

บทที่ 3

ผลการวิจัยและวิจารณ์

สัณฐานวิทยาของเมมเบรน (Membrane morphology)

รูปที่ 4 แสดงภาพตัดขวางของสัณฐานวิทยาด้วย SEM ของเมมเบรนที่เตรียมได้ด้วยวิธีการ ผกผันวัฏภาค พบว่าพอลิซัลโฟนเมมเบรนที่เตรียมได้ทั้งหมดมีโครงสร้างแบบบอสสมมาตร ประกอบด้วยชั้นบนทึบ (dense top-layer) และชั้นย่อยที่มีความพรุน (porous sub-layer) เป็นร่องยาวรูปร่างคล้ายนิ้ว (finger-like) และช่องว่างขนาดใหญ่ปะปนอยู่ (enclosed macrovoids) ซึ่งมีลักษณะเหมือนกับเมมเบรนที่เตรียมจาก PSF เมื่อใช้ NMP เป็นตัวทำละลาย (Solvent) และน้ำเป็นตัวทำละลายที่ไม่ละลาย (non-solvent) โดยน้ำและ NMP ต้องรวมเป็นเนื้อเดียวกันคือละลายซึ่งกันและกัน แต่ NMP จะละลาย PSF แต่ น้ำไม่ละลาย PSF (Reuvers *et al.*, 1987; Mulder, 1996; Kim *et al.*, 2005) การเติมสารเติมแต่งมีผลต่อ สัณฐานวิทยาของเมมเบรนที่เตรียมได้อย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากความพรุนที่เกิดขึ้นในเมมเบรนจะเกิด ระหว่างการผกผันวัฏภาคตรงบริเวณที่มีเป็น NMP และ PEG หรือ PDXL โดยน้ำจะไหลเข้าชะ (Inflow) NMP และ PEG หรือ PDXL ในขณะเดียวกัน NMP และ PEG หรือ PDXL จะไหลออก (Outflow) (Kesting, 1985; Munari *et al.*, 1988) สัณฐานวิทยาของเมมเบรนที่เตรียมได้จากความเข้มข้นและ น้ำหนักโมเลกุลของสารเติมแต่งที่แตกต่างกัน ซึ่งเห็นว่า ขนาดของรูพรุนและความพรุนของชั้นบนเมมเบรนเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นและน้ำหนักโมเลกุลของ PEG หรือ PDXL เพิ่มขึ้น เพราะว่าความสามารถชะ PEG หรือ PDXL ออกจากเมมเบรนของ PSF/NMP/PEG หรือ PSF/NMP/PDXL ด้วยน้ำ เป็นสัดส่วนผกผัน กับความเข้มข้น และน้ำหนักโมเลกุลของ PEG และ PDXL สารละลายของ PSF มีความเสถียรเชิงอุณหพล ศาสตร์น้อยลงเมื่อความเข้มข้นและน้ำหนักโมเลกุลของ PEG หรือ PDXL เพิ่มขึ้น ความเสถียรเชิงอุณหพล ศาสตร์ที่ลดลงสามารถทำให้อัตราการแข็งตัวเร็วขึ้น (คือเพิ่มสัดส่วนของการไหลเข้าของน้ำต่อการไหลออก ของ NMP และ PEG หรือ PDXL) นั่นคือ ทำให้เมมเบรนที่เตรียมได้มีความพรุนมากขึ้น (Young and Chen, 1995; Kim and Lee, 1998; Zheng *et al.*, 2006a,b) นอกจากนั้น ยังพบว่า ความทึบของชั้นบน ของเมมเบรนและโครงสร้างของชั้นย่อยยังขึ้นอยู่กับการละลายและการแพร่ของ PEG และ PDXL เนื่องจาก ความทึบของชั้นบนเมมเบรนมีความสำคัญต่อการคัดแยกของเมมเบรน เพราะฟลักซ์ซึมผ่าน ลดลงเมื่อ ความทึบของชั้นบนเมมเบรนเพิ่มขึ้น (Jung *et al.*, 2004) ความทึบของชั้นบนเมมเบรนจะเพิ่มขึ้นเมื่อ ความเข้มข้นและน้ำหนักโมเลกุลของสารเติมแต่ง PEG หรือ PDXL เพิ่มขึ้น เพราะการแพร่ของ PEG ที่มี น้ำหนักโมเลกุลเพิ่มสูงขึ้นจะลดลงอันมีผลจากความหนืดเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเทียบกับ NMP โมเลกุลของ PSF ใช้ เวลามากขึ้นในการขึ้นมาอยู่ที่ผิว ทำให้โมเลกุล PSF มีเวลาที่สะสมมวลและจัดตัวใหม่ จึงมีชั้นบนของเมม

เบรอนมีความทึบและหนาขึ้น (Kim and Lee, 1998; Jung *et al.*, 2004; Chakrabarty *et al.*, 2008c) แต่กลับพบว่า ความหนาของชั้นบนเมมเบรอนที่ใช้ PDXL เป็นสารเติมแต่งไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นและน้ำหนักโมเลกุลของ PDXL เนื่องจากความสามารถของการแพร่ของ PDXL ที่มีโมเลกุล 10,000 Da และ 200,000 Da ไม่ได้แตกต่างกัน เพราะ PDXL ละลายน้ำได้ที่อุณหภูมิ 70°C จึงใช้อุณหภูมิของถังน้ำที่ใช้ชะ PDXL อยู่ที่ 60°C ทำให้ PSF มีเวลาน้อยลงในการรวมมวล จึงทำให้ชั้นบนของเมมเบรอนที่เกิดจากการใช้ PDXL เป็นสารเติมแต่งมีลักษณะบางกว่า (รูปที่ 5 และรูปที่ 6) สุดท้ายยังพบว่าทั้ง PEG และ PDXL สามารถลดความพรุนตัวที่คล้ายนิ้วมือในชั้นย่อยได้ เพราะสารเติมแต่งที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำถูกชะออกไปพร้อมกับ NMP ได้ง่ายและรวดเร็ว และความพรุนในชั้นบนของเมมเบรอนมีความสัมพันธ์กับการเกิดช่องว่างขนาดใหญ่ในชั้นย่อยด้วย ถ้าชั้นบนของเมมเบรอนมีความพรุนมาก อย่างเช่นในกรณีของ PSF/NMP/PDXL200,000 การเกิดช่องว่างขนาดใหญ่ในชั้นย่อยจะลดน้อยลงมาก เพราะว่าถ้าความพรุนในชั้นบนของเมมเบรอนยังมีมากเท่าไร ก็ต้องการระยะห่างจากผิวบนไปยังจุดเริ่มการสร้างช่องว่างขนาดใหญ่มากขึ้น ทั้งนี้เพื่อจำกัดการไหลเข้าของ non-solvent เนื่องจากยังมีการไหลของ non-solvent มากขึ้นจะเหนี่ยวนำการสร้างจุดเริ่มการเกิดความพรุนมากขึ้น นั่นคือไม่สามารถทำให้เป็นช่องว่างขนาดใหญ่ได้ ดังนั้น เมมเบรอนจะเป็นลักษณะคล้ายฟองน้ำที่มีความพรุนแต่ไม่มีช่องว่างขนาดใหญ่ ซึ่งเป็นส่วนสำคัญที่ทำให้เมมเบรอนมีความแข็งแรงเนื่องจากชั้นบนของเมมเบรอนมีความพรุนมากไปกลายเป็นชั้นที่ไปต้านทานการเกิดช่องว่างในชั้นย่อย (Kim and Lee, 1998)

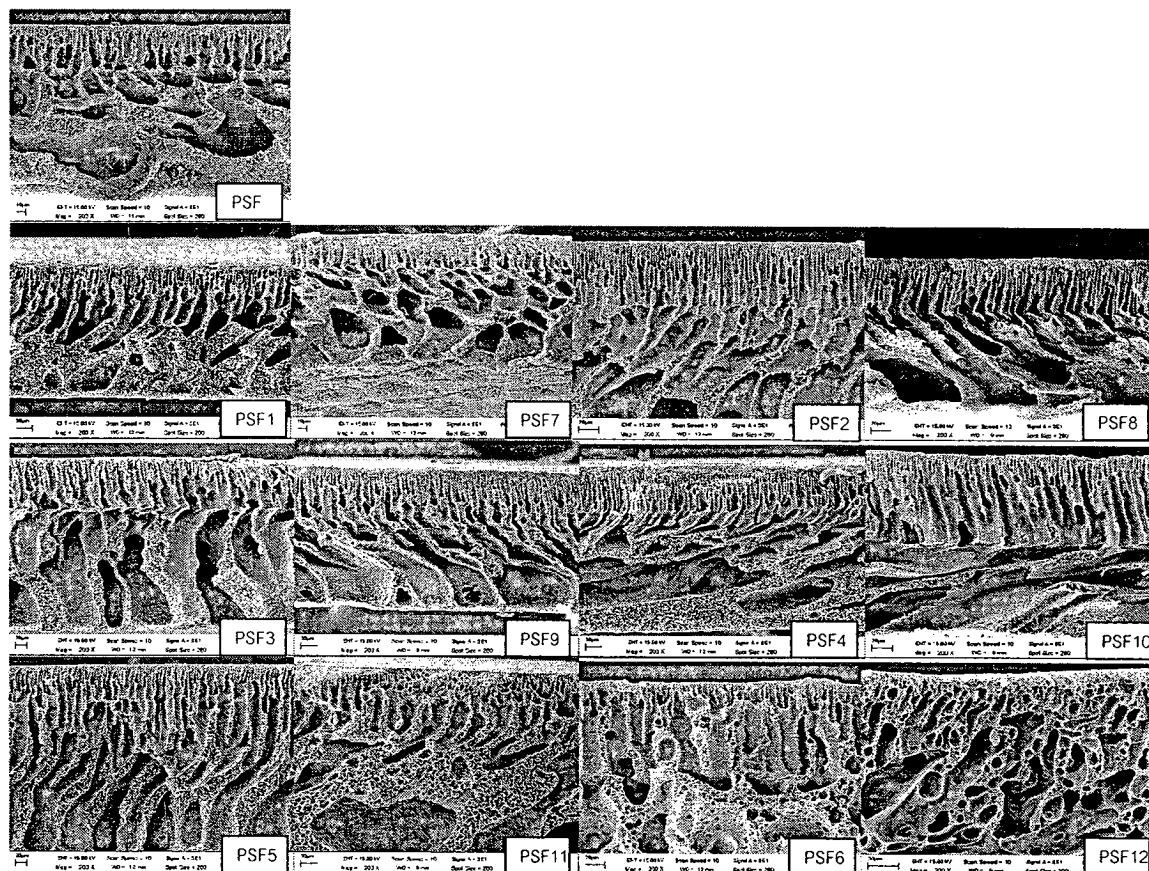
Permeate flux (PF, ฟลักซ์ซึมผ่าน)

ผลการศึกษาฟลักซ์ซึมผ่านตามเวลาของการซึมผ่านภายใต้ความดันส่งผ่านเมมเบรอนที่ 200 300 และ 400 kPa ของเมมเบรอนที่เตรียมได้จากการเติมสารเติมแต่ง PEG หรือ PDXL เพื่อนำเซอริซินกลับคืนจากน้ำทิ้งการลอกการวังใหม่ ได้แสดงไว้ในรูปที่ 7-9 จากรูปแสดงอย่างชัดเจนว่า PF ลดลงอย่างช้า ๆ ตามเวลาของการซึมผ่านภายใต้ความดันส่งผ่านเมมเบรอน และเข้าสู่สถานะคงตัว (Steady state) เมื่อเวลาผ่านไป 2 ชั่วโมง เนื่องจากการหนาตัวพรุนบนผิวของเมมเบรอนลดลงจากการดูดซับทางกายภาพของกาวเซอริซิน ทำให้ผนังของรูพรุนตีบลงและทึบมากขึ้น (Mulder, 1996; Capar *et al.*, 2008) การเติมสารเติมแต่ง PEG หรือ PDXL ในเมมเบรอนที่เตรียมได้ มีผลต่อ PF ของเมมเบรอนด้วย พบว่า PSF/NMP/PEG และ PSF/NMP/PDXL มี PF ที่ดีกว่าเมมเบรอนที่มีเพียง PSF/NMP เท่านั้น PF ของเมมเบรอนที่เตรียมได้มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มความเข้มข้นและน้ำหนักโมเลกุลของสารเติมแต่งทั้งสองชนิด (PEG และ PDXL) และความดันส่งผ่านเมมเบรอน เมื่อเปรียบเทียบการใช้ PEG หรือ PDXL เป็นสารเติมแต่ง พบว่า PF ของเมมเบรอนที่ใช้ PDXL เป็นสารเติมแต่งจะสูงกว่า (PSF/NMP/PDXL10,000, 22.4 l/m²h) เมื่อใช้ PEG เป็นสารเติมแต่ง (PSF/NMP/PEG10,000, 19.5 l/m²h) และพบว่า PF จะเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มความดันส่งผ่าน

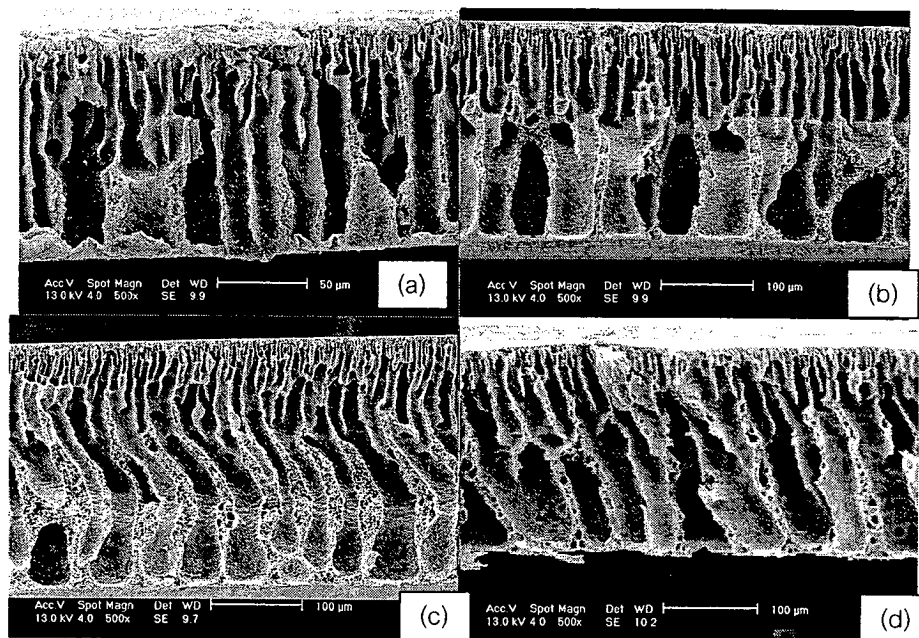
เมมเบรนจาก 200 300 ไปจนถึง 400 kPa ตามลำดับ ผลของ PF ที่ได้สอดคล้องกับผลของ SEM คือ ขนาดของรูพรุนและความพรุนในชั้นบนของเมมเบรนที่เตรียมได้จะเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้น และน้ำหนักโมเลกุลของ PEG และ PDXL ที่เพิ่มขึ้น และยังพบว่า ความหนาของชั้นบนของเมมเบรนเมื่อตามความเข้มข้นและน้ำหนักโมเลกุลของ PEG และ PDXL เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม เป็นที่ยอมรับว่า PF จะลดลงตามความหนาของเมมเบรนที่เพิ่มขึ้น (Jung *et al.*, 2004) ดังนั้น สามารถสรุปได้ว่า PF ของเมมเบรนขึ้นอยู่กับขนาดของรูพรุนและความพรุนมากกว่าความหนาของชั้นบนของ PSF-เมมเบรนที่เตรียมได้ นอกจากนี้ได้ทำการตรวจลักษณะสัณฐานวิทยาของเมมเบรนหลังจากการซึมผ่านด้วย Infinite focus microscopy (IFM) ภาพ IFM เฉพาะของ PSF (PSF/NMP = 12/88 wt%) and PSF12 (PSF/NMP/PDXL200,000 = 12/83/5 wt% ได้แสดงดังรูปที่ 10 เพื่อยืนยันว่ามีชั้นของเซอริซินเกาะบนผิวเมมเบรนหลังการซึมผ่านตามเวลาของการซึมผ่านภายใต้ความดันส่งผ่านเมมเบรน

การกักโปรตีน (Protein retention)

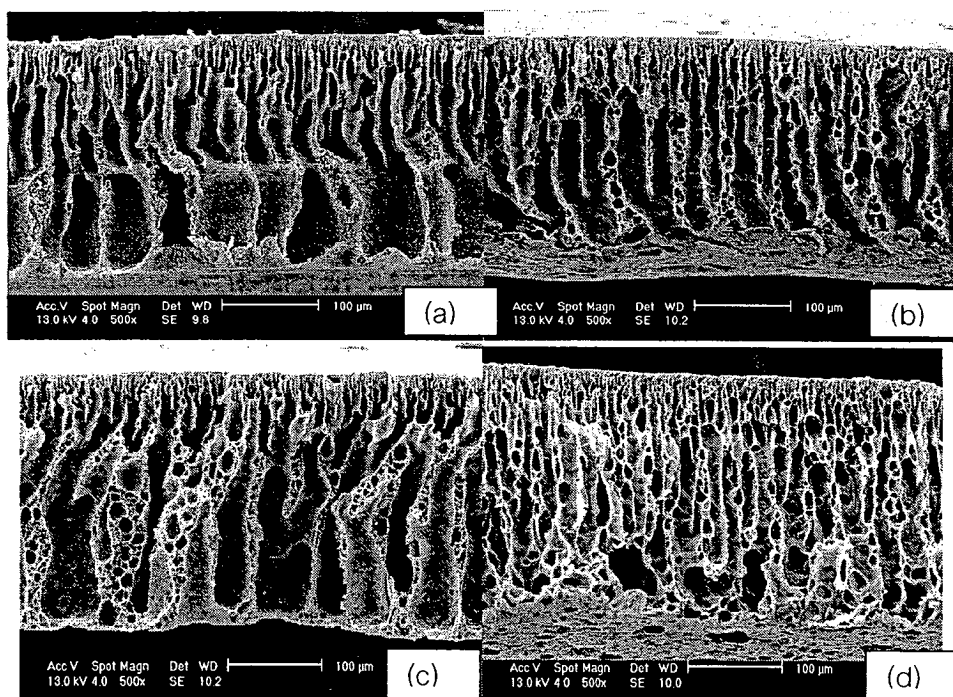
ตารางที่ 3 แสดงผลของความเข้มข้นและเปอร์เซ็นต์การกักโปรตีนจากการนำเซอริซินกลับคืนจากน้ำดอกกวารังใหม่ และรูปที่ 11 แสดงอิทธิพลของความเข้มข้นและน้ำหนักโมเลกุลของสารเติมแต่ง PEG และ PDXL ที่มีต่อการกักโปรตีนที่ความดันการส่งผ่านเมมเบรนจาก 200 kPa ถึง 400 kPa พบว่าเมื่อเพิ่มความดันส่งผ่านเมมเบรนจาก 200 kPa ไป 400 kPa ความเข้มข้นและเปอร์เซ็นต์การกักโปรตีนมีผลลดลงเล็กน้อย เช่น ที่ความดันส่งผ่านเมมเบรนจาก 200 kPa ถ้าใช้ความเข้มข้นของสารเติมแต่ง PEG และ PDXL เท่ากันที่ 2 wt% เปอร์เซ็นต์การกักโปรตีนลดลงจาก 75.4% ใน PSF1 ไปเป็น 60.8% ใน PSF4 และจาก 60.6% ใน PSF5 ไปเป็น 52.4% ใน PSF6 เมื่อเพิ่มน้ำหนักโมเลกุล ของ PEG และ PDXL จาก 300 ไปเป็น 10,000 Da และ PDXL จาก 10,000 ไปเป็น 200,000 Da ตามลำดับ และเปอร์เซ็นต์การกักโปรตีนจะลดลงจาก 75.4% ใน PSF1 ไปเป็น 66.4% ใน PSF7 ถ้าเพิ่มความเข้มข้นของสารเติมแต่ง PEG จาก 2 wt% ไปเป็น 5 wt% แม้จะใช้สารเติมแต่ง PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากัน คือ 300 Da และความดันส่งผ่านเมมเบรนที่เท่ากันคือ 200 kPa ผลการกักโปรตีนที่ได้สอดคล้องกับ PF (ฟลักซ์ซึมผ่าน) และขนาดของรูพรุนและความพรุนที่เพิ่มขึ้นของชั้นบนของ PSF-เมมเบรน ที่เตรียมได้เมื่อเพิ่มความเข้มข้นและน้ำหนักโมเลกุลของสารเติมแต่ง PEG และ PDXL (จากภาพตัดขวางของ SEM)



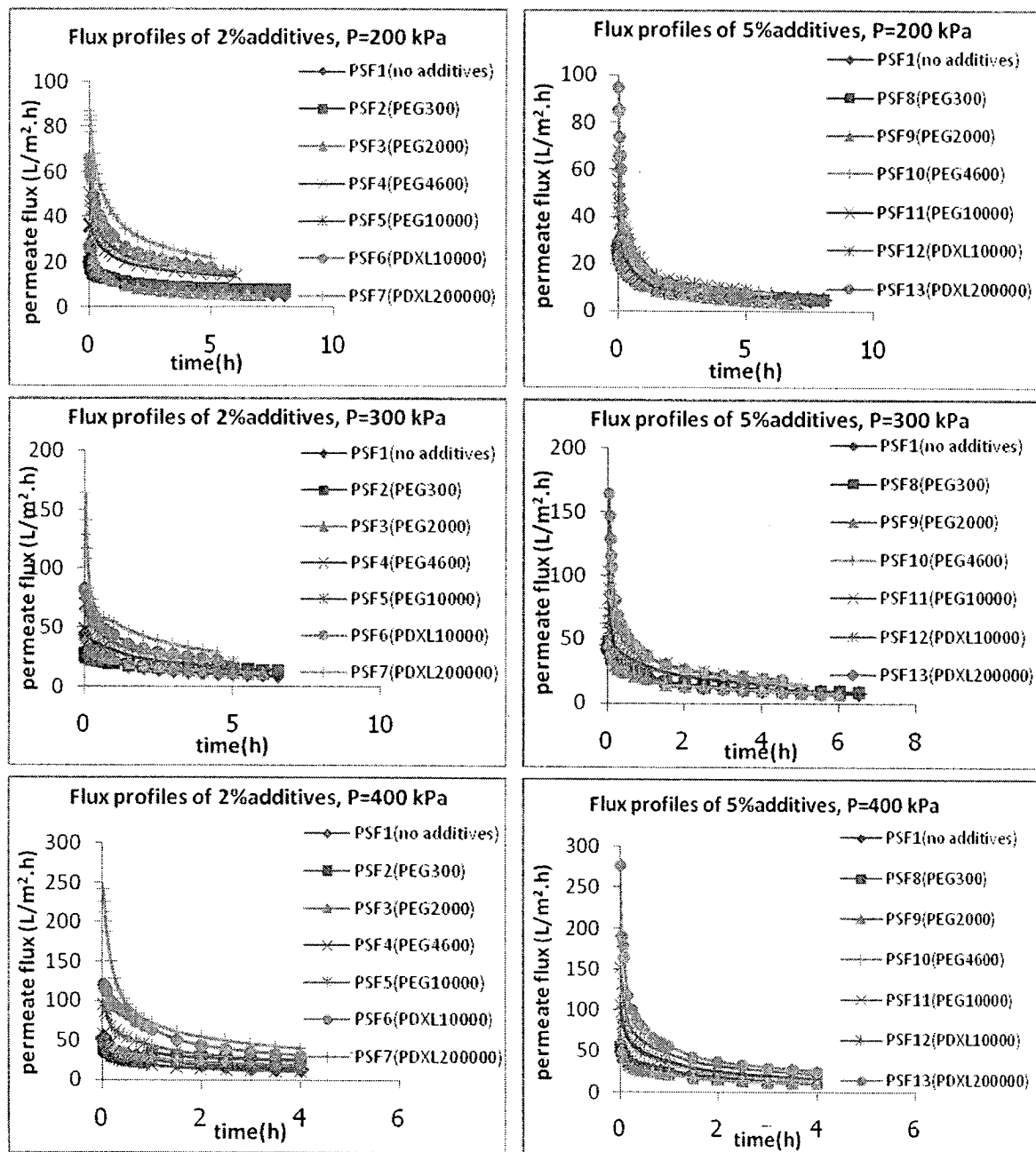
รูปที่ 4 SEM cross-sectional morphologies of asymmetric membranes prepared (x200). (PSF) PSF/NMP = 12/88, (PSF1) PSF/NMP/PEG300-2 = 12/86/2, (PSF2) PSF/NMP/PEG2000-2 = 12/86/2, (PSF3) PSF/NMP/PEG4600-2 = 12/86/2, (PSF4) PSF/NMP/PEG10,000-2 = 12/86/2, (PSF5) PSF/NMP/PDXL10,000-2 = 12/86/2, (PSF6) PSF/NMP/PDXL200,000-2 = 12/86/2, (PSF7) PSF/NMP/PEG300-5 = 12/83/5 and (PSF8) PSF/NMP/PEG2000-5 = 12/83/5 wt%, (PSF9) PSF/NMP/PEG4600-5 = 12/83/5, (PSF10) PSF/NMP/PEG10,000-5 = 12/83/5, (PSF11) PSF/NMP/PDXL10,000-5 = 12/83/5 and (PSF12) PSF/NMP/PDXL200,000-5 = 12/83/5 wt%.



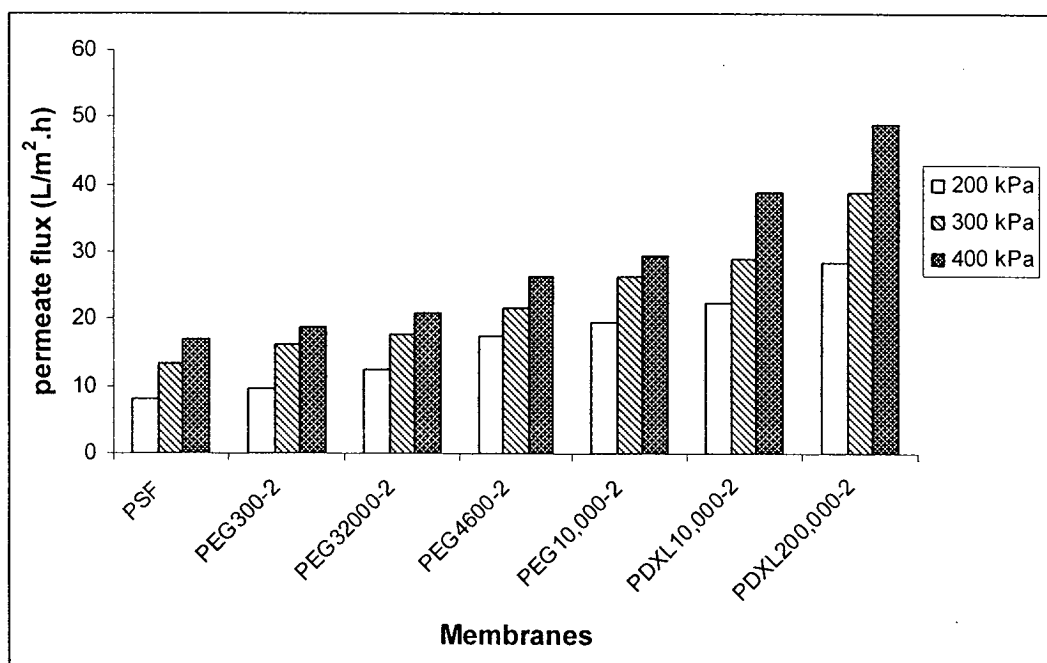
รูปที่ 5 SEM cross-sectional morphologies of asymmetric membranes prepared (x500). (a) PSF/NMP/PDXL10,000-2 = 12/86/2 ที่อุณหภูมิห้อง, b) PSF/NMP/PDXL10,000-5 = 12/86/5 ที่ อุณหภูมิห้อง (c) PSF/NMP/PDXL10,000-2 = 12/83/2 ที่ 60°C, PSF/NMP/PDXL10,000-5 = 12/83/5 ที่ 60°C.



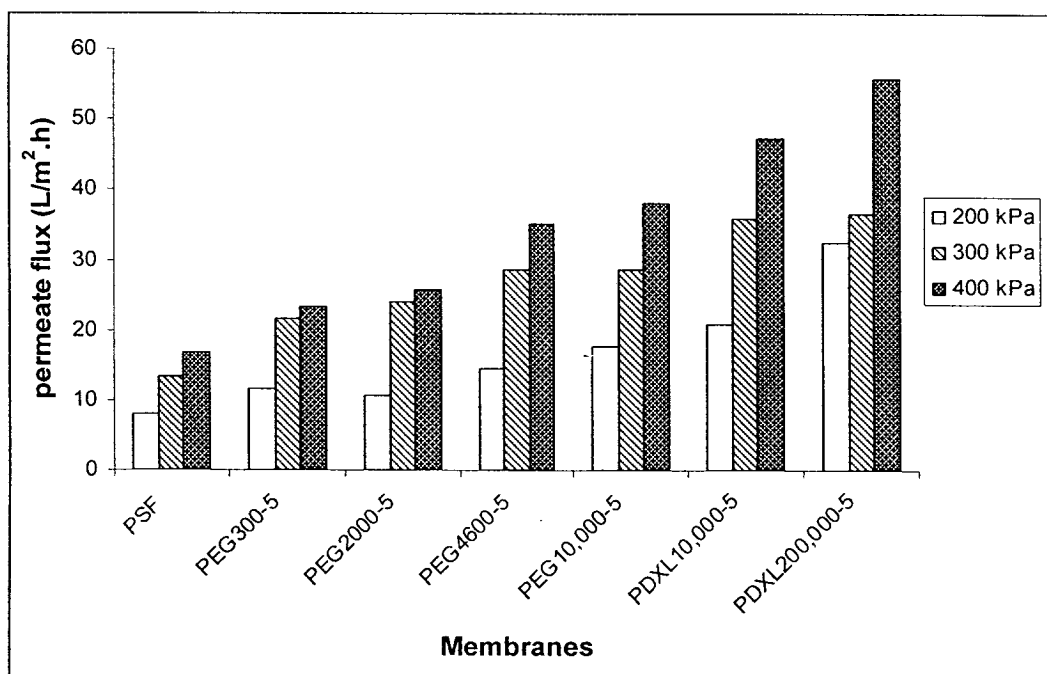
รูปที่ 6 SEM cross-sectional morphologies of asymmetric membranes prepared (x500). (a) PSF/NMP/PDXL200,000-2 = 12/86/2 ที่อุณหภูมิห้อง, (b) PSF/NMP/PDXL200,000-5 = 12/86/5, ที่อุณหภูมิห้อง (c) PSF/NMP/PDXL200,000-2 = 12/83/2 ที่ 60°C, (d) PSF/NMP/PDXL200,000-5 = 12/83/5 ที่ 60°C.



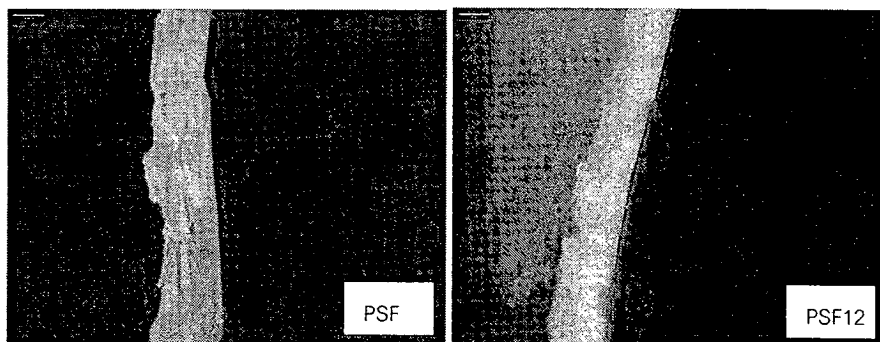
รูปที่ 7 Flux profile during compaction of membranes prepared from 2 wt% and 5 wt% of PEG and PDXL at transmembrane pressure of 200, 300 and 400 kPa.



รูปที่ 8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างผลของความดันส่งผ่านเมมเบรนที่มีต่อฟลักซ์ซึมผ่านของเมมเบรน
ที่เตรียมจากสารเติมแต่ง PEG และ PDXL ความเข้มข้น 2 wt%



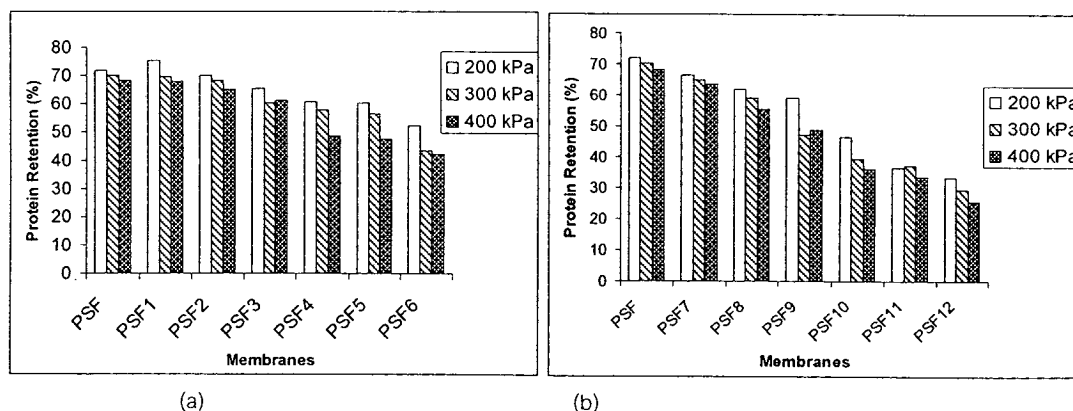
รูปที่ 9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างผลของความดันส่งผ่านเมมเบรนที่มีต่อฟลักซ์ซึมผ่านของเมมเบรน
ที่เตรียมจากสารเติมแต่ง PEG และ PDXL ความเข้มข้น 5 wt%



รูปที่ 10 IFM cross sectional images of PSF (PSF/NMP =12/88 wt%) and PSF12 (PSF/NMP/PDXL200,000-5 = 12/83/5 wt%) membranes after filtration.

ตารางที่ 3 ความเข้มข้นของโปรตีนและเปอร์เซ็นต์การกักโปรตีนจากการนำเซอรีนกลับคืนมาจากร่าง
ลอกการว่างใหม่ด้วยเมมเบรนที่เตรียมได้

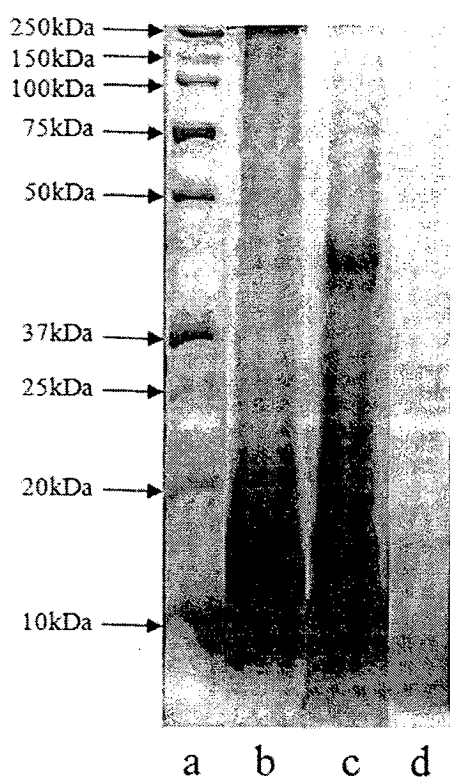
Membrane	Concentration of protein (mg l^{-1}), Protein retention (%)		
	200 kPa	300 kPa	400 kPa
Feed	832000	832000	832000
PSF	598000, 71.9	608000, 73.1	566000, 68.2
PSF1	628000, 75.4	580000, 69.7	564000, 67.8
PSF2	582000, 70.0	568000, 68.3	540000, 64.9
PSF3	546000, 65.6	504000, 60.6	510000, 61.3
PSF4	506000, 60.8	482000, 57.9	406000, 48.8
PSF5	504000, 60.6	472000, 56.7	396000, 47.6
PSF6	436000, 52.4	360000, 43.3	352000, 42.3
PSF7	552000, 66.4	538000, 64.7	528000, 63.5
PSF8	516000, 62.0	492000, 59.1	462000, 55.5
PSF9	492000, 59.1	392000, 47.1	404000, 48.6
PSF10	386000, 46.4	326000, 39.2	300000, 36.1
PSF11	304000, 36.5	308000, 37.0	278000, 33.4
PSF12	276000, 33.2	244000, 29.3	212000, 25.5



รูปที่ 11 ผลของความดันส่งผ่านเมมเบรนต่อการกักโปรตีนของ PSF-เมมเบรนที่เตรียมได้จากการเติมสารเติมแต่ง PEG และ PDXL (a) 2 wt% and (b) 5 wt%

การคัดแยกขนาดตามน้ำหนักโมเลกุลของเซอรีซิน (Molecular weight cut-off of sericin, MWCO)

ทำการวิเคราะห์เพื่อคัดแยกขนาดตามน้ำหนักโมเลกุลของเซอรีซินจากการนำเซอรีซินกลับคืนมาจากน้ำลอกการรังไหมก่อนและหลังผ่านแผ่นเมมเบรนด้วยวิธี SDS-PAGE (Sodium dodecyl sulfate polyacrylamide gel electrophoresis) ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4 และรูปที่ 12 จากผลที่ได้ชี้ให้เห็นว่าการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของเซอรีซินในน้ำทิ้งการลอกการรังไหมอยู่ที่ 10 kDa to 250 kDa ซึ่งน้อยกว่าค่าที่พบโดยทั่ว ๆ ไปคือควรอยู่ในช่วงระหว่าง 10 kDa ไปถึงมากกว่า 300 kDa ทั้งนี้เนื่องมาจากเซอรีซินเกิดการแตกสลายจากเอนไซม์โบรมีเลน (Bromelain) ที่ใช้ลอกการรังไหม และ MWCO ของส่วนที่ซึมผ่านเมมเบรน (Permeate) มีค่าเพิ่มขึ้นแปรตามขนาดของรูพรุนในชั้นบนของเมมเบรนที่เตรียมได้ คือยิ่งขนาดของรูพรุนเพิ่มใหญ่ขึ้น น้ำหนักโมเลกุลของเซอรีซินก็สูงตามไปด้วย นั่นคือ เมมเบรน-PSF ที่เตรียมได้สามารถนำเซอรีซินกลับคืนมาจากน้ำทิ้งการลอกการรังไหม โดยสามารถคัดแยกขนาดตามน้ำหนักโมเลกุลของเซอรีซินตามความต้องการที่จะนำไปประยุกต์ใช้ เช่นที่ความดันส่งผ่านเมมเบรน 200 kPa PSF1 (PSF/NMP/PEG300-2 = 12/86/2 wt%) สามารถทำให้น้ำทิ้งการลอกการรังไหมเข้มข้นขึ้นเท่านั้น ขณะที่ PSF6 (PDXL200,000-2) สามารถนำไปแยกเซอรีซินที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่า 50 kDa ขึ้นไป ออกจากน้ำทิ้งการลอกการรังไหม และ PSF12 (PDXL200,000-5) สามารถใช้แยกเซอรีซินที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่า 75 kDa



รูปที่ 12 SDS-PAGE of sericin (a) markers consisted of synthesis protein from 10 kDa to 250 kDa. (b) silk cocoon degumming wastewater feed (c) and (d) permeate sample from PSF12 and PSF1 at transmembrane pressure 200 kPa, respectively.

ตารางที่ 4 การคัดแยกขนาดตามน้ำหนักโมเลกุลของเซอริซิน (MWCO) ของส่วนที่ซึมผ่าน (Permeate) PSF-เมมเบรน ที่เตรียมได้

Membrane	MWCO (Da) of the permeate		
	200 kPa	300 kPa	400 kPa
PSF	20,000	25,000	20,000
PSF1	10,000	17,000	15,000
PSF2	15,000	25,000	15,000
PSF3	20,000	25,000	20,000
PSF4	37,000	40,000	50,000
PSF5	40,000	40,000	45,000
PSF6	50,000	60,000	75,000
PSF7	20,000	27,000	25,000
PSF8	25,000	30,000	30,000
PSF9	35,000	37,000	40,000
PSF10	45,000	50,000	50,000
PSF11	50,000	75,000	80,000
PSF12	75,000	80,000	100,000