

การดูดซับสารประกอบอินทรีย์พอลิฟีนอลโดยตัวดูดซับเมโซพอร์สซิลิเกต
และซูเปอร์พาราแมกเนติก

นายพัชระ รัตนะเศรษฐ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2554
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository(CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

ADSORPTION OF POLYPHENOL BASED ORGANIC COMPOUNDS BY MESOPOROUS
SILICATES AND SUPERPARAMAGNETIC ADSORBENTS

MR.PATCHARA RATTANASAETTEE

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Environmental Engineering

Department of Environmental Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2011

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การดูดซับสารประกอบอินทรีย์พอลิฟีนอลโดยตัวดูดซับเมโซพอร์ซิไลเกต และซูเปอร์พาราแมกเนติก
โดย	นายพัชระ รัตนะเศรษฐี
สาขาวิชา	วิศวกรรมสิ่งแวดล้อม
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปฎิภาณ ปัญญาพลกุล
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร.บุญสม เลิศหิรัญวงศ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.เพชรพร เชาวกิจเจริญ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปฎิภาณ ปัญญาพลกุล)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เขมรัฐ โอสถาพันธุ์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.พรเพ็ญ จิตติวุฒินนท์)

พัชระ รัตนะเศรษฐี : การดูดซับสารประกอบอินทรีย์พอลีฟีนอลโดยตัวดูดซับเมโซพอร์ซซิลิเกต และซูเปอร์พาราแมกเนติก. (ADSORPTION OF POLYPHENOL BASED ORGANIC COMPOUNDS BY MESOPOROUS SILICATES AND SUPERPARAMAGNETIC ADSORBENTS) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผศ.ดร. ปฏิภาณ ปัญญาพลกุล,อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ผศ.ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย, 153 หน้า.

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดลิกนิน แทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟลูวิกด้วยตัวกลางดูดซับสังเคราะห์ชนิดเมโซพอร์ซซิลิเกตที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว ด้วยการแทนที่ด้วยอะลูมิเนียม ไททานเนียมและต่อติดหมู่ฟังก์ชันด้วยหมู่ 3-aminopropyltriethoxy- 3-mercaptopropyl- และ n-octyldimethyl- รวมถึงการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการกำจัดลิกนิน แทนนิน กรดฮิวมิกและกรดฟลูวิกด้วยถ่านกัมมันต์ชนิดผง และอนุภาค Fe_3O_4 โดยทำการศึกษาจลนพลศาสตร์และไอโซเทอมการดูดซับที่ความเข้มข้นสูง (0-400 มิลลิกรัมต่อลิตร) ผลกระทบของพีเอชต่อประสิทธิภาพการดูดซับและการมีอยู่ของกรดฮิวมิกต่อสมบัติการดูดซับแบบคัดเลือกในการดูดซับ ciprofloxacin (CIP) จากผลการทดลองพบว่าเมโซพอร์ซซิลิเกตที่ต่อติดหมู่ 3-aminopropyltriethoxy- มีประสิทธิภาพในการดูดซับ ลิกนินและกรดฮิวมิกสูงสุด ในขณะที่ถ่านกัมมันต์ชนิดผงสามารถดูดซับแทนนินและกรดฟลูวิกได้ดีที่สุด ซึ่งความสามารถในการดูดซับเป็นไปตามความสัมพันธ์ทางคุณสมบัติ ความชอบน้ำและความสัมพันธ์เชิงประจวบกันพื้นผิวของตัวกลางดูดซับและตัวถูกดูดซับ นอกจากนี้ยังพบว่าการมีอยู่ร่วมกันของกรดฮิวมิกและ CIP ทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับ CIP เพิ่มขึ้น อาจเป็นเพราะ CIP เกิดอันตรกิริยากับกรดฮิวมิกเกิดเป็นสารประกอบที่มีความซับซ้อน ซึ่งมีขนาดโมเลกุลและตำแหน่งของ active site เพิ่มขึ้น จึงทำให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้น

ภาควิชา วิศวกรรมสิ่งแวดล้อม.....

สาขาวิชา วิศวกรรมสิ่งแวดล้อม.....

ปีการศึกษา 2554.....

ลายมือชื่อนิสิต.....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

5170403221 : MAJOR ENVIRONMENTAL ENGINEERING

KEYWORDS : ADSORPTION / HEXAGONAL MESOPOROUS SILICATE / SURFACE
FUNCTIONAL GROUP / LIGNIN / TANIN / HUMIC ACID / FULVIC ACID

PATCHARA RATTANASAETTEE : ADSORPTION OF POLYPHENOL BASED
ORGANIC COMPOUNDS BY MESOPOROUS SILICATES AND
SUPERPARAMAGNETIC ADSORBENTS. ADVISOR: ASST. PROF. PATIPARN
PUNYAPALAKUL, Ph.D., CO-ADVISOR : ASST. PROF. CHAWALIT
NGAMCHARUSSRIVICHAI, Ph.D., 153 pp.

The objective of this research is to investigate adsorption efficiencies of lignin, tannin, humic and fulvic acids by surface and structure modified mesoporous silicates such as titanium and aluminum substituted mesoporous silicate and functionalization with 3-aminopropyltriethoxy- 3-mercaptopropyl- and n-octyldimethyl- groups. Moreover, powdered activated carbon (PAC) and Fe_3O_4 particle were included in this study. Kinetic and isotherm adsorption were performed at high concentration (0-400mg/L) in this study to determine adsorption rate and adsorption capacity. Effect of pH on adsorption capacity and selective adsorption of ciprofloxacin (CIP) in the presence of humic were also studied. The obtained results indicated that 3-aminopropyltriethoxy- group grafted on mesoporous silicates performed highest adsorption capacity of lignin and humic while PAC provided highest adsorption capacity for tanin and fulvic acid. The adsorption capacities of these compounds are strongly relate to interaction caused by surface hydrophobicity and electrostatic charge between adsorbents and adsorbates. Moreover, the enhancement of CIP adsorption by co-existing humic is likely because CIP may directly interact with humic to form complex compounds which become a larger molecule and more available active sites for adsorption, leading to enhanced CIP adsorption.

Department : Environmental Engineering Student's Signature

Field of Study : Environmental Engineering Advisor's Signature

Academic Year : 2011 Co-advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.ปฎิภาณ ปัญญาพลกุล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่เอาใจใส่คอยสละเวลาให้คำปรึกษา ให้ข้อเสนอแนะที่เป็นประโยชน์และช่วยเหลือให้งานวิจัยนี้ในครั้งนี้อาจสำเร็จไปได้ด้วยดี ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วมที่ให้คำปรึกษาและอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือในการทำวิจัย ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.เพ็ชรพร เซาวกิจเจริญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.เขมรัฐ โอสถาพันธุ์ และ ดร.พรเพ็ญ จิตติวุฒินนท์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่สละเวลาในการสอบวิทยานิพนธ์อีกทั้งยังให้คำแนะนำดีๆ เป็นแนวทางในการแก้ไขปรับปรุงเพื่อให้วิทยานิพนธ์เล่มนี้สมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณคณาจารย์ในภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อมทุกท่านที่ให้ความรู้ รวมทั้งครูปฏิบัติกรทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกอนุเคราะห์เครื่องมือในการทำวิจัยครั้งนี้ ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ธุรการทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือในด้านต่างๆ ขอขอบคุณ ดร.พนิดา ปราวรัตน์ ที่ให้ความช่วยเหลือ ให้คำปรึกษา และให้กำลังใจตลอดมา

ขอบคุณเพื่อนๆ และพี่ๆ ทุกคนที่คอยช่วยเหลือ ให้คำปรึกษา และสร้างความสนุกสนาน รอยยิ้มและเสียงหัวเราะ และคอยให้กำลังใจ

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา อาอี และพี่ชายทั้งสอง ที่ให้ความช่วยเหลือในทุกด้านเป็นอย่างดี คอยให้กำลังใจ ส่งเสริมและสนับสนุนการศึกษามาโดยตลอด จนทำให้การศึกษาครั้งนี้ประสบความสำเร็จ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่	
1. บทนำ.....	1
1.1 ชื่อวิทยานิพนธ์.....	1
1.2 คำสำคัญ.....	1
1.3 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.4 วัตถุประสงค์.....	2
1.5 ขอบเขตงานวิจัย.....	3
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
2. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ลักษณะสมบัติทั่วไปของสารประกอบอินทรีย์ธรรมชาติ.....	4
2.1.1 ลิกนิน (Lignin) และ แทนนิน (Tannin).....	4
2.1.2 กรดฮิวมิก (Humic acid) และกรดฟูลวิก (Fulvic acid).....	8
2.1.3 ผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมของสารประกอบอินทรีย์ในธรรมชาติ.....	13
2.2 กระบวนการดูดซับ.....	14
2.2.1 ลักษณะการดูดซับ.....	15
2.2.2 กลไกการดูดซับและอัตราการเคลื่อนย้ายโมเลกุล.....	17
2.2.3 การศึกษาความสามารถในการดูดซับ.....	18
2.2.4 ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ.....	22
2.3 อนุภาคขนาดนาโนของซูเปอร์พาราแมกเนติก.....	24
2.3.1 การสังเคราะห์อนุภาคที่มีสมบัติทางแม่เหล็ก.....	26
2.3.2 ความหลากหลายของพื้นผิว.....	26
2.3.3 การประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ.....	26

บทที่	หน้า
2.4 เมโซพอร์สซิลิเกต.....	27
2.4.1 ประเภทและโครงสร้างของเมโซพอร์สซิลิเกต.....	28
2.4.2 การสังเคราะห์วัสดุซิลิเกตที่มีรูพรุน.....	29
2.4.3 การสังเคราะห์เฮกซะกอนอลเมโซพอร์สซิลิเกต (HMS).....	30
2.5 การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ.....	35
2.5.1 การศึกษาโครงสร้างผลึกโดยใช้ X-Ray Powder Diffraction (XRD).....	35
2.5.2 การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว.....	36
2.5.3 การวิเคราะห์หาขนาดของรูพรุน.....	40
2.5.4 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว โดยใช้ฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตเมทรี (Fourier Transform Infrared Spectrophotometry).....	41
2.5.5 การวิเคราะห์ประจุบนพื้นผิว.....	43
2.6 ลักษณะสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ.....	45
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	56
3. แผนการทดลองและการดำเนินการวิจัย.....	61
3.1 วัสดุอุปกรณ์และสารเคมี.....	61
3.2 แผนงานวิจัย.....	62
3.3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	64
3.3.1 การสังเคราะห์ตัวดูดซับ.....	64
3.3.2 ลักษณะสมบัติทางเคมี และทางกายภาพของตัวดูดซับ.....	72
3.3.3 การวิเคราะห์หาปริมาณลิกนิน แทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิก.....	72
3.3.4 การศึกษาการดูดซับลิกนิน แทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิก.....	72
4. ผลการวิเคราะห์ข้อมูล.....	81
4.1 ลักษณะสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ.....	81
4.2 การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับในสารประกอบพอลิฟีนอล.....	81
4.3 การศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับสารประกอบพอลิฟีนอล	87
4.3.1 การศึกษาสมบัติการคัดเลือก (selectivity) ของตัวดูดซับ.....	87
4.3.2 ผลของโครงสร้างของสารประกอบพอลิฟีนอลต่อความสามารถในการดูดซับ..	94
4.3.3 ผลของพีเอชต่อการดูดซับสารประกอบพอลิฟีนอล.....	97
4.4 การศึกษาสมบัติในการคัดเลือกของตัวดูดซับ.....	110

บทที่	หน้า
5. สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ.....	119
5.1 สรุปผลการวิจัยผล.....	119
5.1.1 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวดูดซับแต่ละชนิด.....	119
5.1.2 การศึกษาจลนพลศาสตร์ในการดูดซับสารประกอบพอลิฟีนอล.....	119
5.1.3 การศึกษาไอโซเทอร์มในการดูดซับสารประกอบพอลิฟีนอล.....	119
5.1.4 การศึกษาสมบัติในการคัดเลือก.....	120
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	120
รายการอ้างอิง.....	121
ภาคผนวก.....	127
ภาคผนวก ก การศึกษาจลนพลศาสตร์และไอโซเทอร์มการดูดซับ.....	128
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	153

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	สัดส่วนของพันธะต่างๆ ในลิกนิน.....	6
2.2	อัตราส่วนระหว่างสารลดแรงตึงผิวต่อซิลิเกต.....	30
2.3	การสังเคราะห์เฮกซะคอนอลมีโซพอร์สซิลิเกต.....	32
2.4	หมู่ฟังก์ชันที่คาดว่าจะพบในการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวดูดซับ.....	42
2.5	ชนิดของตัวดูดซับต่างๆ ที่ใช้ในการวิจัย.....	45
2.6	พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนของตัวดูดซับชนิดต่างๆ.....	48
2.7	ค่า pH_{ZPC} และค่าความชอบน้ำ (Water contact angle) ของตัวดูดซับชนิด ต่างๆ.....	54
2.8	สมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวดูดซับชนิดต่างๆ.....	55
3.1	ตัวแปรในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของ ลิกนิน แทนนิน กรดฮิวมิก และกรด ฟูลวิกบนพื้นผิวของตัวดูดซับ.....	73
3.2	ตัวแปรในการศึกษาประสิทธิภาพในการดูดซับลิกนิน แทนนิน กรดฮิวมิก และ กรดฟูลวิก.....	75
3.3	ตัวแปรในการศึกษาผลของพีเอชต่อประสิทธิภาพในการดูดซับลิกนิน แทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิก.....	77
3.4	ตัวแปรการศึกษาผลของการมีอยู่ของกรดฮิวมิกต่อการดูดซับซีโปรฟลอกซาซิน.	78
3.5	ตัวแปรการศึกษาผลของการมีอยู่ของซีโปรฟลอกซาซินต่อการดูดซับกรดฮิวมิก.	79
4.1	ค่าตัวแปรจลนพลศาสตร์การดูดซับลิกนินโดยตัวดูดซับชนิดต่างๆ.....	84
4.2	ค่าตัวแปรจลนพลศาสตร์การดูดซับแทนนินโดย	85
4.3	ค่าตัวแปรจลนพลศาสตร์การดูดซับกรดฮิวมิกโดย.....	86
4.4	ค่าคงที่ไอโซเทอร์มการดูดซับลิกนิน โดยตัวดูดซับชนิดต่างๆ.....	107
4.5	ค่าคงที่ไอโซเทอร์มการดูดซับ แทนนิน โดยตัวดูดซับชนิดต่างๆ.....	108
4.6	ค่าคงที่ไอโซเทอร์มการดูดซับกรดฮิวมิกโดยตัวดูดซับชนิดต่างๆ.....	109
ก.1	ข้อมูลการดูดซับจลนพลศาสตร์การดูดซับลิกนิน.....	129
ก.2	ข้อมูลการดูดซับจลนพลศาสตร์การดูดซับแทนนิน.....	130
ก.3	ข้อมูลการดูดซับจลนพลศาสตร์การดูดซับกรดฮิวมิก.....	132
ก.4	ข้อมูลจากการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับลิกนินที่พีเอช 7.....	133
ก.5	ข้อมูลจากการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับแทนนินที่พีเอช 7.....	134

ก.6	ข้อมูลจากการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับกรดฮิวมิกที่พีเอช 7.....	135
ก.7	ข้อมูลจากการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับกรดฟูลวิกที่พีเอช 7.....	136
ก.8	ข้อมูลจากการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับลิกนิน ที่พีเอช 5.....	137
ก.9	ข้อมูลจากการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับแทนนิน ที่พีเอช 5.....	138
ก.10	ข้อมูลจากการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับกรดฮิวมิกที่พีเอช 5.....	139
ก.11	ข้อมูลจากการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับกรดฟูลวิกที่พีเอช 5.....	140
ก.12	ข้อมูลจากการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับลิกนินที่พีเอช 9.....	141
ก.13	ข้อมูลจากการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับแทนนินที่พีเอช 9.....	142
ก.14	ข้อมูลจากการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับกรดฮิวมิกที่พีเอช 9.....	143
ก.15	ข้อมูลจากการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับกรดฟูลวิกที่พีเอช 9.....	144
ก.16	ผลการศึกษาคูณสมบัติคัดเลือกในการดูดซับสารละลายผสมระหว่างกรดฮิวมิก และซีโปรฟลอกซาซินโดย MP-HMS.....	145
ก.17	ผลการศึกษาคูณสมบัติคัดเลือกในการดูดซับสารละลายผสมระหว่างกรดฮิวมิก และซีโปรฟลอกซาซินโดย AM-HMS.....	146
ก.18	ผลการศึกษาคูณสมบัติคัดเลือกในการดูดซับสารละลายผสมระหว่างกรดฮิวมิก และซีโปรฟลอกซาซินโดย OD-HMS.....	147
ก.19	ผลการศึกษาคูณสมบัติคัดเลือกในการดูดซับสารละลายผสมระหว่างกรดฮิวมิก และซีโปรฟลอกซาซินโดย AI_MCM41.....	148
ก.20	ผลการศึกษาคูณสมบัติคัดเลือกในการดูดซับสารละลายผสมระหว่างกรดฮิวมิก และซีโปรฟลอกซาซินโดย Ti-HMS.....	149
ก.21	ผลการศึกษาคูณสมบัติคัดเลือกในการดูดซับสารละลายผสมระหว่างกรดฮิวมิก และซีโปรฟลอกซาซินโดย PAC.....	150
ก.22	ผลการศึกษาคูณสมบัติคัดเลือกในการดูดซับสารละลายผสมระหว่างลิกนิน และซีโปรฟลอกซาซินโดย AM-HMS.....	151
ก.23	ผลการศึกษาคูณสมบัติคัดเลือกในการดูดซับสารละลายผสมระหว่างลิกนิน และซีโปรฟลอกซาซินโดย MP-HMS.....	152

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	หน่วยมอโนเมอร์ฟีนิลโพรเพน.....	5
2.2	พันธะระหว่างหน่วยฟีนิลโพรเพน.....	5
2.3	โครงสร้างของโมเลกุลลิกนิน.....	6
2.4	โครงสร้างของโมเลกุลแทนนิน.....	7
2.5	สมบัติทางเคมีของสารฮิวมิก.....	9
2.6	โครงสร้างของกรดฮิวมิก.....	11
2.7	ขั้นตอนการเคลื่อนย้ายโมเลกุลของการดูดซับ.....	18
2.8	ไอโซเทอร์มการดูดซับแบบแลงเมียร์.....	19
2.9	ไอโซเทอร์มการดูดซับแบบฟรุนด์ลิช.....	20
2.10	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Magnetization (M) กับค่าความเข้มของสนามแม่เหล็ก(H) ของอนุภาคซูเปอร์พาราแมกเนติก.....	25
2.11	ประเภทและลักษณะของมีโซพอร์ชนิดต่างๆ.....	28
2.12	ไอโซเทอมของการดูดซับตามการแบ่งของ IUPAC.....	37
2.13	แสดงการทำ point B ของกราฟไอโซเทอมที่มีความโค้งมาก.....	39
2.14	ภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของตัวดูดซับชนิดต่างๆ.....	46
2.15	ไอโซเทอร์มของการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของตัวดูดซับชนิดต่างๆ.....	47
2.16	สเปกตรัม FT-IR แสดงหมู่ฟังก์ชันของตัวดูดซับชนิดต่างๆ.....	50
2.17	ขนาดอนุภาคและสัญญาณวิทยาของตัวดูดซับชนิดต่างๆ.....	51
2.18	ประจุบนพื้นผิวของตัวดูดซับชนิดต่างๆ.....	52
3.1	ขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวดูดซับแต่ละชนิด.....	63
3.2	แผนการทดลองการดูดซับลิกนิน แทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิก.....	64
3.3	ขั้นตอนการเตรียมอนุภาคนาโนของซูเปอร์พาราแมกเนติก ชนิดแมกนีไทต์	65
3.4	วิธีการป้องกันการรวมตัว (aggregation) ของอนุภาคแมกนีไทต์.....	65
3.5	ขั้นตอนการเตรียมอนุภาคซิลิกาที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก.....	66
3.6	หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของอนุภาคซิลิกาที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก (หมู่ซิลานอล).....	66
3.7	การสังเคราะห์เฮกซะกอนอลมีโซพอร์สซิลิเกต (HMS).....	67
3.8	การสังเคราะห์เฮกซะกอนอลมีโซพอร์สซิลิเกตที่แทนที่ด้วยไทเทเนียม(Ti-HMS).....	68

3.9	ลักษณะโครงสร้างของ AI-MCM41.....	68
3.10	การสังเคราะห์เฮกซะกอนอลมีโซพอร์สซิลิเกตที่ต่อติดด้วย 3-mercaptopropyltrimethoxy.....	69
3.11	โครงสร้างของเฮกซะกอนอลมีโซพอร์สซิลิเกตที่ต่อติดหมู่เมอร์แคปโต.....	70
3.12	การสังเคราะห์เฮกซะกอนอลมีโซพอร์สซิลิเกตที่ต่อติดด้วย 3-aminopropyltriethoxy.....	70
3.13	โครงสร้างของเฮกซะกอนอลมีโซพอร์สซิลิเกตที่ต่อติดหมู่อะมิโน (AM-HMS).....	71
3.14	การสังเคราะห์เฮกซะกอนอลมีโซพอร์สซิลิเกตที่ต่อติดด้วย n-octyldimethylchlorosilane.....	71
3.15	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นที่เหลืออยู่ (มก./ล.) ใน สารละลายเทียบกับเวลา (ชั่วโมง).....	74
3.16	กราฟแสดงไอโซเทอร์มการดูดซับของตัวดูดซับอนินทรีย์แต่ละชนิด.....	76
3.17	กราฟแสดงผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับของตัวดูดซับ.....	78
3.18	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการดูดซับเทียบกับ ความเข้มข้นที่ สภาวะสมดุล จากคุณสมบัติในการคัดเลือก (selectivity) ลิกนิน แทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิกของตัวดูดซับแต่ละชนิดโดยใช้น้ำเสีย สังเคราะห์.....	80
4.1	จลนพลศาสตร์การดูดซับลิกนิน แทนนินกรดฮิวมิกโดยตัวดูดซับ ชนิดต่างๆ.....	82
4.2	การดูดซับแทนนิน ลิกนิน กรดฮิวมิก โดยตัวดูดซับชนิดต่างๆ ที่พีเอช 7.....	88
4.3	การดูดซับกรดฟูลวิกโดยตัวดูดซับชนิดต่างๆ ที่พีเอช 7.....	89
4.4	การดูดซับแทนนิน ลิกนิน กรดฮิวมิก โดยตัวดูดซับชนิดต่างๆ ที่ พีเอช 5.....	90
4.5	การดูดซับกรดฟูลวิกโดยตัวดูดซับชนิดต่าง ๆ ที่ควบคุมพีเอชเท่ากับ 5.....	91
4.6	การดูดซับแทนนิน ลิกนิน กรดฮิวมิก โดยตัวดูดซับชนิดต่างๆ ที่ พีเอช 9.....	92
4.7	การดูดซับกรดฟูลวิกโดยตัวดูดซับชนิดต่าง ๆ ที่ควบคุมพีเอชเท่ากับ 9.....	93
4.8	ผลของโครงสร้างของลิกนิน แทนนิน และกรดฮิวมิกต่อความสามารถการดูดซับ โดยตัวดูดซับชนิดต่าง ๆ.....	94
4.9	ผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับแทนนินโดยตัวดูดซับ ชนิดต่างๆ.....	98

4.10	ผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับลิแกนด์โดยตัวดูดซับ ชนิดต่างๆ.....	100
4.11	ผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับกรดฮิวมิกโดยตัวดูดซับ ชนิดต่างๆ.....	102
4.12	ผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับกรดฟูลวิกโดยตัวดูดซับ ชนิดต่างๆ.....	104
4.13	สมบัติในการคัดเลือกดูดซับกรดฮิวมิกบนตัวดูดซับ MP-HMS.....	110
4.14	สมบัติในการคัดเลือกดูดซับกรดฮิวมิกบนตัวดูดซับ AM-HMS.....	111
4.15	สมบัติในการคัดเลือกดูดซับกรดฮิวมิกบนตัวดูดซับ OD-HMS.....	112
4.16	สมบัติในการคัดเลือกดูดซับกรดฮิวมิกบนตัวดูดซับ AI-MCM41.....	113
4.17	สมบัติในการคัดเลือกดูดซับกรดฮิวมิกบนตัวดูดซับ Ti-HMS.....	114
4.18	สมบัติในการคัดเลือกดูดซับกรดฮิวมิกบนตัวดูดซับ PAC	115
4.19	สมบัติในการคัดเลือกดูดซับลิแกนด์บนตัวดูดซับ AM-HMS.....	116
4.20	สมบัติในการคัดเลือกดูดซับลิแกนด์บนตัวดูดซับ MP-HMS.....	117

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ชื่อวิทยานิพนธ์

ภาษาไทย

การดูดซับสารประกอบอินทรีย์พอลิฟีนอลโดยตัวดูดซับ
เมโซพอร์รัสซิลิเกต และซูเปอร์พาราแมกเนติก

ภาษาอังกฤษ

Adsorption of Polyphenol Based Organic Compounds by
Mesoporous Silicates and Superparamagnetic Adsorbents

1.2 คำสำคัญ

การดูดซับ (Adsorption)

เฮกซะโกนอลเมโซพอร์รัสซิลิเกต (Hexagonal mesoporous silicates)

ตัวดูดซับที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก (Superparamagnetic adsorbents)

ลิกนิน (Lignin) แทนนิน (Tannin) กรดฮิวมิก (Humic acid) กรดฟุลวิก (Fulvic acid)

1.3 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ประเทศไทยมีการผลิตพืชผลทางการเกษตรเป็นจำนวนมากเพื่อเป็นอาหารและวัตถุดิบในการผลิตของอุตสาหกรรมต่างๆ การเพิ่มมูลค่าของวัตถุดิบหรือผลิตภัณฑ์สามารถทำได้โดยการแปรรูปผลผลิตเหล่านั้นหรือแม้แต่การล้างทำความสะอาดก็เป็นการเพิ่มมูลค่าของผลผลิตเช่นกัน ซึ่งในกระบวนการในการแปรรูปและการล้างทำให้เกิดน้ำเสีย น้ำเสียจากกระบวนการผลิตและแปรรูปพืชผลทางการเกษตรมักมีสารอินทรีย์ที่มีโครงสร้างสลับซับซ้อนละลายอยู่ เช่น ลิกนิน แทนนิน (อยู่ในพืช) กรดฮิวมิก กรดฟุลวิก (อยู่ในดิน) ซึ่งยากต่อการบำบัดแบบชีวภาพ

โรงงานอุตสาหกรรมนิยมบำบัดน้ำเสียเหล่านี้ก่อนปล่อยออกจากโรงงานโดยกระบวนการบำบัดทางชีวภาพเพราะมีค่าใช้จ่ายน้อย แต่เนื่องจากในน้ำเสียมีสารอินทรีย์ที่มีโครงสร้างซับซ้อน เช่น ลิกนิน แทนนิน กรดฮิวมิก กรดฟุลวิก การบำบัดทางชีวภาพอาจมีประสิทธิภาพไม่ดีพอ จนอาจทำให้มีค่าซีโอดีที่สูงเกินกว่ามาตรฐานน้ำทิ้งได้ หรือหากมีการเพิ่มประสิทธิภาพของการบำบัดโดยใช้เทคนิคที่พิเศษมากขึ้นเช่นการใช้ราช่วยในการย่อยสลาย ซึ่ง

ต้องใช้เวลาในการย่อยสลายนานขึ้นและจำเป็นต้องใช้ผู้ดำเนินการที่มีความรู้ การบำบัดโดยวิธีอื่นๆ เช่นการบำบัดทางเคมี โดยการตกตะกอนเคมี ทำให้ต้องสิ้นเปลืองค่าสารเคมี และต้องบำบัดตะกอนเพิ่มขึ้น การบำบัดทางกายภาพเช่นการกรอง ต้องใช้พลังงานมากและมีค่าใช้จ่ายสูง ทำให้กระบวนการดูดติดผิวซึ่งเป็นกระบวนการที่นิยมใช้กำจัดสารอินทรีย์ในน้ำโดยทั่วไป ต้องการพลังงานน้อยและมีประสิทธิภาพสูงน่าจะเป็นกระบวนการที่เหมาะสมในการช่วยแยกสารนี้ออกจากน้ำได้ดี ตัวดูดซับที่นิยมใช้ในการกำจัดสารอินทรีย์ออกจากน้ำเสียคือ ถ่านกัมมันต์ชนิดผง เนื่องจากมีราคาถูกและมีความสามารถในการดูดซับสารอินทรีย์ที่หลากหลาย ซึ่งเป็นข้อดีเมื่อต้องการเลือกกำจัดสารอินทรีย์เพียงบางชนิดที่เป็นเป้าหมาย เนื่องจากถ่านกัมมันต์จะดูดซับเอาสารอินทรีย์อื่นๆ ที่ไม่ใช่สารเป้าหมายเข้าไปด้วย ซึ่งทำให้ตัวดูดซับสิ้นประสิทธิภาพเร็วขึ้น ดังนั้นการเลือกใช้ตัวดูดซับที่มีสมบัติของพื้นผิวที่เป็นเอกรูป และสามารถต่อติดหมู่ฟังก์ชันให้มีความเหมาะสมต่อสารเป้าหมายได้แก่ลิกนิน แทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิก ซึ่งทำให้สามารถกำจัดสิ่งรบกวนประสิทธิภาพการดูดซับได้มากขึ้น นอกจากนี้สมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกของตัวดูดซับยังเป็นลักษณะเฉพาะที่สามารถช่วยในการแยกอนุภาคออกจากน้ำได้ง่ายโดยใช้แรงดึงดูดของสนามแม่เหล็ก รวมถึงความสามารถในการช่วยรวมอนุภาคอื่นๆ ที่มีอยู่ในน้ำให้เกิดการตกตะกอนด้วยแรงแม่เหล็กได้อีกด้วย

งานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาการนำตัวดูดซับอนินทรีย์ที่มีรูพรุนขนาดกลางและมีลักษณะพื้นผิวต่างๆ มาประยุกต์ใช้ในการกำจัด ลิกนิน แทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิก โดยมีการปรับปรุงพื้นผิวของตัวดูดซับด้วยการต่อติดหมู่ฟังก์ชันแต่ละชนิดบนพื้นผิวของตัวดูดซับ และศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีประกอบการศึกษาไอโซเทอร์มและจลนพลศาสตร์ของการดูดซับ รวมถึงผลของค่าพีเอชต่อการดูดซับบนตัวดูดซับอนินทรีย์ชนิดต่างๆ

1.4 วัตถุประสงค์

1.4.1 ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับลิกนิน แทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิกด้วยเมโซพอร์สซิลิเกตที่มีการปรับปรุงพื้นที่ผิวด้วยการแทนที่ด้วยไททาเนียม และอะลูมิเนียม การต่อติดหมู่ฟังก์ชันอะมิโน เมอร์แคปโต และหมู่ออกทิลเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ชนิดผง และตัวดูดซับที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก

1.4.2 ศึกษาผลของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว และผลของพีเอช ต่อการดูดซับลิกนิน แทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิกด้วยเมโซพอร์สซิลิเกตที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว และตัวดูดซับที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก

1.5 ขอบเขตของการวิจัย

1.5.1 ทำการวิจัยที่ห้องปฏิบัติการวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1.5.2 สังเคราะห์ตัวดูดซับ

- สังเคราะห์ตัวดูดซับซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดแมกนีไทต์ขนาดนาโน
- สังเคราะห์ตัวดูดซับเมโซพอร์สซิลิเกต และทำการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการแทนที่ด้วยไททานเนียม และอะลูมิเนียม และการต่อติดหมู่ฟังก์ชันอะมิโน เมอร์แคปโต และหมู่ออกทิล

1.5.3 ศึกษาจลนพลศาสตร์ไอโซเทอร์มการดูดซับ ลิกนิน แทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิก จากน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยการทดลองแบบที่ละเทโดยตัวดูดซับแต่ละชนิด และถ่านกัมมันต์ชนิดผง ตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นของสารละลายในการดูดซับด้วยเครื่องยูวี/วิสสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ สำหรับลิกนินและแทนนินใช้ความยาวคลื่น 270 นาโนเมตร และสำหรับกรดฮิวมิก และกรดฟูลวิกใช้ความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร

1.5.4 ศึกษาผลของพีเอชและความเข้มข้นของอิเล็กโตรไลต์ในน้ำเสียสังเคราะห์ต่อการดูดซับ และเปรียบเทียบสมบัติในการดูดซับของตัวดูดซับแต่ละชนิด และถ่านกัมมันต์ชนิดผง

1.5.5 ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับแบบคัดเลือกระหว่างสารละลาย ลิกนิน แทนนิน กรดฮิวมิก กรดฟูลวิก และซีโปรฟลอกซาซิน โดยตัวดูดซับแต่ละชนิดและถ่านกัมมันต์ชนิดผง

1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.6.1 ทราบถึงประสิทธิภาพการดูดซับ ลิกนิน แทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิก ด้วยตัวดูดซับอนินทรีย์แต่ละชนิดเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ชนิดผง

1.6.2 ทราบถึงผลของพีเอชและสารอินทรีย์ชนิดต่างๆ ที่มีต่อการดูดซับ ลิกนิน แทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิก บนเมโซพอร์สซิลิเกตแต่ละชนิด และตัวดูดซับที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก

1.6.3 เป็นแนวทางเลือกหนึ่งในการบำบัด ลิกนิน แทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิก ออกจากน้ำเสียที่มาจากอุตสาหกรรมเกษตร

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ลักษณะสมบัติทั่วไปของสารประกอบอินทรีย์ธรรมชาติ

2.1.1 ลิกนิน (Lignin) และ แทนนิน (Tannin)

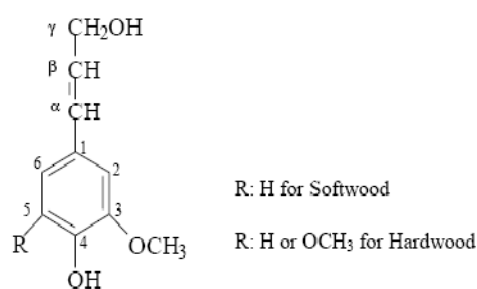
ลิกนิน (โชคเอื้อ ศรีสุชาติ, 2549)

ลิกนิน (Lignin) เป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง มักพบอยู่ร่วมกับ เซลลูโลส ลิกนินประกอบด้วย คาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจนรวมกันเป็นหน่วยย่อยหลายชนิด ซึ่งเป็นสารแอโรแมติก ลิกนินไม่ละลายน้ำ ไม่มีสมบัติทางการยืดหยุ่น เพราะฉะนั้นจึงทำให้พืชที่มี ลิกนินมากมีความแข็งแรงทนทาน เมื่อพืชตายลิกนินจะถูกย่อยด้วยเอนไซม์ลิกเนส (Lignase) หรือ ลิกนินเนส (Ligninase) ซึ่งเป็นจุลินทรีย์ที่สำคัญในรา ตัวอย่างหน่วยที่ซ้ำกันของลิกนินแสดง ดัง ภาพที่ 2.1 แม้แต่ละชนิดจะมีอัตราส่วนระหว่างเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินไม่เท่ากัน ขึ้นกับ ชนิดและอายุของไม้ โดยไม้ที่มีลิกนินมาก จะมีความแข็งแรงสูง และในไม้ชนิดเดียวกัน ไม้ที่มีอายุมาก จะมีปริมาณลิกนินมากเช่นเดียวกัน

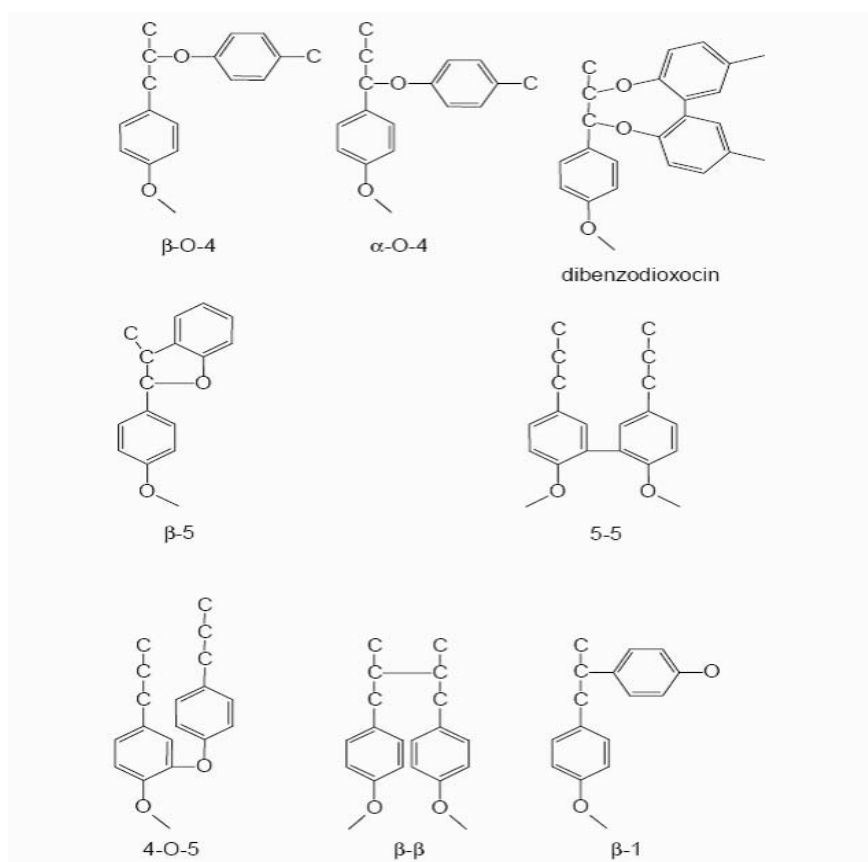
คำว่า “ลิกนิน” มาจากคำว่า Lignum ในภาษาลาติน ซึ่งหมายถึงไม้ โครงสร้างของ ลิกนินมีลักษณะเป็นโครงข่ายสามมิติของพอลิเมอร์ซึ่งประกอบด้วยหน่วยของฟีนิลโพรเพน แม้ว่า จะมีความพยายามศึกษาลิกนินมาเป็นระยะเวลาหลายปี แต่ก็ยังไม่เป็นที่เข้าใจนัก เพราะไม่ สามารถแยกลิกนินออกมาได้โดยไม่เปลี่ยนแปลงโครงสร้างของลิกนิน ในสภาวะปกติ ลิกนินเป็น พอลิเมอร์อสัณฐาน (amorphous polymer) ที่ซับซ้อนที่มีอยู่ในโครงสร้างระดับเซลล์ของเนื้อไม้ และไม่ละลายในตัวทำละลายทั่วไป การสกัดแยกลิกนินทำได้โดยแยกพอลิแซคคาไรด์ที่อยู่รอบๆ โดยกระบวนการ ไฮโดรไลซิส หรือทำให้พันธะแตกออกแล้วแยกส่วนของลิกนินออกมาในรูปของ สารละลาย

ลิกนินมีความสำคัญมากในโครงสร้างของต้นไม้ มีหน้าที่ในการช่วยยึดประสานเนื้อไม้ เข้าไว้ด้วยกัน และยังช่วยป้องกันน้ำไหลออกจากผนังเซลล์ ซึ่งทำให้เกิดการขนถ่ายน้ำและ สารอาหาร นอกจากนั้นยังยับยั้งการเจริญเติบโตของจุลชีพ แม้ว่าลิกนินจะเป็นสิ่งสำคัญสำหรับ ต้นไม้ แต่ก็ไม่ใช่สิ่งที่ต้องการสำหรับกระบวนการทำกระดาษและจะถูกแยกออกในระหว่าง กระบวนการฟอกเยื่อ

มีการศึกษาโครงสร้างของลิกนินเพื่อพัฒนากระบวนการทำเยื่อและฟอกเยื่อ ซึ่งจากการย่อยสลายลิกนินและการใช้วิธีอัลตราไวโอเล็ตสเปคโตรสโคปีทำให้สรุปได้ว่าลิกนินประกอบด้วยหน่วยของเมทอกซีเลตฟีนิลโพรเพนที่สร้างพันธะกัน ดังแสดงในภาพที่ 2.1 ซึ่งแสดงให้เห็นถึงหน่วยย่อยของลิกนินและการเรียกชื่อของพันธะ การมีพันธะระหว่างหน่วยย่อยที่แตกต่างกันทำให้เกิดโครงสร้าง แมคโครโมเลกุลที่ซับซ้อน จากการศึกษาทำให้พบว่าหน่วยของฟีนิลโพรเพนนับต่อกันด้วยพันธะอีเทอร์ (C-O-C) หรือ พันธะคาร์บอน-คาร์บอน (C-C) ภาพที่ 2.2 แสดงถึงพันธะต่างๆ ปริมาณของพันธะเหล่านี้ในไม้สนเป็นดังตารางที่ 2.1 ข้อมูลเหล่านี้ถูกนำไปใช้สร้างโครงสร้างของ ลิกนินในไม้เนื้ออ่อน ซึ่งแสดงในภาพที่ 2.3



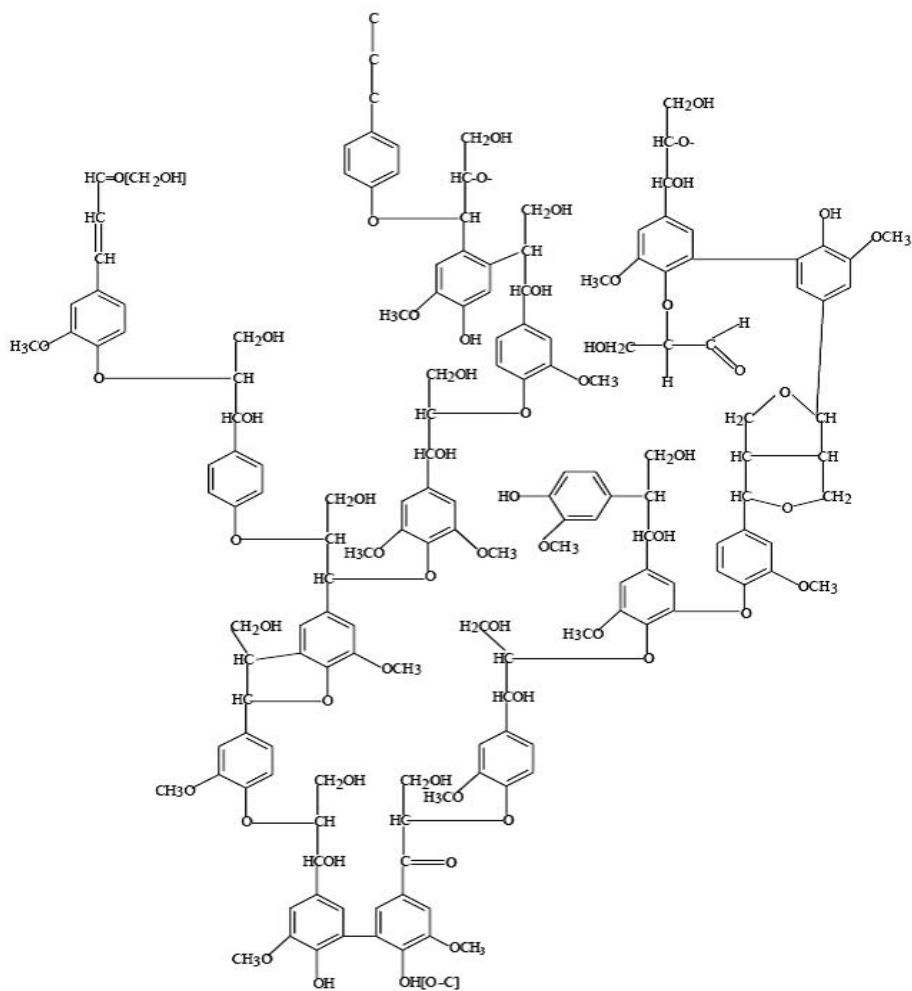
ภาพที่ 2.1 หน่วยมอโนเมอร์ฟีนิลโพรเพน (Runge, 2005)



ภาพที่ 2.2 พันธะระหว่างหน่วยฟีนิลโพรเพน (Runge, 2005)

ตารางที่ 2.1 สัดส่วนของพันธะต่างๆ ในลิกนิน (Runge, 2005)

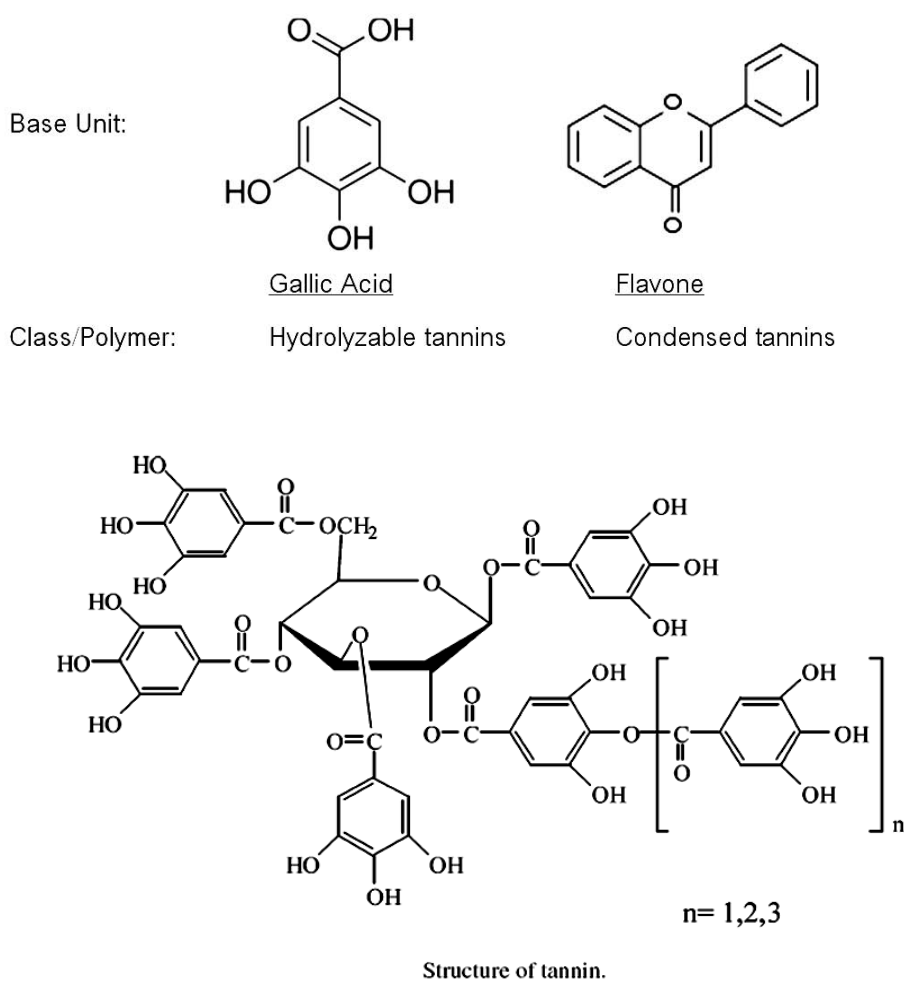
Name	Bond Type	Percentage
β -O-4	Phenylpropane β -aryl ether	48
α -O-4	Phenylpropane α -aryl ether	6-8
β -O-4	Phenylcoumaran	9-12
5-5	Biphenyl	9-11
4-O-5	Diaryl ether	3-4
β - β	β - β -linked structures	2
β -1	1,2-Diarylpropane	7



ภาพที่ 2.3 โครงสร้างของโมเลกุลลิกนิน (Runge, 2005)

แทนนิน (ริกาญจน์ ฉัตรสกุลวิไล, 2548)

แทนนิน (Tannin) เป็นสารที่ทำให้เกิดรสฝาดพบในพืชที่เป็นอาหารสัตว์บางชนิด มีโมเลกุลตั้งแต่ 500 - 3,000 ความเป็นพิษของแทนนิน คือ จะยับยั้งการเกิดเอนไซม์ที่ช่วยย่อยอาหารในกระเพาะสัตว์ แทนนิน มี 2 ชนิด คือ คอนเดนส์แทนนิน (condensed tannins) หรือเรียกอีกอย่างว่า โปรแอนโทไซยานิน (proanthocyanin) พบได้ในส่วนเปลือกต้น และแก่นไม้เป็นส่วนใหญ่ และ สารไฮโรไลซ์แทนนิน (hydrolysable tannins) คือ แทนนินที่สามารถถูกแยกออกเป็นโมเลกุลเล็กๆ ได้ พบมากในส่วนใบ ผัก และส่วนที่งอกออกมาเมื่อต้นไม้ได้รับอันตราย แทนนินมีคุณสมบัติตกตะกอนโปรตีน ทำให้หนังสือสัตว์ไม่เนาเปื่อย จึงมีการใช้ในอุตสาหกรรมฟอกหนังด้วย แทนนินมีฤทธิ์ฝาดสมาน จึงใช้เป็นยารักษาโรคท้องเสียได้ แทนนินมีฤทธิ์ยับยั้งการเจริญของแบคทีเรียได้ ตัวอย่างแทนนินได้แก่ theogallin, gallic acid, ellagic acid และ tannic acid



ภาพที่ 2.4 โครงสร้างของโมเลกุลแทนนิน (Anirudhan และ Ramachandran, 2006)

แทนนินเป็นสารที่มีโมเลกุลใหญ่และโครงสร้างซับซ้อน มีสถานะเป็นกรดอ่อนหรือสฟาด เป็นสารให้ความฝาดในพืช พบได้ในพืชหลายชนิด พืชที่พบสารแทนนิน เป็นพืชที่เป็นอาหาร สัตว์ เช่น ข้าวโพด ข้าวฟ่าง อาการของสัตว์ที่เกิดจากสารพิษแทนนิน สัตว์ที่กินอาหารที่มีแทนนิน เข้าไปปริมาณมากจะทำให้เกิดพิษได้ จะแสดงอาการท้องอืด และมีคอเลสเตอรอล (Cholesterol) ในกระแสเลือดสูงขึ้น หรือพบส่วนเปลือกของลำต้นพืชยืนต้น ดังนั้นจึงพบแทนนินในน้ำเสีย อุตสาหกรรมเยื่อกระดาษ เนื่องจากเมื่อทำการย่อยเยื่อไม้แล้ว จะพบแทนนินเป็นส่วนประกอบ โดยน้ำเสียที่มีแทนนินจะเป็นน้ำเสียที่สามารถย่อยสลายได้ และแทนนินได้ยาก เนื่องจากมี โครงสร้างทางเคมีซับซ้อน ส่วนในด้านอุตสาหกรรมนั้นใช้แทนนินเป็นตัวลดตะกอนในหม้อไอน้ำ

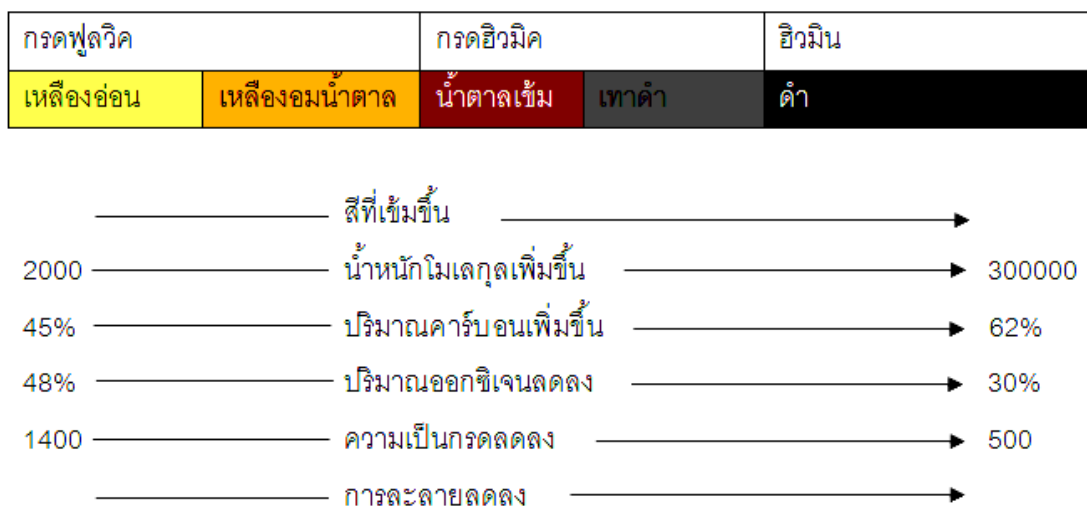
เนื่องจากลิกนินและแทนนิน เป็นส่วนประกอบสำคัญในพืช และย่อยสลายทาง ชีวภาพได้ยาก มีรายงานสาเหตุปลาตายในลำน้ำพอง จ. ขอนแก่น เมื่อปี พ.ศ. 2540 (ยรรยงค์ อินทร์ม่วง, 2541) สาเหตุปลาตายจำนวนมากครั้งนั้น คาดว่ามาจากน้ำเสียที่อาจไหลมาจากต้น น้ำ มิใช่เกิดจากปลาเป็นโรค ประชาชนทั่วไปสงสัยว่า ปลาตายครั้งนี้ คาดว่าเกิดจากน้ำทิ้งโรงงาน กระดาษฟีนิกซ์พัลพ์-แอนด์เพเพอร์ (มหาชน) จำกัด ซึ่งตั้งอยู่ริมห้วยโจด เนื่องจากกระบวนการ ผลิตของโรงงานนี้มีน้ำเสียเกิดขึ้นจากกระบวนการฟอกเยื่อกระดาษจำนวนมาก ประมาณ 25,000 ลบ.ม ต่อวัน และประชาชนร้องเรียนว่ามีน้ำเสียจากโรงงานไหลซึมลงสู่ห้วยโจด และแม่น้ำพอง ตามลำดับ โรงงานกระดาษแห่งนี้มีระบบบำบัดน้ำเสียแบบตะกอนเร่ง และน้ำทิ้งสุดท้ายสูบไป บำบัดต่อในระบบ wetland ซึ่งอาจไหลซึมลงสู่แม่น้ำพองได้มีผลมาจากคุณภาพน้ำบริเวณนั้นขาด ออกซิเจน และสารประกอบลิกนิน-แทนนิน เข้มข้นในปริมาณที่สูงมาก ซึ่งสารประกอบลิกนินและ แทนนิน นี้มีผลยับยั้งต่อระบบการหายใจของปลา การตรวจติดตามคุณภาพน้ำจึงไม่ควรมองข้าม ค่าของลิกนินและแทนนิน

2.1.2 กรดฮิวมิก (Humic acid) และกรดฟุลวิก (Fulvic acid)

สารอินทรีย์ในธรรมชาติ แบ่งได้เป็น 2 ประเภทคือ สารที่ไม่ใช่ฮิวมิก เช่น โปรตีน พอลิแซคคาไรด์ กรดนิวคลีอิก เป็นต้น และสารฮิวมิก เป็นพอลิเมอร์ที่มีการแพร่กระจายมากที่สุด ฮิวมิกที่มีสีออกน้ำตาลพบได้ในตะกอนดินและน้ำ และยังเป็นสารอินทรีย์หลักที่พบในน้ำธรรมชาติ ด้วยสีเหลืองน้ำตาลที่พบในน้ำธรรมชาติมาจากสารฮิวมิกที่ถูกชะออกมาจากพืชและดิน สารฮิวมิก มีผลต่อคุณภาพน้ำทั้งทำให้เกิดสีน้ำที่ไม่ต้องการ ทำให้โลหะละลายน้ำได้มากขึ้น และเมื่อทำ ปฏิกริยากับคลอรีนจะเกิดไตรฮาโลมีเทน ซึ่งเป็นสารก่อมะเร็ง ดังนั้นควรจะมีปริมาณฮิวมิกในน้ำ และน้ำเสียจากอุตสาหกรรมน้อยที่สุด สารฮิวมิกสามารถจำแนกได้ตามความสามารถในการ ละลายในกรดและเบสดังนี้

1. กรดฮิวมิก เป็นส่วนของสารฮิวมิกที่ไม่ละลายในน้ำภายใต้ภาวะที่เป็นกรดที่พีเอชน้อยกว่า 2
 2. กรดฟุลวิก เป็นสารฮิวมิกที่ละลายในน้ำภายใต้ภาวะทุกค่าพีเอชซึ่งเป็นสิ่งที่เหลืออยู่หลังจากแยกกรดฮิวมิก
 3. ฮิวมิน เป็นส่วนของสารฮิวมิก ซึ่งไม่สามารถละลายน้ำได้ทุกค่าพีเอช และมีสีดำ
- ความสัมพันธ์ของสารฮิวมิกสามารถอธิบายได้จากภาพที่ 2.5 ซึ่งจะเห็นได้จากส่วนประกอบของคาร์บอน และออกซิเจน ความเป็นกรด และระดับของการพอลิเมอไรเซชัน ซึ่งทั้งหมดจะมีความสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักโมเลกุล กรดฟุลวิกมีโมเลกุลเล็กกว่า จะมีออกซิเจนมากกว่าแต่คาร์บอนต่ำกว่ากรดฮิวมิกที่มีโมเลกุลใหญ่กว่า กรดฟุลวิกประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันที่เป็นกรดธรรมชาติ (COOH) มากกว่าความเป็นกรดของกรดฟุลวิก (900 - 1400 มิลลิอิควิวาเลนซ์/ 100 กรัม) ซึ่งมียุทธศาสตร์มากกว่าความเป็นกรดของกรดฮิวมิก (400 - 500 มิลลิอิควิวาเลนซ์/ 100 กรัม)

ข้อแตกต่างที่สำคัญของการจำแนกรีดฟุลวิกและกรดฮิวมิกคือ กรดฟุลวิกจะมีออกซิเจนปริมาณมากในหมู่ฟังก์ชัน (COOH, OH, C=O) ส่วนออกซิเจนในกรดฮิวมิกจะอยู่ในโครงสร้าง



ภาพที่ 2.5 สมบัติทางเคมีของสารฮิวมิก (Stevenson, 1982)

ส่วนประกอบหมู่ฟังก์ชัน

หมู่ฟังก์ชันคือส่วนประกอบของกลุ่มสารเคมีที่ว่องไวและเป็นตำแหน่งที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาภายใน สำหรับกรดฮิวมิกสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อน การรวมกับไอออนของโลหะเป็นคีเลตซึ่งเป็นสมบัติที่สำคัญของโมเลกุลฮิวมิก

กลุ่มฟังก์ชันเหล่านี้บางครั้งแสดงในชื่อที่ต่างกันออกไป Stevenson แนะนำให้เรียกชื่อกลุ่มฟังก์ชันที่ประกอบด้วยออกซิเจน และกลุ่มฟังก์ชันที่ไม่มีออกซิเจน แต่ Purdue เสนอให้เรียกกลุ่มฟังก์ชันนี้ว่า แอซิดิกฟังก์ชันนอลกรุป (Acidic functional group) ซึ่งจะแสดงความเป็นกรดเท่านั้น หมู่ฟังก์ชันหลักจะอยู่ในสภาพของ COOH, phenolic-OH, alcoholic-OH และ carbonyl group ซึ่งประกอบด้วยอะตอมของออกซิเจน นอกจากนั้นหมู่อะมิโน ก็เป็นหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญเช่นกันแต่ไม่ได้ประกอบด้วยออกซิเจน และไม่เป็นกรด

หมู่คาร์บอกซิล (COOH)

เป็นหมู่ฟังก์ชันที่ให้สมบัติความเป็นกรดแก่โมเลกุลฮิวมิกและทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นกรดฮิวมิกและมีความสามารถดูดซับหรือแลกเปลี่ยนประจุบวก กลุ่มคาร์บอกซิลเหล่านี้จะแตกตัวให้โปรตอน (H^+)

หมู่ไฮดรอกซิล

กรดฮิวมิกประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิล หลายชนิดแต่มี 3 ชนิดหลัก คือ

- โททัลไฮดรอกซิล คือกลุ่ม OH ที่อยู่ในหมู่ฟังก์ชัน เช่น ฟีนอล แอลกอฮอล์ และไฮโดรวิโนล แต่ส่วนมากจะรวมแค่ ฟีนอลลิก และแอลกอฮอล์ เท่านั้น
- ฟีนอลลิกไฮดรอกซิล คือกลุ่ม OH ที่อยู่ในโครงสร้างแอโรแมติก
- แอลกอฮอล์ไฮดรอกซิล คือกลุ่ม OH ที่มีความสัมพันธ์กับหมู่แอลกอฮอล์ หรือคาร์บอนที่ไม่ใช่แอโรแมติก

ความเป็นกรดรวม (Total acidity)

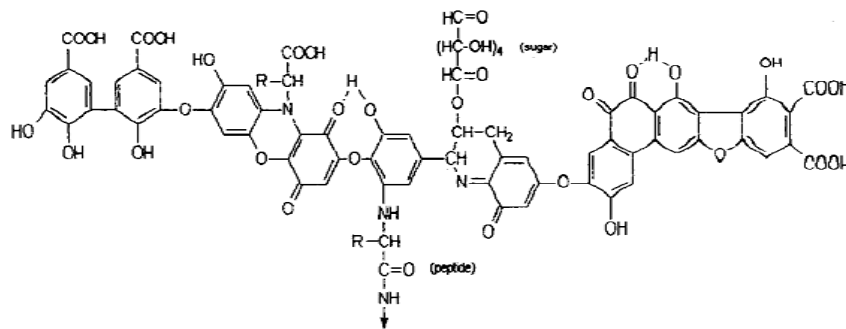
ไม่ใช่หมู่ฟังก์ชันแต่เป็นสมบัติที่สำคัญของกรดฮิวมิกซึ่งสัมพันธ์กับชนิดและปริมาณของหมู่ฟังก์ชันสามารถใช้เป็นดัชนีวัดความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุบวกของกรดฮิวมิก

โครงสร้างโมเลกุล

กรดฮิวมิกมีโครงสร้างโมเลกุลที่ไม่แน่นอนขึ้นอยู่กับอิทธิพลของสิ่งแวดล้อม เช่น กรดฮิวมิกที่มีส่วนประกอบของออกซิเจนมากกว่าจะมีหมู่ฟังก์ชันมากกว่า อย่างไรก็ตามความ

เข้มข้นที่สูงของหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนประกอบอยู่จะทำให้โครงสร้างนั้นมีความเป็นกรดมากกว่า และเกิดการรวมตัวกับไอออนของโลหะดีกว่า

Stevenson แนะนำว่าสูตรโครงสร้างของกรดฮิวมิกขึ้นกับองค์ประกอบของ แอโรแมติก หรือฟีนอล ภาพที่ 2.6 แสดงโครงสร้างสมบัติของกรดฮิวมิกซึ่งประกอบด้วยกลุ่ม ฟีนอลลิก ที่อยู่อย่างอิสระและจับเป็นพันธะกันอยู่ โครงสร้างควิโนน ไนโตรเจน และออกซิเจนที่ เชื่อมพันธะ และกลุ่ม COOH บนวงแหวนแอโรแมติก



ภาพที่ 2.6 โครงสร้างของกรดฮิวมิก (Stevenson, 1982)

กรดฮิวมิกในตัวอย่างน้ำ

การแสดงความเข้มข้นของกรดฮิวมิกในน้ำจะมีผลต่ออุตสาหกรรมอย่างมีนัยสำคัญในการทำให้น้ำนั้นผ่านกระบวนการทางเคมีเพื่อให้ปลอดภัย ดังนั้นต้องมีทฤษฎีที่ถูกต้องแม่นยำในการกำหนดค่าความเข้มข้นของกรดฮิวมิกในส่วนประกอบของน้ำโดยเฉพาะอย่างยิ่งในอ่างเก็บน้ำ ในแต่ละภูมิภาคมีโมเลกุลของกรดฮิวมิกที่แตกต่างกันเป็นจำนวนมากที่ผสมอยู่ในสิ่งแวดล้อมซึ่งเป็นเรื่องยากที่จะวัดความเข้มข้นที่ถูกต้องและแบ่งเป็นสารอินทรีย์ชนิดต่างๆ เหตุนี้จึงทำให้ความเข้มข้นของกรดฮิวมิกสามารถคำนวณจากค่าความเข้มข้นของสารอินทรีย์โดยตรง

มีการเสนอให้วัดสารอินทรีย์ในน้ำโดยใช้การวัดค่าดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 254 นาโนเมตรซึ่งจะแสดงเป็นความสัมพันธ์ของปริมาณสารแอโรแมติกฮิวมิก โดยปกติใช้กฎของ Beer – Lambert วัดความเข้มข้นของกรดฮิวมิกในสารละลายจากการดูดซับที่ความยาวคลื่นของความสามารถในการดูดซับกรดฮิวมิกสูงสุด

ปัญหาของกรดฮิวมิกในกระบวนการผลิตน้ำประปา

1. ทำให้เกิดสีในน้ำ
2. เป็นสารตั้งต้นของสารอันตรายคือไตรฮาโลมีเทนระหว่างการเติมคลอรีน
3. เป็นสารตั้งต้นของสารอินทรีย์ที่มีคลอรีนเป็นส่วนประกอบซึ่งเกิดขึ้นระหว่างการเติมคลอรีน
4. ทำให้เกิดการแพร่กระจายและแขวนลอยระหว่างกระบวนการโคแอกกูเลชัน
5. นำไปสู่การย่อยสลายสารเคมีระหว่างการเติมโอโซน และทำให้จุลินทรีย์เจริญเติบโตภายในกระบวนการส่งน้ำ
6. สามารถแย่งพื้นที่การดูดซับของมลสารอื่น
7. สามารถตกตะกอนในกระบวนการส่งน้ำ ซึ่งจะทำให้เกิดการอุดตัน และทำให้ต้องเพิ่มการทำความสะอาดภายในท่อ

กระบวนการบำบัดน้ำเบื้องต้นถูกออกแบบมาเพื่อกำจัดเชื้อโรค และความขุ่นโดยกระบวนการโคแอกกูเลชัน ฟล็อกคูเลชัน การตกตะกอน การกรอง และการฆ่าเชื้อโรค ด้วยโอโซนและคลอรีน แต่กระบวนการที่สำคัญที่สุดคือโคแอกกูเลชันเนื่องจากกรดฮิวมิกจะแพร่กระจายและเป็นอนุภาคแขวนลอยการแยกกรดฮิวมิกจึงเน้นที่กระบวนการโคแอกกูเลชัน ระหว่างการโคแอกกูเลชันอนุภาคแขวนลอยจะปรากฏในรูปของการดูดซับของกรดฮิวมิกโมเลกุลใหญ่บนผิวหน้าของแร่ธาตุในน้ำซึ่งจะเกิดพันธะที่แข็งแรงระหว่างฟล็อกคูแลนต์กับกรดฮิวมิกที่ละลายกรดฮิวมิกที่มีความเข้มข้นสูงจะต้องใช้ฟล็อกคูแลนต์ปริมาณมาก นอกจากการใช้กระบวนการโคแอกกูเลชันแยกอนุภาคออกจากรังน้ำยังสามารถใช้เมมเบรนในการแยกอนุภาคได้แต่ก็เกิดการอุดตันจากสารอินทรีย์และกรดฮิวมิก

คลอรีนสามารถรวมตัวกับกรดฮิวมิกในน้ำและอยู่ในรูปสารประกอบคลอรีน เช่น คลอโรฟอร์ม กรดฮาโลแอซิติค ฮาโลแอลดีไฮด์ เป็นต้น สารอินทรีย์คาร์บอนที่ละลายอยู่ในน้ำธรรมชาติสามารถทำให้ขีดความสามารถและอัตราการดูดซับของถ่านกัมมันต์ที่จะไปดูดซับสารโมเลกุลเล็กที่เป็นอันตรายต่อมนุษย์ลดลง ดังนั้นถ้าในน้ำมีกรดฮิวมิกน้อยประสิทธิภาพของการดูดซับสารพิษโดยถ่านกัมมันต์จะมีประสิทธิภาพสูงขึ้น

ทฤษฎีการแยกกรดฮิวมิก

1. การดูดซับโดยถ่านกัมมันต์

กรดฮิวมิกสามารถดูดซับได้ดีบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ ซึ่งนิยมใช้ในกระบวนการผลิตน้ำดื่มเพื่อแยกสารอินทรีย์กลิ่น รส สี โดยถ่านกัมมันต์จะสามารถมีประสิทธิภาพในการแยกสารต่างๆ ได้ดีเมื่อมีระยะเวลาสัมผัสเป็นเวลานาน

2. เยื่อเมมเบรน

เมมเบรนมีหลายประเภทที่ใช้ในการผลิตน้ำ ได้แก่ MF, UF, NF, RO โดย MF และ UF สามารถแยกกรดฮิวมิกได้ดีเนื่องจากมีขนาดรูพรุนที่ใหญ่แต่สำหรับ NF และ RO ที่มีขนาดรูพรุนเล็กกว่าสามารถแยกกรดฮิวมิกได้อย่างมีนัยสำคัญมากกว่า

3. การแลกเปลี่ยนประจุ

กรดฮิวมิกในธรรมชาติโดยทั่วไปจะมีพีเอชอยู่ในช่วงเบสเหมือนประจุลบดังนั้นจึงสามารถเกิดการแยกตัวโดยการให้เรซินไอออนลบ

4. การโคแอกกูเลชัน และการตกตะกอน

โดยทั่วไปการควบคุมคุณภาพน้ำจะประกอบด้วยกระบวนการการโคแอกกูเลชัน การตกตะกอนและการกรองซึ่งจะสามารถแยกของแข็งที่แขวนลอยอยู่ในน้ำดื่มกระบวนการเหล่านี้ถึงแม้ไม่มีประสิทธิภาพเต็มร้อยแต่ก็ยังสามารถแยกสารอินทรีย์ปนเปื้อนในน้ำได้

2.1.3 ผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมของสารประกอบอินทรีย์ในธรรมชาติ

กรดฮิวมิกจะส่งผลกับความอุดมสมบูรณ์ของดินคือจะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างกรดฮิวมิกและไอออนของโลหะซึ่งนำไปสู่การปนเปื้อนในดินอย่างไรก็ตามปัญหาของสิ่งแวดล้อมหลักเกิดจากการมีกรดฮิวมิกในน้ำที่ผ่านกระบวนการเติมคลอรีนที่ใช้บริโภคทำให้เกิดสารพลอยได้คือ ไตรฮาโลมีเทน และกรดฮาโลแอกซีติกที่เป็นสารก่อมะเร็งและควรมีปริมาณไม่เกิน 100 พีพีบี ในน้ำซึ่งกำหนดโดยองค์การอนามัยโลก

จากการศึกษาของกรมโรงงานอุตสาหกรรมพบว่าน้ำทิ้งของโรงงานผลิตเฟอร์พูรัล และเฟอร์พูรัลแอลกอฮอล์มีปัญหาเรื่องค่าซีไอดีที่เกินมาตรฐานและจากองค์ประกอบหลักของซังข้าวโพดซึ่งประกอบด้วย ลิกนิน เซลลูโลส ไซเลน และแอกซีเตต 7 41 36 และ 3.2 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ จึงทำให้น้ำเสียที่ออกจากกระบวนการผลิตมีสารประกอบลิกนิน แทนนินเป็นองค์ประกอบซึ่งย่อยสลายยากเป็นปัญหาที่สำคัญต่อการบำบัดน้ำเสียในปัจจุบัน กล่าวคือ น้ำที่ผ่านการบำบัดแล้วยังคงมีปริมาณลิกนินสูงมีสีเข้ม และค่าซีไอดีสูง

2.2 กระบวนการดูดซับ (adsorption process) (มันลิน ตันทุลเวศม์, 2542)

กระบวนการดูดซับเป็นกระบวนการหนึ่ง ที่ใช้แยกองค์ประกอบที่ต้องการออกจากสารละลายของเหลวหรือก๊าซ โดยอาศัยหลักการการเคลื่อนย้ายมวลสารของตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) จากเฟสที่เป็นของเหลวหรือก๊าซไปยังเฟสที่เป็นของแข็ง ซึ่งก็คือตัวดูดซับ (Adsorbent) ทำให้เกิดการสะสมของตัวถูกดูดซับบนผิวของตัวดูดซับนั้น กระบวนการดูดซับนี้จะไม่รวมถึงกระบวนการการตกตะกอนที่พื้นผิว (Surface precipitation process) หรือกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization process) ซึ่งหากไม่สามารถระบุได้ชัดเจนว่ากลไกที่ทำให้ความเข้มข้นของสารลดลงไปนั้นเกิดจากกระบวนการดูดซับ กระบวนการพอลิเมอไรเซชัน หรือจากกระบวนการอื่นๆ แล้ว อาจเรียกระบวนการนี้ว่า sorption process สำหรับแรงที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการดูดซับนั้น สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 แรงด้วยกันคือ

1. แรงทางกายภาพ (Physical force) ประกอบด้วย

1.1 แรงวานเดอร์วาลส์ (Van der waal's force)

อะตอมที่อยู่อย่างอิสระหรือโมเลกุลที่ไม่มีสภาพขั้ว สามารถเกิดแรงดึงดูดอ่อนๆ ได้ เนื่องจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนอย่างไม่เป็นระเบียบในอะตอมหรือโมเลกุลนั้น ทำให้มีความหนาแน่นของกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนในแต่ละบริเวณที่อยู่ภายในอะตอมหรือโมเลกุลไม่เท่ากัน มีผลทำให้เกิดสภาพขั้วขึ้น และสามารถถูกดูดซับด้วยตัวดูดซับได้ การดูดซับประเภทนี้มีพลังงานในการดูดซับต่ำ จึงเป็นการเกาะจับกันด้วยแรงอ่อนๆ ดังนั้นการคายการดูดซับ (Desorption) จะเกิดได้ง่ายขึ้น ซึ่งเป็นข้อดี เพราะสามารถฟื้นฟูสภาพของตัวดูดซับได้ง่าย

1.2 แรงทางไฟฟ้าสถิตย์ (Electrostatic force)

เป็นแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่มีขั้ว ระหว่างสารที่ไม่มีขั้วกับสารที่ไม่มีขั้วด้วยกัน หรือระหว่างสารที่มีขั้วกับสารที่ไม่มีขั้ว โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

ก. แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่มีขั้ว เกิดจากการจัดเรียงโมเลกุล (orientation effect) ทำให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่มีประจุตรงกันข้าม

ข. แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว เกิดจากผลของการกระจาย (dispersion effect) ซึ่งเห็นผลจากการที่โมเลกุลไม่มีขั้วสามารถเปลี่ยนเป็นไดโพลโมเลกุลได้เมื่ออิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปอยู่ด้านใดด้านหนึ่งมากและเมื่อโมเลกุลที่ไม่มีขั้วที่มีลักษณะเช่นเดียวกันเข้ามา จะเกิดแรงดึงดูดซึ่งกันและกัน ซึ่งแรงนี้มักจะเป็นแรงอ่อนๆ เช่น แรงดึงดูดระหว่างสารอินทรีย์และถ่านกัมมันต์

ค. แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่มีขั้วกับโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว เป็นผลเนื่องมาจากการเหนี่ยวนำ (induction effect) โดยโมเลกุลที่มีขั้วเข้ามาใกล้โมเลกุลที่ไม่มีขั้ว แล้วเหนี่ยวนำให้เกิดประจุที่ตรงกันข้าม ทำให้เกิดการดึงดูดซึ่งกันและกัน

2. แรงทางเคมี (chemical force)

เกิดจากการยึดเหนี่ยวกันระหว่างไอออนของสารกับตัวดูดซับ แล้วเกิดสารประกอบเชิงซ้อนใหม่ขึ้น เช่น การดูดซับระหว่างหมู่โลหะทรานซิชันกับหมู่ฟังก์ชัน (functional group) ที่ผิวของตัวดูดซับ ซึ่งพันธะเคมีหรือแรงเคมีที่เกิดขึ้นนี้เกิดจากการใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน หรือเกิดจากการให้อิเล็กตรอน หรือการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนซึ่งกันและกัน จึงมีผลทำให้เกิดแรงยึดเหนี่ยวกันระหว่างไอออนของสารกับหมู่ฟังก์ชันของตัวดูดซับ ซึ่งจะมีค่ามากกว่าแรงทางกายภาพ และจากแรงทางเคมีนี้ จะมีผลทำให้ปฏิกิริยาไม่สามารถย้อนกลับไปได้ (irreversible)

ปรากฏการณ์ที่โมเลกุลของของเหลว หรือคอลลอยด์เคลื่อนที่ไปสัมผัสและเกาะติดแน่นอยู่บนผิวของของแข็ง โดยแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่ต่างชนิดกันของสารที่เป็นของแข็งและของเหลว นั้น สารที่เป็นของแข็งที่มีผิวเป็นที่เกาะจับของโมเลกุลหรือคอลลอยด์ เรียกว่า Adsorbent ส่วนโมเลกุลหรือคอลลอยด์ที่มาเกาะจับ เรียกว่า Adsorbate

2.2.1 ลักษณะการดูดซับ

แบ่งเป็น 2 ลักษณะ คือ

1. การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption)

เป็นการดูดซับระหว่างโมเลกุลของตัวดูดซับกับโมเลกุลของสารที่ต้องการดูดซับในสารละลายด้วยแรง van der waals adsorption ซึ่งจะมีค่ามากกว่าแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลขององค์ประกอบในสารละลาย ดังนั้นโมเลกุลของสารจะยึดติดแน่นบนพื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวดูดซับ ถ้าตัวดูดซับมีความพรุนสูง ของเหลวหรือก๊าซที่ควบแน่นนั้นจะซึมผ่านเข้าสู่ช่องว่างภายในของตัวดูดซับได้ ถึงแม้ว่าความดันของระบบจะต่ำกว่าความดันไอของระบบนั้นก็ตาม ปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิปกติ แต่เมื่อลดความดันหรือเพิ่มอุณหภูมิของระบบจะทำให้ความสามารถในการดูดซับลดลง เกิดการผันกลับ (reversible interaction) ทำให้ตัวถูกดูดซับเคลื่อนออกจากตัวดูดซับนั้น และเรียกปรากฏการณ์ช่วงนี้ว่า Desorption

2. การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption or chemisorption)

เกิดขึ้นได้ดีที่อุณหภูมิสูง ซึ่งจะแตกต่างจากการดูดซับทางกายภาพทุกประการ โดยจะเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างตัวดูดซับกับองค์ประกอบที่ต้องการดูดซับ โดยการสร้างสารประกอบใหม่ระหว่างตัวถูกดูดซับกับตัวดูดซับที่พื้นผิวของตัวดูดซับนั้น ทำให้ปริมาณของตัวดูดซับลดลง และเนื่องจากการดูดซับเกิดเฉพาะบนพื้นที่ผิวบางแห่ง ทำให้องค์ประกอบที่ถูกดูดซับไว้ต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักของตัวดูดซับมีปริมาณน้อยกว่าการดูดซับทางกายภาพ และการดูดซับแบบนี้จะไม่สามารถเกิด desorption ได้ เพราะองค์ประกอบที่ถูกดูดซับมีการเปลี่ยนแปลงทางเคมี และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบผันกลับไม่ได้ (irreversible) ปรากฏการณ์นี้จะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบและสภาวะแวดล้อมที่เหมาะสม ซึ่งพบว่าองค์ประกอบบางชนิดที่อุณหภูมิปกติจะไม่เกิดการดูดซับทางเคมี แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิก็นำมาเกิดการดูดซับทางเคมีได้

ความแตกต่างของการดูดซับทางกายภาพกับการดูดซับทางเคมี

1. การดูดซับทางกายภาพไม่เกี่ยวข้องกับการแลกเปลี่ยนหรือใช้ไอเลคตรอนร่วมกัน
2. การดูดซับทางกายภาพจะไม่จำกัดเกี่ยวกับบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา โมเลกุลที่ถูกดูดซับสามารถเข้าไปเกาะยังพื้นผิวส่วนใดก็ได้ แต่การดูดซับทางเคมีจะเลือกเฉพาะบริเวณที่สามารถเกิดพันธะเคมีได้เท่านั้น
3. ค่าความร้อนของการดูดซับทางกายภาพจะมีค่าต่ำ มีค่าเท่ากับค่าความร้อนของการกลายเป็นของเหลว เมื่อเปรียบเทียบกับค่าการดูดซับทางเคมี ซึ่งจะมีค่าเปลี่ยนแปลงตามปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น แต่ค่าความร้อนของการดูดซับก็ไม่ใช่ค่าที่สำคัญในการพิจารณา
4. การดูดซับทางกายภาพจะเกี่ยวข้องกับการเกิดของชั้นหลายโมเลกุล (multimolecule layers) ส่วนการดูดซับทางเคมีจะเกิดขึ้นสมบูรณ์เมื่อมีการเกิดชั้นที่ 1 แล้วซึ่งบางครั้ง การดูดซับทางกายภาพจะเกิดขึ้นที่พื้นผิวชั้นบนของการดูดซับทางเคมีก็ได้
5. การดูดซับทางกายภาพจะเกิดขึ้นอย่างทันที (เป็นการแพร่เข้าไปในรูพรุนของสารดูดซับซึ่งต้องใช้เวลาพอสมควร) ส่วนการดูดซับทางเคมีจะเกิดขึ้นอย่างทันทีเช่นกันแต่ต้องอาศัยพลังงานกระตุ้น (activation energy) ด้วย

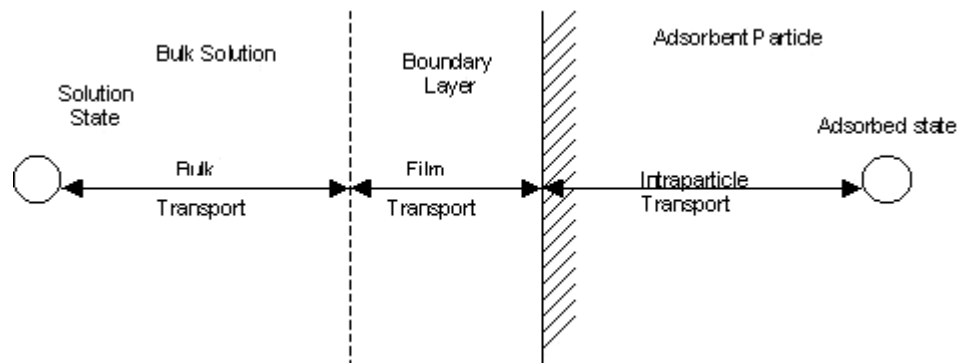
2.2.2 กลไกการดูดซับและอัตราการเคลื่อนย้ายโมเลกุล (Rate of Molecule Transfer)

กลไกการดูดซับ แบ่งเป็น 3 ขั้นตอนดังนี้

1. การแพร่ภายนอก (External diffusion) เป็นกลไกที่โมเลกุลของตัวถูกละลายเข้าถึงสารดูดซับ ซึ่งพื้นผิวของสารดูดซับมีของเหลวห่อหุ้ม โดยโมเลกุลแทรกตัวผ่านชั้นของของเหลวเข้าถึงผิวหน้าสารดูดซับ
2. การแพร่ภายใน (Internal diffusion) เป็นกลไกซึ่งโมเลกุลของตัวถูกละลายแทรกตัวเข้าถึงช่องว่างของสารดูดซับ เพื่อให้เกิดการดูดซับ
3. ปฏิกิริยาพื้นผิว (Surface reaction) เป็นกลไกซึ่งโมเลกุลของตัวถูกละลายดูดที่ผิวของสารดูดซับ ซึ่งเป็นกระบวนการที่รวดเร็วมาก เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการแพร่ ดังนั้นความต้านทานจากกระบวนการนี้จึงละเลยได้

อัตราการเคลื่อนย้ายโมเลกุล (Rate of molecule transfer) อัตราการดูดซับมีความสำคัญอย่างมาก อัตราการดูดซับที่รวดเร็วจะทำให้ระบบเข้าสู่สภาวะสมดุลได้เร็วขึ้น อัตราการดูดซับจะถูกควบคุมโดยขั้นตอนที่มีความต้านทานมากที่สุดในการเคลื่อนย้ายโมเลกุล ซึ่งขั้นตอนที่ช้าที่สุดจะเป็นขั้นตอนที่จำกัดอัตราการดูดซับ ขั้นตอนในการดูดซับหรือการเคลื่อนที่ของตัวถูกละลาย (adsorbate) ไปยังตัวดูดซับ (adsorbent) นั้นสามารถแบ่งออกเป็น 4 ขั้นตอนดังนี้

1. การขนส่งทั้งก้อน (Bulk transfer) เป็นขั้นตอนที่เกิดขึ้นเร็วที่สุด โมเลกุลของตัวถูกละลาย (adsorbate) จะเคลื่อนที่จาก bulk solution ไปยังผิวหน้าของฟิล์มน้ำหรือโมเลกุลที่ล้อมรอบตัวดูดซับ
2. การขนส่งชั้นฟิล์ม (Film transport) เป็นขั้นตอนที่โมเลกุลที่ผิวหน้าของชั้นของเหลวบางๆ แทรกตัวเข้าสู่ผิวหน้าของสารดูดซับ การขนส่งฟิล์มเป็นกระบวนการที่ทำให้เกิดการแพร่ผ่านฟิล์ม (Film diffusion) จัดเป็นขั้นตอนที่จำกัดอัตราการดูดซับขั้นตอนหนึ่ง
3. การขนส่งภายในอนุภาค (Interparticle transport) เป็นการแพร่ของโมเลกุลตัวถูกละลายเข้าสู่โพรงหรือรูพรุนของสารดูดซับ (Pore diffusion) และทำให้เกิดการดูดซับขึ้นภายในขั้นตอนนี้จัดเป็นขั้นตอนที่จำกัดอัตราการดูดซับเช่นเดียวกัน
4. การดูดซับ (Adsorption) เป็นขั้นตอนสุดท้ายที่โมเลกุลของสารจะถูกดูดซับบนตัวดูดซับนั้น ขั้นตอนการเคลื่อนย้ายโมเลกุลของสารมายังสารดูดซับ



ภาพที่ 2.7 ขั้นตอนการเคลื่อนย้ายโมเลกุลของการดูดซับ (มันลิน ตันทุลเวศม์, 2542)

ภายใต้สภาวะการทำงานหนึ่งๆ การขนส่งผ่านชั้นฟิล์มจัดเป็นขั้นตอนที่จำกัดอัตราการดูดซับ แต่ถ้าหากว่าภายในระบบมีสภาพความปั่นป่วนเพียงพอ ขั้นตอนการขนส่งภายในอนุภาคจะเป็นขั้นตอนที่ควบคุมอัตราการดูดซับ

2.2.3 การศึกษาความสามารถในการดูดซับ

ความสามารถในการดูดซับ เป็นการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของตัวถูกดูดซับต่อปริมาณของตัวดูดซับที่ใช้ไปกับความเข้มข้นของสารที่เหลืออยู่ ณ จุดสมดุล เพื่อคัดเลือกตัวดูดซับที่เหมาะสมที่สุด โดยอาศัยแบบจำลองการดูดซับทางคณิตศาสตร์

Langmuir Isotherm

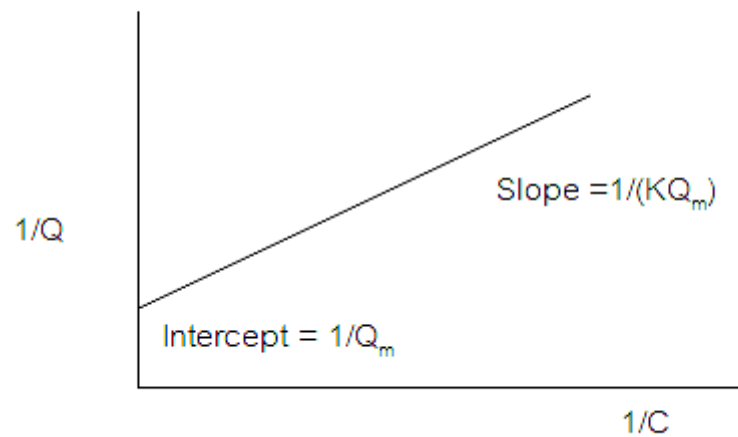
การดูดซับแบบแลงเมียร์เป็นพื้นฐานของการดูดซับแบบอื่นๆ ซึ่งมีการสมมติฐานว่าการดูดซับสูงสุดสัมพันธ์กับโมเลกุลตัวถูกละลายที่จัดเรียงตัวเพียงชั้นเดียวบนพื้นผิวตัวดูดซับ มีพลังงานของการดูดซับคงที่ ไม่มีการเคลื่อนที่ของโมเลกุลตัวถูกดูดซับในแนวระนาบพื้นผิวตัวดูดซับ

$$Q = \frac{Q_m KC}{1 + KC} \quad (2.1)$$

- เมื่อ Q = จำนวนโมเลกุลตัวถูกดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักที่ความเข้มข้น C
- Q_m = จำนวนโมเลกุลของตัวถูกดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักตัวดูดซับที่จัดเรียงตัวเพียงชั้นเดียว (monolayer) บนพื้นผิวตัวดูดซับ
- C = ความเข้มข้นที่จุดสมดุล (มก./ล.)
- K = ค่าคงที่สัมพันธ์กับพลังงาน

จัดเป็นสมการเส้นตรงได้ดังนี้

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{KQ_m} \frac{1}{C} \quad (2.2)$$



ภาพที่ 2.8 ไอโซเทอร์มการดูดซับแบบแลงเมียร์ (ชุติมา กัลยาประสิทธิ์, 2551)

Freundlich Isotherm

การดูดซับแบบฟรอนด์ลิชนี้ เป็นการดูดซับที่ตัวถูกดูดซับเรียงซ้อนกันหลายชั้นด้วย
พื้นผิ้อ่อนๆ

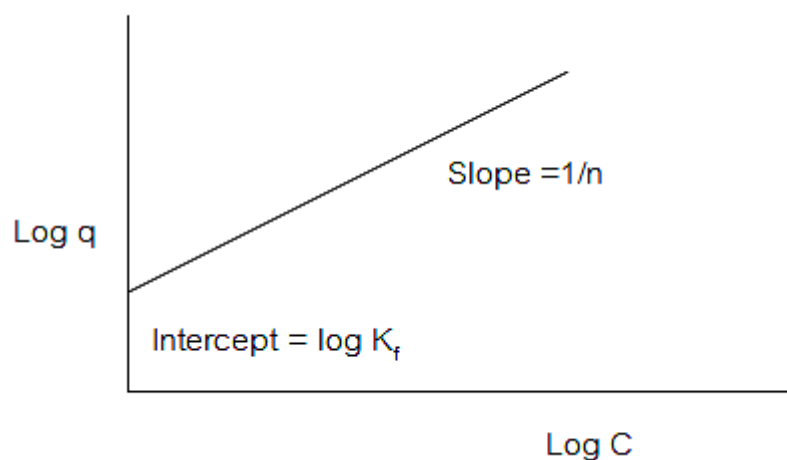
$$q_c = \frac{X}{M} = KC^{1/n} \quad (2.3)$$

เมื่อ	q_c	=	ปริมาณของสารที่ถูกดูดซับต่อปริมาณของตัวดูดซับที่ใช้ (มก./ล.)
	X	=	ปริมาณของสารที่ดูดซับ (มก.)
	M	=	ปริมาณของตัวดูดซับที่ใช้ (กรัม)
	C	=	ความเข้มข้นสมดุลของตัวถูกดูดซับ (มก./ล., โมล/ล.)
	K	=	ค่าคงที่แสดงถึงความสามารถในการดูดซับ
	$1/n$	=	ค่าคงที่แสดงถึงการขึ้นตรงกับความสัมพันธ์ของสารละลาย

(concentration dependence)

สมการฟรอนด์ลิช เมื่อเขียนกราฟค่า X/M และ C จากการทดลองลงบนกราฟ Log-Log
จะได้ดังสมการ

$$\log\left(\frac{X}{M}\right) = \log K + \frac{1}{n} \log C \quad (2.4)$$



ภาพที่ 2.9 ไอโซเทอร์มการดูดซับแบบฟรอนด์ลิช (ชุติมา กัลยาประสิทธิ์, 2551)

สามารถหาค่า K และ $1/n$ ได้โดยที่

$$1/n = \text{ความชันของกราฟ}$$

$$K = \text{ค่า } X/M \text{ ที่ค่า } C = 1$$

หากค่า K และ $1/n$ มีค่าต่ำ ความสามารถในการดูดซับจะต่ำในทุกค่าความเข้มข้น แต่ถ้า $1/n$ สูงแสดงว่า ความสามารถในการดูดซับนี้จะขึ้นกับความเข้มข้น เช่น หากความเข้มข้นต่ำ ความสามารถในการดูดซับจะลดลงอย่างรวดเร็ว และในทางตรงกันข้าม เมื่อความเข้มข้นสูง ความสามารถในการดูดซับจะสูงขึ้นอย่างมาก

BET Isotherm

ไอโซเทอร์มการดูดซับแบบเบท (BET : Brunauer-Emmett-Teller Adsorption Isotherm) ไอโซเทอร์มการดูดซับแบบเบท มีการพัฒนามาจากไอโซเทอร์มการดูดซับแบบแลงเมียร์ ซึ่งเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer) แต่ไอโซเทอร์มการดูดซับแบบเบทจะเป็นการดูดซับแบบหลายชั้น (multilayer) โดยโมเลกุลที่ถูกดูดซับในชั้นแรกนั้นจะเป็นบริเวณที่มีการดูดซับของโมเลกุลในชั้นที่ 2 และดูดซับเช่นเดียวกับชั้นอื่นๆต่อไป มีสมมติฐานดังนี้

1. โมเลกุลที่ถูกดูดซับไม่เกิดการเคลื่อนที่ออกจากพื้นผิวของตัวดูดซับ
2. เอนทัลปีของการดูดซับมีค่าคงที่สำหรับทุกโมเลกุล
3. ทุกโมเลกุลในชั้นมีพลังงานของการดูดซับเท่ากัน
4. ชั้นการดูดซับไม่ต้องการการดูดซับที่สมบูรณ์ก่อนเกิดการดูดซับในชั้นต่อไป

สามารถเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$X = \frac{(X_m b C)}{(C_s - C)(1 + (b-1)C/C_s)} \quad (2.5)$$

เมื่อ X = ปริมาณสารที่ถูกดูดซับต่อปริมาณสารดูดซับ
(มก. /ก. หรือ โมล/ก.)

X_m = ปริมาณสารที่ถูกดูดซับต่อปริมาณสารดูดซับท่าภาวะสมดุล
(มก. /ก. หรือ โมล/ก.)

C = ความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับในสารละลาย
(มก. /ล. หรือ โมล/ล.)

C_s = ความเข้มข้นอิ่มตัวของสารที่ถูกดูดซับ ณ ทุกๆ ชั้น
(มก. /ล. หรือ โมล/ล.)

b = ค่าคงที่การดูดซับ

$$\text{จาก } X = \frac{(X_m b C)}{(C_s - C)(1 + (b-1)C/C_s)}$$

$$C/X(C - C_s) = (1/X_m b) + ((b-1)/X_m b)(C/C_s) \quad (2.6)$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $C/X(C - C_s)$ กับ C/C_s จะได้กราฟเส้นตรง ซึ่งมีค่าความชันเท่ากับ $(b-1)/bX_m$ และจุดตัดแกน y มีค่าเท่ากับ $1/bX_m$

2.2.4 ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ

1. ขนาด และพื้นที่ผิวของตัวดูดซับ

ความสามารถในการดูดซับมีความสัมพันธ์โดยตรง กับพื้นที่ผิวจำเพาะ และอัตราการดูดซับเป็นสัดส่วนผกผันกับขนาดของตัวดูดซับ และพื้นที่ผิวของตัวดูดซับมีความสัมพันธ์โดยตรงกับความสามารถในการดูดซับ (Adsorption capacity) อัตราการดูดซับเป็นอัตราส่วนผกผันกับเส้นผ่านศูนย์กลางของตัวดูดซับ เมื่อตัวดูดซับนั้นไม่มีรูพรุนถูกควบคุมโดยความต้านทานภายนอก

ที่เรียกว่า การขนส่งชั้นฟิล์ม (Film transport) ดังนั้นอัตราการดูดซับจะเป็นอัตราส่วนกับเส้นผ่านศูนย์กลางของตัวดูดซับ ในทางกลับกันถ้าการเคลื่อนที่ภายในอนุภาคเป็นตัวควบคุมการดูดซับ การดูดซับจะเป็นอัตราส่วนผกผันกับเส้นผ่านศูนย์กลางของตัวดูดซับ

2. ลักษณะของตัวดูดซับ

สิ่งสำคัญในการดูดซับตัวดูดซับอย่างหนึ่งก็คือ ความสามารถในการละลายน้ำของตัวดูดซับ การดูดซับจะเพิ่มขึ้นเมื่อความสามารถในการละลายน้ำของตัวดูดซับมีค่าลดลง เนื่องจากในการดูดซับตัวดูดซับจะต้องถูกแยกออกจากตัวทำละลาย ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวดูดซับด้วย นอกจากนี้ขนาดของโมเลกุลของตัวดูดซับยังมีผลต่ออัตราการดูดซับอีกด้วย เนื่องจากอัตราการเคลื่อนที่ภายในโพรงเป็นอัตราที่ควบคุมกลไกการดูดซับ ขนาดของโมเลกุลของตัวดูดซับจะแปรผกผันกับอัตราการดูดซับ

3. ความปั่นป่วน (Mixing Speed)

อัตราเร็วในการดูดซับขึ้นอยู่กับอัตราการขนส่งของโมเลกุลของระบบซึ่งจัดว่าเป็นขั้นตอนที่จำกัดอัตราเร็วของการดูดซับ ขั้นตอนนี้ประกอบด้วย การแพร่ผ่านฟิล์ม (film diffusion) และการแพร่เข้าสู่โพรง (pore diffusion) ซึ่งแล้วแต่ความปั่นป่วนของระบบ ถ้าน้ำมีความปั่นป่วนต่ำฟิล์มน้ำซึ่งล้อมรอบตัวดูดซับจะมีความหนามาก และเป็นอุปสรรคต่อการเคลื่อนที่ของโมเลกุลเข้าไปหาตัวดูดซับทำให้การแพร่ผ่านฟิล์มเป็นตัวกำหนดอัตราเร็วของการดูดซับ ในทางตรงกันข้ามถ้ามีความปั่นป่วนทำให้ความหนาของชั้นฟิล์มลดลง ทำให้โมเลกุลเคลื่อนที่เข้าหาตัวดูดซับได้เร็ว ดังนั้นการแพร่เข้าสู่โพรงจะเป็นปัจจัยที่กำหนดอัตราเร็วของการดูดซับ

4. เวลาสัมผัส (Contact Time)

เวลาสัมผัสเป็นพารามิเตอร์ที่มีผลต่อประสิทธิภาพของการดูดซับในการบำบัดน้ำเสีย ระยะเวลาสัมผัสที่ใช้จะต้องเหมาะสมที่จะทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดที่ดีที่สุด ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวดูดซับ ซึ่งระยะเวลาที่เหมาะสมต้องทำการศึกษาในระดับปฏิบัติการก่อนนำไปใช้งานจริง

5. ค่าพีเอช (pH)

ค่าพีเอชของสารละลายเป็นปัจจัยสำคัญของการดูดซับ เนื่องจากไฮโดรเจนไอออนและไฮดรอกซิลไอออนสามารถดูดติดผิวได้อย่างแข็งแรง ค่าพีเอชมีอิทธิพลต่อการแตกตัวของไอออน และการละลายของสารต่างๆ ดังนั้นจึงมีผลกระทบต่ออัตราการดูดซับ

2.3 อนุภาคขนาดนาโนของซูเปอร์พาราแมกเนติก (Superparamagnetic nanoparticles)

ความหมายของนาโนเทคโนโลยี (nanotechnology) ที่ถูกนิยามขึ้นโดยมูลนิธิวิทยาศาสตร์แห่งชาติ (National Science Foundation, NSF) ของสหรัฐอเมริกา มีอยู่ 3 มุมมองด้วยกันคือ

1. การวิจัยและพัฒนาเทคโนโลยีในระดับอะตอม โมเลกุล หรือโมเลกุลมหภาค (macromolecule) ที่มีขนาดเล็กในช่วง 1 ถึง 100 นาโนเมตร
2. การสร้างและการใช้ประโยชน์จากโครงสร้าง อุปกรณ์ หรือระบบต่างๆ ที่มีสมบัติและหน้าที่ใหม่ๆ เกิดขึ้นอันเนื่องมาจากความเล็กในระดับนาโน (nanoscale) ของสิ่งนั้นๆ
3. ความสามารถในการควบคุมและจัดการได้อย่างถูกต้องและแม่นยำในระดับอะตอม

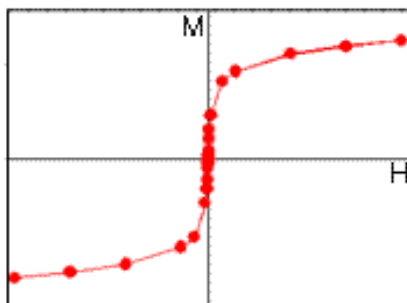
ดังนั้นความหมายโดยรวมของนาโนเทคโนโลยี คือ “การจัดการ การสร้าง การสังเคราะห์วัสดุ อุปกรณ์ และระบบต่างๆ ที่มีขนาดเล็กอยู่ในช่วง 1 ถึง 100 นาโนเมตร ด้วยความถูกต้องและแม่นยำ ซึ่งจะส่งผลให้วัสดุหรืออุปกรณ์ต่างๆ มี “สมบัติที่พิเศษขึ้น” ทำให้เกิดประโยชน์ต่อผู้ใช้สอยและเพิ่มมูลค่าทางเศรษฐกิจได้” (ณัฐพันธุ์ ศุภกา, 2550)

สมบัติทางแม่เหล็ก เป็นหนึ่งของสมบัติพิเศษที่เกิดขึ้นจากวัสดุระดับนาโน ซึ่งขึ้นอยู่กับโครงสร้างของอะตอม และลักษณะการจับตัว ของอะตอมของธาตุ ที่ประกอบกันขึ้นเป็นวัสดุ โดยสามารถแยก สสารและวัสดุ ออกเป็นกลุ่มต่างๆ ตามสมบัติทางแม่เหล็ก ได้ดังนี้

1. กลุ่มไดอะแมกเนติก (diamagnetic) วัสดุที่สามารถแสดงค่า สภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก (magnetic susceptibility) ในเชิงลบเล็กน้อยเมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็ก
2. กลุ่มพาราแมกเนติก (paramagnetic) วัสดุที่สามารถ แสดงค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก ในเชิงบวกเล็กน้อย เมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็ก
3. กลุ่มเฟอร์โรแมกเนติก (ferromagnetic) วัสดุที่สามารถ รักษาสภาพแม่เหล็ก ให้คงอยู่ได้ แม้จะไม่อยู่ในสนามแม่เหล็ก หรือทำให้หมดสภาพแม่เหล็กไปได้จึงทำให้วัสดุกลุ่มนี้มีความสำคัญมากต่องานทางด้านวิศวกรรม

เมื่อวัสดุเฟอร์โรแมกเนติกมีขนาดเล็กลง จนถึงค่าวิกฤติค่าหนึ่ง ทำให้เกิดสมบัติทางแม่เหล็กแบบใหม่ขึ้นมา นั่นคือ “ปรากฏการณ์ซูเปอร์พาราแมกเนติก (superparamagnetic phenomenon)” โดยอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก (superparamagnetic particles) จะมีสมบัติแม่เหล็ก ที่ไม่มั่นคงอันเนื่องมาการแปรปรวน ของอุณหภูมิ โดยอนุภาคเหล่านี้จะไม่แสดงสมบัติแม่เหล็ก เมื่อไม่ได้รับสนามแม่เหล็กภายนอก ซึ่งสามารถเขียนกราฟแสดง

ความสัมพันธ์ระหว่างค่า Magnetization (M) กับค่าความเข้มของสนามแม่เหล็ก (H) ของอนุภาคซูเปอร์พาราแมกเนติกได้ ดังแสดงในภาพที่ 3.10



ภาพที่ 2.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Magnetization (M) กับค่าความเข้มของสนามแม่เหล็ก(H) ของอนุภาคซูเปอร์พาราแมกเนติก (ณัฐพันธุ์ ศุภกา, 2550)

อนุภาคที่มีสมบัติแม่เหล็ก (Magnetic particles) มีการใช้มาตั้งแต่ช่วงกลางของปี 1970 มักใช้ในงานด้านชีววิทยาและการแพทย์ สมบัติแม่เหล็กเป็นลักษณะเฉพาะที่ทำให้เคลื่อนที่ได้ในบริเวณที่มีสนามแม่เหล็กสูงซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ เช่น การใช้นำส่งยาหรือสารออกฤทธิ์ ไปยังอวัยวะเป้าหมายโดยการควบคุมด้วยสนามแม่เหล็ก ภายนอกร่างกาย และการแยกทางชีวภาพ (bioseparations)

เทคโนโลยีอนุภาคนาโนของเหล็ก (Iron nanoparticles technology) เป็นส่วนหนึ่งของเทคโนโลยีทางสิ่งแวดล้อมในระดับ นาโนที่เกิดขึ้นเมื่อไม่กี่ปีที่ผ่านมา ซึ่งได้มีการศึกษาการสังเคราะห์ด้วยวิธีการที่หลากหลายเพื่อพัฒนาการผลิตอนุภาคนาโนของเหล็กนอกจากนี้ยังมีการปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาค และเพิ่มประสิทธิภาพการนำส่งและทำปฏิกิริยาด้วย ซึ่งการศึกษาในห้องปฏิบัติการนั้นแสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนของเหล็กมีผลต่อการเคลื่อนย้ายของมลพิษในสิ่งแวดล้อมทั่วไป เช่น Chlorinated organic solvents, organochlorine pesticides, PCBs, organic dyes, สารประกอบอินทรีย์อื่นๆ รวมถึงไอออนของโลหะ เช่น As(III), Pb(II), Cu(II), Ni(II) และ Cr(VI) เป็นต้น (Sun และคณะ, 2006)

2.3.1 การสังเคราะห์อนุภาคที่มีสมบัติทางแม่เหล็ก

วิธีการเตรียมหรือสังเคราะห์อนุภาค ที่มีคุณสมบัติแม่เหล็กมีอยู่หลายวิธี เช่น การออกซิไดซ์ของเฟอร์รัสซัลเฟตในสารละลายที่เป็นด่าง การทำปฏิกิริยา alkaline hydrolysis ของเฟอร์รัส และเฟอร์ริกคลอไรด์ และการตกตะกอนร่วมของสารละลายเฟอร์รัสและเฟอร์ริกคลอไรด์ด้วยการไฮโดรไลซิสของยูเรีย เป็นต้น ซึ่งแต่ละวิธีก็มีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกัน (Bruce และคณะ, 2004)

สำหรับการสังเคราะห์ด้วยการตกตะกอนร่วมของเหล็ก เป็นการตกตะกอนอย่างสมบูรณ์ Fe^{2+} และ Fe^{3+} ร่วมกัน ภายใต้สภาวะที่เป็นเบส จะทำให้เกิดเป็น Fe_3O_4 โดยที่มีความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็นปัจจัยสำคัญ ซึ่งใช้อัตราส่วนโมลของ $Fe^{2+} : Fe^{3+}$ เท่ากับ 1 : 2 และต้องมีการควบคุมให้อยู่สภาวะที่มีก๊าซไนโตรเจนเพื่อป้องกันการออกซิไดซ์ ซึ่งจะได้อนุภาคนาโนที่มีการกระจายตัวที่ดี

2.3.2 ความหลากหลายของพื้นผิว

ในช่วงทศวรรษที่ผ่านมา นาโนเทคโนโลยีได้มีการพัฒนาขึ้นซึ่งมีความเป็นไปได้ที่จะผลิตหรือสร้างคุณสมบัติและคุณสมบัติเฉพาะของอนุภาคนาโนที่เหมาะสมในการนำมาประยุกต์ใช้ทาง biomedical และการวินิจฉัยโรคมามากขึ้น ดังนั้นจึงมีความคิดว่าจะสร้างวัสดุที่มีโครงสร้างนาโน และมีความหลากหลาย ด้วยการปรับคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของพื้นผิว ซึ่งที่ผ่านมาได้มีการปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคโดยการสร้างชั้นอะตอมของสารอินทรีย์ พอลิเมอร์ หรือโลหะอินทรีย์ (เช่น ทอง) พวกออกไซด์ (เช่น ซิลิกา หรือ อะลูมินา) ที่เหมาะสมกับ functionalization เพื่อติดต่อกับโมเลกุลต่างๆ (Berry และ Curtis, 2003 อ้างถึงใน Gupta และ Gupta, 2005)

2.3.3 การประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ

การนำอนุภาคเหล็กออกไซด์ขนาดเล็กมาประยุกต์ใช้การวินิจฉัยโรคในหลอดแก้ว มีการทดลองใช้เป็นเวลากว่า 40 ปีแล้ว ซึ่งในช่วงทศวรรษที่ผ่านมาได้มีการศึกษาค้นคว้าเกี่ยวกับเหล็กออกไซด์ชนิดต่าง ๆ กันมากขึ้น ทำให้มีการนำอนุภาคแม่เหล็กขนาดนาโนเข้ามาใช้ด้วย ส่วนใหญ่จะเป็น maghemite (Fe_2O_3) หรือ magnetite (Fe_3O_4) และมี biocompatibility ที่ดี ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ เช่น การใช้นำส่งยาหรือสารออกฤทธิ์ ไปยังอวัยวะเป้าหมายโดยการควบคุมด้วยสนามแม่เหล็ก ภายนอกร่างกาย และการแยกทางชีวภาพ (bioseparations) เช่น

1. การบำบัดรักษาเกี่ยวกับเซลล์ เช่น cell labeling, targeting และเป็นเครื่องมือในการวิจัยทางชีววิทยาของเซลล์เพื่อแยกและทำให้เซลล์บริสุทธิ์
2. การซ่อมแซมเนื้อเยื่อ
3. การส่งถ่ายยา (drug delivery)
4. magnetic resonance imaging (MRI)
5. hyperthermia
6. magnetofection

สำหรับการนำไปประยุกต์ใช้นั้น อนุภาคจะต้องมีคุณสมบัติความอิ่มตัวแม่เหล็กสูง (magnetic saturation), biocompatibility และมีพื้นผิวที่สามารถทำปฏิกิริยาได้ สมบัติของพื้นผิวของ magnetic nanoparticles ที่เหมาะสมนั้นจะมีประสิทธิภาพทั้งการนำไปใช้ในร่างกาย (in vivo) และการทดลองในหลอดแก้ว (in vitro)

2.4 เมโซพอร์ซิลิเกต

ของแข็งอนินทรีย์ที่มีรูพรุนเริ่มมีการนำมาใช้เป็นสารดูดซับ และถูกเร่งปฏิกิริยาให้มีพื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้น ซึ่งวัสดุอนินทรีย์ที่มีรูพรุนสามารถแบ่งได้เป็น 3 ประเภท ได้แก่ วัสดุที่มีรูพรุนขนาดเล็ก (< 2 นาโนเมตร) วัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง (2-50 นาโนเมตร) และวัสดุที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ (> 50 นาโนเมตร) อย่างไรก็ตาม วัสดุ 2 ชนิดที่มีการใช้อย่างแพร่หลายในงานดูดซับคือวัสดุที่มีรูพรุนขนาดเล็ก เช่น ซีโอไลต์ และวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง เช่น MCM-41 และ HMS เป็นต้น ข้อดีของวัสดุจำพวกนี้ที่เห็นได้ชัดคือโครงสร้างที่มีขนาดเล็ก ซึ่งจะยอมให้โมเลกุลผ่านเข้าไปยังพื้นผิวภายในและช่องว่างซึ่งเกิดปฏิกิริยาได้ อีกทั้งยังมีความสามารถในการดูดซับสูง

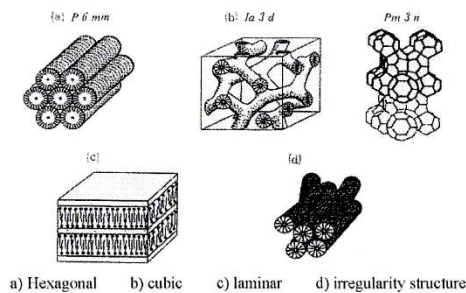
แนวความคิดในการใช้ปรากฏการณ์รวมตัวของสารลดแรงตึงผิวเป็นเทมเพลต (template) เพื่อสร้างสารดูดซับที่มีรูพรุนขนาดกลางและตัวเร่งปฏิกิริยาอาจถูกเปรียบเทียบกับวิธีการอื่น เช่น การสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่มีสมบัติในการคัดเลือกรูปร่างสูง คือ ZSM-5 ในปี 1970 ทั้ง 2 กรณีที่มีการควบคุมขนาดรูพรุนและรูปร่าง เพื่อที่จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติเฉพาะของโมเลกุล อย่างไรก็ตาม ในซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดเล็ก สารเคมีจะถูกจำกัดให้เป็นโมเลกุลเล็ก โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางต่ำกว่า 12 อังสตรอม นอกจากนี้ หมู่ฟังก์ชันที่มีอยู่จะเป็นการสร้างวัฏภาคที่สามารถเกิดปฏิกิริยา แต่ก็ถูกจำกัดด้วยเช่นกัน ในปี 1990 ซิลิเกตและอะลูมิโนซิลิเกตที่มีรูพรุนขนาดกลาง ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางตั้งแต่ 15-300 อังสตรอม เริ่มได้รับความสนใจ รูพรุนขนาดใหญ่ของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง ถูกเปรียบเทียบกับซีโอไลต์ คือ การแพร่ที่รวดเร็วกว่าของ

สารอินทรีย์ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่กว่าซีโอไลต์ และสารที่มีรูพรุนขนาดเล็กที่มีองค์ประกอบของอะลูมิเนียมฟอสเฟต พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของโมเลกุลที่มีรูพรุนขนาดกลางนั้นเป็นข้อได้เปรียบ เนื่องจากไม่ต้องการทำให้เป็นวัสดุที่เป็นผลึก ข้อจำกัดทางธรรมชาติของสารเคมีขององค์ประกอบอะตอมมีน้อยกว่าในซีโอไลต์มาก ข้อได้เปรียบเหล่านี้ทำให้การนำไปประยุกต์ใช้ได้ดีมากขึ้น ทั้งในด้านเป็นสารเร่งปฏิกิริยาการแยกและการดูดซับโมเลกุลต่างๆ ซึ่งต่างจากการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ซึ่งใช้โมเลกุลสารอินทรีย์ที่ถูกเปลี่ยนประจุเพียงชนิดเดียวหรือโลหะไอออนเป็นโครงสร้าง ซึ่งโมเลกุลที่มีรูพรุนขนาดกลางสามารถสังเคราะห์โดยอาศัยการรวมตัวของสารลดแรงตึงผิวแล้วเรียงตัวเป็นแม่แบบ (template) สำหรับโครงสร้างสามมิติของซิลิเกตเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนสามารถเปลี่ยนแปลงได้โดยใช้สารลดแรงตึงผิว และสามารถเปลี่ยนความยาวของโซ่กิ่งได้โดยเติมสารประกอบอินทรีย์ เช่น ไตรเมทิลเบนซีน และควบคุมพารามิเตอร์ต่างๆ ในการสังเคราะห์ สมบัตินี้เป็นผลโดยตรงของความสัมพันธ์ระหว่างการเรียงตัวของโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวและสปีชีส์ของซิลิเกตในเฟสสารละลาย

2.4.1 ประเภทและโครงสร้างของเมโซพอร์สซิลิเกต

โครงสร้างของเมโซพอร์สซิลิเกตสามารถแยกประเภทได้โดยโครงสร้างผลึก รูปร่าง และขนาดของรูพรุน องค์ประกอบของโครงสร้างและการก่อตัว ภาพที่ 2.11 แสดงประเภทและลักษณะของเมโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ โครงสร้างผลึกแบ่งได้เป็น ทรง 6 เหลี่ยม ทรงลูกบาศก์ เป็นแผ่น และอื่นๆ ขึ้นอยู่กับชนิดของสารเคมีและสภาวะในการสังเคราะห์

Crystalline Structures	Hexagonal Cubic Laminar Irregularity Structure
Poresize	1.5-10 nm, 3-7 nm, 5-30 nm 0.4-1.5 nm
Composition of structures	SiO ₂ , SiO ₂ -MO _n (M = Al, Ti, V, B, Mn, Fe, Ga, Zr) Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZrO ₂ , Ta ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ , SnO ₂ , HfO ₂ , AlPO ₄
formation	Powder, Partical, sphere, etc.



ภาพที่ 2.11 ประเภทและลักษณะของเมโซพอร์สชนิดต่างๆ (Takeucho, 1999 อ้างถึงใน Punyapalakul และ Takizawa, 2004)

2.4.2 การสังเคราะห์วัสดุซิลิเกตที่มีรูพรุน

การสังเคราะห์วัสดุอนินทรีย์ที่มีรูพรุน ใช้สารลดแรงตึงผิวอินทรีย์เป็น ของเหลวที่เป็น โครงสร้างผลึกที่ทำให้เกิดปฏิกิริยา (liquid crystal templating mechanism, LCT) และซิลิเกตใน เฟสสารละลาย (สารประกอบเชิงซ้อนซิลิเกตอินทรีย์) แอลคิลไตรเมทิลแอมโมเนียม ซึ่งเป็นสาร ลดแรงตึงผิวที่ใช้เป็นโครงสร้าง ในการก่อตัวของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดเล็กและรูพรุนขนาดกลาง และ โซเดียมซิลิเกตเป็นแหล่งซิลิเกตที่มีการใช้กันเป็นอย่างมาก สำหรับวัสดุที่มีรูพรุนขนาดเล็กโซ แอลคิลของสารลดแรงตึงผิวที่มีความยาวสั้น ($n=6$) (เช่น เตตระเมทิลแอมโมเนียม, เตตระเอทิล แอมโมเนียม เป็นต้น) ถูกใช้ใน LCT จากโมเลกุลของสารอินทรีย์ในสถานะที่มีอุณหภูมิสูง ความสามารถในการละลายของโซแอลคิลที่สั้นเหล่านี้มีค่อนข้างสูง (มากกว่า 50% ในน้ำ สามารถ ละลายได้ง่าย) ในทางตรงกันข้าม สำหรับการผลิตตัวเร่งที่มีรูพรุนขนาดกลาง สารลดแรงตึงผิวที่มี โซอัลคิลใหญ่กว่าได้ถูกใช้ใน LCT สำหรับ supramolecular templating ในสถานะที่มีอุณหภูมิต่ำ

ปัจจุบันเริ่มมีการสังเคราะห์ และศึกษาคุณลักษณะของเมโซพอร์ซิลิเกตชนิดต่างๆ เพิ่มขึ้นอีก เช่น MCM-41, HMS และ FSM-16 การสังเคราะห์ที่มีความก้าวหน้าขึ้นโดยสามารถ สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ ในหลายงานวิจัยมีการปรับปรุง เมโซพอร์สอย่างง่าย ๆ โดยการใช้โลหะ เช่น อะลูมิเนียม, โบรอน, ไททาเนียม, วานาเดียม และ แกลเลียม ซึ่งมีสมบัติในการเป็นคะตะลิสต์ (Yue และคณะ, 1999; Anh และคณะ, 1999; Tuel, 1999) ที่ความเข้มข้นวิกฤติของไมเซลล์ (Critical micelle concentration, cmc) การรวมกันของ โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะเกิดขึ้น รูปร่างเมื่อมีการรวมตัวกันจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้น ที่ cmc รูปร่างจะเป็นแบบทรงกระบอกและทรงกลม แต่ที่ความเข้มข้นที่สูงกว่านี้ การรวมตัวกันจะเกิด ซับซ้อนขึ้นกลายเป็นทรงหกเหลี่ยม แผ่น หรือเป็นทรงลูกบาศก์ ปฏิกิริยาการนี้ทำให้เกิด ลักษณะเฉพาะของโครงสร้างรูพรุน วัสดุที่มีรูพรุนขนาดเล็กจะถูกสังเคราะห์ขึ้นที่ความเข้มข้นต่ำ กว่าสารเคมีที่ใช้เป็นโครงสร้างซิลิเกต คุณลักษณะของเมโซพอร์ซิลิเกตนั้น ขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น โครงสร้างผลึก จะเป็นไปตามอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างสารลดแรงตึงผิวต่อซิลิเกต ซึ่งอัตราส่วนเป็นดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 อัตราส่วนระหว่างสารลดแรงตึงผิวต่อซิลิเกต (Tanev และ Pinnavaia, 1995)

ลักษณะโครงสร้างผลึก	อัตราส่วนระหว่างสารลดแรงตึงผิวต่อซิลิเกต
หกเหลี่ยม	น้อยกว่า 1
แผ่น	1.2 ถึง 2
ลูกบาศก์	1 ถึง 1.5

นอกจากนี้ การควบคุมขนาดของรูพรุน ความยาวของหมู่แอลคิลของสารลดแรงตึงผิว จะส่งผลต่อขนาดของรูพรุนของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง ในทางตรงกันข้าม ความหนาของผนังของวัสดุที่สังเคราะห์ได้จะคงที่หากมีการแปลงค่าความยาวของหมู่แอลคิลของสารลดแรงตึงผิว

2.4.3 การสังเคราะห์เฮกซะกอนอลเมโซพอร์สซิลิเกต (HMS)

Tanev และ Pinnavaia (1995) เป็นผู้คิดค้นวิธีการสังเคราะห์เฮกซะกอนอลเมโซพอร์ส ซิลิเกตเป็นอันดับแรก โดย neutral synthesis pathway (S^{00}) ใช้สารอินทรีย์ที่เป็นกลางและสารลดแรงตึงผิวประเภทที่ไม่มีประจุ เช่น เอมีนปฐมภูมิ เป็นสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ ในกรณีนี้ พันธะไฮโดรเจนค่อนข้างจะมีผลในการสร้างมีโซเฟสแก่สารอินทรีย์และอินทรีย์มากกว่าอันตรกิริยาจากไฟฟ้าสถิต ในภาวะ S^{00} นี้ จะสร้างโครงสร้างรูพรุนขนาดกลางที่มีความหนาของผนังมาก และมีการกระจายของขนาดน้อย และองค์ประกอบภายนอกบริเวณของรูพรุนขนาดกลางนี้จะสัมพันธ์กับวัสดุที่ถูกสังเคราะห์ใน pathway อื่น เฮกซะกอนอลเมโซพอร์สซิลิเกตถูกเตรียมขึ้นโดยใช้ S^{00} pathway ในน้ำต่อส่วนผสมของตัวทำละลายเอทานอลในตัวกลางปฏิกิริยา ซึ่งเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (TEOS) เป็นสารเคมีที่ใช้เป็นแหล่งของซิลิกา และสารลดแรงตึงผิวที่ไม่มีประจุจะใช้โดเดซิลลามีน (DDA) แน่นอนว่ามีสารเอมีนปฐมภูมิหลายชนิดที่มีการนำมาศึกษาเพื่อสังเคราะห์เฮกซะกอนอลเมโซพอร์สซิลิเกต แต่โดเดซิลลามีนเป็นสารที่มีการแนะนำมากที่สุด (Tanev และ Pinnavaia, 1995) เฮกซะกอนอลเมโซพอร์สซิลิเกตนั้นมีวิธีการสังเคราะห์หลายวิธี แต่อย่างไรก็ตาม หลังจากที่มีการเปรียบเทียบวัสดุที่ใช้สังเคราะห์ โดยการศึกษาคูณลักษณะพื้นฐานแล้ว พบว่า กระบวนการสังเคราะห์ของ Tanev และคณะ (1994) จะเป็นวิธีที่นำมาใช้ เนื่องจากสามารถทำได้ง่าย และมีเสถียรภาพสูง นอกจากนี้ยังนำไปประยุกต์ใช้ได้จริง โดยมีอัตราส่วนของสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์เฮกซะกอนอลเมโซพอร์สซิลิเกตดังนี้ เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (TEOS) 1 โมล : โดเดซิลลามีน (DDA) 0.27 โมล : เอทานอล 9.09 โมล : น้ำ 29.6 โมล ขนาดของรูพรุนและพื้นที่ผิวของเฮกซะกอนอลเมโซพอร์สซิลิเกตที่

สังเคราะห์ได้ พบว่า อยู่ในช่วง 2.4 – 4.2 นาโนเมตร และ 750 – 1,120 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ (Tanev และคณะ, 1994; Mercier และ Pinnavaia, 1997; Gontier และ Tuel, 1995) ซึ่งวิธีการสังเคราะห์เฮกซะกอนอลเมโซพอร์สซิลิเกตแบบต่างๆ แสดงดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 การสังเคราะห์เฮกซะกอนอลเมโซพอร์ซิลิเกต

ชนิด	HMS, AI-HMS	HMS
องค์ประกอบ สารละลาย A	1.เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต(TEOS) 2.เอทานอลบริสุทธิ์ 98% อัตราส่วน 1TEOS : 6.54 เอทานอล	1.เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต(TEOS) 2.เอทานอล 3.ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ อัตราส่วน 1TEOS : nROH (R = เอทานอล/ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ molar ratio = 8.5, n = ค่าที่ทำการศึกษา)
สารอินทรีย์ (Organic template) สารละลาย B	1.โดเดซิลลามีน(DDA) 2.กรดไฮโดรคลอริก(HCl) 3.น้ำดีไอออกไซด์ อัตราส่วน 0.27 DDA : 0.02 HCl : 32.3 น้ำ	1.โดเดซิลลามีน(DDA) 2.เอทานอล 3.น้ำดีไอออกไซด์ อัตราส่วน $C_{12}H_{25}NH_2$: 0.02 เอทานอล: 88น้ำ
โลหะที่เติม สารละลาย C	อะลูมิเนียมซัลเฟตบริสุทธิ์ 98% 5.3 กรัม	-
วิธีการ	- เติมสารA 72 กรัมลงในสารB 157 กรัม - กวน 18 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง - เติมอะลูมิเนียมซัลเฟต กวน 5 นาที - กรองและล้างด้วยน้ำ Milli Q - อบแห้งที่ 100 °ซ 24 ชั่วโมง - เผาที่อุณหภูมิ 650 °ซ 4 ชั่วโมง	- องค์ประกอบในการสังเคราะห์ เป็นดังนี้ 0.25 DDA : nROH : TEOS:11-36น้ำ - ละลาย TEOS ในเอทานอลที่อุณหภูมิ 80°ซ (สารA) - เติมสารA ลงในสารB กวน 1 ชั่วโมงที่ 25°ซ ทิ้งไว้ 20 ชั่วโมง - กรองและล้างจนเป็นกลางอบแห้งที่80°ซ - เผาที่ 650 °ซ 3 ชั่วโมง
วิธีของ	Cooper และ Bruce, 1999	Renzo และคณะ, 1999

ตารางที่ 2.3 (ต่อ) การสังเคราะห์เฮกซะกอนอลเมโซพอร์ซซิลิเกต

ชนิด	HMS, Ti-HMS	HMS, Al-HMS
องค์ประกอบ สารละลาย A	1.เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (TEOS) 15 กรัม 2.เอทานอลบริสุทธิ์ 21 กรัม 3.ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ 4.2 กรัม ผสมกันโดยการกวน	1.เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (TEOS) 1 โมล 2.เอทานอล 6.5 โมล 3.ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ 1 โมล
สารอินทรีย์ (Organic template) สารละลาย B	1.โตเดซิลลามีน(DDA) 3.5 กรัม 2. ไฮโดรคลอริก(HCl) 0.1 นอร์มอล 1.4 มิลลิลิตร 3.น้ำ 46 กรัม	1.เฮกซะเดซิลลามีน 0.3 โมล 2.น้ำ 36 โมล
โลหะที่เติม สารละลาย C	ไททาเนียมเอทอกไซด์	อะลูมิเนียมไอโซโพรพอกไซด์
วิธีการ	- เติมไททาเนียมเอทอกไซด์ลงในสาร กวน 30 นาที - เติมสารB กวนที่อุณหภูมิห้อง 1 วัน - กรองและล้าง - อบแห้งและเผาที่ 650 °ซ 10 ชั่วโมง	- เติม TEOS และ อะลูมิเนียมไอโซ โพรพอกไซด์ลงในส่วนผสมของเอทานอล และไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ - ให้ความร้อนที่ 70 ⁰ ซ 4 ชั่วโมง - เติมส่วนผสมที่ได้ลงในสาร B - ปั่นกวน 1 ชั่วโมง และทิ้งให้เกิด ปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง 48 ชั่วโมง - ทำให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง - เผาที่ 650 ⁰ ซ 3 ชั่วโมง
วิธีของ	Kruk และคณะ, 1999	Yue และคณะ, 1998

ตารางที่ 2.3 (ต่อ) การสังเคราะห์เฮกซะกอนอลเมโซพอร์ซซิลิเกต

ชนิด	HMS, Modified-HMS
องค์ประกอบ สารละลาย A	1.เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (TEOS)
สารอินทรีย์ (Organic template) สารละลาย B	1. เฮกซะเดซิลลามีน (HAD) 2. เอทานอล 3. น้ำ
โลหะที่เติม สารละลาย C	โลหะ อะลูมิเนียม แกลเลียม เหล็ก และโบรอนโดยวิธีของ Tanev และ Pinnavaia, 1995
วิธีการ	<ul style="list-style-type: none"> - อัตราส่วนของสารเคมี $\text{SiO}_2:\text{xMeO}_2:0.3\text{HDA}:7\text{เอทานอล}:35\text{ น้ำ}$ เมื่อ $0 \leq x \leq 1$ - เติม HAD ในสารละลายที่มีน้ำและเอทานอลอยู่ กวนจนเป็นเนื้อเดียวกัน - เติม TEOS ขณะปั่นกวนและกวนต่ออีก 12 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง - แยกของแข็งโดยการปั่นเหวี่ยง ล้างด้วยน้ำกลั่น และทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง - เผาที่ 550°C 10 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะที่มีการเป่าอากาศ <p>การกำจัดโมเลกุลสารอินทรีย์โดยการเผาจะทำลายโครงสร้างรูพรุนขนาดกลาง ดังนั้นการสกัดด้วยตัวทำละลายจะเป็นการแก้ปัญหา</p> <ul style="list-style-type: none"> - เติม HMS 1 กรัมลงในเอทานอล 20 มิลลิลิตรที่มีแอมโมเนียมคลอไรด์เล็กน้อย - กวนส่วนผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วกรองและล้างด้วยเอทานอลเย็น - สกัดซ้ำอีก 1 ครั้ง แล้วอบแห้งที่อุณหภูมิ 100°C ในตู้อบ - บางกรณี การสกัดอาจทำหลังจากการเผาที่ 550°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง
วิธีของ	Kruk และคณะ, 1999

2.5 การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพและเคมีของตัวดูดซับ (Punyapalakul และ Takizawa, 2004)

2.5.1 การศึกษาโครงสร้างผลึกโดยใช้ X-Ray Powder Diffraction (XRD)

X-ray diffraction (XRD) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (non-destructive method) โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆ กัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐานเพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์ทางเคมีได้ดังนี้ คือ

1. ใช้วิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุต่าง ๆ ในสาร (elemental analysis) ทั้งในเชิงคุณภาพ (qualitative) และปริมาณ (quantitative)
2. ใช้ศึกษาหาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ (electronic structure) ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี (chemical bonding)
3. ใช้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก (crystal structure) หรือโมเลกุลของสารด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction)

วิธี X-ray diffraction เป็นวิธีที่เหมาะสมสำหรับทดสอบวัตถุที่เป็นผลึกหรือใส ส่วนของการแผ่รังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับการกระเจิงของโครงร่างผลึก การกระเจิงของรังสีจะสามารถสังเกตได้โดยตรงโดยลำแสงที่สะท้อนจากผลึกในแนวราบ

หลักการและวิธีวิเคราะห์

วัสดุที่เป็นผลึก คือ วัสดุที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในโครงร่างอย่างเป็นระเบียบ ซึ่งการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในผลึก จะมีลักษณะเป็นระนาบเส้นตรงขนานกันซึ่งแต่ละระนาบจะอยู่ห่างกันเป็นระยะ d ซึ่งค่า d จะมีค่าแตกต่างกันไปขึ้นกับธรรมชาติของผลึก

ในปี ค.ศ.1912 W.H.Bragg และ W.L.Bragg ได้เสนอแนวคิดที่ว่า เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบระนาบของอะตอมในผลึกที่มุมตกกระทบ θ รังสีเอกซ์บางส่วนเกิดการสะท้อนกลับ (เลี้ยวเบน) ที่มุมสะท้อน θ เท่ากับมุมตกกระทบซึ่งความสัมพันธ์ของค่าตัวแปรต่าง ๆ ถูกเสนอดังสมการ

$$d \sin \theta = n\lambda \quad (2.7)$$

ซึ่งสมการดังกล่าวนี้เรียกว่า "Bragg's law"

ภายในเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะถูกสร้างขึ้นภายในหลอดปิดซึ่งอยู่ภายใต้สภาวะสุญญากาศ โดยให้กระแสไฟฟ้าแก่เส้นลวดฟิลาเมนต์ซึ่งอยู่ภายในหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ทำให้เส้นลวดร้อนขึ้นและก่อให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนจากเส้นลวดซึ่งอิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์สูงทำให้เกิดการเคลื่อนที่จากเส้นลวดฟิลาเมนต์ที่เป็นขั้วแคโทดด้วยความเข้มสูงเข้าชนขั้วแอโนดซึ่งโดยทั่วไปมักจะทำจากโลหะทองแดง อิเล็กตรอนที่พุ่งเข้าชนจะทำให้ห่วงในสุด (K-shell) ของอะตอมทองแดงหลุดออกไปจึงเกิดเป็นช่องว่างขึ้น เป็นผลให้อิเล็กตรอนวงนอกที่อยู่ถัดมา (L และ M shell) เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานลงมาแทนที่ช่องว่างนั้น โดยการคายรังสีเอกซ์ออกมาจากหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ไปยังสารตัวอย่างและรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนออกจากสารตัวอย่างจะถูกตรวจจับด้วยอุปกรณ์ตรวจวัดรังสีเอกซ์ (detector)

2.5.2 การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว

การวัดพื้นที่ผิวจะใช้หลักการของการดูดซับก๊าซบนผิวของแข็ง ซึ่งปกติจะใช้ก๊าซไนโตรเจนเป็นตัวดูดซับที่จุดสมดุล ณ สภาวะมาตรฐาน (จุดเดือด -195.8 องศาเซลเซียส) ปริมาณของก๊าซที่ถูกดูดซับจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความดัน ซึ่งสามารถวัดและคำนวณหาพื้นที่ผิวได้โดยใช้โมโนแกรม วิธีการคือ ใช้ Adsorption vessel 2 ใบ ที่มีปริมาตรเท่ากัน โดยใบหนึ่งบรรจุตัวอย่าง อีกใบหนึ่งเป็นภาชนะเปล่า แล้วผ่านก๊าซไนโตรเจนลงไปในภาชนะทั้งสองภายใต้ความดันปกติ ที่อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นทำให้ภาชนะทั้งสองเย็นจัดใน cold bath ที่บรรจุไนโตรเจนเหลวไว้ การดูดซับไนโตรเจนบนผิวของตัวอย่างจะทำให้เกิดความแตกต่างของความดันระหว่างภาชนะทั้งสองซึ่งสามารถวัดได้โดยมานอมิเตอร์ โดยมีวิธีการดังนี้

1. อบตัวอย่างถ่านกัมมันต์ที่ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ปล่อยให้เย็นในเดซิเคเตอร์ แล้วชั่งมา 0.02-0.05 กรัม ใส่ลงใน Adsorption Vessel
2. วางเซลล์ที่บรรจุตัวอย่างไว้ลงใน Heating Thermostat
3. อุณหภูมิที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ในขณะที่ผ่านก๊าซไนโตรเจนธรรมดา ที่ความดัน 760 มิลลิเมตรปรอท เป็นเวลาประมาณ 45 นาที เพื่อกำจัดโมเลกุลของก๊าซไนโตรเจนที่ถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิวของตัวอย่างก่อนทำการวัด
4. ใช้เซลล์ 2 เซลล์ ที่มีปริมาตรเท่ากันโดยเซลล์หนึ่งบรรจุตัวอย่าง อีกเซลล์หนึ่งเป็นเซลล์เปล่า
5. ผ่านก๊าซไนโตรเจนลงไปในเซลล์ทั้งสอง ภายใต้ความดันปกติที่อุณหภูมิห้อง

6. ทำให้เซลล์ทั้งสองเย็นจัดใน Cold Bath ที่บรรจุไนโตรเจนเหลวไว้ การดูดซับก๊าซไนโตรเจนบนพื้นผิวของตัวอย่างจะทำให้เกิด Pressure Difference ระหว่างเซลล์ทั้งสองซึ่งวัดได้โดยใช้ Differential Monometer

7. อ่านค่าที่ได้แล้วนำไปคำนวณค่าพื้นที่ผิวต่อไป

จากการทดลองการดูดซับไนโตรเจน จะแสดงผลเป็นไอโซเทอรัมของการดูดซับ โดยจะแสดงว่าเมื่ออุณหภูมิคงที่ ปริมาณของสารดูดซับมีผลอย่างไรต่อความดันที่สภาวะสมดุล ซึ่งไอโซเทอรัมของการดูดซับตามหลักการแบ่งของ IUPAC แบ่งออกได้เป็น 6 แบบ คือ

1. แบบที่ 1 - เป็นรูปแบบของการดูดซับ ของรูพรุนขนาดเล็ก (micropore) ทั่วไป ซึ่งเป็นการดูดซับเชิงเคมี

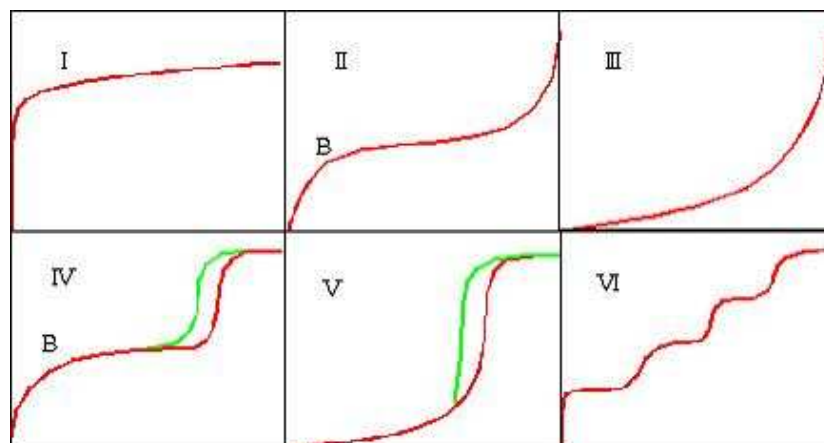
2. แบบที่ 2 - เป็นรูปแบบการดูดซับเชิงกายภาพ ของของแข็งที่ไม่มีรูพรุน (non-porous solid) การดูดซับเกิดย้อนกลับได้

3. แบบที่ 3 - เป็นรูปแบบการดูดซับที่อ่อนมาก เช่น การดูดซับน้ำ

4. แบบที่ 4 - รูปแบบการดูดซับของรูพรุนขนาดกลาง (mesopore) ซึ่งจะแสดง hysteresis loop ของการดูดซับ การดูดซับจะเกิดมากขึ้นเมื่อความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) เข้าใกล้ 1

5. แบบที่ 5 - คล้าย type III แต่การดูดซับสามารถเกิดได้สูงสุดเมื่อความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) เข้าใกล้ 1

6. แบบที่ 6 - เป็นการดูดซับแบบอื่นที่ไม่ใช่ทั้ง 5 แบบ ที่กล่าวมา



ภาพที่ 2.12 ไอโซเทอรัมของการดูดซับตามการแบ่งของ IUPAC (ชุตินา กัลยาประสิทธิ์, 2551)

จากไอโซเทอร์มแบบที่ 1 การดูดซับสามารถอธิบายได้โดยสมการของแลงเมียร์

$$\frac{V}{V_m} = \frac{bp}{1+bp} \quad (2.8)$$

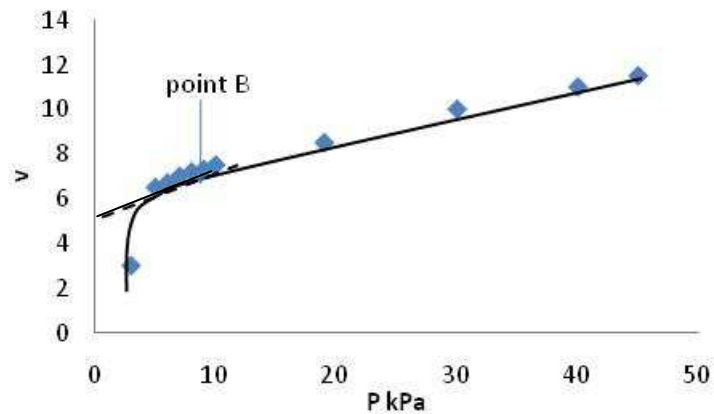
เมื่อ V = ปริมาตรสารดูดซับ
 V_m = ปริมาตรของก๊าซในโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวรูพรุนแบบโมเลกุลชั้นเดียว (Mono-molecule Layer) ปกคลุมทั่วผิวรูพรุน
 b = อุณหภูมิ (function of temperature)
 p = ความดัน

แม้ว่าสมการนี้จะไม่เป็นไปตามทฤษฎีของแลงเมียร์ แต่ก็มีสมการอย่างง่ายในรูปแบบเดียวกัน ที่เหมาะสำหรับไอโซเทอร์มของการดูดซับแบบที่ 1 คือ

$$\frac{P}{V} = \frac{p}{V_m} + \frac{1}{bV_m} \quad (2.9)$$

ทำการเขียนกราฟระหว่าง p/V กับ p จะได้กราฟเส้นตรง และความชันจะเท่ากับค่า V_m

สำหรับไอโซเทอร์มแบบที่ 2 และแบบที่ 4 ความสามารถในการดูดซับแบบโมเลกุลชั้นเดียว อาจถูกระบุได้ในแต่ละแบบโดยใช้จุดของค่าปริมาตร เมื่อทำการเขียนกราฟระหว่าง V กับ p กราฟไอโซเทอร์มจะโค้งมาก หรืออาจใช้สมการของ BET วิธีการในสมัยก่อนจะใช้วิธีที่เรียกว่า "point B" เป็นวิธีการเดียวที่มีความน่าเชื่อถือ เมื่อกราฟไอโซเทอร์มมีลักษณะชัดเจนกราฟโค้งมากๆ ดังภาพที่ 2.13



ภาพที่ 2.13 แสดงการหา point B ของกราฟไอโซเทอร์มที่มีความโค้งมาก (Punyapalukul และ Takizawa, 2004)

จากภาพเมื่อจุด B เป็นจุดที่ชัดเจนปริมาตรที่อ่านได้จะเป็นปริมาตรของการดูดซับแบบโมเลกุลชั้นเดียว (V_m) อีกวิธีหนึ่งคือใช้สมการของ BET ซึ่งมีสมการดังนี้

$$\frac{P}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)}{V_m c} \frac{P}{P_0} \quad (2.10)$$

เมื่อ V = ปริมาตรของก๊าซในโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวรูพรุน (cm^3)

V_m = ปริมาตรของก๊าซในโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวรูพรุนแบบโมเลกุลชั้นเดียว (Mono-molecule Layer) ปกคลุมทั่วผิวรูพรุน (cm^3)

p = ความดันที่สภาวะใดๆ (mmHg)

p_0 = ความดันไอหรือความดันอิ่มตัว (Vapor Pressure or Saturated Vapor) (mmHg)

c = ค่าจำเพาะสำหรับการดูดซับของก๊าซแต่ละชนิด

เมื่อ H_1 เป็นความร้อนของการดูดซับ และ H_L เป็นความร้อนแฝงของการระเหย ค่า c จากสมการของ BET จะคำนวณได้จาก

$$c = \frac{\exp \frac{H_1 - H_L}{RT}}{\quad} \quad (2.11)$$

สมการนี้สามารถนำไปใช้ได้ เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $p/V(p_0 - p)$ กับ p/p_0 จะได้กราฟเส้นตรง และความชันและจุดตัดจะทำให้รู้ค่า V_m

ปริมาตรจำเพาะในการดูดซับแบบชั้นเดียวมีหน่วยเป็น ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม ที่สภาวะมาตรฐาน และจำนวนโมลของสารดูดซับในการดูดซับแบบชั้นเดียวมีค่าเท่ากับ $V_m/0.0224$ คูณด้วยเลขอวอกาโดร จะทำให้รู้จำนวนโมเลกุลที่เกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะในหน่วยตารางเมตรต่อกรัม ได้จากสมการ

$$S = \frac{V_m}{0.0224} \times 6.023 \times 10^{23} \times A \quad (2.12)$$

$$= 2.69 \times 10^{25} V_m A$$

$$\text{เมื่อ } S = \text{พื้นที่ผิวจำเพาะ}$$

$$A = \text{พื้นที่ที่เกิดการดูดซับโดยโมเลกุลสารถูกดูดซับ}$$

2.5.3 การวิเคราะห์หาขนาดของรูพรุน

ขนาดของรูพรุนและปริมาตรรูพรุน สามารถคำนวณหาได้โดยวิธีของ Barrett-Joyner-Halenda (BJH) และสมการ Kelvin ซึ่งสมการ Kelvin นั้น จะใช้หาขนาดในช่วง 2 – 6.5 นาโนเมตร เมื่อมีการใช้สมการ Kelvin ในการศึกษาการดูดซับและคายซับไนโตรเจน โดยจะตั้งสมมติฐานให้รูปร่างของรูพรุนเป็นทรงกระบอก ที่ถูกเติมเต็มด้วยไนโตรเจนเหลว ซึ่งสมการเป็นดังนี้

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{2\gamma V_L}{rRT} \quad (2.13)$$

เมื่อ	p_0	=	ความดันไออิ่มตัว
	p	=	ความดันที่สภาวะสมดุล
	V_L	=	ปริมาตรของของเหลว
	γ	=	ความเครียดของพื้นผิว

ถ้ารัศมีของรูพรุนน้อยกว่าค่า r จะถูกเติมด้วยไอควบแน่น โดยปกติแล้ว การดูดซับแบบหลายชั้นจะเกิด การควบแน่นแบบกะปิลลารีในรูพรุนร่วมด้วย ดังนั้นสมการ Kelvin จะไม่ให้ค่ารัศมีของรูพรุนที่ถูกต้อง เพราะขนาดของรูพรุนจะลดลงเนื่องจากความหนาของชั้นของสารดูดซับ ดังนั้น จึงต้องมีการคิดค่าการควบแน่นกะปิลลารีที่ความดันใดๆ จากสมการ

$$r_p = \frac{2\gamma V_L}{RT \ln p_0/p} + t \quad (2.14)$$

เมื่อ	t	=	ความหนาของชั้นของสารดูดซับ
-------	-----	---	----------------------------

ความหนาสามารถประมาณได้อย่างแม่นยำโดยสมการของ harkins-Jura ในช่วงความดันสัมพัทธ์เท่ากับ 0.1 – 0.95 ดังสมการ

$$t(p/p_0) = 0.1 \left[\frac{60.65}{0.03071 - \log(p/p_0)} \right]^{-0.3968}$$

2.5.4 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว โดยใช้ฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตร-โฟโตเมทรี (Fourier Transform Infrared Spectrophotometry)

ในการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของสารดูดซับ สามารถวิเคราะห์ได้โดยใช้อินฟราเรดสเปกโตรสโคป ซึ่งปัจจุบันมีการนำมาใช้วิเคราะห์อย่างแพร่หลาย เพื่อศึกษาสมบัติของพื้นผิวของสารดูดซับที่จะส่งผลกระทบต่อปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในการดูดซับ

ในการวิเคราะห์ด้วยอินฟราเรดสเปกโตรสโคปในงานวิจัยนี้จะใช้ช่วงสเปกตรัม 400 - 4000 ต่อเซนติเมตร ซึ่งหมู่ฟังก์ชันต่างๆที่คาดว่าจะพบในการวิเคราะห์ ดังแสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 หมู่ฟังก์ชันที่คาดว่าจะพบในการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวตัวดูดซับ

หมู่ฟังก์ชัน	IR spectra bands (cm ⁻¹)	อ้างอิง
O-Si-O	470	Roy และคณะ, 1996; Carrado และคณะ, 2000; Wang และคณะ, 1999
Si-O	1100	Roy และคณะ, 1996; Carrado และคณะ, 2000; Wang และคณะ, 1999
Ring structure of SiO ₄	800	Roy และคณะ, 1996; Carrado และคณะ, 2000; Wang และคณะ,
Si-OH	973	Roy และคณะ, 1996
H-O-H	3457	Roy และคณะ, 1996; Decottignies และคณะ, 1978
Deformation mode of H ₂ O	1650-1600	Roy และคณะ, 1996; Decottignies และคณะ, 1978
O-H	3750	Parfitt และ Rochester, 1983
CH ₃ of ethoxy group	2970	Brunel และคณะ, 1995
-CH ₂ - stretching vibration	2940	Brunel และคณะ, 1995
Si-O-Ti	960	Ahn และคณะ, 1999; Blasco และคณะ, 1995
C-H of alkyl and phenyl groups	1500-1300	Wang และคณะ, 1999

2.5.5 การวิเคราะห์ประจุบนพื้นผิว

หลักการของการทำให้เป็นกลางทางไฟฟ้า จะต้องใช้ค่าจากจุดทุกจุดที่ได้จากกราฟของการไทเทรต โดยผลรวมของประจุลบเท่ากับผลรวมของประจุบวก (Schulthess และ Spark, 1986) ดังสมการ

$$\text{ผลรวมของประจุบวก} = \text{ผลรวมของประจุลบ} \quad (2.15)$$

สำหรับตัวอย่างในการไทเทรตพื้นผิวออกไซด์แอมโฟเทอริกด้วยกรดไฮโดรคลอริกหรือโซเดียมไฮดรอกไซด์ ในรูปของสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมคลอไรด์ ได้ผลดังนี้

$$[\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{negative surface}] = [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] + [\text{positive surface}] \quad (2.16)$$

หรือ

$$\begin{aligned} \sigma_0 &= [\text{positive surface}] - [\text{negative surface}] \\ &= [C_A - C_B] - [\text{H}^+ - \text{OH}^-] \end{aligned} \quad (2.17)$$

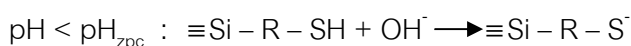
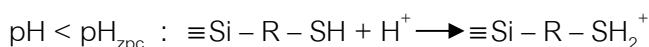
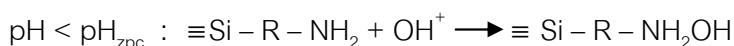
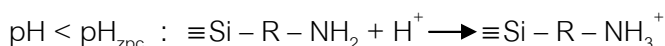
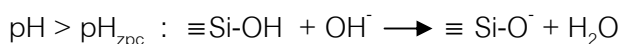
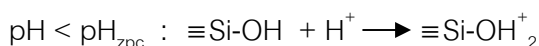
เมื่อ

$$\begin{aligned} \sigma_0 &= \text{ประจุบนพื้นผิว} \\ [\text{positive surface}] &= \text{ความเข้มข้นของประจุบวกบนพื้นผิว} \\ [\text{negative surface}] &= \text{ความเข้มข้นของประจุลบบนพื้นผิว} \\ [\text{H}^+] &= 10^{-\text{pH}} \\ [\text{OH}^-] &= 10^{\text{pH}-\text{pK}_w} \\ [\text{Cl}^-] &= [\text{NaCl}]_{\text{add}} + [\text{HCl}]_{\text{add}} \\ [\text{Na}^+] &= [\text{NaCl}]_{\text{add}} + [\text{NaOH}]_{\text{add}} \\ [C_A - C_B] &= [\text{Cl}^-] - [\text{Na}^+] \\ &= [\text{HCl}]_{\text{add}} - [\text{NaOH}]_{\text{add}} \end{aligned}$$

เมื่อประจุบนพื้นผิวเป็นกลาง ประจุลบและประจวบกับพื้นผิวจะมีค่าเท่ากัน หมายความว่า บนพื้นผิวมีประจุเป็นศูนย์ ที่พีเอชที่มีประจุเป็นศูนย์นี้ (pH_{zpc}) สามารถเขียนได้ดังสมการ

$$[C_A - C_B] = [H^+ - OH^-] \quad (2.18)$$

หมู่ไฮดรอกซิลจะแสดงบนพื้นผิวของวัสดุที่เป็นซิลิเกต ซึ่งโปรตอนสามารถเพิ่มหรือลดไปได้ ผลของประจุบนพื้นผิวจะเปลี่ยนไปเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงค่าพีเอช ที่พีเอชต่ำ พื้นผิวจะมีการเพิ่มโปรตอน และจะกลายเป็นประจวบ และที่พีเอชสูงโปรตอนจะหายไป ทำให้พื้นผิวเป็นประจุลบ



ค่า pH_{zpc} ของวัสดุที่เป็นซิลิเกต จะขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุ เช่น Cabot L90, diatomite และ FSM-16 มีค่า pH_{zpc} เท่ากับ 2 - 3.7, 4 - 7 และ ประมาณ 6 ตามลำดับ (Ghouti และคณะ, 2003; Mohamed และคณะ, 2002; Noh และ Schwarz, 1988)

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ตัวดูดซับชนิดเมโซพอร์ซิลิเกตและดัดแปรพื้นผิวโดยการต่อติดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ชนิดต่างๆ ได้แก่ หมู่อะมิโน หมู่อัลคิลและหมู่มอร์แคปโต ด้วยเทคนิคการคอนเดนเซชันร่วม (Co-condensation) และการต่อติดภายหลังกระบวนการสังเคราะห์ (Post-synthesis grafting) และดัดแปรโครงสร้างโดยแทนที่ด้วยโลหะไททาเนียมและอะลูมิเนียมในโครงสร้างเมโซพอร์ซิลิเกต รวมถึงตัวดูดซับชนิดอนุภาคที่มีคุณสมบัติแม่เหล็กแบบซูเปอร์พาราแมกเนติก (superparamagnetic) โดยตัวดูดซับที่จะใช้ทำการศึกษานี้แสดงในตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 ชนิดของตัวดูดซับต่างๆ ที่ใช้ในการศึกษาวิจัย

ตัวดูดซับ	หมู่ฟังก์ชัน
HMS	ซิลานอล (SiOH)
AM-HMS	อะมิโน (-NH ₂) และซิลานอล (SiOH)
OD-HMS	อัลคิล (-C ₈ H ₁₇) และซิลานอล (SiOH)
MP-HMS	เมอร์แคปโต (-SH) และซิลานอล (SiOH)
Ti-HMS	ไททานเนียม (Titanium) และซิลานอล (SiOH)
Al-MCM41	อะลูมิเนียม (Aluminum) และซิลานอล (SiOH)
Superparamagnetic magnetite (Fe ₃ O ₄)	เหล็กออกไซด์ (FeOH)
SCP	เหล็กออกไซด์ (FeOH) และซิลานอล (SiOH)
PAC	คาร์บอนิล (C=O) ฟีนิล (-C ₆ H ₅) และอื่นๆ

(Punyapalukul และคณะ, 2009)

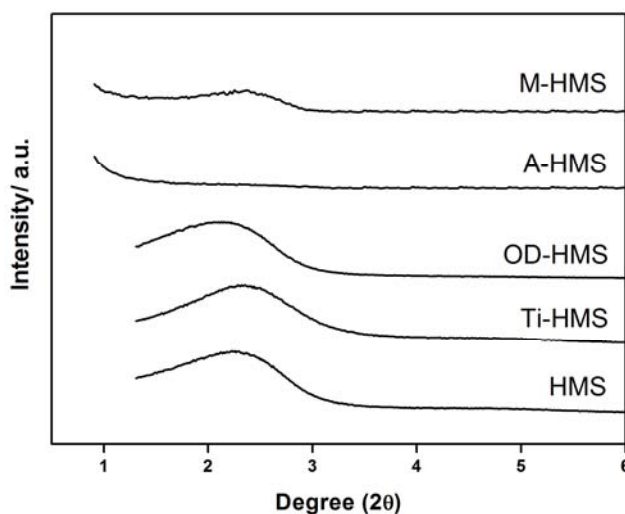
2.6 ลักษณะสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวดูดซับที่ใช้ทำการศึกษา

ลักษณะสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ ที่ทำการสังเคราะห์ขึ้นมีลักษณะสมบัติทางกายภาพและเคมีดังต่อไปนี้

1. โครงสร้างรูพรุนของเมโซพอร์สซิลิเกต

โครงสร้างรูพรุนของเมโซพอร์สซิลิเกตตั้งต้นและเมโซพอร์สซิลิเกตที่มีฟังก์ชันอินทรีย์ โดยเครื่อง X-ray diffractometer ในช่วง 0.5° - 6.0° แสดงดังภาพที่ 2.14 พบว่าโครงสร้างรูพรุนของ HMS และ Ti-HMS มีสเปกตรัมเด่นชัดในช่วง $2\theta = 2.2^{\circ} - 2.3^{\circ}$ ซึ่งสเปกตรัมในช่วงดังกล่าวสอดคล้องกับโครงสร้างผลึกหกเหลี่ยมของเมโซพอร์สซิลิเกต นอกจากนี้พบว่าเมโซพอร์สซิลิเกตที่มีการต่อติดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ ได้แก่ AM-HMS และ MP-HMS สูญเสียความสมบูรณ์ของโครงสร้างรูพรุน ซึ่งสังเกตได้จากการหายไปของสเปกตรัม XRD ของ AM-HMS และความสูงที่ลดลงของสเปกตรัมของ MP-HMS เมื่อเทียบกับเมโซพอร์สซิลิเกตตั้งต้น (HMS) การสูญเสียความสมบูรณ์ของโครงสร้างอาจเนื่องมาจากการใส่ไฮเลนอินทรีย์ (organosilane) พร้อมกับแหล่งซิลิกา ในขั้นตอนเดียวกับการสังเคราะห์เมโซพอร์สซิลิเกตด้วยวิธีคอนเดนเซชันร่วม (co-condensation)

ขีดขวางการจัดเรียงตัวเป็นโครงสร้างหกเหลี่ยมของเมโซพอร์ซิลิเกต (hexagonal) ในขณะที่โครงสร้างของเมโซพอร์ซิลิเกตที่มีการต่อติดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ชนิด OD-HMS มีความสมบูรณ์ใกล้เคียงกับ HMS ซึ่งชี้ให้เห็นว่า การต่อติดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ด้วยวิธีการต่อติดภายหลังกระบวนการสังเคราะห์ (Post-synthesis grafting) ส่งผลกระทบต่อความสมบูรณ์ของโครงสร้าง hexagonal น้อยกว่าวิธีคอนเดนเซชันร่วม (co-condensation) (Prarat, 2011) นอกจากนี้สภาวะในการสังเคราะห์และปริมาณไฮเลนอินทรีย์ (organosilane) ที่ใช้ส่งผลกระทบต่อโครงสร้างรูพรุนและสมบัติทางกายภาพอื่นๆ อีกด้วย (Tanev และ Pinnavaia, 1996)



ภาพที่ 2.14 ภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของ HMS, Ti-HMS, OD-HMS, AM-HMS และ MP-HMS (Prarat, 2011)

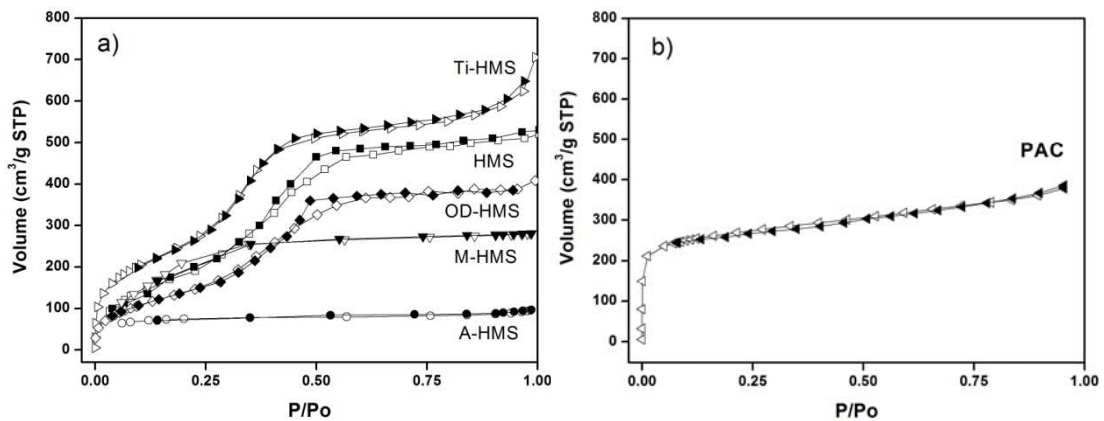
2. พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน และขนาดของรูพรุน

การศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวดูดซับใช้เทคนิคการดูดซับและคายซับของก๊าซไนโตรเจน (N_2 adsorption-desorption) ซึ่งไอโซเทอร์มของการดูดซับและคายซับของก๊าซไนโตรเจนแสดงดังภาพที่ 2.15 (a) และ (b) จากภาพที่ 2.15 (a) HMS Ti-HMS AM-HMS MP-HMS และ OD-HMS แสดงไอโซเทอร์มของก๊าซไนโตรเจนประเภทที่ 4 (Type IV) จัดประเภทโดย IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ซึ่งบ่งชี้ว่าตัวดูดซับดังกล่าวมีรูพรุนขนาดกลาง (mesopore) ขณะที่ไอโซเทอร์มของ PAC จัดเป็นประเภทที่ 1 (Type I) คือมีรูพรุนขนาดเล็ก (micropore)

จากไอโซเทอร์มดังกล่าวสามารถวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดของรูพรุน แสดงดังตารางที่ 2.6 พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของ HMS Ti-HMS AM-HMS MP-HMS OD-HMS AI-MCM41 และ PAC เท่ากับ 712 767 262 912 477 746 และ 980 m^2/g

ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบระหว่างตัวดูดซับชนิดเมโซพอร์ซิลิกาเกิดพบว่า AM-HMS มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยที่สุด ประกอบกับขนาดของรูพรุนมีขนาดใหญ่ที่สุดเท่ากับ 3.95 นาโนเมตร ซึ่งบ่งถึงความพังทลายของโครงสร้าง ซึ่งสอดคล้องกับผลของสเปกตรัม XRD ดังที่กล่าวในหัวข้อ 1 นอกจากนี้พบว่า MP-HMS และการดัดแปรโครงสร้างโดยแทนที่ด้วยโลหะไททาเนียม Ti-HMS มีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น ซึ่งอาจส่งผลให้ประสิทธิภาพการดูดซับมลสารเพิ่มขึ้นได้

นอกจากนี้พบว่า PAC มีพื้นที่ผิวจำเพาะ และขนาดรูพรุน เท่ากับ $980 \text{ m}^2/\text{g}$ และ 1.90 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งขนาดของรูพรุนขนาดเล็กมีความสัมพันธ์กับขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะที่มากที่สุดของ PAC สำหรับตัวดูดซับชนิดอนุภาคที่มีคุณสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดเคลือบซิลิกา (SCP) นั้น มีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ $58.01 \text{ mg}/\text{m}^2$ อย่างไรก็ตามไม่สามารถวัดขนาดของรูพรุนได้ เนื่องจากตัวอนุภาคดังกล่าวไม่ใช่วัสดุที่มีรูพรุน



ภาพที่ 2.15 ไอโซเทอร์มของการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของ (a) HMS Ti-HMS OD-HMS AM-HMS และ MP-HMS (b) PAC (Prarat, 2011)

ตารางที่ 2.6 พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนของตัวดูดซับชนิดต่างๆ

ตัวดูดซับ	หมู่ฟังก์ชัน	Pore diameter (nm)	V_p ($\text{mm}^3 \text{g}^{-1}$)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
HMS	ซิลานอล	2.60 ^a	773 ^a	712 ^a
AM-HMS	อะมิโน และซิลานอล	3.95 ^a	147 ^a	262 ^a
MP-HMS	เมอร์แคปโต และซิลานอล	2.48 ^a	433 ^a	912 ^a
OD-HMS	อัลคิล และซิลานอล	2.36 ^b	500 ^b	477 ^b
Ti-HMS	ไททานเนียม และซิลานอล	3.18 ^b	1276 ^b	767 ^b
Al-MCM41	อะลูมิเนียม และ ซิลานอล	2.2 ^c	750 ^c	746 ^c
Superparamagnetic magnetite (Fe_3O_4)	เหล็กออกไซด์	ไม่มีรูพรุน ^d	ไม่มีรูพรุน ^d	NM
SPC	ซิลานอล	ไม่มีรูพรุน ^d	ไม่มีรูพรุน ^d	58.01 ^d
PAC	คาร์บอนิล ฟีนิล และอื่นๆ	1.90 ^a	276 ^a	980 ^a

หมายเหตุ NM : Not measured

^a อ้างอิง (Punyapalakul และคณะ, 2009)

^b อ้างอิง (Punyapalakul และ Takizawa, 2006)

^c อ้างอิง (Wei และคณะ, 2009)

^d อ้างอิง (พิชชาภา บุญญคง, 2551)

3. หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว

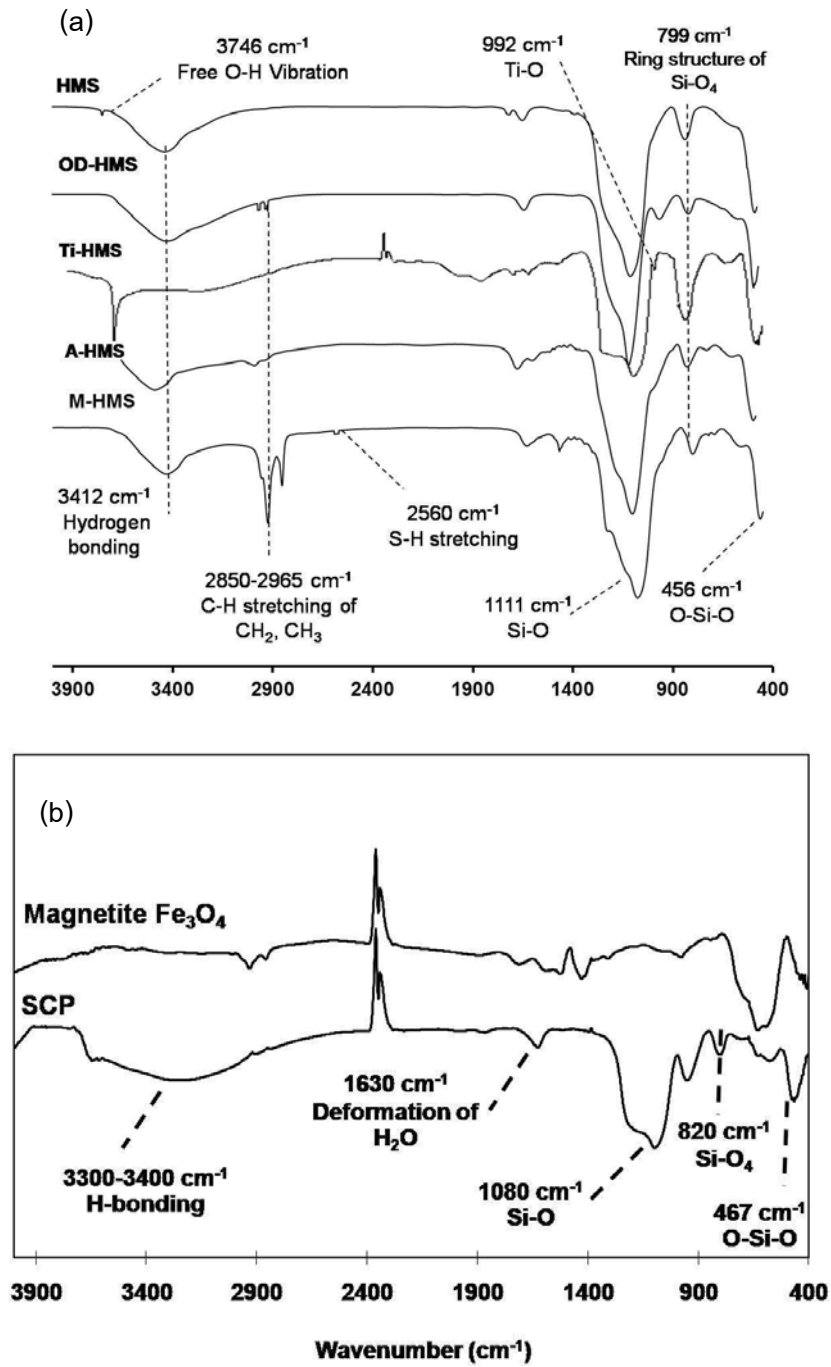
หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวดูดซับชนิดเมโซพอร์สซิลิเกตตั้งต้นและที่มีการต่อติดหมู่ฟังก์ชันชนิดต่างๆ รวมถึงตัวดูดซับชนิดซูเปอร์พาราแมกเนติกถูกวิเคราะห์โดยเทคนิค FT-IR spectroscopy ซึ่งสเปกตรัมที่วัดได้เกิดจากการสั่นของพันธะเคมีที่อยู่ในโมเลกุลของตัวดูดซับในช่วงความถี่ต่างๆ ขึ้นอยู่กับธาตุและชนิดของพันธะ ผลการวิเคราะห์แสดงดังภาพที่ 2.16 (a) และ (b)

จากภาพที่ 2.16 (a) พบว่า พีคที่ความถี่ $3,400 \text{ cm}^{-1}$ และ 3746 cm^{-1} แสดงถึง O-H stretching สามารถบอกได้ว่าตัวดูดซับเมโซพอร์สซิลิเกตมีหมู่ซิลานอลและซิลานอลอิสระตามลำดับ อยู่บนพื้นผิว และพีคที่ความถี่ $1,110 \text{ cm}^{-1}$ และ 799 cm^{-1} รวมถึง 466 cm^{-1} แสดงถึง Si-O stretching, Si-O_4 stretching และ O-Si-O stretching ที่ขึ้นไปถึงโครงสร้างหลักของเมโซพอร์สซิลิเกต สำหรับ Ti-HMS นั้นพบว่าไม่มีสเปกตรัมเช่นเดียวกับ HMS ยกเว้นพีคที่ความถี่

992 cm^{-1} แสดงถึง Ti-O stretching ที่สามารถชี้บ่งการแทนที่ของโลหะไททาเนียมในโครงสร้างรูพรุน (Punyapalakul and Takizawa, 2006)

สำหรับโซพอร์สซิลิเกตที่มีการต่อติดหมู่ฟังก์ชัน ได้แก่ AM-HMS MP-HMS และ OD-HMS จะมีพีคของ C-H stretching ในช่วงความถี่ 2,850 cm^{-1} ถึง 2,965 cm^{-1} นอกจากนี้พีคที่ความถี่ 2560 cm^{-1} แสดงถึง S-H stretching ของหมู่เมอร์แคปโต อย่างไรก็ตามพีคของ N-H stretching ที่เกิดขึ้นช่วงความถี่ 3,300 cm^{-1} ถึง 3,400 cm^{-1} (Li และคณะ, 2008) ในสเปกตรัมของหมู่อะมิโนไม่สามารถระบุได้ เนื่องจากความถี่ดังกล่าวถูกบดบังด้วยการดูดซับทางกายภาพของน้ำบนพื้นผิวของตัวดูดซับ

ในส่วนสเปกตรัมของตัวดูดซับอนุภาคตั้งต้น (magnetite) ที่มีคุณสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก และชนิดเคลือบซิลิกา (SCP) แสดงดังภาพที่ 4.3 (b) พบว่า SCP มีพีคของ O-H stretching Si-O stretching Si-O₄ stretching และ O-Si-O stretching อย่างชัดเจนที่ความถี่ 3300-3400 cm^{-1} 1080 cm^{-1} 820 cm^{-1} และ 467 cm^{-1} ตามลำดับ เมื่อเปรียบกับอนุภาคตั้งต้นที่ยังไม่ได้มีการเคลือบผิวด้วยซิลิกา (Magnetite Fe₃O₄) ซึ่งชี้บ่งถึงซิลิกาที่เคลือบอยู่บนพื้นผิวของอนุภาค

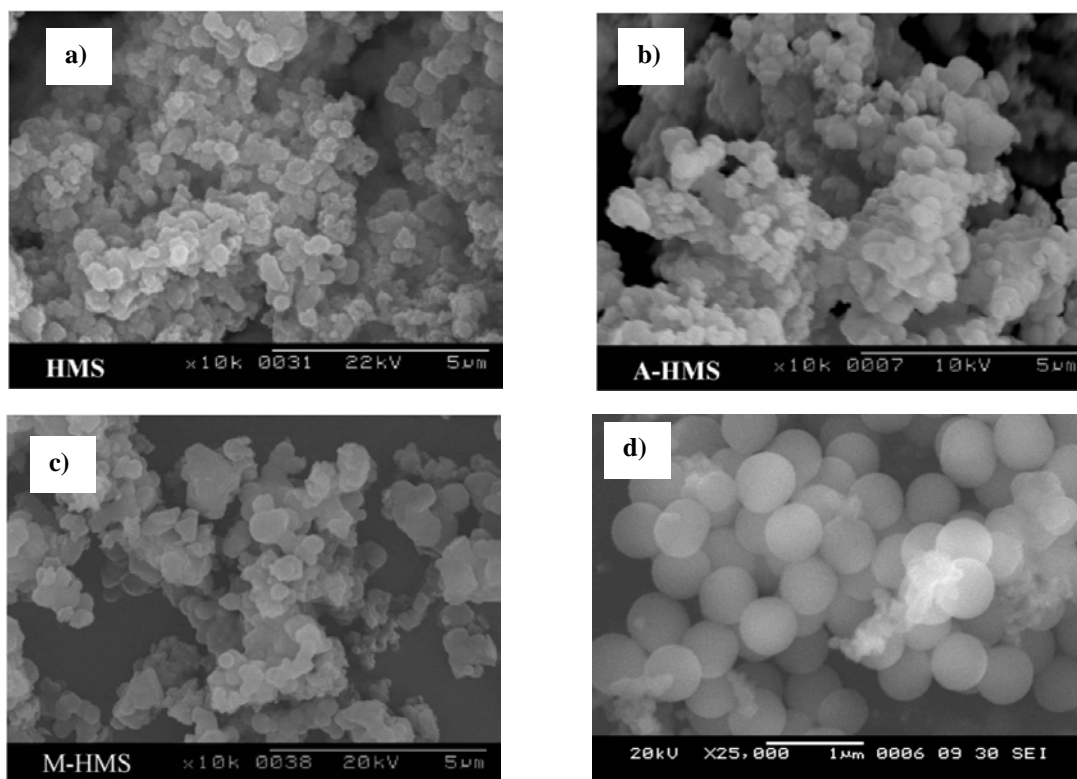


ภาพที่ 2.16 สเปกตรัม FT-IR แสดงหมู่ฟังก์ชันของตัวดูดซับชนิดเมโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ (a) HMS Ti-HMS OD-HMS AM-HMS และ MP-HMS (b) Superparamagnetic magnetite และ SCP (Prarat, 2011)

4. ขนาดอนุภาคและสัณฐานวิทยา (Particle size and morphology)

ขนาดอนุภาคและสัณฐานวิทยาของตัวดูดซับถูกวิเคราะห์โดยเทคนิค Scanning electron microscopy จากภาพที่ 2.17 พบว่าขนาดอนุภาคของ HMS มีอนุภาคค่อนข้างกลมประมาณ 0.1 ไมโครเมตร และมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ซึ่งขนาดและสัณฐานวิทยาใกล้เคียงกับรายงานที่มีการศึกษาก่อนหน้านี้ (Aguado และคณะ, 2009) สำหรับตัวดูดซับเมโซพอร์สซิลิเกตที่มีการต่อติดหมู่ฟังก์ชันพบว่า ขนาดอนุภาคของ AM-HMS และ MP-HMS มีขนาดใหญ่ขึ้นเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับ HMS

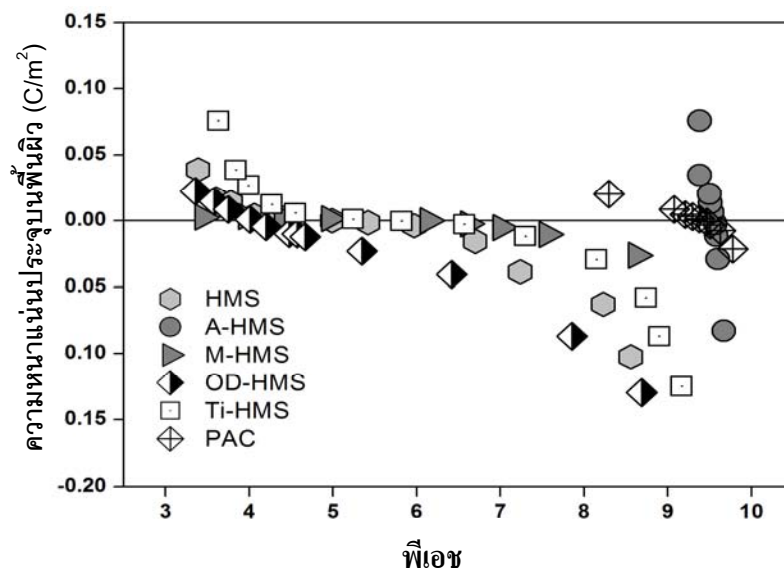
นอกจากนี้ ตัวดูดซับอนุภาคเคลือบซิลิกาที่มีคุณสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก (SCP) พบว่า อนุภาคมีขนาดกลมและขนาดสม่ำเสมอ และมีขนาดอนุภาคประมาณ 4.3 ไมโครเมตร จะเห็นได้ว่าตัวดูดซับอนุภาคมีขนาดใหญ่กว่าตัวดูดซับชนิดเมโซพอร์สซิลิเกต



ภาพที่ 2.17 ขนาดอนุภาคและสัณฐานวิทยาของตัวดูดซับ (a) HMS (b) AM-HMS (c) MP-HMS (Prarat, 2011) และ (d) SCP (พิชชาภา บุญญคง, 2551)

5. ประจุบนพื้นผิว (Surface charge)

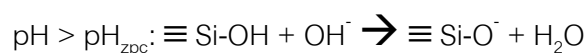
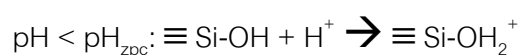
สภาพประจุบนพื้นผิวของตัวดูดซับ (Surface charge) วิเคราะห์โดยวิธี Acid-base titration ซึ่งควบคุมให้ความแรงของประจุ (ionic strength) เท่ากับ 0.01 โมลาร์ โดยใช้สารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) หลังจากเข้าสู่สภาวะสมดุลจะทำการวัดพีเอชของสารละลาย ซึ่งกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นของประจุบนพื้นผิวกับค่าพีเอชแสดงดังภาพที่ 2.18 และตารางสรุปค่า pH_{ZPC} แสดงดังตารางที่ 2.7



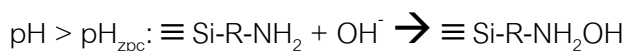
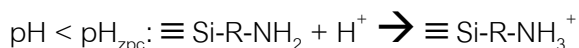
ภาพที่ 2.18 ประจุบนพื้นผิวของตัวดูดซับเมโซพอร์ซซิลิกเกตชนิดต่างๆ และ PAC (Prarat, 2011)

จากภาพที่ 2.18 พบว่าตัวดูดซับมีค่า pH_{ZPC} หมายถึง ค่าพีเอชที่พื้นผิวของตัวดูดซับมีประจุเท่ากับศูนย์ แตกต่างกันไปเนื่องจากหมู่ฟังก์ชันสามารถแตกตัวเป็นไอออนที่ค่าพีเอชแตกต่างกัน โดยค่า pH_{ZPC} ของ HMS Ti-HMS AM-HMS MP-HMS OD-HMS AI-MCM41 Fe_3O_4 SCP และ PAC เท่ากับ 4.5-5.0 4.7 9.5 6.2 4.0 7.8 6.2 และ 9.5 ตามลำดับ นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าความหนาแน่นของประจุลดลงเมื่อค่าพีเอชเพิ่มขึ้นจากช่วงกรดไปถึงช่วงด่าง ซึ่งหมู่ซิลานอลและหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์บนพื้นผิวจะมีการได้รับและสูญเสียโปรตรอน จึงทำให้ประจุบนพื้นผิวมีค่าเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งปฏิกิริยาของการเกิดสามารถแสดงดังสมการ

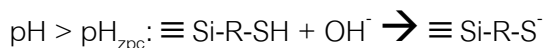
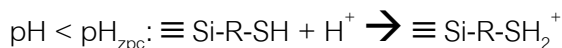
HMS และ SCP :



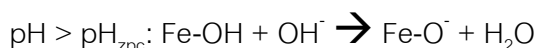
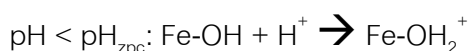
AM-HMS:



MP-HMS:



Superparamagnetic magnetite:



6. ลักษณะสมบัติความชอบน้ำ/ไม่ชอบน้ำของพื้นผิวตัวดูดซับ

ลักษณะสมบัติความชอบน้ำ/ไม่ชอบน้ำ (hydrophilicity/hydrophobicity) ของตัวดูดซับใช้เทคนิค Powder contact angle ในการวิเคราะห์ โดยค่า contact angle (θ) สูง แสดงถึงสมบัติความไม่ชอบน้ำของพื้นผิวตัวดูดซับ ซึ่งแสดงดังตารางที่ 2.7 พบว่าตัวดูดซับส่วนใหญ่มีสมบัติความชอบน้ำ (Hydrophilicity surface) โดย HMS Ti-HMS และ AM-HMS มีค่า water contact angle (θ) เท่ากับ 45.06 30.90 และ 40.18 ตามลำดับ ในขณะที่ตัวดูดซับที่ต่อต้านหมู่ฮัลคิล (OD-HMS) หมู่เมอร์แคปโต (MP-HMS) และ PAC กลับมีความไม่ชอบน้ำสูงกว่า โดยมีค่า water contact angle (θ) เท่ากับ 89.83 89.65 และ 58.34 ซึ่งค่าความชอบน้ำ/ไม่ชอบน้ำดังกล่าวอาจส่งผลต่อกระบวนการดูดซับได้

ตารางที่ 2.7 ค่า pH_{ZPC} และค่าความชอบน้ำ (Water contact angle) ของตัวดูดซับชนิดต่างๆ

ตัวดูดซับ	หมู่ฟังก์ชัน	pH_{ZPC}	Water contact angle (θ)
HMS	ซิลานอล	4.5-5.0 ^a	45.06 ^c
Ti-HMS	ไททานเนียม และซิลานอล	4.7 ^b	30.90 ^c
AM-HMS	อะมิโน และซิลานอล	9.5 ^a	40.18 ^c
MP-HMS	เมอร์แคปโต และซิลานอล	6.2 ^a	89.65 ^c
OD-HMS	อัลคิล และซิลานอล	4.0 ^b	89.83 ^c
Al-MCM41	อะลูมิเนียม และซิลานอล	NM	NM
Superparamagnetic magnetite (Fe_3O_4)	เหล็กออกไซด์	7.8 ^d	NM
SCP	ซิลานอล	6.2 ^d	NM
PAC	คาร์บอนิล ฟีนิล และอื่นๆ	9.5 ^a	58.34 ^c

หมายเหตุ NM: Not measured

^a อ้างอิง (Punyapalakul และคณะ, 2009)

^b อ้างอิง (Punyapalakul และ Takizawa, 2006)

^c อ้างอิง (Prarat, 2011)

^d อ้างอิง (พิชชาภา บุญญคง, 2551)

ลักษณะสมบัติการกายภาพและเคมีของตัวดูดซับ สามารถสรุปสมบัติทางกายภาพและเคมีได้ดังตารางที่ 2.8

ตารางที่ 2.8 สมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวดูดซับชนิดต่างๆ

ตัวดูดซับ	หมู่ฟังก์ชัน	ขนาดรูพรุน (nm)	S_{BET} (m^2/g)	V_p (mm^3/g)	pH_{ZPC}	Density of functional group(%)	Contact angle (θ)	ความชอบน้ำ / ไม่ชอบน้ำ
HMS	Silanol	2.60 ^a	712 ^a	773 ^a	4.5 ^a	NM	45.06 ^c	Hydrophilic
AM-HMS	Amine, Silanol	3.95 ^a	262 ^a	147 ^a	9.5 ^a	3.32 ^a	40.18 ^c	Hydrophilic
MP-HMS	Mercapto, Silanol	2.48 ^a	912 ^a	433 ^a	6.2 ^a	7.47 ^a	89.65 ^c	Hydrophobic
OD-HMS	Octyl, Silanol	2.36 ^b	476 ^b	499 ^b	4.0 ^b	NM	89.83 ^c	Hydrophobic
Ti-HMS	Titanium, Silanol	3.18 ^b	766 ^b	1276 ^b	4.7 ^b	NM	30.90 ^c	Hydrophilic
Al-MCM41	Aluminium, Silanol	2.20 ^e	750 ^e	746 ^e	NM	NM	NM	Hydrophilic
Fe ₃ O ₄	Fe-OH	ไม่มีรูพรุน	NM	ไม่มีรูพรุน	7.8 ^d	NM	NM	Hydrophilic
SCP	Silanol	ไม่มีรูพรุน	58.1 ^d	ไม่มีรูพรุน	6.2 ^d	NM	32.56 ^d	Hydrophilic
PAC	Carboxyl, Phenyl and others	1.90 ^a	980 ^a	276 ^a	9.5 ^a	NM	58.34 ^a	Hydrophobic

หมายเหตุ NM: Not measured

^a อ้างอิง (Punyapalaku และคณะ, 2009)

^b อ้างอิง (Punyapalaku และ Takizawa, 2006)

^c อ้างอิง (Prarat, 2011)

^d อ้างอิง (พิชชาภา บุญญคง, 2551)

^e อ้างอิง (Wei และคณะ, 2009)

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การสังเคราะห์ตัวดูดซับ

Zhao และ Lu (1998) สังเคราะห์ตัวดูดซับที่มีรูพรุนขนาดกลาง คือ MCM-41 โดยใช้ไตรเมทิลคลอโรไซเลน ทำการศึกษาหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวด้วย FTIR และทดสอบความสามารถในการดูดซับเบนซีน พบว่า พื้นผิวมีลักษณะของความไม่ชอบน้ำเนื่องมาจากการต่อติดหมู่ฟังก์ชันกับหมู่ซิลานอล ในการทดสอบการดูดซับน้ำแสดงให้เห็นชัดเจนว่าตัวดูดซับ MCM-41 มีลักษณะไม่ชอบน้ำอย่างมาก อย่างไรก็ตามในการดูดซับเบนซีนพบว่า สามารถเกิดขึ้นได้ดี ทั้งนี้เนื่องมาจากลักษณะทางเคมีบนพื้นผิวของสารตัวดูดซับ

Lee และคณะ (2001) ทำการสังเคราะห์สารตัวดูดซับซิลิเกตที่มีหมู่ฟังก์ชัน 2 หมู่ คือ หมู่เมอร์แคปโตและหมู่อะมิโน เพื่อนำไปกำจัดโลหะหนักในสารละลาย โดยใช้สารเคมีในการสังเคราะห์ตัวดูดซับ คือ โดเดซิลลามีนและเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต ทำการศึกษาลักษณะของหมู่ฟังก์ชันต่อสมบัติของสารตัวดูดซับ พบว่า ลิแกนด์หมู่อะมิโนจะเพิ่มสมบัติความชอบน้ำแก่สารตัวดูดซับ นอกจากนี้ยังมีความสามารถในการดูดซับสูงและมีสมบัติในการคัดเลือกในการดูดซับ ไอออนของปรอทในสารละลายอีกด้วย

Liu และคณะ (2004) ศึกษาการเตรียมอนุภาคนาโนของแมกนีไทต์โดยการตกตะกอนร่วมระหว่าง Fe^{2+} และ Fe^{3+} ด้วย NH_4OH จากนั้นเคลือบผิวด้วยซิลิกา จะได้ magnetic silica nanospheres ที่มีการกระจายตัวดี ขนาดของอนุภาคถูกควบคุมด้วยการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่าง $SiO_2 : Fe_3O_4$ และมีการต่อติดด้วยหมู่อะมิโนที่ผิวของอนุภาคและกระตุ้นโดย glutaraldehyde ซึ่งอนุภาคที่ได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 100-200 นาโนเมตร และมีลักษณะเป็นซูเปอร์พาราแมกเนติก ผลจาก XRD ทำให้เห็นถึงโครงสร้างของกลุ่มสารประกอบออกไซด์ของ แมกนีไทต์ที่เคลือบด้วยซิลิกา และพารามิเตอร์ที่สำคัญของแม่เหล็ก ได้แก่ ขนาด การกระจายขนาดโครงสร้าง ความชอบน้ำไม่ชอบน้ำ ความหนาแน่นของหมู่ฟังก์ชันที่ทำปฏิกิริยาที่ผิวสมบัติ ซูเปอร์พาราแมกเนติก และรายงานการวิเคราะห์การยับยั้งด้วยการตรึงโปรตีนพิษจนให้เห็นว่า อนุภาคที่มีการต่อติดด้วยหมู่อะมิโน มีความสำคัญต่อความสามารถการยับยั้งโปรตีน

Liu, Xing และคณะ (2004) ศึกษาการสังเคราะห์ amino-silane modified magnetic silica ด้วยวิธีที่ใหม่และง่ายก็คือ การเตรียม magnetite nanoparticle (Fe_3O_4) จากการตกตะกอนร่วมของเกลือเฟอร์รัสและเฟอร์ริกด้วย NH_4OH และทำการเคลือบผิวด้วยซิลิกาในสารละลายไซเตียมซิลิเกต (โดย acidifying technology) ซึ่งจะได้อนุภาคนาโนที่มีการกระจายตัวที่ดี ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 50-80 นาโนเมตร และมีคุณสมบัติเป็นซูเปอร์พารา

แมกเนติกซึ่งมีข้อดี คือ mechanical rigidity สูง ไม่มีการรวมตัว (aggregation) และ biocompatibility งานวิจัยนี้ยังได้ศึกษาการยับยั้ง bovine serum albumin (BSA) ซึ่งพีเอช ionic strength และ ความเข้มข้นเริ่มต้นของ BSA มีผลต่อการตรึง BSA บนอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ และ อนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีความจุ BSA สูงสุด 86 มิลลิกรัมต่อกรัมที่ 0.1 โมลต่อลิตร ฟอสเฟต บัฟเฟอร์พีเอช 5.0

Kong และคณะ (2008) ทำการสังเคราะห์ตัวดูดซับเมโซพอร์สที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดแมกนีไมต์ โดยใช้ CMK-3 เป็นแม่แบบ และได้ผลการศึกษาลักษณะทางกายภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (TEM) ว่ามีโครงสร้างเป็นลักษณะ worm-like mesostructure มีพื้นที่ผิว 187 ตารางเมตรต่อกรัม และมีขนาดของรูพรุน 5 นาโนเมตร

การใช้ตัวดูดซับในการดูดซับมลสารต่างๆ

Punyapalakul และ Takizawa (2006) นำเฮกซะกอนอลเมโซพอร์สซิลิเกต 5 ชนิดที่มีหมู่ฟังก์ชันต่างกัน มาทดสอบความสามารถในการดูดซับสารอินทรีย์มลพิษทั้งหมด 6 ชนิด ได้แก่ 2,4-D, เมอร์โคพโรพ 4-คลอโรฟีนอล โทลูอิน กรดไดคลอโรแอสติติก และไทโอฟลาวิน ที่ ในน้ำเสียสังเคราะห์ การเพิ่มความไม่ชอบน้ำให้แก่เฮกซะกอนอลเมโซพอร์สซิลิเกต ไม่ได้เพิ่มความสามารถในการดูดซับสารไม่ชอบน้ำเสมอไป การต่อติดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์จะเปลี่ยนประจุบนพื้นผิวของ เฮกซะกอนอลเมโซพอร์สซิลิเกต ซึ่งจะเป็นการเพิ่มแรงค้ำยไฟฟ้าระหว่างตัวดูดซับและสารมลพิษ สารที่มีประจุเป็นลบ ได้แก่ 2,4-D, เมอร์โคพโรพ และ กรดไดคลอโรแอสติติกจะถูกดูดซับได้ดีบน AM-HMS ซึ่งเป็นประจุบวกเนื่องจากแรงค้ำยไฟฟ้า พันธะไฮโดรเจนและแรงแวนเดอร์วาลส์ระหว่างตัวดูดซับและสารที่ถูกดูดซับ ทั้ง 2 ปัจจัยร่วมกันนี้จะช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับของเฮกซะกอนอลเมโซพอร์สซิลิเกต นอกจากนี้แรงค้ำยไฟฟ้าในการดูดซับ ไทโอฟลาวิน ที่เกิดเนื่องจากพันธะไฮโดรเจนและแรงแวนเดอร์วาลส์ สำหรับพื้นผิวที่มีความชอบน้ำและไม่ชอบน้ำตามลำดับ

Chin และคณะ (2006) ศึกษาการกำจัดอนุภาคซิลิกาขนาดนาโนในน้ำเสียที่ถูกกักก่อนออกมาจากแผงวงจรของอุตสาหกรรมผลิตสารกึ่งตัวนำ (CMP wastewater) โดยใช้อนุภาคนาโนของแมกนีไทต์ เป็นตัวกลางในการรวมตัว (aggregation) ของอนุภาคนาโนที่เกิดขึ้น พบว่าความขุ่นของน้ำเสีย CMP ลดลงจาก 110 NTU เหลือ 7 NTU เมื่อพีเอชของสารละลายเท่ากับ 6 และไม่มีการเติมเกลือ เนื่องจากซิลิกาและอนุภาคนาโนของแมกนีไทต์มีประจุที่ตรงข้ามกันและเกิดการรวมตัว (aggregation) กันระหว่างซิลิกากับอนุภาคนาโนของแมกนีไทต์ด้วยแรงดึงดูดทาง

ไฟฟ้าสถิต และเมื่อมีการดึงดูดด้วยแรงสนามแม่เหล็กที่สูงกว่า 800 เกาส์ ทำให้ความขุ่นของน้ำเสียเหลือเพียง 1 NTU เท่านั้น

สารอินทรีย์ในธรรมชาติ

Marhaba และ Van (2000) ศึกษาสารอินทรีย์ที่ละลายในน้ำซึ่งเป็นสารตั้งต้นของสารพลอยได้จากการฆ่าเชื้อโรค และได้จำแนกสารอินทรีย์ละลายออกเป็น 6 ประเภทได้แก่ ไฮโดรฟิลิกแอสิด ไฮโดรฟิลิกเบส ไฮโดรฟิลิกนิวทรอล ไฮโดรโฟบิกแอสิด ไฮโดรโฟบิกเบส และไฮโดรโฟบิกนิว-ทรอล โดยไฮโดรฟิลิกแอสิดเป็นกลุ่มที่พบมากที่สุดแหล่งน้ำ และในกระบวนการผลิตน้ำประปามีประสิทธิภาพในการกำจัดไฮโดรฟิลิกนิวทรอล ไฮโดรฟิลิกแอสิด ไฮโดรโฟบิกแอสิด ได้สูงถึง 65 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ยังพบว่าไฮโดรฟิลิกแอสิดเป็นสารตั้งต้นในการเกิดไตรฮาโลมีเทนได้มากที่สุด และไฮโดรโฟบิกนิวทรอลมีความสัมพันธ์ของการเกิดกรดฮาโลแอสิดิก

การดูดซับสารอินทรีย์

Mohan และ Karthikeyan (1997) ศึกษาการบำบัดลิกนิน และแทนนินโดยใช้ Activated charcoal เป็นตัวดูดซับ ทำการทดลองโดยใช้สารละลายผสมลิกนิน และแทนนินที่ความเข้มข้น 50 mg/l ใช้ Activated charcoal 200 มิลลิกรัม ควบคุมพีเอชที่ 2 ถึง 10 พบว่าการดูดติดผิวขึ้นกับพีเอช อย่างมากโดยผลของการดูดซับลิกนิน และแทนนินมีแนวโน้มลดลงเมื่อพีเอชของสารละลายเพิ่มขึ้น และมีการดูดซับได้ดีในช่วง 15 นาทีแรกจากนั้นจะเริ่มคงที่ โดยมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีที่เกิดจากลิกนิน และแทนนิน ประมาณ 80 เปอร์เซ็นต์

Singh และThakur (2006) ศึกษาการบำบัดน้ำจากโรงงานผลิตเยื่อและกระดาษโดยใช้ระบบบำบัดทางชีวภาพในถังปฏิกรณ์แบบ 2 ขั้นตอนโดยในขั้นตอนแรกเป็นการบำบัดแบบไร้อากาศสามารถบำบัดลิกนินได้ 25 เปอร์เซ็นต์ และในขั้นตอนที่ 2 ได้แบ่งการทดลองออกเป็น 2 ชุด การทดลองคือใช้ราในการบำบัดสามารถบำบัดลิกนินได้ 86 เปอร์เซ็นต์ และใช้แบคทีเรียในการบำบัดสามารถบำบัดลิกนินได้ 69 เปอร์เซ็นต์

Esparza-Soto และ Westerhoff (2003) ศึกษาการดูดซับกรดฮิวมิก และกรดฟูลวิกโดยใช้ตะกอนจุลินทรีย์พบว่าการดูดซับจะเกิดขึ้นเป็นขั้นตอนแรกก่อนที่จะเกิดการย่อยสลายด้วยเอนไซม์ในขั้นตอนไฮโดรไลซิสและขั้นตอนการดูดซึมเพื่อนำเข้าไปสู่เซลล์จุลินทรีย์ การดูดซับทางชีวภาพขึ้นอยู่กับพีเอช แคลเซียม และความเข้มข้นประจุ โดยการดูดซับจะเพิ่มขึ้นเมื่อค่าพีเอชลดลงปริมาณความเข้มข้นของแคลเซียม และประจุลดลง การดูดซับเพิ่มขึ้นเมื่อพีเอชลดลงเนื่องจากเกิดความไม่ชอบน้ำระหว่างกรดฮิวมิกกับตะกอนชีวภาพความไม่ชอบน้ำและการมีประจุ

บวกเป็นสะพานเชื่อมระหว่างกรดฮิวมิกกับตะกอนจุลินทรีย์ทำให้เกิดการดูดซับทางชีวภาพ เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นทำให้ระยะห่างระหว่างกรดฮิวมิกกับตะกอนจุลินทรีย์ลดลง

Wang และคณะ (2010) ศึกษาการดูดซับกรดแทนนิกด้วยเมโซพอร์สซิลิเกตที่มีคุณสมบัติแม่เหล็กและมีการต่อติดหมู่อะมิโนบนพื้นผิว (magMCM-41-NH₂) เปรียบเทียบกับ เมโซพอร์สซิลิเกตที่มีคุณสมบัติแม่เหล็กแต่ไม่มีการต่อติดหมู่ฟังก์ชัน (magMCM-41) จากการศึกษาพบว่า magMCM-41-NH₂ มีประสิทธิภาพในการดูดซับกรดแทนนิก 510 มิลลิกรัมต่อกรัม ในขณะที่ magMCM-41 มีประสิทธิภาพในการดูดซับได้ต่ำประมาณ 4 มิลลิกรัมต่อกรัม ที่ความเข้มข้นที่จุดสมดุลเท่ากับ 80 มิลลิกรัมต่อลิตร นอกจากนี้พบว่าแรงทางประจุไฟฟ้า (Electrostatic force) เป็นกลไกสำคัญของการดูดซับ และการดูดซับที่ค่าพีเอชประมาณ 4.56-6.93 พบว่าให้ประสิทธิภาพในการดูดซับสูงสุด เนื่องจากพื้นผิวของ magMCM-41-NH₂ มีประจุเป็นบวก และจากการศึกษาอันตรกิริยาของการดูดซับด้วยเครื่อง X-ray photoelectron spectroscopy คาดว่าหมู่อะมิโนเกิดอันตรกิริยากับกรดแทนนิกด้วยการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) เนื่องจากพบการเกิดโครงสร้างที่มีความซับซ้อนบนพื้นผิวของ magMCM-41-NH₂

Tao และคณะ (2010) ศึกษาการดูดซับกรดฮิวมิกด้วยเมโซพอร์สซิลิเกตชนิด SBA-15 เมโซพอร์สซิลิเกตมีการต่อติดหมู่อะมิโนบนพื้นผิวที่มีการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของหมู่อะมิโน 5 และ 10 เปอร์เซ็นต์ (APTS-SBA-15-5%) และ (APTS-SBA-15-10%) ตามลำดับ เปรียบเทียบกับ ถ่านกัมมันต์ ผลการศึกษาพบว่า APTS-SBA-15-10% ให้ประสิทธิภาพการดูดซับกรดฮิวมิกสูงสุด คือ 120 มิลลิกรัมต่อกรัม รองลงมาคือ APTS-SBA-15-5% ถ่านกัมมันต์ และ SBA-15 ตามลำดับ นอกจากนี้พบว่าประสิทธิภาพการดูดซับกรดฮิวมิกลดลงเมื่อพีเอชมีค่าสูงขึ้น เนื่องจากหมู่อะมิโนบนพื้นผิวมีความเป็นประจุบวกลดลง จึงทำให้เกิดแรงผลักระหว่างหมู่อะมิโนกับหมู่คาร์บอกซิลิกของกรดฮิวมิก และอัตราการดูดซับถูกควบคุมโดยปรากฏการณ์การการแพร่ผ่านชั้นฟิล์ม (Film diffusion) และการแพร่ภายในรูพรุน (Intraparticle diffusion)

สรุป

จากงานวิจัยต่างๆ ทำให้ทราบว่าลิกนิน แทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิกที่ละลายอยู่ในน้ำ ย่อยสลายได้ยากทางชีวภาพและยังเป็นสารตั้งต้นที่ก่อให้เกิดสารพลอยได้ที่เป็นสารก่อมะเร็ง เช่น กรดฮาโลแอซิดิก และไตรฮาโลมีเทน ซึ่งทั่วไปนิยมใช้ถ่านกัมมันต์เป็นตัวดูดซับ แต่เนื่องจากถ่านกัมมันต์มีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวที่หลากหลายทำให้มีความสามารถในการดูดซับมลสารได้หลายชนิดแต่ไม่สามารถกำจัดสารอย่างเจาะจงได้ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ถ่านกัมมันต์หมด

ประสิทธิภาพในการดูดซับเร็วขึ้น งานวิจัยนี้จึงได้พยายามใช้ตัวดูดซับที่น่าจะมีความจำเพาะกับการดูดซับ ลิกนิน แทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิก เพื่อเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับ และเพื่อเป็นการยืดอายุการใช้งานของตัวดูดซับ โดยคาดว่าเมโซพอร์สซิติลิตีเกิดที่มีการต่อติด หมู่อะมิโนน่าจะมีความสามารถสูงในการดูดซับมลสารเหล่านี้ แต่ยังไม่ทราบประสิทธิภาพในการดูดซับ นอกจากนี้ตัวดูดซับบางชนิดที่จะทำการศึกษามีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกซึ่งมีแรงดูดกับแม่เหล็กจึงน่าจะเป็นแนวทางในการแยกตัวดูดซับซูเปอร์พาราแมกเนติกด้วยกระบวนการตกตะกอนที่มีแรงแม่เหล็กได้

บทที่ 3

แผนการทดลองและการดำเนินการวิจัย

3.1 วัสดุอุปกรณ์และสารเคมี

3.1.1 วัสดุอุปกรณ์

1. เครื่องวิเคราะห์เอ็กซเรย์ดิฟแฟรคชัน (XRD)
2. เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR)
3. เครื่องวิเคราะห์หาปริมาณพื้นที่ผิว BET
4. เครื่องยูวี-วิส สเปกโตรโฟโตมิเตอร์
5. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM)
6. เครื่องชั่งละเอียด ทศนิยม 4 ตำแหน่ง
7. เครื่องเขย่า
8. เครื่องวัดพีเอช (pH meter)
9. เครื่องกวนใบพัด (Mechanical stirrer)
10. เครื่องกวนแม่เหล็ก (Magnetic stirrer)
11. เครื่องเขย่าคลื่นโซนิค
12. ตู้อบ
13. ตู้ดูดควัน
14. แม่เหล็กถาวรชนิดนีโอไดเมียม
15. ชุดกรองแบบสุญญากาศ
16. เต้าเผาอุณหภูมิสูง
17. กระดาษกรองเบอร์ 1
18. เครื่องชั่งน้ำ (Water Bath Shaker)
19. ขวดสามคอ
20. เครื่องแก้วที่จำเป็น
21. กระดาษกรอง GF/C
22. กระจกนาฬิกา
23. ชุดสกัดแบบซอกส์เลต

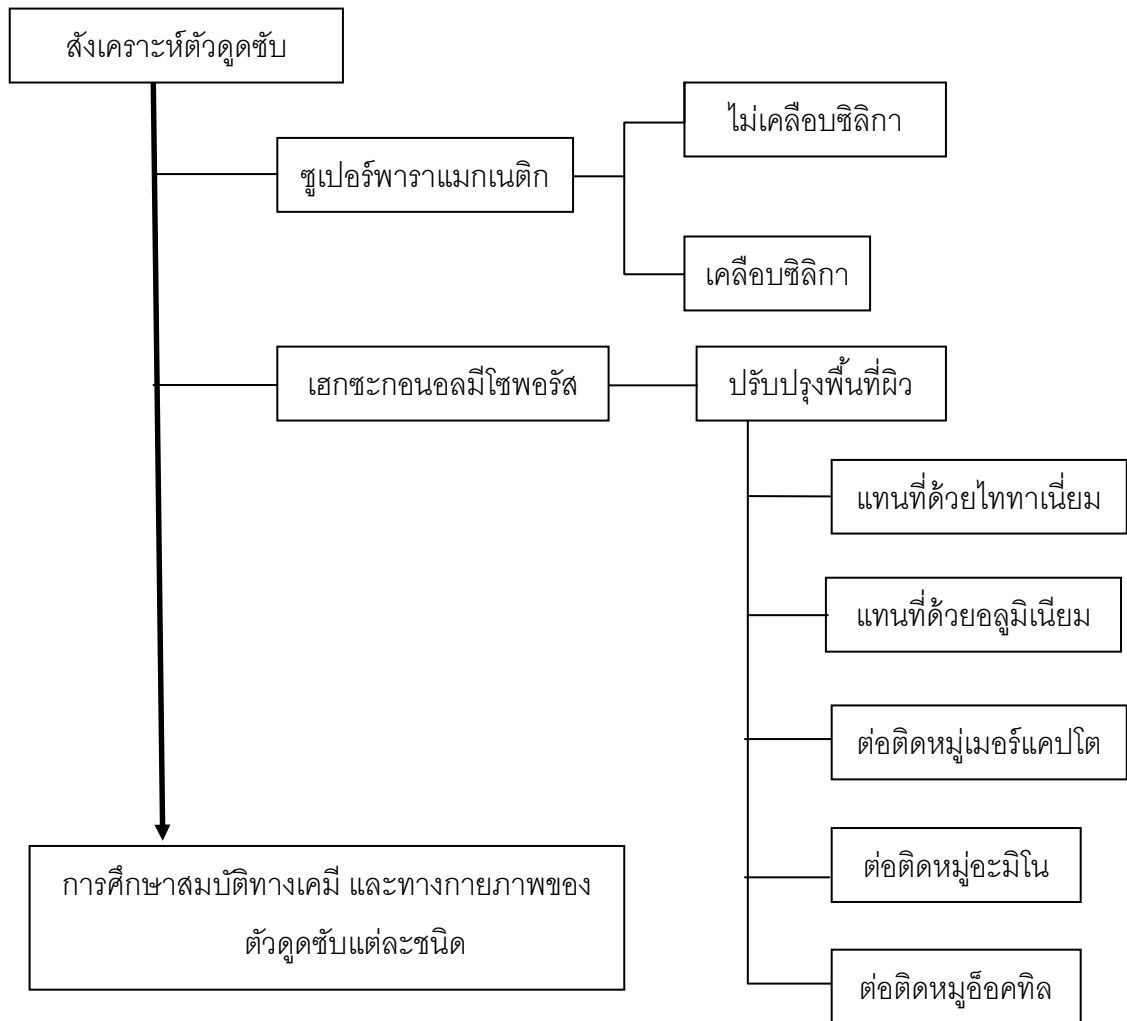
3.1.2 สารเคมี

1. เฟอรัลคลอไรด์ ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
2. เฟอริกคลอไรด์ ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
3. แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH)
4. กรดโอเลอิก
5. สารละลาย 2 – โพรพานอล
6. เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต
7. ก๊าซไนโตรเจน
8. 3-เมอร์แคปโตโพรพิลไตรเมทอกซีซิลเลน (3-mercaptopropyltrimethoxysilane)
9. กรดไฮโดรคลอริก (HCl)
10. โซเดียมคลอไรด์ (NaCl)
11. เฟอริกไนเตรต ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)
12. เอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
13. โดเดซิลลามีน (Dodecylamine)
14. เตตระไอโซโพรพิลออร์โทไททาเนต (Tetraisopropyl orthotitanate)
15. โซเดียมอะลูมิเนต (Sodium aluminate)
16. ฟอสเฟตบัพเฟอร์
17. ถ่านกัมมันต์ชนิดผง (Shirasagi S-10 Japan Envirochemicals Ltd.)
18. แอลคาไลน์ลิกันิน
19. แทนนิกแอซิด
20. กรดฮิวมิก
21. กรดฟูลวิก
22. 3-อะมิโนโพรพิลไตรเอทอกซีซิลเลน (3-aminopropyltriethoxysilane)
23. เอ็น-ออกทิลไดเมทิลคลอโรซิลเลน (n-octyldimethylchlorosilane)

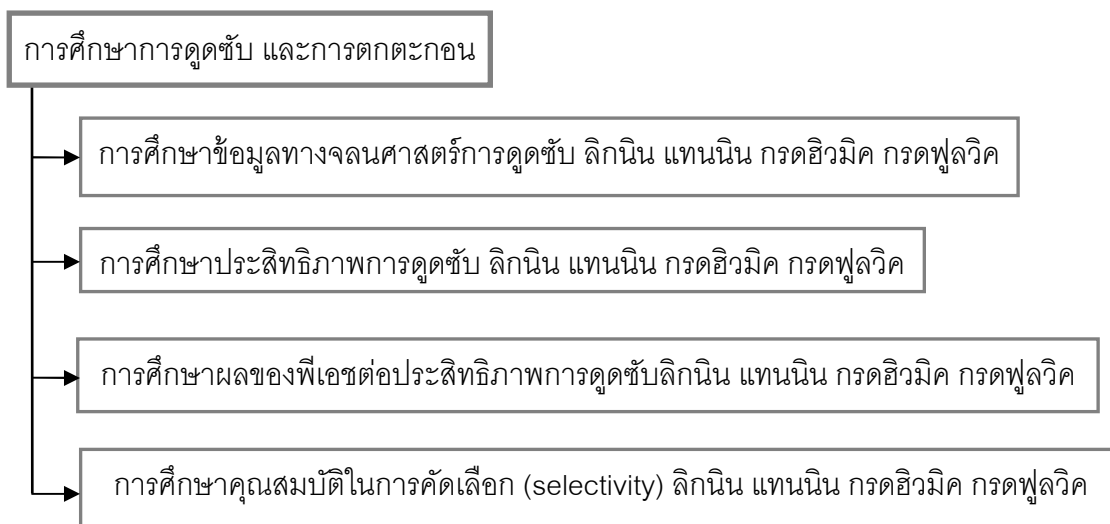
3.2 แผนงานวิจัย

ทำการสังเคราะห์ตัวดูดซับแต่ละชนิดและทำการศึกษาสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของตัวดูดซับที่สังเคราะห์ได้ จากนั้นทดสอบการดูดซับลิกันิน แทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิกด้วยเมโซพอร์ซิลิเกตแต่ละชนิด อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ชนิดผง และศึกษาผลของพีเอชที่มีต่อการดูดซับลิกันิน แทนนิน กรดฮิวมิก

กรดฟูลวีก ศึกษาคุณสมบัติในการคัดเลือก (selectivity) ของตัวดูดซับแต่ละชนิดเปรียบเทียบกับ ถ่านกัมมันต์ชนิดผง โดยการสังเคราะห์ตัวดูดซับ และขั้นตอนการทดลองการดูดซับลิแกินิน แทนนิน กรดฮิวมิก กรดฟูลวีกด้วยตัวดูดซับชนิดต่างๆ ดังแสดงในภาพที่ 3.1 และภาพที่ 3.2 ตามลำดับ



ภาพที่ 3.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวดูดซับแต่ละชนิด



ภาพที่ 3.2 แผนการทดลองการดูดซับลิกนิน แทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิกด้วยตัวดูดซับอินินทรีย์

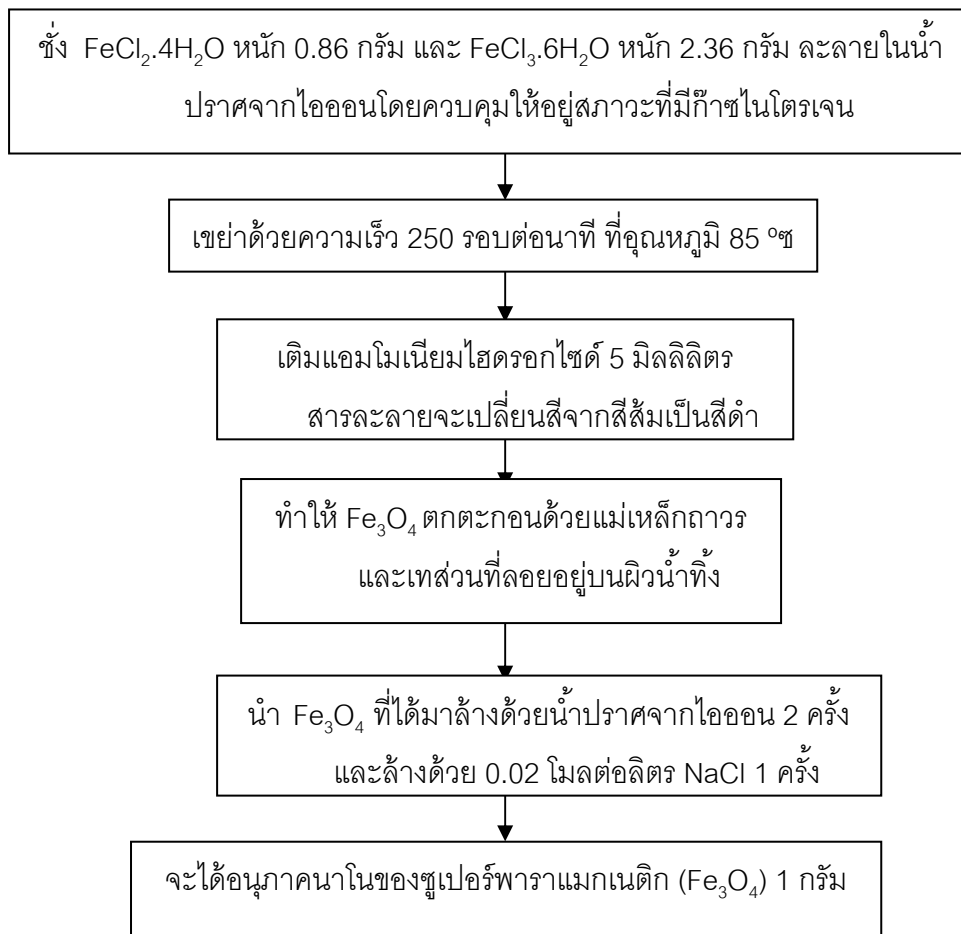
3.3 วิธีดำเนินงานวิจัย

3.3.1 การสังเคราะห์ตัวดูดซับ

3.3.1.1 การเตรียมอนุภาคซูเปอร์พาราแมกเนติกขนาดนาโน

การเตรียมด้วยวิธี co-precipitation เป็นการตกตะกอนอย่างสมบูรณ์ Fe^{2+} และ Fe^{3+} ร่วมกัน ภายใต้สภาวะที่เป็นด่าง จะทำให้เกิดเป็น Fe_3O_4 โดยที่มีความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็นปัจจัยสำคัญ ซึ่งใช้อัตราส่วนโมล $Fe^{2+} : Fe^{3+}$ เท่ากับ 1 : 2 และต้องมีการควบคุมให้อยู่สภาวะที่มีก๊าซไนโตรเจนเพื่อป้องกันการออกซิไดซ์ ซึ่งมีขั้นตอนการเตรียมอย่างละเอียด (Kim และคณะ, 2006; Liu, Ma และคณะ, 2004; Liu, Xing และคณะ, 2004; Ma และคณะ, 2006) ดังแสดงในภาพที่

3.3



ภาพที่ 3.3 ขั้นตอนการเตรียมอนุภาคนาโนของซูเปอร์พาราแมกเนติก ชนิดแมกนีไทต์ (Fe_3O_4) (พิชชาภา บุญญคง, 2551)

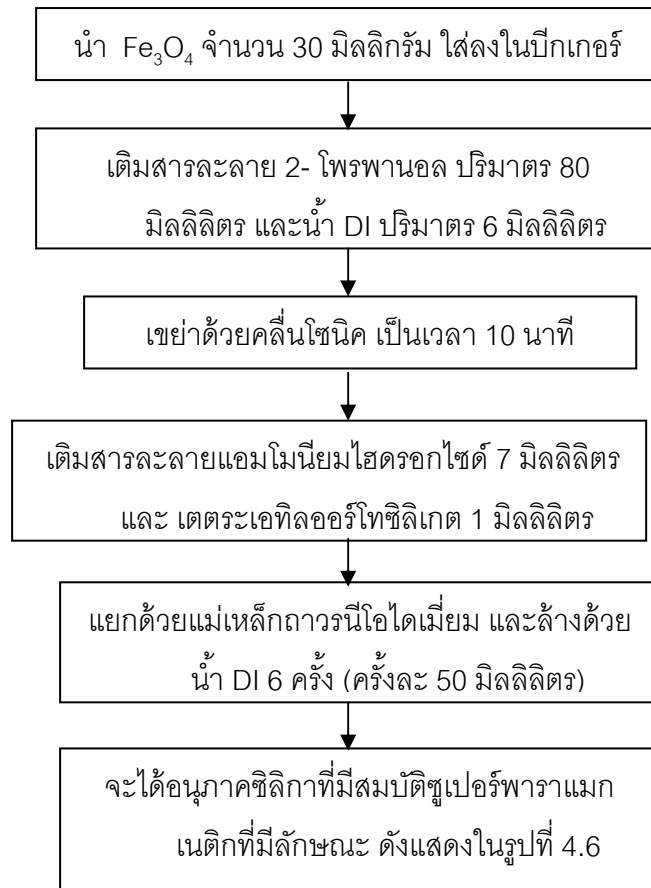
เนื่องจาก Fe_3O_4 ที่เตรียมได้จากวิธีการข้างต้นจะเกิดการรวมตัว (aggregation) กันจึงต้องมีการเติมกรดไขมัน (oleic acid) เพื่อให้แมกนีไทต์เกิดการกระจายตัวที่ดี ซึ่งมีขั้นตอน ดังแสดงในภาพที่ 3.4



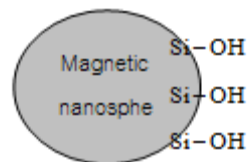
ภาพที่ 3.4 วิธีการป้องกันการรวมตัว (aggregation) ของอนุภาคแมกนีไทต์ (Fe_3O_4) (พิชชาภา บุญญคง, 2551)

3.3.1.1.1 การเตรียมอนุภาคซิลิกาที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก

การเคลือบอนุภาค magnetite (Fe_3O_4) ด้วยซิลิกา (หมู่ซิลานอล) โดยมีขั้นตอน (Liu, Ma และคณะ, 2004; Liu, Xing และคณะ, 2004) ดังแสดงในภาพที่ 3.5



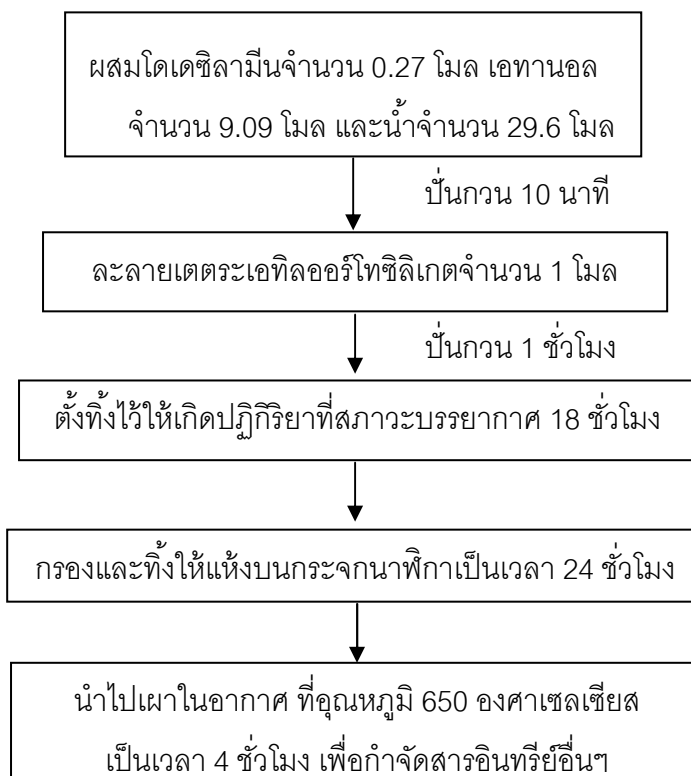
ภาพที่ 3.5 ขั้นตอนการเตรียมอนุภาคซิลิกาที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก (พิชชาภา บุญญคง, 2551)



ภาพที่ 3.6 หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของอนุภาคซิลิกาที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก (หมู่ซิลานอล) (พิชชาภา บุญญคง, 2551)

3.3.1.2 การสังเคราะห์ตัวดูดซับ (Hexagonal Mesoporous Silicate, HMS)

ในการสังเคราะห์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะมีการใช้พันธะไฮโดรเจนและการรวมตัวระหว่างสารเอมีนปฐมภูมิและสารอนินทรีย์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น คือ โดเดซิลามีน และเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต ซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้นในการเกิดผลึก และเป็นแหล่งของซิลิกา ตามลำดับ นอกจากนี้ ยังมีการใช้เอทานอล เป็นตัวทำละลายร่วมตามอัตราส่วนต่างๆ วิธีการสังเคราะห์แสดงดังภาพที่ 3.7

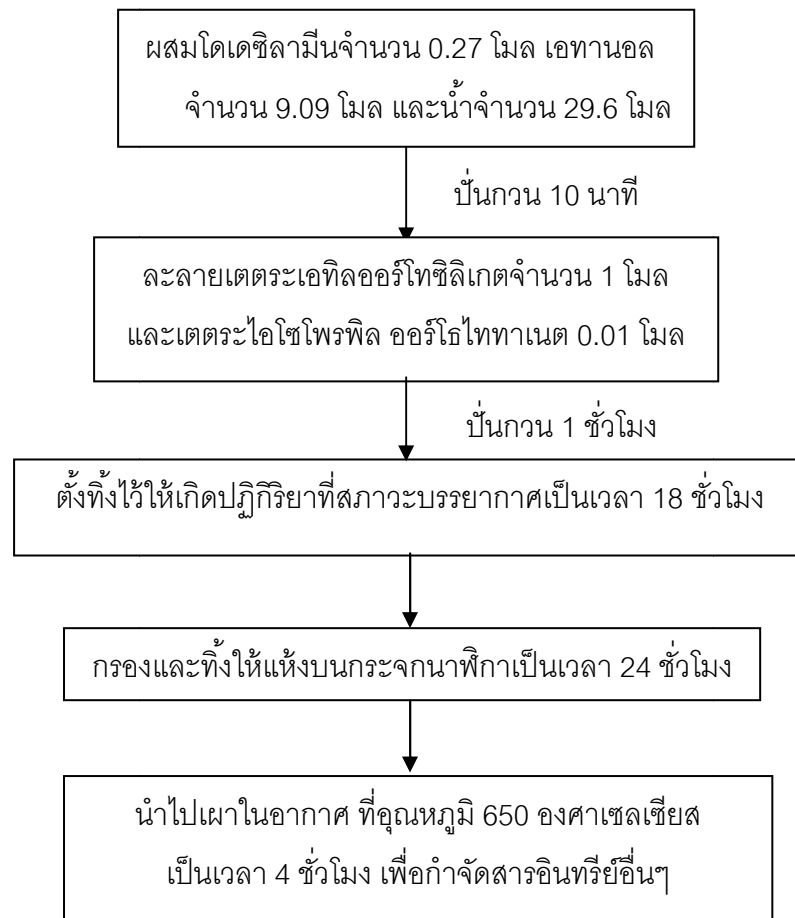


ภาพที่ 3.7 การสังเคราะห์เฮกซะกอนอลมีโซพอร์ซิลิเกต (HMS) (Tanev และคณะ, 1995)

3.3.1.3 การปรับปรุงพื้นผิวของสารตัวดูดซับ

3.3.1.3.1 การปรับปรุงพื้นผิวโดยการแทนที่ด้วยไททาเนียม (Ti-HMS)

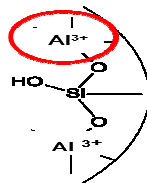
เฮกซะกอนอลมีโซพอร์ซิลิเกต ที่มีการแทนที่ด้วยไททาเนียม (Ti-HMS) สังเคราะห์ขึ้นตามวิธีของ Tanev และคณะ (1995) การสังเคราะห์เช่นเดียวกับการสังเคราะห์เฮกซะกอนอลมีโซพอร์ซิลิเกตธรรมดาแต่จะมีการเติมไททาเนียมลงไป สารเคมีที่ใช้คือ เตตระไอโซโพรพิลออร์โทไททาเนต ผสมกับเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต ในอัตราส่วน 100 ต่อ 1 แล้วจึงนำส่วนผสมนั้นไปผสมกับโดเดซิลามีน น้ำและเอทานอล วิธีการสังเคราะห์แสดงดังภาพที่ 3.8



ภาพที่ 3.8 การสังเคราะห์เฮกซะกอนอลมีไซพอร์สซิลิเกตที่แทนที่ด้วยไททาเนียม (Ti-HMS) (Tanev และคณะ, 1995)

3.3.1.3.2 การปรับปรุงพื้นผิวโดยการแทนที่ด้วยอะลูมิเนียม (Al-MCM41)

เนื่องจากได้รับความอนุเคราะห์ตัวดูดซับชนิด Al-MCM41 จากผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย จึงไม่ได้ทำการสังเคราะห์ ซึ่งโครงสร้างของ Al-MCM41 มีลักษณะดังภาพที่ 3.9

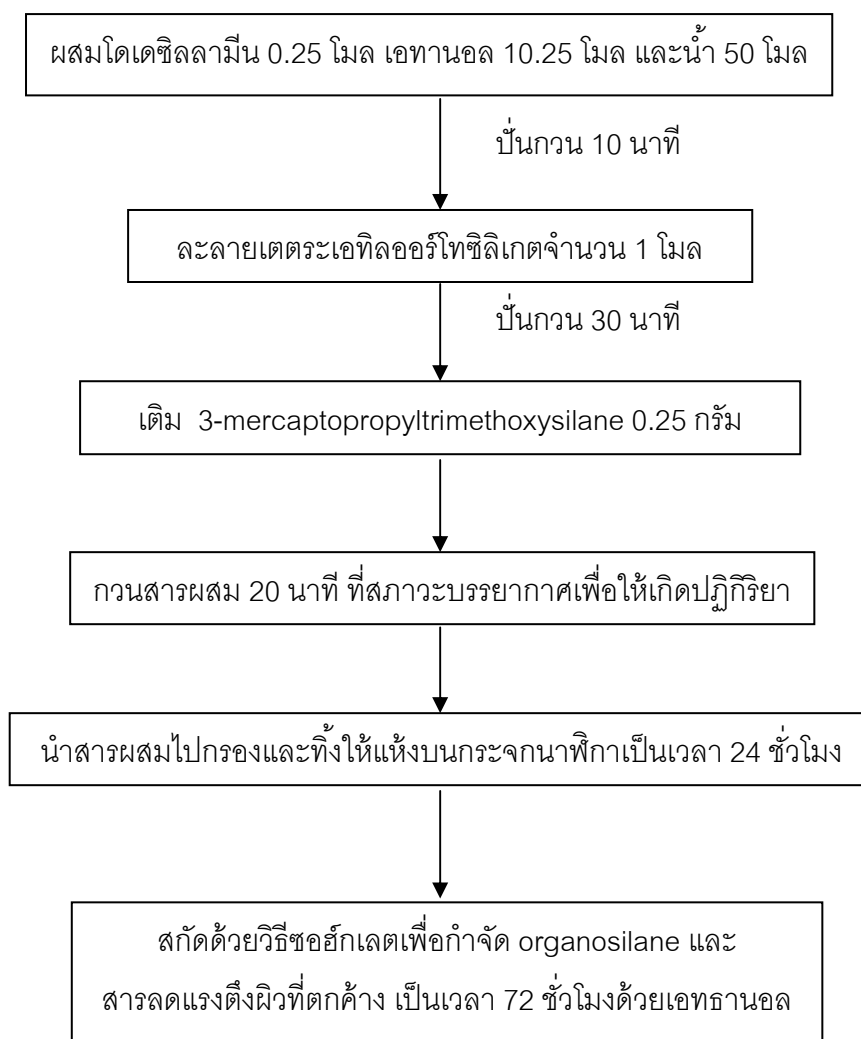


ภาพที่ 3.9 ลักษณะโครงสร้างของ Al-MCM41 (prarat, 2011)

3.3.1.3.3 การเพิ่มหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์บนพื้นผิวของสารดูดซับ

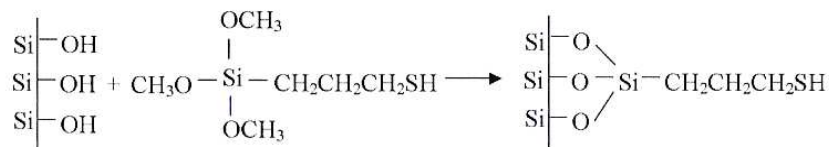
3.3.1.3.3.1 การต่อติดด้วยหมู่ 3-mercaptopropyltrimethoxy (MP-HMS)

การต่อติดเฮกซะกอนอลมีไซพอร์สซิลิเกตด้วย 3 mercaptopropyltrimethoxy จะเป็นการเพิ่มสมบัติความไม่ชอบน้ำให้แก่ตัวดูดซับ ซึ่งมีวิธีสังเคราะห์ดังภาพ 3.10



ภาพที่ 3.10 การสังเคราะห์เฮกซะกอนอลมีไซพอร์สซิลิเกตที่ต่อติดด้วย 3-mercaptopropyltrimethoxy (MP-HMS) (Lee และคณะ, 2001)

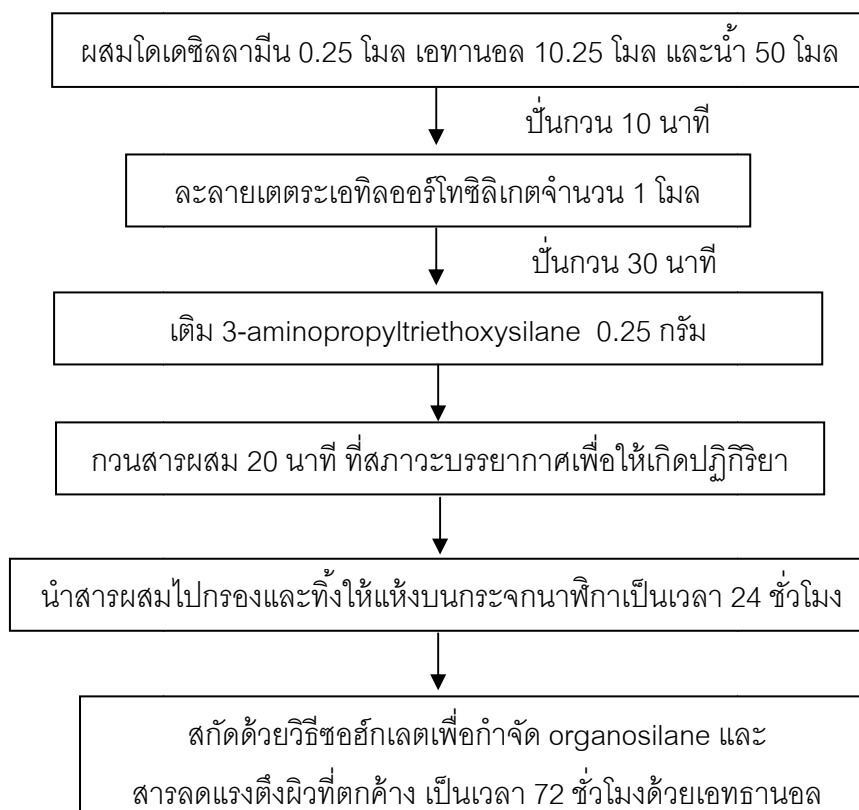
เมื่อทำการต่อติดหมู่เมอร์แคปโตแล้วเฮกซะกอนอลมีไซพอร์สซิลิเกตจะมีโครงสร้าง ดังภาพที่ 3.11



ภาพที่ 3.11 โครงสร้างของเฮกซะกอนอลมีไซพอร์สซิลิเกตที่ต่อติดหมู่เมอร์แคปโต (MP-HMS) (ซุติมา กัลยาประสิทธิ์, 2551)

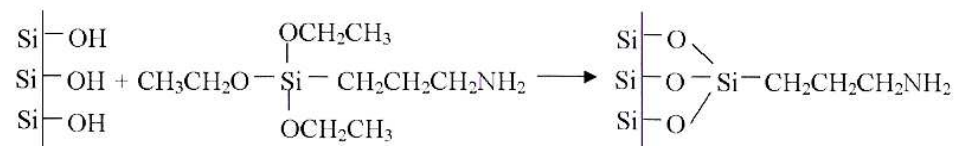
3.3.1.3.3.2 การต่อติดด้วย 3-aminopropyltriethoxy (AM-HMS)

การเพิ่มหมู่อะมิโนให้แก่เฮกซะกอนอลมีไซพอร์สซิลิเกตโดยการต่อติดด้วย 3-aminopropyltriethoxy จะเป็นการเพิ่มสมบัติความชอบน้ำให้แก่ตัวดูดซับ วิธีสังเคราะห์แสดงดังภาพ 3.12



ภาพที่ 3.12 การสังเคราะห์เฮกซะกอนอลมีไซพอร์สซิลิเกตที่ต่อติดด้วย 3-aminopropyltriethoxy (AM-HMS) (Lee และคณะ, 2001)

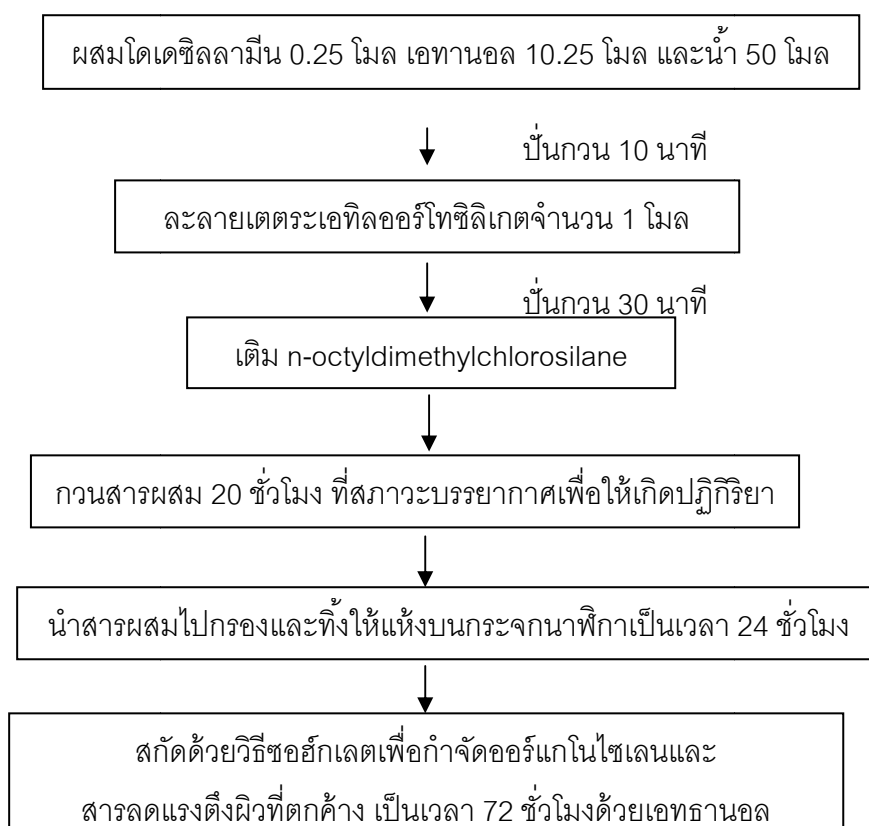
โครงสร้างของเฮกซะกอนอลมีไซพอร์สซิลิเกตที่ทำการต่อติดด้วยหมู่ 3-aminopropyltriethoxy (AM-HMS) แสดงดังภาพที่ 3.13



ภาพที่ 3.13 โครงสร้างของเฮกซะกอนอลมีไซพอร์สซิลิเกตที่ต่อติดหมู่อะมิโน (AM-HMS) (ชุตติมา กัลยาประสิทธิ์, 2551)

3.3.1.3.3.3 การต่อติดด้วย n-octyldimethylchlorosilane (OD-HMS)

การเพิ่มหมู่ออกทิลให้แก่เฮกซะกอนอลมีไซพอร์สซิลิเกตโดยการต่อติดด้วย n-octyldichlorosilane จะเป็นการเพิ่มสมบัติความชอบน้ำให้แก่ตัวดูดซับ วิธีสังเคราะห์แสดงดังภาพ 3.14



ภาพที่ 3.14 การสังเคราะห์เฮกซะกอนอลมีไซพอร์สซิลิเกตที่ต่อติดด้วย n-octyldimethylchlorosilane (OD-HMS) (ชุตติมา กัลยาประสิทธิ์, 2551)

3.3.2 ลักษณะสมบัติทางเคมี และทางกายภาพของตัวดูดซับ

ลักษณะสมบัติทางเคมี และทางกายภาพของตัวดูดซับแต่ละชนิดที่สังเคราะห์ได้จากขั้นตอนแสดงในตารางที่ 2.8

3.3.3 การวิเคราะห์หาปริมาณลิกนิน แแทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิก

ทำการวิเคราะห์หาปริมาณ ลิกนิน แแทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิกโดยใช้เครื่องยูวี-วิสสเปคโตรโฟโตมิเตอร์วัดความเข้มข้นของมลสารแต่ละชนิดในสารละลายจากการดูดซับที่ความยาวคลื่นของความสามารถในการดูดซับมลสารนั้นๆ สูงที่สุด

3.3.4 การศึกษาการดูดซับลิกนิน แแทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิก

3.3.4.1. ศึกษาจลนพลศาสตร์ของลิกนิน แแทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิก บนพื้นผิวของตัวดูดซับ

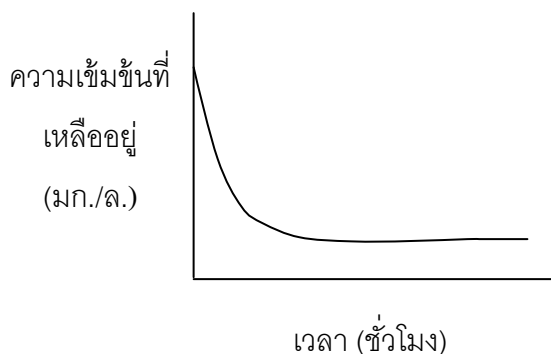
1. ชั่ง HMS ที่อบแห้งแล้วมา 2 กรัม ใส่ในขวดที่มีน้ำตัวอย่างที่มีลิกนิน เข้มข้น 50 ส่วนในล้านส่วน จำนวน 500 มิลลิลิตร
2. ควบคุมพีเอชของสารละลายให้เท่ากับ 7 โดยใช้ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ และควบคุม ionic strength ให้เท่ากับ 1 โมลต่อลิตร
3. นำขวดตัวอย่างไปเขย่าโดยควบคุมให้อุณหภูมิเท่ากับ 25 ± 2 องศาเซลเซียส
4. เก็บตัวอย่างสารละลายเมื่อเวลาผ่านไป 0 10 30 60 120 และ 240 นาที และจากนั้นเก็บทุกๆ 2 ชั่วโมง จนครบ 24 ชั่วโมง โดยกรองเอา HMSs ออกด้วยกระดาษกรอง GF/C
5. นำสารละลายที่ได้จากการกรองไปวิเคราะห์ด้วย ยูวี-วิสสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ที่ความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงได้ดีที่สุดของมลสารที่ทำการตรวจวัด
6. ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-5 โดยเปลี่ยนน้ำตัวอย่าง เป็นแทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิก
7. ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-5 โดยเปลี่ยนตัวดูดซับเป็น Ti-HMS, Al-MCM41, MP-HMS, AM-HMS, OD-HMS, Fe_3O_4 , SCP และถ่านกัมมันต์ชนิดผง
8. ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-7

ตารางที่ 3.1 ตัวแปรในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของ ลิกนิน แทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟุลวิกบนพื้นผิวของตัวดูดซับ

ตัวแปรอิสระ	ค่าที่ใช้ในการทดลอง
<ul style="list-style-type: none"> - เวลา - ชนิดของสารตัวดูดซับ - ชนิดของมลสาร 	<ul style="list-style-type: none"> - 0 10 30 60 120 240 นาที จากนั้นเก็บตัวอย่างทุกๆ 2 ชั่วโมง - HMS, Ti-HMS, Al-MCM41, MP-HMS, AM-HMS, OD-HMS, Fe₃O₄, SCP และถ่านกัมมันต์ชนิดผง - ลิกนิน แทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟุลวิก
ตัวแปรตาม	การวิเคราะห์
<ul style="list-style-type: none"> - ความเข้มข้นของมลสารที่เหลืออยู่ 	<ul style="list-style-type: none"> - วัดด้วยเครื่องยูวี-วิสสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ที่ความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงได้ดีที่สุดของมลสารที่ทำ การตรวจวัดโดยลิกนิน และแทนนินวัดที่ความยาวคลื่น 270 นาโนเมตร กรดฮิวมิก และกรดฟุลวิกวัดที่ความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร
ตัวแปรควบคุม	ค่าที่ใช้ในการทดลอง
<ul style="list-style-type: none"> - พีเอช - ค่า ionic strength - อุณหภูมิ - ปริมาณตัวดูดซับ/น้ำเสีย - สังเคราะห์ 	<ul style="list-style-type: none"> - พีเอชเท่ากับ 7 โดยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ - ionic strength เท่ากับ 1 โมลต่อลิตร - 25 ± 2 องศาเซลเซียส - 2 กรัม/ปริมาตร 500 มิลลิลิตร

ผลที่คาดว่าจะได้รับจากการศึกษาข้อมูลทางจลนพลศาสตร์การดูดซับ ลิกนิน แทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟุลวิก ของตัวดูดซับอนินทรีย์แต่ละชนิด จะได้กราฟระหว่างความเข้มข้นที่เหลืออยู่ในสารละลายเทียบกับเวลา ดังแสดงในภาพที่ 3.15

จากการทดลองเพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์ จะทำให้ทราบถึงเวลาที่เหมาะสมในการดูดซับลิแกนด์ แทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิก



ภาพที่ 3.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นที่เหลืออยู่ (มก./ล.) ในสารละลายเทียบกับเวลา (ชั่วโมง)

3.3.4.2. การศึกษาไอโซเทอมในการดูดซับลิแกนด์ แทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิก

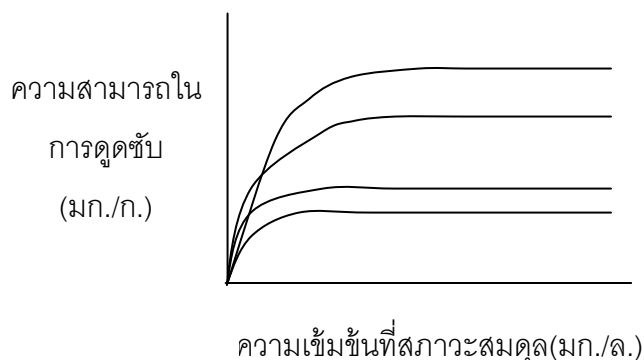
- เตรียมน้ำตัวอย่างโดยใช้น้ำกลั่นที่มีลิแกนด์ เข้มข้น 25 50 75 100 200 และ 300 มก./ล.
- ชั่ง HMS ที่อบแห้งแล้วมา 0.01 กรัม ใส่ในขวดที่มีลิแกนด์จำนวน 20 มิลลิลิตร
- ควบคุมพีเอชของสารละลายให้เท่ากับ 7 โดยใช้ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ และควบคุม ionic strength ให้เท่ากับ 1 โมลต่อลิตร
- นำขวดตัวอย่างไปเขย่าโดยควบคุมให้อุณหภูมิเท่ากับ 25±2 องศาเซลเซียส ตามเวลาที่ได้จากการศึกษาจลนพลศาสตร์
- กรองเอา HMSs ออกด้วยกระดาษกรอง GF/C
- นำสารละลายที่ได้จากการกรองไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องยูวี-วิส สเปคโตรโฟโตมิเตอร์ที่ความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงได้ดีที่สุดของมลสารที่ทำการตรวจวัด
- ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-4 โดยเปลี่ยนน้ำตัวอย่างเป็นแทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิก
- ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-4 โดยเปลี่ยนตัวดูดซับเป็น Ti-HMS, Al-MCM41, MP-HMS, AM-HMS, OD-HMS, Fe₃O₄, SCP และถ่านกัมมันต์ชนิดผง
- ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-8

10. นำข้อมูลที่ได้มาเขียนกราฟระหว่างความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลและความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลต่อปริมาณสารดูดซับ

ตารางที่ 3.2 ตัวแปรในการศึกษาประสิทธิภาพในการดูดซับลิกันิน แทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิก

ตัวแปรอิสระ	ค่าที่ใช้ในการทดลอง
<ul style="list-style-type: none"> - ความเข้มข้นของมลสาร - ชนิดของสารตัวดูดซับ - ชนิดของมลสาร 	<ul style="list-style-type: none"> - 50 75 100 200 และ 300 มก./ล. - HMS, Ti-HMS, Al-MCM41, MP-HMS, AM-HMS, OD-HMS, Fe₃O₄, SCP และถ่านกัมมันต์ชนิดผง - ลิกันิน แทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิก
ตัวแปรตาม	การวิเคราะห์
<ul style="list-style-type: none"> - ความเข้มข้นของมลสารที่เหลืออยู่ 	<ul style="list-style-type: none"> - วัดด้วยเครื่องยูวี-วิสสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ที่ความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงได้ดีที่สุดของมลสารที่ทำการตรวจวัดโดยลิกันิน และแทนนินวัดที่ความยาวคลื่น 270 นาโนเมตร กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิกวัดที่ความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร
ตัวแปรควบคุม	ค่าที่ใช้ในการทดลอง
<ul style="list-style-type: none"> - พีเอช - ค่า ionic strength - อุณหภูมิ - ปริมาณตัวดูดซับ - ระยะเวลาในการเขย่า 	<ul style="list-style-type: none"> - พีเอชเท่ากับ 7 โดยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ - ionic strength เท่ากับ 1 โมลต่อลิตร - 25±2 องศาเซลเซียส - 0.01 กรัม - ได้จากการทดลองข้อ 3.3.4.1

ผลที่คาดว่าจะได้รับจากการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับลิกันิน แทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิกของตัวดูดซับอนินทรีย์แต่ละชนิด จะได้กราฟระหว่างความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลเทียบกับความสามารถในการดูดซับดังแสดงในภาพที่ 3.16



ภาพที่ 3.16 กราฟแสดงไอโซเทอรัมการดูดซับของตัวดูดซับอนินทรีย์แต่ละชนิด

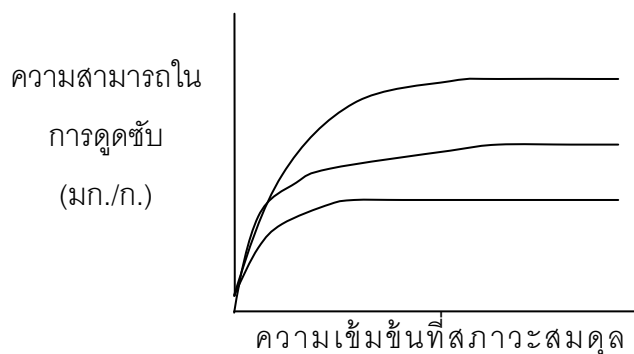
3.3.4.3. การศึกษาผลของพีเอชต่อประสิทธิภาพในการดูดซับลิกันิน แทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิก

1. เตรียมน้ำตัวอย่างโดยใช้น้ำกลั่นที่มี ลิกันิน แทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิกที่ความเข้มข้น 0 25 50 75 100 200 และ 300 มก./ล.
2. ชั่ง HMS ที่อบแห้งแล้วมา 0.01 กรัม ใส่ในขวดที่มีลิกันินความเข้มข้นต่างๆ จำนวน 20 มิลลิลิตร
3. แปลงค่าพีเอชของน้ำตัวอย่างเท่ากับ 5 7 และ 9 โดยใช้ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ และควบคุม ionic strength เท่ากับ 1 โมลต่อลิตร
4. นำขวดตัวอย่างไปเขย่าโดยควบคุมให้อุณหภูมิเท่ากับ 25 ± 2 องศาเซลเซียส ตามเวลาที่ได้จากข้อ 4.3.6.1
5. กรองเอา HMSs ออกด้วยกระดาษกรอง GF/C
6. นำสารละลายที่ได้จากการกรองไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องยูวี-วิสสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ที่ความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงได้ดีที่สุดของมลสารที่ทำการตรวจวัด
7. ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-6 โดยเปลี่ยนน้ำตัวอย่างเป็นแทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิก
8. ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-6 โดยเปลี่ยนตัวดูดซับเป็น Ti-HMS, Al-MCM41, MP-HMS, AM-HMS, OD-HMS, Fe_3O_4 , SCP และถ่านกัมมันต์ชนิดผง
9. ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-8
10. นำข้อมูลที่ได้มาเขียนกราฟระหว่างความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลและความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลต่อปริมาณสารดูดซับ

ตารางที่ 3.3 ตัวแปรในการศึกษาผลของพีเอชต่อประสิทธิภาพในการดูดซับลิกันิน แทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิก

ตัวแปรอิสระ	ค่าที่ใช้ในการทดลอง
<ul style="list-style-type: none"> - ความเข้มข้นของมลสาร - พีเอชของสารละลายตัวอย่าง - ชนิดของสารตัวดูดซับ 	<ul style="list-style-type: none"> - 0 25 50 75 100 200 และ 300 มก./ล. - 5 7 และ 9 - HMS, Ti-HMS, AI-MCM41, MP-HMS, AM-HMS, OD-HMS, magnetite, maghemite และ ถ่านกัมมันต์ชนิดผง
ตัวแปรตาม	การวิเคราะห์
<ul style="list-style-type: none"> - ความเข้มข้นของมลสารที่เหลืออยู่ 	<ul style="list-style-type: none"> - วัดด้วยเครื่องยูวี-วิสสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ที่ความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงได้ดีที่สุดของมลสารที่ทำการตรวจวัดโดยลิกันิน และแทนนินวัดที่ความยาวคลื่น 270 นาโนเมตร กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิกวัดที่ความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร
ตัวแปรควบคุม	ค่าที่ใช้ในการทดลอง
<ul style="list-style-type: none"> - ชนิดของมลสาร - ค่า ionic strength - อุณหภูมิ - ปริมาณสารตัวดูดซับ - ระยะเวลาในการเขย่า 	<ul style="list-style-type: none"> - ลิกันิน แทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิก - ionic strength เท่ากับ 1 โมลต่อลิตร - 25 ±2 องศาเซลเซียส - 0.01 กรัม - ได้จากการทดลองข้อ 3.3.4.1

ผลที่คาดว่าจะได้รับจากการศึกษาผลของพีเอชต่อประสิทธิภาพการดูดซับลิกันิน แทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิกของตัวดูดซับอนินทรีย์แต่ละชนิด จะได้กราฟระหว่างความสามารถในการดูดซับเทียบกับความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล ดังแสดงในภาพที่ 3.17



ภาพที่ 3.17 กราฟแสดงผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับของตัวดูดซับ

3.3.4.4. การศึกษาสมบัติในการคัดเลือก (Selectivity) ของตัวดูดซับ

แบ่งการทดลองออกเป็น 2 ชุดการทดลองโดยในชุดการทดลองแรกเป็นการศึกษาผลของการมีอยู่ของกรดฮิวมิกต่อความสามารถการดูดซับซีโปรฟลอกซาซิน (CIP) โดยจะกำหนดความเข้มข้นของกรดฮิวมิกให้คงที่ที่ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร และกำหนดความเข้มข้นของซีโปรฟลอกซาซินที่ความเข้มข้นต่างๆ ดังตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 ตัวแปรการศึกษาผลของการมีอยู่ของกรดฮิวมิกต่อการดูดซับซีโปรฟลอกซาซิน

น้ำหนักตัวดูดซับ (กรัม)	ความเข้มข้น (มิลลิกรัมต่อลิตร)		ปริมาตร (ลิตร)
	กรดฮิวมิก	ซีโปรฟลอกซาซิน	
0.01	50	0	0.03
0.01	50	2.5	0.03
0.01	50	5	0.03
0.01	50	10	0.03
0.01	50	15	0.03
0.01	50	20	0.03

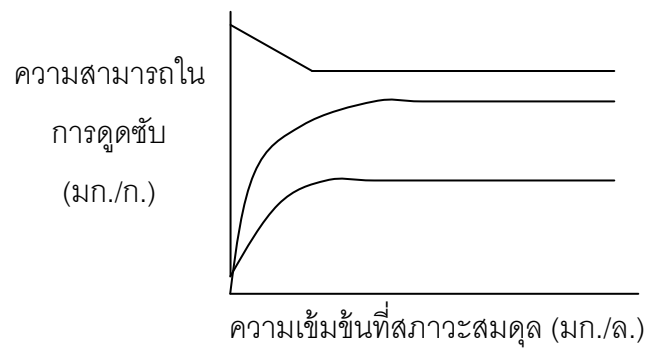
ในชุดการทดลองที่ 2 เป็นการศึกษาค่าผลของการมีอยู่ของซีโปรฟลอกซาซินต่อการดูดซับกรดฮิวมิกโดยกำหนดความเข้มข้นของซีโปรฟลอกซาซินให้คงที่ที่ 10 มิลลิกรัมต่อลิตร และกำหนดความเข้มข้นของกรดฮิวมิกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ซึ่งสรุปได้ดังตารางที่ 3.5

ตารางที่ 3.5 ตัวแปรการศึกษาค่าผลของการมีอยู่ของซีโปรฟลอกซาซินต่อการดูดซับกรดฮิวมิก

น้ำหนักตัวดูดซับ (กรัม)	ความเข้มข้น (มิลลิกรัมต่อลิตร)		ปริมาตร (ลิตร)
	กรดฮิวมิก	ซีโปรฟลอกซาซิน	
0.01	0	10	0.03
0.01	25	10	0.03
0.01	50	10	0.03
0.01	100	10	0.03
0.01	150	10	0.03
0.01	200	10	0.03

ซึ่งตัวดูดซับที่มีความสามารถในการคัดเลือกดูดซับสูงควรดูดซับสารเป้าหมายเพียงชนิดเดียว สำหรับการทดลองการมีอยู่ของกรดฮิวมิกต่อความสามารถการดูดซับซีโปรฟลอกซาซินถ้าตัวดูดซับมีการคัดเลือกดูดซับซีโปรฟลอกซาซินสูงการมีอยู่ของกรดฮิวมิกจะไม่ส่งผลต่อความสามารถการดูดซับซีโปรฟลอกซาซิน นั่นคือจะเลือกดูดซับเฉพาะซีโปรฟลอกซาซินเพียงชนิดเดียว ส่วนในกรณีการทดลองการมีอยู่ของซีโปรฟลอกซาซินต่อความสามารถการดูดซับกรดฮิวมิก ถ้าตัวดูดซับมีความสามารถในการคัดเลือกดูดซับกรดฮิวมิกสูงจะดูดซับเฉพาะกรดฮิวมิกเพียงชนิดเดียว นั่นคือไม่มีการดูดซับซีโปรฟลอกซาซิน

ผลที่คาดว่าจะได้รับจากการศึกษาคูสมบัติในการคัดเลือก (selectivity) ลิกนิน แทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิกของตัวดูดซับอนินทรีย์แต่ละชนิด โดยใช้น้ำเสียสังเคราะห์จะได้กราฟระหว่างความสามารถในการดูดซับ เทียบกับความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล ดังแสดงในภาพที่ 3.18



ภาพที่ 3.18 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการดูดซับเทียบกับความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล จากคุณสมบัติในการคัดเลือก (selectivity) ลิกนิน แตนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิกของตัวดูดซับแต่ละชนิดโดยใช้น้ำเสียสังเคราะห์

บทที่ 4

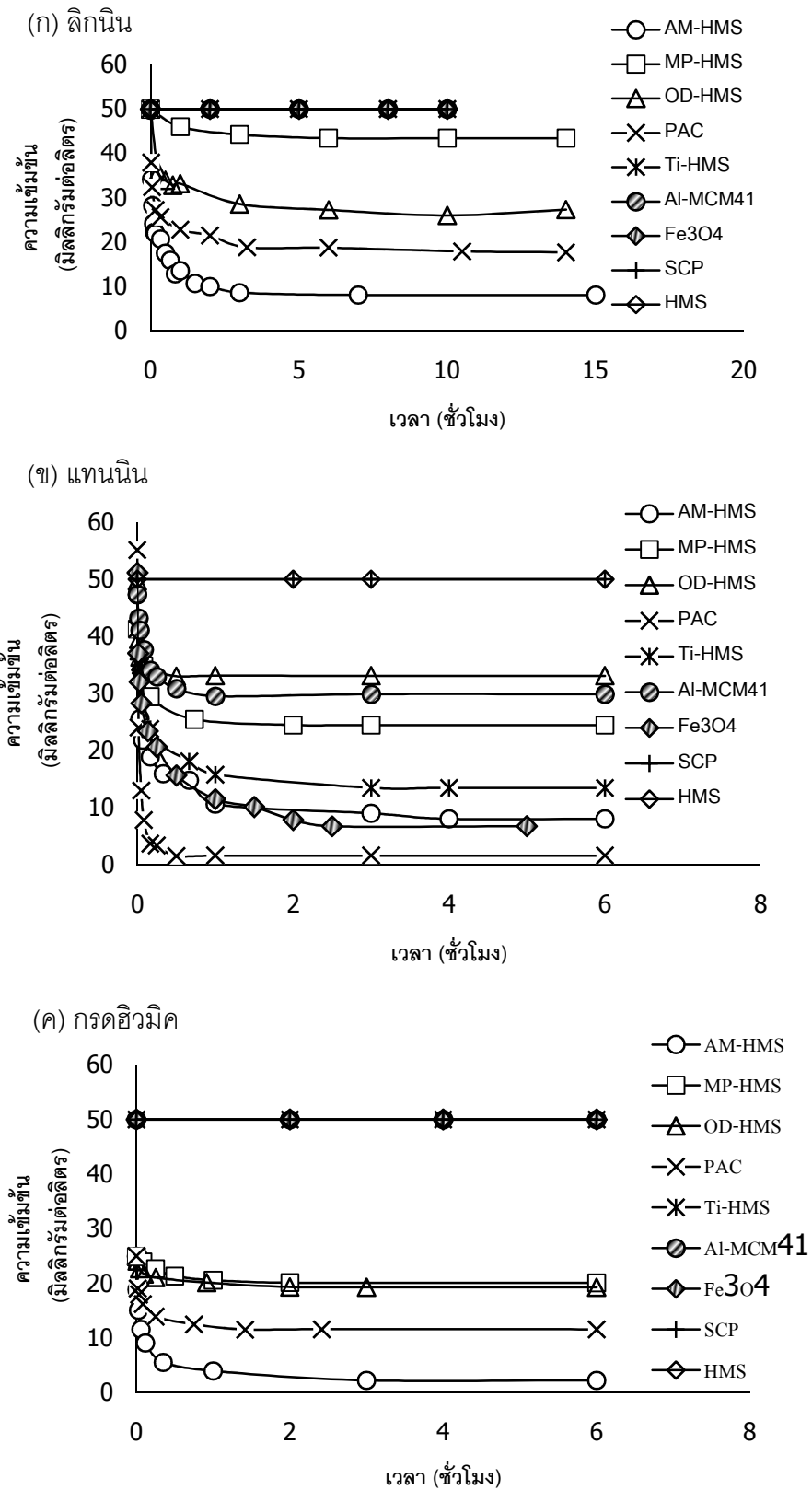
ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

4.1 ลักษณะสมบัติทางกายภาพและเคมีของเมโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ตัวดูดซับชนิดเมโซพอร์สซิลิเกตและดัดแปรพื้นผิวโดยการต่อติดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ชนิดต่างๆ ได้แก่ หมูอะมิโน หมูอัลคิลและหมูเมอร์แคปโต ด้วยเทคนิคการคอนเดนเซชันร่วม (Co-condensation) และการต่อติดภายหลังกระบวนการสังเคราะห์ (Post-synthesis grafting) และดัดแปรโครงสร้างโดยแทนที่ด้วยโลหะไททานเนียมและอะลูมิเนียมในโครงสร้างเมโซพอร์สซิลิเกต รวมถึงตัวดูดซับชนิดอนุภาคที่มีคุณสมบัติแม่เหล็กแบบซูเปอร์พาราแมกเนติก (superparamagnetic) ซึ่งมีลักษณะสมบัติทางกายภาพและเคมีดังแสดงในตารางที่ 2.8

4.2 การศึกษาจลนพลศาสตร์ในการดูดซับสารประกอบพอลิฟีนอล

จลนพลศาสตร์ในการดูดซับสารประกอบพอลิฟีนอลชนิดต่างๆ ได้แก่ ลิกนิน แทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิก โดยตัวกลางเมโซพอร์สซิลิเกตและซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดต่างๆ ที่สังเคราะห์ ทำการทดลองแบบที่ละเทโดยใช้เวลาในการดูดซับตั้งแต่ 0 ถึง 24 ชั่วโมงที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร และใช้ตัวดูดซับ 0.01 กรัม ควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 โดยฟอสเฟตบัฟเฟอร์เซยาที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียสความเร็ว 240 รอบต่อนาที จนเข้าสู่สภาวะสมดุล ผลการทดลองผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 4.1 พบว่าอัตราการดูดซับจะสูงในช่วง 30 นาทีแรกและจะค่อยๆ ลดลงจนเข้าสู่สมดุลในเวลาประมาณ 3 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.1 จลนพลศาสตร์การดูดซับ ลิกนิน แทนนิน กรดฮิวมิก โดยตัวดูดซับชนิดต่างๆ

วิเคราะห์อัตราเร็วในการดูดซับลิแกนด์ แทนนิน กรดฮิวมิก ด้วยตัวดูดซับชนิดต่างๆ โดยใช้สมการปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-First Order Equation) ของ Lagergren

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

และสมการปฏิกิริยาอันดับที่สองเทียม (Pseudo-Second Order Equation) ของ Lagergren

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{2K_2 q_e} + \frac{1}{q_e}$$

ซึ่งอัตราเร็วการดูดซับในช่วงเริ่มต้นสามารถหาได้จากสมการ

$$H = K_2 \times q_e^2$$

และเวลาที่ทำให้ความเข้มข้นของมลสารลดลงครึ่งหนึ่งสามารถหาได้จากสมการ

$$T_{1/2} = \frac{1}{K_2 q_e}$$

เมื่อ	k_1	=	Lagergren rate constant (h^{-1})
	K_2	=	Pseudo second-order rate constant ($g \text{ mg}^{-1} h^{-1}$)
	q_e	=	ปริมาณของสารประกอบพอลิฟีนอลที่ถูกดูดซับที่ สภาวะสมดุล (มก./ก.)
	q_t	=	ปริมาณของสารประกอบพอลิฟีนอลที่ถูกดูดซับที่เวลา ต่าง ๆ (มก./ก.)

ค่าตัวแปรต่าง ๆ ทางจลนพลศาสตร์ในการดูดซับลิแกนด์ แทนนิน กรดฮิวมิกด้วยตัวดูดซับชนิดต่างๆ แสดงในตารางที่ 4.1 ถึง 4.3

ตารางที่ 4.1 ค่าตัวแปรจลนพลศาสตร์การดูดซับลิแกินโดย HMS Ti-HMS Al-MCM41 AM-HMS MP-HMS OD-HMS Fe₃O₄ SCP และ PAC

ตัวกลาง ดูดซับ	Pseudo – First Order		Pseudo – second Order		ปริมาณ ลิแกินที่ถูก ดูดซับที่ สภาวะ สมดุลจาก การคำนวณ (mg/g)	ปริมาณ ลิแกินที่ถูก ดูดซับที่ สภาวะ สมดุลจาก การทดลอง (mg/g)	อัตราเร็ว การ ดูดซับ ในช่วง เริ่มต้น (mg/g*h)
	R ²	k1 (h ⁻¹)	R ²	k2 (g/mg*h)			
AM-HMS	0.9336	0.4841	0.9999	0.2217	42.02	41.65	391.32
MP-HMS	0.7592	0.0600	0.9902	0.1126	7.96	7.61	8.72
OD-HMS	0.9851	0.2544	0.9992	0.163	23.75	23.72	91.99
PAC	0.8339	0.2083	0.9997	0.239	32.57	32.35	253.54
Ti-HMS	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Al-MCM41	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Fe ₃ O ₄	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
SCP	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
HMS	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

หมายเหตุ NA : not available

จากตารางที่ 4.1 พบว่า AM-HMS สามารถดูดซับลิแกินได้เร็วที่สุดรองลงมาคือ PAC OD-HMS และ MP-HMS ตามลำดับแสดงว่า AM-HMS ดูดซับลิแกินได้เร็วและเข้าสู่สภาวะสมดุลได้เร็วกว่าตัวดูดซับอื่น ๆ โดย AM-HMS มีอัตราเร็วการดูดซับในช่วงเริ่มต้นเท่ากับ 391.32 มิลลิกรัม/กรัม*ชั่วโมง

ตารางที่ 4.2 ค่าตัวแปรจลนพลศาสตร์การดูดซับแทนนินโดย HMS Ti-HMS Al-MCM41 AM-HMS MP-HMS OD-HMS Fe₃O₄ SCP และ PAC

ตัวกลาง ดูดซับ	Pseudo – First Order		Pseudo – second Order		ปริมาณ แทนนินที่ ถูกดูดซับที่ สภาวะ สมดุลจาก การคำนวณ (mg/g)	ปริมาณ แทนนินที่ ถูกดูดซับที่ สภาวะ สมดุลจาก การทดลอง (mg/g)	อัตราเร็ว การ ดูดซับ ในช่วง เริ่มต้น (mg/g*h)
	R ²	k1 (h ⁻¹)	R ²	k2 (g/mg*h)			
AM-HMS	0.6661	0.2611	0.9998	0.7972	36.50	37.33	1061.87
MP-HMS	0.8007	0.2178	0.9987	0.3001	19.53	19.92	114.47
OD-HMS	0.9163	10.738	0.9987	0.6006	17.03	16.66	179.78
PAC	0.9961	6.6335	0.99997	3.5525	53.19	53.06	10,051
Fe ₃ O ₄	0.9701	0.6403	0.9991	0.2823	45.05	44.36	572.75
Al-MCM41	0.9701	2.0626	0.9995	0.8273	19.04	17.84	300.13
Ti-HMS	0.9985	0.7296	0.9997	0.2729	29.15	27.92	231.98
SCP	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
HMS	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

หมายเหตุ NA : not available

ส่วนการดูดซับแทนนินแสดงผลดังตารางที่ 4.2 พบว่า PAC ดูดซับแทนนินได้เร็วที่สุดโดยมีอัตราเร็วการดูดซับในช่วงเริ่มต้นสูงถึง 10,051 มิลลิกรัมต่อกรัม*ชั่วโมง รองลงมาคือ AM-HMS Fe₃O₄ Al-MCM41 Ti-HMS OD-HMS และ MP-HMS ตามลำดับ และ SCP กับ HMS ไม่เกิดการดูดซับ

ตารางที่ 4.3 ค่าตัวแปรจลนพลศาสตร์การดูดซับกรดฮิวมิกโดย HMS Ti-HMS Al-MCM41 AM-HMS MP-HMS OD-HMS Fe₃O₄ SCP และ PAC

ตัวกลาง ดูดซับ	Pseudo – First Order		Pseudo – second Order		ปริมาณกรด ฮิวมิกที่ถูก ดูดซับที่ สภาวะ สมดุลจาก การคำนวณ (mg/g)	ปริมาณกรด ฮิวมิกที่ถูก ดูดซับที่ สภาวะ สมดุลจาก การทดลอง (mg/g)	อัตราเร็ว การ ดูดซับ ในช่วง เริ่มต้น (mg/g*h)
	R ²	k1 (h ⁻¹)	R ²	k2 (g/mg*h)			
AM-HMS	0.8490	0.8978	0.9990	0.9242	22.88	22.69	483.94
MP-HMS	0.9834	1.0725	0.9978	1.046	4.78	4.98	25.93
OD-HMS	0.9739	0.8929	0.9995	2.0597	5.76	5.67	68.5
PAC	0.9422	1.1792	0.9999	2.066	13.49	13.38	376.34
Fe ₃ O ₄	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Al-MCM41	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Ti-HMS	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
SCP	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
HMS	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

หมายเหตุ NA : not available

จากตารางที่ 4.3 พบว่า AM-HMS มีอัตราเร็วในการดูดซับกรดฮิวมิกสูงที่สุดโดยมีอัตราเร็วในการดูดซับเท่ากับ 483.94 มิลลิกรัมต่อกรัม*ชั่วโมง รองลงมาคือ PAC OD-HMS และ MP-HMS ตามลำดับ

จากการคำนวณหาค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ในการดูดซับลิกนิน แแทนนิน และกรดฮิวมิก พบว่าจลนพลศาสตร์ในการดูดซับของสารทั้ง 3 ชนิดเป็นไปตามสมการปฏิกิริยาอันดับสองเสมือน (Pseudo-Second Order) เนื่องจากเมื่อใช้สมการปฏิกิริยาอันดับสองเสมือนในการคำนวณแล้ว ค่าปริมาณของสารที่ถูกดูดซับจากการคำนวณมีค่าใกล้เคียงกับค่าปริมาณสารที่ถูกดูดซับจากการทดลองจึงอธิบายพฤติกรรมในการดูดซับที่เกิดขึ้นได้ว่า

1. การดูดซับขึ้นอยู่กับปริมาณของสารที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับ
2. พลังงานในการดูดซับลิกนิน แแทนนิน และกรดฮิวมิก ขึ้นอยู่กับพื้นผิวของตัวดูดซับ
3. การดูดซับจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงต้นของการดูดซับ และเมื่อเวลาผ่านไปการดูดซับจะเกิดขึ้นช้าลง

4.3 การศึกษาไอโซเทอร์มในการดูดซับสารประกอบพอลิฟินอล

ในการศึกษาไอโซเทอร์ม จะทำการศึกษาความสามารถการดูดซับสารประกอบพอลิฟินอล ได้แก่ ลิกนิน แแทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิกด้วยตัวดูดซับเมโซพอร์สซิลิเกต และซูเปอร์พาราแมกเนติกเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ชนิดผง ผลจากการศึกษาจะสามารถใช้ในอธิบายปรากฏการณ์การดูดซับที่เกิดขึ้นได้ โดยในเบื้องต้นคาดว่ากลไกในการดูดซับที่สามารถเกิดขึ้นได้ ได้แก่ พันธะไฮโดรเจน แรงทางประจุไฟฟ้า ความไม่ชอบน้ำ และพันธะโคเวเลนต์

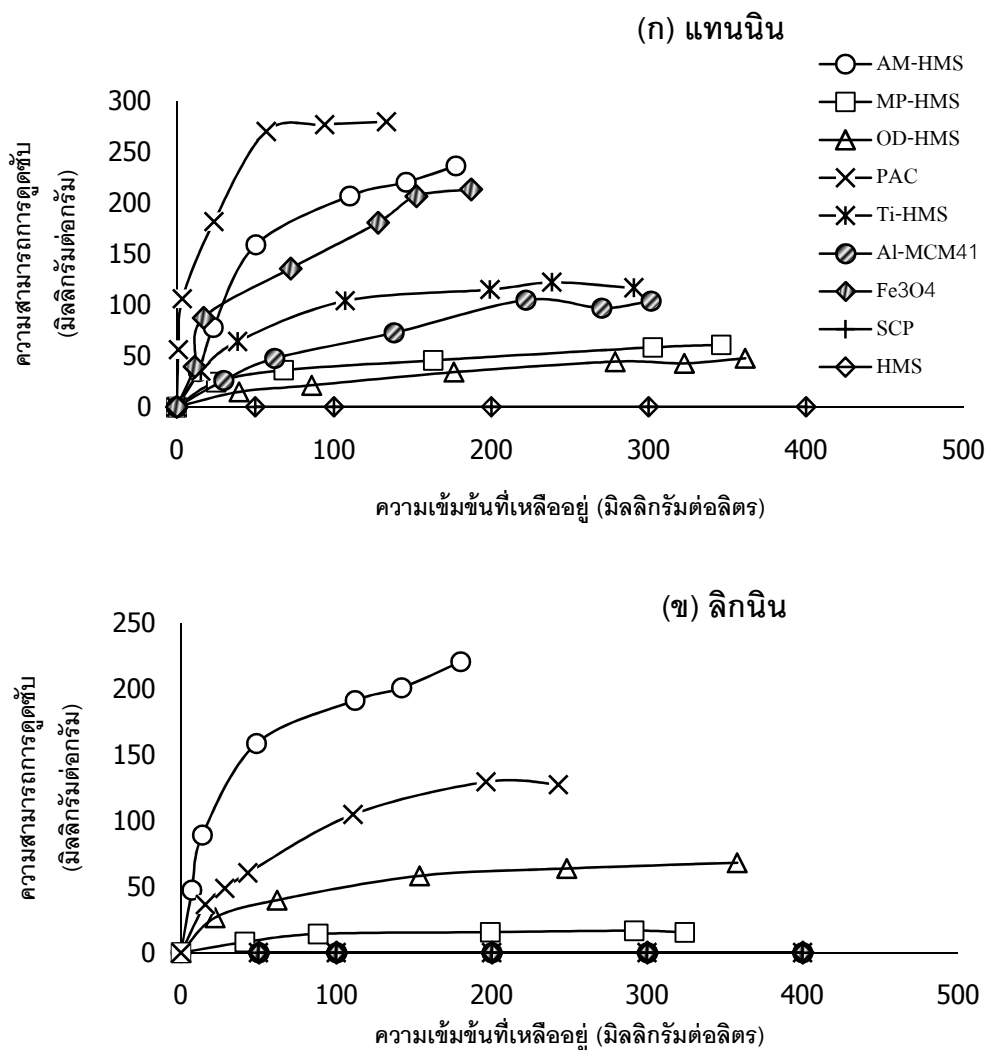
4.3.1 ผลของหมู่ฟังก์ชันต่อความสามารถการดูดซับสารประกอบพอลิฟินอล

ในการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับสารประกอบพอลิฟินอลทำการทดลองโดยควบคุมพีเอชให้อยู่ในช่วง 5 ถึง 9 ซึ่งสารประกอบพอลิฟินอลทั้ง 4 ชนิด ได้แก่ ลิกนิน แแทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิก มีหมู่คาร์บอกซิลิก และหมู่ฟินอลิก เป็นองค์ประกอบในโครงสร้างซึ่งมีค่า pka เท่ากับ 3 และ 9 โดยประมาณดังนั้นค่าพีเอชในช่วงที่ทำการทดลองจึงสามารถทำให้สารพอลิฟินอลทั้ง 4 ชนิดแตกตัวให้ประจุลบจากหมู่คาร์บอกซิลิก และหมู่ฟินอลิก จากภาพที่ 4.2 การดูดซับแทนนิน PAC ดูดซับได้ดีที่สุดรองลงมาคือ AM-HMS Fe_3O_4 Ti-HMS Al-MCM41 MP-HMS และ OD-HMS ตามลำดับ ส่วน SCP และ HMS ไม่เกิดการดูดซับ

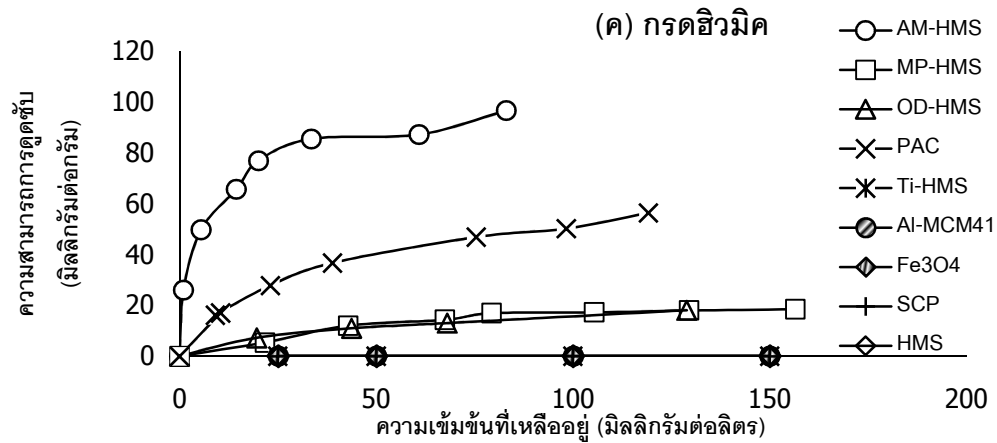
AM-HMS และ Fe_3O_4 สามารถดูดซับแทนนินได้ดีเนื่องจากแรงทางประจุไฟฟ้าเพราะค่าพีเอชที่ทำให้ประจุบนพื้นผิวเป็นกลาง (pH_{ZPC}) มีเท่ากับ 9.5 และ 7.8 ตามลำดับแต่ค่าพีเอชที่ทำการทดลองมีค่าเท่ากับ 7 ดังนั้นพื้นผิวของตัวดูดซับทั้ง 2 จึงมีประจุเป็นบวกและสามารถดูดติดกับประจุลบ O^- ของหมู่ฟินอลิกที่มีมากในโครงสร้างของแทนนินซึ่ง (Wang J. และคณะ, 2010) ได้กล่าวว่าการแตกตัวให้ประจุลบเมื่อพีเอชมาค่ามากกว่า 4.5 ส่วน Ti-HMS และ Al-MCM41 แม้ว่าค่า pH_{ZPC} จะต่ำแต่ด้วยตัวของ Ti และ Al ที่แทนที่เข้าไปในโครงสร้างของ

ตัวดูดซับทำให้เกิดสภาพ Lewis acid ซึ่งมีสภาพประจุเป็นบวกมีประจุเป็นบวกทำให้การดูดซับสามารถเกิดขึ้นได้

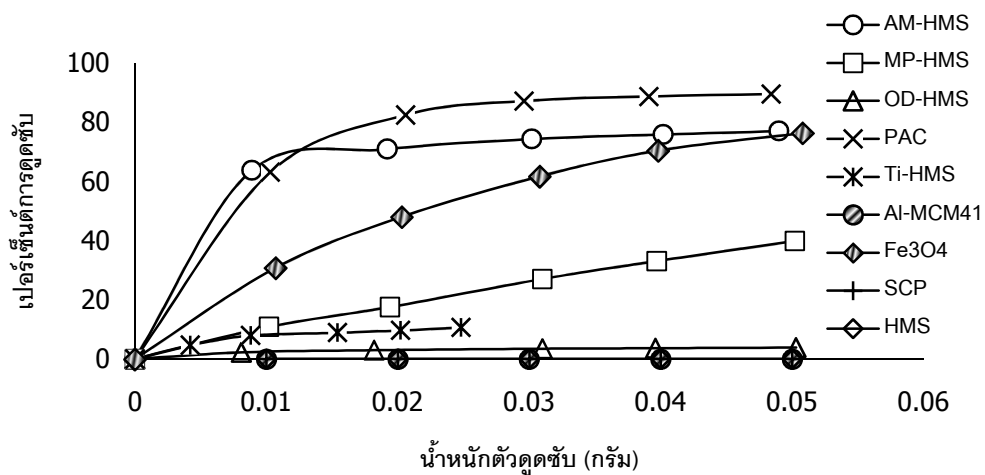
MP-HMS และ OD-HMS คาดว่าน่าจะเกิดการดูดซับเนื่องจากสมบัติความไม่ชอบน้ำ ส่วน HMS และ SCP ที่มีหมู่ซิลานอลเป็นหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวไม่เกิดการดูดซับจึงคาดว่า การดูดซับด้วยพันธะไฮโดรเจนอาจไม่ใช่ปฏิกิริยาหลักในการดูดซับ ส่วน PAC ที่สามารถดูดซับแทนนินได้ดีที่สุดอาจเกิดจากการที่ PAC มีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวที่หลากหลายดังนั้นก็เลยในการดูดซับอาจเกิดขึ้นได้ในหลายรูปแบบ



ภาพที่ 4.2 การดูดซับ (ก) แทนนิน (ข) ลิกนิน (ค) กรดฮิวมิก โดยตัวดูดซับชนิดต่างๆ ที่ควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 ความแรงไอออนเท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$



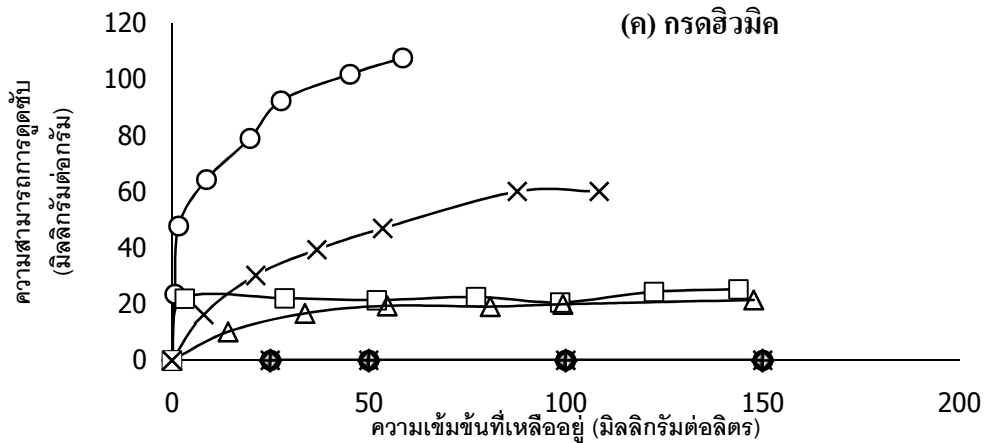
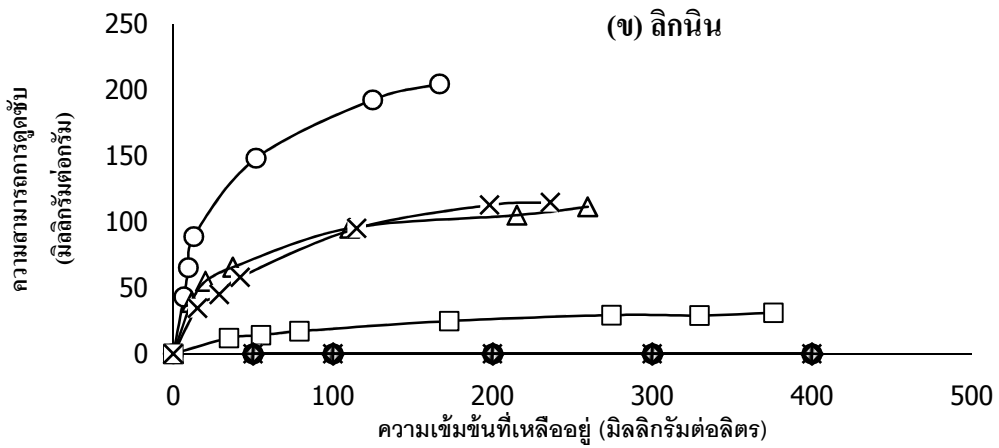
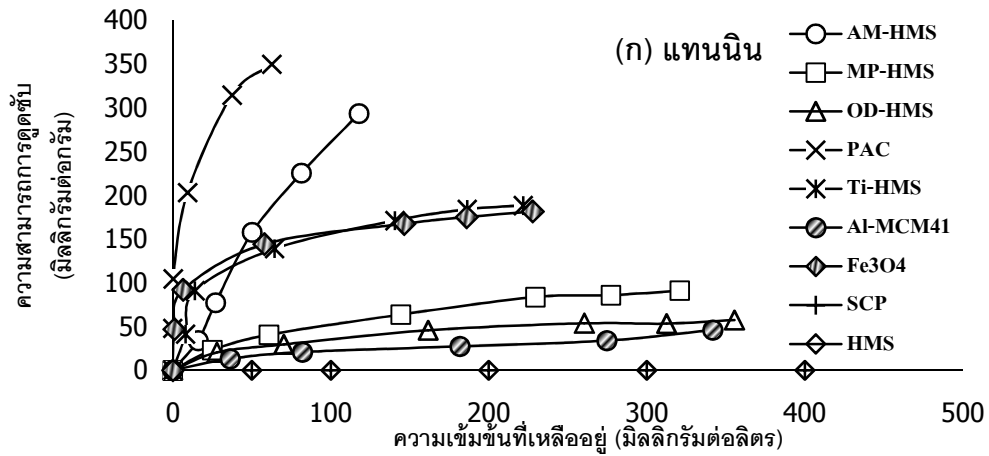
ภาพที่ 4.2(ต่อ) การดูดซับ (ก) แทนนิน (ข) ลิกนิน (ค) กรดฮิวมิก โดยตัวดูดซับชนิดต่างๆ ที่ควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 ความแรงไอออนเท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$



ภาพที่ 4.3 การดูดซับกรดฟุลวิกโดยตัวดูดซับชนิดต่าง ๆ ที่ควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 อุณหภูมิ $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$

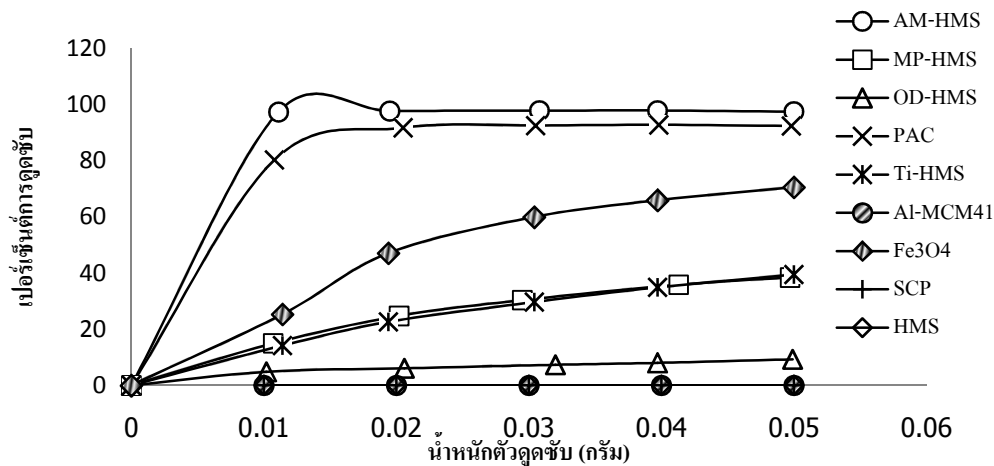
ในการดูดซับลิกนิน และกรดฮิวมิกพบว่า AM-HMS มีความสามารถในการดูดซับสูงที่สุดรองลงมาคือ PAC OD-HMS และ MP-HMS ตามลำดับ ส่วน Ti-HMS Al-MCM41 Fe₃O₄ SCP และ HMS ไม่เกิดการดูดซับ

จากภาพที่ 4.3 PAC มีความสามารถในการดูดซับกรดฟุลวิกได้ดีที่สุดรองลงมาคือ AM-HMS Fe₃O₄ MP-HMS และ Ti-HMS ตามลำดับส่วน SCP และ HMS ไม่เกิดการดูดซับ



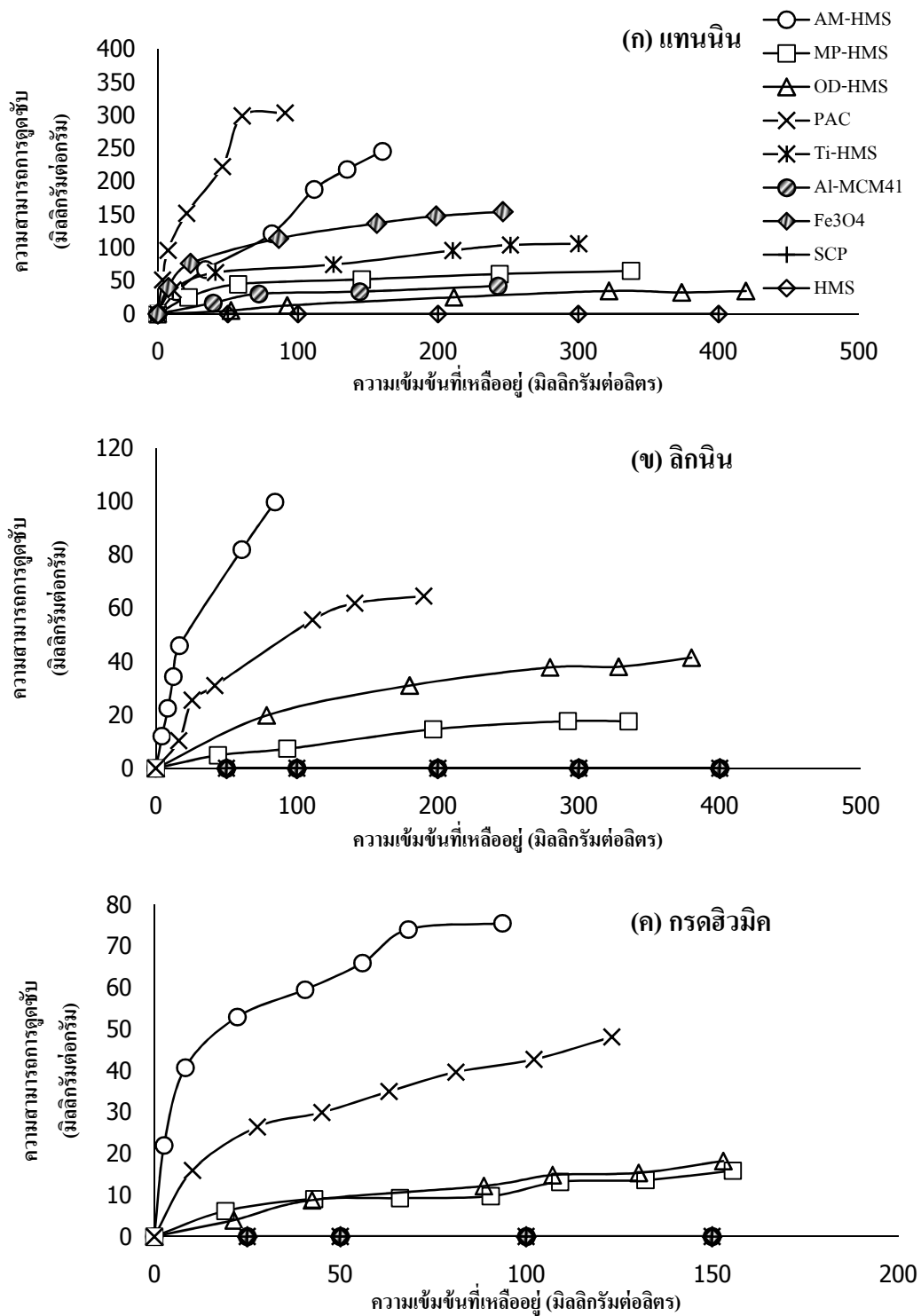
ภาพที่ 4.4 การดูดซับ (ก) แทนิน (ข) ลิกนิน (ค) กรดอะซิติก โดยตัวดูดซับชนิดต่างๆ ที่ควบคุมพีเอชเท่ากับ 5 ความแรงไอออนเท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$

จากภาพที่ 4.4 ตัวกลางดูดซับที่มีแรงทางประจุไฟฟ้าเป็นแรงหลักอย่าง PAC และ AM-HMS มีความสามารถในการดูดซับที่สูงกว่า OD-HMS และ MP-HMS ซึ่งดูดซับกับลิกนินแทนนิน และกรดฮิวมิกด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ ซึ่งมีแนวโน้มการดูดซับเช่นเดียวกับที่พีเอช 7 ในภาพที่ 4.2

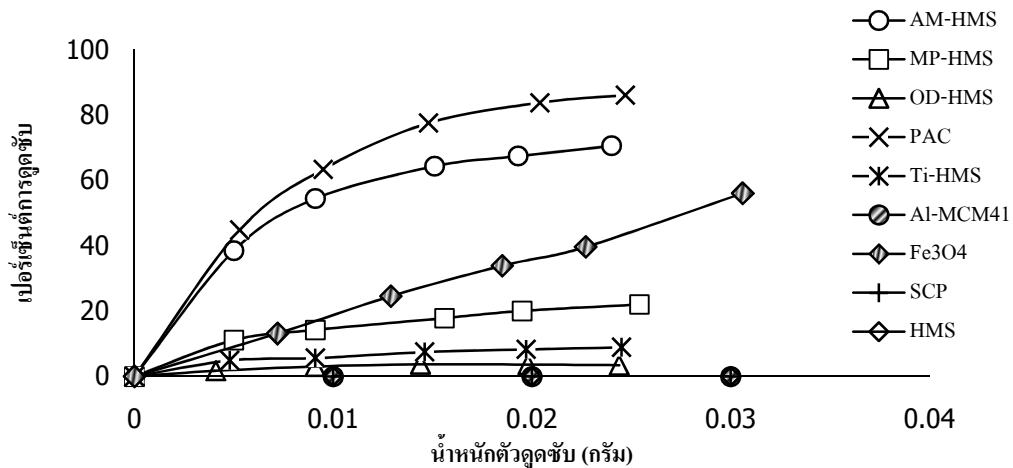


ภาพที่ 4.5 การดูดซับกรดฟูลวิกโดยตัวดูดซับชนิดต่าง ๆ ที่ควบคุมพีเอชเท่ากับ 5 อุณหภูมิ 25 ± 2 °ซ

จากภาพที่ 4.5 พบว่า AM-HMS มีความสามารถในการดูดซับกรดฟูลวิกสูงที่สุด รองลงมาคือ PAC Fe₃O₄ MP-HMS Ti-HMS และ OD-HMS ตามลำดับ และ SCP กับ HMS ไม่เกิดการดูดซับ โดยตัวดูดซับที่มีความสามารถการดูดซับสูงคือกลุ่มที่มีค่า pH_{ZPC} สูงและสามารถเกิดการดูดซับกับกรดฟูลวิกได้ด้วยแรงทางประจุไฟฟ้าเพราะที่พีเอช 5 พื้นผิวของตัวกลางดูดซับจะมีประจุเป็นบวก ประกอบกับกรดฟูลวิกสามารถแตกตัวเป็นประจุลบได้ที่พีเอชมากกว่า 4 จึงเกิดเป็นแรงดูดระหว่างประจุ ส่วน OD-HMS และ MP-HMS เป็นตัวดูดซับที่มีพื้นผิวไม่ชอบน้ำ เช่นเดียวกับกรดฟูลวิกจึงเกิดการดูดซับด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ ดังนั้นแรงทางประจุไฟฟ้าจึงเป็นแรงที่มีความโดดเด่นเพราะมีค่าความสามารถในการดูดซับสูงกว่ากลุ่มที่เกิดการดูดซับด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์อย่างเห็นได้ชัด



ภาพที่ 4.6 การดูดซับ (ก) แทนิน (ข) ลิคินิน (ค) กรดฮิวมิก โดยตัวดูดซับชนิดต่างๆ ที่ควบคุมพีเอชเท่ากับ 9 ความแรงไอออนเท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$



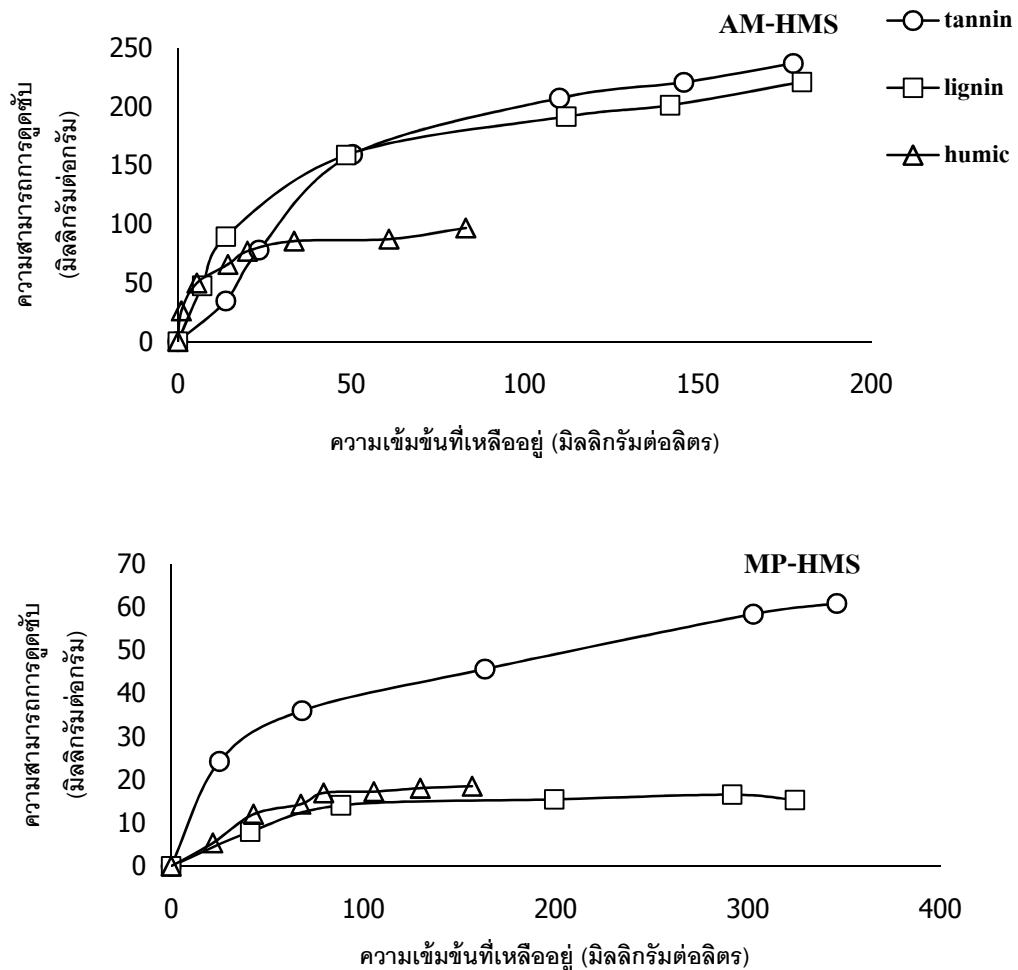
ภาพที่ 4.7 การดูดซับกรดฟูลวีกโดยตัวดูดซับชนิดต่าง ๆ ที่ควบคุมพีเอชเท่ากับ 9 อุณหภูมิ 25 ± 2 °ซ

จากภาพที่ 4.6 ในการดูดซับแทนนิน PAC มีความสามารถดูดซับสูงที่สุดรองลงมาคือ AM-HMS Fe_3O_4 Ti-HMS MP-HMS Al-MCM41 และ OD-HMS ตามลำดับซึ่ง PAC และ AM-HMS เป็นตัวดูดซับที่มีค่า pH_{ZPC} เท่ากับ 9.5 ดังนั้นที่พีเอช 9 บนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับจะมีประจุบวกจึงทำให้เกิดการดูดซับกับประจุลบของแทนนินได้ ซึ่งความสามารถในการดูดซับมีความโดดเด่นมากกว่าตัวดูดซับชนิดอื่น ในการดูดซับลิกนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวีกในภาพที่ 4.7 ก็มีลักษณะเช่นเดียวกันคือ AM-HMS และ PAC มีความสามารถในการดูดซับที่โดดเด่นกว่าตัวดูดซับชนิดอื่นซึ่งเป็นผลจากการดูดซับที่เกิดจากแรงทางประจุไฟฟ้า

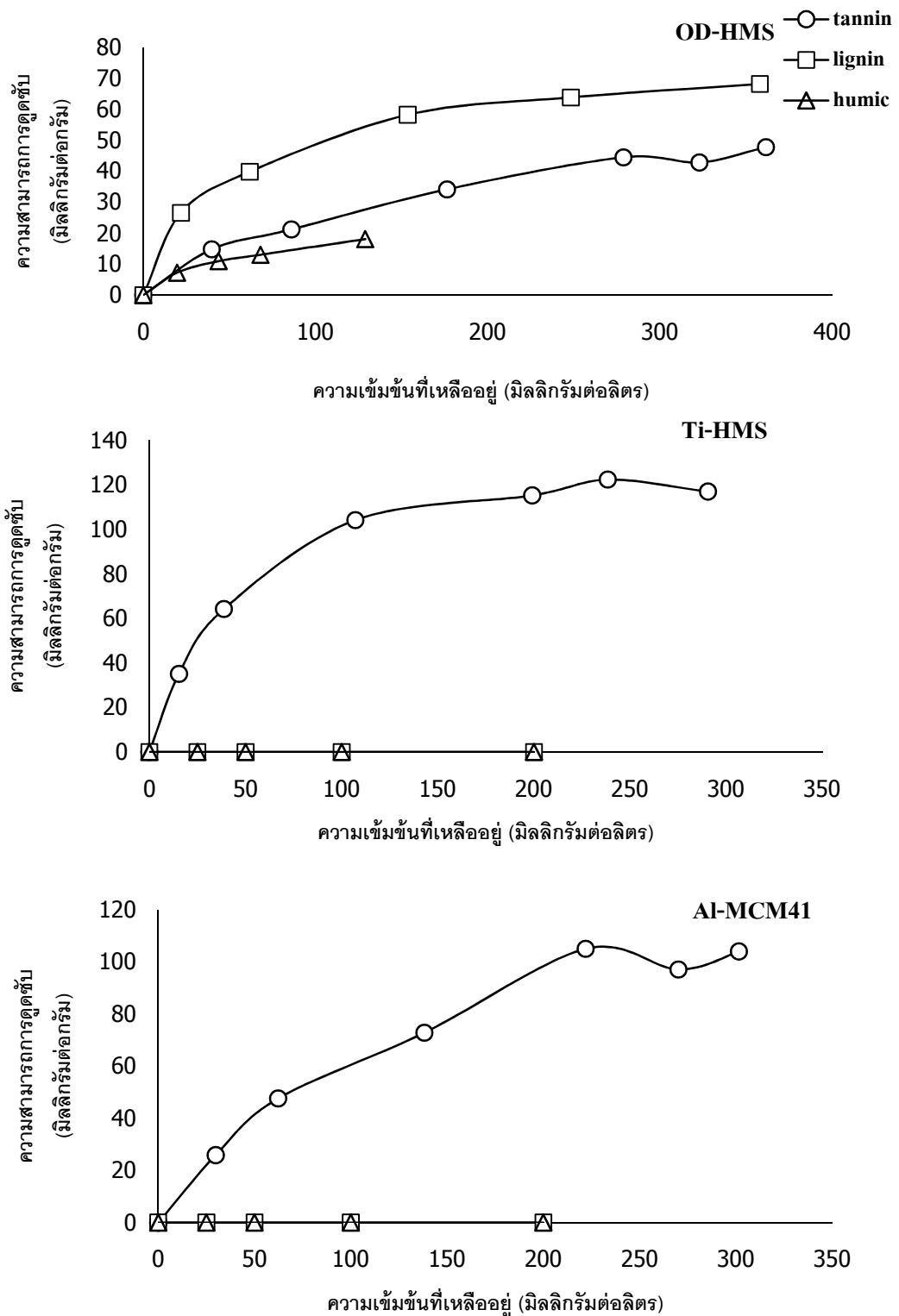
เนื่องจากลิกนิน แทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวีก เป็นสารที่ไม่ชอบน้ำดังนั้นตัวดูดซับที่มีพื้นผิวไม่ชอบน้ำเช่น MP-HMS และ OD-HMS จึงสามารถดูดซับกับมลสารกลุ่มนี้ได้ด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์แต่ความสามารถในการดูดซับยังถือว่าค่อนข้างต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับตัวดูดซับที่ดูดซับกับมลสารด้วยแรงระหว่างประจุไฟฟ้าเช่น AM-HMS และ PAC

4.3.2 ผลของโครงสร้างของสารประกอบพอลิฟีนอลต่อความสามารถในการดูดซับ

การศึกษาผลของโครงสร้างของสารประกอบพอลิฟีนอลต่อความสามารถในการดูดซับทำโดยการเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับสารประกอบพอลิฟีนอลแต่ละชนิดโดยตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ แต่เนื่องจากการทดลองไม่สามารถหาค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดฟูลวิกได้จึงไม่สามารถนำค่าความสามารถในการดูดซับมาเปรียบเทียบกับสารชนิดอื่น ซึ่งผลของการศึกษาความสามารถในการดูดซับลิกนิน แทนนิน และกรดฮิวมิก แสดงในภาพที่ 4.8

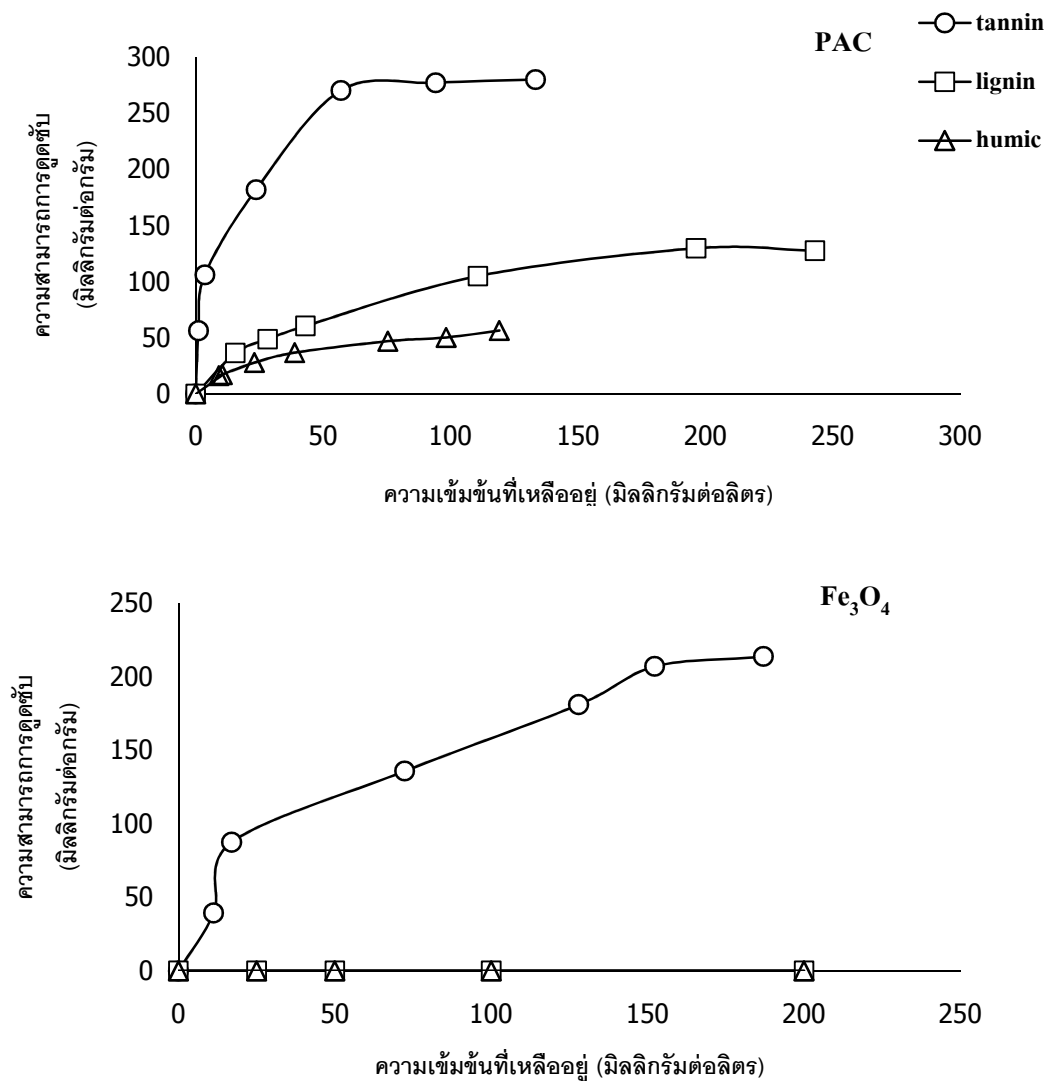


ภาพที่ 4.8 ผลของโครงสร้างของลิกนิน แทนนิน และกรดฮิวมิกต่อความสามารถการดูดซับ โดยตัวดูดซับชนิดต่างๆ ที่พีเอชเท่ากับ 7 ความแรงไอออนเท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตรที่อุณหภูมิ $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$



ภาพที่ 4.8 (ต่อ)

ผลของโครงสร้างของลิกนิน แทนนิน และกรดฮิวมิกต่อความสามารถ การดูดซับโดยตัวดูดซับชนิดต่าง ๆ ที่พีเอชเท่ากับ 7 ความแรง ไอออนเท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$



ภาพที่ 4.8 (ต่อ) ผลของโครงสร้างของลิกนิน แทนนิน และกรดฮิวมิกต่อความสามารถในการดูดซับโดยตัวดูดซับชนิดต่าง ๆ ที่พีเอชเท่ากับ 7 ความแรงไอออนเท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$

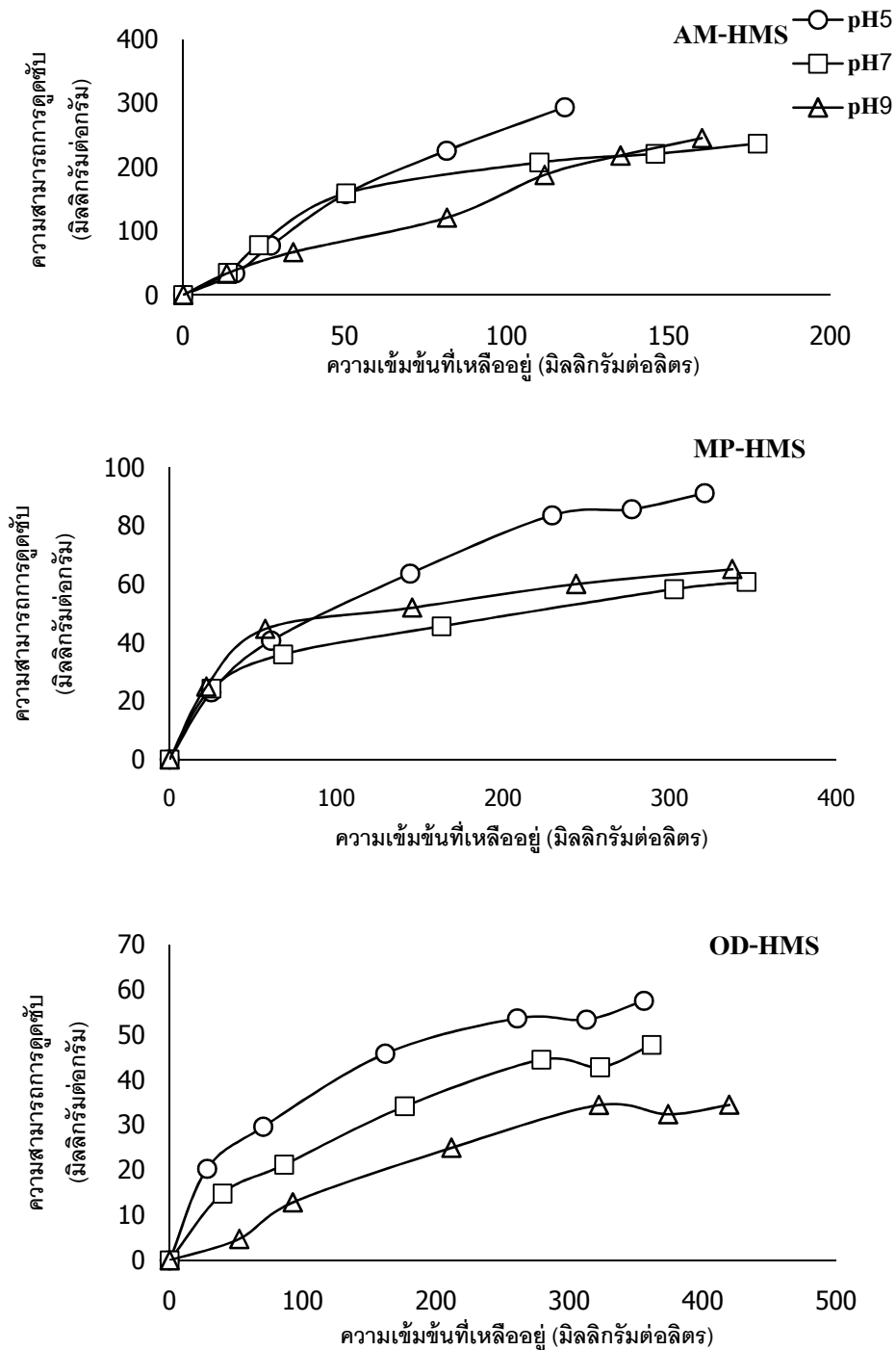
จากภาพที่ 4.8 ทุกตัวดูดซับสามารถดูดซับแทนนินได้ดีที่สุดยกเว้น OD-HMS ที่ดูดซับลิกนินได้ดีที่สุด ส่วน SCP และ HMS ไม่เกิดการดูดซับกับสารทั้ง 3 ชนิด สาเหตุที่แทนนิน ถูกดูดซับได้ดีที่สุดเมื่อดูดซับด้วย AM-HMS Fe_3O_4 และ PAC น่าจะเป็นผลจากแรงทางประจุไฟฟ้าซึ่งเป็นแรงหลัก เนื่องจากค่า pH_{ZPC} ของทั้ง 3 ตัวดูดซับมีค่าสูงประกอบกับในโครงสร้างของแทนนินมีหมู่ฟีนอลิกที่แตกตัวเป็นประจุลบ (O^-) เป็นองค์ประกอบในปริมาณมาก และในกรณีที่ใช้ MP-HMS เป็นตัวดูดซับก็พบว่าสามารถดูดซับแทนนินได้ดีที่สุดแม้ว่าพื้นผิวของตัวดูดซับจะมีประจุเป็นลบแต่สัดส่วนของประจุบวกยังคงมีอยู่เพราะ pH_{ZPC} ของ MP-HMS เท่ากับ 6.2 จึงดูดซับแทนนินที่มีหมู่ฟีนอลิกที่แตกตัวเป็นประจุลบ O^- เยอะได้ ส่วนการใช้ OD-HMS เป็นตัวดูดซับพบว่า

ดูดซับลิแกนด์ได้ดีที่สุดนั้นน่าจะเป็นผลมาจากแรงแวนเดอร์วาลส์เพราะ OD-HMS ไม่สามารถแตกตัวเป็นประจุได้ ประกอบกับลิแกนด์มีขนาดโมเลกุลใหญ่ที่สุดรองลงมาคือแทนนินและกรดฮิวมิกตามลำดับและเมื่อเปรียบเทียบความไม่ชอบน้ำ(จากความสามารถในการละลายน้ำ) ของลิแกนด์กับแทนนินพบว่าลิแกนด์มีความไม่ชอบน้ำสูงกว่าแทนนิน และ OD-HMS มีพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำเหมือนกันจึงเกิดการดูดซับ ส่วน AI-MCM41 และ Ti-HMS ไม่สามารถดูดซับกรดฮิวมิกและลิแกนด์ได้ แต่สามารถดูดซับแทนนินได้เพียงชนิดเดียวทั้งนี้ น่าจะเกิดจากสมบัติความชอบน้ำเช่นกัน เพราะแทนนินมีความชอบน้ำเช่นเดียวกับพื้นผิวของ AI-MCM41 และ Ti-HMS

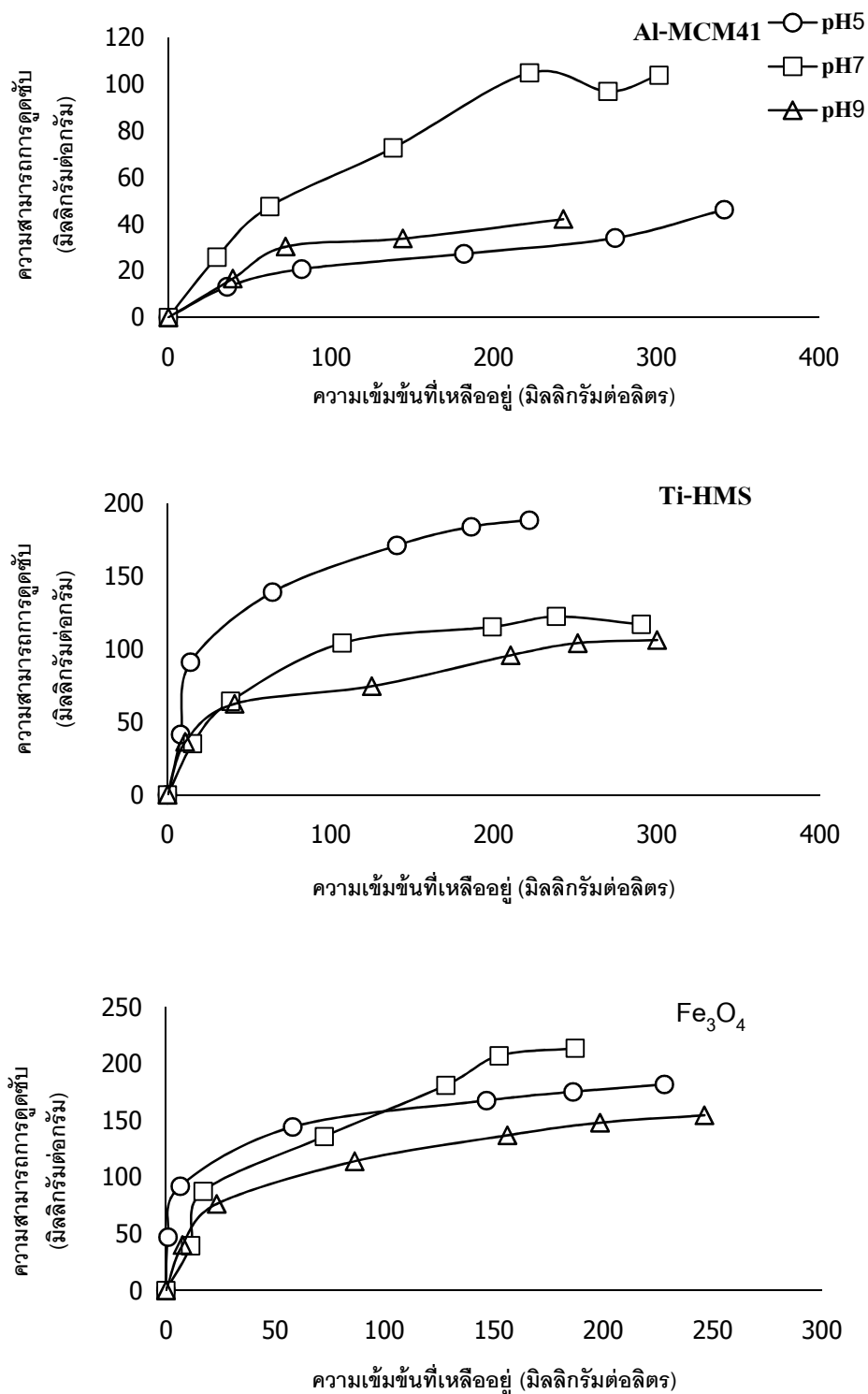
4.3.3 ผลของพีเอชต่อการดูดซับสารประกอบพอลิฟินอล

จากการทดลองเพื่อศึกษาผลของพีเอชที่มีต่อความสามารถในการดูดซับ ผลการทดลองแสดงในภาพที่ 4.9 ถึง 4.12 และเนื่องจากลักษณะของผลการทดลองของทั้ง 4 รูปมีความคล้ายคลึงกันประกอบกับโครงสร้างของลิแกนด์ แทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิก และมีส่วนประกอบในโครงสร้างคล้ายกัน จึงจะทำการอธิบายโดยใช้ผลจากภาพที่ 4.9 เป็นหลัก จากภาพที่ 4.9 พบว่าการดูดซับแทนนินโดย AM-HMS MP-HMS OD-HMS Ti-HMS และ PAC มีความสามารถในการดูดซับสูงที่สุดที่พีเอช 5 เมื่อพิจารณาถึงปัจจัยที่ทำให้ AM-HMS และ PAC ดูดซับแทนนินได้ดีที่สุดที่พีเอช 5 พบว่าตัวดูดซับทั้งสองชนิดมีค่า pH_{ZPC} ที่สูงดังนั้นเมื่ออยู่ในสภาวะที่มีพีเอชต่ำกว่าประจุบนพื้นผิวจะแสดงความเป็นบวกมากขึ้นประกอบกับแทนนินมีองค์ประกอบของ OH^- ในโครงสร้างมากจึงเกิดการดูดซับโดยแรงทางประจุไฟฟ้าได้ดีที่พีเอช 5 มากกว่าที่พีเอช 7 และ 9 ส่วนการดูดซับแทนนินด้วย Fe_3O_4 ก็เป็นในลักษณะเดียวกันเนื่องจาก Fe_3O_4 มีค่า pH_{ZPC} สูงเช่นเดียวกัน ส่วนการดูดซับแทนนินด้วย OD-HMS ถึงแม้ว่าหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของ OD-HMS จะไม่สามารถแตกตัวให้ประจุบวกได้และหมู่ซิลานอลที่ยังเหลืออยู่บนพื้นผิวจะแสดงประจุเป็นลบแต่ OD-HMS ที่พีเอช 5 นั้นก็ยังสามารถดูดซับแทนนินได้ดีที่สุดนั้นน่าจะเป็นผลจากความไม่ชอบน้ำของแทนนินที่ลดลงเมื่อค่าพีเอชสูงขึ้นเนื่องจาก (Anirudhan และ Ramachandran, 2006) รายงานว่าที่พีเอชที่สูงขึ้นความสามารถในการละลายน้ำของแทนนินจะสูงขึ้นด้วยเช่นกัน การดูดซับแทนนินด้วย Ti-HMS ที่พีเอช 5 มีความสามารถดูดซับสูงที่สุดแต่ที่พีเอช 7 และ 9 ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญเพราะที่พีเอช 5 พื้นผิวของ Ti-HMS ค่อนข้างเป็นบวกทำให้เกิดอันตรกิริยากับประจุลบจาก OH^- ในโครงสร้างของแทนนินแต่ที่พีเอช 7 และ 9 มีความสามารถในการดูดซับลดลงอาจเกิดจากเมื่อพีเอชสูงขึ้น OH^- ในน้ำก็จะมากขึ้นด้วยเช่นกันจึงเกิดการแย่งชิงพื้นที่จำเพาะของการดูดซับจึงทำให้ที่พีเอช 7 และ 9 มีความสามารถการดูดซับลดลง การดูดซับแทนนินด้วย MP-HMS ที่พีเอช 5 ดูดซับแทนนินได้ดีที่สุดเพราะแรงทางประจุไฟฟ้าเป็นอันตรกิริยาหลักในการดูดซับประกอบกับความไม่ชอบน้ำของพื้นผิวและแทนนิน แต่

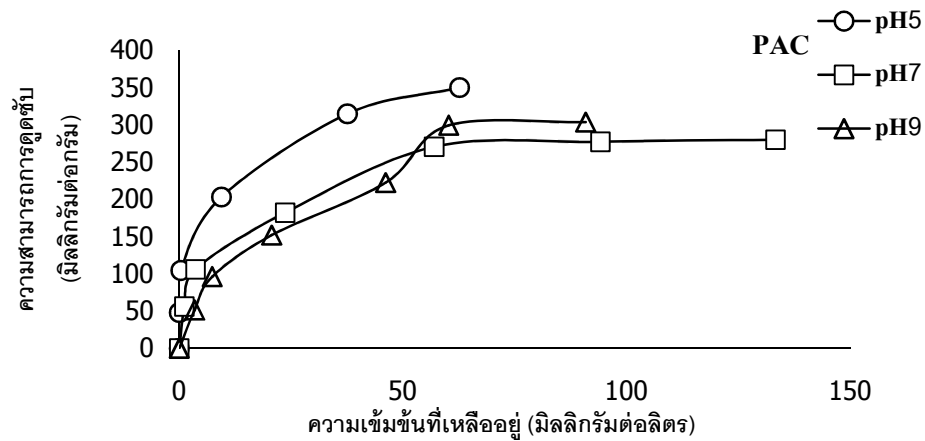
ที่พีเอช 7 และ 9 ความสามารถในการดูดซับไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญเพราะที่พีเอช 7 และ 9 พื้นผิวของ MP-HMS มีประจุเป็นลบจึงไม่มีการดูดซับที่เป็นแรงทางประจุไฟฟ้าแต่มีเพียงความไม่ชอบน้ำเพียงอย่างเดียว



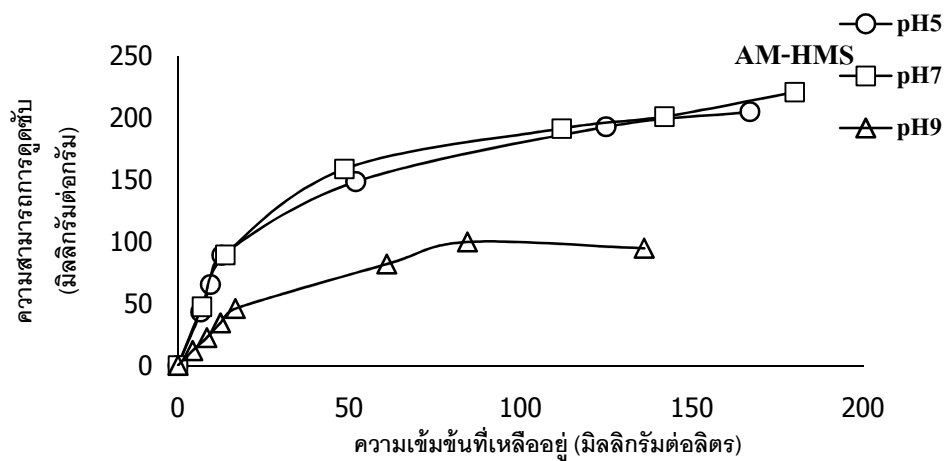
ภาพที่ 4.9 ผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับแทนนินโดยตัวดูดซับชนิดต่างๆ โดยควบคุม ความแรงไอออนเท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตรที่อุณหภูมิ $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$



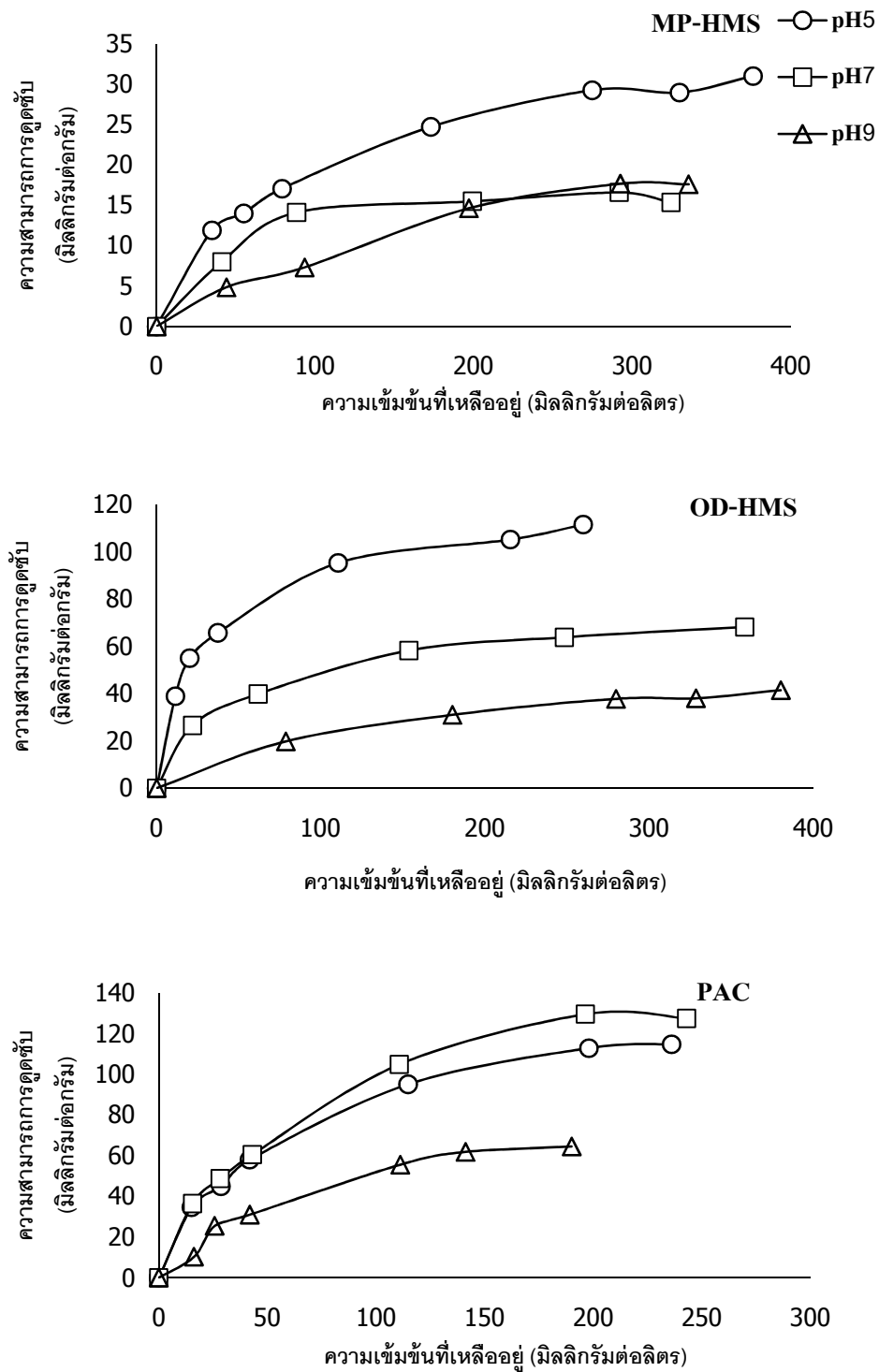
ภาพที่ 4.9 (ต่อ) ผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับแทนนินโดยตัวดูดซับชนิดต่างๆ โดยควบคุม ความแรงไอออนเท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตรที่อุณหภูมิ $25 \pm 2^\circ\text{C}$



ภาพที่ 4.9 (ต่อ) ผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับแทนนินโดยตัวดูดซับชนิดต่างๆ โดยควบคุม ความแรงไอออนเท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตรที่อุณหภูมิ $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$

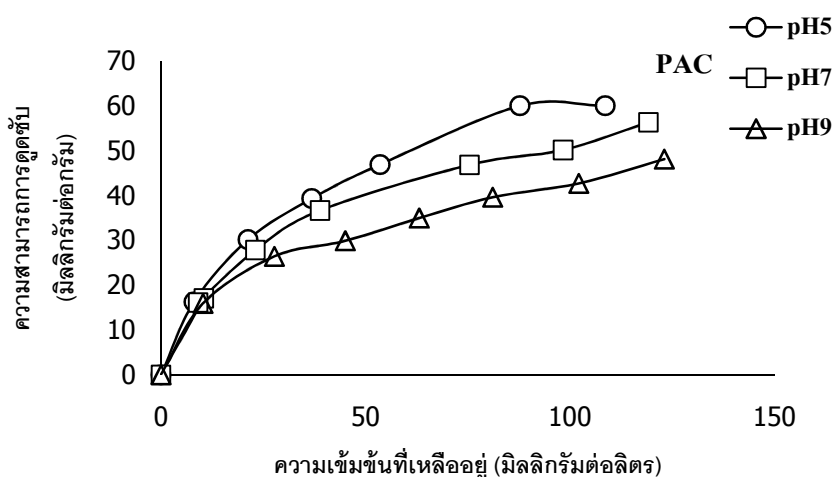


ภาพที่ 4.10 ผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับลิกนินโดยตัวดูดซับชนิดต่างๆ โดยควบคุมความแรงไอออนเท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตรที่อุณหภูมิ $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$

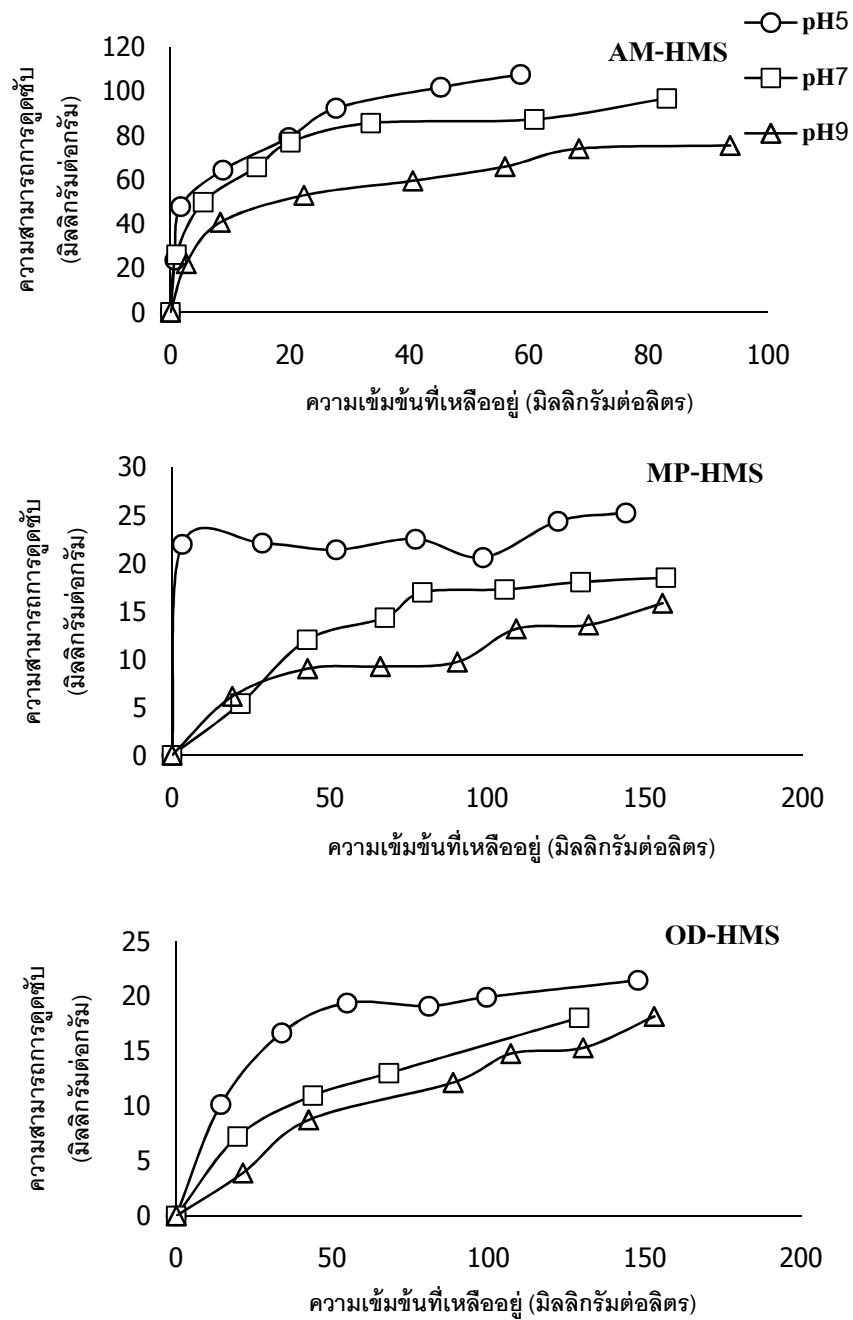


ภาพที่ 4.10 (ต่อ) ผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับลิกันินโดยตัวดูดซับชนิดต่างๆ โดยควบคุมความแรงไอออนเท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$

จากภาพที่ 4.10 พบว่า AM-HMS MP-HMS OD-HMS และ PAC สามารถดูดซับลิแกินได้ดีที่สุดที่พีเอช 5 และ AM-HMS และ PAC ที่พีเอช 5 และ 7 ความสามารถในการดูดซับไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญอาจเป็นเพราะตัวดูดซับทั้งสองมีค่า pH_{ZPC} ที่สูงดังนั้นเมื่อค่าพีเอชสูงขึ้นจาก 5 เป็น 7 ความเป็นบวกบนพื้นผิวอาจลดลงไปไม่มากความสามารถในการดูดซับจึงไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ส่วน MP-HMS สามารถดูดซับลิแกินได้ดีที่สุดที่พีเอช 5 ส่วนที่พีเอช 7 และ 9 ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญอาจเป็นเพราะค่า pH_{ZPC} ของ MP-HMS มีค่าประมาณ 6 ดังนั้นที่พีเอช 5 พื้นผิวของตัวดูดซับจะเป็นบวกซึ่งสามารถเกิดอันตรกิริยากับประจุลบจากหมู่คาร์บอกซิลิกในโครงสร้างของลิแกินที่แตกตัวออกมาได้ ส่วนที่พีเอช 7 และ 9 พื้นผิวของ MP-HMS จะมีประจุลบดังนั้นการดูดซับอาจเกิดจากความไม่ชอบน้ำ

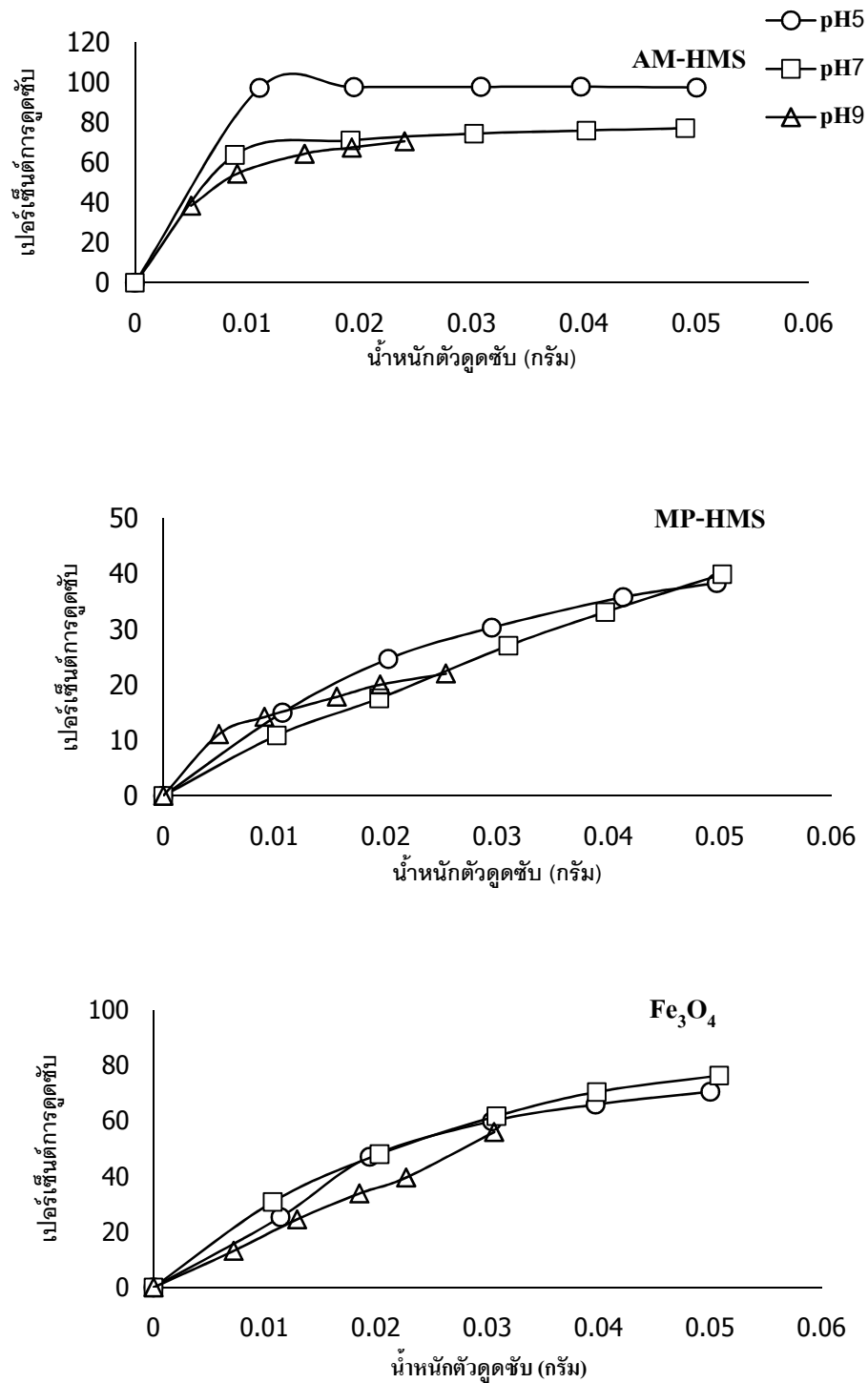


ภาพที่ 4.11 ผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับกรดฮิวมิคโดยตัวดูดซับชนิดต่างๆ โดยควบคุมความแรงไอออนเท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$

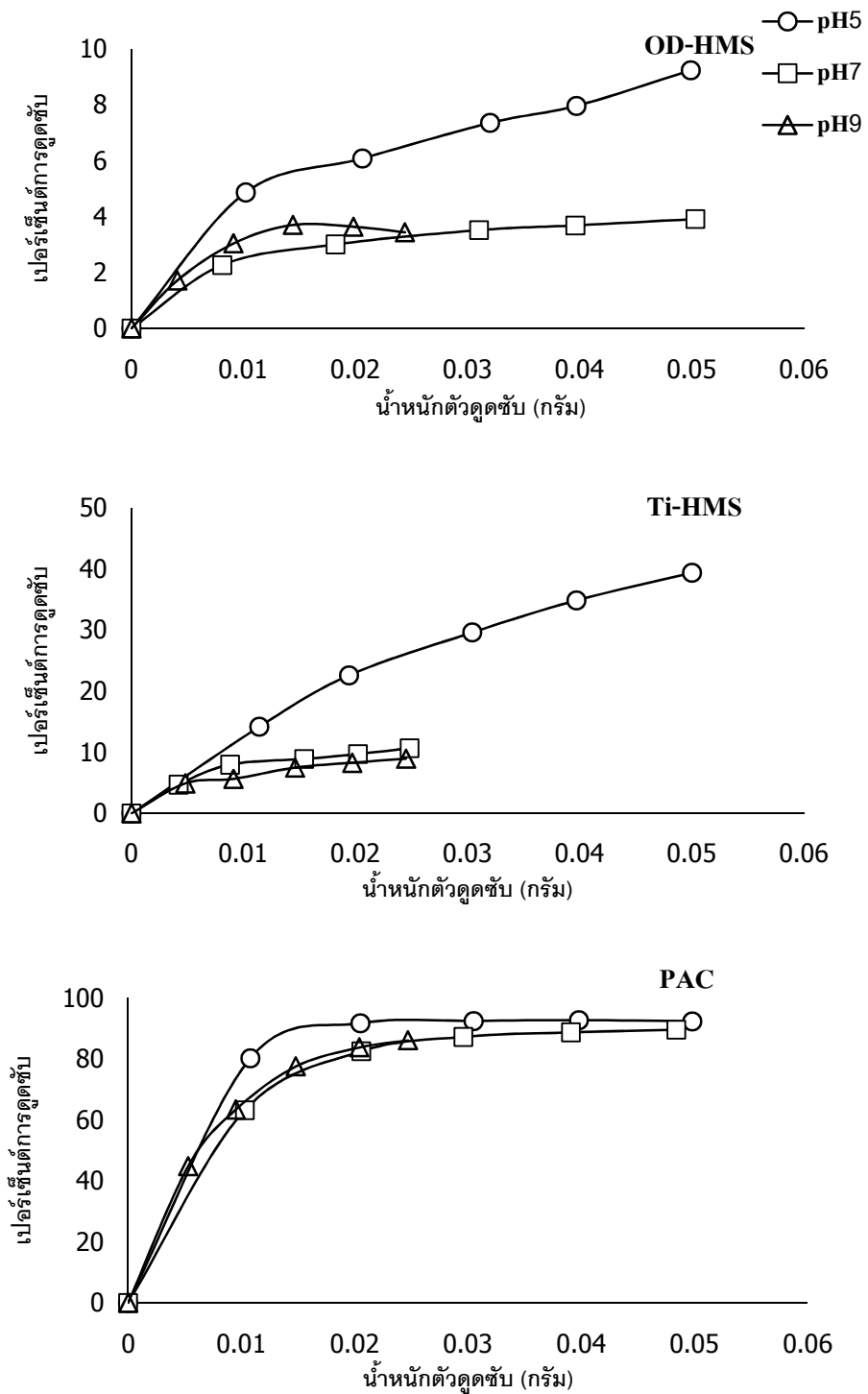


ภาพที่ 4.11 (ต่อ) ผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับกรดฮิวมิกโดยตัวดูดซับชนิดต่างๆ โดยควบคุม ความแรงไอออนเท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตรที่อุณหภูมิ 25 ± 2 °ซ

จากภาพที่ 4.11 พบว่า AM-HMS MP-HMS OD-HMS และ PAC สามารถดูดซับกรดฮิวมิกได้ดีที่สุดที่พีเอช 5 รองลงมาคือ 7 และ 9 ตามลำดับซึ่งคาดว่าน่าจะเกิดจากแรงทางประจุไฟฟ้าเป็นหลักเช่นเดียวกับการดูดซับลิแกนด์ และแทนนิน



ภาพที่ 4.12 ผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับกรดฟูลวิกโดยตัวดูดซับชนิดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 25 ± 2 °ซ



ภาพที่ 4.12 (ต่อ) ผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับกรดฟูลวิคโดยตัวดูดซับชนิดต่าง ๆ
ที่อุณหภูมิ 25 ± 2 °ซ

จากภาพที่ 4.12 พบว่า OD-HMS Ti-HMS และ AM-HMS มีความสามารถในการดูดซับกรดฟูลวีกสูงที่สุดที่พีเอช 5 ส่วนที่พีเอช 7 และ 9 ไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ส่วน PAC Fe_3O_4 และ MP-HMS พบว่าความสามารถในการดูดซับกรดฟูลวีกที่พีเอช 5 7 และ 9 ไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญแต่อย่างไรก็ตามที่พีเอช 5 ยังคงมีความสามารถในการดูดซับสูงกว่าที่พีเอช 7 และ 9 อยู่เล็กน้อยดังนั้นแรงทางประจุไฟฟ้าจึงน่าจะเป็นอันตรกิริยาหลักในการดูดซับ

จากผลการศึกษาผลของพีเอชที่ส่งผลต่อการดูดซับสารประกอบพอลิฟีนอลชี้ให้เห็นว่าแรงทางประจุไฟฟ้าเป็นอันตรกิริยาหลักของการดูดซับโดยเฉพาะกับตัวดูดซับที่มี pH_{ZPC} สูงเช่น AM-HMS และ PAC ส่วน ตัวดูดซับที่มีหมู่โครงสร้างที่ไม่สามารถแตกตัวให้ประจุบวกบนพื้นผิวอย่าง OD-HMS จะมีแรงแวนเดอร์วาลส์เป็นอันตรกิริยาหลัก และอีกหนึ่งปัจจัยที่ส่งผลให้ที่พีเอชสูงขึ้นความสามารถในการดูดซับลดลงคือ OH^- ของน้ำจะมีปริมาณสูงขึ้นทำให้เกิดการแย่งพื้นที่จำเพาะในการดูดซับระหว่างพื้นผิวของตัวดูดซับกับประจุลบจากโครงสร้างของสารประกอบพอลิฟีนอลจึงทำให้ที่พีเอชสูงขึ้นความสามารถในการดูดซับลดลง

เมื่อนำผลการทดลองมาพิจารณาโดยใช้สมการทางคณิตศาสตร์ของไอโซเทอรัมสองแบบคือ สมการไอโซเทอรัมการดูดซับแบบแลงเมียร์ และสมการไอโซเทอรัมการดูดซับแบบฟรุนด์ลิช เมื่อพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) ของแบบจำลองการดูดซับทั้งสองพบว่าค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ของทั้งสองสมการใกล้เคียงกันโดยในการดูดซับลิกันิน โดยทุกตัวดูดซับที่ทำการศึกษาแล้วสามารถดูดซับลิกันินได้สอดคล้องกับสมการแลงเมียร์มากกว่าฟรุนด์ลิช การดูดซับแทนนินโดย OD-HMS Al-MCM41Ti-HMS สอดคล้องกับสมการไอโซเทอรัมการดูดซับแบบแลงเมียร์ส่วน AM-HMS MP-HMS PAC และ Fe_3O_4 สอดคล้องกับสมการไอโซเทอรัมการดูดซับแบบฟรุนด์ลิช การดูดซับกรดฮิวมิกพบว่า AM-HMS MP-HMS OD-HMS และ PAC สอดคล้องกับสมการไอโซเทอรัมการดูดซับแบบฟรุนด์ลิช ซึ่งค่าคงที่ไอโซเทอรัมการดูดซับ ลิกันิน แทนนิน และกรดฮิวมิก โดยตัวดูดซับชนิดต่างๆ แสดงในตารางที่ 4.4 ถึง 4.6

ตารางที่ 4.4 ค่าคงที่ไอโซเทอรั่มการดูดซับลิแกนด์ โดยตัวดูดซับชนิดต่างๆ

ตัวดูดซับ	พีเอช	Langmuir			Freundlich		
		q_m	B	R^2	K_f	$1/n$	R^2
AM-HMS	5	230.42	0.040	0.9883	29.132	0.388	0.9626
	7	243.05	0.038	0.9911	32.409	0.373	0.9537
	9	124.94	0.031	0.9762	11.046	0.464	0.9097
MP-HMS	5	37.21	0.011	0.9856	2.865	0.407	0.9766
	7	18.53	0.020	0.8546	3.844	0.254	0.7004
	9	34.28	0.003	0.9759	0.438	0.045	0.9606
OD-HMS	5	119.01	0.038	0.9860	22.026	0.295	0.9702
	7	76.49	0.020	0.9811	10.662	0.322	0.9658
	9	56.81	0.006	0.9909	2.982	0.445	0.9769
PAC	5	144.38	0.016	0.9922	11.468	0.429	0.9802
	7	167.99	0.014	0.9872	11.412	0.451	0.9678
	9	96.90	0.011	0.9774	3.789	0.554	0.9436
Al-MCM41	5	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	7	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	9	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Ti-HMS	5	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	7	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	9	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Fe ₃ O ₄	5	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	7	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	9	NA	NA	NA	NA	NA	NA
SCP	5	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	7	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	9	NA	NA	NA	NA	NA	NA
HMS	5	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	7	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	9	NA	NA	NA	NA	NA	NA

หมายเหตุ N/A: not available

ตารางที่ 4.5 ค่าคงที่ไอโซเทอร์มการดูดซับ แทนนิน โดยตัวดูดซับชนิดต่างๆ

ตัวดูดซับ	พีเอช	Langmuir			Freundlich		
		q_m	b	R^2	K_f	$1/n$	R^2
AM-HMS	5	454.55	0.0045	0.9699	2.010	1.071	0.9738
	7	33.99	0.014	0.9680	15.946	0.531	0.9162
	9	400.00	0.0067	0.9901	2.813	0.882	0.9871
MP-HMS	5	127.39	0.007	0.9923	5.028	0.507	0.9877
	7	67.93	0.017	0.9395	8.177	0.343	0.9950
	9	70.06	0.026	0.9663	11.938	0.295	0.9290
OD-HMS	5	69.40	0.012	0.9813	5.724	0.395	0.9760
	7	69.91	0.005	0.9777	2.137	0.528	0.9778
	9	77.71	0.002	0.9568	0.479	0.723	0.9269
Al-MCM41	5	65.71	0.005	0.8627	1.605	0.561	0.9244
	7	156.42	0.007	0.9662	5.123	0.535	0.9426
	9	54.28	0.014	0.9010	4.432	0.412	0.8517
Ti-HMS	5	203.62	0.042	0.9658	31.713	0.336	0.9371
	7	140.79	0.022	0.9871	17.819	0.347	0.9103
	9	110.39	0.032	0.8916	17.904	0.312	0.9724
PAC	5	374.01	0.153	0.6773	124.909	0.248	0.9847
	7	291.99	0.129	0.9405	72.569	0.292	0.9452
	9	410.66	0.032	0.9578	34.353	0.497	0.9572
Fe ₃ O ₄	5	173.97	0.202	0.9286	57.340	0.215	0.9838
	7	266.89	0.018	0.9451	17.847	0.479	0.9617
	9	165.42	0.035	0.9750	24.214	0.341	0.9845
SCP	5	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	7	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	9	NA	NA	NA	NA	NA	NA
HMS	5	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	7	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	9	NA	NA	NA	NA	NA	NA

หมายเหตุ N/A: not available

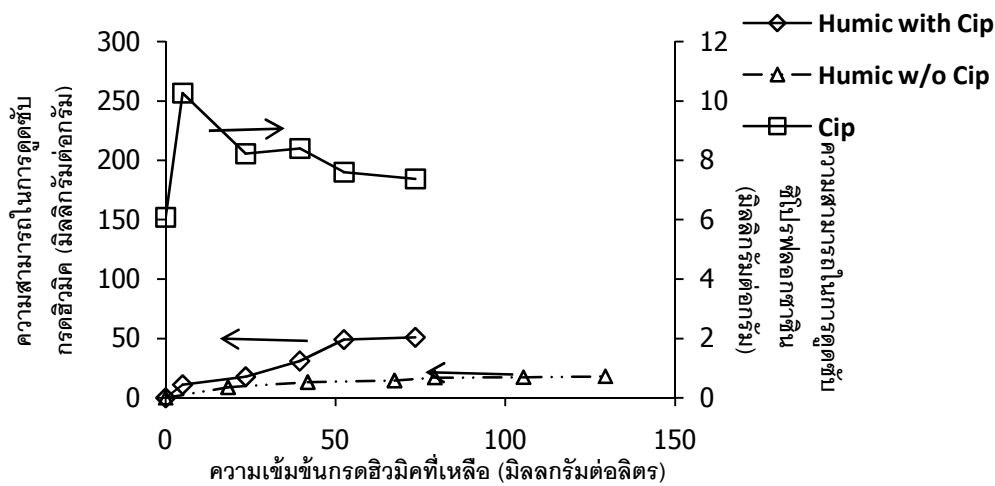
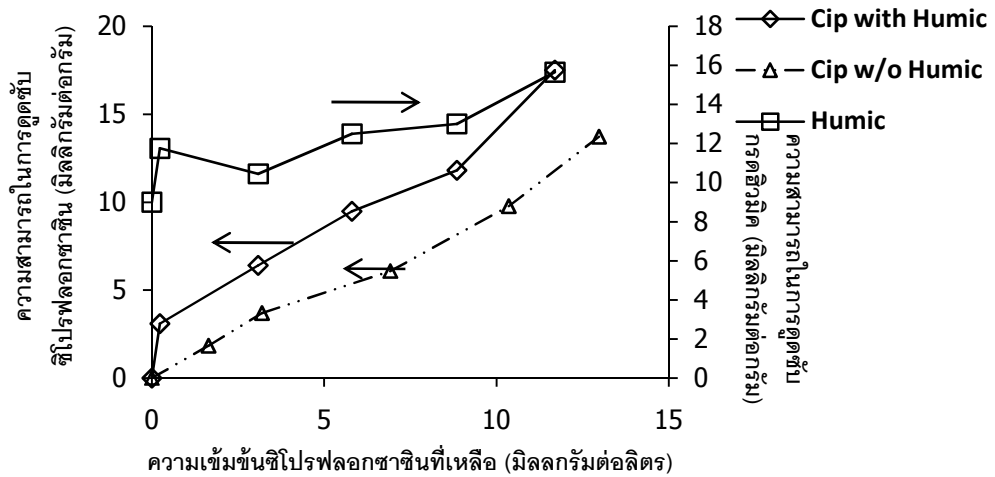
ตารางที่ 4.6 ค่าคงที่ไอโซเทอรั่มการดูดซับกรดฮิวมิกโดยตัวดูดซับชนิดต่างๆ

ตัวดูดซับ	พีเอช	Langmuir			Freundlich		
		q_m	b	R^2	K_f	$1/n$	R^2
AM-HMS	5	102.52	0.342	0.8913	34.74	0.282	0.9681
	7	96.51	0.205	0.9439	33.03	0.250	0.9434
	9	78.22	0.119	0.9489	19.79	0.302	0.9709
MP-HMS	5	22.62	8.6667	0.0329	20.87	50.51	0.1328
	7	26.43	0.018	0.9315	2.02	0.454	0.8461
	9	20.08	0.016	0.8035	1.39	0.469	0.8890
OD-HMS	5	25.47	0.050	0.8758	5.65	0.284	0.8109
	7	25.28	0.018	0.9665	1.74	0.480	0.9969
	9	40.45	0.005	0.9488	0.52	0.703	0.9545
PAC	5	79.78	0.027	0.9710	7.16	0.462	0.9703
	7	69.12	0.030	0.9913	6.48	0.453	0.9872
	9	58.35	0.028	0.9477	6.01	0.428	0.9917
Al-MCM41	5	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	7	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	9	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Ti-HMS	5	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	7	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	9	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Fe ₃ O ₄	5	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	7	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	9	NA	NA	NA	NA	NA	NA
SCP	5	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	7	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	9	NA	NA	NA	NA	NA	NA
HMS	5	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	7	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	9	NA	NA	NA	NA	NA	NA

หมายเหตุ N/A: not available

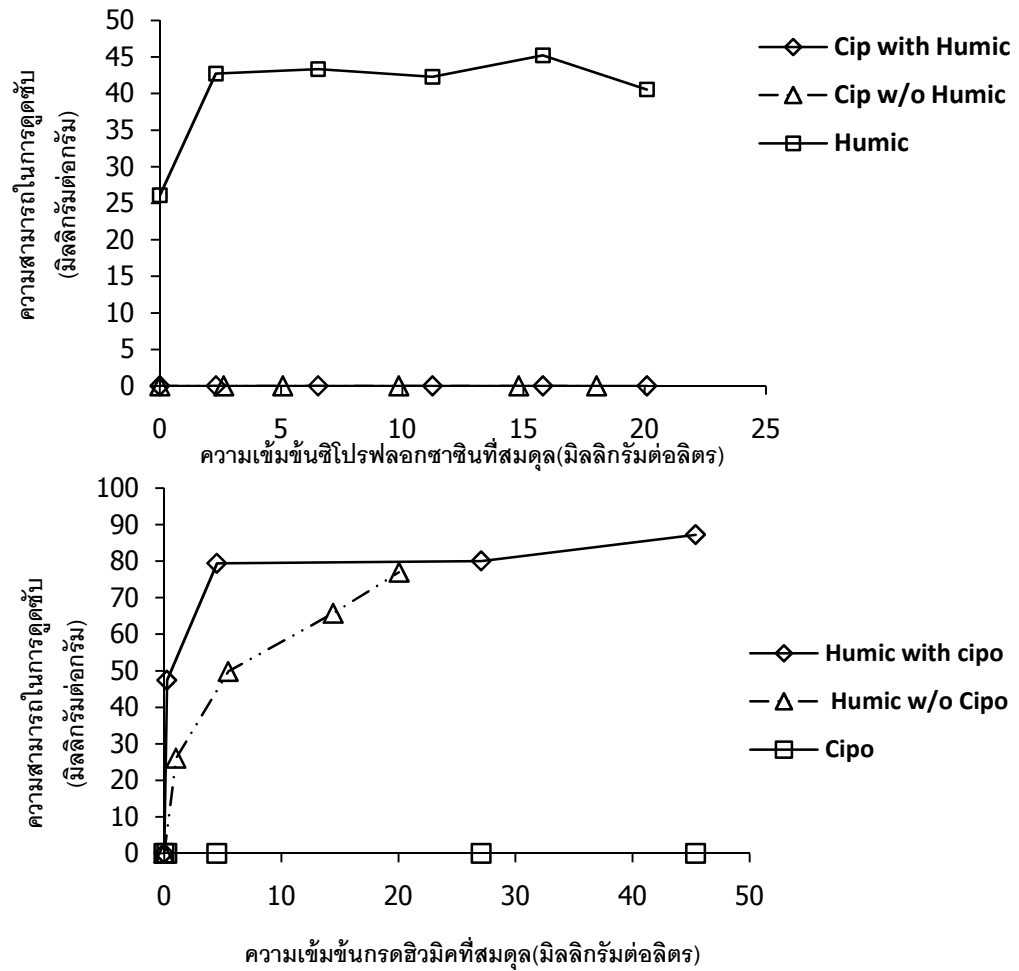
4.4 การศึกษาสมบัติในการคัดเลือก (Selectivity) ของตัวดูดซับ

จากการศึกษาคุณสมบัติในการคัดเลือกสารประกอบพอลิฟีนอลบนตัวดูดซับเมโซพอร์สซิลิเกตและซูเปอร์พาราแมกเนติก โดยการควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 ความแรงไอออน 0.01 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส โดยศึกษาในสารละลายกรดฮิวมิกผสมซีโปรฟลอกซาซิน (Ciprofloxacin) ซึ่งผลการศึกษาแสดงในภาพที่ 4.13 ถึง 4.18 และศึกษาในสารละลายลิกนินผสมซีโปรฟลอกซาซินแสดงในภาพที่ 4.19 ถึง 4.20



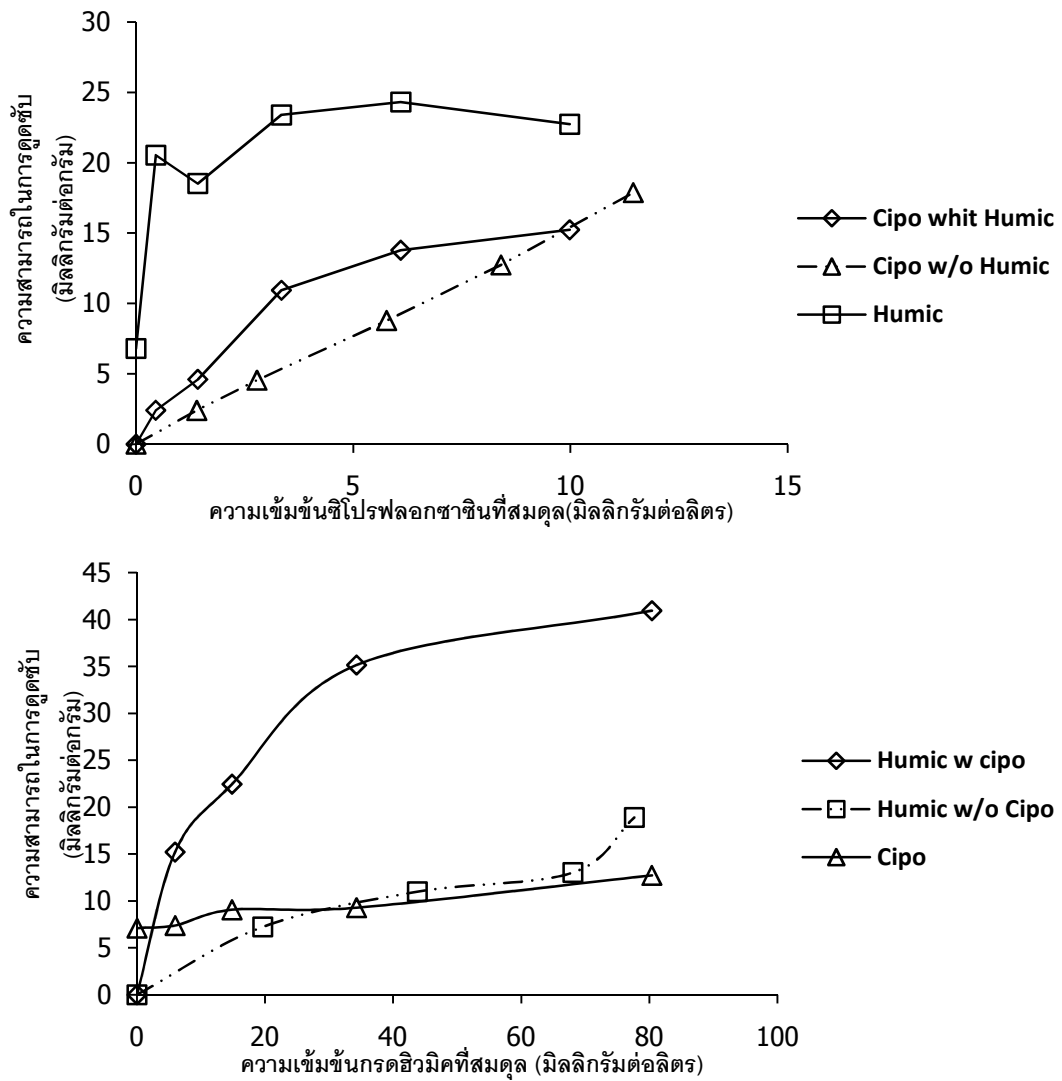
ภาพที่ 4.13 สมบัติในการคัดเลือกดูดซับกรดฮิวมิกบนตัวดูดซับ MP-HMS โดยควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 ความแรงไอออนเท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 25 ± 2 °ซ

จากภาพที่ 4.13 พบว่าการมีอยู่ของกรดฮิวมิกทำให้ความสามารถในการดูดซับซีโปรฟลอกซาซินโดย MP-HMS สูงขึ้น และการมีอยู่ของซีโปรฟลอกซาซินก็ทำให้ความสามารถในการดูดซับกรดฮิวมิกสูงขึ้นด้วยเช่นกัน



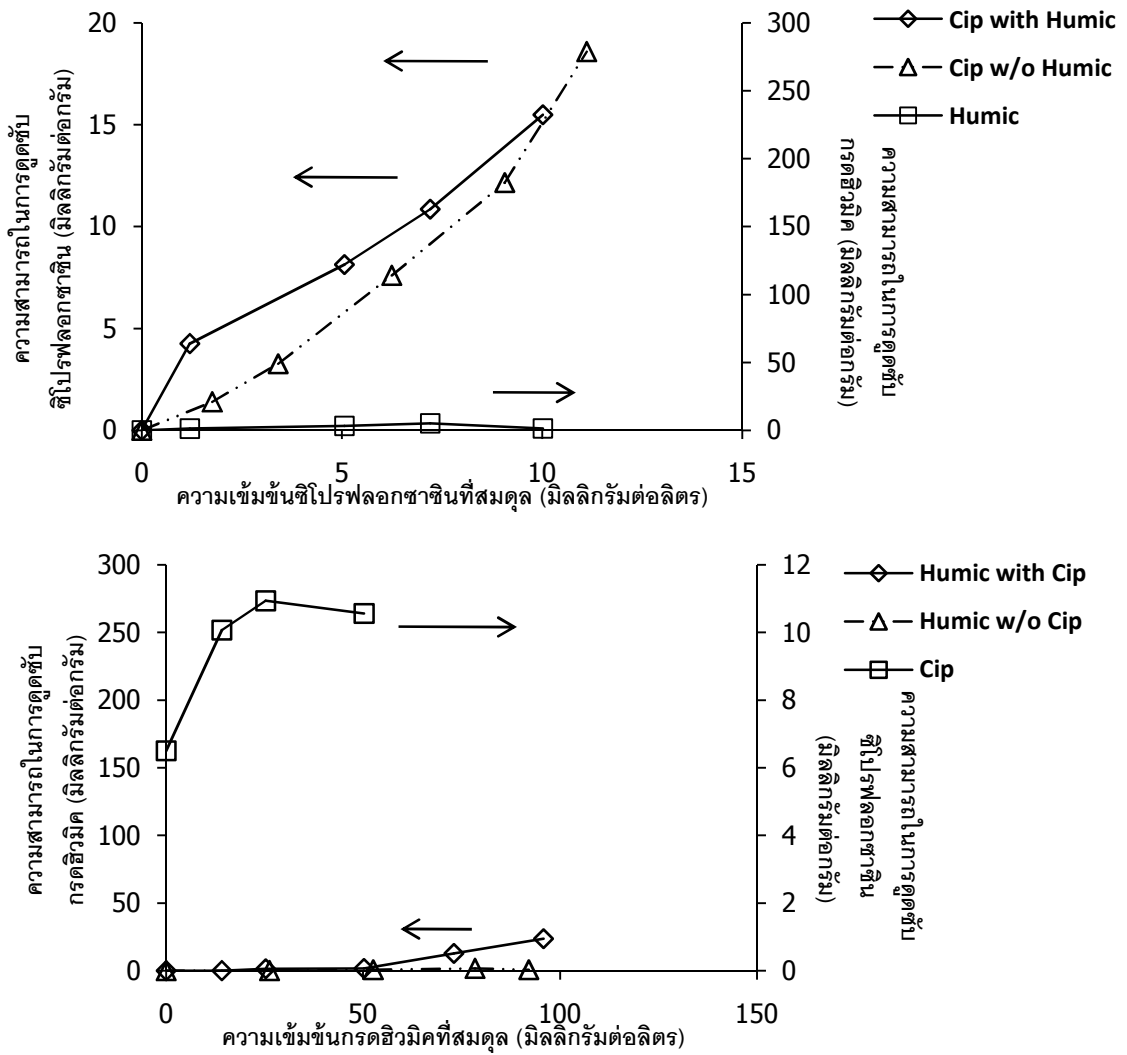
ภาพที่ 4.14 สมบัติในการคัดเลือกดูดซับกรดฮิวมิคบนตัวดูดซับ AM-HMS โดยควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 ความแรงไอออนเท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 25 ± 2 °ซ

จากภาพที่ 4.14 พบว่าการมีอยู่ของกรดฮิวมิคไม่ส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับซิโปรฟลอกซาซินเพิ่มขึ้น แต่การมีอยู่ของซิโปรฟลอกซาซินส่งเสริมให้ความสามารถในการดูดซับกรดฮิวมิคของ AM-HMS เพิ่มขึ้นแม้ว่า AM-HMS จะไม่ได้ดูดซับซิโปรฟลอกซาซินก็ตาม



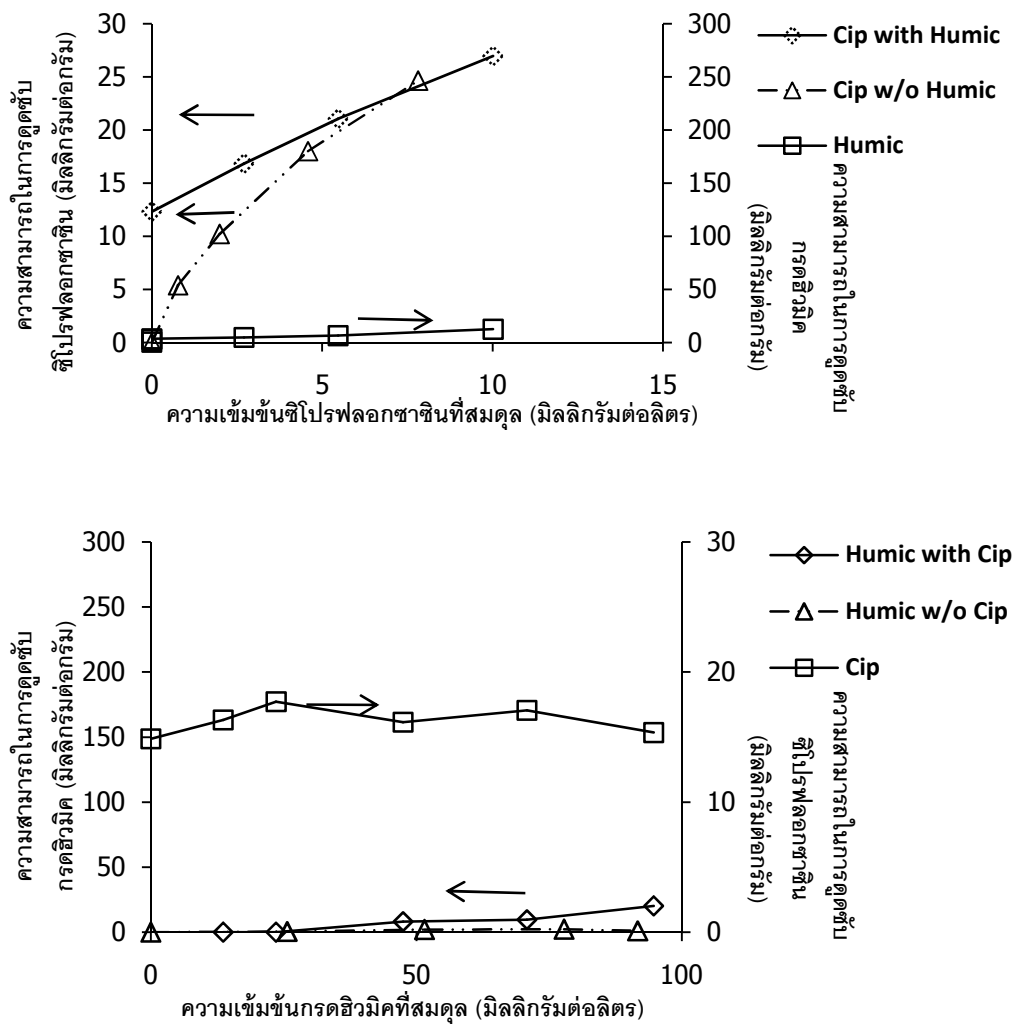
ภาพที่ 4.15 สมบัติในการคัดเลือกดูดซับกรดฮิวมิคบนตัวดูดซับ OD-HMS โดยควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 ความแรงไอออนเท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 25 ± 2 °ซ

จากภาพที่ 4.15 การมีอยู่ของกรดฮิวมิคทำให้ความสามารถในการดูดซับซีโปรฟลอกซาซินเพิ่มขึ้นเล็กน้อย แต่การมีอยู่ของซีโปรฟลอกซาซินทำให้ความสามารถในการดูดซับกรดฮิวมิคของ OD-HMS เพิ่มขึ้น



ภาพที่ 4.16 สมบัติในการคัดเลือกดูดซับกรดฮิวมิกบนตัวดูดซับ AI-MCM41 โดยควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 ความแรงไอออนเท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 25 ± 2 °ซ

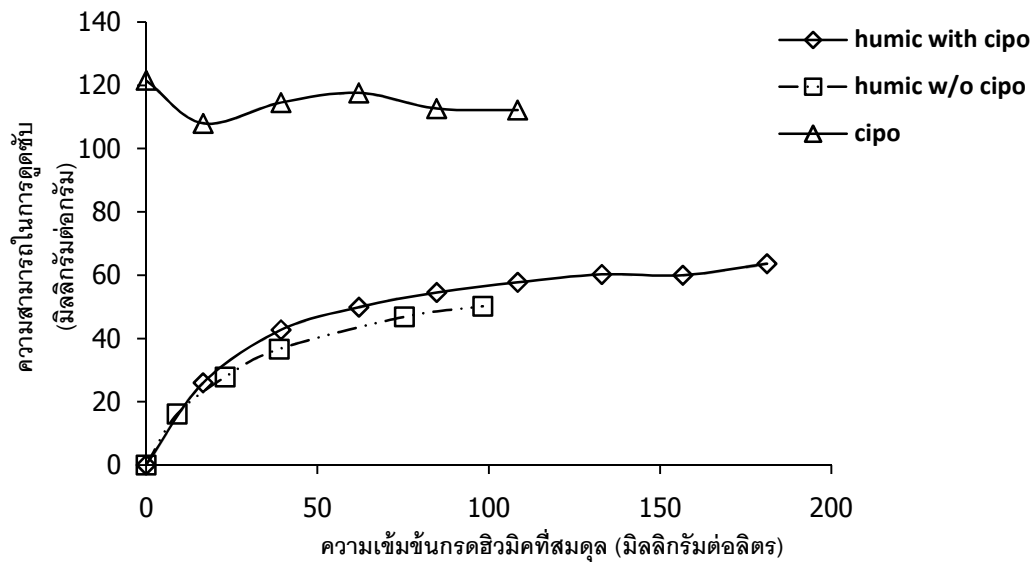
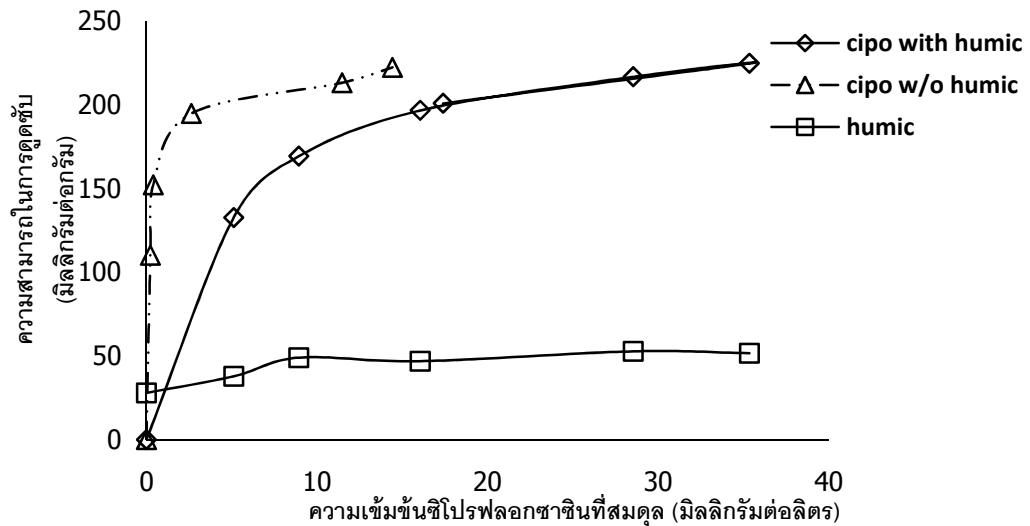
จากภาพที่ 4.16 การมีอยู่ของกรดฮิวมิกส่งเสริมให้ความสามารถในการดูดซับซีโปรฟลอกซาซินของ AI-MCM41 สูงขึ้นแม้ว่า AI-MCM41 จะไม่ดูดซับกรดฮิวมิก และการมีอยู่ของซีโปรฟลอกซาซินไม่มีผลต่อการดูดซับกรดฮิวมิก



ภาพที่ 4.17 สมบัติในการคัดเลือกดูดซับกรดฮิวมิกบนตัวดูดซับ Ti-HMS โดยควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 ความแรงไอออนเท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$

จากภาพที่ 4.17 การมีอยู่ของกรดฮิวมิกทำให้ความสามารถในการดูดซับซีโปรฟลอกซาซินของ Ti-HMS สูงขึ้นแม้ว่า Ti-HMS จะไม่ดูดซับกรดฮิวมิก และการมีอยู่ของซีโปรฟลอกซาซินไม่มีผลต่อการดูดซับกรดฮิวมิก

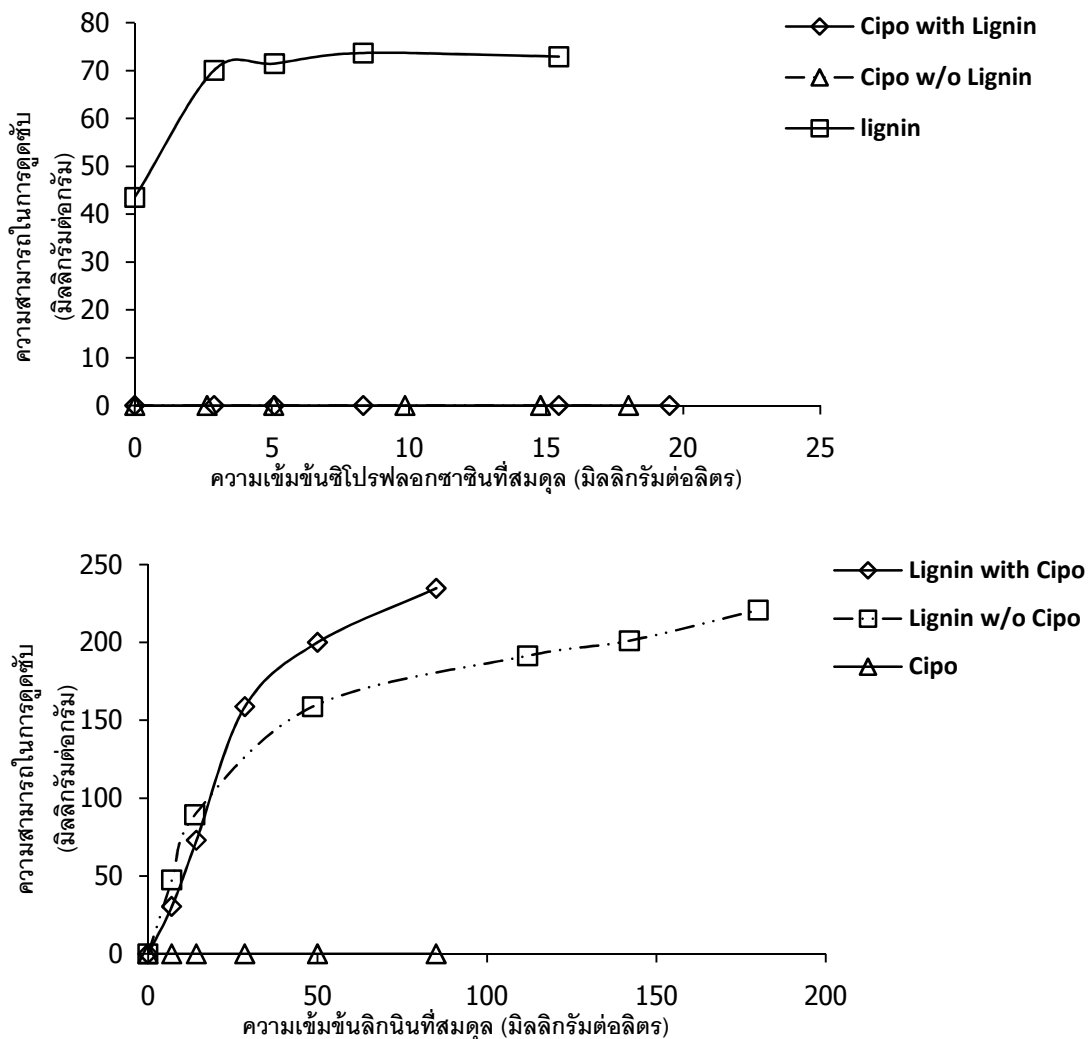
จากภาพที่ 4.13 ถึง 4.17 พบว่าความสามารถในการดูดซับสารผสมระหว่างกรดฮิวมิกกับซีโปรฟลอกซาซินสูงกว่าความสามารถในการดูดซับกรดฮิวมิก หรือ ซีโปรฟลอกซาซินที่เป็นสารละลายเดี่ยว คาดว่าน่าจะเกิดจากกรดฮิวมิกและซีโปรฟลอกซาซินมีการรวมตัวกันก่อนการดูดซับทำให้มีโมเลกุลใหญ่ขึ้นทำให้เกิดการดูดซับได้ง่ายขึ้นจึงทำให้ความสามารถในการดูดซับสารละลายผสมสูงกว่าสารละลายเดี่ยว



ภาพที่ 4.18 สมบัติในการคัดเลือกดูดซับกรดฮิวมิกบนตัวดูดซับ PAC โดยควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 ความแรงไอออนเท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 25 ± 2 °ซ

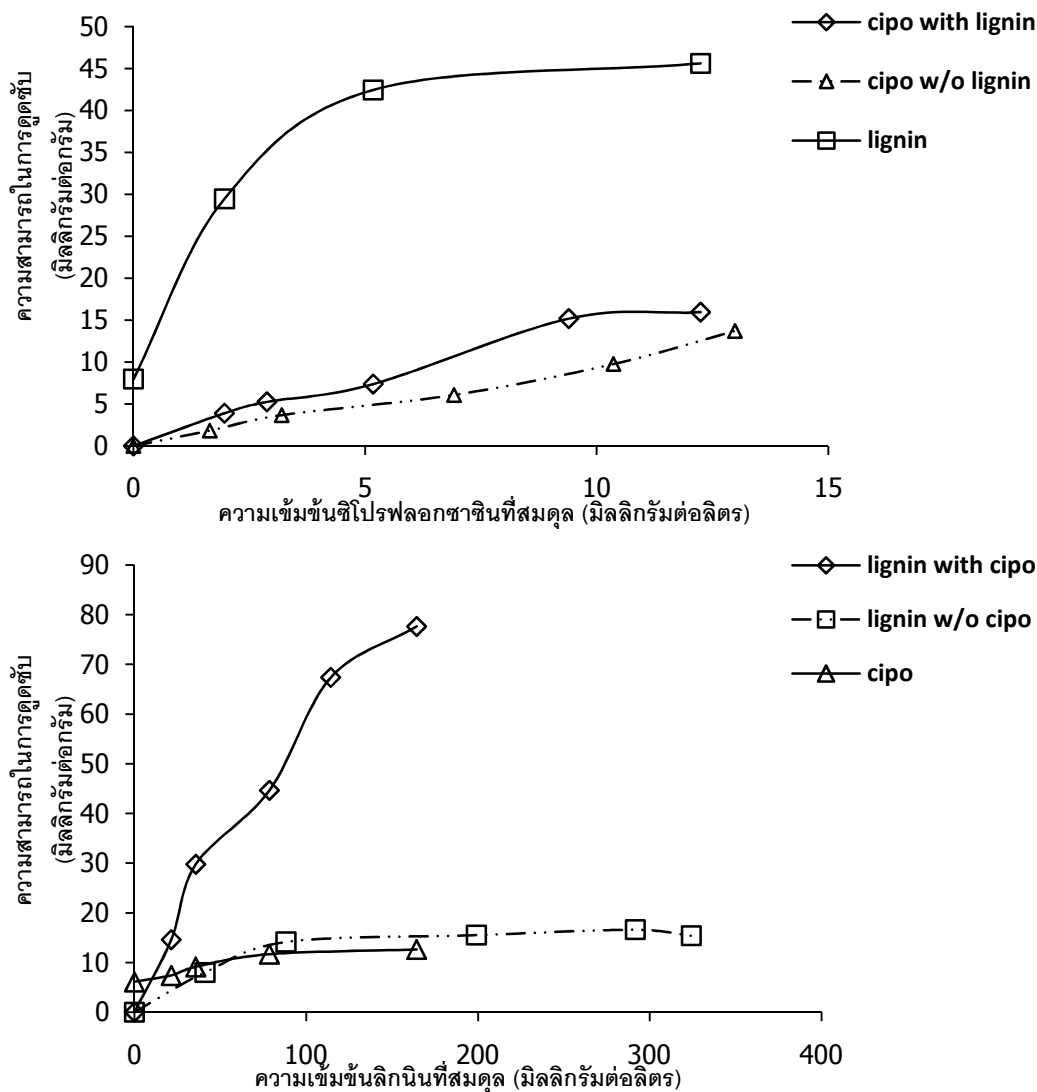
จากภาพที่ 4.18 การมีอยู่ของกรดฮิวมิกทำให้ความสามารถในการดูดซับซีโปรฟลอกซาซินของ PAC ลดลง และการมีอยู่ของซีโปรฟลอกซาซินไม่มีผลต่อความสามารถการดูดซับกรดฮิวมิกของ PAC ซึ่งความสามารถของ PAC ในการดูดซับซีโปรฟลอกซาซินในสารละลายผสมต่ำกว่าการดูดซับซีโปรฟลอกซาซินที่เป็นสารละลายเดียวนั้นคาดว่าน่าจะเกิดจากการแย่งชิงพื้นผิวจำเพาะในการดูดซับโดยกรดฮิวมิก เพราะเมื่อพิจารณาจากภาพที่ 4.1 (ค) พบว่า PAC มีอัตราเร็วในการดูดซับกรดฮิวมิกสูงมากในช่วง 15 นาทีแรกและเข้าสู่สภาวะสมดุลภายใน 1.5 ชั่วโมง อาจทำให้การดูดซับเสร็จสิ้นก่อนการรวมตัวกันระหว่างกรดฮิวมิกและซีโปรฟลอกซาซิน จึงคาดว่าน่าจะเป็นปัจจัยที่ทำให้ความสามารถในการดูดซับซีโปรฟลอกซาซินในสารละลายผสมต่ำกว่าสารละลายเดี่ยว

การศึกษาการคัดเลือกดูดซับสารละลายลิกนินที่ผสมซีโปรฟลอกซาซินทำการศึกษาโดยคัดเลือกตัวดูดซับที่มีความสามารถดูดซับลิกนินและซีโปรฟลอกซาซินได้ดีที่สุดมาเป็นตัวแทนในการศึกษา โดยตัวกลางที่ดูดซับลิกนินได้ดีที่สุดคือ AM-HMS และตัวกลางที่ดูดซับซีโปรฟลอกซาซินได้ดีที่สุดที่นำมาทำการศึกษาคือ MP-HMS ซึ่งผลการศึกษาแสดงในภาพที่ 4.19 ถึง 4.20



ภาพที่ 4.19 สมบัติในการคัดเลือกดูดซับลิกนินบนตัวดูดซับ AM-HMS โดยควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 ความแรงไอออนเท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 25 ± 2 °ซ

จากภาพที่ 4.19 การมีอยู่ของลิกนินไม่มีผลต่อความสามารถของ AM-HMS ในการดูดซับซีโปรฟลอกซาซิน และการมีอยู่ของซีโปรฟลอกซาซินทำให้ความสามารถของ AM-HMS ในการดูดซับลิกนินเพิ่มขึ้น



ภาพที่ 4.20 สมบัติในการคัดเลือกดูดซับลิกนินบนตัวดูดซับ MP-HMS โดยควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 ความแรงไอออนเท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$

จากภาพที่ 4.20 การมีอยู่ของลิกนินทำให้ความสามารถในการดูดซับของ MP-HMS ในการดูดซับซีโปรฟลอกซาซินเพิ่มขึ้นเล็กน้อยและการมีอยู่ของซีโปรฟลอกซาซินทำให้ความสามารถในการดูดซับของ MP-HMS ในการดูดซับลิกนินเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ

จากภาพที่ 4.20 ถึง 4.21 พบว่าความสามารถในการดูดซับสารผสมระหว่างลิกนินกับซีโปรฟลอกซาซินสูงกว่าความสามารถในการดูดซับลิกนิน หรือ ซีโปรฟลอกซาซินที่เป็นสารละลายเดี่ยว คาดว่าน่าจะเป็นผลจากลิกนินและซีโปรฟลอกซาซินมีการรวมตัวกันก่อนการดูดซับ ทำให้มีโมเลกุลใหญ่ขึ้นทำให้เกิดการดูดซับได้ง่ายขึ้นจึงทำให้ความสามารถในการดูดซับสารละลายผสมสูงกว่าสารละลายเดี่ยว

จากศึกษาการดูดซับสารผสมระหว่างกรดฮิวมิกและซีโปรฟลอกซาซินพบว่า AM-HMS มีความสามารถในการคัดเลือกดูดซับเฉพาะกรดฮิวมิก ส่วน Ti-HMS และ Al-MCM41 มีความสามารถในการคัดเลือกดูดซับเฉพาะซีโปรฟลอกซาซิน และจากการศึกษาการดูดซับสารผสมระหว่างลิกนิน และซีโปรฟลอกซาซินพบว่า AM-HMS มีความสามารถในการเลือกดูดซับเฉพาะลิกนินเช่นกัน ซึ่งคาดว่ากรณีที่ AM-HMS เลือกดูดเฉพาะกรดฮิวมิกและลิกนินในสารละลายผสมซีโปรฟลอกซาซินอาจเกิดจาก AM-HMS เป็นตัวดูดซับที่มีพื้นผิวที่มีความชอบน้ำ แต่ซีโปรฟลอกซาซินเป็นสารที่ไม่ชอบน้ำ ถึงแม้ว่าซีโปรฟลอกซาซินจะแตกตัวให้ประจุลบได้แต่ความแรงของการดูดระหว่างประจุอาจไม่มากพอ หรืออาจน้อยกว่าแรงด้านของชั้นฟิล์มที่มีสมบัติความชอบน้ำที่แตกต่างกันมากเกินไป

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาการดูดซับสารประกอบพอลิฟีนอล 4 ชนิด ได้แก่ ลิกนิน แทนนิน กรดฮิวมิก และกรดฟูลวิกโดยใช้ HMS AM-HMS MP-HMS OD-HMS Ti-HMS AI-MCM41 Fe_3O_4 SCP เปรียบเทียบกับ PAC สามารถสรุปได้ดังนี้

5.1.1 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวดูดซับแต่ละชนิด

ตัวกลางที่ทำการศึกษสามารถแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มตามลักษณะสมบัติความชอบน้ำ โดยกลุ่มที่มีพื้นผิวชอบน้ำ ได้แก่ HMS AM-HMS Ti-HMS AI-MCM41 Fe_3O_4 และ SCP และกลุ่มที่พื้นผิวไม่ชอบน้ำ ได้แก่ MP-HMS OD-HMS และ PAC ทุกตัวดูดซับที่ทำการศึกษามีรูพรุนขนาดกลางยกเว้น Fe_3O_4 และ SCP ที่เป็นอนุภาคที่ไม่มีรูพรุน

5.1.2 การศึกษาจลนพลศาสตร์ในการดูดซับสารประกอบพอลิฟีนอล

เวลาเข้าสู่สมดุลของการดูดซับสารประกอบพอลิฟีนอลโดยใช้ตัวดูดซับทุกชนิดที่ทำการศึกษาพบว่าในช่วง 5 นาทีแรกของการดูดซับจะมีอัตราเร็วในการดูดซับสูงและลดต่ำลงเมื่อเวลาผ่านไป และเข้าสู่สมดุลที่เวลาประมาณ 3 ชั่วโมง และพบว่าสมการการดูดซับสารประกอบพอลิฟีนอลทั้ง 3 ชนิดคือ ลิกนิน แทนนิน และกรดฮิวมิกเป็นไปตามจลนพลศาสตร์การดูดซับแบบปฏิกิริยาอันดับสองเสมือน (pseudo-second order)

5.1.3 การศึกษาไอโซเทอร์มในการดูดซับสารประกอบพอลิฟีนอล

ในการดูดซับสารประกอบพอลิฟีนอลแต่ละชนิดโดยตัวดูดซับชนิดต่างๆ มีปัจจัยหลายอย่างส่งผลต่อการดูดซับ ได้แก่ หมู่ฟังก์ชันในโครงสร้างของสารประกอบพอลิฟีนอลแต่ละชนิด ขนาดโมเลกุลของสารประกอบพอลิฟีนอล หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวดูดซับ และแรงที่สำคัญในการดูดซับสารประกอบพอลิฟีนอลโดยตัวดูดซับแต่ละชนิดที่ทำการศึกษาได้แก่ แรงทางประจุ

ไฟฟ้า แรงแวนเดอรัวาล์ ซึ่งแต่ละแรงจะเกิดขึ้นในสถานะที่ต่างกันขึ้นกับความเหมาะสมของตัวดูดซับกับสารประกอบพอลิฟีนอลที่ถูกดูดซับ นอกจากนี้พีเอชก็เป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับโดยเฉพาะกับตัวกลางที่มีค่า pH_{ZPC} สูงเช่น AM-HMS และ PAC

5.1.4 การศึกษาสมบัติในการคัดเลือก (Selectivity) ของตัวดูดซับ

กรดฮิวมิกและซีโปรฟลอกซาซินเมื่อผสมกันอาจมีอันตรกิริยาเกิดขึ้นเป็นโมเลกุลที่มีความซับซ้อน (Complex Compounds) และมีโมเลกุลใหญ่ขึ้นส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้น และจากศึกษาการดูดซับสารผสมกรดฮิวมิก และซีโปรฟลอกซาซินพบว่า AM-HMS มีความสามารถในการคัดเลือกดูดซับเฉพาะกรดฮิวมิก ส่วน Ti-HMS และ Al-MCM41 มีความสามารถในการคัดเลือกดูดซับเฉพาะซีโปรฟลอกซาซิน

5.2 ข้อเสนอแนะ

การศึกษาความเป็นไปได้ในการนำเมโซพอร์ซิลิเกตชนิดต่างๆ ไปประยุกต์ใช้เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดสารประกอบพอลิฟีนอลอาจใช้ควบคู่กับถ่านกัมมันต์ชนิดผงที่ยังคงมีความสามารถในการดูดซับมลสารอื่นสูงเพื่อลดปัญหาการแย่งชิงพื้นที่ผิวในการดูดซับทำให้ความสามารถในการดูดซับมลสารโดยรวมสูงขึ้น อีกทั้งเมโซพอร์ซิลิเกตยังสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ด้วยวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลายทำให้ลดปัญหาสารพิษที่อาจก่อให้เกิดขึ้นในขั้นตอนการเผาเพื่อนำถ่านกัมมันต์กลับมาใช้ใหม่ อย่างไรก็ตามควรมีวิธีในการจัดการมลสารที่ถูกดูดซับที่สกัดออกมารวมกับตัวทำละลายโดยใช้วิธีตามมาตรฐานการกำจัดสารพิษเพื่อลดความเสี่ยงที่อาจส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมในอนาคตนอกจากนี้อาจมีการศึกษาวิจัยเพื่อใช้เมโซพอร์ซิลิเกตชนิดต่างๆ กำจัดมลสารชนิดอื่นเพิ่มเติม

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

- ชุติมา กัลยาประสิทธิ์. 2551. ผลของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของมิโซพอร์สซิติลิตต่อการดูดซับกรดฮาโลอะซิติก. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, สาขาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- โชคเอื้อ ศรีสุชาติ. 2549. การกำจัดสีของน้ำเสียจากการฟอกเยื่อของโรงงานเยื่อกระดาษโดยใช้โซเดียมโบโรไฮไดรด์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, สาขา วิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- ณัฐพันธุ์ สุภกา. 2550. สมบัติทางแม่เหล็กอันแปลกประหลาด[ออนไลน์]. ฝ่ายถ่ายเทเทคโนโลยีและวิชาการ: ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ. แหล่งที่มา: <http://www1.stkc.go.th/content.php?url=stportalDocument/1185724013.html> [27 มีนาคม 2553]
- พิชชาภา บุญญคง. 2551. การดูดซับกรดฮาโลอะซิติกโดยใช้อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต วิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- มันสิน ตันทุลเวศม์. 2542. พิมพ์ครั้งที่ 3. วิศวกรรมการประปา เล่ม 2. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- ยรรยงค์ อินทร์ม่วง. วิกฤติการณ์มลพิษในแม่น้ำพอง. [online]. กรุงเทพมหานคร. FACT SHEET สถานการณ์สุขภาพและสิ่งแวดล้อม กรมอนามัย. แหล่งที่มา: <http://advisor.anamai.moph.go.th/factsheet/envi3-10.htm> [1 ธันวาคม 2552]
- วิภาญจน์ ฉัตรสกุลวิไล. ลิกนิน-แทนนิน [ออนไลน์]. กรุงเทพมหานคร : ศูนย์วิเคราะห์มลพิษ สำนัก.เทคโนโลยีสิ่งแวดล้อมโรงงาน กรมโรงงานอุตสาหกรรม, 2548. แหล่งที่มา: <http://www2.diw.go.th/research/%E0%CD%A1%CA%D2%C3%E0%BC%C2%E1%BE%C3%E8/%C5%D4%A1%B9%D4%B9.pdf> [1 ธันวาคม 2552]

ภาษาอังกฤษ

- Aguado, J., Arsuaga, J. M., Arencibia, A., Lindo, M. and Gascón, V. 2009. Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica. Journal of Hazardous Materials 163: 213-221.
- Ahn, W. S., Lee, D. H., Kim, T. J., Kim, J. H., Seo, G. and Ryoo, R. 1999. Post-synthetic preparations of titanium-containing mesopore molecular sieves. Applied Catalysis 181: 39-49.
- Anirudhan, T.S. and Ramachandran, M. 2006. Adsorptive removal of tannin from aqueous solutions by cationic surfactant-modified bentonite clay. Journal of Colloid and Interface Science 299 : 116–124
- Blasco, T., Corma, A., Navarro, T. and Pariente, J. P. 1995. Synthesis, characterization and catalytic activity of Ti-MCM-41 structures, Journal of Catalysis 156: 65-74.
- Bruce, I.J., Talor, J., Todd, M., Davies, M.J., Borioni, E., Sangregorio, C. and Sen, T. 2004. Synthesis, characterization and application of silica-magnetite nanocomposites. Journal of Magnetism and Magnetic materials 248: 145-160.
- Brunel, D., Cauvel, A., Fajula, F. and Drenzo, F. 1995. MCM-41 type silicas as supports for immobilized catalysts, zeolites: A refined tool for designing catalytic sites, Elsevier Science 173-180.
- Carrado, K. A. 2000. Synthetic organo- and polymer-clays: Preparation, characterization, and materials applications. Applied Clay Science 17: 1-23.
- Chin, C. M., Chen, P. W. and Wang, L. J. 2006. Removal of nanoparticles from CMP wastewater by magnetic seeding aggregation. Chemosphere 63: 1809-1813.
- Cooper, C. and Burch, R. 1999. Mesoporous materials for water treatment process. Water Research 33: 3689-3694.
- Decottignies, M., Phalippou, J. and Zarzycki, J. 1978. Synthesis of glasses by hot-pressing of gels. Journal of Materials Science 13: 2605-2615.
- Esparza-Soto, M. and Westerhoff, P. 2003. Biosorption of humic and fulvic acids to live activated sludge biomass. Water Research 37: 2300-2310.

- Ghouthi, M. A., Khraishes, M. A. M., Allen, S. J. and Ahmed, M. N. 2003. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. J. Environ. Manage 69: 229-238.
- Gontier, S. and Tuel, A. 1995. Synthesis and characterization of Ti-containing mesoporous silicas. Zeolites 15: 601-610.
- Gupta, A.K. and Gupta, M. 2005. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. Biomaterials 26: 3665-4021.
- Kim, D.H., Lee, S.H., Im, K.H., Kim, K.N., Kim, K.M., Shim, I.B., Lee, M.H. and Lee, Y.K. 2006. Surface-modified magnetite nanoparticles for hyperthermia: Preparation, characterization, and cytotoxicity studies. Current Applied Physics 681: e242-e246.
- Kong, A., Wang, J. L. and Shan, Y. 2008. Preparation of super paramagnetic crystalline mesoporous $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with high surface. Material Letters 62: 943-945
- Kruk, M., Jaroniec, M. and Sayari, A. 1999. Influence of hydrothermal restructuring conditions on structural properties of mesoporous molecular sieves. Microporous and Mesoporous Materials 27: 217-229.
- Lee, B. H., Kim, Y. H., Lee, H. J. and Yi, J. H. 2001. Synthesis of functionalized porous silicas via templating methods as heavy metal ion adsorbents: the introduction of surface hydrophilicity onto the surface of adsorbents. Microporous and Mesoporous Materials 50 (1): 77-90.
- Li, J., Wang, L., Qi, T., Zhou, Y., Liu, C., Chu, J. and Zhang, Y. 2008. Different N-containing functional groups modified mesoporous adsorbents for Cr(VI) sequestration: Synthesis, characterization and comparison. Microporous and Mesoporous Materials 110: 442-450.
- Liu, X., Ma, Z., Xing J. and Liu, H. 2004. Preparation and characterization of amino-silane modified superparamagnetic silica nanospheres. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 270: 1-6.

- Liu, X., Xing, J., Guan, Y., Shan, G. and Liu, H. 2004. Synthesis of amino-silane modified superparamagnetic silica supports and their use for protein immobilization. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 238: 127–131.
- Ma, Z., Guana, Y. and Liu, H. 2006. Superparamagnetic silica nanoparticles with immobilized metal affinity ligands for protein adsorption. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 301: 469–477.
- Marhaba, F. H. and Van, D. 2000. The variation of mass and disinfection by-product formation potential of dissolved organic matter fraction along a conventional surface water treatment plant. Journal of Hazardous Materials A74: 133-147.
- Mercier, L. and Pinnavaia, T. J. 1997. Access in mesoporous material: advantages of a uniform pore structure in the design of a heavy metal ion adsorbent for environmental remediation. Advance Materials 9: 500-503.
- Mohamed, M. M., Salama, T. M. and Yamaguchi, T. 2002. Synthesis, characterization and catalytic properties of titania-silica catalysts. Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects 207: 25-32.
- Mohan, S. V. and Karthikeyan J. 1997. Removal of lignin and tannin colour from aqueous solution by adsorption onto activated charcoal. Environmental pollution 97: 183-187.
- Noh, J.S. and Schwarz, J.A., 1988. Estimation of the point of zero charge of simple oxide by mass titration. J. Colloid Interface Sci 130: 164–175.
- Partiff, G. D. and Rochester, C. H. 1983. Adsorption of small molecules, adsorption from solution at the solid/liquid interface. Academic Press: 4-41.
- Punyapalakul, P. and Takizawa, S. 2004. Effect of organic grafting modification of hexagonal mesoporous silicate on haloacetic acids removal. Environmental Engineering Forum 44: 247-256.
- Prarat, P. 2011. Removal of haloacetonitriles by adsorption on modified inorganic porous materials. International postgraduate programs in environmental management, Graduate School, Chulalongkorn university.

- Punyapalukul, P. and Takizawa, S. 2006. Effect of surface functional group on adsorption of organic pollutants on hexagonal mesoporous silicate. Water Science & Technology : Water Supply 6: 17-25.
- Punyapalukul, P., Soonglerdsongpha, S., Kanlayaprasit, C., Ngamcharussrivichai, C. and Khaodhiar, S. 2009. Effects of crystalline structures and surface functional groups on the adsorption of haloacetic acids by inorganic materials. Journal of Hazardous Materials 171: 491-499.
- Renzo, F. D., Testa, F., Chen, J. D., Cambon, H., Galarneau, A., Plee, D. and Fajula, F. 1999. Textural control of micelle-templated mesoporous silicates: the effects of co-surfactants and alkalinity. Microporous and Mesoporous Materials 28: 437-446.
- Roy, S., Bandyopadhyay, S. and Chakravorty, D. 1996. Sol-gel synthesis of colloidal silica using cyclohexane. Journal of Materials Science Letter 15: 1872-1874.
- Runge, Troy M. A review of the chemistry involved D(E*) delignification of kraft pulps [Online]. Available from: www.ipst.edu/~aragausk/Literature_Reviews/litreview1.pdf [2005, December, 6]
- Schulthess, C. P. and Spark, D. L. 1986. Backtitration technique for proton isotherm modeling of oxide surfaces. Soil Sci. Soc. Am. J 50: 1406-1411.
- Singh, P. and Thakur, I. S. 2006. Colour removal of anaerobically treated pulp and paper mill Effluent by microorganism in two steps bioreactor. Bioresource Technology 97: 218-223.
- Stevenson, F. J. 1982. Humus chemistry: genesis, composition, reaction New York: Wiley Inter Science.
- Sun, Y.P., Li, X.Q., Cao, J., Zhang, W.X. and Wang, H.P. 2006. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. Advances in Colloid and Interface Science 120: 47-56.
- Tanev, P. T. Chibwe, M. and Pinnavaia, T.J. 1994. Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds. Lett. Nat. 368: 321-323.
- Tanev, P. T. and Pinnavaia, T. J. 1995. A neutral templating route to mesoporous molecular sieves. Science 20: 865-867.

- Tanev, P. T. and Pinnavaia, T. J. 1996. Mesoporous Silica Molecular Sieves Prepared by Ionic and Neutral Surfactant Templating: A Comparison of Physical Properties. Chemistry of Materials 8: 2068-2079.
- Tao, Q., Xu, Z., Wang, J., Liu, F., Wan, H. and Zheng, S. 2010. Adsorption of humic acid to aminopropyl functionalized SBA-15. Microporous and Mesoporous Materials 131: 177-185.
- Tuel, A. 1999. Modification of mesoporous silicates by incorporation of heteroelements in the framework. Microporous and Mesoporous Materials 27: 151-169.
- Wang, L., Wang, Z., Zhao, J., Yuan, Z., Yang, H. and Zhao, M. 1999. Preparation of mesoporous silica by co-precipitation in the presence of non-ionic surfactant. Materials Chemistry and Physics 59: 171-174.
- Wang, J., Zheng, S., Liu, J. and Xu, Z. 2010. Tannic acid adsorption on amino-functionalized magnetic mesoporous silica. Chemical Engineering Journal 165:10-16.
- Wei, F., Gu, F. N., Zhou, Y., Gao, L. Yang, J. and Zhu, J. H. 2009. Modifying MCM-41 as an efficient nitrosamine trap in aqueous solution. Solid State Sciences 11: 402-410.
- Yue, Y. H., Sun, Y., Xu, Q. and Gao, Z. 1998. Catalysis activities and properties of AlHMS mesoporous molecular sieves. Applied Catalysis 175: 131-137.
- Zhao, X. S. and Lu, G. Q. 1998. Modification of MCM-41 by surface functional with trimethylchlorosilane and adsorption study. J. Phys. Chem. B 102: 1556-1561.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก
การศึกษาจลนพลศาสตร์และไอโซเทอร์มการดูดซับ

ตารางที่ ก. 1 ข้อมูลจากการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับลิแกนด์โดย AM-HMS MP-HMS OD-HMS และ PAC ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร พีเอชเท่ากับ 7 และค่าความแรงประจุ 10 มิลลิโมล

AM-HMS		OD-HMS		MP-HMS		PAC	
t (h)	q_t	t (h)	q_t	t (h)	q_t	t (h)	q_t
0	0	0	0	0	0	0	0
0.033	15.985	0.25	13.888	1	3.843	0.0166	12.068
0.066	22.068	0.5	16.041	3	5.840	0.05	17.308
0.1	25.714	0.75	16.734	6	6.593	0.1666	22.645
0.133	27.655	1	16.639	10	6.593	0.3333	24.590
0.166	27.932	3	21.825	14	7.607	1	27.241
0.333	29.159	6	23.054			2	28.269
0.5	30.660	10	23.721			3.25	31.241
0.666	33.927	14	22.983			6	31.310
0.833	35.723					10.5	32.299
1	36.826					14	32.344
1.5	38.534						
2	39.024						
3	41.388						
15	41.65517						

ตารางที่ ก.2 ข้อมูลจากการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับแทนนินโดย AM-HMS MP-HMS OD-HMS AI-MCM41 Ti-HMS Fe_3O_4 และ PAC ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร พีเอช เท่ากับ 7 และค่าความแรงประจุ 10 มิลลิโมล

AM-HMS		MP-HMS		OD-HMS		AI-HMS	
t (h)	q_t	t (h)	q_t	t (h)	q_t	t (h)	q_t
0	0	0	0	0	0	0	0
0.066667	24.7853	0.083333	6.317316	0.0083333	7.789474	0.0166667	4.168337
0.166667	27.14132	0.166667	11.83099	0.0166667	10.18421	0.0333333	6.292585
0.333333	30.99289	1	14.63668	0.025	12.21053	0.0833333	9.659319
0.666667	32.73937	2	16.96543	0.0333333	13.28947	0.1666667	13.30661
1	35.3251	3	19.23313	0.0416667	14.13158	0.25	14.42886
3	35.51266	6	19.2119	0.05	14.65789	0.5	16.51303
6	37.33293			0.0666667	15.02632	1	17.83567
17.58333	36.27252			0.0833333	15.21053	3	17.47495
				0.5	16.65789	6	15.91182
				1	16.55263		
				3	16.57895		

ตารางที่ ก. 2 (ต่อ)

Ti-HMS		Fe ₃ O ₄		PAC	
<i>t</i> (h)	<i>q_t</i>	<i>t</i> (h)	<i>q_t</i>	<i>t</i> (h)	<i>q_t</i>
0	0	0	0	0	0
0.1666667	17.48239	0.00833333	14.07792	0.0166667	31.20867
0.6666667	23.60592	0.025	19.06494	0.05	42.12919
1	25.33109	0.05	22.83117	0.08333333	46.80468
3	27.9213	0.13333333	27.71429	0.1666667	51.1319
		0.25	30.49351	0.25	52.48585
		0.5	35.45455	0.5	54.10565
		1	39.61039	1	53.20289
		1.5	40.96104	6	53.05584
		2	43.24675		
		2.5	44.36364		
		5	44.33766		

ตารางที่ ก. 3 ข้อมูลจากการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับกรดฮิวมิกโดย AM-HMS MP-HMS OD-HMS และ PAC ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 25 มิลลิกรัมต่อลิตร พีเอชเท่ากับ 7 และค่าความแรงประจุ 10 มิลลิโมล

AM-HMS		MP-HMS		OD-HMS		PAC	
t (h)	q_t	t (h)	q_t	t (h)	q_t	t (h)	q_t
0	0	0	0	0	0	0	0
0.008333	6.10	0.0166667	0.81	0.00833333	0.86	0.0166667	5.90
0.025	9.85	0.0833333	0.96	0.0416667	2.24	0.0333333	7.01
0.058333	13.36	0.25	2.21	0.1	3.22	0.0833333	8.75
0.116666	15.86	0.5	3.53	0.25	3.89	0.25	11.03
0.35	19.40	1	4.29	0.9166667	4.81	0.75	12.46
1	20.97	2	4.74	2	5.61	1.4166667	13.42
3	22.69	6	4.78	3	5.67	2.4166667	13.36
6	22.69			6	5.67	6	13.38

ตารางที่ ก. 4 ข้อมูลจากการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับลิกันที่พีเอชเท่ากับ 7 และค่าความแรงประจุเท่ากับ 10 มิลลิโมล

AM-HMS			OD-HMS		
C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)
54.68	47.429	7.02	0	0	0
104.42	89.261	13.82	49.73	26.54	21.865
207.22	158.66	48.55	101.22	39.83	61.794
302.42	191.35	112.02	212.57	58.20	153.49
350.02	200.96	142.02	313.63	63.79	248.24
399.62	220.70	180.02	427.11	68.12	357.96
MP-HMS			PAC		
C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)
49.31	7.98	41.08	51.44	36.42	15.56
102.36	14.11	88.24	75.93	48.69	28.21
215.05	15.49	199.09	104.16	60.49	43.06
308.31	16.58	291.65	213.94	104.80	110.71
339.51	15.35	324.23	326.44	129.49	196.30
			369.68	127.40	242.91

ตารางที่ ก. 5 ข้อมูลจากการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับแทนนินที่พีเอชเท่ากับ 7 และค่าความแรงประจุเท่ากับ 10 มิลลิโมล

AM-HMS			MP-HMS			OD-HMS		
C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)
48.133	34.4934	13.812	50.257	24.2663	25.141	55.4498	14.795	39.767
101.17	77.7777	23.392	103.54	36.0158	68.071	108.642	21.206	85.9518
208.65	159.091	50.35	208.07	45.6461	163.1	210.108	34.136	176.313
313.98	207.031	110.05	311.465	58.3560	302.62	327.257	44.489	278.76
366.45	220.543	145.91	360.102	60.8226	346.066	365.590	42.811	322.77
413.96	236.493	177.46				408.923	47.748	361.413
Al-MCM41			Ti-HMS			PAC		
C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)
55.4498	25.8610	29.8473	50.2570	35.0337	15.398	55.4498	56.2873	1.13253
108.642	47.5749	62.2570	103.547	64.1400	38.7660	108.642	106.080	3.62249
210.108	72.735	138.100	208.072	104.073	107.120	210.108	181.878	23.6827
327.257	104.897	221.835	311.465	115.167	199.177	327.257	270.301	56.9558
365.590	96.9971	270.048	360.102	122.256	238.457	365.590	277.026	94.1044
408.923	103.913	301.373	406.889	116.882	290.591	408.923	279.860	133.261
Fe ₃ O ₄								
C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)						
50.2570	39.3913	11.2596						
103.547	87.4036	17.0179						
208.072	135.732	72.3393						
311.465	180.835	127.917						
360.102	206.832	152.236						
406.889	213.492	186.992						

ตารางที่ ก. 6 ข้อมูลจากการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับกรดฮิวมิกที่พีเอชเท่ากับ 7 และค่าความแรงประจุเท่ากับ 10 มิลลิโมล

AM-HMS			OD-HMS		
C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)
27.066	26.05	1.007	27.066	7.228	19.62
54.777	49.79	5.478	54.777	10.973	43.749
81.78	65.70	14.43	81.78	13.022	68.048
95.852	76.94	20.05	95.852	18.885	77.62
122.48	85.54	33.515	122.48	20.209	102.581
147.72	87.25	60.898	147.721	18.062	128.936
174.91	96.70	83.048	174.917	22.525	152.954
MP-HMS			PAC		
C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)
27.06	5.385	21.708	27.066	17.046	10.447
54.77	12.036	42.861	25.290	16.141	9.068
81.78	14.345	67.440	50.624	27.833	23.068
95.85	16.966	79.309	76.068	36.672	38.846
122.48	17.275	105.38	122.487	46.868	75.384
147.72	18.043	129.496	147.721	50.192	98.281
174.91	18.503	156.506	174.917	56.357	119.123

ตารางที่ ก. 7 ข้อมูลจากการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับกรดฟูลวิกที่พีเอชเท่ากับ 7

AM-HMS			MP-HMS			OD-HMS		
C_0 (ABS)	mass (g)	% remove	C_0 (ABS)	mass (g)	% remove	C_0 (ABS)	mass (g)	% remove
1.571	0.049	77.084	1.571	0.0502	39.910	1.761	0.0503	3.918
1.571	0.0402	75.938	1.571	0.0397	33.099	1.761	0.0396	3.691
1.571	0.0302	74.411	1.571	0.031	27.052	1.761	0.031	3.520
1.571	0.0192	70.973	1.571	0.0194	17.568	1.761	0.0182	3.009
1.571	0.0089	63.781	1.571	0.0102	10.884	1.761	0.0081	2.271
Fe ₃ O ₄			Ti-HMS			PAC		
C_0 (ABS)	mass (g)	% remove	C_0 (ABS)	mass (g)	% remove	Co (ABS)	mass (g)	% remove
1.571	0.0508	76.384	1.49	0.0248	10.671	1.571	0.0484	89.560
1.571	0.0398	70.464	1.49	0.0202	9.7315	1.571	0.0391	88.733
1.571	0.0308	61.744	1.49	0.0154	8.9261	1.571	0.0296	87.205
1.571	0.0203	48.058	1.49	0.0088	7.9865	1.571	0.0206	82.495
1.571	0.0107	30.80	1.49	0.0042	4.6979	1.571	0.0103	63.144

ตารางที่ ก. 8 ข้อมูลจากการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับลิกันินที่พีเอชเท่ากับ 5 และค่าความแรงประจุเท่ากับ 10 มิลลิโมล

AM-HMS			OD-HMS		
C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)
49.75	43.11	6.63	49.75	38.91	11.42
75.40	65.28	9.46	75.40	55.01	20.11
102.65	88.96	12.79	102.65	65.69	37.28
203.95	148.39	51.85	203.95	95.31	110.55
320.47	192.68	124.89	320.47	105.14	215.33
370.62	204.79	166.85	370.62	111.49	259.68
MP-HMS			PAC		
C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)
46.62	11.90	34.89	49.32	34.58	15.09
69.86	13.98	54.96	73.21	44.96	28.70
96	17.05	79.03	99.25	58.01	41.82
197.03	24.70	172.82	210.36	95.08	114.81
303.93	29.23	274.55	309.67	112.79	198.00
360.41	28.94	329.58	350.22	114.74	236.06

ตารางที่ ก. 9 ข้อมูลจากการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับแทนนินที่พีเอชเท่ากับ 5 และค่าความแรงประจุเท่ากับ 10 มิลลิโมล

AM-HMS			MP-HMS			OD-HMS		
C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)
50.25	33.82	16.09	48.13	23.02	24.99	48.13	20.27	28.05
103.54	77.22	27.09	101.17	40.70	60.87	101.17	29.62	70.20
208.07	157.84	50.23	208.65	63.73	144.28	208.65	45.84	161.66
311.46	225.56	81.38	313.98	83.68	229.46	313.98	53.67	260.57
360.10	293.42	117.86	366.45	85.80	277.21	366.45	53.39	312.52
			413.96	91.26	320.87	413.96	57.55	355.54
Al-MCM41			Ti-HMS			PAC		
C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)
49.20	13.128	36.14	49.20	41.37	8.043	49.207	48.007	0
102.75	20.706	81.94	102.75	90.98	14.043	102.751	104.52	0.321
208.39	27.279	181.66	208.39	139.10	64.422	208.397	203.04	9.410
309.18	34.046	274.62	309.182	171.09	140.65	364.675	314.50	37.587
364.67	46.174	341.63	364.67	183.89	186.296	405.486	349.83	62.650
			405.48	188.35	221.840			
Fe ₃ O ₄								
C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)						
48.13	46.95	0.948						
101.17	91.88	6.52						
208.65	144.2	57.91						
313.98	167.48	146.50						
366.45	175.14	186.05						
413.96	181.63	227.78						

ตารางที่ ก. 10 ข้อมูลจากการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับกรดฮิวมิกที่พีเอชเท่ากับ 5 และค่าความแรงประจุเท่ากับ 10 มิลลิโมล

AM-HMS			OD-HMS		
C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)
24.65	23.54	0.75	24.65	10.13	14.25
50.68	47.79	1.69	50.68	16.67	33.76
75.34	64.31	8.77	75.34	19.39	54.68
99.95	78.96	19.80	99.95	19.11	80.84
118.63	92.31	27.70	118.63	19.92	99.31
146.50	101.79	45.21	146.50	24.53	121.83
168.81	107.56	58.56	168.81	21.46	147.78
MP-HMS			PAC		
C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)
24.65	21.97	3.22	24.65	16.25	8.067
50.68	22.09	28.58	50.68	30.16	21.27
75.34	21.40	52.01	75.34	39.32	36.80
99.95	22.51	77.21	99.95	46.91	53.51
118.63	20.58	98.56	118.63	47.78	68.45
146.50	24.37	122.37	146.50	60.02	87.67
168.81	25.23	143.83	168.81	60.02	108.49

ตารางที่ ก. 11 ข้อมูลจากการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับกรดฟูลวิกที่พีเอชเท่ากับ 5

AM-HMS			MP-HMS			OD-HMS		
C_0 (ABS)	mass (g)	% remove	C_0 (ABS)	mass (g)	% remove	C_0 (ABS)	mass (g)	% remove
1.507	0.05	97.23	1.507	0.0497	96.70	1.507	0.0499	96.69
1.507	0.0397	97.80	1.507	0.0413	97.26	1.507	0.0397	97.37
1.507	0.0308	98.30	1.507	0.0295	98.04	1.507	0.032	97.88
1.507	0.0195	98.92	1.507	0.0202	98.66	1.507	0.0206	98.63
1.507	0.0111	99.39	1.507	0.0107	99.29	1.507	0.0102	99.32
Fe ₃ O ₄			Ti-HMS			PAC		
C_0 (ABS)	mass (g)	% remove	C_0 (ABS)	mass (g)	% remove	Co (ABS)	mass (g)	% remove
1.565	0.05	70.48	1.565	0.05	96.81	1.565	0.0498	96.82
1.565	0.0397	65.88	1.565	0.0397	97.46	1.565	0.0398	97.46
1.565	0.0304	59.87	1.565	0.0304	98.06	1.565	0.0305	98.05
1.565	0.0194	47.03	1.565	0.0194	98.76	1.565	0.0205	98.69
1.565	0.0114	25.30	1.565	0.0114	99.27	1.565	0.0108	99.31

ตารางที่ ก. 12 ข้อมูลจากการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับลิกันที่พีเอชเท่ากับ 9 และค่าความแรงประจุเท่ากับ 10 มิลลิโมล

AM-HMS			OD-HMS		
C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)
24.28	12.00	4.28	98.25	19.80	78.65
45.95	22.43	8.41	210.45	31.02	180.05
69.41	34.34	12.41	316.90	37.81	279.66
93.48	45.95	16.75	366.90	38.05	328.28
198.08	81.95	60.95	421.04	41.45	380.01
254.39	99.76	84.46			
293.68	94.75	136.08			
MP-HMS			PAC		
C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)
49.04	4.84	44.08	49.52	10.29	16.23
100.70	7.31	93.32	71.55	25.49	25.74
211.39	14.63	196.90	94.27	30.99	41.90
310.01	17.67	292.42	202.66	55.55	111.20
352.79	17.60	335.45	244.62	61.81	141.20
			297.56	64.49	190.08

ตารางที่ ก. 13 ข้อมูลจากการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับแทนนินที่พีเอชเท่ากับ 9 และค่าความแรงประจุเท่ากับ 10 มิลลิโมล

AM-HMS			MP-HMS			OD-HMS		
C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)
46.55	33.46	13.42	46.55	24.94	21.99	56.76	4.74	52.19
101.41	67.06	34.01	101.41	44.73	57.35	104.94	12.85	92.35
200.12	121.06	81.48	200.12	52.01	145.50	236.13	24.96	211.30
305.17	187.88	111.65	305.17	60.11	243.86	355.99	34.44	321.89
356.62	218.23	135.12	356.62	53.76	300.71	405.70	32.41	373.77
402.07	245.45	160.31	402.07	65.20	337.53	454.61	34.49	419.60
Al-MCM41			Ti-HMS			PAC		
C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)
56.03	16.65	39.55	46.55	36.26	10.83	56.03	51.28	3.46
102.72	30.37	72.04	101.41	62.39	41.20	102.72	95.83	7.36
177.21	33.85	144.03	200.12	74.44	125.31	177.21	151.96	20.69
285.27	42.16	242.68	305.17	95.68	210.45	285.27	222.43	46.15
			356.62	103.96	251.62	371.14	298.96	60.22
			402.07	106.06	300.26	404.94	303.45	90.86
Fe ₃ O ₄								
C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)						
46.55	40.00	7.55						
101.41	76.27	23.23						
200.12	113.85	86.27						
305.17	136.75	156.11						
356.62	147.83	198.44						
402.07	154.37	246.16						

ตารางที่ ก. 14 ข้อมูลจากการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับกรดฮิวมิกที่พีเอชเท่ากับ 9 และค่าความแรงประจุเท่ากับ 10 มิลลิโมล

AM-HMS			OD-HMS		
C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)
25.25	21.96	2.63	25.25	3.92	21.37
51.88	40.69	8.34	51.88	8.75	42.39
75.25	52.93	22.32	75.25	8.65	66.17
100.35	59.50	40.55	100.35	12.16	88.62
121.88	65.92	55.96	121.88	14.80	107.09
145.66	74.02	68.31	145.66	15.33	130.25
171.37	75.49	93.62	171.37	18.19	153.00
MP-HMS			PAC		
C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)
25.25	6.12	19.13	25.25	15.94	10.27
51.88	9.01	43.00	51.88	26.43	27.70
75.25	9.23	66.06	75.25	29.91	45.04
100.35	9.70	90.45	100.35	34.97	63.11
121.88	13.15	109.13	121.88	39.63	81.06
145.66	13.57	132.09	145.66	42.72	102.09
171.37	15.82	155.55	171.37	48.13	123.00

ตารางที่ ก. 15 ข้อมูลจากการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับกรดฟูลวีกที่พีเอชเท่ากับ 9

AM-HMS			MP-HMS			OD-HMS		
C_0 (ABS)	mass (g)	% remove	C_0 (ABS)	mass (g)	% remove	C_0 (ABS)	mass (g)	% remove
1.512	0.005	38.43	1.512	0.005	11.11	1.512	0.0041	1.72
1.512	0.0091	54.37	1.512	0.0091	14.22	1.512	0.0091	3.04
1.512	0.0151	64.29	1.512	0.0156	17.86	1.512	0.0144	3.70
1.512	0.0193	67.39	1.512	0.0195	20.04	1.512	0.0198	3.64
1.512	0.024	70.50	1.512	0.0254	22.02	1.512	0.0244	3.44
Fe ₃ O ₄			Ti-HMS			PAC		
C_0 (ABS)	mass (g)	% remove	C_0 (ABS)	mass (g)	% remove	Co (ABS)	mass (g)	% remove
1.512	0.0306	56.02	1.512	0.0048	4.89	1.512	0.0247	86.04
1.512	0.0227	39.62	1.512	0.0091	5.62	1.512	0.0204	83.73
1.512	0.0185	33.86	1.512	0.0146	7.47	1.512	0.0148	77.51
1.512	0.0129	24.54	1.512	0.0197	8.27	1.512	0.0095	63.36
1.512	0.0072	13.16	1.512	0.0245	8.93	1.512	0.0053	44.78

ตารางที่ ก. 16 ผลการศึกษาคุณสมบัติคัดเลือกในการดูดซับสารละลายผสมระหว่างกรดฮิวมิก และซีโปรฟลอกซาซินโดย MP-HMS

qe Humic (mg/g)	With Humic		W/O Humic	
	Ce Cip (mg/l)	qe CIP (mg/g)	Ce Cip (mg/l)	qe CIP (mg/g)
9	0	0	0	0
11.75	0.23	3.09	1.65	1.83
10.45	3.09	6.4	3.2	3.68
12.5	5.81	9.48	6.92	6.08
13	8.85	11.81	10.36	9.77
15.65	11.7	17.51	12.98	13.71
qe CIP (mg/g)	With CIP		W/O CIP	
	Ce Humic (mg/l)	qe Humic (mg/g)	Ce Humic (mg/l)	qe Humic (mg/g)
6.08	0	0	0	0
10.26	5.05	11	18.4	8.7
8.22	23.55	17.75	41.9	12.95
8.4	39.55	30.75	67.4	14.35
7.6	52.55	49	79.3	16.95
7.37	73.55	50.9	105.35	17.25
			129.45	18.05

ตารางที่ ก. 17 ผลการศึกษาคุณสมบัติคัดเลือกในการดูดซับสารละลายผสมระหว่างกรดฮิวมิก และซีโปรฟลอกซาซินโดย AM-HMS

qe Humic (mg/g)	With Humic		W/O Humic	
	Ce Cip (mg/l)	qe CIP (mg/g)	Ce Cip (mg/l)	qe CIP (mg/g)
26.06	0.00	0	0.00	0
42.73	2.32	0	2.64	0
43.35	6.53	0	5.07	0
42.30	11.25	0	9.85	0
45.23	15.80	0	14.80	0
40.56	20.09	0	18.01	0
qe CIP (mg/g)	With CIP		W/O CIP	
	Ce Humic (mg/l)	qe Humic (mg/g)	Ce Humic (mg/l)	qe Humic (mg/g)
0	0.23	47.37	1.01	26.06
0	4.51	79.36	5.48	49.80
0	27.09	79.99	14.43	65.71
0	45.40	87.20	20.06	76.95

ตารางที่ ก. 18 ผลการศึกษาคุณสมบัติคัดเลือกในการดูดซับสารละลายผสมระหว่างกรดฮิวมิก และซีโปรฟลอกซาซินโดย OD-HMS

qe Humic (mg/g)	With Humic		W/O Humic	
	Ce Cip (mg/l)	qe CIP (mg/g)	Ce Cip (mg/l)	qe CIP (mg/g)
6.80	0.00	0.00	0.00	0.00
20.53	0.45	2.40	1.40	2.40
18.52	1.42	4.60	2.79	4.54
23.39	3.35	10.93	5.77	8.78
24.31	6.10	13.78	8.40	12.73
22.73	9.98	15.23	11.45	17.87
qe CIP (mg/g)	With CIP		W/O CIP	
	Ce Humic (mg/l)	qe Humic (mg/g)	Ce Humic (mg/l)	qe Humic (mg/g)
7.10	0.00	0.00	0.00	0.00
7.38	5.94	15.20	19.62	7.23
9.05	14.83	22.45	43.75	10.97
9.27	34.28	35.15	68.05	13.02
12.71	80.39	40.94	77.63	18.89

ตารางที่ ก. 19 ผลการศึกษาคุณสมบัติคัดเลือกในการดูดซับสารละลายผสมระหว่างกรดฮิวมิก และซีโปรฟลอกซาซินโดย AI_MCM41

qe Humic (mg/g)	With Humic		W/O Humic	
	Ce Cip (mg/l)	qe CIP (mg/g)	Ce Cip (mg/l)	qe CIP (mg/g)
1.42	0.00	4.26	1.76	1.40
3.37	1.20	8.14	3.40	3.27
5.38	5.06	10.85	6.24	7.60
1.59	7.20	15.49	9.07	12.16
5.46	10.02	23.44	11.11	18.57
qe CIP (mg/g)	With CIP		W/O CIP	
	Ce Humic (mg/l)	qe Humic (mg/g)	Ce Humic (mg/l)	qe Humic (mg/g)
6.50	14.17	0.00	26.28	0.00
10.07	25.28	1.61	52.63	0.81
10.93	50.28	1.85	78.41	1.62
10.56	73.06	12.82	92.05	0.89
	95.83	23.81		

ตารางที่ ก. 20 ผลการศึกษาคุณสมบัติคัดเลือกในการดูดซับสารละลายผสมระหว่างกรดฮิวมิก และซีโปรฟลอกซาซินโดย Ti-HMS

qe Humic (mg/g)	With Humic		W/O Humic	
	Ce Cip (mg/l)	qe CIP (mg/g)	Ce Cip (mg/l)	qe CIP (mg/g)
0.63	0.00	0.00	0.00	0.00
2.89	0.00	4.31	0.77	5.40
3.53	0.00	12.32	2.00	10.20
4.90	2.70	16.83	4.59	18.01
6.54	5.46	21.06	7.82	24.63
12.58	10.01	26.98		
qe CIP (mg/g)	With CIP		W/O CIP	
	Ce Humic (mg/l)	qe Humic (mg/g)	Ce Humic (mg/l)	qe Humic (mg/g)
14.87	0.00	0.00	0.00	0.00
16.32	13.61	0.00	25.66	0.63
17.73	23.61	8.23	51.55	1.94
16.15	47.50	9.80	77.81	2.21
17.07	70.83	20.20	91.73	1.19
15.35	94.72	31.75		

ตารางที่ ก. 21 ผลการศึกษาคุณสมบัติคัดเลือกในการดูดซับสารละลายผสมระหว่างกรดฮิวมิก และซีโปรฟลอกซาซินโดย PAC

qe Humic (mg/g)	With Humic		W/O Humic	
	Ce Cip (mg/l)	qe CIP (mg/g)	Ce Cip (mg/l)	qe CIP (mg/g)
27.83	0.00	0.00	0.00	0.00
37.80	5.12	132.65	0.23	110.20
49.03	8.93	169.39	0.40	152.28
46.36	16.05	196.71	2.63	194.88
46.92	28.54	216.83	11.47	213.19
76.61	35.35	224.82	14.43	222.40
	17.39	200.96		
qe CIP (mg/g)	With CIP		W/O CIP	
	Ce Humic (mg/l)	qe Humic (mg/g)	Ce Humic (mg/l)	qe Humic (mg/g)
121.60	0.00	0.00	0.00	0.00
108.00	16.64	25.97	9.07	16.14
114.57	39.36	42.72	23.07	27.83
117.61	62.09	49.89	38.85	36.67
112.66	84.82	54.55	75.38	46.87
112.21	108.45	57.75	98.28	50.19
	133.00	60.25	119.12	56.36
	156.64	60.00		
	181.18	63.64		

ตารางที่ ก. 22 ผลการศึกษาคุณสมบัติคัดเลือกในการดูดซับสารละลายผสมระหว่างลิกนิน และ ซิโปรฟลอกซาซินโดย AM-HMS

qe Lignin (mg/g)	With Lignin		W/O Lignin	
	Ce Cip (mg/l)	qe CIP (mg/g)	Ce Cip (mg/l)	qe CIP (mg/g)
43.50	0.00	0.00	0.00	0.00
70.04	2.89	0.00	2.64	0.00
71.44	5.09	0.00	5.07	0.00
73.65	8.33	0.00	9.85	0.00
72.90	15.46	0.00	14.80	0.00
	19.50	0.00	18.01	0.00
qe CIP (mg/g)	With CIP		W/O CIP	
	Ce Lignin (mg/l)	qe Lignin (mg/g)	Ce Lignin (mg/l)	qe Lignin (mg/g)
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.00	7.00	30.40	7.02	47.43
0.00	14.28	72.90	13.82	89.26
0.00	28.57	158.73	48.55	158.67
0.00	50.00	200.00	112.02	191.36
0.00	85.00	234.69	142.02	200.97
			180.02	220.70

ตารางที่ ก. 23 ผลการศึกษาคุณสมบัติคัดเลือกในการดูดซับสารละลายผสมระหว่างลิกนิน และ ซิโปรฟลอกซาซินโดย MP-HMS

qe Lignin (mg/g)	With Lignin		W/O Lignin	
	Ce Cip (mg/l)	qe CIP (mg/g)	Ce Cip (mg/l)	qe CIP (mg/g)
7.99	0.00	0.00	0.00	0.00
29.46	1.96	3.90	1.65	1.83
42.43	2.88	5.25	3.20	3.68
45.59	5.17	7.37	6.92	6.08
	9.39	15.17	10.36	9.77
	12.24	15.94	12.98	13.71
qe CIP (mg/g)	With CIP		W/O CIP	
	Ce Lignin (mg/l)	qe Lignin (mg/g)	Ce Lignin (mg/l)	qe Lignin (mg/g)
6.08	0.00	0.00	0.00	0.00
7.38	21.43	14.57	41.09	7.99
9.10	35.71	29.76	88.25	14.11
11.65	78.57	44.64	199.10	15.49
12.60	114.29	67.39	291.65	16.58
	164.29	77.64	324.24	15.35

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายพัชระ รัตนะเศรษฐี เกิดเมื่อวันที่ 3 เมษายน พ.ศ. 2527 ที่จังหวัดสมุทรปราการ สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนปลายที่โรงเรียนราชวินิตบางแก้ว และสำเร็จการศึกษาระดับอุดมศึกษา ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีทางทะเล คณะเทคโนโลยีทางทะเล มหาวิทยาลัยบูรพาวิทยาเขตฯ จันทบุรี เมื่อปีการศึกษา 2548 หลังจากนั้นได้เข้าศึกษาต่อระดับมหาบัณฑิต ในหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2551