., Sverko, E. and Sibley, P. K. (2012). Behaviour of pharmaceuticals in spiked lake sediments – Effects and interactions with benthic invertebrates. *Chemosphere, 86*(6), 578-584.

Giovine, R., Volkringer, C., Trébosc, J., Amoureux, J.-P., Loiseau, T., Lafon, O. and Pourpoint, F. (2017). NMR crystallography to probe the breathing effect of the MIL-53 (Al) metal–organic framework using solid-state NMR measurements of 13C–27Al distances. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry, 73*(3), 176-183.

Göbel, A., Thomsen, A., McArdell, C. S., Joss, A. and Giger, W. (2005). Occurrence and Sorption Behavior of Sulfonamides, Macrolides, and Trimethoprim in Activated Sludge Treatment. *Environmental Science & Technology, 39*(11), 3981-3989.

Graham, D. J., Campen, D., Hui, R., Spence, M., Cheetham, C., Levy, G. and Ray, W. A. (2005). Risk of acute myocardial infarction and sudden cardiac death in patients treated with cyclo-oxygenase 2 selective and non-selective non-steroidal anti-inflammatory drugs: nested case-control study. *The Lancet, 365*(9458), 475-481.

Grasselli, J. G. (1973). CRC atlas of spectral data and physical constants for organic compounds.

Greathouse, J. A. and Allendorf, M. D. (2006). The Interaction of Water with MOF-5 Simulated by Molecular Dynamics. *Journal of the American Chemical Society, 128*(33), 10678-10679.

Halling-Sørensen, B., Lützhøft, H. C. H., Andersen, H. R. and Ingerslev, F. (2000). Environmental risk assessment of antibiotics: comparison of mecillinam, trimethoprim and ciprofloxacin. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy,*

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

46(suppl_1), 53-58.

Haque, E., Jun, J. W. and Jhung, S. H. (2011). Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235). *Journal of Hazardous Materials, 185*(1), 507-511.

Haque, E., Lee, J. E., Jang, I. T., Hwang, Y. K., Chang, J.-S., Jegal, J. and Jhung, S. H. (2010). Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution with metal-organic frameworks, porous chromium-benzenedicarboxylates. *Journal of Hazardous Materials, 181*(1), 535-542.

He, S., Wang, J., Ye, L., Zhang, Y. and Yu, J. (2014). Removal of diclofenac from surface water by electron beam irradiation combined with a biological aerated filter. *Radiation Physics and Chemistry, 105*, 104-108.

Heberer, T. (2002). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters, 131*(1), 5-17.

Hedgespeth, M. L., Sapozhnikova, Y., Pennington, P., Clum, A., Fairey, A. and Wirth, E. (2012). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in treated wastewater discharges into Charleston Harbor, South Carolina. *Science of the Total Environment, 437*, 1-9.

Helbling, D. E., Hollender, J., Kohler, H.-P. E., Singer, H. and Fenner, K. (2010). High-Throughput Identification of Microbial Transformation Products of Organic Micropollutants. *Environmental Science & Technology, 44*(17), 6621-6627.

Hoeger, B., Köllner, B., Dietrich, D. R. and Hitzfeld, B. (2005). Water-borne diclofenac affects kidney and gill integrity and selected immune parameters in brown trout (Salmo trutta f. fario). *Aquatic Toxicology, 75*(1), 53-64.

Hong, D.-Y., Hwang, Y. K., Serre, C., Férey, G. and Chang, J.-S. (2009). Porous Chromium Terephthalate MIL-101 with Coordinatively Unsaturated Sites: Surface Functionalization, Encapsulation, Sorption and Catalysis. *Advanced Functional Materials, 19*(10), 1537-1552.

Horcajada, P., Chalati, T., Serre, C., Gillet, B., Sebrie, C., Baati, T. and Gref, R. (2009). Porous metal–organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

drug delivery and imaging. *Nature Materials, 9*, 172.

Horcajada, P., Serre, C., Vallet-Regí, M., Sebban, M., Taulelle, F. and Férey, G. (2006). Metal–organic frameworks as efficient materials for drug delivery. *Angewandte Chemie International Edition, 45*(36), 5974-5978.

Horcajada, P., Surblé, S., Serre, C., Hong, D.-Y., Seo, Y.-K., Chang, J.-S. and Férey, G. (2007). Synthesis and catalytic properties of MIL-100(Fe), an iron(iii) carboxylate with large pores. *Chemical Communications*(27), 2820-2822.

Houtman, C. J., van Oostveen, A. M., Brouwer, A., Lamoree, M. H. and Legler, J. (2004). Identification of Estrogenic Compounds in Fish Bile Using Bioassay-Directed Fractionation. *Environmental Science & Technology, 38*(23), 6415-6423.

Hu, Y. H. and Zhang, L. (2010). Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks. *Advanced Materials, 22*(20), E117-E130.

Huang, L., Wang, H., Chen, J., Wang, Z., Sun, J., Zhao, D. and Yan, Y. (2003). Synthesis, morphology control, and properties of porous metal–organic coordination polymers. *Microporous and mesoporous materials, 58*(2), 105-114.

Hughes, S. R., Kay, P. and Brown, L. E. (2013). Global Synthesis and Critical Evaluation of Pharmaceutical Data Sets Collected from River Systems. *Environmental Science & Technology, 47*(2), 661-677.

Humphrey, S. M. and Wood, P. T. (2004). Multiple Areas of Magnetic Bistability in the Topological Ferrimagnet [Co3(NC5H3(CO2)2-2,5)2(μ3-OH)2(OH2)2]. *Journal of the American Chemical Society, 126*(41), 13236-13237.

Hutt, A. J. and Caldwell, J. (1983). The metabolic chiral inversion of 2-arylpropionic acids—a novel route with pharmacological consequences. *Journal of Pharmacy and Pharmacology, 35*(11), 693-704.

Im, J. H., Ko, N., Yang, S. J., Park, H. J., Kim, J. and Park, C. R. (2014). Enhanced water stability and CO 2 gas sorption properties of a methyl functionalized titanium metal–organic framework. *New Journal of Chemistry, 38*(7), 2752-2755.

Isidori, M., Lavorgna, M., Nardelli, A., Parrella, A., Previtera, L. and Rubino, M. (2005). Ecotoxicity of naproxen and its phototransformation products. *Science of the Total Environment, 348*(1), 93-101.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

Jhung, S.-H., Lee, J.-H. and Chang, J.-S. (2005). Microwave synthesis of a nanoporous hybrid material, chromium trimesate. *Bulletin of the Korean Chemical Society, 26*(6), 880-881.

Jhung, S. H., Khan, N. A. and Hasan, Z. (2012). Analogous porous metal–organic frameworks: synthesis, stability and application in adsorption. *CrystEngComm, 14*(21), 7099-7109.

Jhung, S. H., Lee, J. H., Yoon, J. W., Serre, C., Férey, G. and Chang, J. S. (2007). Microwave synthesis of chromium terephthalate MIL-101 and its benzene sorption ability. *Advanced Materials, 19*(1), 121-124.

Ji, L., Chen, W., Zheng, S., Xu, Z. and Zhu, D. (2009). Adsorption of Sulfonamide Antibiotics to Multiwalled Carbon Nanotubes. *Langmuir, 25*(19), 11608-11613.

Ji, L., Liu, F., Xu, Z., Zheng, S. and Zhu, D. (2010). Adsorption of Pharmaceutical Antibiotics on Template-Synthesized Ordered Micro- and Mesoporous Carbons. *Environmental Science & Technology, 44*(8), 3116-3122.

Jiang, B., Li, A., Cui, D., Cai, R., Ma, F. and Wang, Y. (2014). Biodegradation and metabolic pathway of sulfamethoxazole by Pseudomonas psychrophila HA-4, a newly isolated cold-adapted sulfamethoxazole-degrading bacterium. *Applied Microbiology and Biotechnology, 98*(10), 4671-4681.

Jiang, H.-L., Feng, D., Wang, K., Gu, Z.-Y., Wei, Z., Chen, Y.-P. and Zhou, H.-C. (2013). An Exceptionally Stable, Porphyrinic Zr Metal–Organic Framework Exhibiting pH-Dependent Fluorescence. *Journal of the American Chemical Society, 135*(37), 13934-13938.

Kandiah, M., Nilsen, M. H., Usseglio, S., Jakobsen, S., Olsbye, U., Tilset, M. and Lillerud, K. P. (2010). Synthesis and Stability of Tagged UiO-66 Zr-MOFs. *Chemistry of Materials, 22*(24), 6632-6640.

Kang, K.-K., Park, C.-H. and Ahn, W.-S. (1999). Microwave preparation of a titanium-substituted mesoporous molecular sieve. *Catalysis Letters, 59*(1), 45-49.

Kaye, S. S., Dailly, A., Yaghi, O. M. and Long, J. R. (2007). Impact of preparation and handling on the hydrogen storage properties of Zn4O (1, 4-benzenedicarboxylate) 3 (MOF-5). *Journal of the American Chemical Society,*

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

129(46), 14176-14177.

Kaye, S. S., Dailly, A., Yaghi, O. M. and Long, J. R. (2007). Impact of Preparation and Handling on the Hydrogen Storage Properties of Zn4O(1,4-benzenedicarboxylate)3 (MOF-5). *Journal of the American Chemical Society, 129*(46), 14176-14177.

Kerner, R., Palchik, O. and Gedanken, A. (2001). Sonochemical and Microwave-Assisted Preparations of PbTe and PbSe. A Comparative Study. *Chemistry of Materials, 13*(4), 1413-1419.

Khan, N. A., Kang, I. J., Seok, H. Y. and Jhung, S. H. (2011). Facile synthesis of nano-sized metal-organic frameworks, chromium-benzenedicarboxylate, MIL-101. *Chemical Engineering Journal, 166*(3), 1152-1157.

Kim, D., Lee, T. B., Choi, S. B., Yoon, J. H., Kim, J. and Choi, S.-H. (2006). A density functional theory study of a series of functionalized metal-organic frameworks. *Chemical Physics Letters, 420*(1), 256-260.

Kim, I., Yamashita, N. and Tanaka, H. (2009). Performance of UV and UV/H2O2 processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan. *Journal of Hazardous Materials, 166*(2), 1134-1140.

Kim, J., Chen, B., Reineke, T. M., Li, H., Eddaoudi, M., Moler, D. B. and Yaghi, O. M. (2001). Assembly of Metal−Organic Frameworks from Large Organic and Inorganic Secondary Building Units: New Examples and Simplifying Principles for Complex Structures. *Journal of the American Chemical Society, 123*(34), 8239-8247.

Kim, J., Cho, H.-Y. and Ahn, W.-S. (2012). Synthesis and Adsorption/Catalytic Properties of the Metal Organic Framework CuBTC. *Catalysis Surveys from Asia, 16*(2), 106-119.

Kim, J., Kim, S.-H., Yang, S.-T. and Ahn, W.-S. (2012). Bench-scale preparation of Cu3(BTC)2 by ethanol reflux: Synthesis optimization and adsorption/catalytic applications. *Microporous and mesoporous materials, 161*, 48-55.

Kim, J., Kim, S.-N., Jang, H.-G., Seo, G. and Ahn, W.-S. (2013). CO2 cycloaddition of styrene oxide over MOF catalysts. *Applied Catalysis A: General, 453*, 175-180.

Kim, J., Kim, W. Y. and Ahn, W.-S. (2012). Amine-functionalized MIL-53(Al) for CO2/N2

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

separation: Effect of textural properties. *Fuel, 102*, 574-579.

Kim, J., Yang, S.-T., Choi, S. B., Sim, J., Kim, J. and Ahn, W.-S. (2011a). Control of catenation in CuTATB-n metal–organic frameworks by sonochemical synthesis and its effect on CO2 adsorption. *Journal of Materials Chemistry, 21*(9), 3070-3076.

Kim, J., Yang, S.-T., Choi, S. B., Sim, J., Kim, J. and Ahn, W.-S. (2011b). Control of catenation in CuTATB-n metal–organic frameworks by sonochemical synthesis and its effect on CO 2 adsorption. *Journal of Materials Chemistry, 21*(9), 3070-3076.

Kim, M., Cahill, J. F., Fei, H., Prather, K. A. and Cohen, S. M. (2012). Postsynthetic Ligand and Cation Exchange in Robust Metal–Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society, 134*(43), 18082-18088.

Kim, M. and Cohen, S. M. (2012). Discovery, development, and functionalization of Zr(iv)-based metal–organic frameworks. *CrystEngComm, 14*(12), 4096-4104.

Kinoshita, Y., Matsubara, I., Higuchi, T. and Saito, Y. (1959). The crystal structure of bis (adiponitrilo) copper (I) nitrate. *Bulletin of the Chemical Society of Japan, 32*(11), 1221-1226.

Kitaura, R., Seki, K., Akiyama, G. and Kitagawa, S. (2003). Porous Coordination-Polymer Crystals with Gated Channels Specific for Supercritical Gases. *Angewandte Chemie International Edition, 42*(4), 428-431.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

Klaminder, J., Brodin, T., Sundelin, A., Anderson, N. J., Fahlman, J., Jonsson, M. and Fick, J. (2015). Long-Term Persistence of an Anxiolytic Drug (Oxazepam) in a Large Freshwater Lake. *Environmental Science & Technology, 49*(17), 10406-10412.

Kleywegt, S., Smyth, S. and Parrott, J. (2000). *Pharmaceuticals and personal care products in the Canadian environment: research and policy directions*: National Water Research Institute.

Kokunešoski, M., Gulicovski, J., Matović, B., Logar, M., Milonjić, S. K. and Babić, B. (2010). Synthesis and surface characterization of ordered mesoporous silica SBA-15. *Materials Chemistry and Physics, 124*(2-3), 1248-1252.

Kondo, M., Yoshitomi, T., Matsuzaka, H., Kitagawa, S. and Seki, K. (1997). Three-

Dimensional Framework with Channeling Cavities for Small Molecules:{[M2 (4, 4′-bpy) 3 (NO3) 4]· xH2O} n (M□ Co, Ni, Zn). *Angewandte Chemie International Edition in English, 36*(16), 1725-1727.

Küsgens, P., Rose, M., Senkovska, I., Fröde, H., Henschel, A., Siegle, S. and Kaskel, S. (2009). Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption. *Microporous and mesoporous materials, 120*(3), 325-330.

Kyzas, G. Z., Koltsakidou, A., Nanaki, S. G., Bikiaris, D. N. and Lambropoulou, D. A. (2015). Removal of beta-blockers from aqueous media by adsorption onto graphene oxide. *Science of the Total Environment, 537*, 411-420.

Lee, J., Farha, O. K., Roberts, J., Scheidt, K. A., Nguyen, S. T. and Hupp, J. T. (2009). Metal–organic framework materials as catalysts. *Chemical Society Reviews, 38*(5), 1450-1459.

Lee, Y.-R., Kim, J. and Ahn, W.-S. (2013). Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. *Korean Journal of Chemical Engineering, 30*(9), 1667-1680.

Li, H., Eddaoudi, M., Groy, T. L. and Yaghi, O. (1998). Establishing microporosity in open metal– organic frameworks: gas sorption isotherms for Zn (BDC)(BDC= 1, 4-benzenedicarboxylate). *Journal of the American Chemical Society, 120*(33), 8571-8572.

Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M. (1999). Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature, 402*, 276.

Li, J.-R., Kuppler, R. J. and Zhou, H.-C. (2009). Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews, 38*(5), 1477-1504.

Li, J., Wu, Y.-n., Li, Z., Zhu, M. and Li, F. (2014). Characteristics of arsenate removal from water by metal-organic frameworks (MOFs). *Water Science and Technology, 70*(8), 1391-1397.

Li, W., Nanaboina, V., Chen, F. and Korshin, G. V. (2016). Removal of polycyclic synthetic musks and antineoplastic drugs in ozonated wastewater: Quantitation based on the data of differential spectroscopy. *Journal of Hazardous Materials, 304*, 242-250.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

Li, W., Shi, Y., Gao, L., Liu, J. and Cai, Y. (2015). Occurrence, fate and risk assessment of parabens and their chlorinated derivatives in an advanced wastewater treatment plant. *Journal of Hazardous Materials, 300*, 29-38.

Li, Y., Zeng, C., Wang, C. and Zhang, L. (2018). Preparation of C@silica core/shell nanoparticles from ZIF-8 for efficient ciprofloxacin adsorption. *Chemical Engineering Journal, 343*, 645-653.

Li, Z.-Q., Qiu, L.-G., Xu, T., Wu, Y., Wang, W., Wu, Z.-Y. and Jiang, X. (2009a). Ultrasonic synthesis of the microporous metal–organic framework Cu3 (BTC) 2 at ambient temperature and pressure: an efficient and environmentally friendly method. *Materials Letters, 63*(1), 78-80.

Li, Z.-Q., Qiu, L.-G., Xu, T., Wu, Y., Wang, W., Wu, Z.-Y. and Jiang, X. (2009b). Ultrasonic synthesis of the microporous metal–organic framework Cu3(BTC)2 at ambient temperature and pressure: An efficient and environmentally friendly method. *Materials Letters, 63*(1), 78-80.

Li, Z. and Zeng, H. C. (2014). Armored MOFs: enforcing soft microporous MOF nanocrystals with hard mesoporous silica. *Journal of the American Chemical Society, 136*(15), 5631-5639.

Lin, S., Zhao, Y. and Yun, Y.-S. (2018). Highly Effective Removal of Nonsteroidal Anti-inflammatory Pharmaceuticals from Water by Zr(IV)-Based Metal–Organic Framework: Adsorption Performance and Mechanisms. *ACS Applied Materials & Interfaces, 10*(33), 28076-28085.

Lin, W.-C., Chen, H.-C. and Ding, W.-H. (2005). Determination of pharmaceutical residues in waters by solid-phase extraction and large-volume on-line derivatization with gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A, 1065*(2), 279-285.

Liu, F.-f., Zhao, J., Wang, S., Du, P. and Xing, B. (2014). Effects of Solution Chemistry on Adsorption of Selected Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) by Graphenes and Carbon Nanotubes. *Environmental Science & Technology, 48*(22), 13197-13206.

Liu, J., Zhang, F., Zou, X., Yu, G., Zhao, N., Fan, S. and Zhu, G. (2013). Environmentally friendly synthesis of highly hydrophobic and stable MIL-53 MOF nanomaterials.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

Chemical Communications, 49(67), 7430-7432.

Liu, X., Li, Y., Ban, Y., Peng, Y., Jin, H., Bux, H. and Yang, W. (2013). Improvement of hydrothermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Chemical Communications, 49*(80), 9140-9142.

Liu, Y., Hu, J. and Wang, J. (2014). Fe2+ enhancing sulfamethazine degradation in aqueous solution by gamma irradiation. *Radiation Physics and Chemistry, 96*, 81-87.

Liu, Y., Hu, J., Xu, B., He, J., Gao, P., Liu, K. and Ognier, S. (2013). Isolation and identification of an iopromide-degrading strain and its application in an A2/O system. *Bioresource Technology, 134*, 36-42.

Liu, Z.-h., Kanjo, Y. and Mizutani, S. (2009). Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment — physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review. *Science of the Total Environment, 407*(2), 731-748.

Löffler, D., Römbke, J., Meller, M. and Ternes, T. A. (2005). Environmental Fate of Pharmaceuticals in Water/Sediment Systems. *Environmental Science & Technology, 39*(14), 5209-5218.

Loiseau, T., Serre, C., Huguenard, C., Fink, G., Taulelle, F., Henry, M. and Férey, G. (2004). A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration. *Chemistry – A European Journal, 10*(6), 1373-1382.

Low, J. J., Benin, A. I., Jakubczak, P., Abrahamian, J. F., Faheem, S. A. and Willis, R. R. (2009). Virtual high throughput screening confirmed experimentally: porous coordination polymer hydration. *Journal of the American Chemical Society, 131*(43), 15834-15842.

Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J. and Wang, X. C. (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.

Martinez Joaristi, A., Juan-Alcañiz, J., Serra-Crespo, P., Kapteijn, F. and Gascon, J. (2012). Electrochemical Synthesis of Some Archetypical Zn2+, Cu2+, and Al3+ Metal Organic Frameworks. *Crystal Growth & Design, 12*(7), 3489-3498.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

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.

Meinel, F., Ruhl, A., Sperlich, A., Zietzschmann, F. and Jekel, M. (2015). Pilot-scale investigation of micropollutant removal with granular and powdered activated carbon. *Water, Air, & Soil Pollution, 226*(1), 2260.

Mestre, A. S., Pires, J., Nogueira, J. M. F. and Carvalho, A. P. (2007). Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. *Carbon, 45*(10), 1979-1988.

Mills, R. F. N., Adams, S. S., Cliffe, E. E., Dickinson, W. and Nicholson, J. S. (1973). The Metabolism of Ibuprofen. *Xenobiotica, 3*(9), 589-598.

Millward, A. R. and Yaghi, O. M. (2005). Metal−Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature. *Journal of the American Chemical Society, 127*(51), 17998-17999.

Mimeault, C., Woodhouse, A. J., Miao, X. S., Metcalfe, C. D., Moon, T. W. and Trudeau, V. L. (2005). The human lipid regulator, gemfibrozil bioconcentrates and reduces testosterone in the goldfish, Carassius auratus. *Aquatic Toxicology, 73*(1), 44-54.

Miralda, C. M., Macias, E. E., Zhu, M., Ratnasamy, P. and Carreon, M. A. (2012). Zeolitic Imidazole Framework-8 Catalysts in the Conversion of CO2 to Chloropropene Carbonate. *ACS Catalysis, 2*(1), 180-183.

Morris, R. E. and Wheatley, P. S. (2008). Gas Storage in Nanoporous Materials. *Angewandte Chemie International Edition, 47*(27), 4966-4981.

Mounfield, W. P. and Walton, K. S. (2015). Effect of synthesis solvent on the breathing behavior of MIL-53(Al). *Journal of Colloid and Interface Science, 447*, 33-39.

Mueller, U., Schubert, M., Teich, F., Puetter, H., Schierle-Arndt, K. and Pastre, J. (2006). Metal–organic frameworks—prospective industrial applications. *Journal of Materials Chemistry, 16*(7), 626-636.

Mueller, U., Schubert, M., Teich, F., Puetter, H., Schierle-Arndt, K. and Pastré, J. (2006). Metal–organic frameworks—prospective industrial applications. *Journal of Materials Chemistry, 16*(7), 626-636.

Murdoch, R. W. and Hay, A. G. (2005). Formation of Catechols via Removal of Acid Side Chains from Ibuprofen and Related Aromatic Acids. *Applied and Environmental*

Microbiology, 71(10), 6121-6125.

Nakanishi, K., Tomita, M. and Kato, K. (2015). Synthesis of amino-functionalized mesoporous silica sheets and their application for metal ion capture. *Journal of Asian Ceramic Societies, 3*(1), 70-76.

Nam, S.-W., Choi, D.-J., Kim, S.-K., Her, N. and Zoh, K.-D. (2014). Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. *Journal of Hazardous Materials, 270*, 144-152.

Narumiya, M., Nakada, N., Yamashita, N. and Tanaka, H. (2013). Phase distribution and removal of pharmaceuticals and personal care products during anaerobic sludge digestion. *Journal of Hazardous Materials, 260*, 305-312.

Ni, Z. and Masel, R. I. (2006). Rapid Production of Metal–Organic Frameworks via Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis. *Journal of the American Chemical Society, 128*(38), 12394-12395.

Nikolaou, A., Meric, S. and Fatta, D. (2007). Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry, 387*(4), 1225-1234.

Onesios-Barry, K. M., Berry, D., Proescher, J. B., Sivakumar, I. K. A. and Bouwer, E. J. (2014). Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products during Water Recycling: Microbial Community Structure and Effects of Substrate Concentration. *Applied and Environmental Microbiology, 80*(8), 2440-2450.

Onesios, K. M., Yu, J. T. and Bouwer, E. J. (2009). Biodegradation and removal of pharmaceuticals and personal care products in treatment systems: a review. *Biodegradation, 20*(4), 441-466.

Organization, W. H. (2015). Antibiotic resistance: Multi-country public awareness survey.

Osenbrück, K., Gläser, H.-R., Knöller, K., Weise, S. M., Möder, M., Wennrich, R. and Strauch, G. (2007). Sources and transport of selected organic micropollutants in urban groundwater underlying the city of Halle (Saale), Germany. *Water Research, 41*(15), 3259-3270.

Osorio, V., Larrañaga, A., Aceña, J., Pérez, S. and Barceló, D. (2016). Concentration and risk of pharmaceuticals in freshwater systems are related to the population density and the livestock units in Iberian Rivers. *Science of the Total*

Environment, 540, 267-277.

Oveisi, M., Asli, M. A. and Mahmoodi, N. M. (2018). MIL-Ti metal-organic frameworks (MOFs) nanomaterials as superior adsorbents: Synthesis and ultrasound-aided dye adsorption from multicomponent wastewater systems. *Journal of Hazardous Materials, 347*, 123-140.

Park, J.-H., Park, S.-H. and Jhung, S.-H. (2009). Microwave-Syntheses of Zeolitic Imidazolate Framework Material, ZIF-8. *Journal of the Korean Chemical Society, 53*(5), 553-559.

Park, K. S., Ni, Z., Côté, A. P., Choi, J. Y., Huang, R., Uribe-Romo, F. J. and Yaghi, O. M. (2006). Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences, 103*(27), 10186-10191.

Park, S.-E., Chang, J.-S., Hwang, Y. K., Kim, D. S., Jhung, S. H. and Hwang, J. S. (2004). Supramolecular Interactions and Morphology Control in Microwave Synthesis of Nanoporous Materials. *Catalysis Surveys from Asia, 8*(2), 91-110.

Peck, A. M. (2006). Analytical methods for the determination of persistent ingredients of personal care products in environmental matrices. *Analytical and Bioanalytical Chemistry, 386*(4), 907-939.

Pedersen, J. A., Soliman, M. and Suffet, I. H. (2005). Human Pharmaceuticals, Hormones, and Personal Care Product Ingredients in Runoff from Agricultural Fields Irrigated with Treated Wastewater. *Journal of Agricultural and Food Chemistry, 53*(5), 1625-1632.

Peng, X., Yu, Y., Tang, C., Tan, J., Huang, Q. and Wang, Z. (2008). Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban riverine water of the Pearl River Delta, South China. *Science of the Total Environment, 397*(1), 158-166.

Pera-Titus, M., Lescouet, T., Aguado, S. and Farrusseng, D. (2012). Quantitative Characterization of Breathing upon Adsorption for a Series of Amino-Functionalized MIL-53. *The Journal of Physical Chemistry C, 116*(17), 9507-9516.

Phan, N. T. S., Le, K. K. A. and Phan, T. D. (2010). MOF-5 as an efficient heterogeneous catalyst for Friedel–Crafts alkylation reactions. *Applied Catalysis A: General,*

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

382(2), 246-253.

Pichon, A. and James, S. L. (2008). An array-based study of reactivity under solvent-free mechanochemical conditions—insights and trends. *CrystEngComm, 10*(12), 1839-1847.

Pichon, A., Lazuen-Garay, A. and James, S. L. (2006). Solvent-free synthesis of a microporous metal–organic framework. *CrystEngComm, 8*(3), 211-214.

Popa, C., Favier, L., Dinica, R., Semrany, S., Djelal, H., Amrane, A. and Bahrim, G. (2014). Potential of newly isolated wild Streptomyces strains as agents for the biodegradation of a recalcitrant pharmaceutical, carbamazepine. *Environmental technology, 35*(24), 3082-3091.

Pullen, S., Fei, H., Orthaber, A., Cohen, S. M. and Ott, S. (2013). Enhanced Photochemical Hydrogen Production by a Molecular Diiron Catalyst Incorporated into a Metal–Organic Framework. *Journal of the American Chemical Society, 135*(45), 16997-17003.

Pusceddu, F. H., Choueri, R. B., Pereira, C. D. S., Cortez, F. S., Santos, D. R. A., Moreno, B. B. and Cesar, A. (2018). Environmental risk assessment of triclosan and ibuprofen in marine sediments using individual and sub-individual endpoints. *Environmental Pollution, 232*, 274-283.

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*(1), 169-178.

Ramsahye, N. A., Maurin, G., Bourrelly, S., Llewellyn, P., Loiseau, T. and Ferey, G. (2007). Charge distribution in metal organic framework materials: transferability to a preliminary molecular simulation study of the CO2 adsorption in the MIL-53 (Al) system. *Physical Chemistry Chemical Physics, 9*(9), 1059-1063.

Redeker, M., Wick, A., Meermann, B. and Ternes, T. A. (2014). Removal of the Iodinated X-ray Contrast Medium Diatrizoate by Anaerobic Transformation. *Environmental Science & Technology, 48*(17), 10145-10154.

Reis, P. J. M., Reis, A. C., Ricken, B., Kolvenbach, B. A., Manaia, C. M., Corvini, P. F. X. and Nunes, O. C. (2014). Biodegradation of sulfamethoxazole and other sulfonamides by Achromobacter denitrificans PR1. *Journal of Hazardous*

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

Materials, 280, 741-749.

Rizzo, L., Fiorentino, A., Grassi, M., Attanasio, D. and Guida, M. (2015). Advanced treatment of urban wastewater by sand filtration and graphene adsorption for wastewater reuse: Effect on a mixture of pharmaceuticals and toxicity. *Journal of Environmental Chemical Engineering, 3*(1), 122-128.

Roberts, J., Kumar, A., Du, J., Hepplewhite, C., Ellis, D. J., Christy, A. G. and Beavis, S. G. (2016). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Australia's largest inland sewage treatment plant, and its contribution to a major Australian river during high and low flow. *Science of the Total Environment, 541*, 1625-1637.

Robinson, P. F., Liu, Q.-T., Riddle, A. M. and Murray-Smith, R. (2007). Modeling the impact of direct phototransformation on predicted environmental concentrations (PECs) of propranolol hydrochloride in UK and US rivers. *Chemosphere, 66*(4), 757-766.

Rocha, J., Carlos, L. D., Paz, F. A. A. and Ananias, D. (2011). Luminescent multifunctional lanthanides-based metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews, 40*(2), 926-940.

Rodriguez, E., Campinas, M., Acero, J. L. and Rosa, M. J. (2016). Investigating PPCP removal from wastewater by powdered activated carbon/ultrafiltration. *Water, Air, & Soil Pollution, 227*(6), 177.

Roh, H., Subramanya, N., Zhao, F., Yu, C.-P., Sandt, J. and Chu, K.-H. (2009). Biodegradation potential of wastewater micropollutants by ammonia-oxidizing bacteria. *Chemosphere, 77*(8), 1084-1089.

Rowsell, J. L. and Yaghi, O. M. (2006). Effects of functionalization, catenation, and variation of the metal oxide and organic linking units on the low-pressure hydrogen adsorption properties of metal– organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society, 128*(4), 1304-1315.

Rowsell, J. L. C., Spencer, E. C., Eckert, J., Howard, J. A. K. and Yaghi, O. M. (2005). Gas Adsorption Sites in a Large-Pore Metal-Organic Framework. *Science, 309*(5739), 1350-1354.

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:

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

salts as linker sources. *Green Chemistry, 17*(3), 1500-1509.

Sangster, J. (1994). LOGKOW databank. *Montreal, Quebec, Canada, Sangster Research Laboratories*.

Santosa, I., Grossmana, M. J., Sartorattob, A., Ponezib, A. N. and Durranta, L. R. (2012). Degradation of the recalcitrant pharmaceuticals carbamazepine and 17α-ethinylestradiol by ligninolytic fungi. *CHEMICAL ENGINEERING, 27*.

Schlesinger, M., Schulze, S., Hietschold, M. and Mehring, M. (2010). Evaluation of synthetic methods for microporous metal–organic frameworks exemplified by the competitive formation of [Cu2(btc)3(H2O)3] and [Cu2(btc)(OH)(H2O)]. *Microporous and mesoporous materials, 132*(1), 121-127.

Schoenecker, P. M., Carson, C. G., Jasuja, H., Flemming, C. J. and Walton, K. S. (2012). Effect of water adsorption on retention of structure and surface area of metal–organic frameworks. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 51*(18), 6513-6519.

Seo, Y.-K., Hundal, G., Jang, I. T., Hwang, Y. K., Jun, C.-H. and Chang, J.-S. (2009a). Microwave synthesis of hybrid inorganic–organic materials including porous Cu3 (BTC) 2 from Cu (II)-trimesate mixture. *Microporous and mesoporous materials, 119*(1-3), 331-337.

Seo, Y.-K., Hundal, G., Jang, I. T., Hwang, Y. K., Jun, C.-H. and Chang, J.-S. (2009b). Microwave synthesis of hybrid inorganic–organic materials including porous Cu3(BTC)2 from Cu(II)-trimesate mixture. *Microporous and mesoporous materials, 119*(1), 331-337.

Serre, C., Millange, F., Thouvenot, C., Noguès, M., Marsolier, G., Louër, D. and Férey, G. (2002). Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)-Based Solids: MIL-53 or CrIII(OH)·{O2C−C6H4−CO2}·{HO2C−C6H4−CO2H}x·H2Oy. *Journal of the American Chemical Society, 124*(45), 13519-13526.

Silva, B. F. d., Jelic, A., López-Serna, R., Mozeto, A. A., Petrovic, M. and Barceló, D. (2011). Occurrence and distribution of pharmaceuticals in surface water, suspended solids and sediments of the Ebro river basin, Spain. *Chemosphere, 85*(8), 1331-1339.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

Snyder, S. A. (2008). Occurrence, Treatment, and Toxicological Relevance of EDCs and Pharmaceuticals in Water. *Ozone: Science & Engineering, 30*(1), 65-69.

Snyder, S. A., Adham, S., Redding, A. M., Cannon, F. S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J. and Yoon, Y. (2007). Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination, 202*(1), 156-181.

Son, W.-J., Kim, J., Kim, J. and Ahn, W.-S. (2008). Sonochemical synthesis of MOF-5. *Chemical Communications*(47), 6336-6338.

Stavitski, E., Pidko, E. A., Couck, S., Remy, T., Hensen, E. J. M., Weckhuysen, B. M. and Kapteijn, F. (2011). Complexity behind CO2 Capture on NH2-MIL-53(Al). *Langmuir, 27*(7), 3970-3976.

Stock, N. (2010). High-throughput investigations employing solvothermal syntheses. *Microporous and mesoporous materials, 129*(3), 287-295.

Stock, N. and Biswas, S. (2011). Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chemical Reviews, 112*(2), 933-969.

Stock, N. and Biswas, S. (2012). Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chemical Reviews, 112*(2), 933-969.

Suarez, S., Lema, J. M. and Omil, F. (2010). Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions. *Water Research, 44*(10), 3214-3224.

Sun, Q., Lv, M., Hu, A., Yang, X. and Yu, C.-P. (2014). Seasonal variation in the occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products in a wastewater treatment plant in Xiamen, China. *Journal of Hazardous Materials, 277*, 69-75.

Suslick, K. S., Choe, S.-B., Cichowlas, A. A. and Grinstaff, M. W. (1991). Sonochemical synthesis of amorphous iron. *Nature, 353*, 414.

Suslick, K. S., Hammerton, D. A. and Cline, R. E. (1986). Sonochemical hot spot. *Journal of the American Chemical Society, 108*(18), 5641-5642.

Tamura, I., Kimura, K., Kameda, Y., Nakada, N. and Yamamoto, H. (2013). Ecological risk assessment of urban creek sediments contaminated by untreated domestic

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

wastewater: potential contribution of antimicrobials and a musk fragrance. *Environmental technology, 34*(12), 1567-1575.

Tanev, P. T. and Pinnavaia, T. J. (1995). A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves. *Science, 267*(5199), 865-867.

Taylor-Pashow, K. M., Della Rocca, J., Xie, Z., Tran, S. and Lin, W. (2009). Postsynthetic modifications of iron-carboxylate nanoscale metal– organic frameworks for imaging and drug delivery. *Journal of the American Chemical Society, 131*(40), 14261-14263.

Taylor-Pashow, K. M. L., Della Rocca, J., Xie, Z., Tran, S. and Lin, W. (2009). Postsynthetic Modifications of Iron-Carboxylate Nanoscale Metal–Organic Frameworks for Imaging and Drug Delivery. *Journal of the American Chemical Society, 131*(40), 14261-14263.

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, 91*(5), 697-704.

Thorpe, K. L., Hutchinson, T. H., Hetheridge, M. J., Scholze, M., Sumpter, J. P. and Tyler, C. R. (2001). Assessing the Biological Potency of Binary Mixtures of Environmental Estrogens using Vitellogenin Induction in Juvenile Rainbow Trout (Oncorhynchus mykiss). *Environmental Science & Technology, 35*(12), 2476-2481.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

Tian, Y.-Q., Cai, C.-X., Ji, Y., You, X.-Z., Peng, S.-M. and Lee, G.-H. (2002). [Co5(im)10•2 MB]∞: A Metal-Organic Open-Framework with Zeolite-Like Topology. *Angewandte Chemie, 114*(8), 1442-1444.

Tolls, J. (2001). Sorption of Veterinary Pharmaceuticals in Soils: A Review. *Environmental Science & Technology, 35*(17), 3397-3406.

Tran, U. P. N., Le, K. K. A. and Phan, N. T. S. (2011). Expanding Applications of Metal–Organic Frameworks: Zeolite Imidazolate Framework ZIF-8 as an Efficient Heterogeneous Catalyst for the Knoevenagel Reaction. *ACS Catalysis, 1*(2), 120-127.

Tranchemontagne, D. J., Hunt, J. R. and Yaghi, O. M. (2008). Room temperature

synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. *Tetrahedron, 64*(36), 8553-8557.

Tranchemontagne, D. J., Mendoza-Cortés, J. L., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M. (2009). Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews, 38*(5), 1257-1283.

Van Wieren, E. M., Seymour, M. D. and Peterson, J. W. (2012). Interaction of the fluoroquinolone antibiotic, ofloxacin, with titanium oxide nanoparticles in water: Adsorption and breakdown. *Science of the Total Environment, 441*, 1-9.

Vernouillet, G., Eullaffroy, P., Lajeunesse, A., Blaise, C., Gagné, F. and Juneau, P. (2010). Toxic effects and bioaccumulation of carbamazepine evaluated by biomarkers measured in organisms of different trophic levels. *Chemosphere, 80*(9), 1062-1068.

Vogna, D., Marotta, R., Napolitano, A., Andreozzi, R. and d'Ischia, M. (2004). Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H2O2 and ozone. *Water Research, 38*(2), 414-422.

Volkringer, C. and Cohen, S. M. (2010). Generating Reactive MILs: Isocyanate- and Isothiocyanate-Bearing MILs through Postsynthetic Modification. *Angewandte Chemie, 122*(27), 4748-4752.

Wan, Z. and Wang, J. (2016). Ce-Fe-reduced graphene oxide nanocomposite as an efficient catalyst for sulfamethazine degradation in aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research, 23*(18), 18542-18551.

Wang, J. and Gardinali, P. R. (2013). Uptake and depuration of pharmaceuticals in reclaimed water by mosquito fish (Gambusia holbrooki): A worst-case, multiple-exposure scenario. *Environmental Toxicology and Chemistry, 32*(8), 1752-1758.

Wang, J. and Wang, S. (2016). Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: a review. *Journal of environmental management, 182*, 620-640.

Wang, J. L. and Xu, L. J. (2012). Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 42*(3), 251-325.

Wechter, W. J., Loughhead, D. G., Reischer, R. J., VanGiessen, G. J. and Kaiser, D. G.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

(1974). Enzymatic inversion at saturated carbon: Nature and mechanism of the inversion of R(–) p-iso-butyl hydratropic acid. *Biochemical and Biophysical Research Communications, 61*(3), 833-837.

Wells, A. F. (2012). *Structural inorganic chemistry*: Oxford university press.

Wiegel, S., Aulinger, A., Brockmeyer, R., Harms, H., Löffler, J., Reincke, H. and Wanke, A. (2004). Pharmaceuticals in the river Elbe and its tributaries. *Chemosphere, 57*(2), 107-126.

Wielogórska, E., Elliott, C. T., Danaher, M., Chevallier, O. and Connolly, L. (2015). Validation of an ultra high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry method for detection and quantitation of 19 endocrine disruptors in milk. *Food Control, 48*, 48-55.

Wilkinson, J. L., Hooda, P. S., Barker, J., Barton, S. and Swinden, J. (2016). Ecotoxic pharmaceuticals, personal care products, and other emerging contaminants: A review of environmental, receptor-mediated, developmental, and epigenetic toxicity with discussion of proposed toxicity to humans. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 46*(4), 336-381.

Wu, C., Witter, J. D., Spongberg, A. L. and Czajkowski, K. P. (2009). Occurrence of selected pharmaceuticals in an agricultural landscape, western Lake Erie basin. *Water Research, 43*(14), 3407-3416.

Wu, M., Xiang, J., Que, C., Chen, F. and Xu, G. (2015). Occurrence and fate of psychiatric pharmaceuticals in the urban water system of Shanghai, China. *Chemosphere, 138*, 486-493.

Wu, X., Conkle, J. L., Ernst, F. and Gan, J. (2014). Treated Wastewater Irrigation: Uptake of Pharmaceutical and Personal Care Products by Common Vegetables under Field Conditions. *Environmental Science & Technology, 48*(19), 11286-11293.

Wu, X., Dodgen, L. K., Conkle, J. L. and Gan, J. (2015). Plant uptake of pharmaceutical and personal care products from recycled water and biosolids: a review. *Science of the Total Environment, 536*, 655-666.

Xia, K., Bhandari, A., Das, K. and Pillar, G. (2005). Occurrence and Fate of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Biosolids. *Journal of Environmental Quality, 34*(1), 91-104.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

Xu, Y.-P., Tian, Z.-J., Wang, S.-J., Hu, Y., Wang, L., Wang, B.-C. and Lin, L.-W. (2006). Microwave-Enhanced Ionothermal Synthesis of Aluminophosphate Molecular Sieves. *Angewandte Chemie International Edition, 45*(24), 3965-3970.

Yaghi, O. and Li, H. (1995). Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels. *Journal of the American Chemical Society, 117*(41), 10401-10402.

Yang, D.-A., Cho, H.-Y., Kim, J., Yang, S.-T. and Ahn, W.-S. (2012a). CO2 capture and conversion using Mg-MOF-74 prepared by a sonochemical method. *Energy & Environmental Science, 5*(4), 6465-6473.

Yang, D.-A., Cho, H.-Y., Kim, J., Yang, S.-T. and Ahn, W.-S. (2012b). CO 2 capture and conversion using Mg-MOF-74 prepared by a sonochemical method. *Energy & Environmental Science, 5*(4), 6465-6473.

Yang, G. C. C. and Tang, P.-L. (2016). Removal of phthalates and pharmaceuticals from municipal wastewater by graphene adsorption process. *Water Science and Technology, 73*(9), 2268-2274.

Yang, J., Zhao, Q., Li, J. and Dong, J. (2010). Synthesis of metal–organic framework MIL-101 in TMAOH-Cr(NO3)3-H2BDC-H2O and its hydrogen-storage behavior. *Microporous and mesoporous materials, 130*(1), 174-179.

Yu, Y., Wu, L. and Chang, A. C. (2013). Seasonal variation of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment, 442*, 310-316.

Yu, Z., Peldszus, S. and Huck, P. M. (2008). Adsorption characteristics of selected pharmaceuticals and an endocrine disrupting compound—Naproxen, carbamazepine and nonylphenol—on activated carbon. *Water Research, 42*(12), 2873-2882.

Yuan, D., Zhao, D., Sun, D. and Zhou, H.-C. (2010). An Isoreticular Series of Metal–Organic Frameworks with Dendritic Hexacarboxylate Ligands and Exceptionally High Gas-Uptake Capacity. *Angewandte Chemie, 122*(31), 5485-5489.

Yuan, F., Hu, C., Hu, X., Wei, D., Chen, Y. and Qu, J. (2011). Photodegradation and toxicity changes of antibiotics in UV and UV/H2O2 process. *Journal of Hazardous Materials, 185*(2), 1256-1263.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

Zhang, J., Xiong, Z., Li, C. and Wu, C. (2016). Exploring a thiol-functionalized MOF for elimination of lead and cadmium from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids, 221*, 43-50.

Zhang, L., Hu, J., Zhu, R., Zhou, Q. and Chen, J. (2013). Degradation of paracetamol by pure bacterial cultures and their microbial consortium. *Applied Microbiology and Biotechnology, 97*(8), 3687-3698.

Zhang, S., Zhang, Q., Darisaw, S., Ehie, O. and Wang, G. (2007). Simultaneous quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Mississippi river water, in New Orleans, Louisiana, USA. *Chemosphere, 66*(6), 1057-1069.

Zhao, J.-L., Zhang, Q.-Q., Chen, F., Wang, L., Ying, G.-G., Liu, Y.-S. and Zhang, R.-Q. (2013). Evaluation of triclosan and triclocarban at river basin scale using monitoring and modeling tools: Implications for controlling of urban domestic sewage discharge. *Water Research, 47*(1), 395-405.

Zhou, M., Wu, Y.-n., Qiao, J., Zhang, J., McDonald, A., Li, G. and Li, F. (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. A., Lutovsky, A. C., Andaker, G. L., Ferguson, J. F. and Gough, H. L. (2014). Kinetics modeling predicts bioaugmentation with Sphingomonad cultures as a viable technology for enhanced pharmaceutical and personal care products removal during wastewater treatment. *Bioresource Technology, 166*, 158-167.

Zhuo, N., Lan, Y., Yang, W., Yang, Z., Li, X., Zhou, X. and Zhang, X. (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.

Zwiener, C., Seeger, S., Glauner, T. and Frimmel, F. (2002). Metabolites from the biodegradation of pharmaceutical residues of ibuprofen in biofilm reactors and batch experiments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry, 372*(4), 569-575.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ภาคผนวก ก

ข้อมูลสมบัติทางเคมีและกายภาพ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตารางที่ ก.1 ข้อมูลการคำนวณประจุบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) โดยมีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 772 ตารางเมตรต่อกรัม

MIL-53(Al)			
ตัวอย่าง	**นำหนัก (กรัม)**	**พีเอช**	**ประจุบนพื้นผิว**
1	0.92	8.06	0.0029
2	0.88	7.97	0.0058
3	0.9	7.87	0.0084
4	1.08	7.79	0.0093
5	1.1	7.69	0.0114
6	0.98	8.12	-0.0024
7	1.16	8.12	-0.0042
8	1.04	8.15	-0.0070
9	0.94	8.16	-0.0104
10	0.9	8.21	-0.0137

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตารางที่ ก.2 ข้อมูลการคำนวณประจุบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับ MIL-53@mSi#1 โดยมีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 699 ตารางเมตรต่อกรัม

MIL-53@mSi#1			
ตัวอย่าง	**น้ำหนัก (กรัม)**	**พีเอช**	**ประจุบนพื้นผิว**
1	1.2	7.11	0.0023
2	1.04	6.93	0.0053
3	1	6.47	0.0082
4	1.3	6.28	0.0084
5	0.92	5.90	0.0148
6	1.12	7.20	-0.0025
7	0.96	7.18	-0.0057
8	1.14	7.20	-0.0073
9	1.14	7.19	-0.0097
10	1.14	7.24	-0.0121

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ภาคผนวก ข

กราฟมาตรฐาน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ข.1 การวิเคราะห์หาความเข้มข้นไอบูโพรเฟนด้วยเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงเครื่องตรวจวัดสัญญาณชนิด Diode array detector (HPLC-DAD) ที่ความเข้มข้นสูง ยี่ห้อ Agilent รุ่น 1100 HPLC โดยใช้ตัวทำละลายอะซีโตไนไตรล์ (Acetonitrile) และกรดออร์โทฟอสฟอริกร้อยละ 85 เป็นเฟสเคลื่อนที่

การเตรียมสารละลายยาไอบูโพรเฟน Stock solution ที่ความเข้มข้น 10,000 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยใช้เมทานอลเป็นตัวทำละลาย ประกอบด้วยยาไอบูโพรเฟน 70 มิลลิกรัมละลายด้วยตัวทำละลายเมทานอล 7 มิลลิลิตร จากนั้นทำการเจือจางจาก Stock solution 10,000 มิลลิกรัมต่อลิตรให้เป็น 2, 5, 7, 10, 12 และ 15 มิลลิกรัมต่อลิตร ลงในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยสมการ ข.1

$$C_1V_1=C_2V_2 \qquad \text{สมการที่ ข.1}$$

ตัวอย่าง $10,000$ มก./ล. X V_1 = 2 มก./ล. X 100 มล.

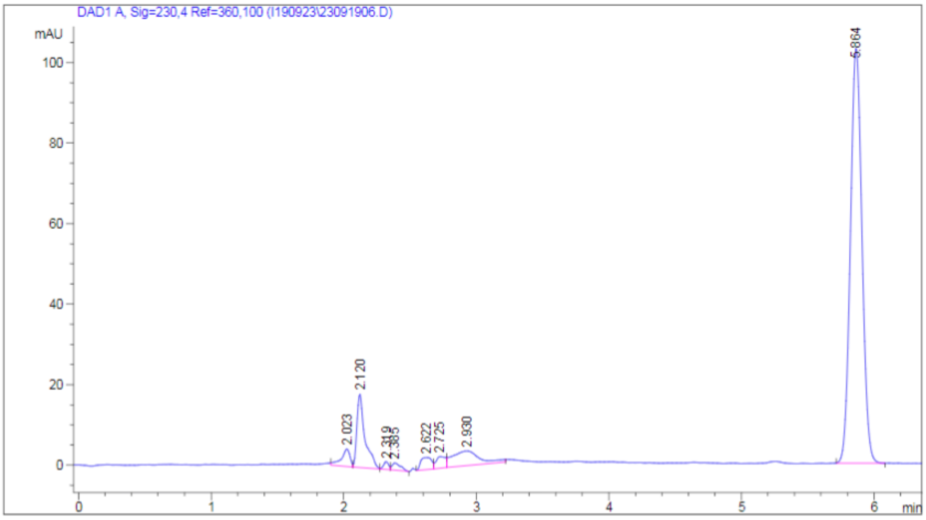
V_1 = 0.02 มล.

ทำการนำ Stock solution มาปริมาตร 0.02 มล. ใส่ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มล. และปรับปริมาตรด้วยน้ำเสียสังเคราะห์ให้ได้ 100 มล.

ตารางที่ ข.1 ปริมาตร Stock solution 10,000 มิลลิกรัมต่อลิตรที่ใช้ในการเตรียมความเข้มข้นมาตรฐานที่ความเข้มข้นสูงในหน่วย PPM

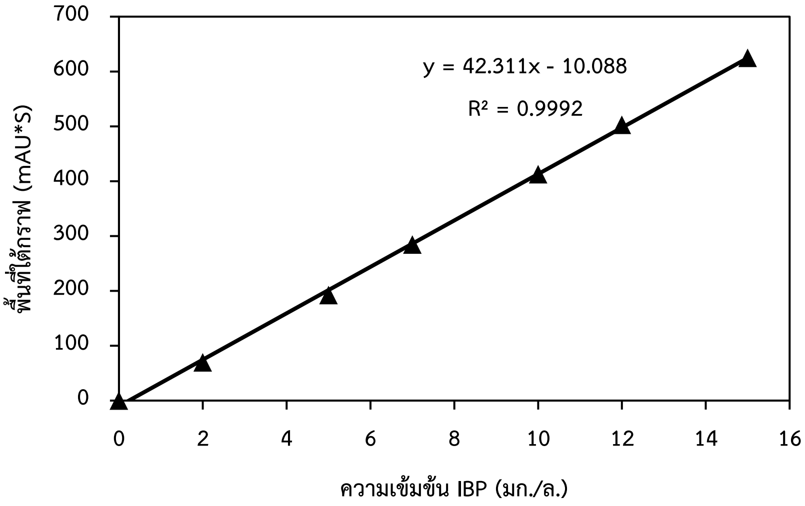
ความเข้มข้น IBP (มก./ล.)	ปริมาตร Stock solution 10,000 มก./ล. (มล.)
2	0.02
5	0.05
7	0.07
10	0.10
12	0.12
15	0.15

HPLC Chromatogram ของไอบูโพรเฟน



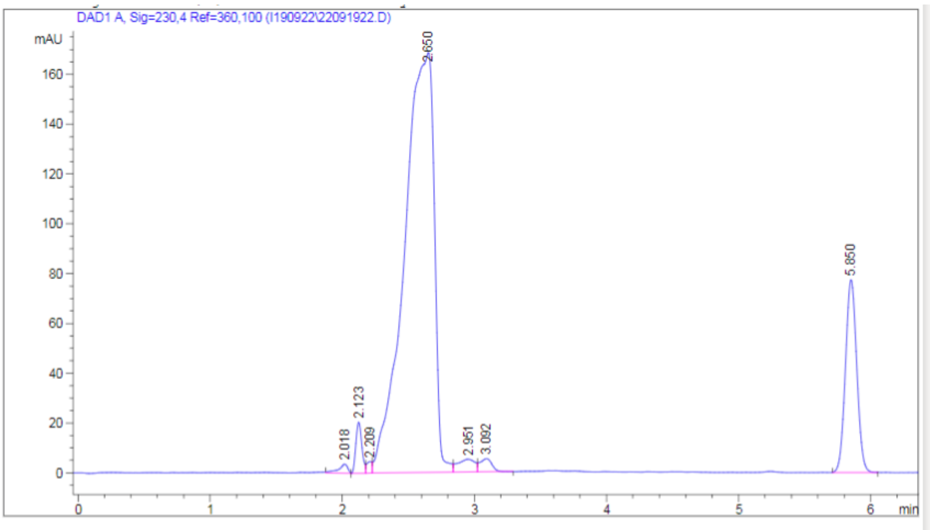
รูปที่ ข.1 Chromatogram ของไอบูโพรเฟนที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง HPLC ในการศึกษากระบวนการดูดซับในน้ำเสียสังเคราะห์

เวลาที่ไอบูโพรเฟนเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์ 5.864 นาที



รูปที่ ข.2 กราฟมาตรฐานของไอบูโพเฟนในน้ำเสียสังเคราะห์

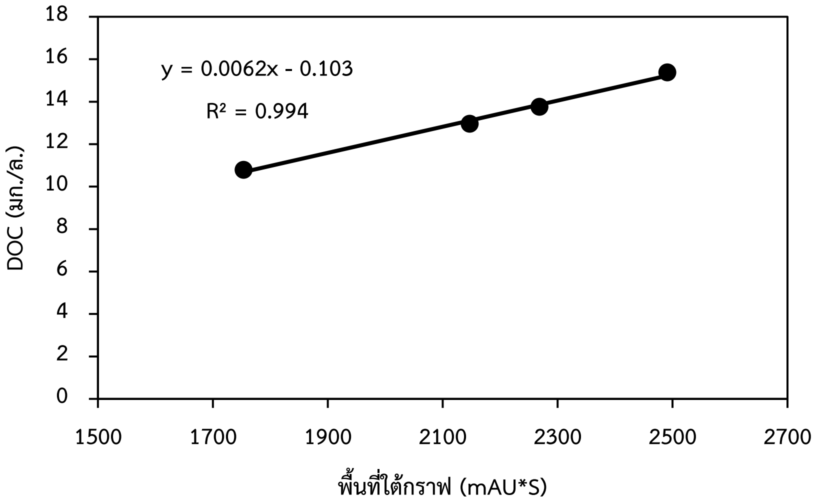
HPLC Chromatogram ของลิแกนด์อินทรีย์ที่รั่วไหลสู่สารละลาย



รูปที่ ข.3 Chromatogram ของลิแกนด์อินทรีย์ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง HPLC ในการศึกษาเสถียรภาพของตัวกลางดูดซับ

ตารางที่ ข.2 โครมาโตแกรมของมลสารต่างๆในน้ำเสียหลังจากกระบวนการดูดซับ

สารอินทรีย์	ลิแกนด์อินทรีย์	อินทรีย์คาร์บอนในน้ำเสีย	ไอบูโพรเฟน
เวลาที่สารเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์ (นาที)	2.650	3.092	5.850



รูปที่ ข.3 กราฟมาตรฐานของลิแกนด์อินทรีย์ในน้ำเสียสังเคราะห์

ภาคผนวก ค

ข้อมูลจลนพลศาสตร์การดูดซับ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ ค.1 ข้อมูลจลนพลศาสตร์การดูดซับไอบูโพรเฟนของตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) และ PAC ในน้ำเสียสังเคราะห์ความเข้มข้นไอบูโพรเฟนเริ่มต้น 10 มก./ล.

MIL-53(Al)		PAC	
เวลา (นาที)	ความสามารถในการดูดซับ (มก./ก.)	เวลา (นาที)	ความสามารถในการดูดซับ (มก./ก.)
0.5	6.40	0.5	1.44
1	7.18	1	6.72
3	16.06	3	12.77
5	19.29	5	12.13
7	22.42	7	16.77
10	25.55	10	19.55
15	28.51	15	19.56
20	32.17	20	21.37
25	34.75	25	25.02
30	34.93	30	23.73
45	40.18	45	28.56
60	42.56	60	28.27
75	45.28	75	29.37
90	45.66	90	31.45
		120	30.48
		180	33.30
		240	34.10
		300	32.75

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ ค.2 ข้อมูลจลนพลศาสตร์การดูดซับไอบูโพรเฟนของตัวกลางดูดซับ MIL-53@mSi#1, MIL-53@mSi#2 และ MIL-53@mSi#3 ในน้ำเสียสังเคราะห์ความเข้มข้นไอบูโพรเฟนเริ่มต้น 10 มก./ล.

MIL-53@mSi#1		MIL-53@mSi#2		MIL-53@mSi#3	
เวลา (นาที)	ความสามารถในการดูดซับ (มก./ก.)	เวลา (นาที)	ความสามารถในการดูดซับ (มก./ก.)	เวลา (นาที)	ความสามารถในการดูดซับ (มก./ก.)
0.5	17.05	1	11.67	1	8.62
1	25.09	5	17.13	3	11.04
3	35.07	10	18.5	10	15.83
5	38.90	15	18.63	25	16.90
7	38.25	20	18.08	60	17.97
10	43.41	25	20.93	90	17.07
15	44.58	30	20.96	120	17.43
20	44.91				
25	42.69				
30	44.66				
45	40.70				
60	37.82				
75	36.15				
90	36.14				

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ง

ข้อมูลไอโซเทอมการดูดซับ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตารางที่ ง.1 ข้อมูลไอโซเทอมการดูดซับไอบูโพรเฟนของตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) และ PAC ในน้ำเสียสังเคราะห์ 100 มล.ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 2-15 มก./ล. ตัวกลางดูดซับ 10 มก.

MIL-53(Al)				PAC			
ความเข้มข้นเริ่มต้น (C_0, มก./ล.)	ความเข้มข้นสมดุล (C_e, มก./ล.)	น้ำหนักตัวกลางดูดซับ (ก.)	ความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุล (q_e, มก./ก.)	ความเข้มข้นเริ่มต้น (C_0, มก./ล.)	ความเข้มข้นสมดุล (C_e, มก./ล.)	น้ำหนักตัวกลางดูดซับ (ก.)	ความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุล (q_e, มก./ก.)
1.52	0.61	0.0095	9.60	1.49	0.03	0.0103	14.21
4.54	2.09	0.0096	25.49	4.31	1.51	0.0103	27.17
6.80	3.32	0.0097	35.90	6.29	3.07	0.0103	31.30
9.95	5.50	0.0097	45.90	9.45	5.66	0.0100	37.92
12.17	6.82	0.0098	54.55	11.71	7.34	0.0101	43.27
15.17	9.44	0.0098	58.43	15.09	10.23	0.0102	47.64

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ ง.2 ข้อมูลไอโซเทอมการดูดซับไอบูโพรเฟนของตัวกลางดูดซับ MIL-53@mSi#1 และ MIL-53@mSi#2 ในน้ำเสียสังเคราะห์ 100 มล.ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 2-15 มก./ล. ตัวกลางดูดซับ 10 มก.

MIL-53@mSi#1				MIL-53@mSi#2			
ความเข้มข้นเริ่มต้น (C_0, มก./ล.)	ความเข้มข้นสมดุล (C_e, มก./ล.)	น้ำหนัก MIL-53(Al) (ก.)	ความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุล (q_e, มก./ก.)	ความเข้มข้นเริ่มต้น (C_0, มก./ล.)	ความเข้มข้นสมดุล (C_e, มก./ล.)	น้ำหนัก MIL-53(Al) (ก.)	ความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุล (q_e, มก./ก.)
1.08	0.44	0.0080	8.11	1.74	1.06	0.00762517	8.93
4.58	2.74	0.0080	22.84	4.50	3.24	0.0080	15.73
6.70	4.09	0.0081	32.11	6.74	5.21	0.0081	18.83
9.78	6.68	0.0080	38.52	12.13	10.21	0.0076	25.10
12.07	8.55	0.0082	42.91	15.13	12.87	0.0079	28.49
14.82	11.00	0.0082	46.60				

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ ง.3 ข้อมูลไอโซเทอมการดูดซับไอบูโพรเฟนของตัวกลางดูดซับ MIL-53@mSi#3 ในน้ำเสียสังเคราะห์ 100 มล.ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 2-15 มก./ล. ตัวกลางดูดซับ 10 มก.

MIL-53@mSi#3			
ความเข้มข้นเริ่มต้น (C_0, มก./ล.)	ความเข้มข้นสมดุล (C_e, มก./ล.)	น้ำหนัก MIL-53(Al) (ก.)	ความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุล (q_e, มก./ก.)
1.50	1.34	0.0060	2.66
4.92	4.46	0.0062	7.31
7.16	6.63	0.0060	8.94
10.45	9.83	0.0061	10.13
12.77	12.01	0.0061	12.38
16.03	15.24	0.0062	12.66

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ ง.4 ข้อมูลไอโซเทอมการดูดซับกระบวนการนำตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) กลับมาใช้ใหม่ในน้ำเสียสังเคราะห์

MIL-53(Al)											
Pristine				1st Regeneration				2nd Regeneration			
ความเข้มข้นเริ่มต้น (C_0, มก./ล.)	ความเข้มข้นสมดุล (C_e, มก./ล.)	น้ำหนักตัวกลางดูดซับ (ก.)	ความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุล (q_e, มก./ก.)	ความเข้มข้นเริ่มต้น (C_0, มก./ล.)	ความเข้มข้นสมดุล (C_e, มก./ล.)	น้ำหนักตัวกลางดูดซับ (ก.)	ความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุล (q_e, มก./ก.)	ความเข้มข้นเริ่มต้น (C_0, มก./ล.)	ความเข้มข้นสมดุล (C_e, มก./ล.)	น้ำหนักตัวกลางดูดซับ (ก.)	ความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุล (q_e, มก./ก.)
7.49	0.81	0.0253	26.42	4.28	1.70	0.0153	16.90	1.20	1.96	0.0108	0.00
10.23	1.30	0.0252	35.47	6.55	2.72	0.0165	23.20	3.16	3.37	0.012	0.00
11.85	1.66	0.0249	40.90	8.40	3.58	0.0181	26.60	5.05	4.89	0.0135	1.22
13.72	2.01	0.0252	46.47	10.18	5.32	0.0176	27.61	6.97	6.41	0.0123	4.56
15.39	2.83	0.0250	50.24	12.06	6.89	0.0165	31.31	8.73	8.48	0.0100	2.47
17.14	3.60	0.0247	54.81	13.90	8.01	0.0157	37.49	3.37	9.50	0.0114	0.00

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตารางที่ ง.5 ข้อมูลไอโซเทอมการดูดซับกระบวนการนำตัวกลางดูดซับ MIL-53@mSi#1 กลับมาใช้ใหม่ในน้ำเสียสั

MIL-53@mSi#1											
Pristine				1st Regeneration				2nd Regeneration			
ความเข้มข้นเริ่มต้น (C_0, มก./ล.)	ความเข้มข้นสมดุล (C_e, มก./ล.)	น้ำหนักตัวกลางดูดซับ (ก.)	ความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุล (q_e, มก./ก.)	ความเข้มข้นเริ่มต้น (C_0, มก./ล.)	ความเข้มข้นสมดุล (C_e, มก./ล.)	น้ำหนักตัวกลางดูดซับ (ก.)	ความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุล (q_e, มก./ก.)	ความเข้มข้นเริ่มต้น (C_0, มก./ล.)	ความเข้มข้นสมดุล (C_e, มก./ล.)	น้ำหนักตัวกลางดูดซับ (ก.)	ความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุล (q_e, มก./ก.)
6.34	1.56	0.0247	19.37	4.56	1.69	0.0157	18.25	1.35	1.32	0.0097	0.32
8.94	2.19	0.0251	26.92	6.69	2.58	0.0182	22.60	3.13	2.31	0.0120	6.83
10.87	2.74	0.0249	32.65	8.56	3.92	0.0176	26.39	4.94	3.68	0.0124	10.13
12.77	3.65	0.0252	36.22	10.31	4.87	0.0162	33.58	6.80	5.07	0.0110	15.75
14.51	4.59	0.0246	40.34	11.98	6.61	0.0156	34.41	8.44	6.48	0.0112	17.55
16.19	6.83	0.0247	37.92	13.90	7.33	0.0168	39.06	10.29	7.55	0.0120	22.84

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	บุญฤทธิ์ ศิริรังสรรค์กุล
วัน เดือน ปี เกิด	21 สิงหาคม 2535
สถานที่เกิด	ชลบุรี
วุฒิการศึกษา	วิศวกรรมศาสตร์บัณฑิต สาขาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม
ที่อยู่ปัจจุบัน	167/24 ซอยโรงเจใหม่ ถนนตากสินมหาราช ตำบลท่าประดู่ อำเภอเมือง ระยอง จังหวัดระยอง 21000

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University